

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών κεραμικών

ΘΩΜΑΪΔΗΣ Π. ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ

Εξεταστική Επιτροπή Κωστάκης Γεώργιος, Καθηγητής (επιβλέπων) Κομνίτσας Κωσταντίνος, Καθηγητής Παπαμαντέλλος Δημήτριος, τ. Καθηγητής

Χανιά, 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει σκοπό την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος (red mud), για την παραγωγή δομικών κεραμικών. Η ερυθρά ιλύς (E.I.) παράγεται με τη μέθοδο Bayer από την επεξεργασία του βωξίτη για την παραγωγή της αλούμινας. Τα πειράματα και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, Κεραμικών και Υάλου, Μηχανικής Πετρωμάτων και του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη, για την επιλογή του θέματος και τη βοήθεια που μου παρείχε, καθώς και για την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Τους Καθηγητές κ. Δ. Παπαμαντέλλο και κ. Κ. Κομνίτσα για τις διορθώσεις τις συμβουλές και τις πολύτιμες επισημάνσεις τους καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γ. Αλεβίζο για την βοήθεια του στη εξέταση φωτογράφηση και αξιολόγηση των κεραμικών μαζών με τη βοήθεια μικροσκοπίου,

Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Διπλ. Μηχ/κό Ορυκτών Πόρων κ. Αντώνιο Στρατάκη για τον χρόνο τον οποίο διέθεσε και την βοήθεια την οποία μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και για την συνδρομή του στην προετοιμασία δειγμάτων για ορυκτολογική και χημική ανάλυση. Την Διπλ. Μηχ/κό Ορυκτών Πόρων κ. Άννα Κρητικάκη για την βοήθειά της κατά το στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων και της διεξαγωγής των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τον διπλ. Μεταλλειολόγο Μηχανικό κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη για τον χρόνο και την βοήθεια του κατά την εκτέλεση των δοκιμών κάμψης, που έγιναν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων.

iii

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| ПЕРІЛНҰН | viii |
|--|------|
| ABSTRACT | x |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 1 |
| 1.1. Βωξίτες | 1 |
| 1.1.1. Βωξίτης για τη διεργασία Bayer | 4 |
| 1.1.2. Βωξιτικά κοιτάσματα | 4 |
| 1.1.3. Εξόρυξη και αποθέματα βωξίτη | 6 |
| 2. ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ | 9 |
| 2.1. Παραγωγή αλουμίνας και η διεργασία Bayer | 9 |
| 2.1.1. Τα στάδια της διεργασίας Bayer | 10 |
| 2.1.1.1. Θραύση του βωξίτη | 10 |
| 2.1.1.2. Ανάμιξη-Εκχύλιση | 10 |
| 2.1.1.3. Αραίωση | 11 |
| 2.1.1.4. Διαχωρισμός της ερυθράς ιλύς | 11 |
| 2.1.1.5. Διάσπαση-Διήθηση του αργιλικού διαλύματος | 12 |
| 2.1.1.6. Πύρωση | 12 |
| 2.2. Χημική και ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος | 12 |
| 2.2.1. Τύποι Ε.Ι. παγκοσμίως | 13 |
| 2.2.2. Τύποι Ελληνικής Ε.Ι | 16 |
| 2.3. Διαχείριση Ερυθράς Ιλύος | 17 |
| 2.3.1. Απόθεση στο έδαφος | |
| 2.3.2. Απόρριψη στη θάλασσα | 20 |
| 2.3.3. Απόθεση στη παραλία | 20 |
| 2.3.4. Απόθεση πλαστικής Ε.Ι. σε στεγανούς χώρους | 20 |
| 2.3.5. Αξιοποίηση της Ε.Ι. | 21 |
| 2.3.5.1. Μεταλλουργικές χρήσεις | 21 |
| 2.3.5.2. Παραγωγή τσιμέντου | 22 |
| 2.3.5.3. Ως καταλύτης | 22 |

| 2.3.5.4. Ως αδρανές υλικό (filler) | 22 |
|---|----|
| 2.3.5.5. Ως υλικό προσρόφησης ή εξουδετέρωσης | 23 |
| 2.3.5.6. Παραγωγή δομικών κεραμικών | 23 |
| 2.3.5.7. Παραγωγή άλλων υλικών | 23 |
| 2.3.5.8. Άλλες χρήσεις | 24 |
| 2.4. Επιπτώσεις στο περιβάλλον από την απόρριψη της Ε.Ι | 25 |
| 2.4.1. Οι επιπτώσεις από την απόθεση στο έδαφος | 25 |
| 2.4.2. Επιπτώσεις από την απόρριψη στη θάλασσα | 25 |
| 2.4.3. Επιπτώσεις από την απόρριψη σε παραλίες | |
| 2.4.4. Επιπτώσεις από την απόθεση σε στεγανούς χώρους | 26 |
| | |

| 3. АРГІЛОІ | 27 |
|--|----|
| 3.1. Γενικά | 27 |
| 3.1.1. Ορυκτολογική σύσταση των αργίλων | 27 |
| 3.1.2. Τεχνολογικές ιδιότητες των αργίλων | |
| 3.1.2.1. Συμπεριφορά κατά τη ξήρανση | |
| 3.1.2.2. Συμπεριφορά κατά την έψηση | |
| 3.1.2.3. Πλαστικότητα και αντοχή εν ξηρώ | 31 |
| 3.1.3. Ταξινόμηση Αργίλων | |
| 3.2. Άργιλοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία | |
| 3.2.1. Άργιλος R2 | |
| 3.2.2. Άργιλος M3 | 34 |
| | |

| 4. KEPAMIKA | 35 |
|--|----|
| 4.1. Παραδοσιακά κεραμικά και πρώτες ύλες αυτών | |
| 4.2. Η Ε.Ι. στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών | |
| 4.3. Διαδικασία παραγωγής κεραμικών μαζών από διάφορες | 40 |
| αναμίξεις | 40 |
| 4.3.1. Ανάμιξη | 40 |
| 4.3.2. Μορφοποίηση | 40 |
| 4.3.3. Εξώθηση | 41 |
| 4.3.4. Ξήρανση | 42 |
| 4.3.5. Έψηση | 43 |

| 5. | ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ | 45 |
|----|--|-----|
| | 5.1. Ορυκτολογικές αναλύσεις | 45 |
| | 5.2. Χημικές αναλύσεις | 50 |
| | 5.2.1. Χημική ανάλυση με XRF | 50 |
| | 5.2.2. Ασβεστιμετρία | 52 |
| | 5.3. Μέθοδος του πυκνομέτρου ή της ληκύθου | 55 |
| | 5.4. Κοκκομετρικές αναλύσεις με κοκκομετρικό αναλυτή Laser | 56 |
| | 5.5. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) | 58 |
| | 5.6. Συμπίεση κόνεως στα τελικά δοκίμια | 62 |
| | 5.7. Έψηση | 63 |
| | 5.8. Υδατοαπορροφητικότητα | 64 |
| | 5.9. Πορώδες-Πυκνότητα | 65 |
| | 5.10. Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων | 66 |
| 6. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ | 69 |
| | ΤΟΥΣ | 69 |
| | 6.1. Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών | 69 |
| | 6.1.1. Χημικές αναλύσεις | 69 |
| | 6.1.2. Ορυκτολογικές αναλύσεις | 71 |
| | 6.1.3. Κοκκομετρικός προσδιορισμός | 72 |
| | 6.1.4. Προσδιορισμός πυκνοτήτων | 75 |
| | 6.2. Δημιουργία και μελέτη κεραμικών μαζών | 75 |
| | 6.2.1. Πειράματα και μετρήσεις προκαταρκτικού σταδίου | 76 |
| | 6.2.1.1. Ερυθρά ιλύς | 77 |
| | 6.2.1.2. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο M3 | 82 |
| | 6.2.1.3. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο R2 | 86 |
| | 6.2.1.4. 70% ερυθρά ιλύς με 30% Ι.Τ. του ΑΗΣ Μεγαλόπολης | 91 |
| | 6.2.1.5. 70% ερυθρά ιλύς με 30% Ι.Τ. του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ | 94 |
| | 6.2.1.6. 80% ερυθρά ιλύς με 20% γυαλί | 98 |
| | 6.3. Τελικό στάδιο | 102 |
| | 6.3.1. Ερυθρά ιλύς | 103 |
| | 6.3.2. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο M3 | 108 |
| | 6.3.3. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο R2 | 112 |
| | 6.3.4. 80% ερυθρά ιλύς με 20% γυαλί | 117 |

| 6.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων τελικού σταδίου | 121 |
|---|-----|
| 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 126 |
| Ελληνική: | |
| Ξενόγλωσση: | |
| Ηλεκτρονική: | |
| ПАРАРТНМА | |
| Ι. Πίνακες | |
| ΙΙ. Ακτινογραφήματα | 140 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό να συμβάλει στην αξιοποίηση της παραγόμενης ελληνικής ερυθράς ιλύος (Ε.Ι.) η οποία προκύπτει κατά τη παραγωγή της αλουμίνας από τους βωξίτες με τη διεργασία Bayer, στην παραγωγή δομικών κεραμικών μαζών. Για την παραγωγή των κεραμικών δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ερυθρά ιλύς αλλά και μείγματα ερυθράς ιλύος με δύο διαφορετικά είδη αργίλων, μία άργιλο πλούσια σε χλωρίτη, ασβεστίτη χαλαζία, και μια άργιλο πλούσια σε μοσχοβίτη/ιλλίτη και παραγωνίτη. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν μείγματα ερυθράς ιλύος με ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) των ατμοηλεκτρικών σταθμών (ΑΗΣ) της ΔΕΗ από την Μεγαλόπολη και την Πτολεμαΐδα (ΛΙΠΤΟΛ), καθώς και ένα μείγμα ερυθράς ιλύος και θραύσματος γυαλιού πλούσιου σε SiO₂.

Στις πρώτες ύλες (Ε.Ι. άργιλοι, Ι.Τ.) έγιναν ποσοτικές ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις καθώς επίσης και κοκκομετρικές αναλύσεις.

Σε ένα πρώτο στάδιο, το προκαταρκτικό, παρασκευάστηκαν κυλινδρικά δισκία διαμέτρου 4cm και πάχους ~1cm, σε κυλινδρική μήτρα με μονοαζονική πίεση. Τα δοκίμια αυτά αποτελούντο από ερυθρά ιλύ και μείγματα με 80% ερυθρά ιλύ και άργιλο σε ποσοστό 20%, ενώ παρασκευάστηκαν επίσης και δοκίμια με 70% ερυθρά ιλύ με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας σε ποσοστό 30%. Τέλος παρασκευάστηκαν και δισκία με 80% ερυθρά ιλύ και 20% υαλόθραυσμα. Τα δοκίμια ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες από 950 έως 1200 °C για 1, 4 και μερικά για 8 ώρες. Στις ψημένες κεραμικές μάζες που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν, ορυκτολογικές αναλύσεις και μετρήθηκε το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα, ενώ η υφή τους εξετάστηκε με το πολωτικό μικροσκόπιο. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του πρώτου σταδίου εργασιών έγινε ο καθορισμός των εργασιών του επομένου σταδίου. Με βάση τα παραπάνω τα μείγματα της ερυθράς ιλύος με τις Ι.Τ. απορρίφθηκαν ως ακατάλληλα λόγω των υψηλών ποσοστών που είχαν σε πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα.

Στο δεύτερο στάδιο παρασκευάστηκαν πλακίδια τα οποία ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 950, 1000 και 1050 °C για 1 και 4 ώρες. Μετά την έψηση μετρήθηκε η αντοχή τους σε κάμψη τριών σημείων καθώς και η συρρίκνωσή τους, ενώ με τη βοήθεια του πολωτικού μικροσκοπίου προσδιορίστηκε ο βαθμός της πυροσυσσωμάτωσης στους 950 και 1050 °C. Τα δοκίμια που περιείχαν ερυθρά ιλύ και υαλόθραυσμα παρουσίασαν το μικρότερο πορώδες και πολύ χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα (κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες) ενώ οι αντοχές σε κάμψη κρίθηκαν ικανοποιητικές σε όλα τα δοκίμια.

ABSTRACT

The scope of this work is to investigate the potential of Greek red mud (byproduct the of Bayer process) for the production of structural ceramics.

Different types of ceramic masses have been investigated. The main materials used were: red mud, also mixtures of red mud and two different types of clay, the one rich in chlorite, calcite, quartz and the other rich in muscovite/illite and paragonite.

Mixed material of red mud and fly ash of the Power Plants Stations (PPS) of Megalopolis and Ptolemaida was also used as well as material consisting of red mud and glass fragment rich in SiO₂.

In the raw material (red mud, clay and fly ashes) quantitative mineralogical (XRD) and chemical (XRF) analysis as well as laser diffraction analysis (grain sizes distributions). CaCO₃ was determined with a calcimeter while were carried at the determination of the raw material's density was done by a densimeter. Finally, in the red mud, as well as in the mixtures of red mud with clay and red mud with glass was carried out differential thermal analysis (DTA) was carried out.

Firstly cylindrical tablets with a diameter of 4cm were prepared in cylindrical moulds using uniaxial pressure. These samples consist of red mud, 80% red mud with 20% clay percentage, and 70% red mud 30%fly ash from Megalopolis and Ptolemaida. Finally, tablets with 80% red mud and 20% glass fragment were prepared. All samples were fired in different temperatures from 950 till 1200°C for 1, 4 and some of them for 8 hours.

The main aim at this level was the observation of color diversion, during the firing process and of course the quality of XRD analysis of these ceramic structural masses. Their properties, such as porosity, density and water absorption were approximately determined, through the use of microscope. The evaluation of the results of the first level defined the next steps.

After that, ceramic masses were prepared in moulds of 3x10 cm (dimensions) and fired in temperatures of 950, 1000 and 1050°C for 1 and 4 hours. These samples were prepared not only with red mud but also using red mud and two clays as well as red mud and glasses. The flexural strength of the above mentioned samples was measured using the tree point bending test shrinkage was also determined.

The sintering process of the samples which were fired in 950 and 1050°C was investigated in think sections using polarized microscope. All samples consisting of red mud and fly ash were rejected, considered as unsuitable, because of their high porosity and water absorption.

The samples consisting of red mud and glass fragments, exhibited the lowest porosity and very limited of water absorption (especially when fired in high temperatures) while their resistance in bending was appropriate.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ε.Ι. παράγεται κατά τη παραγωγή της αλουμίνας από τους βωξίτες με τη διεργασία Bayer. Στην Ελλάδα παράγονται περίπου 700.000t (http://www.mytilineos.gr) ετησίως ενώ παγκοσμίως περίπου 70Mt. Λόγω του μεγάλου παραγόμενου όγκου, αναζητούνται τρόποι αξιοποίησης προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η απόθεση και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Μέχρι σήμερα, η απόθεση της Ε.Ι. στην Ελλάδα αλλά και σε πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο γίνεται στη θάλασσα, σε τεχνητές λίμνες, ή σε χώρους απόθεσης στο έδαφος.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή διερευνάται η δυνατότητα αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος (Ε.Ι.) (που παράγεται στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας), για την παραγωγή δομικών κεραμικών.

Εξετάστηκε η δυνατότητα παραγωγής κεραμικών μαζών από ερυθρά ιλύ όπως επίσης από μείγματα ερυθράς ιλύος με αργίλους από την περιοχή της Κρήτης, καθώς και μείγμα ερυθράς ιλύος με ιπτάμενες τέφρες (Ι.Τ.) από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) Πτολεμαΐδας (ΛΙΠΤΟΛ) και Μεγαλόπολης, καθώς επίσης από ερυθρά ιλύ σε συνδυασμό με θραύσμα γυαλιού.

1.1. Βωξίτες

Οι βωξίτες είναι τα μεταλλεύματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αλουμίνας. Το όνομά τους το έχουν πάρει από τη μικρή πόλη Les Baux-de-Provence στην νότια Γαλλία, όπου κοιτάσματα βωξίτη ανακαλύφθηκαν το 1821 από τον Pierre Bertier.

Είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα μεταλλεύματα παγκοσμίως και βρίσκεται και στις 5 ηπείρους. Το 90-95% του βωξίτη χρησιμοποιείται για παραγωγή αλουμινίου. Επιπρόσθετα, ο βωξίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

α) στην παραγωγή αλουμινούχων ή άλλων τύπων τσιμέντου,

β) στην παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland,

γ) ως συλλίπασμα και ρυθμιστικό ιξώδους σε μεταλλουργικές σκωρίες,

- δ) σε πυρίμαχα και υλικά απόξεσης,
- ε) για την παραγωγή ένυδρης αλουμίνας, καθώς και σε άλλες χρήσεις μικρότερης κατανάλωσης.

Στο βωξίτη περιέχεται μεγάλος αριθμός ορυκτών (πιν. 1.1), τα οποία μπορούν να ομαδοποιηθούν σε έξι κατηγορίες.

| OPYKTO | ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ | ΓΟΥΪΝΕΑ | TZAMAÏKA | ΙΝΔΙΑ | ΟΥΓΓΑΡΙΑ | ΕΛΛΑΔΑ |
|--------------------------------|-----------|---------|----------|-------|----------|--------|
| | WEIPA | BOKE | | | | |
| Γκιπσίτης, | 58,3 | 71,9 | 64,7 | 59,2 | 24,5 | 0 |
| Al(OH) ₃ | | | | | | |
| Βαιμίτης, | 12,5 | 24,4 | 3,6 | 7,8 | 30 | 30 |
| AlO(OH) | | | | | | |
| Διάσπορο, | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 1,2 | 1,5 | 60 |
| AlO(OH) | | | | | | |
| Καολινίτης, | 10,3 | 2,3 | 3,4 | 5,6 | 12,7 | 3 |
| $Al_2O_3.$ | | | | | | |
| $2SiO_2.2H_2O$ | | | | | | |
| Χαλαζίας, | Ίχνη | 0 | 0,5 | 1,4 | 0,5 | 0 |
| SiO ₂ | | | | | | |
| Αιματίτης, | 10,6 | 2,6 | 15,8 | 10,7 | 5,2 | 21 |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | | |
| Γκαιτίτης, | 3,9 | 2,4 | 5,3 | 6,2 | 13,8 | 4 |
| FeO(OH) | | | | | | |
| Ανατάσης, | 2,0 | 2,7 | 2,2 | 6,0 | 1,8 | 3 |
| TiO ₂ | | | | | | |
| Ρουτίλιο, | 0,7 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0 |
| TiO ₂ | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | 0 | 0,7 | - | - | - |
| CaO | 0,1 | 0,1 | 0,9 | - | 0,6 | 0,7 |
| Σύνολο | 98.7 | 97,5 | 97,8 | 98,6 | 91,2 | 94,7 |

| Πίνακας 1.1: Ορυκτολογική | ούσταση κάποιων | βωξιτών (%) (Whittington, | 1996) |
|---------------------------|-----------------|---------------------------|-------|
|---------------------------|-----------------|---------------------------|-------|

1. Κύριο στοιχείο Al: γκιπσίτης, Al(OH)₃ ή γ-Al₂O₃.3H₂O. Σε αυτήν την ομάδα υπάρχει: βαιμίτης, AlOOH ή α-Al₂O₃. H₂O διάσπορο, AlOOH ή α-Al₂O₃.H₂O.

- Κύριο στοιχείο Fe: αιματίτης, Fe₂O₃ γκαιτίτης, α- FeO(OH) ή λεπιδοκροκίτης
 γ- FeO(OH) λειμωνίτης, Fe₂O₃.nH₂O μαγνητίτης, Fe₃O₄.
- $\begin{aligned} & 3. K ύριο στοιχείο Si: καολινίτης, Al_2(OH)_4 S_{i2}O_5 ή Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O αλοϋσίτης, \\ & Al_2(OH)_4Si_2O_5.xH_2O ή Al_2O_3.2SiO2.xH2O, x= 2, 3 χαλαζίας, SiO_2. \end{aligned}$
- Κύριο στοιχείο Ca, Mg: ασβεστίτης, CaCO₃ Σε αυτήν την ομάδα υπάρχει: δολομίτης, MgCO₃ μαγνησίτης, MgCO_{3.}
- Κύριο στοιχείο Τi: ανατάσης, TiO₂ ρουτίλιο, TiO₂ βρουκίτης, TiO₂ ιλμενίτης, FeTiO_{3.}
- Επιπλέον ορυκτά. Σε μικρές ποσότητες μπορεί να υπάρχουν οξείδια του μαγγανίου, σουλφίδια σιδήρου καθώς επίσης και V, Ga, P, F, Cr, Ni, U ως ιχνοστοιχεία.

Τα διάφορα χρώματα του βωξίτη οφείλονται στην παρουσία ή την απουσία των ανωτέρω οξειδίων. Το κόκκινο ή καφέ/κόκκινο προέρχεται από τον αιματίτη ενώ το κίτρινο από τον γκαιτίτη. Σε γκρίζους βωξίτες περιέχεται μικρό ποσοστό αιματίτη, 2-5%. Στους άσπρους υπάρχει πλήρης έλλειψη οξειδίων σιδήρου. Επιπλέον, σε μερικές περιπτώσεις το χρώμα καθορίζεται και από την παρουσία άλλων ορυκτών. Για παράδειγμα, παρουσία FeS₂, το χρώμα μπορεί να είναι σκούρο γκρίζο-πράσινο.

| | (Ποντίκης Ι., 2007) |
|--------------|---|
| | ανάλυση μίγματος βωξίτη της Αλουμίνιον της Ελλάδος, για το 2005 |
| Πίνακας 1.2: | Τυπικό εύρος των κυριότερων οξειδίων του βωξίτη αλλά και μέση |

| Οξείδια | Εύρος διακύμανσης, | Μέση τιμή, |
|--------------------------------|--------------------|------------|
| | %κβ | %κβ |
| Al ₂ O ₃ | 35 - 65 | 58,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 2-30 | 19,5 |
| SiO ₂ | 0,5 – 10 | 2,3 |
| TiO ₂ | 0,5 - 8 | δ.α |
| CaO | 0,5 | 0,5 |
| H ₂ O | δ.α | 5,9 |

1.1.1. Βωξίτης για τη διεργασία Bayer

Τα χαρακτηριστικά του βωξίτη που χρησιμοποιείται στη διεργασία Bayer καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την σύσταση των παραγόμενων κατάλοιπων. Τα ορυκτά που συμμετέχουν στο πέτρωμα είναι πάρα πολλά και διαφοροποιούνται συναρτήσει του τρόπου δημιουργίας του. Μια δυνατή ομαδοποίηση των ορυκτών τα κατατάσσει σε έξι κατηγορίες, ανάλογα με το κύριο στοιχείο: Al, Fe, Si, Ca/Mg, Ti και επιπλέον στοιχεία. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υδροξείδια του αργιλίου, η κατά προτίμηση ύπαρξη γκιπσίτη ή βαιμίτη, το μικρό ποσοστό ορυκτών του Si, και άλλες παράμετροι, αποτελούν κριτήρια τα οποία σε συνδυασμό με την ευκολία εξόρυξης, το μεταφορικό κόστος, τη διακύμανση στην ποιότητα και άλλους παράγοντες καθορίζουν το κατά πόσο μπορεί να αξιοποιηθεί προς παραγωγή αλουμίνας. Στην Ελλάδα, στη βιομηχανία «Αλουμίνιον της Ελλάδος», που βρίσκεται στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας, χρησιμοποιείται μείγμα ελληνικών και τροπικών βωξιτών (**Ποντίκης I., 2007**).

1.1.2. Βωξιτικά κοιτάσματα

Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού των κοιτασμάτων βωξίτη, διακρίνονται τρεις τύποι βωξιτών: α) λατεριτικοί, β) καρστικοί γ) ιζηματογενείς (Σκουνάκης Στ., 1991, Χρηστίδης Γ., 2005).

Οι λατεριτικοί βωξίτες προκύπτουν από τη χημική αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων χαμηλής περιεκτικότητα σε σίδηρο και σχηματίζουν καλύμματα (αλλόχθονες). Τυπικά πετρώματα από τα οποία έχουν προέλθει οι λατεριτικοί βωξίτες είναι γρανίτες, βασάλτες, νεφελικοί συηνίτες, ανορθοσίτες, φωνόλιθοι, ανδεσίτες, δολερίτες, γάββροι, κερατίτες, αργιλικοί σχιστόλιθοι, σχιστόλιθοι και καολινιτικές άμμοι. Ο μετασχηματισμός του αρχικού πετρώματος σε λατεριτικό περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Διάσπαση των αρχικών αργιλοπυριτικών ορυκτών, μετακίνηση των αλκαλίων
 και μέρους του Si και συγκέντρωση ορυκτών του αργιλίου.
- Περαιτέρω απομάκρυνση του Si και συγκέντρωση του Al, με τη μορφή του βαιμίτη ή του γκιπσίτη.

 Συμπλήρωση της αρχικής σύστασης με απόθεση ανθρακικών, θειούχων και άλλων ορυκτών.

Μεγάλα κοιτάσματα λατεριτικών βωξιτών βρίσκονται στην Αυστραλία, τη Γουινέα, την Ινδία, τη Βραζιλία, και τις ΗΠΑ την Κίνα και την Τζαμάικα (εικ. 1.1).



Εικόνα 1.1: Σημαντικότερα κοιτάσματα βωξίτη παγκοσμίως (http://qed.princeton.edu).

Οι καρστικοί βωξίτες απαντούν σε κενά καρστικοποιημένων ασβεστόλιθων, τα οποία και γεμίζουν (αυτόχθονες). Έχουν ακανόνιστη μορφή, συνήθως θύλακες, φακούς, ή πολύπλοκες συμφύσεις. Η κατώτερη επιφάνειά τους εφάπτεται του ασβεστολιθικού πετρώματος ενώ η ανώτερη μπορεί να είναι ομαλή ή να εξελίσσεται σε εδαφικό ορίζοντα. Το υλικό που γεμίζει τα καρστικά έγκοιλα προέρχεται από λατεριτικούς μανδύες γειτονικών πετρωμάτων. Η εμφάνιση του βωξίτη δεν προκύπτει μόνο από την απλή καθίζηση της πλούσιας σε αργιλικά ιλύος στην επιφάνεια των καρστικοποιημένων ασβεστολίθων. Είναι πιθανό το χημικό περιβάλλον των ασβεστολίθων στην επιφάνεια της γης να παίζει σημαντικό ρόλο τόσο κατά τη διάρκεια όσο και μετά την απόθεση αυτής της ιλύος. Οι καρστικοί βωξίτες απαντώνται συνήθως στη Γαλλία, Ισπανία, πρώην Γιουγκοσλαβία, Ελλάδα, Τουρκία, Αφρική, Ινδία και Ινδονησία. Οι ιζηματογενείς βωξίτες είναι λιγότερο συνηθισμένοι και εμφανίζονται με τη μορφή στρωματοειδών συγκεντρώσεων σε ιζηματογενείς

ακολουθίες. Αποτελούνται από θραύσματα άλλων λατεριτικών στρωμάτων που διαβρώθηκαν και μεταφέρθηκαν σε νέες θέσεις (αλλόχθονες).

Οι βωξίτες βρίσκονται με τη μορφή τεσσάρων τύπων κοιτασμάτων: α) καλύμματα κοντά ή πάνω στην επιφάνεια της γης (blanket deposits), β) θύλακες και ακανόνιστες μάζες (pocket deposits), γ) στρώματα ή φακοί σε ιζηματογενείς ή ηφαιστειοιζηματογενείς ακολουθίες (interlayered deposits), δ) κοιτάσματα που προκύπτουν από διάβρωση άλλων κοιτασμάτων βωξίτη (detrital deposits).

Τα καλύμματα είναι οριζόντια ή σχεδόν οριζόντια κοιτάσματα που καλύπτονται από μικρό πάχος υπερκείμενων υλικών. Μπορούν να καλύψουν επιφάνεια πολλών χιλιομέτρων και το πάχος τους ποικίλει από 1m έως και 40m σε εξαιρετικές περιπτώσεις, με μέση τιμή τα 4-6m. Μεγάλα κοιτάσματα αυτού του τύπου βρίσκονται στη δυτική Αφρική, την Αυστραλία, τη Νότια Αμερική και την Ινδία.

Οι θύλακες και οι ακανόνιστες μάζες εμφανίζονται συνήθως σε καρστικά έγκοιλα και σπανιότερα σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα ή σε αργίλους. Το πάχος τους κυμαίνεται από <1m έως >30m. Μπορεί να είναι είτε μεμονωμένα σώματα είτε συνενωμένα. Απαντώνται στην Τζαμάικα και στη νότια Ευρώπη.

Τα κοιτάσματα τύπου στρωμάτων ή φακών, εμφανίζουν αντίστοιχα χαρακτηριστικά με αυτά των θυλάκων και ακανόνιστων μαζών αλλά βρίσκονται ενταφιασμένα κάτω από νεότερα ιζήματα (συνήθως ασβεστόλιθοι) ή ηφαιστειακά πετρώματα. Λόγω των υψηλότερων πιέσεων, είναι συνήθως πιο συμπαγή. Τα ορυκτά βαιμίτης και γκιπσίτης έχουν μετατραπεί μερικώς σε διάσπορο ή κορούνδιο. Απαντώνται στις ΗΠΑ, στο Σουρινάμ, στη Βραζιλία, στη Γουιάνα, στη Ρωσία, στην Κίνα, στην Ουγγαρία και στη Μεσόγειο.

Τα κοιτάσματα που προκύπτουν από διάβρωση άλλων κοιτασμάτων βωξίτη σχηματίζονται μετά από διάβρωση και συσσώρευση βωξιτών. Απαντώνται στο Αρκάνσας των ΗΠΑ. Τα ελληνικά κοιτάσματα του βωξίτη παρεμβάλλονται με μορφή φακών, θυλάκων ή και ακανόνιστων μαζών μέσα σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς.

1.1.3. Εξόρυξη και αποθέματα βωξίτη

Τα κυριότερα κοιτάσματα βωξίτη βρίσκονται στις τροπικές ζώνες και στις περιοχές της Καραϊβικής και Μεσογείου, (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, 1979,

Plunkert, 2007). Οι εκτιμήσεις του μεγέθους τους ποικίλουν αλλά το εύρος είναι μεταξύ 30 και 40 δισεκατομμύρια τόνοι (http://www.aluminium.org). Για το 1996 η παγκόσμια παραγωγή ανήλθε στα 123Mt, με 25 χώρες παγκοσμίως να αναφέρουν εξόρυξη βωξίτη (**Plunkert, 1996**).

Πίνακας 1.3: Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη. 1: αποθέματα των οποίων η εξόρυξη είναι οικονομικά συμφέρουσα, 2: αποθέματα των οποίων τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ικανοποιούν τις απαιτήσεις εξόρυξης και εκμετάλλευσης (**Plunkert P., 2007**)

| Χώρα | Αποθέματα,1 | Αποθέματα,2 | % Παγκοσμίων | |
|-------------|-------------|-------------|--------------|--|
| | Mt | Mt | αποθεμάτων | |
| Αυστραλία | 5.800.000 | 7.900.000 | 23,2 | |
| Βενεζουέλα | 320.000 | 350.000 | 1,3 | |
| Βραζιλία | 1.900.000 | 2.500.000 | 7,6 | |
| Γουιάνα | 700.000 | 900.000 | 2,8 | |
| Γουινέα | 7.400.000 | 8.600.000 | 29,6 | |
| Ελλάδα | 600.000 | 650.000 | 2,4 | |
| Н.П.А. | 20.000 | 40.000 | 0,1 | |
| Ινδία | 770.000 | 1.400.000 | 3,1 | |
| Καζακστάν | 350.000 | 360.000 | 1,4 | |
| Κίνα | 700.000 | 2.300.000 | 2,8 | |
| Ρωσία | 200.000 | 250.000 | 0,8 | |
| Σουρινάμ | 580.000 | 600.000 | 2,3 | |
| Τζαμάικα | 2.000.000 | 2.500.000 | 8,0 | |
| Άλλες χώρες | 3.400.000 | 4.000.000 | 13,6 | |
| Σύνολο | 25.000.000 | 32000.000 | 100 | |

Στην Ελλάδα τα κύρια κοιτάσματα βρίσκονται στη ζώνη Παρνασσού–Γκιώνας-Ελικώνα, με τρεις βωξιτικούς ορίζοντες, και στην περιοχή της ανατολικής ζώνης της Ελλάδας με δύο ορίζοντες. Κοιτάσματα μικρότερου οικονομικού ενδιαφέροντος βρίσκονται στις περιοχές Καλλίδρομον, Λοκρίδας, νοτιοανατολική Θεσσαλία, βόρεια Εύβοια, Σκόπελος, Αμοργός, Ναύπακτος, Χίος, Χαλκιδική και Βροντερό στη Φλώρινα. Τα κύρια κέντρα εξόρυξης βωξίτη βρίσκονται στην Αυστραλία, στην Καραϊβική, στη Νότια Αμερική και στην Αφρική, Στην πλειοψηφία των κέντρων εκμετάλλευσης παγκοσμίως, η εξόρυξη διεξάγεται από επιφανειακά κοιτάσματα.

Στην Ευρώπη, έξι χώρες εξορύσουν βωξίτη, με συνολική παραγωγή 2.2Mt για το 2001 (Ποντίκης I., 2007). Στην πρώην Γιουγκοσλαβία, Ουγγαρία και Ελλάδα εφαρμόζεται και υπόγεια εξόρυξη με στοές. Στη Γαλλία τα μεταλλεία δεν λειτουργούν πλέον και οι απαιτούμενες ποσότητες βωξίτη εισάγονται.

Στην Ελλάδα, τα κύρια κέντρα μεταλλείας για την εκμετάλλευση είναι τοποθετημένα στις περιοχές των βουνών Παρνασσού-Γκιώνας-Ελικώνα. Παρά την αφθονία των κοιτασμάτων, σημαντικό ποσοστό του βωξίτη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αλουμίνας εισάγεται.

2. ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ

2.1. Παραγωγή αλουμίνας και η διεργασία Bayer

Το 1887, ο Αυστριακός χημικός Κ. J. Bayer, εργαζόμενος σε μια βιομηχανία υφασμάτων στην Αγία Πετρούπολη (Ρωσία), παρατήρησε ότι το υδροξείδιο του αργιλίου το οποίο καθιζάνει από αλκαλικό διάλυμα είναι κρυσταλλικό και μπορεί εύκολα να διαχωριστεί με φίλτρα και να εκπλυθεί. Αντίθετα, αυτό που καθίζανε από όξινο διάλυμα ήταν σε κατάσταση γέλης (gel) και ήταν δύσκολο να εκπλυθεί (Habashi F., 2005). Ο Bayer κατοχύρωσε με πατέντα αυτή τη διεργασία για την παραγωγή αλουμίνας το 1888, η οποία και αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της παγκόσμιας παραγωγής αλούμινας.

Η αλουμίνα παράγεται κατά τη διεργασία Bayer. Η διεργασία περιλαμβάνει τέσσερα κύρια στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η χημική προσβολή (digestion) του βωξίτη με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου κάτω από αυξημένη θερμοκρασία και πίεση. Ακολουθεί η καθίζηση (precipitation), όπου γίνεται ο διαχωρισμός ή διαύγαση (clarification) της αδιάλυτης ερυθράς ιλύος από το διάλυμα του αργιλικού νατρίου, η κρυστάλλωση, όπου μικρές ποσότητες από κρυστάλλους ένυδρης αλουμίνας προστίθενται στο διάλυμα προκειμένου να γίνει η πυρηνοποίηση, και τέλος η διαπύρωση (calcination) όπου το μηχανικά και χημικά δεσμευμένο νερό απομακρύνεται.

Βιομηχανικά, κατά την διεργασία Bayer (εικ. 2.1), πραγματοποιείται προσβολή του βωξίτη σε αυτόκλειστα υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, κάτω από την επίδραση του υδροξειδίου του νατρίου.

Τυπικά, για την παραγωγή 1t αλούμινας απαιτούνται μεταξύ 1,9t και 3,6t βωξίτη, ποσότητες οι οποίες είναι συνάρτηση κατά κύριο λόγω της ποιότητας του βωξίτη και σε μικρότερο βαθμό της απόδοσης της συγκεκριμένης διεργασίας Bayer. Η διεργασία είναι κυκλική με την έννοια της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του μεγαλύτερου μέρους του NaOH. Η ζήτηση αλουμίνας καθορίζεται κύρια από τη ζήτηση σε αλουμίνιο. Τρεις είναι οι κύριες πρώτες ύλες που εισάγονται στον κύκλο:

- 1. βωξίτης,
- 2. υδροξείδιο του νατρίου, ΝαΟΗ και
- 3. οξείδιο ή υδροξείδιο του ασβεστίου, CaO/Ca(OH)2.



Εικόνα 2.1: Η διεργασία Bayer με τα επιμέρους στάδιά της (http://www.alcan.com).

2.1.1. Τα στάδια της διεργασίας Bayer

2.1.1.1. Θραύση του βωξίτη

Ο βωξίτης θραύεται και λειοτριβείται, ώστε το 55% περίπου του βάρους του να έχει μέγεθος μικρότερο από 63μm, ενώ κατά τη λειοτρίβηση αποφεύγεται η δημιουργία μεγάλου ποσοστού λεπτομερών τεμαχιδίων, γιατί η ερυθρά ιλύς που προκύπτει μετά την εκχύλιση καθιζάνει πολύ δύσκολα (**Φραγκίσκος Μ., 2004**).

2.1.1.2. Ανάμιξη-Εκχύλιση

Μετά τη λειοτρίβηση ο βωξίτης αναμιγνύεται με NaOH και με 3-5% οξειδίου του ασβεστίου και με το αργιλικό διάλυμα που προέρχεται από τις συσκευές εξάτμισης στο οποίο έχουν συμπληρωθεί οι απώλειες σε καυστικό νάτριο. Ο πολφός ακολούθως

οδηγείται σε μία σειρά αυτόκλειστων όπου γίνεται η εκχύλιση. Η θερμοκρασία στα αυτόκλειστα αυξάνεται διαδοχικά από 100°C στους 258°C, εφόσον πρόκειται για διασπορικό βωξίτη. Μετά την παρέλευση 4-8 ωρών, ο πολφός οδηγείται σε μία σειρά εκτονωτών, όπου η πίεση από 40atm υποβιβάζεται σε 1,5atm.

Με αυτές τις συνθήκες εκχύλισης το αλουμίνιο μεταβαίνει στο διάλυμα με τη μορφή αργιλικού νατρίου. Τα άλλα οξείδια του μεταλλεύματος δεν προσβάλλονται και παραμένουν αδιάλυτα (ερυθρά ιλύς). Μέρος του οξειδίου του πυριτίου αντιδρά με το καυστικό νάτριο προς σχηματισμό πυριτικού νατρίου, το οποίο δεσμεύει το διαλυμένο αλουμίνιο αυξάνοντας τις απώλειες. Γενικά αναφέρεται ότι η εκχυλισιμότητα του βωξίτη εξαρτάται από την ορυκτολογική του σύσταση.

2.1.1.3. Αραίωση

Μετά την επεξεργασία στα αυτόκλειστα ο πολφός (αργιλικό διάλυμα και ερυθρά ιλύς) μεταφέρεται στα δοχεία αραίωσης όπου αναμιγνύεται με υγρά που έχουν προκύψει από την πλύση της ερυθράς ιλύος. Η θερμοκρασία διατηρείται μεταξύ 95°C και 105°C και η συγκέντρωση του αργιλικού διαλύματος μεταξύ 100-160g/L Na₂O. Σκοπός της αραίωσης είναι η αποφυγή της πρόωρης διάσπασης του αργιλικού διαλύματος.

2.1.1.4. Διαχωρισμός της ερυθράς ιλύς

Ο πολφός μετά την αραίωση περιέχει 50-60g/L στερεά σωματίδια, την ερυθρά ιλύ. Το μεγαλύτερο μέρος της ερυθράς ιλύος αποτελείται από πολύ λεπτομερή κοκκομετρικά κλάσματα των οποίων οι κόκκοι έχουν μέγεθος μεταξύ 0,1 και 20μm. Ο διαχωρισμός τους από το αργιλικό διάλυμα γίνεται σε πυκνωτές ενώ η έκπλυση σε συστοιχία 5-6 συσκευών έκπλυσης (πλυντήρια). Το νερό έκπλυσης σε συνδυασμό με τον αριθμό των σταδίων έκπλυσης καθορίζουν τις απώλειες σε σόδα και διαλυμένη αλουμίνα. Το αργιλικό διάλυμα που προέρχεται από την υπερχείλιση των πυκνωτών περιέχει 20-100mg/L στερεά σωματίδια. Ο διαχωρισμός αυτών των σωματιδίων γίνεται με διήθηση σε φίλτρα σε θερμοκρασία 90-95°C.

2.1.1.5. Διάσπαση-Διήθηση του αργιλικού διαλύματος

Το καθαρό αργιλικό διάλυμα του νατρίου μετά τη διήθηση ψύχεται (σε εναλλάκτες θερμότητας) σε θερμοκρασία 60°C. Η διάσπασή του γίνεται σε ειδικά δοχεία διάσπασης με βάση την αντίδραση:

$NaA1(OH)_4 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH + H_2O$

Οι συνθήκες που γίνεται η διάσπαση είναι θερμοκρασία 40-65°C και συγκέντρωση Na₂O 100-150g/L. Επειδή η διάσπαση του αργιλικού διαλύματος επηρεάζεται δυσμενώς από την αύξηση της συγκέντρωσης του ελεύθερου καυστικού νατρίου στο διάλυμα, η παραγωγή Al(OH)₃ επιβραδύνεται σημαντικά.

Για αυτό το λόγω, το 60% του παραγόμενου Al(OH)₃ προστίθεται στα δοχεία διάσπασης και χρησιμεύει για τη δημιουργία ενεργών πυρήνων κρυστάλλωσης. Το αιώρημα που εξέρχεται από το τελευταίο δοχείο κρυστάλλωσης διαχωρίζεται από το διάλυμα με διήθηση σε περιστροφικά φίλτρα κενού (λευκή διήθηση).

2.1.1.6. Πύρωση

Το A1(OH)₃ που παράγεται οδηγείται στην κάμινο πύρωσης, όπου πυρώνεται σε θερμοκρασία 1200°C και μετατρέπεται στη σταθερή, μη-υγροσκοπική αλλοτροπική μορφή α-Al₂O₃. Η παραγόμενη α-Al₂O₃ είναι η τροφοδοσία των κελιών ηλεκτρόλυσης.

2.2. Χημική και ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος

Η Ε.Ι. έχει αρκετά πολύπλοκη σύσταση και ο ορυκτολογικός προσδιορισμός των φτωχών συστατικών είναι πολύ δύσκολος. Οι κύριες φάσεις που εντοπίζονται είναι:

- Αιματίτης α-Fe₂O₃. Είναι από τα συστατικά που αρχικά υπήρχαν στον βωξίτη.
 Ο α-Fe₂O₃ αιματίτης περιέχει TI και Al σε διασπορά.
- Μαγνητίτης Fe₃O₄, από τα αρχικά συστατικά του βωξίτη.

- Ασβεστίτης CaCO₃. Προέρχεται από τον βωξίτη και από την κατεργασία του με CaO.
- Διάσπορο AlO(OH), αντιπροσωπεύει το διάσπορο του βωξίτη που δεν αντέδρασε.
- SiO₂ από τα αρχικά συστατικά του βωξίτη.
- Οξείδια Ca-Al που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία.
- Σύνθετα οξείδια Si- Na- Mg- Ca- Al που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία.

Γενικά η Ε.Ι. περιέχει

- 1. Τα αμετάβλητα ορυκτολογικά συστατικά του βωξίτη και
- 2. Νέες φάσεις που σχηματίζονται κατά την εκχύλιση.

2.2.1. Τύποι Ε.Ι. παγκοσμίως

Η Ε.Ι. διαφοροποιείται έντονα γεωγραφικά, γεγονός που οφείλεται στους διαφορετικούς τύπους βωξίτη που χρησιμοποιούνται. Στους πίνακες 2.1 έως 2.4 παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα για χημικές, ορυκτολογικές και κοκκομετρικές αναλύσεις αντίστοιχα από διάφορες Ε.Ι. Από τον πίνακα 2.1 προκύπτει ότι η διακύμανση στη χημική σύσταση είναι αρκετά μεγάλη.

Η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 είναι 20-56% κβ, σε Al_2O_3 : 11-27% κβ, σε TiO_2 : 0-28% κβ, σε SiO_2 : 3-20% κβ και σε Na_2O : 1-9% κβ. Αντίστοιχα ευρεία διαφοροποίηση φαίνεται και στον πίνακα 2.2.

Οι συνηθέστερα απαντώμενες φάσεις (πιν 2.1) είναι: αιματίτης, Fe₂O₃, γκαιτίτης, Fe(1-x)AlxOOH (X=0-0,33), γκιπσίτης Al(OH)₃, βαιμίτης, AlO(OH), διάσπορο, AlO(OH), ασβεστίτης, CaCO₃, χαλαζίας, SiO₂, ρουτίλιο, TiO₂, ανατάσης, TiO₂, περοβσκίτης CaTiO₃, καολινίτης Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O, σοδάλιθοι, (ένυδρος) κανκρινίτης, (NaAlSiO₄)₆.CaCO₃, σανταλίτης, CaO.A₁₂O₃.SiO₂.2H₂O, μπαγερίτης Al₂O₃. H₂O και μια αργιλονατριούχος φάση Na₅Al₃CSiO₁₅.

Στην Ε.Ι. υπάρχουν επίσης διάφορες οργανικές φάσεις. Αυτές προέρχονται κύρια από την αντίδραση των φυτών και των ριζών που υπάρχουν στο βωξίτη αλλά και από τα οργανικά πρόσθετα που εισάγονται στον κύκλο. Οι οργανικές ουσίες προσδίδουν στην Ε.Ι. την χαρακτηριστική οσμή.

| Κύρια στοιχεία, %κ.β | | | | | | | |
|----------------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|--|
| Χώρα | Εργοστάσιο | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ | Na ₂ O | |
| Ινδία | Al. Corp | 20,26 | 19,60 | 28,00 | 6,74 | 8,09 | |
| | MALCO | 45,17 | 27,00 | 5,12 | 5,70 | 3,64 | |
| | HINDALCO | 35,46 | 23,00 | 17,20 | 5,00 | 4,85 | |
| | BALCO | 33,80 | 15,58 | 22,50 | 6,84 | 5,20 | |
| | NALCO | 52,39 | 14,73 | 3,30 | 8,44 | 4,00 | |
| Ουγγαρία | | 38,45 | 15,20 | 4,60 | 10,15 | 8,12 | |
| Τζαμάικα | | 50,90 | 14,20 | 6,87 | 3,40 | 3,18 | |
| Σουρινάμ | | 24,81 | 19,00 | 12,15 | 11,90 | 9,29 | |
| ΗΠΔ | ALCOA | 30,40 | 16,20 | 10,11 | 11,14 | 2,00 | |
| 1111/ 1 | Mobile | | | | | | |
| | Arkansas | 55,60 | 19,00 | 12,15 | 4,50 | 1.5-5.0 | |
| | Sherwon | 50,54 | 11,13 | ίχνη | 2,56 | 9,0 | |
| Ταιβάν | | 41,30 | 20,21 | 2,90 | 17,93 | 3,8 | |
| Αυστραλία | | 40,50 | 27,20 | 3,50 | 19,90 | 1-2 | |
| Ελλάδα | Αλουμίνιον | 40,99 | 14,66 | 4,80 | 7,48 | 2,40 | |
| Linduou | της Ελλάδος | | | | | | |

Πίνακας 2.1: Σύγκριση χημικής σύστασης Ε.Ι., παραγόμενης σε διαφορετικές χώρες /εργοστάσια (**Paramguru, et al., 2005, Φραγκίσκος Μ., 2004**)

Πίνακας 2.2: Ορυκτολογικές φάσεις για διάφορες Ε.Ι. παγκοσμίως. Ι: Ιταλία, Τ: Τουρκία, JM: Τζαμάικα, Gr Ελλάδα

| Φάση | Sglavo et | Soner et | Wagh et | Ποντίκης Ι., |
|---|-----------|-----------|-----------|--------------|
| | al.,2000 | al., 2001 | al., 1996 | 2007 |
| | (I) | (T) | (Jm) | (Gr) |
| Αιματίτης, α-Fe ₂ O ₃ | + | + | + | + |
| Γκαιτίτης, α-FeOOH | | | | |
| Χαλαζίας, SiO ₂ | + | + | | + |
| Διάσπορο, | | + | | + |
| α -Al ₂ O ₃ . H ₂ O | | | | |

| Γκιπσίτης, | + | | | + |
|---|---|---|---|---|
| γ-Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O | | | | |
| Βαιμίτης, | + | + | + | |
| α -Al ₂ O ₃ . H ₂ O | | | | |
| Μπαγερίτης, Al ₂ O ₃ . H ₂ O | + | + | + | |
| Ρουτίλιο, ΤiO ₂ | + | + | | |
| Ανατάσης, ΤίΟ ₂ | + | + | + | |
| Περοβσκίτης, CaTiO ₃ | | | | + |
| Σανταλίτης, | + | | | |
| CaAl ₂ [(OH)4[SiO ₄] | | | | |
| Ασβεστίτης, CaCO3 | | + | + | + |
| Κανκρινίτης, | + | + | | + |
| $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2$ | | | | |
| Na ₅ Al ₃ CSiO ₁₅ | + | | | |
| Κατοίτης, | | | | + |
| Σοδάλιθοι | | + | | + |
| Καολινίτης, | | + | | + |
| $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | | | | |

Πίνακας 2.3: Κοκκομετρική κατανομή για διάφορες Ε.Ι., παγκοσμίως

(Wehr, et al., 2006)

| Κοκκομετρία | 2-0,02mm, % | 0,02-0,002mm, % | <0,002,mm % |
|-------------|-------------|-----------------|-------------|
| Αυστραλία - | 13 | 40 | 47 |
| Gove | | | |
| Αυστραλία - | 30 | 30 | 40 |
| Kwinana | | | |
| Καναδάς | 0 | 47 | 36 |
| Τζαμάικα | 4-9 | 9-19 | 71-80 |
| Ισπανία | 12 | 50 | 38 |
| ΗΠΑ – Τέξας | 8 | 66 | 26 |

Σχετικά ευρεία είναι και η διακύμανση της κοκκομετρικής κατανομής, της Ε.Ι. όπως προκύπτει από τον πίνακα 2.3. Εντούτοις, σε όλες τις περιπτώσεις το κοκκομετρικό κλάσμα <2μm είναι σχετικά μεγάλο, από 26% μέχρι 80% για ερυθρά ιλύ που προέρχεται από την Τζαμάικα.

2.2.2. Τύποι Ελληνικής Ε.Ι.

Η κοκκομετρική σύσταση της Ελληνικής Ε.Ι. είναι πολύ λεπτομερής. Αιτία είναι η υψηλή λειοτρίβηση του βωξίτη και η καυστική προσβολή του κατά την εκχύλιση. Οι κοκκομετρικές αναλύσεις γίνονται με τις παρακάτω μεθόδους:

α) Υγρή κοσκίνηση για το χονδρομερές κλάσμα της Ε.Ι.

β) Διαδοχικές καταβυθίσεις.

γ) Μέτρηση της αύξησης του βάρους των καταβυθιζόμενων τεμαχιδίων.

Τα αποτελέσματα κοκκομετρικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4, όπως προκύπτει μόνο το 13% του βάρους της Ε.Ι. είναι μεγαλύτερο από 45 μm. Συγκριτικά αναφέρεται ότι ο βωξίτης της Τζαμάικα, του οποίου γίνεται κατεργασία στο Texas περιέχει 5% κ.β. τεμαχίδια μεγαλύτερα των 45 μm και 35% μικρότερα των 5 μm. Στον Καναδά στις εγκαταστάσεις της ALCAN η Ε.Ι. περιέχει 35% κ.β. τεμαχίδια μεγαλύτερα των 72 μm.

Στη βόρεια Αυστραλία η Ε.Ι. περιέχει 5% κ.β. τεμαχίδια μεγαλύτερα των 60 μm. Στην Alabama η Ε.Ι. περιέχει 12% κ.β. τεμαχίδια μεγαλύτερα των 50 μm και 40% κ.β. τεμαχίδια μικρότερα των 2 μm, όπως περίπου και η Ελληνική.

Όπως αναφέρει ο Κοντόπουλος (1978), η Ελληνική Ε.Ι. (Ε.Ε.Ι.) έχει παρόμοια σύσταση με εκείνη της Ρουμανίας και της Γερμανίας, ενώ είναι λεπτομερέστερη από εκείνη της Ιαπωνίας.

Μεγάλο ποσοστό του αιωρήματος της Ε.Ι. θεωρείται κολλοειδές. Το 44% του βάρους της Ε. Ι που είναι μικρότερο από 1 μm χαρακτηρίζεται, σύμφωνα με το ASTM, ως κολλοειδής άργιλος. Συνολικά η ξηρά Ε.Ι., χαρακτηρίζεται ως άργιλος (Clay), γιατί περιέχει 13% άμμο, 28% ιλύ και 59% άργιλο. Η κοκκομετρία της ερυθράς ιλύος είναι λεπτομερέστερη από την κοκομετρια του λειοτριβημένου βωξίτη πριν την εισαγωγή του στα αυτόκλειστα για διαλυτοποίηση.

| Μέγεθος | Αθροιστικό | Αθροιστικό |
|-----------------|---------------|------------|
| διαμέτρου σε μm | συγκρατούμενο | διερχόμενο |
| | ποσοστό % | % |
| 150 | 2,30 | 97,70 |
| 105 | 5,77 | 94,23 |
| 74 | 9,33 | 90,67 |
| 53 | 12,07 | 87,93 |
| 45 | 13,28 | 86,72 |

Πίνακας 2.4: Κοκκομετρική ανάλυση Ε.Ε.Ι. με υγρή κοσκίνιση (Φραγκίσκος Μ., 2004)

2.3. Διαχείριση Ερυθράς Ιλύος

Σε όλες τις περιοχές της γης, στις οποίες παράγεται Ε.Ι. δημιουργούνται περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά οφείλονται κυρίως στον συνδυασμό τριών παραγόντων: της υψηλής αλκαλικότητας του πολφού, της μεγάλης δυσκολίας απομάκρυνσης του περιεχομένου ύδατος και της μεγάλης έκτασης των περιοχών διάθεσης.

Η παγκόσμια εμπειρία σχετικά με την διάθεση της Ε.Ι., δείχνει ότι υπάρχουν πέντε γενικοί τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος: Η απόθεση στο έδαφος αραιάς Ε.Ι. σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους, η απευθείας απόρριψη στη θάλασσα, η απόθεση σε παραλίες πίσω από αναχώματα και η απόθεση σε ασφαλείς στεγανούς χώρους Ε.Ι. υψηλής πυκνότητας πολφού, είναι οι τέσσερις τρόποι αντιμετώπισης της Ε.Ι. ως τελικό απόβλητο που πρέπει κάπου να απορριφθεί με λιγότερες ή περισσότερες προφυλάξεις.

Ο τελευταίος τρόπος αντιμετώπισης είναι η προσπάθεια επανακύκλωσης της Ε.Ι. για την παραγωγή κάποιου χρήσιμου υλικού. Στη συνέχεια περιγράφονται περισσότερο αναλυτικά οι πέντε τρόποι.

2.3.1. Απόθεση στο έδαφος

α. Επιλογή της περιοχής απόθεσης

Ο πολφός της Ε.Ι απορρίπτεται σε τεχνητές λίμνες που δημιουργούνται με φράγματα. Η εκλογή της περιοχής της λίμνης γίνεται με βάση ορισμένα κριτήρια, δηλαδή δεν πρέπει να είναι κοντά σε κατοικημένες περιοχές, ούτε όμως να απέχει πολλά χιλιόμετρα από τις εγκαταστάσεις παραγωγής. Πρέπει να έχει χώρο για μελλοντική επέκταση και δημιουργία άλλων βοηθητικών λιμνών (**Φραγκίσκος Μ., 2004**).

Η γεωλογική και υδρογεωλογική δομή της περιοχής αποτελούν βασικό κριτήριο επιλογής της. Τα υπόγεια ύδατα δεν πρέπει να ρυπαίνονται από τη διαλυτοποίηση ιόντων της Ε.Ι. Το γεωλογικό υπόβαθρο πρέπει να αποτελείται από σταθερά πετρώματα και σε καμιά περίπτωση η περιοχή δεν πρέπει να έχει μεγάλη σεισμικότητα.

Το κλίμα, οι βροχοπτώσεις, οι χιονοπτώσεις, η ένταση και κατεύθυνση των ανέμων αποτελούν δευτερεύοντα κριτήρια για την επιλογή της περιοχής.

β. Η κατασκευή του φράγματος

Τα φράγματα κατασκευάζονται συνήθως μεταξύ δύο λόφων ή σε μια χαράδρα για να έχουν μεγάλη χωρητικότητα, αλλά και σε επίπεδο έδαφος. Ο πυθμένας της λίμνης στεγανοποιείται με στρώμα αργίλου 30-50 cm ή με ανάμιξη Ε.Ι. και υδράσβεστου. Το φράγμα κατασκευάζεται συνήθως από το χονδρομερές κλάσμα της Ε.Ι. που διαχωρίζεται με υδροκυκλώνες, ή από άλλα κατάλληλα υλικά. Η λίμνη χωρίζεται σε διαμερίσματα με εσωτερικά αναχώματα. Η ανύψωση του φράγματος γίνεται σταδιακά με διεύθυνση κατά της στέψης. Το ύψος μπορεί να φτάσει τα 30m.

γ. Η λειτουργία της λίμνης

Η λίμνη τροφοδοτείται με πολφό πυκνότητας 12%-37% κ.β. που αντιστοιχεί σε 140 kg μέχρι 500 kg / κυβ. μέτρο. Η πυκνότητα αυτή είναι αναγκαία για την μεταφορά του πολφού από τα εργοστάσια στις λίμνες. Ο πολφός με σύστημα σωλήνων διανέμεται εναλλακτικά στα διάφορα διαμερίσματα της λίμνης. Το χονδρομερές κλάσμα διαχωρίζεται με υδροκυκλώνες ή σχηματίζεται μόνο του, όπως στο Δέλτα των ποταμών. Η υπερχείλιση επιστρέφει στο εργοστάσιο γιατί περιέχει μεγάλη ποσότητα

Na₂O που ανακτάται ή επαναχρησιμοποιείται ως έχει. Σε άλλες περιπτώσεις η υπερχείλιση συλλέγετε σε βοηθητικές λίμνες, όπου μετά από πλήρη διαύγασή της επιστρέφει στο εργοστάσιο.



Εικόνα 2.2: Τεχνητή λίμνη απόθεσης ερυθράς ιλύς (www.redmud.org).

Τα διαμερίσματα της λίμνης τροφοδοτούνται εναλλάξ μέχρι ο πολφός να ξηρανθεί. Σε κάθε νέα περίοδο γίνεται ανύψωση του φράγματος. Μετά την τελική φάση απόθεσης, η ελεύθερη επιφάνεια της Ε.Ι. καλύπτεται με φυτική γη και καλλιεργείται. Σε άλλες όμως περιπτώσεις δεν απαιτείται η πλήρης ξήρανση της Ε.Ι., αλλά απλά η πυκνότητα της να φτάσει 60% κ.β. Η οριακή πυκνότητα 60% κ.β. είναι η πυκνότητα εκείνη πάνω από την οποία δεν λασποποιείται περαιτέρω η Ε.Ι. Η αντίστοιχη τιμή για την Ελληνική Ε.Ι. εκτιμάται σε 85% κ.β (**Φραγκίσκος Μ., 2004**).

Για την καλύτερη απορροή του νερού από την ιλύ, όταν πακτωθεί, κατασκευάζονται φρέατα στα οποία συγκεντρώνεται το νερό. Μετά από πολλά χρόνια η πυκνότητα της Ε.Ι. στον πυθμένα της λίμνης φτάνει στο 71-76% όταν προέρχεται από βωξίτη Γουϊνέας, ενώ από άλλους βωξίτες μέχρι 40%.

Άλλος τρόπος απόθεσης στο έδαφος είναι σε στρώμα μικρού πάχους και μεγάλης επιφάνειας με μικρή κλίση. Στην περίπτωση αυτή, την αφυδάτωση βοηθά πολύ ο αέρας, ο ήλιος και το κατάλληλο κλίμα. Με τον τρόπο αυτό η πυκνότητα μπορεί να φτάσει έως 85%-90%. Το νερό που διαφεύγει από το έδαφος συλλέγετε σε ένα μικρό φράγμα, απ' όπου ανακυκλώνεται στη λίμνη.

2.3.2. Απόρριψη στη θάλασσα

Συνήθως ο χώρος απόθεσης είναι οι υποθαλάσσιες χαράδρες των ωκεανών, βάθους μέχρι 3.000m. Η απόσταση από την ακτή μπορεί να είναι ως και δεκάδες χιλιόμετρα. Οι τρόποι μεταφοράς στο σημείο απόθεσης είναι δύο: με αγωγό ο οποίος αρχίζει από το εργοστάσιο και φτάνει κοντά στην ακτή και με ειδικό μεγάλο σκάφος με το οποίο μεταφέρεται στο σημείο απόρριψης. Η διάθεση γίνεται από το σκάφος με εύκαμπτο σωλήνα σε βάθος 30m. Το σκάφος κινείται με ταχύτητα περίπου 3 ναυτικά μίλια την ώρα. Πολλές φορές η Ε.Ι. πριν απορριφθεί εξουδετερώνεται με Η₂SO₄. Επίσης πυκνώνεται αρκετά ώστε να μην επαναδημιουργείται αιώρημα στη θάλασσα.

2.3.3. Απόθεση στη παραλία

Ο τρίτος τρόπος διάθεσης της Ε.Ι. είναι στις παραλίες πίσω από αναχώματα. Η περιοχή της διάθεσης περικλείεται με ανάχωμα ανθεκτικό στους κυματισμούς και στεγανό εσωτερικά. Μεγάλες ποσότητες θαλασσινού νερού χρησιμοποιούνται συχνά για την εξουδετέρωση της Ε.Ι. Στη περίπτωση αυτή η υπερχείλιση απορρίπτεται ξανά στη θάλασσα. Η εξουδετέρωση όμως μπορεί να γίνει με οξύ, οπότε η υπερχείλιση επιστρέφει στο εργοστάσιο.

2.3.4. Απόθεση πλαστικής Ε.Ι. σε στεγανούς χώρους

Η μέθοδος αυτή αποτελεί σήμερα την πλέον περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση για την ασφαλή τελική διάθεση του υψηλής πυκνότητας πολφού της Ε.Ι.

Προϋποθέτει την πύκνωση του αραιού πολφού της Ε.Ι. ως ότου γίνει πλαστικός (με πυκνότητα >57% κ. β.). Η απόθεση γίνεται σε χώρους που πληρούν τις προδιαγραφές που εφαρμόζονται για άλλα επικίνδυνα απόβλητα. Χρησιμοποιούνται ήδη εδώ και είκοσι χρόνια για την απόθεση πλαστικών πυκνωμάτων Ε.Ι. 50-65% κ.β. που παράγονται με διάφορους τρόπους (φίλτρα υψηλής πίεσης ή υπερκαθίζηση). Με την βοήθεια του ήλιου και του ανέμου η πυκνότητα της Ε.Ι. αυξάνει ακόμη περισσότερο.

2.3.5. Αξιοποίηση της Ε.Ι.

Εκτός από την πρακτική της απόρριψης της Ε.Ι. ως απόβλητο υπάρχει και η τελείως διαφορετική αντιμετώπισή της που περιλαμβάνει επεξεργασία ώστε να ληφθούν όλα σχεδόν τα πολύτιμα συστατικά που περιέχει.

Από την επισκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας προκύπτει ότι υπάρχει μια έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την αξιοποίηση της Ε.Ι. Αναφέρονται δεκάδες ευρεσιτεχνίες και δημοσιεύσεις ερευνητικών εργασιών. Σχεδόν όμως σε καμία χώρα στον κόσμο δεν αναφέρεται εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. Η Ε.Ι. μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη στη Μεταλλουργία για την εξαγωγή των χρησίμων συστατικών της. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία για την παραγωγή τσιμέντου ή σε διάφορες άλλες εφαρμογές. Και στις δύο περιπτώσεις, σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, παράγονται νέα απόβλητα που δημιουργούν άλλα προβλήματα στο περιβάλλον και απαιτούν διαφορετικούς τρόπους αντιμετώπισης.

2.3.5.1. Μεταλλουργικές χρήσεις

Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις επιτυχούς ανάκτησης κύριων και δευτερευόντων συστατικών της Ε.Ι. Τα οικονομικά δεδομένα των διεργασιών αυτών δεν είναι ενθαρρυντικά και η διαχείριση της υπολειπόμενης ποσότητας παραμένει ένα ζήτημα. Ως αντιμετώπιση προτείνονται διεργασίες στις οποίες γίνεται ανάκτηση σε διαφορετικά στάδια των περισσοτέρων συστατικών της Ε.Ι.

Αξίζει να τονιστεί όμως ότι το τελικό υπόλειμμα είναι πιθανό να είναι εμπλουτισμένο στα «ανεπιθύμητα» συστατικά της Ε.Ι. (βαρέα μέταλλα και φυσικά ραδιενεργά στοιχία). Οι κύριες εφαρμογές αφορούν στην ανάκτηση του σιδήρου και οξειδίων του σιδήρου, του τιτανίου, του βαναδίου, του χρωμίου, του αργιλίου καθώς και σπάνιων γαιών (Smirnov and Molchanova, 1997, Çengeloğlu, et al., 2001, Tsakanika, et al., 2004, Yang, et al., 2004).

2.3.5.2. Παραγωγή τσιμέντου

Η μεγάλη παραγωγικότητα των βιομηχανιών τσιμέντου αποτελεί εχέγγυο για σημαντική απορρόφηση Ε.Ι. Με το δεδομένο ότι δεν χρησιμοποιείται ως αδρανές υλικό (filler) αλλά ως πρώτη ύλη ή πρόσθετο, η Ε.Ι. αποκτά προστιθέμενη αξία και το εγχείρημα αξιοποίησής της καθίσταται πιο ρεαλιστικό.

Στα θετικά συγκαταλέγεται ότι είναι μια λύση η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε αρκετές χώρες, καθώς η τεχνογνωσία είναι διαθέσιμη. Αυτό είναι ένα άλλο κίνητρο καθώς πολλές χώρες με μεγάλη παραγωγή Ε.Ι. είναι αναπτυσσόμενες.

Στα αρνητικά αυτής της προσέγγισης σημειώνεται το πιθανώς αυξημένο φορτίο της Ε.Ι. σε βαρέα μέταλλα έναντι άλλων προσθέτων/Α΄ υλών (Mymrin, et al., 2003, Tsakiridis, et al., 2004).

2.3.5.3. Ως καταλύτης

Η έρευνα στη δυνατότητα χρήσης της Ε.Ι. ως καταλύτη είναι επίσης εκτεταμένη τα τελευταία χρόνια. Έχει χρησιμοποιηθεί, μετά από επεξεργασία, στην υδρογόνωση και αποχλωρίωση (hydrodechlorination) οργανικών ενώσεων (**Pirkanniemi and Sillanpaa, 2002**), ως υπόστρωμα στην καταλυτική οξείδωση (πτητικών) οργανικών ενώσεων, στην μετατροπή παραπροϊόντων ορυκτέλαιου και πλαστικού από αστικά απορρίμματα σε καύσιμο (**Cakici, et al., 2004**), στην καταλυτική καύση του μεθανίου (**Paredes, et al., 2004**) και σε πολλές άλλες διεργασίες.

2.3.5.4. Ως αδρανές υλικό (filler)

Η Ε.Ι. μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υλικό (filler). Κύριες εφαρμογές είναι ως υπόστρωμα σε δρόμους, στην αποκατάσταση μεταλλείων, και σε εφαρμογές που απαιτείται μικρή υδροδιαπερατότητα, όπως για παράδειγμα στους ΧΥΤΑ και ΧΑΤΑ. Ανάλογα με την εφαρμογή, η Ε.Ι. μπορεί να αποκτήσει τη σχετική προστιθέμενη αξία. Σημαντική έρευνα στον τομέα αυτό έχει πραγματοποιηθεί και στην Ελλάδα (www.refil.gr) ενώ έχουν εκδοθεί και τεχνικές οδηγίες για την υλοποίηση τέτοιων

έργων (Εργαστήριο Οδοποιίας, ΑΠΘ, Εργαστήριο Μεταλλουργίας, ΕΜΠ). Περιοριστικό στοιχείο τέτοιων εφαρμογών είναι το κόστος μεταφοράς.

2.3.5.5. Ως υλικό προσρόφησης ή εξουδετέρωσης

Η έρευνα στο πεδίο αυτό είναι πολύ εκτεταμένη τα τελευταία χρόνια, υπό το πρίσμα της αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας και ευαισθητοποίησης. Οι δυνατότητες φαίνονται μεγάλες, εντούτοις παραμένει μετά τη χρήση ένα υλικό που πρέπει να διαχειριστεί.

Ως υλικό προσρόφησης, η Ε.Ι. μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αέρια/υγρά ρεύματα για κατακράτηση CO₂ (Jones, et al., 2006, www.publish.csiro.au/paper/EN06018), SO₂ και άλλων αερίων. Με υγρά ρεύματα, η κυριότερη εφαρμογή είναι στην αδρανοποίηση όξινων εκλουσμάτων, "acid mine drainage" (Komnitsas, et al., 2004, Maddocks, et al., 2004, Munro, et al., 2004, Brunori, et al., 2005).

Άλλες χρήσεις αφορούν στην απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου από λύματα (Ho, et al., 1992). Μετά από προ-επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων (Gupta, et al., 2001, Genç- Fuhrman, et al., 2003, Santona, et al., 2006).

2.3.5.6. Παραγωγή δομικών κεραμικών

Σε αντιστοιχία με τη χρήση προς παραγωγή τσιμέντου, η παραγωγή δομικών κεραμικών, όπως τούβλων, κεραμιδιών, πλακιδίων, επιτρέπει σημαντική απορρόφηση Ε.Ι., είναι πιθανό να προσδώσει στην Ε.Ι. προστιθέμενη αξία και μπορεί να εφαρμοστεί σε αρκετές χώρες. Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες εργασίες στο πεδίο.

2.3.5.7. Παραγωγή άλλων υλικών

Συνήθως οι εφαρμογές αυτές έχουν μικρή ικανότητα απορρόφησης Ε.Ι. και απαιτούν Ε.Ι. με σχετικά σταθερά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Στο πεδίο των κεραμικών, έχουν αναφερθεί εργασίες προς παραγωγή υαλοκεραμικών (Peng, et al., 2005), εφυαλώματος, (Yalcin and Sevinc, 2000), και γεωπολυμερών (Wagh and Jeong, 2003). Στο πεδίο των πλαστικών, η Ε.Ι. μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή σύνθετων υλικών (Li, 2003), αλλά και σαν πρόσθετο, προσδίδοντας αντίσταση στις υπεριώδεις (Park and Jun, 2005).

2.3.5.8. Άλλες χρήσεις

Η Ε.Ι. έχει χρησιμοποιηθεί σε γεωργικές χρήσεις σε όξινα εδάφη λόγω της αλκαλικής της φύσης (Maddocks, et al., 2004) σε αμμώδη εδάφη για να αυξήσει την κατακράτηση του φωσφόρου (Summers, et al., 1993) και σε άλλες εφαρμογές.

Η Ε.Ι. μπορεί να συμβάλλει στη λύση άλλων περιβαλλοντικών προβλημάτων και συγκεκριμένα στην απορρόφηση του SO₂ και H₂S που περιέχονται στα καυσαέρια βιομηχανιών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τσιμέντου εξαιτίας του περιεχόμενου αιματίτη που δρα ως ρυθμιστής στη παραγωγή των υδραυλικών κρυσταλλικών φάσεων.

Επίσης από την Ε.Ι. μπορούν να παραχθούν δομικά υλικά (τούβλα, κεραμίδια, πλάκες) και τεχνητά αδρανή. Χαρακτηριστικό είναι ότι η Ε.Ι. μπορεί να αναμιχθεί με άλλα απορρίμματα, όπως η ιπτάμενη τέφρα ώστε να παραχθούν τούβλα. Άλλες ερευνητικές προσπάθειες για εφαρμογές είναι στην παραγωγή υαλωδών κεραμικών, χρώματος για σκυρόδεμα, προστατευτικό χρωμάτων για χάλυβες και προστατευτικών επιστρωμάτων για σκυρόδεμα.

Για την αξιοποίηση της Ε.Ι. ο Κοντόπουλος (1978) ερεύνησε την δυνατότητα μαγνητικού διαχωρισμού μετά από αναγωγική φρύξη και εκχύλιση με HCl και SO₂. Είναι φανερό ότι τα πεδία αξιοποίησης της Ε.Ι. είναι μεγάλα και ποίκιλα, αλλά δυστυχώς, η πολύπλοκη σύνθεσή της, το λεπτομερές των τεμαχιδίων, η υψηλή παραμένουσα υγρασία, δηλ. η δυσχέρεια απομάκρυνσης του περιεχόμενου νερού με οικονομικά μέσα, την καθιστούν ένα δύσκολα αξιοποιήσιμο απόβλητο.

2.4. Επιπτώσεις στο περιβάλλον από την απόρριψη της Ε.Ι.

Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον από την απόρριψη της Ε.Ι. είναι σχεδόν άγνωστες. Οι μελέτες που εξετάζουν σε βάθος τις επιπτώσεις της Ε.Ι. στο οικοσύστημα είναι ελάχιστες. Όλοι οι τρόποι απόθεσης και αξιοποίησης δημιουργούν διαφορετικής φύσης περιβαλλοντικά προβλήματα.

2.4.1. Οι επιπτώσεις από την απόθεση στο έδαφος

Η απόθεση της Ε.Ι. στο έδαφος πίσω από φράγματα δημιουργεί προβλήματα επειδή η στεγανοποίηση του πυθμένα και των τοιχωμάτων των λιμνών δεν είναι πλήρης. Μεγάλες ποσότητες Na₂O μπορεί να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά (**Φραγκίσκος, Μ., 2004**). Ο έλεγχος των βλαπτικών ιόντων στα υπόγεια νερά γίνεται με γεωτρήσεις που ανοίγονται για τον σκοπό αυτό στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης. Οι απώλειες από τα φράγματα δημιουργούν επιφανειακά ρυάκια και μικρά ποτάμια με αλκαλικά νερά ενώ μετά από βροχοπτώσεις είναι πιθανόν τα φράγματα να υπερχειλίσουν.

Η απόρριψη σε χαράδρες δημιουργεί μεγαλύτερα προβλήματα. Τα νερά των βροχοπτώσεων μπορούν να πολφοποιήσουν την Ε.Ι. και να τη παρασύρουν μέχρι τα ποτάμια και την θάλασσα. Οι συνέπειες της αύξησης της αλκαλικότητας των υπογείων και επιφανειακών νερών στην οικολογική ισορροπία της φύσης είναι προφανείς, ενώ οι συνέπειες της ρύπανσης των νερών με ιχνοστοιχεία και βαριά μέταλλα δεν μπορούν να εκτιμηθούν εύκολα. Επιπλέον η πλήρης αποξήρανση της επιφάνειας της λίμνης έχει ως αποτέλεσμα ο άνεμος να παρασύρει την σκόνη της Ε.Ι. σε μεγάλη απόσταση.

2.4.2. Επιπτώσεις από την απόρριψη στη θάλασσα

Η απόρριψη της Ε.Ι στη θάλασσα δημιουργεί διαφορετικά προβλήματα στο περιβάλλον. Ακόμα και αν η ποσότητα είναι μικρή εξαπλώνεται σε επιφάνεια μερικών εκατοντάδων km².
Πολλές φορές η Ε.Ι. μεταφέρεται από το σημείο απόθεσης και αυξάνεται η περιεκτικότητα των ιζημάτων της περιοχής σε σίδηρο. Στο Shimizu όμως της Ιαπωνίας η Ε.Ι. ποντίζεται με σαφή όρια σε σχέση με τα γύρω καθαρά νερά. Μόνο ένα μικρό μέρος διαφεύγει και δημιουργεί αιώρημα που σε 6 ώρες εξαφανίζεται. Στα σημεία απόρριψης αυξάνει το pH της θάλασσας κατά μισή μονάδα. Στην Ε.Ι. βρίσκεται το 70-90% των U, Th, Zr και πιθανώς μεγάλο ποσοστό Ge, Y, Nd, Nb, V που περιέχονται στο βωξίτη.

2.4.3. Επιπτώσεις από την απόρριψη σε παραλίες

Οι επιπτώσεις είναι ανάλογες των επιπτώσεων των λιμνών απόθεσης στο έδαφος και των χημικών επιπτώσεων της Ε.Ι. στο θαλάσσιο περιβάλλον. Μέσα από την επαφή του υδροφόρου ορίζοντα και της θάλασσας μπορούν να διαχέονται τα μεταλλικά ιόντα και το Na₂O. Επιπλέον υπάρχει ο κίνδυνος καταστροφής του φράγματος από ισχυρούς κυματισμούς και παλιρροιακά κύματα (**Φραγκίσκος**, **Μ.**, **2004**).

2.4.4. Επιπτώσεις από την απόθεση σε στεγανούς χώρους

Εάν η κατασκευή του χώρου είναι σωστή και η λειτουργία του διέπεται από τις σύγχρονες προδιαγραφές και τις διατάξεις των διεθνών περιβαλλοντικών οργανισμών, οι συνήθεις επιπτώσεις που δημιουργούνται στο ευρύτερο περιβάλλον είναι ελάχιστες και ελεγχόμενες.

3. ΑΡΓΙΛΟΙ

3.1. Γενικά

Οι άργιλοι σχηματίζονται μέσω απόθεσης προϊόντων αποσάθρωσης πετρωμάτων, τα οποία έχουν μεταφερθεί κυρίως από το νερό και σπανιότερα με τον αέρα, συχνά σε μεγάλες αποστάσεις, σε λεκάνες ή κόλπους. Μέσω της μεταφοράς και της βαρύτητας πραγματοποιείται φυσικός διαχωρισμός και εμπλουτισμός ορισμένων μεγεθών κόκκων και ορυκτών. Περιλαμβάνουν κυρίως προϊόντα της αποσάθρωσης, τα οποία πριν την καθίζησή τους βρίσκονταν επί μακρών εν αιωρήσει, είτε λόγω του πολύ μικρού μεγέθους είτε λόγω του φυλλώδους χαρακτήρα τους. Μαζί μ' αυτά συνυπάρχουν συχνά νεοσχηματισθέντα ορυκτά, κατάλοιπα οργανισμών και λίγο ή πολύ λεπτοδιαμερισμένες οργανικές ουσίες. Λόγω διακυμάνσεων της μεταφοράς και απόθεσης του υλικού εμφανίζονται συχνά στρωματοειδείς σχηματισμοί και μεταβαλλόμενη κοκκομετρική σύσταση (Worrall W.E., 1986).

Στη Γεωλογία και την Ιζηματολογία ως άργιλοι (πελίτες) χαρακτηρίζονται ως πολύ λεπτόκοκκα πετρώματα που δεν έχουν υποστεί μεταμόρφωση ή διαγένεση. Στην περίπτωση αυτή η έννοια της αργίλου αφορά κατά κύριο λόγω ένα χαρακτηρισμό της κοκκομετρίας η οποία_σχετίζεται άμεσα με συνθήκες σχηματισμού.

3.1.1. Ορυκτολογική σύσταση των αργίλων

Η άργιλος μπορεί να πάρει διάφορες μορφές. Χαρακτηρίζεται ως κολλώδες συνεκτικό έδαφος, αλλά κυρίως αποτελεί πέτρωμα. Ως πέτρωμα, οι άργιλοι αποτελούνται από ένα αριθμό διαφορετικών ορυκτών. Τα κύρια ορυκτά των αργίλων είναι:

α) Ομάδα καολινίτη

Η ομάδα του καολινίτη περιλαμβάνει τα ορυκτά νακρίτη, δικίτη, καολινίτη, και αλλοϋσίτη.

β) Ομάδα μοντμοριλλονίτη

Τα σπουδαιότερα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη είναι, μοντμοριλλονίτης νοτρονίτης, βεϋδελίτης, εκτορίτης και σαπωνίτης.

γ) Ομάδα μαρμαρυγιών

Τα συνηθέστερα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών είναι, μοσχοβίτης, παραγονίτης, φλογοπίτης, βιοτίτης και γλαυκονίτης.

δ) Ομάδα ιλλιτών

Οι ιλλίτες είναι κοκκώδη υλικά που συναντώνται κυρίως σε ιζηματογενείς αργίλους και σχετίζονται με τον μοντμοριλλονίτη και τον καολινίτη.

ε) Ομάδα χλωριτών

Οι χλωρίτες είναι μία ομάδα που περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό ορυκτών σε ένα ευρύ φάσμα διακύμανσης της χημικής σύστασης. Τυπικά παραδείγματα χλωριτών είναι το κλινόχλωρο, ο χαμοσίτης και ο σουδοϊτης (Worrall W.E., 1986).

3.1.2. Τεχνολογικές ιδιότητες των αργίλων

Οι τεχνολογικές ιδιότητες των αργίλων καθορίζονται κατά κύριο λόγο από την ορυκτολογική σύσταση και την κοκκομετρική κατανομή των ορυκτών.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό είναι ο τύπος των φυλλοπυριτικών ορυκτών της αργίλου. Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά επιδρούν στην πλαστικότητα και την ικανότητα συνοχής της αργιλικής μάζας λόγω του μεγέθους των κόκκων και των ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους. Για παράδειγμα:

- ο καολινίτης ανεβάζει την πυριμαχικότητα επειδή συνεισφέρει υψηλό ποσοστό σε A1₂O₃, χωρίς να περιέχει συστατικά που ευνοούν την ευκολία τήξης,
- ο ιλλίτης, οι μαρμαρυγίες, τα μοντμοριλλονιτικά ορυκτά όπως και οι χλωρίτες ευνοούν την πυροσυσσωμάτωση

Η αντοχή εν ξηρώ εξαρτάται εν μέρει από το μέγεθος των κόκκων και ταυτόχρονα σε πιο σημαντικό βαθμό, από τα μοντμοριλλονιτικά ορυκτά.

Η ικανότητα υαλοποίησης (vitrification) επηρεάζεται από τους ιλλίτες, τους αστρίους και τα λεπτόκοκκα ανθρακικά. Οι άστριοι και τα ορυκτά του σιδήρου ευνοούν την υαλοποίηση περισσότερο όταν περιέχονται στην άργιλο σε μικρές ποσότητες. Χονδρόκοκκα ανθρακικά προκαλούν σπάσιμο του κεραμικού κατά το ψήσιμο (lime splits). Ο σιδηροπυρίτης και ο μαρκασίτης, που μπορεί να βρίσκονται ως δευτερεύοντα ορυκτά στις αργίλους, σχηματίζουν κατά το ψήσιμο οξείδια και στην συνέχεια αντιδρώντας με άλλα αργιλικά ορυκτά, σε θερμοκρασίες άνω των 1100°C λεπτόρευστο τήγμα, το οποίο ρέει έξω από την κεραμική μάζα αφήνοντας κενά.

Η επιδεκτικότητα της πλαστικής μάζας στο πλάσιμο (εργασιμότητα) εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά και το ρΗ το οποίο σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την περιεκτικότητα σε SO₃.

Τα ορυκτά του σιδήρου, του τιτανίου και το οξείδιο του ασβεστίου καθορίζουν το χρώμα της ψημένης μάζας. Η γύψος, όταν υπάρχει σε μεγάλους κόκκους, ανεβάζει την περιεκτικότητα σε SO₃ και προκαλεί αποφλοιώσεις. Ο χαλαζίας διευρύνει την δομή ενός σώματος και διευκολύνει με αυτό τον τρόπο τις διαδικασίες του στεγνώματος, ενώ από την άλλη πλευρά μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες κατά τη διαδικασία του ψησίματος, λόγω της μετατροπής του από την μία φάση στην άλλη.

Οι χημικές αντιδράσεις κατά την διάρκεια του ψησίματος της αργιλικής μάζας είναι εν μέρει αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, ενώ μερικώς επιδρά και τετηγμένη φάση, δεδομένου ότι η τελευταία εμφανίζεται πάνω από τους περίπου 900° C.

Η φάση που κυριαρχεί στα ψημένα προϊόντα των συνήθων αργίλων είναι ο μουλλίτης, παράλληλα με την υαλώδη φάση που σχηματίζεται σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Αισθητή είναι επίσης η παρουσία του χριστοβαλίτη, του αιματίτη και του κορδιερίτη.

Ο σχηματισμός του χριστοβαλίτη, ανταγωνίζεται την αφομοίωση του χαλαζία στην τετηγμένη φάση. Η παρουσία καταλοίπων χαλαζία ή νεοσχηματισθέντος χριστοβαλίτη προκαλεί μερικά προβλήματα στην φρύξη μετά το ψήσιμο, λόγω μετασχηματισμού φάσεως (Κωστάκης Γ., 2003).

29

3.1.2.1. Συμπεριφορά κατά τη ξήρανση

Η ξήρανση μιας αργίλου έχει σημαντική τεχνολογική σημασία στην παραγωγή των κεραμικών. Όταν η πλαστική άργιλος ξηραίνεται προκαλείται συρρίκνωση ενώ αν η ξήρανση είναι ραγδαία τότε δημιουργούνται ρωγμές στο προϊόν. Κατά την ξήρανση η διαδικασία εξάτμισης του νερού γίνεται με την μετακίνηση του νερού που βρίσκεται μέσα στη μάζα προς την επιφάνεια της μάζας.

Άργιλοι με αυξημένα ποσοστά σε ορυκτά της ομάδας των μοντμοριλλονιτών παρουσιάζουν κάποια προβλήματα κατά τη ξήρανση. Σύμφωνα με όσα έχουμε αναφέρει, όσο πιο λεπτόκοκκα είναι τα σωματίδια της αργίλου τόσο αυξάνεται η πλαστικότητα και η αντοχή εν ξηρώ. Είναι λοιπόν φανερό ότι το μέγιστο της πλαστικότητας και η βέλτιστη συμπεριφορά ξήρανσης δεν μπορούν να επιτευχθούν ταυτοχρόνως. Για τον λόγο αυτό οι τεχνικές διεργασίες της παραγωγής απαιτούν συμβιβασμό μεταξύ των ανταγωνιστικών τάσεων των δύο αυτών ιδιοτήτων που συναντώνται σε μία αργιλική μάζα.

3.1.2.2. Συμπεριφορά κατά την έψηση

Οι απαιτήσεις ως προς την συμπεριφορά της αργιλικής μάζας κατά το ψήσιμό της εξαρτάται από τον τύπο του κεραμικού το οποίο θέλουμε να παράγουμε. Πυρίμαχα είδη δεν πρέπει να μαλακώνουν σε θερμοκρασίες κάτω των 1500°C, πράγμα που συνεπάγεται αρκετά υψηλή θερμοκρασία έψησης. Άλλα προϊόντα όπως τα τούβλα, τα κεραμίδια και οι λιθοκέραμοι (stoneware) χρειάζεται να υποστούν πυροσυσσωμάτωση (sintering) σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες προκειμένου να αποκτήσουν την πυκνότητα που απαιτείται σε ορισμένες περιπτώσεις.

Οι πόροι που έχει αρχικά η μάζα πληρούνται μερικώς ή ολικώς με υλικό μέσω διεργασιών διάχυσης. Η πυροσυσσωμάτωση έχει ως αποτέλεσμα την σταθεροποίηση της μάζας και μπορεί να συνοδεύεται από συρρίκνωση ή αλλαγή της πυκνότητας εξαρτάται από το παραμένον πορώδες της μάζας. Το ανοικτό πορώδες (open porosity), το οποίο είναι και ο σημαντικότερος παράγοντας σε σχέση με τα παραπάνω, μπορούμε να το υπολογίσουμε προσδιορίζοντας την υδατοαπορροφητικότητα (water absorption). Ο τρόπος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας είναι απλός και είναι δυνατόν να γίνει σύμφωνα με τις προδιαγραφές της DIN 51056.

Επιπλέον μια άλλη ιδιότητα που χαρακτηρίζει τις αργίλους κατά την έψηση είναι το χρώμα. Το χρώμα το ψημένης μάζας είναι αποτέλεσμα της παρουσίας οξειδίων βαρέων μετάλλων (οξείδια σιδήρου ή τιτανίου) και εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία ψησίματος και την ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του κλιβάνου (συνθήκες οξείδωσης ή αναγωγής). Διαφοροποιήσεις του χρώματος εμφανίζονται κατά την διάρκεια του σχηματισμού μίας τετηγμένης φάσης στην μάζα του κεραμικού κυμαίνονται από καστανό (λόγω του λειμωνίτη) μέχρι σκούρο καστανό (λόγω των οξειδίων του μαγγανίου) ή ακόμη και μαύρο (CEC-Federation Europeenne de Fabricants de Curreanx Ceramiques).

3.1.2.3. Πλαστικότητα και αντοχή εν ξηρώ

Με τον όρο πλαστικότητα εννοούμε την ιδιότητα των αργίλων να μετασχηματίζονται, όταν τους προσθέσουμε κατάλληλη ποσότητα νερού, σε μάζα πλαστική, ικανή να παίρνει και να διατηρεί το σχήμα που της δίνουμε χωρίς να χάνει τη συνοχή της. Η πλαστικότητα εξαρτάται κυρίως από δύο ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών. Την λεπτότητα των κόκκων και το φυλλώδες σχήμα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Έτσι η βέλτιστη πλαστικότητα για την παραγωγική διαδικασία προκύπτει από συγκεκριμένο ποσοστό νερού.

Υψηλότερη πλαστικότητα έχουν οι μοντμοριλλονιτικές άργιλοι και ακολουθούν οι καολινιτικές, βεϊδελιτικές και ιλλιτικές άργιλοι. Βελτίωση της πλαστικότητας μπορούμε επίσης να πετύχουμε τεχνητά με ωρίμανση της αργίλου στον αέρα, με άλεση και με ανταλλαγή ιόντων Ca²⁺ και Mg²⁺ από Na⁺ και K⁺.

Το στέγνωμα της πλαστικής μάζας προκαλεί την απαλλαγή από τα λεπτά στρώματα του νερού που παρεμβάλλονται μεταξύ των σωματιδίων και την ενίσχυση της συνοχής μεταξύ των σωματιδίων της αργίλου με αποτέλεσμα να γίνεται αρκετά συμπαγής, ώστε να διατηρεί το σχήμα που της δώσαμε πριν στεγνώσει. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται αντοχή εν ξηρώ (green strength) και είναι δυνατόν να προσδιοριστεί σύμφωνα με την Γερμανική προδιαγραφή DIN 51030. Για την συνοχή μεταξύ των σωματιδίων παίζει επίσης σημαντικό ρόλο ή ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ορυκτών της αργίλου. Διογκούμενα ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης και οργανική ουσία λεπτομερώς διαμερισμένη στην πλαστική μάζα βελτιώνουν την παραπάνω ιδιότητα. Σε ορισμένες αργίλους, κυρίως περιέχουσες μοντμοριλλονίτη σε μεγάλο ποσοστό, παρατηρείται επίσης το φαινόμενο της θιξοτροπίας (**Κωστάκης Γ.,2003**).

3.1.3. Ταξινόμηση Αργίλων

Η ταξινόμηση των αργίλων είναι δυνατόν να γίνει με διάφορους τρόπους λόγω της μεγάλης ποικιλίας τους, όσον αφορά στη χημική σύσταση αφενός και στις τεχνολογικές ιδιότητες αφετέρου.

Από τα διάφορα σχήματα ταξινόμησης και ονομασίας των αργιλικών ιζημάτων το απλούστερο και επικρατέστερο στις βιομηχανίες επεξεργασίας των ορυκτών πρώτων υλών είναι το σύστημα ταξινόμησης κατά SHEPHARD, το οποίο σε πολλές περιπτώσεις αρκεί για την περιγραφή των αργίλων από άποψη κοκκομετρίας.

Σύμφωνα με τις Γερμανικές προδιαγραφές (DIN 66100) π.χ. η άργιλος και η ιλύς είναι το κοκκομετρικό κλάσμα του ιζηματογενούς πετρώματος που έχει μέγεθος κόκκων < 0.045 mm.

Στο Αμερικάνικο σύστημα ταξινόμησης εξάλλου ορίζεται ως ιλύς (silt) το κλάσμα κόκκων διαμέτρου 2-50 μm και ως άργιλος το κλάσμα κόκκων < 2μm. Συνήθως όμως με τον όρο άργιλος εννοούμε στην πράξη τα γεώδη υλικά, που ως προϊόντα της αποσάθρωσης (ή καμιά φορά και της υδροθερμικής αλλοίωσης) έχουν αποτεθεί και σχηματίσει συγκεντρώσεις αποτελούμενες συνήθως από πολύ λεπτόκοκκο υλικό φυλλοπυριτικών και διαφόρων άλλων ορυκτών και κολλοειδών καθώς και, συχνά, οργανικά κατάλοιπα. Το μέγεθος των κόκκων είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος μικρότερο των 20μm με υψηλό ποσοστό κόκκων μικρότερων των 2μm (**Κωστάκης Γ., 2003**). Στη βιβλιογραφία συναντώνται διαφορετικές ταξινομήσεις. Μια από αυτές είναι π.χ. η παρακάτω (**Lefont, S. J., 1983**):

1) Μπεντονίτης και γαίες για πληρωτικά.

- 2) Καολίνης, Ball clay, αλλουσίτης και πυρίμαχες άργιλοι.
- 3) Ανάμεικτες άργιλοι και αργιλικοί σχιστόλιθοι..

και η ταξινόμηση των καολινιτικών αργίλων (Kuzvart, H., 1984)

1) Αργίλους για πήλινα είδη και λευκά κεραμικά.

- 2) Πυρίμαχες αργίλους και αργιλικά συμπαγή πετρώματα.
- 3) Πλαστικές συνδετικές αργίλους και αργίλους σαμώτ (Schamotte).
- 4) Αργίλους για είδη γκρε και πλακίδια.

Η ταξινόμηση που τυγχάνει ευρύτερης αποδοχής είναι αυτή που βασίζεται στη χρήση των αργίλων. Οι κύριες εφαρμογές των αργίλων είναι οι ακόλουθες:

- Άργιλοι "αδρών" κεραμικών (ordinary ceramics): είναι οι πλίνθοι των διαφόρων ειδών, τα κεραμίδια, τα πλακάκια δαπέδων και τοίχων κ.ά. Η θερμοκρασία έψησης των κεραμικών αυτών κυμαίνεται γύρω στους 1000° C.
- Άργιλοι για λευκά κεραμικά και για λιθοκεράμους: (20-44%), υψηλά ποσοστά χαλαζία και καολινίτη και λίγο ή πολύ ιλλιτικών ορυκτών. Συμπαγής σκληρή μάζα στους 1200 °C.
- Πυρίμαχες άργιλοι: χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σαμώτ, ως συνδετική άργιλος στην βιομηχανία πυριμάχων υλικών, πορσελάνη (π.χ. μονωτές ηλεκτρισμού). Η κυριότερη ιδιότητα είναι η πυριμαχικότητα. Υψηλά ποσοστά καολινιτικών ορυκτών ενώ οι κόκκοι του χαλαζία σταθεροποιούν το σώμα του κεραμικού και συμβάλλουν στην ανύψωση της θερμοκρασίας μαλακώματος της μάζας. Το πορώδες της ψημένης μάζας ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση και το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται μεταξύ 0 και 25%.
- Καολίνης για κεραμικά: οι καολίνες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πορσελάνης υψηλής ποιότητας ή λευκών κεραμικών. Οι καολίνες αυτοί αποτελούνται από πολύ υψηλό ποσοστό καολινίτη, μερικές φορές αλλοϋσίτη και μικρό ποσοστό ιλλίτη, ιλλίτη-μοντμοριλλονίτη μεικτών δομών, χαλαζία και άστριοι (Κωστάκης Γ.,2003).

3.2. Άργιλοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

3.2.1. Άργιλος R2

Έγινε δειγματοληψία αργλοχωμάτων από διάφορα σημεία των εκσκαφών (Εικ.3.1) της περιοχής Μετόχι Προκόπη του νομού Ρεθύμνου. Από πέντε οπτικά διακριτούς

τύπους αργιλοχώματος, λαμβάνοντας ίσες ποσότητες από το κάθε ένα παρασκευάστηκε ένα ομογενοποιημένο δείγμα με Κωδ.αρ. R2.



Εικόνα 3.1: Εκσκαφή περιοχής «Μετόχι Προκόπη».

3.2.2. Άργιλος M3

Η τοποθεσία του κοιτάσματος από όπου πάρθηκε η άργιλος με κωδική ονομασία M3 βρίσκεται περίπου 25 χιλιόμετρα δυτικά της πόλης των Χανίων και 600 μέτρα ανατολικά του χωριού Σπηλιά. Σε αυτό το μέρος εντοπίστηκαν κυρίως μάργες ή /και αργιλικές μάργες, στις οποίες παρουσιάζονται ενδιάμεσα στρώματα αργίλου χρώματος πράσινου, καφέ ή τεφρο-κίτρινου, διαφορετικού εύρους και πάχους. Αυτό το κοίτασμα ανήκει στα θαλάσσια απολιθώματα του πλειώκενου, το οποίο είναι ευρύτερα διαδεδομένο στην Κρήτη.

Το δείγμα της αργίλου πάρθηκε από μια στρώση, στις δοκιμές που έγιναν με αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ, αποδείχθηκε από πολύ φτωχό έως και αρκετά καθαρό σε CaCO₃ σε κάποια σημεία του κοιτάσματος.

4. KEPAMIKA

Τα κεραμικά από την αρχαιότητα είχαν σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη ζωή. Είτε ως δομικά υλικά, είτε ως είδη οικιακής χρήσης η καλλιτεχνίας ήταν ευρύτατα διαδεδομένα. Σήμερα μαζί με τα μέταλλα, τα πολυμερή, τα δομικά και τα καύσιμα αποτελούν τις κύριες κατηγορίες υλικών για την εξυπηρέτηση των αναγκών της σύγχρονης κοινωνίας.

Ως έννοια τα κεραμικά χαρακτηρίζουν μια ευρύτερη κατηγορία στερεών ανόργανων μη μεταλλικών υλικών που αποκτούν δομική διασύνδεση κατά την παραγωγή τους, με την επενέργεια θερμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες T>800°C, που έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των φυσικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων που ενδιαφέρουν για τη χρησιμοποίηση τους.

Αν και η πρώτη ύλη δεν άλλαξε για το μεγαλύτερο μέρος των κεραμικών προϊόντων με το πέρασμα του χρόνου, εντούτοις πολλά άλλαξαν στον τρόπο παραγωγής τους. Η βιομηχανική επανάσταση παράλληλα με την επιστημονική έρευνα έφερε τα σημερινά αποτελέσματα, με μια πληθώρα υψηλής ποιότητας κεραμικών ειδών με διάφορες ιδιότητες και χρήσεις. Μερικά σημαντικά βήματα της βιομηχανίας κατά την προσαρμογή της στην επιστημονική έρευνα από το 1960 είναι (W.E. Brownell, 1976):

- Βελτίωση της ξήρανσης και έψησης διαμέσου οργανωμένου ελέγχου της παραγωγής και κατάλληλο σχεδιασμό εξοπλισμού.
- Αυτόματη μεταφορά των προϊόντων από το στάδιο μορφοποίησης στους κλιβάνους έψησης.
- 3. Συσκευασία των προϊόντων για τη μεταφορά τους.
- Βελτιωμένος έλεγχος των πρώτων υλών και προσαρμογή τους στις απαιτήσεις των παραγόμενων προϊόντων.

Μια συνήθης κατάταξη των κεραμικών που πραγματοποιείται με βάση τη διαχρονική τους εξέλιξη είναι η παρακάτω.

- Παραδοσιακά κεραμικά.
- Πυρίμαχα.
- Κεραμικά προηγμένης τεχνολογίας.

Η βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών παράγει τούβλα διάτρητα, συμπαγή, εμφανή, κεραμίδια διαφόρων σχημάτων, αποχρώσεων και με υάλωση, πλακάκια δαπέδου όπως terracotta, και σε μικρότερο βαθμό πλέον, σωλήνες αποχετεύσεων και αρχιτεκτονικά κεραμικά. Αν και ως υλικά, τα κεραμικά έχουν ηλικία της τάξης των 4500-5000 ετών, εξακολουθούν να συνιστούν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής κεραμικών. Το δεδομένο του μεγάλου όγκου παραγωγής καθιστά τη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών μαζί με τη βιομηχανία τσιμέντου, τους δύο κύριους βιομηχανικούς κλάδους με υψηλή δυνατότητα απορρόφησης των παραπροϊόντων.

4.1. Παραδοσιακά κεραμικά και πρώτες ύλες αυτών

Τα παραδοσιακά κεραμικά αποτελούν το παλαιότερο τμήμα της σημερινής κεραμικής βιομηχανίας και περιλαμβάνουν τα προϊόντα της αγγειοπλαστικής, της κεραμουργίας (δομικά κεραμικά), τα είδη οικιακής χρήσης, τα είδη υγιεινής, σωλήνες αποχέτευσης κ.λ.π.. Η βιομηχανική παραγωγή των παραδοσιακών κεραμικών βασίζεται σε ένα σχετικά μικρό αριθμό πρώτων υλών και των μιγμάτων τους, που αποτελούνται από ορυκτά όπως π.χ. αργιλοπυριτικά ορυκτά, χαλαζίας, άστριοι, δολομίτης κ.α.. Ο χαλαζίας και τα αργιλοπυριτικά ορυκτά είναι τα κυριότερα ορυκτά των πρώτων υλών της πλειοψηφίας των προϊόντων αυτών, τα οποία για το λόγο αυτό αναφέρονται και ως αργιλοπυριτικά κεραμικά.

Παρά το σχετικά περιορισμένο αριθμό των πρώτων υλών η ποικιλία και οι αντίστοιχες ιδιότητες των προϊόντων που προκύπτουν καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα. Η τεράστια αυτή ποικιλία προέρχεται από τη διακύμανση του είδους, της καθαρότητας και της σχετικής αναλογίας των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κάθε κατηγορίας κεραμικών, σε συνδυασμό με τις μεθόδους και τις συνθήκες της περαιτέρω τεχνολογικής επεξεργασίας και της έψησής τους. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μια ποικιλία χρωματισμών, αποχρώσεων, καθώς και διαφορετικός βαθμός συμπύκνωσης με αντίστοιχα μεταβαλλόμενες μηχανικές ιδιότητες και πορώδες που κυμαίνεται από 15-30% (πήλινα αντικείμενα, κεραμίδια, τούβλα) έως σχεδόν 0% για τα υαλωμένα είδη όπως π.χ. η πορσελάνη. Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχει ένας ενιαίος και μοναδικός τρόπος ταξινόμησης τους (Παναγιωτάκης Π., 1997).

Τα πορώδη κεραμικά διακρίνονται σε τερρακότες και φαγεντιανά ενώ τα μη πορώδη σε γκρέ και πορσελάνες.

Τερρακότες είναι τα κεραμικά με πορώδη μάζα που δεν καλύπτονται από υάλωμα. Διαιρούνται σε απλές τερρακότες (τούβλα, κεραμίδια) και πυρίμαχα είδη. Την πρώτη ύλη γι'αυτά αποτελούν συνήθως αργιλικές αλουβιακές αποθέσεις. Η ορυκτολογική και η χημική τους σύσταση παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Συνήθως αποτελούνται από ένα μίγμα αργιλικών ορυκτών, χαλαζία, αστρίων, ανθρακικού ασβεστίου, οξειδίων του σιδήρου κ.α..

Φαγεντιανά είναι τα πορώδη έγχρωμα κεραμικά που καλύπτονται με υάλωμα. Εδώ ανήκουν τα προϊόντα τύπου μαγιόλικα και κοττοφόρτε, τα οποία διαφέρουν κυρίως ως προς την πρώτη ύλη, τη θερμοκρασία ψησίματος και την υδατοαπορροφητικότητα. Συνήθως κατασκευάζονται από λεπτόκοκκες ασβεστούχες αργίλους. Από ορυκτολογικής άποψης αποτελούνται συνήθως από ιλλίτη και χλωρίτη, λίγο μοντμοριλονίτη, ασβεστίτη, χαλαζία και μικρές ποσότητες αστρίων. Η θερμοκρασία ψησίματός τους είναι 920 - 980°C, το πορώδες κυμαίνεται από 16-22% και η αντοχή σε κάμψη από 60 έως και 145kg/cm². Τα κοττοφόρτε διαφέρουν από τα φαγεντιανά ως προς την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε χαλαζία (ψηλότερη) και CaCO₃ (μικρότερη). Παρουσιάζουν πορώδες 12-19% αντοχή σε κάμψη 70-190kg/cm² και ψήνονται μεταξύ 980 και 1080°C.

Γκρέ (Λιθοκέραμοι). Το όνομα αυτό δίνεται σ' ένα ευρύ φάσμα προϊόντων των οποίων τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά ποικίλουν. Αυτό που δικαιολογεί την κατάταξή τους σε μία ενότητα είναι η παρουσία κατά τη διάρκεια του ψησίματος μιας υαλώδους φάσης με ψηλό ιξώδες, που επιφέρει μια αργή και σταδιακή υαλοποίηση. Χαρακτηριστικό των προϊόντων αυτών είναι η θερμοκρασία έψησης (950-1280°C), οι μικρές τιμές υδατοαπορροφητικοτητας) (WA<4%) και συνεπώς πορώδους, και η μεγάλη αντοχή σε κάμψη. Βρίσκουν εφαρμογή ως είδη αγγειοπλαστικής, είδη οικιακής χρήσης, είδη υγιεινής, σε πατώματα κ.α.. Οι άργιλοι που θα χρησιμοποιηθούν για γκρε πρέπει να περιέχουν κυρίως ιλλίτη, καολινίτη. μοντμοριλονίτη και χλωρίτη σε ποσοστό 90% και χαλαζία. Δευτερεύοντα ορυκτά μπορεί να είναι οι άστριοι και οι μαρμαρυγίες. Επιβλαβή θεωρούνται το ανθρακικό ασβέστιο και ο δολομίτης ενώ θα

πρέπει η περιεκτικότητα CaO+MgO <3%. Τα γκρε έχουν αντοχή σε κάμψη 250-450kg/cm².

Πορσελάνες. Αποτελούν κατηγορία των μη πορωδών κεραμικών. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιείται μίγμα από καθαρό καολίνη και χαλαζιακή άμμο με αστρίους υψηλής καθαρότητας. Έχουν αξιόλογη μηχανική αντοχή και αντοχή σε μεταβολές θερμοκρασίας, είναι πυρίμαχες και οξύμαχες. Χαρακτηριστικά των πορσελανών είναι το άσπρο χρώμα τους, η θερμοκρασία έψησης (1100-1500°C) και το μεγάλο ποσοστό υαλώδους Φάσης. Χρησιμοποιούνται κυρίως για κατασκευή ειδών υγιεινής, ειδών οικιακής χρήσης, ως μονωτικά του ηλεκτρισμού, ως εργαστηριακά όργανα κ.α..

4.2. Η Ε.Ι. στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών

Η αξιοποίηση της Ε.Ι. για παραγωγή κεραμικών είναι ένα θέμα με το οποίο έχουν ασχοληθεί αρκετοί ερευνητές. Από τις πολλές διεργασίες που έχουν προταθεί για παραγωγή κεραμικών, η προσοχή εστιάζεται σε τριμερείς συνθέσεις τύπου πλαστικά υλικά (plastic), αδρανή (filler), συλλιπάσματα (flux). Αυτές οι συνθέσεις είναι αντίστοιχες με τα μίγματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών, για παραγωγή προϊόντων όπως τούβλα και κεραμίδια. Το δεδομένο του μεγάλου όγκου παραγωγής καθιστά τη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών μαζί με τη βιομηχανία τσιμέντου, τους δύο κύριους βιομηχανικούς κλάδους με υψηλή δυνατότητα απορρόφησης παραπροϊόντων.

Η Shiyanovskaya, 1977, αναφέρει την παραγωγή κεραμικών πλακιδίων από μίγμα με 50% αργιλικά ορυκτά, 20% νεφελίνη και 30% Ε.Ι., η οποία περιέχει Fe₂O₃ (μέρος αυτού ως Fe(OH)₃) 49,8 CaO + MgO 5,8 και Na₂O + K₂O 4.3%. Η έψηση έγινε στους 1050°C και τα κεραμικά εμφάνισαν απορρόφηση νερού <4%. Για όπτηση στους 1080°C η απορρόφηση νερού μπορεί να πέσει στο <0,5%. Το χρώμα των πλακιδίων είναι σκούρο κόκκινο για 15-30% ΕΙ. Τα καλύτερα πλακίδια με υάλωμα παρασκευάζονται από μίγμα με 60% αργίλους, 20% νεφελίνη ή περλίτη και 20% Ε.Ι. Στην εργασία των Knight, et al., 1986, εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες κεραμικών από Ε.Ι. από τη Τζαμάικα. Τα δείγματα μορφοποιήθηκαν από κονίες με

κοκκομετρία <75μm και ψήθηκαν στους 1000-1100°C. Μετά την όπτηση, η φαινόμενη πυκνότητα ήταν 40-48%, η δυσθραυστότητα 0,39-0,69MN/m^{-3/2}, η αντοχή σε κάμψη 17,23-27,09MN/m², η θλιπτική αντοχή 42,0-83,9Mn/m², και η σκληρότητα κατά Brinell 26,2-59,9kg/mm². Η σκληρότητα που επιτεύχθηκε είναι συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από άλλα εμπορικά πορώδη κεραμικά. Αν και το αίτιο δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο, εκτιμάται ότι η σχηματιζόμενη υαλώδη φάση η οποία βρίσκεται σε διασπορά στη μικροδομή είναι σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη των δεσμών και τη σκληρότητα.

Οι Sglavo, et al., 2000, παρασκεύασαν κεραμικά με Ε.Ι. με αξονική συμπίεση και χύτευση (slip casting). Ως μίγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικά αργιλούχα μίγματα: το πρώτο χρησιμοποιείται στην παραγωγή τούβλων με εξώθηση και το δεύτερο είναι σχεδόν καθαρός καολίνης και χρησιμοποιείται στην παραγωγή υψηλότερης ποιότητας κεραμικών (πχ πορσελάνες). Και στις δυο περιπτώσεις, η προσθήκη ΕΙ οδήγησε σε περισσότερο διεσπαρμένα (deflocculated) συστήματα καθώς και σε αύξηση του κρίσιμου επιπέδου υγρασίας (critical moisture content). Για το πρώτο αργιλούχο μίγμα παρασκευάστηκαν μίγματα μέγρι και 50% κβ Ε.Ι. και ψήθηκαν στους 850°C. Το ποσοστό Ε.Ι. δεν επηρέασε το πορώδες του δείγματος ενώ η μείωση της αντοχής αποδίδεται στην περιορισμένη δραστικότητα της Ε.Ι. σε αυτή τη θερμοκρασία. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με το δεύτερο αργιλούχο μίγμα και ποσοστά Ε.Ι. μέχρι και 20% κβ ψήθηκαν στους 950°C και 1050°C. Η προσθήκη της Ε.Ι. οδήγησε σε αύξηση της πυκνότητας και της αντοχής σε κάμψη το οποίο αποδίδεται στο σχηματισμό μεγαλύτερου ποσοστού υαλώδους φάσης για μεγαλύτερα ποσοστά προσθήκης Ε.Ι. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας υπέδειξαν άριστες προοπτικές για τη χρήση της Ε.Ι. ως Α΄ ύλη σε μίγματα με αργιλούχες Α΄ ύλες για την παραγωγή κεραμικών.

Ο Ποντίκης Ι, 2007 παρασκεύασε κεραμικά με ερυθρά ιλύ και άργιλο σε ποσοστό 30 Ε.Ι. και 70% άργιλο, ενώ παρασκεύασε επίσης κεραμικό μείγμα με ποσοστό 66,5% άργιλο, 28,5% Ε.Ι. και 5%κβ υαλόθραυσμα σόδας-ασβεστίας-πυριτίας. Η προσθήκη γυαλιού έγινε προκειμένου να ενισχυθεί η πυροσυσσωμάτωση.

Η μορφοποίηση των κεραμικών έγινε με αξονική συμπίεση και παρασκευάστηκαν δισκία και ορθογώνιες ράβδοι. Οι θερμοκρασίες που ψήθηκαν οι κεραμικές μάζες ήταν 900°C, 950°C και 1000°C και ο χρόνος παραμονής 4h.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πιλοτικές δοκιμές που έδειξαν ότι η συμπεριφορά των συνθέσεων με Ε.Ι. ήταν απόλυτα ικανοποιητική. Οι ιδιότητες τούβλων που

παρήχθησαν είχαν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των τούβλων της γραμμής παραγωγής της τουβλοποιίας στην οποία έγιναν οι πιλοτικές δοκιμές. Για παραγωγή κεραμιδιών, διαπιστώθηκε ότι εκτός από την αύξηση του πορώδους και μείωση της αντοχής σε κάμψη η προδιαγραφή της αντοχής σε κάμψη υπερκαλύπτεται.

4.3. Διαδικασία παραγωγής κεραμικών μαζών από διάφορες αναμίξεις

Η παραγωγική διαδικασία των παραδοσιακών δομικών κεραμικών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- προετοιμασία των πρώτων υλών (ξήρανση, λειοτρίβηση ανάμιξη κ.λπ.),
- μορφοποίηση,
- έψηση (πυροσυσσωμάτωση).

4.3.1. Ανάμιξη

Η ανάμιξη αποτελεί το πρώτο στάδιο κατά την παραγωγική διαδικασία της εξώθησης στο οποίο προστίθεται κεραμική σκόνη και νερό μέχρι να δημιουργηθεί πλαστική μάζα. Η διαδικασία ανάμιξης ολοκληρώνεται όταν δημιουργηθεί μάζα ικανή να μπορεί να μορφοποιηθεί στον εξωθητή. Στο τέλος της διαδικασίας εφαρμόζεται κενό ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που μπορεί να υπάρχουν στη μάζα.

4.3.2. Μορφοποίηση

Στο στάδιο της μορφοποίησης το μίγμα των Α΄ υλών, διαμορφώνεται σε σώμα με συγκεκριμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (διαστάσεις, καμπυλότητα, σχήμα, διάτρητο ή μη). Αναλόγως του προϊόντος ή του μίγματος των Α΄ υλών, υπάρχουν διάφοροι τρόποι μορφοποίησης.

Για τον καθορισμό των γεωμετρικών διαστάσεων λαμβάνεται υπόψη η συρρίκνωση ώστε το κεραμικό αντικείμενο μετά το ψήσιμο να έχει τις ζητούμενες διαστάσεις. Η μέθοδος που είναι πλέον κατάλληλη για την μορφοποίηση ενός συγκεκριμένου αντικειμένου και η αντίστοιχη επεξεργασία της μάζας εξαρτώνται από το γεωμετρικό σχήμα, διαστάσεις και πολυπλοκότητα του αντικειμένου, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τις εν γένει ιδιότητες της πρώτης ύλης, την απαιτούμενη ποιότητα και το ρυθμό παραγωγής (Terpstra R.A, 1995):

Οι κλασικές μέθοδοι μορφοποίησης επιτυγχάνονται με:

- Συμπίεση.
- Πλαστική παραμόρφωση (εξώθηση).
- Χύτευση εν αιωρήση (slip casting).

Μια άλλη μέθοδος μορφοποίησης είναι η μορφοποίηση με συμπίεση. Η μορφοποίηση με συμπίεση γίνεται επιβάλλοντας πίεση μέσω ενός εμβόλου στην ξηρή ή ημίξηρη σκόνη μέσα σε ένα σκληρό μεταλλικό καλούπι. Η σκόνη συμπιέζεται στο επιθυμητό σχήμα που δίνεται από το καλούπι. Η παρουσία υγρασίας ενισχύει την προσκόλληση των κόκκων και βελτιώνει την αντοχή του μορφοποιημένου σώματος. Το πλεονέκτημα ωστόσο είναι να διατηρηθεί το επίπεδο της υγρασίας όσο πιο χαμηλά γίνεται ώστε να μειωθεί η συρρίκνωση στο ελάχιστο.

Τα προβλήματα που σχετίζονται με την συμπίεση των κεραμικών μαζών είναι το μέγεθος των κόκκων και η κατανομή της πίεσης. Τα μέρη των κεραμικών αναμίξεων είναι συμπιεσμένα μέχρι ενός ορίου πυκνότητας. Το πορώδες μειώνεται κατά τη διάρκεια της μεταγενέστερης διάχυσης που λαμβάνει χώρα κατά την έψηση. Αυξάνεται η πυκνότητα και μειώνεται το πορώδες της κεραμικής μάζας, το οποίο είναι το επιθυμητό αποτέλεσμα της μεθόδου (William D., Callister Jr, 2004).

4.3.3. Εξώθηση.

Μία άλλη διαδικασία μορφοποίησης είναι η εξώθηση. Βασίζεται κυρίως στις ρεολογικές ιδιότητες των αργίλων. Όταν τα ανόργανα συστατικά των αργίλων αναμιχθούν με νερό, αποκτούν πλαστικότητα (είναι πολύ εύπλαστα), και μπορούν να μορφοποιηθούν χωρίς να δημιουργούνται ρωγμές. Όμως έχουν χαμηλές μηχανικές αντοχές. Η πιο συνήθης υδροπλαστική τεχνική μορφοποίησης είναι η εξώθηση, κατά την οποία μια πλαστική μάζα ωθείται να περάσει μέσα από ένα στόμιο καλουπιού με την επιθυμητή γεωμετρία διατομής.



Εικόνα 4.1: Εξωθητής εμβόλιμης ροής.

Η εύπλαστη μάζα που δημιουργήθηκε κατά τη διαδικασία της ανάμιξης εισάγεται στον εξωθητή εμβόλιμης ροής (Εικ. 4.1). Η μάζα εξωθείται σε κυλινδρικά δοκίμια μέσω αντίστοιχης μήτρας. Αυτή η τεχνική εφαρμόζεται κυρίως για την κατασκευή τούβλων, σωλήνων, πλακιδίων και κεραμικών τεμαχίων (**W. D.Callister Jr, 2004**).

4.3.4. Ξήρανση

Σε κάθε διαδικασία που απαιτείται η προσθήκη νερού το επόμενο στάδιο είναι η ξήρανση, με την οποία αφαιρείται το νερό. Η διαδικασία αυτή πρέπει να εφαρμοστεί προσεκτικά. Καθώς το υγρό εξατμίζεται, οι κόκκοι πιέζονται πιο κοντά και υφίστανται συρρίκνωση. Στα πρώτα στάδια της ξήρανσης τα σωματίδια των κόκκων ουσιαστικά περιβάλλονται από λεπτό υμένιο νερού και χωρίζονται μεταξύ τους. Καθώς προχωρεί η διαδικασία της ξήρανσης και το νερό απομακρύνεται η απόσταση των σωματιδίων μικραίνει, γεγονός το οποίο γίνεται αντιληπτό ως συρρίκνωση.

Η ξήρανση στις εσωτερικές περιοχές του κεραμικού επιτυγχάνεται με τη διάχυση των μορίων του νερού προς την επιφάνεια όπου πραγματοποιείται η εξάτμιση. Άλλοι παράγοντες επίσης που επηρεάζουν την συρρίκνωση είναι το πάχος του υλικού. Σε

τεμάχια με μεγάλο πάχος ευνοείται περισσότερο η ανομοιόμορφη συρρίκνωση και η δημιουργία ατελειών, σε σύγκριση με τα λεπτά. (Kingery et all., 1975).

4.3.5. Έψηση

Μετά την ξήρανση κάθε κεραμική μάζα πυρώνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 με 1800°C. Η θερμοκρασία πύρωσης εξαρτάται από την σύσταση και τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού κομματιού. Κατά τη διαδικασία έψησης η πυκνότητα αυξάνεται περαιτέρω (με μια ακόλουθη μείωση του πορώδους) και η μηχανική αντοχή αυξάνεται. Τα θεμελιώδη όμως φαινόμενα που συνοδεύουν πάντα την έψηση είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλιών και η πυροσυσσωμάτωση (sintering) κατά την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των κόκκων της κεραμικής σκόνης και το σώμα αποκτά μηχανική αντοχή με ταυτόχρονη συρρίκνωση του όγκου λόγω εξάλειψης των πόρων.

Η πυροσυσσωμάτωση που είναι και το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα της έψησης ενός κεραμικού, αποτελεί ένα φαινόμενο που εξαρτάται τόσο από το χρόνο όσο και από τη θερμοκρασία της έψησης. Η έψηση μιας κεραμικής μάζας σε χαμηλότερα θερμοκρασιακά επίπεδα από αυτά της πυροσυσσωμάτωσης απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης του υλικού στην επίδραση της θερμότητας ώστε τελικά να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα σε όλη την πυκνότητα του υλικού (Kingery et all., 1975).

Η πυροσυσσωμάτωση εξαρτάται κυρίως από:

- Τη θερμοκρασία έψησης.
- Τη διάρκεια έψησης.
- Το ρυθμό ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας.
- Την ατμόσφαιρα.
- Την πυκνότητα πάκτωσης.
- Τη χημική σύσταση.
- Το μέγεθος των κόκκων.
- Την κατάσταση της δομής των κρυστάλλων.



Εικόνα 4.2: Αρχικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης με εξάτμιση-συμπύκνωση.

Κατά την έψηση συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα όπως ο μετασχηματισμός των φάσεων για παράδειγμα ο α-χαλαζίας γίνεται β-χαλαζίας. Άλλα φαινόμενα είναι ο σχηματισμός τήγματος, οι αντιδράσεις διάφορων φάσεων με άλλες ή με το τήγμα, ο σχηματισμός κρυστάλλων από το τήγμα. Η αύξηση της πυκνότητας και η ελάττωση ή η εξάλειψη των πόρων καθορίζονται από τις διεργασίες διάχυσης. Στις πυριτικές ενώσεις συμβάλλει σημαντικά η παρουσία τήγματος. Σε σώματα που αποτελούνται από αργίλους, αστρίους και χαλαζία το τήγμα αναμένεται να πρωτοεμφανιστεί σε θερμοκρασία 950° C, αυτό προκύπτει από το σύστημα $K_2O-Al_2O_3$ - SiO₂, στην πράξη όμως μπορεί να παρατηρηθεί κατά τους 920° C λόγω παρουσίας μικρών προσμίζεων όπως ο αλβίτης στον καλιούχο άστριο ή οξείδια αλκαλικών γαιών ή οξείδια του σιδήρου στα αργιλικά ορυκτά (Kingery et all., 1975).

5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε για τις ορυκτολογικές (με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ), χημικές (με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτινών –Χ και με τη μέθοδο ασβεστιμετρίας) και κοκκομετρικές αναλύσεις (με τη χρήση κοκκομετρικού αναλυτή Laser), ο προσδιορισμός του πορώδους, της πυκνότητας και υδατοαποροφητικότητας με την μέθοδο του Αρχιμήδη και τέλος η αντοχή των δοκιμίων σε κάμψη τριών σημείων.

5.1. Ορυκτολογικές αναλύσεις

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των Ι.Τ. πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) τύπου D8-Advance της BrukerAXS (Εικ. 5.1) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 5.1: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους.

Ο Bragg ερμήνευσε, κατά απλούστερο τρόπο, την περίθλαση των ακτίνων -Χ στους κρυστάλλους ως ανάκλαση των ακτίνων -Χ, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου.

Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d.

Εάν Ε₁, Ε₂, Ε₃, τα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, Α₁,Α₂, δύο ακτίνες – Χ μήκους κύματος λ, θ, η γωνία με την οποία προσπίπτουν οι ακτίνες (Εικόνα 5.2), και n, η τάξη της ανάκλασης συμφώνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει:

$n\lambda = 2d\eta\mu\theta$,

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων -Χ., η οποία τυγχάνει ευρείας εφαρμογής, καθίστανται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών -Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.



Εικόνα 5.2: Ανάκλαση ακτίνων -Χ στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι (Εικ. 5.3) η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο (σε κατακόρυφη θέση), ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του

μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα (Κωστάκης Γ., 1999).

Το παρασκεύασμα τοποθετείται στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων –Χ και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.



Εικόνα 5.3: Σχηματική παράσταση της διάταξης εστιασμού των ακτίνων –Χ.
1) λυχνία ακτίνων-Χ, 2) διαφράγματα, 3)παρασκεύασμα, 4) βάση απαριθμητή ακτίνων –Χ και 5) απαριθμητής ακτίνων –Χ.

Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και τη περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων –Χ της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων –Χ των προερχόμενων από την λυχνία ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση του Bragg. Όπως όλες οι μέθοδοι ανάλυσης, έτσι και η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ έχει κάποιους περιορισμούς κατά την εφαρμογή της (Whiston C., 1987). Για παράδειγμα, δεν είναι δυνατό να γίνει ταυτοποίηση υλικών στις περιπτώσεις όπου πρόκειται για άμορφα ή κρυσταλλικές φάσεις που βρίσκονται μέσα σε ένα μείγμα σε πολύ μικρή περιεκτικότητα.

Επίσης ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την ταυτοποίηση όταν πρόκειται για: πολυφασικά μείγματα, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των ανακλάσεων, φάσεις που παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό, ατέλειες δομής ή έχουν πολύ μικρές γωνίες ανάκλασης.

Τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ στα πλαίσια της παρούσας εργασίας λειοτριβήθηκαν έτσι ώστε να έχουν μέγεθος κόκκων <45μm τοποθετήθηκαν με τον ίδιο τρόπο και σε περίπου ίδιες ποσότητες σε δειγματοφορείς. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Cu, μονοχρωματιστή γραφίτη, τάση λυχνίας U=35KV και ένταση ρεύματος I=35mA. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων Ι.Τ. έγινε σε γωνίες μεταξύ 7-70° 2θ.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων προϋποθέτει τον προσδιορισμό όλων των κρυσταλλικών φάσεων που εμπεριέχονται στο δείγμα. Ο αριθμός των κρυσταλλικών φάσεων που εμπεριέχονται σε κάθε δείγμα ήταν πολύ μεγάλος. Έτσι η αλληλοεπικάλυψη μέρους των ανακλάσεων μιας κρυσταλλικής φάσης με ανακλάσεις άλλων φάσεων ήταν αναπόφευκτη. Αυτό σε συνδυασμό και με άλλους παράγοντες έθετε όρια τόσο στη ανιχνευσιμότητα των φάσεων όσο και στην ακρίβεια του ποσοτικού προσδιορισμού.

Για την πραγματοποίηση των ποσοτικών ορυκτολογικών αναλύσεων με εφαρμογή της μεθόδου Rietveld, προσετέθη σε κάθε παρασκεύασμα κόνεως ως εσωτερικό standard κορούνδιο σε ποσοστό περίπου 15% κατά βάρος, το οποίο αναμίχτηκε προσεκτικά με το προς ανάλυση δείγμα, έτσι ώστε να παραχθεί μια ομογενής σκόνη. Βασική αρχή της μεθόδου RIETVELD είναι ότι κάθε σημείο μέτρησης είναι μια ανεξάρτητη παρατήρηση. Με βάση αυτήν την αρχή το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης ανακλάσεων στην ίδια θέση γωνίας 2θ στο γωνιόγραμμα περιθλασιμετρίας λύνεται. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, για κάθε σημείο 2θ, υπολογίζεται μια ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο γωνιόγραμμα, με βάση ένα μοντέλο δομής, ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικό μετρημένο γωνιόγραμμα.

48

Η μετρούμενη ένταση μιας ανάκλασης ισούται με το άθροισμα των τμημάτων των εντάσεων όλων των αλληλεπικαλυπτόμενων ανακλάσεων συν την ένταση του υποβάθρου. Η συνιστώσα της έντασης σε ένα σημείο που προέρχεται από μια ανάκλαση, εξαρτάται από διαφόρους συντελεστές, τον παράγοντα δομής, το ποσοστό της φάσης της και την συνάρτηση μορφής της ανάκλασης, λαμβάνει υπόψη παραμέτρους του συστήματος του περιθλασιμέτρου, όπως είναι η γεωμετρία της πηγής και η απόκλιση των ακτίνων -Χ καθώς και η μη ευθυγράμμιση του περιθλασιμέτρου και ιδιαιτερότητες του εξεταζομένου δείγματος, όπως είναι γεωμετρικοί παράγοντες η επίπεδη επιφάνεια και η διαπερατότητα του δείγματος.

Για την περιγραφή των καμπυλών (αιχμών) των ανακλάσεων χρησιμοποιούνται διάφορες συναρτήσεις (Gauss (G), Lorentz (L), Pseudo-Voigt (pv), και Pearson VII), οι οποίες τροποποιούν τις καμπύλες.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων είναι το μέγεθος και ο προσανατολισμός των κόκκων στο παρασκεύασμα, το βήμα και ο χρόνος μέτρησης των γωνιών και εντάσεων.

Η εκλέπτυνση της δομής γίνεται με βάση το αρχικό μοντέλο (περιλαμβάνει τις θέσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα και το ποσοστό κάλυψής τους, τις σταθερές της κυψελίδας κ.ά.) και την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων με αποτέλεσμα το θεωρητικό μοντέλο της κρυσταλλικής δομής κάθε φάσεως του δείγματος να προσαρμόζεται στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου.

Ο υπολογισμός του ποσοστού κάθε κρυσταλλικής φάσης γίνεται από την σχέση:

$Wp = Sp (ZMV)_p / \Sigma^n_{i-1} Si(ZMn)i$

όπου Wp= Η περιεκτικότητα της φάσης ί στο δείγμα

Sp=Ένας συντελεστής (συντελεστής προσαρμογής)

Ζ = Ο αριθμός των μορίων ανά κυψελίδα

Μ= Το μοριακό βάρος

V= Ο όγκος της κυψελίδας

n = Ο αριθμός των κρυσταλλικών φάσεων

Εφόσον προσθέσουμε στο δείγμα ένα εσωτερικό πρότυπο μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό των άμορφων με τη μέθοδο Chung, από την σχέση:

% άμορφων ={ $[1-(W_i/Ri)]/(100-Ws)$ }10⁴,

49

όπου Ws = το βάρος του εσωτερικού προτύπου

Ri= το βάρος του εσωτερικού προτύπου υπολογισμένο με την μέθοδο RIETVELD (**De La Torre et al. 2001, Yang R. A. 2002**).

Τα πλεονεκτήματα της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο **RIETVELD** είναι τα ακόλουθα:

- Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση γίνεται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στον πραγματικό χημισμό, τις σταθερές πλέγματος, το εύρος των ανακλάσεων και των λοιπών σταθερών κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- Η αλληλεπικάλυψη ανακλάσεων των διαφόρων φάσεων δεν παίζει κανένα ρόλο, αφού επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου.
- Χρησιμοποιείται όλο το γωνιόγραμμα, άρα όλες οι ανακλάσεις και όχι μεμονωμένες όπως στην περίπτωση της κλασικής ανάλυσης.
- Προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπ' όψιν και επιλύονται.

Η εφαρμογή της μεθόδου RIETVELD προϋποθέτει, εκτός από τον μονοσήμαντο προσδιορισμό όλων των εμπεριεχομένων σε ένα δείγμα κρυσταλλικών φάσεων, επίσης την καλύτερη δυνατή εκτίμηση των μοριακών αναλογιών των συστατικών των μεικτών κρυστάλλων. Η παρουσία περισσότερων παραλλαγών μεικτών κρυστάλλων, σε ένα δείγμα, αποτελεί μια επί πλέον πηγή σφαλμάτων. Επίσης, τόσο οι διακυμάνσεις των κοκκομετρικών μεγεθών, όσο και του προσανατολισμού των κόκκων των κρυσταλλικών φάσεων αποτελούν περαιτέρω παράγοντες που επηρεάζουν αρνητικά την ακρίβεια των ποσοτικών ορυκτολογικών αναλύσεων.

5.2. Χημικές αναλύσεις

5.2.1. Χημική ανάλυση με XRF

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτινών -Χ φθορισμού (XRF), χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο S2 Ranger (Εικ.5.4) του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 5.4: Φασματοσκόπιο ακτίνων -Χ φθορισμού του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.5 το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων – Χ φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

- Τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X (Εικ. 5.5, X RAY TUBE)
- Τον δειγματοφορέα (Εικ. 5.5, Α)
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή (Εικ. 5.5, B, D)
- Τον αναλυτή κρύσταλλο(Εικ. 5.5, C)
- Τον ανιχνευτή (Εικ. 5.5, E)
- Το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής (δεν περιλαμβάνεται στην Εικ. 5.5)

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου XRF είναι η παρακάτω. Πρωτογενείς ακτίνες X₁ που εκπέμπονται από τη πηγή, προκαλούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X₂ από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X₁, εξαρτώνται δε από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα.

Η δέσμη των ακτινών X₂ φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη αυτή ακτινοβολία μετριέται από τον ανιχνευτή και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο καταγράφεται.



Εικόνα 5.5: Σχηματική παράσταση της διάταξης Φασματομέτρου. του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Από το μήκος κύματος των ακτίνων -Χ προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την ένταση τους η σύσταση (ποσοτική ανάλυση) (Whiston C., 1987).

Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Pd, με τάση λυχνίας U=30KV, και ένταση ρεύματος I=100μA. Οι συνθήκες μέτρησης των δειγμάτων ήταν ένταση I=250μA, και τάση μέτρησης 40KV για τα βαρέα στοιχεία (Fe, Mn, Ti, Ca, K) και 20KV για τα ελαφρά (P, Si, Al, Mg, Na).

Τα δείγματα της Ι.Τ. στα οποία προσδιορίστηκε η χημική σύσταση με τη παραπάνω μέθοδο λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία κάτω των 60 μm και στη συνέχεια πιέστηκαν εντός ειδικής μήτρας, με πίεση 150 atm.

5.2.2. Ασβεστιμετρία

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη (*CaCO*₃) με το ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin (Εικ.5.6) (βάσει τυποποίησης NORMAL 1998) είναι σταθμικός.

Στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του CO_2 που εκλύεται από την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος στο δείγμα σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Τα όργανα και αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση είναι:

- 1. Ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frühling.
- 2. ΗCl οξύ 1:3 (αραιωμένο με νερό).
- Πρότυπο δείγμα ασβεστολίθου (ή και πρότυπο δολομίτη στην περίπτωση που τα δείγματα προς ανάλυση περιέχουν και δολομίτη).

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Ποσότητα από το δείγμα 0,6-0,7 g (έως 1 g σε περιπτώσεις χαμηλών αναμενόμενων περιεκτικοτήτων σε ανθρακικό συστατικό) μεταφέρεται στην κωνική φιάλη του ασβεστίμετρου μαζί με δοκιμαστικό κυλινδρικό σωλήνα που περιέχει διάλυμα HCl 1:3.



Εικόνα 5.6: Ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin.

Οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης στηρίζονται στην επίδραση ενός αντιδραστηρίου σε γνωστή ποσότητα του δείγματος η οποία έχει σαν αποτέλεσμα είτε:

- Τον σχηματισμό μιας ουσίας
 που περιέχει το προς
 προσδιορισμό συστατικό ή
- Μιας ουσίας που είναι γνωστή η στοιχειομετρική της σχέση με το προσδιοριζόμενο συστατικό.

- Η φιάλη κλείνει με το πώμα του οργάνου και προτού ανακινηθεί κλείνει και η στρόφιγγα ώστε να παρεμποδιστεί η διαφυγή του εκλυόμενου αερίου στην ατμόσφαιρα. Η φιάλη ανακινείται μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αντίδραση του οξέος με το δείγμα.
- Το αέριο που εκλύεται εκτοπίζει τη στήλη του κόκκινου διαλύματος (ελαφρά οξινισμένο διάλυμα νερού με μερικές σταγόνες HCl και την προσθήκη δείκτη ερυθρού του μεθυλίου).
- Παράλληλα με τα άγνωστα δείγματα, μετράτε πρότυπο δείγμα ασβεστολίθου, στην προκειμένη περίπτωση περιεκτικότητας 99,01% σε CaCO₃ (43,56% CO₂) για να υπολογιστεί ένας συντελεστής διόρθωσης (για τη βαθμονόμηση του οργάνου) ενώ επίσης καταγράφονται η πίεση και η θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος για την αναγωγή του εκλυόμενου όγκου CO₂ σε Κ.Σ..
- Η τάση ατμών του νερού P_{H2O} απαιτείται προκειμένου να βρούμε την τάση P_{CO_2} για δεδομένη θερμοκρασία και δίνεται από πίνακα.
- Συνιστάται η μέτρηση παραπάνω του ενός προτύπου όταν πρόκειται να μετρηθούν πάνω από πέντε δείγματα.
- Από το ποσοστό επί τοις εκατό σε CO₂ που προσδιορίζεται μετά τις απαραίτητες διορθώσεις ως προς τα πρότυπα και τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος, υπολογίζεται στοιχειομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε CaCO₃.

Αρχικά υπολογίζεται το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος του CO₂ που εκλύεται από κάθε δείγμα για να αναχθεί στη συνέχεια, σε ποσοστό επί τοις εκατό σε ανθρακικό ασβέστιο στο δείγμα. Ο υπολογισμός γίνεται σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

• Μετατροπή του όγκου του CO_2 που μετράτε σε όγκο σε κανονικές συνθήκες.

$$V_{\text{K},\Sigma} = [(P - P_{H2O}) * (\acute{e} v \delta \epsilon \iota \xi \eta) * 273] / [(273 + \theta) * 760]$$

Η περιεκτικότητα Π% του προτύπου σε CO₂ είναι:

Π% = [ένδειξη] / [μάζα] * 0,196

óπου 0,196= M.B._{CO2} / 22400*100

• Μετατροπή του όγκου του CO_2 σε γραμμάρια CO_2

| Tα 22400 ml CO_2 σε Κ.Σ. | | \rightarrow | 44 | g CO_2 |
|--------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------------------|-------------------|
| Ta $V_{\mathrm{K},\Sigma}$ ml CO_2 | \rightarrow | $\frac{44*}{22^4}$ | $\frac{V_{\text{K.}\Sigma.}}{400}$ | g CO ₂ |

- Ο συντελεστής διόρθωσης είναι: ΣΔ= 43,56 / Π%
- Στην περίπτωση που υπεισέρχονται περισσότερα από 1 πρότυπα θα πρέπει να προσδιοριστεί η μέση τιμή των προτύπων και βάσει αυτής να γίνει διόρθωση των αντίστοιχων τιμών για τα άγνωστα δείγματα.
- Από τις διορθωμένες περιεκτικότητες του δείγματος σε CO₂ και τα αντίστοιχα μοριακά βάρη, υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε CaCO₃. Δεδομένου ότι 1 g CO₂ αντιστοιχούν 2,273 g CaCO₃, το ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστίτη(%) είναι: Ασβεστίτης (%)= VCO2*0,196* ΣΔ/ Μ

Κατά την διάρκεια της μέτρησης λαμβάνουμε υπ όψιν ότι:

- Η εφαρμογή της μεθόδου στην περίπτωση δειγμάτων που περιέχουν ενώσεις θείου το πιθανότερο είναι να δώσει εσφαλμένα αποτελέσματα λόγω της πιθανής έκλυσης SO₂ ταυτόχρονα με την έκλυση CO₂.
- Εάν τα δείγματα περιέχουν δολομίτη θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η αργή αντίδραση του δολομίτη με το HCl, επομένως θα πρέπει πιθανά να παραταθεί ο χρόνος ανακίνησης της φιάλης με το δείγμα ώστε να διασφαλιστεί η ολοκλήρωση της αντίδρασης.

5.3. Μέθοδος του πυκνομέτρου ή της ληκύθου

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας μικρών κρυσταλλικών κόκκων γίνεται επίσης, με τη μέθοδο του πυκνόμετρου. Το πυκνόμετρο είναι ένα μικρό φιαλίδιο, που έχει όγκο 2 έως 20 cm³ και ένα πώμα με τριχοειδή οπή (Εικ 5.7). Οι κόκκοι του κρυστάλλου μετά από ζύγισή τους στον αέρα τοποθετούνται σε ένα υγρό (συνήθως νερό ή ένα οργανικό υγρό). Η πυκνότητα προκύπτει από τη σχέση:

$$D = \frac{B_u}{B_u + B_x - B_y}$$

όπου B_u το βάρος του κρυστάλλου, B_x το βάρος του πυκνόμετρου, όταν είναι γεμάτο με το υγρό και B_y το βάρος του πυκνόμετρου όταν περιέχει τους κόκκους του κρυστάλλου και είναι συμπληρωμένο με το υγρό.



Εικόνα 5.7: Πυκνόμετρο ή λήκυθος.

Η μέθοδος αυτή, εφόσον η θερμοκρασία του υγρού και του δείγματος διατηρείται κατά τη ζύγιση σταθερή και εφόσον απομακρύνονται οι φυσαλίδες του αέρα που ευρίσκονται επί των κόκκων ή ανάμεσα σε αυτούς, επιτρέπει τον προσδιορισμό της πυκνότητας με μεγάλη ακρίβεια (**Κωστάκης Γ., 2005**).

5.4. Κοκκομετρικές αναλύσεις με κοκκομετρικό αναλυτή Laser

Ο προσδιορισμός τη κοκκομετρικής κατανομής των πρώτων υλών έγινε με κοκκομετρικό αναλυτή Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικ. 5.8).

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων Laser από την ευθεία πορεία τους, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος, τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής και αντίστροφα. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής αυτός είναι:

α) Οπτική μονάδα μέτρησης (optical measurement unit)

Η κύρια οπτική μονάδα μέτρησης περιλαμβάνει τα ακόλουθα μέρη:

- Πομπό (transmitter), που περιλαμβάνει τη μονάδα του Laser.
- Δέκτη (receiver), που περιλαμβάνει τη μονάδα του ανιχνευτή.
- Το κελί μέτρησης.
- Φακό (range lens). Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε αναλύει κόκκους με μέγεθος 0,5-880 μm.



Εικόνα 5.8: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

β) Μονάδα αιώρησης τον δείγματος (sample suspension unit)

Στην μονάδα αυτή διασπείρεται το προς εξέταση υλικό μέσα σε νερό ή αλκοόλη (για την αποφυγή στην Ι.Τ. της Πτολεμαΐδας δημιουργίας πορτλανδίτη από ελεύθερο CaO). Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει, επίσης, ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για την διασπορά των συνεκτικών υλικών και για την αποφυγή κροκίδωσης των κόκκων. Κατά την διαδικασία της μέτρησης το αιώρημα με τη βοήθεια μιας αντλίας, κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής (sample suspension unit).

δ) Λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern

5.5. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Η διαφορική θερμική ανάλυση έγινε με την συσκευή Diamond PYRIS DTA/TG της Perkin Elmer του Εργαστηρίου Κεραμικών & Υάλου (Εικ. 5.9). Η διαφορική θερμική ανάλυση περιλαμβάνει την θέρμανση ή την ψύξη του δείγματος και ενός ουδέτερου δείγματος αναφοράς υπό τις ίδιες συνθήκες, και την καταγραφή οποιασδήποτε διαφοράς θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του δείγματος αναφοράς. Αυτή η διαφορά θερμότητας στη συνέχεια σχεδιάζεται συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Αλλαγές στο δείγμα οι οποίες οδηγούν σε απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας, μπορούν να ανιχνευθούν σε σχέση με το ουδέτερο δείγμα αναφοράς.



Εικόνα 5.9: DTA/TG του εργαστηρίου Κεραμικών & Υάλου.

Διαφορά στη θερμότητα μπορεί να προκύψει και μεταξύ δύο ουδέτερων δειγμάτων όταν η απόκρισή τους σε εφαρμοζόμενη θερμική επεξεργασία δεν είναι ίδια. Η διαφορική θερμική ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και την μεταβολή των φάσεων που δεν οδηγούν σε αλλαγή της ενθαλπίας. Η βασική γραμμή (baseline) του διαγράμματος της διαφορικής θερμικής ανάλυσης επιδεικνύει σ' αυτήν την περίπτωση ασυνέχειες στις θερμοκρασίες διάδοσης και η κλίση της καμπύλης σε οποιοδήποτε σημείο εξαρτάται από τη σύσταση της μικροδομής στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Μία καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «αποτύπωμα» για λόγους ταυτοποίησης, όπως για παράδειγμα στη μελέτη των αργίλων όπου οι ομοιότητες στη δομή των διαφόρων μορφών τους καθιστά δύσκολη την ερμηνεία των μετρήσεων περίθλασης.

Η περιοχή κάτω από την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης μπορεί να οφείλεται στις αλλαγές της ενθαλπίας και δεν επηρεάζεται από την θερμοχωρητικότητα (heat capacity) του δείγματος.

Η διαφορική θερμική ανάλυση μπορεί να οριστεί επίσημα ως μία τεχνική καταγραφής της διαφοράς θερμότητας μεταξύ του εκάστοτε δείγματος και ενός υλικού αναφοράς συναρτήσει είτε του χρόνου είτε της θερμοκρασίας, καθώς τα δύο αυτά δείγματα υποβάλλονται σε ακριβώς ίδια θερμική επεξεργασία σε ένα περιβάλλον θερμαινόμενο ή ψυχόμενο με ελεγχόμενο ρυθμό.

Τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται ένα όργανο διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι τα ακόλουθα:

- Ζεύγος θερμοστοιχείων που περιλαμβάνουν και βάση στήριξης των δειγμάτων, δειγματοφορείς και ένα κεραμικό ή μεταλλικό πλαίσιο (block).
- 2. Φούρνος.
- 3. Συσκευή ελέγχου και προγραμματισμού της θερμοκρασίας.
- 4. Καταγραφικό σύστημα.

Τα τρία τελευταία μέρη διατίθενται σε διάφορες εμπορικές μορφές. Η βασική προδιαγραφή ενός φούρνου είναι ότι πρέπει να παρέχει μία σταθερή και επαρκώς ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή και πρέπει να αποκρίνεται γρήγορα σε εντολές που του δίνονται από την συσκευή ελέγχου της θερμοκρασίας. Μια συσκευή ελέγχου θερμοκρασίας είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθούν σταθεροί ρυθμοί θέρμανσης (ή ψύξης). Το καταγραφικό σύστημα πρέπει να έχει μικρή αδράνεια για να αναπαράγει με αξιοπιστία τις μεταβολές των πειραματικών ρυθμίσεων.

Το σύστημα στήριξης των δειγμάτων αποτελείται από δύο θερμοστοιχεία, ένα για το δείγμα και ένα για το δείγμα αναφοράς, που περιέχονται μέσα σε ένα μεταλλικό πλαίσιο (block), ώστε να διασφαλίζεται ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται σε μια μικρή χοάνη σχεδιασμένη με μια οδόντωση στη βάση για να εφαρμόζει καλύτερα στην αυλάκωση του θερμοστοιχείου. Η χοάνη μπορεί να είναι κατασκευασμένη από υλικά όπως Pyrex, πυριτία, νικέλιο ή πλατίνα, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη φύση των δοκιμών και της χρήσης του οργάνου. Τα θερμοστοιχεία δεν πρέπει να έρχονται σε άμεση επαφή με το δείγμα για να

αποφεύγεται τυχόν μόλυνσή του, παρόλο που αυτό μπορεί να επηρεάσει την ευαισθησία τους.

Τα μεταλλικά πλαίσια είναι λιγότερο επιρρεπή στις μετακινήσεις της βασικής γραμμής (base-line) συγκρινόμενα με κεραμικά πλαίσια τα οποία έχουν πορώδες. Από την άλλη πλευρά, η υψηλή τους θερμική αγωγιμότητα οδηγεί σε μικρότερες κορυφές (peaks) της διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Το σύστημα που περιστοιχίζει το δείγμα είναι απομονωμένο για αποφυγή πιθανής ηλεκτρικής παρεμβολής από τη συνδεσμολογία του φούρνου με μία γειωμένη κάψα, κατασκευασμένη συνήθως από κεραμικό υλικό με επικάλυψη πλατίνας. Η κάψα αυτή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση του δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ή σε κενό.



Εικόνα 5.10: Η συσκευή Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης.

Απαιτείται μεγάλη προσοχή στην επιλογή των πειραματικών παραμέτρων. Για παράδειγμα, χαρακτηριστικά του δείγματος, όπως η σύσταση, το μέγεθος και η αναλογία της επιφάνειάς του προς τον όγκο του, επηρεάζουν τις αντιδράσεις διάσπασης της κόνεος (decomposition reactions). Αντίθετα, για δείγματα σε συμπαγή μορφή, οι παραπάνω παράγοντες δεν επιδρούν στις αλλαγές των φάσεων. Συχνά, γίνονται πειραματικές μετρήσεις σε υλικά που είναι σε μορφή κόνεος και συνεπώς τα αποτελέσματα δεν είναι αντιπροσωπευτικά για δείγματα με συμπαγή μορφή, όπου οι μεταβολές μπορεί να ελέγχονται από την ανάπτυξη τάσεων. Η μετατροπή οποιασδήποτε κόνεος σε δείγμα συμπαγούς δομής, επηρεάζει σημαντικά τις

60

αντιδράσεις διάσπασης και επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις σε φαινομενικά ίδια δείγματα.

Η μορφή των κορυφών της διαφορικής θερμικής ανάλυσης εξαρτάται από το βάρος του δείγματος και από το ρυθμό ανόδου (ή μείωσης) της θερμοκρασίας. Η μείωση του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας επιφέρει περίπου ανάλογα αποτελέσματα με τη μείωση του βάρους του δείγματος. Και στις δύο περιπτώσεις το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση πιο έντονων κορυφών, με καλύτερη ανάλυση. Η επίδραση του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας στη μορφή και τη διάταξη των κορυφών που εμφανίζονται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καλύτερη μελέτη των αντιδράσεων διάσπασης.

Μία απλή καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης μπορεί να αποτελείται από γραμμικά μέρη, σχετικά μετατοπισμένα από την τετμημένη επειδή η θερμοχωρητικότητα και η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος που εξετάζεται και του δείγματος αναφοράς δεν είναι ίδιες. Επίσης, η καμπύλη αποτελείται και από κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας ως συνέπεια φυσικών ή χημικών μεταβολών του προς εξέταση δείγματος.

Η εμφάνιση μιας κορυφής στο διάγραμμα κατά κανόνα υποδεικνύει την θερμοκρασία έναρξης μιας μετατροπής αλλά μπορεί να υπάρχει χρονική υστέρηση αυτής της θερμοκρασίας που εξαρτάται από τη θέση των θερμοστοιχείων σε σχέση με το δείγμα και το δείγμα αναφοράς ή από τη θέση τους σε σχέση με το πλαίσιο του DTA. Το εμβαδόν μιας κορυφής (A), το οποίο σχετίζεται με τις μεταβολές της ενθαλπίας στη διάρκεια της μέτρησης, είναι η επιφάνεια που εμπεριέχεται μεταξύ της κορυφής και της οριζόντιας γραμμής. Όταν τα θερμοστοιχεία είναι σε θερμική αλλά όχι και φυσική επαφή με το δείγμα και το δείγμα αναφοράς, τότε έχει αποδειχθεί ότι το εμβαδόν Α δίνεται από τη σχέση:

$$A = \frac{mq}{gK}$$

Όπου m: η μάζα του δείγματος,

q: η μεταβολή της ενθαλπίας ανά μονάδα μάζας

g: μία μετρήσιμη μεταβλητή του σχήματος

Κ: η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος
Σε πορώδη και συμπαγή δείγματα το αέριο που γεμίζει του πόρους του δείγματος μπορεί να μεταβάλλει την θερμική αγωγιμότητα του περιβάλλοντος της διαφορικής θερμικής ανάλυσης και να οδηγήσει σε σφάλματα του εμβαδού των κορυφών.

Η συσκευή της διαφορικής θερμικής ανάλυσης βαθμονομείται για την ενθαλπία με την μέτρηση του εμβαδού των κορυφών πρότυπων δειγμάτων σε ορισμένο θερμοκρασιακό εύρος.

Η βαθμονόμηση πρέπει να γίνει βάσει τουλάχιστον δύο διαφορετικών δειγμάτων, με εφαρμογή ψύξης και θέρμανσής τους. Μπορούμε να μετρήσουμε και την θερμοχωρητικότητα C_p ενός δείγματος σε σταθερή πίεση χρησιμοποιώντας την διαφορική θερμική ανάλυση:

$$C_p = K' \frac{T_2 - T_1}{mH}$$

Όπου:

α) T_1 και T_2 είναι οι θερμοκρασίες που παράγονται όταν η συσκευή λειτουργεί χωρίς κανένα δείγμα (T_1) και η θερμοκρασία που αναπτύσσεται όταν τοποθετείται το προς εξέταση δείγμα (T_2),

β) Η είναι ο ρυθμός θέρμανσης και

γ) Κ΄ είναι μια σταθερά που προσδιορίζεται κατά την βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπο δείγμα.

5.6. Συμπίεση κόνεως στα τελικά δοκίμια

Για την κατασκευή των τελικών δοκιμίων η διαδικασία μορφοποίησης των κεραμικών έγινε με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης κόνεως σε υδραυλική πρέσα Η διαδικασία μορφοποίησης με συμπίεση γίνεται επιβάλλοντας πίεση μέσω ενός εμβόλου σε ξηρή σκόνη των πρώτων υλών μέσα σ' ένα σκληρό μεταλλικό καλούπι.

Το κομμάτι που σχηματίζεται παίρνει τη μορφή του καλουπιού και των μεταλλικών δίσκων (platens) μέσω των οποίων ασκείται η πίεση. Η μέθοδος αυτή περιορίζεται σε

σχήματα που είναι σχετικά απλά. Στην παρούσα εργασία τα σχήματα των δοκιμίων είναι δύο ειδών:

α) κυλινδρικά δισκία διαστάσεων: 40mm η διάμετρος και 10-11mm το ύψος,

β) ορθογώνια δοκίμια διαστάσεων 100x30x10mm.

5.7. Έψηση

Έπειτα από την τελική μορφοποίηση των δοκιμίων ακολούθησε η έψησή τους σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (Εικ. 5.11) σε οξειδωτικές συνθήκες, με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C.



Εικόνα. 5.11: Ηλεκτρικά θερμαινόμενος κλίβανος του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας του κλιβάνου ήταν σταθερός 3°C/min και ο ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας 10°C/λεπτό. Οι θερμοκρασίες στις οποίες ψήθηκαν οι κεραμικές μάζες ήταν οι ακόλουθες: 950, 1000, 1050, 1100, 1150 και 1200°C. Ο χρόνος έψησης ήταν αρχικά για 1h και για 4h και σε μερικά δοκίμια 8h στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, καθώς τα δοκίμια δεν παρουσίασαν καμία διαφοροποίηση τόσο στο χρώμα όσο και στις ορυκτολογικές αναλύσεις, και επιπλέον δεν υπήρξε μεγάλη μεταβολή στις μετρήσεις του πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας. Επιπλέον και για λόγους οικονομίας, αποφασίστηκε η έψηση των δοκιμίων να γίνεται για 1h και 4h.

5.8. Υδατοαπορροφητικότητα

Υδατοαπορροφητικότητα καλείται η επί τοις εκατό (%) ποσοστιαία αύξηση της μάζας ενός κεραμικού μετά την εμβάπτισή του στο νερό για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η δοκιμή έγινε σύμφωνα με το πρότυπο DIN 51056. Όταν ένα κεραμικό δοκίμιο βυθιστεί μέσα σε νερό δε γίνεται πλήρωση όλων των κενών του με νερό γιατί πολλά από αυτά είναι απομονωμένα αλλά και κάποια ποσότητα αέρα παραμένει εγκλωβισμένη από το νερό και δε διαφεύγει.

Χρησιμοποιούνται:

- φούρνος ξήρανσης ικανός να λειτουργεί στους 110 ±5°C,
- υδατόλουτρο,
- ζυγός με ακρίβεια 0,01g
- ξηραντήρας.

Το δείγμα, που αποτελείται από κάποιο αριθμό κομματιών του δοκιμίου, ξηραίνεται στο φούρνο στους $110 \pm 5^{\circ}$ C μέχρι σταθερού βάρους. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασίας περιβάλλοντος και κάθε δοκίμιο ζυγίζεται ξεχωριστά. Τα δοκίμια τοποθετούνται κατακόρυφα και δίχως να εφάπτονται μεταξύ τους σε απιονισμένο νερό μέσα στη συσκευή θέρμανσης (υδατόλουτρο), διατηρώντας την στάθμη του νερού 5 cm πάνω από τα δοκίμια. Θερμαίνεται το νερό μέχρι βρασμού για 2 ώρες και στη συνέχεια αφήνουμε τα δοκίμια να ψυχθούν για 4 ώρες. Με ένα απορροφητικό πανάκι σκουπίζονται ελαφρά την επιφάνειά τους και το κάθε δοκίμιο ζυγίζεται ξεχωριστά. Για κάθε πλακίδιο υπολογίζεται η υδατοαπορροφητικότητα (W_a) ως ποσοστό % του ξηρού του βάρους από τη σχέση:

$$W_a = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1}\right) * 100, [\%]$$

όπου:

- m₁: μάζα ξηρών δοκιμίων (ακρίβεια 0,01g)
- m2: μάζας των εμβαπτισμένων δοκιμίων (ακρίβεια 0,01g)

Η μέση υδατοαπορροφητικότητα του δείγματος υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων όλων των πλακιδίων.

5.9. Πορώδες-Πυκνότητα

Στα κεραμικά δοκίμια προσδιορίστηκε το πορώδες και η πυκνότητά τους με τη μέθοδο DIN EN 993-1.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο ήταν η παρακάτω (Εικ. 5.12):

- 1. Προσδιορισμός μάζας m_1 (ακρίβεια 0,01g) του ξηρού δοκιμίου με τον ζυγό.
- 2. Τοποθέτηση δοκιμίου εντός του δοχείου και ερμητικό κλείσιμο.
- 3. Δημιουργία κενού για 15min.
- Πλήρωση του δοχείου με νερό ως το 50% του ύψους των δοκιμίων. Αναμονή για 30min.
- Αναμονή επιπλέον για 30min με το καπάκι του δοχείου να παραμένει κλειστό για να είναι βέβαιο ότι το νερό έχει εισχωρήσει σε όλους τους πόρους.
- Προσδιορισμός της φαινόμενης μάζας του εμβαπτισμένου δοκιμίου m₂ με ζύγιση (ακρίβεια 0,01g) του δίσκου του ζυγού με το δοκίμιο εντός του δοχείου με το νερό.
- 7. Μέτρηση θερμοκρασίας νερού $(\pm 1^{\circ} C)$.
- 8. Προσδιορισμός της εμβαπτισμένης μάζας m₃ (ακρίβεια 0,01g). Τα δοκίμια απομακρύνονται από το νερό σκουπίζονται με υγρό μαλακό ύφασμα ώστε να απομακρυνθούν σταγόνες από την επιφάνεια και ζυγίζονται στο ζυγό ο δίσκος του οποίου βρίσκεται εκτός νερού.



Εικόνα 5.12: Πειραματική διάταξη της μεθόδου DIN EN 993-1 (Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας).

Το φαινόμενο πορώδες (πα) υπολογίζεται:

$$\pi\alpha(\%) = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2}\right] * 100 \ [\% V/V],$$

Η πυκνότητα (ρ_b):

$$\rho_b = [\frac{m_1}{m_3 - m_2}]^* \rho_{liq} \ [g/cm^3],$$

όπου:

- m1: μάζα ξηρών δοκιμίων (ακρίβεια 0,01g),
- m₂: μάζας των εμβαπτισμένων δοκιμίων σε ζυγό εντός δοχείου με νερό (ακρίβεια 0,01g),
- m3: εμβαπτισμένη μάζα σε ζυγό εκτός νερού (ακρίβεια 0,01g),
- ρ_{liq}: πυκνότητα υγρού (νερό) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, υπολογίζεται από πίνακες.

5.10. Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων

Η μέγιστη αντοχή σε κάμψη αντιστοιχεί στην τιμή της τάσης η οποία οδηγεί σε αστοχία ενός υλικού, όταν σε αυτό εφαρμόζεται κάμψη τριών σημείων. Η μέγιστη τάση είναι ανάλογη του μέγιστου επιβαλλόμενου φορτίου και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου στο οποίο ασκείται. Η τάση R (MPa) έχει αποδειχτεί ότι δίνεται από την εξής σχέση (ASTM C293):

$R = 3PL/2bd^2$

Στην εξίσωση το P είναι το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο σε N, το L αντιστοιχεί στην απόσταση των δύο κάτω εδράνων στήριξης σε mm, το b είναι το πάχος του δοκιμίου σε mm, ενώ με d συμβολίζεται το ύψος του σε mm.



Εικόνα 5.13: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά κάμψης τριών σημείων.

Στην εικ. 5.13 διακρίνονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε ένα δοκίμιο που υπόκειται σε κάμψη τριών σημείων.

Σε όλη την διάρκεια του πειράματος, ένας ειδικός καταγραφέας συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή, κατέγραφε την δύναμη που ασκείται στο δοκίμιο από το άνω στέλεχος ανά μονάδα χρόνου.

Αρχικά, σημειώνονται οι διαστάσεις του συγκεκριμένου δοκιμίου και υπολογίζεται ο συντελεστής αδράνειας I_z (Lama &Vutukuri).

$$I_z = \frac{bh^3}{12}$$

όπου: b είναι το πλάτος, h το ύψος, l το μήκος του δοκιμίου και P η δύναμη που ασκείται.



Εικόνα 5.14: Σύστημα δοκιμών κάμψης τριών σημείων του Εργαστηρίου Μηχανικής Πετρωμάτων.

Έπειτα, με τα δεδομένα της δύναμης που δίνονται, υπολογίζεται η τάση στο δοκίμιο από τον τύπο (Lama & Vutukuri) αφού είναι γνωστός ο ρυθμός καθόδου του στελέχους, 0,001 mm/sec:

$$\sigma_t = \frac{3}{2} \frac{P_f l_s}{bh^2}$$

Οι τιμές που δίνονται στα διαγράμματα όπου παρουσιάζονται η αντοχή σε κάμψη τριών σημείων, είναι ο μέσος όρος πέντε δοκιμίων.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν, όπως αναφέρθηκε ήδη, α) ερυθρά ιλύς (Ε.Ι.), β) μια άργιλος πλούσια σε χλωρίτη, ασβεστίτη, χαλαζία (άργιλος R2), γ) μια άργιλος πλούσια σε μοσχοβίτη/ιλλίτη, και παραγωνίτη (άργιλος M3), δ) ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Μεγαλόπολης, ε) ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ και ζ) σκόνη γυαλιού. Στα δείγματα αυτά έγιναν ποσοτικές ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις, προσδιορισμός του CaCO₃ με τη μέθοδο της ασβεστιμετρίας, κοκκομετρικές αναλύσεις με κοκκομετρικό αναλυτή Laser καθώς επίσης και προσδιορισμός των πυκνοτήτων με τη μέθοδο της λυκήθου.

6.1. Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

6.1.1. Χημικές αναλύσεις

Ta αποτελέσματα από τις χημικές αναλύσεις που έγιναν παρουσιάζονται στον πίν. 6.1. Όπως προκύπτει από τον πιν. 6.1 η ερυθρά ιλύς είναι πλούσια σε Fe₂O₃ (41,65%) ενώ περιέχει επίσης υψηλά ποσοστά σε SiO₂, Al₂O₃, και CaO. Αντίστοιχα και στις δύο αργίλους R2 και M3 έχουμε πολύ υψηλό ποσοστό σε SiO₂ (>50%). Όπως προκύπτει από τον ίδιο πίνακα οι δύο άργιλοι διαφέρουν μεταξύ τους σημαντικά ως προς την περιεκτικότητα σε Al₂O₃ (20,68% στην M3 και 10,57% στην R2) και CaO (3,09% στην M3 και 11,22% στην R2).

Στις Ι.Τ. των ΑΗΣ Μεγαλόπολης και ΛΙΠΤΟΛ παρατηρούμε ότι στην Μεγαλόπολη έχουμε μεγάλο ποσοστό σε SiO₂ και Al₂O₃ ενώ η Ι.Τ. του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ είναι πλούσια σε CaO και περιέχει και ένα σημαντικό ποσοστό σε SO₃.

Στο γυαλί τέλος παρατηρούμε εκτός από ένα μεγάλο ποσοστό σε SiO₂ (81,57%), σημαντικά ποσοστά σε CaO (8,52%) και Na₂O (6,29%).

| Δείγμα | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MnO | P ₂ O ₅ | LOI | SUM |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-------|--------|
| | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| R2 | 50,38 | 10,57 | 6,47 | 11,22 | 4,93 | - | 0,60 | 1,56 | 0,11 | 0,10 | 0,60 | 13,71 | 100,24 |
| M3 | 53,11 | 20,68 | 6,99 | 3,09 | 2,29 | - | 1,63 | 3,74 | 0,90 | 0,05 | 0,01 | 6,94 | 99,52 |
| Ερυθρά ιλύς | 9,28 | 15,83 | 41,65 | 10,53 | 1,13 | 0,30 | 2,26 | 0,21 | 4,73 | 0,10 | 0,12 | 13,77 | 99,91 |
| Ι.Τ. Μεγαλόπ. | 43,99 | 14,32 | 11,28 | 15,62 | 5,63 | 2,39 | 0,77 | 1,34 | 0,79 | 0,05 | 0,08 | 3,42 | 99,68 |
| Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ. | 17,95 | 10,15 | 7,54 | 40,02 | 8,37 | 6,07 | 0,72 | 0,67 | 0,35 | 0,03 | 0,08 | 7,62 | 99,57 |
| Γυαλί | 81,57 | 0,50 | 0,84 | 8,52 | 0,30 | 0,08 | 6,29 | 0,40 | 0,13 | 0,01 | 0,38 | 0,91 | 99,94 |

Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση των αργίλων R2 και M3, της Ε.Ι. και των Ι.Τ. Μεγαλόπολης και ΛΙΠΤΟΛ

Στις πρώτες ύλες έγινε προσδιορισμός του CaCO₃ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίν. 6.2. Η άργιλος R2 και η Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ έχουν μεγάλα ποσοστά σε CaCO₃ 13,34 και 11,64 αντίστοιχα, ενώ σημαντικά είναι και τα ποσοστά της αργίλου M3 και της ερυθράς ιλύος.

| Δείγμα | 1 ^η Μέτρηση | 2 ^η Μέτρηση | Μέσος Ορός |
|---------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| | CaCO ₃ (%) | CaCO ₃ (%) | CaCO ₃ (%) |
| R2 | 13,41 | 13,27 | 13,34 |
| M3 | 4,69 | 4,64 | 4,66 |
| E.I. | 4,51 | 4,80 | 4,65 |
| Ι.Τ. Μεγαλοπ. | 1,58 | 1,52 | 1,55 |
| Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ | 11,74 | 11,54 | 11,64 |

Πίνακας 6.2: Μέτρηση CaCO3 των αργίλων R2 και M3, της Ε.Ι. και των Ι.Τ.

6.1.2. Ορυκτολογικές αναλύσεις

Στον Πιν. 6.3. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων που έγιναν στην ερυθρά ιλύ, τις αργίλους R2 και M3 και τις Ι.Τ. των δύο ΑΗΣ. Όπως προκύπτει από τον πίν. 6.3 η ερυθρά ιλύς αποτελείται κυρίως από αιματίτη ενώ εξίσου σημαντικά είναι και τα ποσοστά σε κατοΐτη και διάσπορο. Αντίστοιχα στις δύο αργίλους βλέπουμε ότι είναι υψηλά τα ποσοστά σε χαλαζία και ότι στην άργιλο R2 έχουμε υψηλό ποσοστό σε μοσχοβίτη/ιλλίτη, κλινόχλωρο, και ασβεστίτη ενώ η άργιλος M3 έχει πολύ υψηλά ποσοστά σε μοσχοβίτη/ιλλίτη, και παραγωνίτη.

Τέλος στις Ι.Τ. παρατηρούμε ένα μεγάλο ποσοστό σε άμορφες φάσεις, σε αστρίους και χαλαζία, ενώ σε αυτή της ΛΙΠΤΟΛ έχουμε σημαντικά ποσοστά σε ανυδρίτη, ασβεστίτη, μπραουνμιλλερίτη και γκελενίτη ενώ τα ποσοστά της ασβέστου δίδονται μαζί με αυτά του πορτλανδίτη, που είναι κατά κανόνα, πολύ χαμηλότερα και οφείλονται στην πρόσληψη H_2O από την άσβεστο.

| Φάσεις | Άργιλος R2 | Άργιλος Μ3 | Εουθοά ιλύς | I.T. | I.T. |
|----------------------------------|------------|------------|-------------|--------|--------|
| | | | _p p | ΛΙΠΤΟΛ | Μεγαλ. |
| Χαλαζίας | 26 | 25 | - | 3 | 11 |
| Μοσχοβίτης/ | 15 | 47 | - | 4 | - |
| Ιλλίτης | | | | | |
| Παραγωνίτης | 3 | 11 | - | - | - |
| Τάλκης | 2 | - | - | - | - |
| Δολομίτης | 2 | - | - | - | - |
| Κλινόχλωρο | 26 | 1 | - | - | - |
| Χλωριτοειδές | 2 | - | - | - | - |
| Κατοΐτης | - | - | 22 | - | - |
| Διάσπορο | - | - | 9 | - | - |
| Γκιπσίτης | - | - | 5 | - | - |
| Γκαιτίτης | - | - | 6 | - | - |
| Ιλμενίτης | - | - | 5 | - | - |
| Τιτανίτης | - | - | 4 | - | - |
| Κανκρινίτης | - | - | 3 | - | - |
| Περίκλαστο | - | - | 2 | 3 | 2 |
| Ρουτίλιο | - | 2 | - | - | - |
| Πυροφυλλιτης | - | 2 | - | - | - |
| Αιματίτης | - | - | 35 | 2 | 2 |
| Ασβεστίτης | 16 | 5 | 3 | 10 | 2 |
| Ανυδρίτης | - | - | - | 11 | 3 |
| Άσβεστος + | - | - | - | 10 | 1 |
| Πορτλανδίτης | | | | | |
| Γκελενίτης | - | - | - | 9 | 7 |
| Μπραουνμιλ- | - | - | - | 10 | - |
| λερίτης | | | | | |
| Μαγενίτης ή | - | - | - | 3 | - |
| Μερβινίτης | | | | | |
| Άστριοι | 8 | - | - | 7 | 23 |
| Ca ₂ SiO ₄ | - | - | - | - | 5 |
| Διοψίδιος | - | - | - | - | 7 |
| Άμορφα | - | 7 | 6 | 28 | 37 |
| Σύνολο | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Πίνακας 6.3: Ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος, των αργίλων R2 και M3 και των Ι.Τ. των ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ και Μεγαλόπολης

6.1.3. Κοκκομετρικός προσδιορισμός

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης φαίνονται στις εικ. 6.1 έως 6.3. Στην εικόνα 6.1 φαίνεται η κοκκομετρική κατανομή της ερυθράς ιλύος. Το μέσο μέγεθος κόκκων είναι στα 10μm και το εύρος κυμαίνεται από 0,2μm έως 200μm.



Εικόνα 6.1: Κοκκομετρική κατανομή της Ε.Ι. (με κοκκομετρικό αναλυτή Laser).



Εικόνα 6.2: Κοκκομετρική κατανομή των αργίλων R2 και M3 (με κοκκομετρικό αναλυτή Laser).

Από την εικόνα 6.2 προκύπτει ότι η κοκκομετρική κατανομή των δύο αργίλων είναι παρόμοια, με την άργιλο R2 να έχει το μεγαλύτερο ποσοστό των κόκκων περίπου στα 10μm ενώ η άργιλος M3 είναι πιο χονδρόκοκκη (15μm το μεγαλύτερο ποσοστό της), ενώ και το εύρος της κατανομής είναι παρόμοιο.

Τέλος στην εικόνα 6.3 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή των Ι.Τ. των ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ και Μεγαλόπολης.



Εικόνα 6.3: Κοκκομετρική κατανομή των Ι.Τ. των ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ και Μεγαλόπολης (με κοκκομετρικό αναλυτή Laser).

Το μέσο μέγεθος των κόκκων στην Ι.Τ. της είναι περίπου στα 20μm με ένα εύρος από 0,2 έως 200μm ενώ η Ι.Τ. της Μεγαλόπολης έχει μεγαλύτερο ποσοστό σε χονδρόκοκκο υλικό με μέσο μέγεθος κόκκων στα 100μm. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ορυκτολογική της σύσταση και στην ύπαρξη χαλαζία αλλά και στο υψηλό ποσοστό των άμορφων φάσεων.

6.1.4. Προσδιορισμός πυκνοτήτων

Η πυκνότητα που προσδιορίσθηκε για τις αργίλους, την ερυθρά ιλύ, τις Ι.Τ. και το θραύσμα γυαλιού, παρουσιάζεται στον πίν. 6.4.

| Δείγμα | Πυκνότητα (g/cm ³) |
|------------------|--------------------------------|
| Ερυθρά ιλύς | 3,30 |
| Άργιλος R2 | 2,36 |
| Άργιλος Μ3 | 2,53 |
| Ι.Τ. Μεγαλόπολης | 2,37 |
| Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ | 2,24 |
| Γυαλί | 2,48 |

Πίνακας 6.4: Πυκνότητα ερυθράς ιλύος, αργίλων, Ι.Τ. και γυαλιού

Όπως προκύπτει από τον πιν. 6.4, οι διαφορές της πυκνότητας μεταξύ των πρώτων υλών ήταν σχετικά περιορισμένες, με εξαίρεση την πυκνότητα της ερυθράς ιλύος η οποία ήταν υψηλότερη.

6.2. Δημιουργία και μελέτη κεραμικών μαζών

Με βάση τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων και της κοκκομετρίας των πρώτων υλών ακολούθησε η δημιουργία των μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των κεραμικών μαζών. Στην παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα χαμηλότερα δυνατά ποσοστά προσμίξεων, δεδομένου ότι στόχος της εργασίας ήταν η αξιοποίηση όσο το δυνατόν υψηλότερων ποσοτήτων ερυθράς ιλύος. Τα δείγματα που προέκυψαν με αυτό τον τρόπο ήταν τα παρακάτω:

- α) Σκέτη ερυθρά ιλύς,
- β) 80% E.I. + 20% άργιλος M3,
- γ) 80% E.I. + 20% άργιλος R2,
- δ) 70% E.I. + 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης,

e) 70% E.I. + 30% I.T. AIPTOA kai

ζ) 80% E.I. + 20% γυαλί.

Πριν την ανάμειξή της, η ερυθρά ιλύς ξηράνθηκε στους 105 °C για 4 ώρες και πέρασε από σπαστήρα προκειμένου να αποδεσμευτούν οι κόκκοι των συσσωματωμάτων που είχαν δημιουργηθεί από την υγρασία, ενώ για γυαλί χρησιμοποιήθηκαν λευκά γυάλινα μπουκάλια τα οποία λειοτριβήθηκαν, ώστε το γυαλί να γίνει σκόνη, και να αναμειχθεί με την ερυθρά ιλύ.

Με σκοπό να αποκτηθεί μια πρώτη εικόνα για το εύρος των θερμοκρασιών έψησης, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην παραγωγή κεραμικών μαζών που να πλησιάζουν τις επιθυμητές για την παραγωγή δομικών κεραμικών ειδών ιδιότητες, πριν από το τελικό 2° στάδιο των πειραμάτων προηγήθηκε ένα προκαταρκτικό στάδιο εργασιών.

6.2.1. Πειράματα και μετρήσεις προκαταρκτικού σταδίου

α) μορφοποίηση με εξώθηση

Τόσο στην ερυθρά ιλύ όσο και στα μείγματα της ερυθράς ιλύος με την άργιλο M3 και την άργιλο R2, επιχειρήθηκε να παρασκευαστούν δοκίμια με την μέθοδο της εξώθησης. Στα μείγματα αυτά προστέθηκε νερό σε αναλογίες από 15 έως 30% κ.β. και έγιναν δοκιμές με εξωθητή εμβόλιμης ροής.



Εικόνα 6.4: Μορφοποίηση ερυθράς ιλύς με προσθήκη νερού σε διάφορες αναλογίες.

Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής δεν οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα (εικ. 6.4). Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.4, στα δοκίμια έχουν δημιουργηθεί "λέπια" και ρωγμές. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και κατά την μορφοποίηση των μειγμάτων της ερυθράς ιλύς με τις αργίλους. Φάνηκε ότι το ποσοστό του 20% της αργίλου στο μείγμα δεν βελτίωσε την εργασιμότητά. Δεδομένου ότι, όπως αναφέρθηκε, στόχος της εργασίας ήταν η χρησιμοποίηση του υψηλότερου δυνατού ποσοστού ερυθράς ιλύος, η μέθοδος της μορφοποίησης με εξώθηση εγκαταλείφθηκε και αντ' αυτής χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια η μέθοδος της μονοαξονικής συμπίεσης.

β) μορφοποίηση με μονοαξονική συμπίεση

Στο προκαταρκτικό στάδιο παρασκευάστηκαν κυλινδρικά δισκία διαμέτρου ~4cm και πάχους ~1cm, με μονοαξονική πίεση 150 bar σε χαλύβδινη μήτρα. Τα δοκίμια ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες από 950 έως 1200°C για 1, 4 και σε μερικά για 8 ώρες.

Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί η διαφοροποίηση στο χρώμα το δοκιμίων κατά την έψηση, να εξεταστεί η υφή με την βοήθεια μικροσκοπίου, να προσδιορισθούν το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα, και να γίνουν ποιοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις στα προϊόντα της έψησης.

6.2.1.1. Ερυθρά ιλύς

Τα κυλινδρικά δοκίμια των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση της ερυθράς ιλύος στις διάφορες θερμοκρασίες με διάφορους χρόνους έψησης παρουσιάζονται στην εικόνα 6.5.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.5, όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία έψησης το χρώμα των δοκιμίων γίνεται από ανοιχτό ερυθρό - καστανέρυθρο και τέλος μαυρίζει. Με την αύξηση του χρόνου έψησης από 1 σε 4 και 8 ώρες δεν παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή στο χρώμα των δοκιμίων μας σε κάθε θερμοκρασία. Τα δοκίμια που ψήθηκαν στους 1200°C έλιωσαν. Στην εικόνα 6.6, που φαίνεται η υφή των δοκιμίων στο μικροσκόπιο, μετά την έψηση της ερυθράς ιλύος διακρίνεται στους 1150°C το ανάγλυφο το οποίο έχει αρχίσει να δημιουργείται, λόγω του ότι το δοκίμιο αρχίζει σταδιακά να τήκεται.



Εικόνα.6.5: Κυλινδρικά δισκία (διάμετρος ~4cm) Ε.Ι. ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.6: Φωτογραφία μικροσκοπίου δοκιμίων Ε.Ι. ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης (κλίμακα =100μm).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα DTA – TG (εικ. 6.7), στα δείγματα της ερυθράς ιλύος, παρατηρήθηκε μια πρώτη ενδόθερμη κορυφή μέχρι τους 105°C η οποία κορυφή οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας. Η επόμενη ενδόθερμη αντίδραση στους 280°C, αποδίδεται στην απομάκρυνση του κρυσταλλικά δεσμευμένου νερού του γκαιτίτη και πιθανότατα στην έναρξη διάσπασης του κατοίτη, ενώ μια μικρή κορυφή που εμφανίζεται στους 330°C αποδίδεται στη διάσπαση του γκιπσίτη. Η διάσπαση του διάσπαση του ασβεστίτη η οποία και ολοκληρώνεται πριν τους 800°C (Mackenzie 1970, Ποντίκης, et al., 2003).

Στην καμπύλη TG του ίδιου δείγματος παρατηρείται συνεχής απώλεια βάρους μέχρι τους 740°C, ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία παρατηρείται ένα πλατό, με ελάχιστη μεταβολή στο βάρος.



Εικόνα.6.7: Καμπύλες DTA/TG για την ερυθρά ιλύ.

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τις κεραμικές μάζες, οι οποίες προέκυψαν από την έψηση της σκέτης ερυθρά ιλύος, παρουσιάζονται στις εικόνες 6.8, 6.9 και 6.10, αντίστοιχα. Στις εικόνες αυτές φαίνεται καθαρά ότι το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα μειώνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας καθώς και με την αύξηση του χρόνου έψησης ενώ η πυκνότητα αυξάνεται αντιστοίχως.



Εικόνα 6.8: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων ερυθράς ιλύος. ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.9: Πυκνότητα δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.10: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργήθηκαν μετά την έψηση της Ε.Ι. σε διάφορες θερμοκρασίες και σε διαφορετικούς χρόνους έψησης παρουσιάζονται στον πίν. 6.5 και στα ακτινογραφήματα (σελ 141–145), του παραρτήματος.

Πίνακας 6.5: Φάσεις των ορυκτών σε δοκίμια ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

| Φάση | 9 | 950 °C | 2 | 1 | 000 ^o | С | 1 | 050° | С | 110 | 0°C | 1150 °C | |
|----------------|-------|-------------|-------|-----|------------------|------|------|-------|----|-------|-------|---------|----|
| | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| Αιματίτης, | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Γκαιτίτης, | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Γκελενίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | 0 | 0 |
| Κορούνδιο | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Περοβσκίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Νεφελίνης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Ιλμενίτης | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | i | i | i | - | - | - | - |
| Μαγνητίτης | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + | + | + | + |
| Ουλβοσπινέλιος | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + | + | + | + |
| Μουλλίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Ένταση κύρι | ας αι | άκλο | ισης: | ++= | = ισχι | υρή, | + μέ | τρια, | 0= | ασθεν | ής, i | = ίχνη | |

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι οι φάσεις του αιματίτη, γκελενίτη, κορουνδίου, περοβσκίτη, νεφελίνη και μουλλίτη, εμφανίζονται σε όλα τα προϊόντα ανεξαρτήτως θερμοκρασιών και χρόνου έψησης. Ο ιλμενίτης παρατηρείτε στις κεραμικές μάζες που έχουν προκύψει από έψηση σε θερμοκρασίες κάτω των 1050°C, ενώ εξαφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, στις οποίες εμφανίζεται μαγνητίτης και ουλβοσπινέλιος.

6.2.1.2. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο M3

Τα κυλινδρικά δοκίμια των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση του μείγματος της ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 80% και αργίλου M3 σε ποσοστό 20% στις διάφορες θερμοκρασίες, σε διάφορους χρόνους έψησης παρουσιάζονται στην εικ. 6.11. Στην εικόνα αυτή παρατηρούμε ότι το ποσοστό της αργίλου που προστέθηκε δεν έχει επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό το χρώμα των δοκιμίων.



Εικόνα 6.11: Κυλινδρικά δισκία (διάμετρος ~4cm) με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Στην εικόνα 6.12, η οποία προέκυψε κατά την εξέταση των παραπάνω δοκιμίων με το μικροσκόπιο, φαίνεται ότι το ανάγλυφο είναι πιο έντονο σε σχέση με αυτό των

δοκιμίων που προέκυψαν από την έψηση της σκέτης ερυθράς ιλύος, πράγμα που σημαίνει ότι η πυροσυσσωμάτωση έχει προχωρήσει περισσότερο σε σχέση με τα δοκίμια της σκέτης ερυθράς ιλύος. Συνεπώς η προσθήκη της αργίλου στα δοκίμια ευνοεί την πυροσυσσωμάτωση.



Εικόνα 6.12: Φωτογραφία μικροσκοπίου κεραμικών μαζών των δοκιμίων 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3, ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης (κλίμακα =100μm).

Όπως προκύπτει από την εικόνα 6.13 η καμπύλη DTA-TG είναι παρόμοια με εκείνη της σκέτης ερυθράς ιλύος με μόνη διαφορά στην θερμοκρασία άνω των 700°C, όπου ξεκινά η διάσπαση του ασβεστίτη όπου η κορυφή της αντίδρασης είναι πιο έντονη στο μείγμα με την άργιλο M3. Η συνολική απώλεια βάρους είναι πρακτικά η ίδια με την σκέτη ερυθρά ιλύ και αυτό οφείλεται στο γεγονός σε όλα τα δείγματα το ποσοστό σε ερυθρά ιλύ είναι πολύ μεγάλο (80%) και παίζει καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά του δείγματος.



Εικόνα 6.13: Καμπύλες DTA/TG για το μείγμα 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3.

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται στις εικόνες 6.14, 6.15, και 6.16, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στις εικόνες αυτές το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα μειώνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας καθώς και με την αύξηση του χρόνου έψησης, ενώ η πυκνότητα αυξάνεται αντιστοίχως.



Εικόνα 6.14: Φαινόμενο πορώδες των δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσθήκη της αργίλου M3, η οποία ήταν πλούσια σε μοσχοβίτη/ιλλίτη και παραγωνίτη, δεν έχει επηρεάσει ουσιαστικά τις ιδιότητες αυτές.



Εικόνα 6.15: Πυκνότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.16: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων με διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργήθηκαν μετά την έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους έψησης των παραπάνω δοκιμίων παρουσιάζονται στον πιν

6.5. Στο παράρτημα της εργασίας παρατίθενται τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης (σελ. 146-150).

| Φάση | 9 | 950 °C | | 1 | 000 ° | С | 1 | 050 ° | С | 110 | 0° C | 1150° C | |
|-------------|----|--------|----|----|-------|----|----|-------|----|-----|------|---------|----|
| | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| Αιματίτης | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Γκαιτίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Γκελενίτης | + | + | + | + | + | + | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Μουλλίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Κορούνδιο | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Νεφελίνης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Περοβσκίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | 0 | I | - | - | - |
| Αλβίτης | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | i | I | - | - | - |
| Διοψίδιος | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | + | + | + | + |
| Μαγνητίτης | - | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Πίνακας 6.6: Φάσεις των ορυκτών στα δοκίμια με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, + μέτρια, ο= ασθενής, i= ίχνη

Από τον πίνακα 6.5 φαίνεται ότι στα δοκίμια που περιείχαν ερυθρά ιλύ και 20% άργιλο M3, προκύπτει ότι οι φάσεις του αιματίτη, γκαιτίτη, γκελενίτη, μουλλίτη, κορουνδίου, νεφελίνη και διοψιδίου σε όλους τους χρόνους έψησης. Ο περοβσκίτης και ο αλβίτης εξαφανίζονται μετά τους 1050°C ενώ στους 1050 και 1150°C εμφανίζεται μαγνητίτης.

6.2.1.3. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο R2

Τα κυλινδρικά δοκίμια των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση του μείγματος της ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 80% με άργιλο R2 σε ποσοστό 20% στις διάφορες θερμοκρασίες, σε διάφορους χρόνους, έψησης παρουσιάζονται στην εικόνα 6.17.



Εικόνα.6.17: Κυλινδρικά δισκία (διάμετρος ~4cm) με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.18: Φωτογραφία μικροσκοπίου κεραμικών μαζών των δοκιμίων 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο R2, ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης (κλίμακα =100μm).

Από την σύγκριση της εικόνας 6.17 με την εικ. 6.5 προκύπτει ότι η προσθήκη της αργίλου R2 δεν έχει επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό το χρώμα των δοκιμίων. Από την εικόνα 6.18, που προέκυψε από την εξέταση των παραπάνω δοκιμίων στο μικροσκόπιο φαίνεται ότι, η πορεία της συσσωμάτωσης είναι παρόμοια με αυτήν των δοκιμίων στα οποία είχε προστεθεί η άργιλος M3 (σελ. 83). Παρόμοια ήταν και η θερμική συμπεριφορά εν γένει (εικ. 6.19). Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.19 η καμπύλη DTA-TG είναι παρόμοια με εκείνη της σκέτης ερυθράς ιλύος με μόνη διαφορά στην θερμοκρασία άνω των 700°C, όπου ξεκινά η διάσπαση του ασβεστίτη, η κορυφή της αντίδρασης είναι πιο έντονη στο μείγματα της ερυθράς ιλύος και του μείγματος της ερυθράς ιλύος με την άργιλο M3. Η συνολική απώλεια βάρους είναι πρακτικά η ίδια και για τα τρία μίγματα.



Εικόνα.6.19: Καμπύλες DTA/TG για το μείγμα 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο R2.

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται στις εικόνες 6.20, 6.21 και 6.22, αντίστοιχα. Η προσθήκη της αργίλου R2, η οποία ήταν πλούσια σε κλινόχλωρο και ασβεστίτη, στην ερυθρά ιλύ δεν έχει επηρεάσει, όπως και η άργιλος M3, την υδατοαπορροφητικότητα και το πορώδες.



Εικόνα 6.20: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Όπως και στην περίπτωση της σκέτης ερυθράς ιλύος όσο και του μείγματος της Ε.Ι. με την άργιλο M3, τα συμπεράσματα είναι και εδώ τα ίδια, μείωση του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση του χρόνου έψησης, ενώ η πυκνότητα αντιστοίχως αυξάνεται.



Εικόνα 6.21: Πυκνότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.22: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι ορυκτολογικές φάσεις των παραπάνω δοκιμίων, που δημιουργήθηκαν μετά την έψηση, σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης παρουσιάζονται στον πιν. 6.7 και στα αντίστοιχα ακτινογραφήματα στο παράρτημα (σελ. 151–155).

Πίνακας 6.7: Φάσεις των ορυκτών στα δοκίμια με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες διάρκειες

| Φάση | 9 | 950 °C | 2 | 1 | 000 ° | С | 1 | 050 ° | С | 110 | 0°C | 1150 |)°C |
|-------------|-------|--------|------|------|-------|------|-----|-------|------|-------|----------------|---------|-----|
| | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 8h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| Αιματίτης, | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Γκαιτίτης, | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Γκελενίτης | + | + | + | + | + | + | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - |
| Μουλλίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Κορούνδιο | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Νεφελίνης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Περοβσκίτης | + | + | + | + | + | + | + | + | + | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Αλβίτης | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| Μαγνητίτης | - | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | + | + | + | + |
| Ένταση κύρ | πας α | νάκλ | ασης | : ++ | | υρή, | + μ | έτρια | , 0= | ασθει | νής , i | i= ίχνη | |

Οι φάσεις που προσδιορίσθηκαν είναι σχεδόν ίδιες με τις φάσεις που προσδιορίστηκαν στα δοκίμια της Ε.Ι. με την άργιλο M3. Οι φάσεις του αιματίτη, γκαιτίτη, μουλλίτη, κορουνδίου, νεφελίνη, και περοβσκίτη εμφανίζονται από τους 950 έως τους 1150 °C. Μετά τους 1050°C δεν εμφανίζεται πλέον αλβίτης και γκελενίτης, ενώ έχουμε την εμφάνιση μαγνητίτη.

Γενικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι η προσθήκη των αργίλων M3 και R2 δεν επηρέασαν ουσιαστικά τις ιδιότητες των κεραμικών μαζών που προέκυψαν, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες της σκέτης ερυθρά ιλύος. Η δημιουργία μειγμάτων με μεγαλύτερο ποσοστό αργίλων σίγουρα θα βελτίωνε το πορώδες και την υδατοαπορροφητικότητα. Ο λόγος παρ' όλα αυτά που στο τελικό στάδιο της εργασίας δεν έγιναν δοκιμές σε μείγματα πλουσιότερα σε άργιλο ήταν ότι στόχος της εργασίας ήταν η αξιοποίηση όσο το δυνατόν μεγαλύτερων ποσοτήτων ερυθράς ιλύος.

6.2.1.4. 70% ερυθρά ιλύς με 30% Ι.Τ. του ΑΗΣ Μεγαλόπολης

Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από το μείγμα της ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 70% με την Ι.Τ. της Μεγαλόπολης σε ποσοστό 30% στις διάφορες θερμοκρασίες, με διάφορους χρόνους έψησης παρουσιάζονται στην εικ. 6.23.



Εικόνα.6.23: Κυλινδρικά δισκία (διάμετρος ~4cm) με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες.

Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή και εδώ, όπως και στα μείγματα της ερυθράς ιλύς τόσο με την άργιλο M3 όσο και με την άργιλο R2 αλλά και στης σκέτης ερυθράς ιλύς, έχουμε αλλαγή του χρώματος από ανοιχτό ερυθρό σε σκούρο ερυθρό με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται στις εικόνες 6.24, 6.25, και 6.26 αντίστοιχα. Η μεταβολή του φαινόμενου πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας με την άνοδο της θερμοκρασίας δεν ήταν σημαντική.



Εικόνα 6.24: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάρκειες έψησης.

Από τις εικόνες αυτές προκύπτει επίσης ότι προσθήκη Ι.Τ. Μεγαλόπολης στην ερυθρά ιλύ έδωσε μικρότερο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα σε σχέση με την ερυθρά ιλύ και με τα μείγματα ερυθράς ιλύος και των δύο αργίλων για τις θερμοκρασίες 950 και 1000°C, ενώ στις θερμοκρασίες 1050 και 1100 °C ήταν μεγαλύτερες.



Εικόνα 6.25: Πυκνότητα δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.26: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι σημαντικότερες φάσεις που προέκυψαν μετά την έψηση δοκιμίων ερυθράς ιλύος με την Ι.Τ. Μεγαλόπολης (πιν. 6.8) ήταν οι φάσεις των αιματίτη, γκελενίτη, περοβσκίτη, κορουνδίου, χαλαζία μουλλίτη, διοψιδίου, νεφελίνη σε όλες της

θερμοκρασίες έψησης για 1 και 4 ώρες έψησης, ενώ στους 1100 °C εμφανίζεται μαγνητίτης, ο οποίος υπήρχε και στα δοκίμια τόσο της ερυθράς ιλύος όσο και στα μείγματα της με την άργιλο M3 και R2. Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα παρουσιάζονται στο παράρτημα (σελ. 156–159).

| Φάση | 95 | 0 °C | 100 | 00 °C | 105 | 50°C | 110 | 0°C |
|-------------|----|------|-----|-------|-----|------|-----|-----|
| | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| Αιματίτης, | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Γκελενίτης | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Περοβσκίτης | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Κορούνδιο | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Χαλαζίας | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Μουλλίτης | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Διοψίδιος | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Νεφελίνης | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Αλβίτης | i | i | i | i | i | i | i | i |
| Μαγνητίτης | - | - | - | - | - | - | 0 | 0 |

Πίνακας 6.8: Φάσεις των ορυκτών στα δοκίμια με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ Μεγαλόπολης ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, + μέτρια, ο= ασθενής, i= ίχνη

6.2.1.5. 70% ερυθρά ιλύς με 30% Ι.Τ. του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ

Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από το μείγμα 70% ερυθράς ιλύος με 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ σε ποσοστό παρουσιάζονται στην εικ. 6.27. Όπως φαίνεται στην εικόνα και εδώ έχουμε αλλαγή του χρώματος από ανοιχτό ερυθρό σε σκούρο ερυθρό με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ δεν διαφέρουν ουσιαστικά από τα δοκίμια που προέκυψαν από την έψηση της σκέτης ερυθράς ιλύς και των μειγμάτων της με τις αργίλους M3 και R2, αλλά και το μείγμα της ερυθράς ιλύος με την Ι.Τ. Μεγαλόπολης.



Εικόνα.6.27: Κυλινδρικά δισκία (διάμετρος ~4cm) με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες.

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται στις εικόνες 6.28, 6.29 και 6.30 αντίστοιχα.



Εικόνα 6.28: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.29: Πυκνότητα δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Το φαινόμενο πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα των κεραμικών μαζών για το μείγμα της Ε.Ι. με την Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ, είναι χειρότερα σε σύγκριση με αυτά που προσδιορίσθηκαν στις κεραμικές μάζες από το μείγμα της Ε.Ι. με την Ι.Τ. Μεγαλόπολης.



Εικόνα 6.30: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι φάσεις που προέκυψαν μετά την έψηση δοκιμίων ερυθράς ιλύος με την Ι.Τ. Πτολεμαΐδας παρουσιάζονται στον πίν. 6.9 και στα αντίστοιχα ακτινογραφήματα στο παράρτημα (σελ. 160–163).

Αιματίτης, γκελενίτης, σπινέλιος, άσβεστος (CaO), θεναρδίτης, κορουνδίου, ιλμενίτης και μπραουνμιλλερίτη, παρατηρούνται σε όλες της θερμοκρασίες έψησης, τόσο για 1 όσο και για 4 ώρες έψησης. Ενώ στους 1050 °C έχουμε την εμφάνιση του μαγνητίτη και στους 1100°C του ανορθίτη.

| Φάση | 950 | 950 °C | | 0°C | 1050 °C | | 1100 °C | |
|-------------------|-----|--------|----|-----|---------|----|---------|----|
| | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| Αιματίτης, | ++ | ++ | ++ | ++ | + | + | + | + |
| Γκελενίτης | + | + | + | + | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Σπινέλιος | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Κορούνδιο | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Μαγνητίτης | i | i | i | i | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaO | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Θεναρδίτης | i | i | i | i | i | i | i | i |
| Ιλμενίτης | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Μπραουνμιλλερίτης | i | i | i | i | i | i | i | i |
| Ανορθίτης | - | - | - | - | - | - | 0 | 0 |

Πίνακας 6.9: Φάσεις των ορυκτών στα δοκίμια με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, + μέτρια, ο= ασθενής, i= ίχνη

Στα δοκίμια 70% ερυθράς ιλύος με 30% ιπτάμενη τέφρα της ΛΙΠΤΟΛ, μετά την έψησή τους, παρατηρήθηκε ότι σχηματίσθηκαν επάνω στην επιφάνειά τους μικροί κρύσταλλοι κίτρινου χρώματος, οι οποίοι όπως έδειξε η ορυκτολογική ανάλυση ήταν θεναρδίτης (Na₂SO₄). Ο σχηματισμός του θεναρδίτη οφείλεται ενδεχομένως στο υψηλό ποσοστό σε SO₃ (6% περίπου) της Ι.Τ. του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ.

Όπως ήδη αναφέρθηκε οι τιμές του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας στα μείγματα τόσο της Ε.Ι. με την Ι.Τ. Μεγαλόπολης, όσο και της Ε.Ι. με την Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ ήταν μεγαλύτερες σε υψηλές θερμοκρασίες έψησης από τις αντίστοιχες των
κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση της σκέτης ερυθράς ιλύος όσο και των μειγμάτων της με τις αργίλους M3 και R2. Επιπλέον για το μείγμα της Ε.Ι. με την Ι.Τ. της ΛΙΠΤΟΛ είχαμε τον σχηματισμό θεναρδίτη ο οποίος κάλυψε επιφανειακά τις κεραμικές μάζες. Με βάση τα παραπάνω τα μείγματα της Ε.Ι. με την Ι.Τ. Μεγαλόπολης αλλά και το μείγμα της Ε.Ι. με την Ι.Τ. της ΛΙΠΤΟΛ δεν συμπεριλήφθηκαν στο τελικό στάδιο της εργασίας.

6.2.1.6. 80% ερυθρά ιλύς με 20% γυαλί

Τα δοκίμια των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση της ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 80% και γυαλιού R2 σε ποσοστό 20% στις διάφορες θερμοκρασίες με διάφορους χρόνους έψησης παρουσιάζονται στην εικόνα 6.31.



Εικόνα.6.31: Κυλινδρικά δισκία (διάμετρος ~4cm) με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή η προσθήκη του γυαλιού δεν έχει επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό το χρώμα των δοκιμίων αλλά έδωσε μια ελαφρώς πιο σκούρα απόχρωση σε σύγκριση με τα δείγματα των υπολοίπων κεραμικών μαζών.

Επίσης η καμπύλη DTA-TG που προέκυψε από την εξέταση του μείγματος αυτού (εικ. 6.32) είναι παρόμοια με εκείνη της σκέτης ερυθράς ιλύος. Η θερμική συμπεριφορά όλων των δειγμάτων δεν έχει μεγάλες διαφοροποιήσεις.



Εικόνα.6.32: Καμπύλες DTA/TG για το μείγμα 80% ερυθρά ιλύ και 20% γυαλί.

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα δοκίμια του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί παρουσιάζονται στις εικόνες 6.33, 6.34 και 6.35 αντίστοιχα.



Εικόνα 6.33: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.34: Πυκνότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι το πορώδες που προέκυψε στις χαμηλές θερμοκρασίες ήταν περίπου 27% ενώ η σκέτη Ε.Ι. στις ίδιες συνθήκες έδωσε ~ 46%. Μετά την έψηση της στους 1100°C ήταν 10% μετά από μία ώρα έψησης και 9% μετά από 4 ώρες έψησης, ενώ για τις ίδιες συνθήκες στις κεραμικές μάζες της σκέτης ερυθράς ιλύος ήταν περίπου 30%.



Εικόνα 6.35: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Αντίστοιχη είναι και η βελτίωση της υδατοαπορροφητικότητας, που ενώ στα δοκίμια της σκέτης ερυθράς ιλύος ήταν από 23,85% στους 950 °C έως 12,09% στους 1100 °C εδώ κυμαίνεται από 13,64 στους 950 °C έως 3,6% στους 1100 °C.

Οι κρυσταλλικές φάσεις των δοκιμίων της ερυθράς ιλύος με το γυαλί (πιν. 6.10), ήταν ο αιματίτης, ο γκελενίτης, το κορούνδιο, ο χαλαζίας, ο μουλλίτης, και ο νεφελίνης, ενώ ανιχνεύτηκαν και ίχνη ακερμανίτη σε όλα τα προϊόντα της έψησης, στους 1100°C εμφανίστηκε μαγνητίτης. Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα παρουσιάζονται στο παράρτημα (σελ. 164–167).

| Φάση | 950 °C | | 1000 °C | | 1050 °C | | 1100 °C | |
|-------------|--------|----|---------|----|---------|----|---------|----|
| | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| Αιματίτης, | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Γκελενίτης | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Κορούνδιο | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Χαλαζίας | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Μουλλίτης | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Ακερμανίτης | i | i | i | i | i | i | i | i |
| Νεφελίνης | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Μαγνητίτης | - | - | - | - | - | - | - | - |

Πίνακας 6.10: Φάσεις των ορυκτών στα δοκίμια με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, + μέτρια, ο= ασθενής, i= ίχνη

Δεδομένου ότι οι παραπάνω τιμές του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας στα δοκίμια της τόσο της ερυθράς ιλύος όσο και στα μείγματα ερυθράς ιλύς με τις αργίλους ήταν αρκετά υψηλές, επιχειρήθηκε η βελτίωση των παραπάνω ιδιοτήτων με επανάληψη των εψήσεων ορισμένων δοκιμίων τα οποία παρασκευάστηκαν με πιο λεπτόκοκκο υλικό. Για τον σκοπό αυτό οι πρώτες ύλες λειοτριβήθηκαν πριν από την μορφοποίηση σε πλανητικό μύλο για ένα διάστημα 20 λεπτών. Το πορώδες και οι υδατοαπορροφητικότητα των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από τα δοκίμια παρουσίασαν αμελητέα βελτίωση Οι τιμές αυτές παρατίθενται σε πίνακες στο παράρτημα (σελ. 136-139).

6.3. Τελικό στάδιο

Με βάση τα αποτελέσματα του προκαταρκτικού σταδίου σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν οι εργασίες του τελικού σταδίου. Στο στάδιο αυτό εξετάστηκαν οι παρακάτω μάζες:

- α) Σκέτη ερυθρά ιλύς,
- β) 80% E.I. + 20% άργιλο M3,
- γ) 80% E.I. + 20% άργιλο R2,
- δ) 80% Ε.Ι. + 20% γυαλί.

Τα δοκίμια είχαν την μορφή ορθογωνίων παραλληλεπιπέδων τα οποία παρασκευάστηκαν με μονοαξονική πίεση 200 bar, σε χαλύβδινη μήτρα διαστάσεων 3x10cm και στη συνέχεια ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 950, 1000 και 1050 °C για 1 και 4 ώρες (εικ. 6.36).



Εικόνα 6.36: Κεραμικές μάζες από έψηση ερυθράς ιλύος, 80 % Ε.Ι. με 20 % άργιλο M3, 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο R2, 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί, σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Στα δοκίμια αυτά μετρήθηκε η συρρίκνωση που υπέστησαν κατά την έψηση και προσδιορίστηκε το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα, η υδατοαπορροφητικότητα και η αντοχή τους σε κάμψη τριών σημείων. Στα προϊόντα της έψησης των 950 και 1050°C, έγιναν λεπτές τομές ώστε να παρατηρηθεί, με την βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου, η πορεία της πυροσσυσωμάτωσης.

Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό του φαινόμενου πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη τριών σημείων και της συρρίκνωσης των πλακιδίων κατά τις τρεις διαστάσεις (πλάτος, ύψος, μήκος), για τις κεραμικές μάζες, οι οποίες προέκυψαν από την έψηση των κεραμικών μαζών, στις θερμοκρασίας των 950, 1000 και 1050 °C για 1 και 4 ώρες έψησης παρουσιάζονται στην συνέχεια.

6.3.1. Ερυθρά ιλύς

Το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα που απέκτησαν τα δοκίμια της σκέτης ερυθράς ιλύος μετά την έψηση στις διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες ευρέθησαν να μειώνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας καθώς και με την αύξηση του χρόνου έψησης, ενώ η πυκνότητα αυξάνεται αντιστοίχως (εικ. 6.37, 6.38 και 6.39).



Εικόνα 6.37: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.38: Πυκνότητα δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.39: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι τιμές για το πορώδες και την υδατοαπορροφητικότητα που προέκυψαν για τα πλακίδια είναι πρακτικώς οι ίδιες όπως εκείνες που προέκυψαν για τα κυλινδρικά δοκίμια, τα οποία εξετάστηκαν στο προκαταρκτικό στάδιο. Από την σύγκριση των τιμών αυτών προκύπτει ότι η διαφορετική πίεση μορφοποίησης και το διαφορετικό σχήμα δεν επηρέασαν τις αυτές ιδιότητες.

Τα αποτελέσματα των αντοχών σε κάμψη τριών σημείων που πραγματοποιήθηκαν στα ορθογώνια δοκίμια, παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 6.40: Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Από την εικόνα 6.40 προκύπτει ότι τα δοκίμια με ερυθρά ιλύ έχουν αντοχή σε κάμψη που κυμαίνεται από 7 MPa στους 950°C έως16 MPa στους 1050 °C για την 1ώρα έψησης και από 11 MPa στους 950°C έως18 MPa στους 1050 °C για τις 4 ώρες έψησης με αυξανόμενη την αντοχή σε κάμψη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και η διάρκεια.

Από τις εικόνες 6.41 έως 6.43 φαίνεται η συρρίκνωση των δοκιμίων της ερυθράς ιλύος για διάφορες θερμοκρασίες και διάφορους χρόνους έψησης.

Παρατηρούμε ότι η συρρίκνωση των δοκιμίων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και με την αύξηση του χρόνου έψησης από 1 σε 4 ώρες. Η συρρίκνωση κατά το πλάτος των δοκιμίων αυξήθηκε από το 1,9% στους 950°C στο 7% στους 1050°C για 1 ώρα έψησης και από 2% στους 950°C στο 8% στους 1050°C για 4 ώρες. Στο ύψος η συρρίκνωση ήταν από 2,5% στους 950°C στο 8,5% στους 1050°C για 1 ώρα έψησης, ενώ για 4 ώρες από 3,5% στους 950°C στο 9% στους 1050°C. Τέλος η συρρίκνωση κατά μήκος του δοκιμίου ήταν από 1,9% στους 950°C στο 7% περίπου στους 1050°C για την έψησή του σε 1 ώρα και από 2% στους 950°C στο 8,5% στους 950°C στο 8% στους 1050°C για 4 ώρες.



Εικόνα 6.41: Συρρίκνωση δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.42: Συρρίκνωση δοκιμίων ερυθράς ιλύος με ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.43: Συρρίκνωση δοκιμίων ερυθράς ιλύς ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Μια εκτίμηση για την πορεία της πυροσυσσωμάτωσης δίνει η σύγκριση των εικόνων 6.44.α και 6.44.β. Στην εικ. 6.44.α, που δείχνει την κεραμική μάζα μετά την έψηση στους 950 °C είναι φανερή η παρουσία πόρων μεγάλου μεγέθους (λευκές περιοχές) και κόκκων διαφόρων μεγεθών και σχημάτων (γριζοκόκκινες περιοχές), ενώ στην εικ. 6.44.β που δείχνει το προϊόν της έψησης στους 1050°C, το μέγεθος των πόρων και των κόκκων έχει ελαττωθεί.



Εικόνα 6.44: Κεραμικές μάζες από ψημένη ερυθρά ιλύ (διερχόμενο φως, // Nicols) α) 950 °C, 4 ώρες και β) 1050 °C, 4 ώρες.

6.3.2. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο M3

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται στις εικόνες 6.45, 6.46, και 6.47, αντίστοιχα.



Εικόνα 6.45: Φαινόμενο πορώδες των δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.46: Πυκνότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.47: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων με διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Όπως φαίνεται στις εικόνες αυτές το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα μειώνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας καθώς και με την αύξηση του χρόνου ψησίματος, ενώ η πυκνότητα αυξάνεται αντιστοίχως. Τα αποτελέσματα αυτά είναι παρόμοια με αυτά των αντίστοιχων μαζών του προκαταρκτικού σταδίου.

Η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων 80% ερυθράς ιλύος με 20% άργιλο M3 παρουσιάζεται στην εικόνα 6.48.



Εικόνα 6.48: Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων δοκιμίων 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Στην εικόνα 6.48 παρατηρούμε ότι έχουμε μια σαφή αύξηση της αντοχής σε κάμψη τριών σημείων με την άνοδο της θερμοκρασίας καθώς και μια μικρή βελτίωση με την αύξηση του χρόνου έψησης από 1 σε 4 ώρες. Φαίνεται επίσης ότι η προσθήκη της αργίλου M3 δεν αύξησε την αντοχή σε σχέση με τα δοκίμια που περιείχαν μόνο ερυθρά ιλύ.

Από τις εικόνες 6.49 έως 6.51 φαίνεται η συρρίκνωση των δοκιμίων της ερυθράς ιλύος με την άργιλο M3. Παρατηρούμε και εδώ ότι η συρρίκνωση των δοκιμίων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και ελάχιστα με την αύξηση του χρόνου έψησης από 1 σε 4 ώρες έψησης.

Η συρρίκνωση κατά το πλάτος των δοκιμίων αυξήθηκε από 1,7% στους 950°C στο 6% στους 1050 °C για1 ώρα και από 1,8% στους 950°C σε 6,1% στους 1050 °C για 4 ώρες έψησης. Η συρρίκνωση κατά το ύψος ήταν μεγαλύτερη από 2% στους 950°C, στο 5% στους 1050 °C για 1 ώρα έψησης ενώ για 4 ώρες από 3,2% στους 950°C στο 7,2% περίπου στους 1050 °C. Τέλος η συρρίκνωση κατά μήκος του δοκιμίου είχε μικρότερο εύρος και κυμάνθηκε από 1,7% στους 950°C στο 5,2% στους 1050 °C για 4 ώρες. Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια στα οποία προστέθηκε άργιλος M3 η συρρίκνωση ήταν σημαντικά μικρότερη, σε σχέση με τα δοκίμια της σκέτης ερυθράς ιλύος, κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες έψησης.



Εικόνα 6.49: Συρρίκνωση δοκιμίων 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο Μ3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και ώρες



Εικόνα 6.50: Συρρίκνωση δοκιμίων 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.51: Συρρίκνωση δοκιμίων 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης

Στην περίπτωση της προσθήκης αργίλου M3 στην ερυθρά ιλύ, δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις (εικ. 6.52) σε σχέση με τι κεραμικές μάζες οι οποίες περιείχαν σκέτη ερυθρά ιλύ. Στους 1050°C οι πόροι έχουν περιοριστεί σε σχέση με τα δοκίμια που προέκυψαν από την έψηση στους 950°C.



Εικόνα 6.52: Κεραμικές μάζες 80% ερυθράς ιλύος και 20% άργιλος M3, (διερχόμενο φως, // Nicols) α) 950 °C, 4 ώρες και β) 1050 °C, 4 ώρες.

6.3.3. 80% ερυθρά ιλύς με 20% άργιλο R2

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα πλακίδια της ερυθράς ιλύος με άργιλο R2 παρουσιάζονται στις εικόνες 6.53, 6.54 και 6.55, αντίστοιχα. Όπως και στην σκέτη ερυθρά ιλύ όσο και του μείγματος της Ε.Ι. με την άργιλο M3, τα συμπεράσματα είναι τα ίδια, δηλαδή μείωση του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας με άνοδο τη θερμοκρασίας και αύξηση του χρόνου ψησίματος, και αύξηση της πυκνότητας.



Εικόνα 6.53: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.54: Πυκνότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Στα πλακίδια που προέκυψαν από την έψηση του μείγματος της ερυθράς ιλύος με την άργιλο R2, τα αποτελέσματα του πορώδους, της υδατοαπορροφητικότητας και της πυκνότητας ήταν όπως και στην περίπτωση τόσο της σκέτης ερυθράς ιλύος όσο και του μείγματος της Ε.Ι. με την άργιλο M3, πρακτικώς τα ίδια με εκείνα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των κυλινδρικών δοκιμίων των αντίστοιχων μαζών που προηγήθηκαν στο προκαταρκτικό στάδιο.



Εικόνα 6.55: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων 80% ερυθράς ιλύος με 20% άργιλο R2 παρουσιάζεται στην εικόνα 6.56. Από την εικόνα 6.56 προκύπτει ότι με την προσθήκη της αργίλου R2 στην ερυθρά ιλύ η αντοχή σε κάμψη βελτιώθηκε ελαφρώς σε σχέση με τα δοκίμια που περιείχαν μόνο ερυθρά ιλύ.



Εικόνα 6.56: Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Η αντοχή σε κάμψη κυμάνθηκε από 9 MPa στους 950°C σε 17 MPa στους 1050°C για 1 ώρα έψησης και από 12 MPa στους 950°C στα 19 MPa στους 1050°C για 4 ώρες έψησης, με αυξανόμενη την αντοχή σε κάμψη τριών σημείων όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και η διάρκεια έψησης.

Από τις εικόνες 6.57 έως 6.59 φαίνεται η συρρίκνωση των δοκιμίων της ερυθράς ιλύος με την άργιλο R2. Παρατηρούμε και εδώ ότι η συρρίκνωση των δοκιμίων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου έψησης από 1 σε 4 ώρες. Η συρρίκνωση κατά το πλάτος των δοκιμίων αυξήθηκε από 1,8% στους 950°C στο 6,8% στους 1050°C για 1 ώρα από 1,9% στους 950°C σε 7,7% στους 1050°C για 4 ώρες έψησης. Κατά το ύψος η συρρίκνωση ήταν μεγαλύτερη από 2,1% στους 950°C στο 5,5% στους 1050°C για 1 ώρα έψησης, ενώ για 4 ώρες από 3,4% στους 950°C στο 7,8% στους 1050°C. Τέλος η συρρίκνωση κατά μήκος του δοκιμίου κυμάνθηκε από 1,8% στους 950°C στο 5,8% στους 1050°C για την έψησή του σε 1 ώρα και από 1,9% στους 950°C στο 6,2% στους 1050°C για 4 ώρες έψησης.



Εικόνα 6.57: Συρρίκνωση δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.58: Συρρίκνωση δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.59: Συρρίκνωση δοκιμίων με 80% Ε.Ι. με20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι παρατηρήσεις με το πολωτικό μικροσκόπιο σε λεπτές τομές των κεραμικών μαζών του μείγματος της ερυθράς ιλύος με την άργιλο R2 (εικ. 6.60), είναι παρόμοιες με εκείνες που έγιναν στο δοκίμια τα οποία προέκυψαν από το μείγμα της ερυθράς ιλύος με την άργιλο M3 και τα συμπεράσματα ίδια.



Εικόνα 6.60: Κεραμικές μάζες 80% ερυθράς ιλύος και 20% άργιλος R2, (διερχόμενο $\phi\omega\varsigma$, // Nicols) α) 950 °C, 4 ώρες και β) 1050 °C, 4 ώρες .

6.3.4. 80% ερυθρά ιλύς με 20% γυαλί

Το φαινόμενο πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα που προσδιορίστηκαν για τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται στις εικόνες 6.61, 6.62 και 6.63 αντίστοιχα.



Εικόνα 6.61: Φαινόμενο πορώδες δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.62: Πυκνότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό του φαινόμενου πορώδους για το μείγμα της ερυθράς ιλύος με το γυαλί είναι πρακτικώς τα ίδια με αυτά του προκαταρκτικού σταδίου. Φαίνεται ότι και στα πλακίδια η προσθήκη του γυαλιού έχει βελτιώσει σημαντικά το πορώδες. Βελτίωση παρατηρείται και στην πυκνότητα και την υδατοαπορροφητικότητα όπως φαίνεται στις εικ. 6.61 και 6.62.



Εικόνα 6.63: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Η προσθήκη της σκόνης γυαλιού στην ερυθρά ιλύ βελτίωσε σημαντικά και την αντοχή σε κάμψη τριών σημείων της κεραμικής μάζας (εικ. 6.64), σε σχέση με τα δοκίμια που περιείχαν μόνο ερυθρά ιλύ. Η αντοχή σε κάμψη κυμάνθηκε από 16 έως 23 MPa στους 950°C και 1050°C, αντίστοιχα, για 1 ώρα έψησης και από 17 έως 24 MPa στους 950°C και 1050°C, αντίστοιχα, για 4 ώρες έψησης.



Εικόνα 6.64: Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Επίσης και η συρρίκνωση, όπως φαίνεται από τις εικόνες 6.65, 6.66 και 6.67 είναι πολύ μεγαλύτερη και αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας και με την αύξηση του χρόνου έψησης από 1 σε 4 ώρες.



Εικόνα 6.65: Συρρίκνωση δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Η συρρίκνωση κατά το πλάτος των δοκιμίων αυξήθηκε από 2,5 στο 8% στους 950°C και 1050 °C, αντίστοιχα, για 1 ώρα από 2,8 έως 8,8% στους 950°C και 1050°C

αντίστοιχα, για 4 ώρες. Κατά το ύψος των δοκιμίων η συρρίκνωση ήταν μεγαλύτερη από 3,6% στο 8,9% στους 950°C και 1050°C, αντίστοιχα, για την 1 ώρα έψησης, ενώ για τις 4 ώρες από 4,4 στους 950°C στο 9,6% περίπου στους 1050°C. Τέλος η συρρίκνωση κατά μήκος του δοκιμίου κυμάνθηκε από 2,5% έως 7,5% στους 950°C και 1050 °C, αντίστοιχα, για την έψηση του σε 1 ώρα και από 3 έως 8,7% στους 950°C και 1050°C και 1050°C αντίστοιχα, για 4 ώρες.



Εικόνα 6.66: Συρρίκνωση δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 6.67: Συρρίκνωση δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Όπως φαίνεται από την παρατήρηση των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί, στο πολωτικό μικροσκόπιο (εικ. 6.68.α), μετά την έψηση στους 950 °C, ένα σημαντικό μέρος της μάζας ευρίσκεται σε υαλώδη κατάσταση (λευκές περιοχές), σαφώς μεγαλύτερο από ότι στη μάζα της ερυθράς ιλύος που ψήθηκε στις ίδιες συνθήκες (εικ. 6.44.α), ενώ στο δοκίμιο των 1050°C (εικ. 6.68.β) το υαλώδες μέρος είναι ακόμα μεγαλύτερο.



Εικόνα 6.68: Κεραμικές μάζες 80% ερυθράς ιλύος και 20% γυαλί, (διερχόμενο φως, // Nicols) α) 950 °C, 4 ώρες και β) 1050 °C, 4 ώρες

6.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων τελικού σταδίου

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη έψηση των δοκιμίων που εξετάστηκαν στο τελικό στάδιο δηλαδή τα δοκίμια α) της σκέτης ερυθράς ιλύος, β) του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3, γ) του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο R2 και δ) του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί, συμπεραίνονται τα παρακάτω, αναφορικά στην εξάρτηση του πορώδους, της πυκνότητας, της υδατοαπορροφητικότητας, της αντοχής σε κάμψη και της συρρίκνωσης κατά την έψηση.

Φαινόμενο πορώδες: Το μικρότερο πορώδες ανάμεσα σε όλες τις αναμείξεις παρατηρήθηκε στο μείγμα της Ε.Ι. με το γυαλί και το μεγαλύτερο στις κεραμικές μάζες από σκέτη Ε.Ι. Οι αναμείξεις της Ε.Ι. με τόσο με την άργιλο M3 όσο και με την άργιλο R2 δεν βελτίωσαν ουσιαστικά την ιδιότητα αυτή.

- Πυκνότητα: Η μεγαλύτερη πυκνότητα ανάμεσα σε όλες τις αναμείξεις παρατηρήθηκε στις κεραμικές μάζες του μείγματος της Ε.Ι. με το γυαλί και η μικρότερη στη σκέτη Ε.Ι. Οι αναμείξεις της Ε.Ι. με τόσο με την άργιλο M3 όσο και με την άργιλο R2 δεν αύξησαν ουσιαστικά την πυκνότητα.
- Υδατοαπορροφητικότητα: Η μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα ανάμεσα σε όλες τις αναμείξεις παρατηρήθηκε στις κεραμικές μάζες του μείγματος της Ε.Ι. με γυαλί ενώ η μικρότερη σε αυτές από σκέτη Ε.Ι. Οι αναμείξεις της Ε.Ι. τόσο με την άργιλο M3 όσο και με την άργιλο R2 δεν βελτίωσαν ουσιαστικά την ιδιότητα αυτή.
- Αντοχή σε κάμψη: Σε όλες τις αναμείξεις η αντοχή σε κάμψη των κεραμικών μαζών ήταν ικανοποιητική. Η προσθήκη τόσο της αργίλου M3 όσο και της αργίλου R2 στην Ε.Ι. δεν βελτίωσαν ουσιαστικά την αντοχή σε κάμψη των κεραμικών μαζών σε σχέση με την σκέτη Ε.Ι. Συγκριτικά το μείγμα της Ε.Ι. με το γυαλί έδωσε κεραμικές μάζες με υψηλότερες αντοχές σε κάμψη.
- Συρρίκνωση κατά την έψηση: Η μικρότερη συρρίκνωση ανάμεσα σε όλες
 τις αναμείξεις παρατηρήθηκε στο μείγμα της Ε.Ι. με την άργιλο M3 και η μεγαλύτερη στις κεραμικές μάζες από Ε.Ι με γυαλί.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των εργασιών που πραγματοποιήθηκαν προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα αναφορικά στην δυνατότητα παραγωγής κεραμικών μαζών, των οποίων οι πρώτες ύλες να αποτελούνται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό (80%) από ερυθρά ιλύ.

- Η ερυθρά ιλύς, μετά από ξήρανσή της, μορφοποιήθηκε εύκολα με μονοαξονική συμπίεση σε σχετικά μικρές πιέσεις (150-200bar). Ικανοποιητική μορφοποίηση της με εξώθηση αντίθετα, δεν κατέστη δυνατή, παρότι έγιναν δοκιμές με προσθήκη νερού σε διάφορες αναλογίες.
- Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από έψηση σκέτης ερυθράς ιλύος σε θερμοκρασίες από 950 έως 1200°C, ενώ είχαν ικανοποιητική αντοχή σε κάμψη τριών σημείων, το πορώδες τους κυμάνθηκε από 46% στους 950°C έως 30% στους 1100°C και η υδατοαπορροφητικότητα από 24% στους 950°C έως 13% στους 1100°C.
- Σε θερμοκρασίες άνω των 1150°C αρχίζει τήξη των κεραμικών μαζών που παρήχθησαν από σκέτη ερυθρά ιλύ, ενώ τα χρώματά τους έχουν ένα σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα.
- Η προσθήκη μικρού ποσοστού αργίλων στην ερυθρά ιλύ (είτε πλούσιων σε χλωρίτη, ασβεστίτη χαλαζία, είτε πλούσιων σε μοσχοβίτη/ιλλίτη και παραγωνίτη) δεν βελτίωσε ουσιαστικά τις ιδιότητες των κεραμικών μαζών,
- Η λειοτρίβηση των πρώτων υλών δεν βελτίωσε ουσιαστικά τις ιδιότητες των κεραμικών μαζών.
- Στην περίπτωση της προσθήκης ιπταμένων τεφρών (σε ποσοστό 30%) των ΑΗΣ Μεγαλόπολης και ΛΙΠΤΟΛ στην ερυθρά ιλύ, οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν διατήρησαν υψηλές τιμές πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας ακόμα και μετά από έψηση στους 1050 και 1100°C. Επιπλέον στην περίπτωση της προσθήκης της Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ, στις κεραμικές μάζες που προέκυψαν παρατηρήθηκε η δημιουργία θεναρδίτη, μετά την έψηση και παραμονή σε ατμόσφαιρα δωματίου, ο οποίος επικάλυψε επιφανειακά όλη την κεραμική μάζα.

- Η προσθήκη σημαντικής ποσότητας υάλου (20%) πλούσιας σε SiO₂ οδήγησε στην δημιουργία κεραμικών μαζών με ικανοποιητική αντοχή σε κάμψη τιμές πορώδους από 28 έως 8,50% και υδατοαπορροφητικότητας 13,7 έως 3,6% μετά από έψηση στους 950 και 1050°C, αντίστοιχα. Αναμένεται δε ότι αύξηση του ποσοστού της υάλου θα μειώσει την υδατοαπορροφητικότητα της κεραμικής μάζας.
- Το χρώμα των κεραμικών μαζών που προέκυψαν τόσο από σκέτη ερυθρά ιλύ, όσο και από τις διάφορες αναμίξεις, ήταν ερυθρό έως καστανέρυθρο σε θερμοκρασίες από 950 έως 1050°C, ενώ από 1100 και πάνω καστανέρυθρο προς το μαύρο.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

α) Από την σκέτη ερυθρά ιλύ, όπως και από τα μείγματα με άργιλο ή υαλοθραύσματα
 είναι εφικτή η παραγωγή πλίνθων μετά από ξήρανση, μορφοποίηση μέσω
 μονοαξονικής συμπίεσης και έψηση στους 950°C.

β) Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από την έψηση της ερυθράς ιλύος και των μειγμάτων της με τις δύο αργίλους και το γυαλί στους 1050°C, έχουν αντοχή σε κάμψη και υδατοαπορροφητικότητα που βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων για την παραγωγή δομικών κεραμικών.

γ) Από μείγμα ερυθράς ιλύος με θραύσματα γυαλιού είναι πιθανή, με την ίδια μεθοδολογία, η δημιουργία κεραμικής μάζας κατάλληλης για την παραγωγή πλακιδίων, εφόσον χρησιμοποιηθεί μείγμα με υψηλότερες περιεκτικότητες γυαλιού ή/και τροποποιηθούν λίγο η πίεση κατά την μορφοποίηση και η θερμοκρασία έψησης.

δ) Κεραμικές μάζες που προέκυψαν, τόσο από σκέτη ερυθρά ιλύ όσο και από μείγματα αυτής με άργιλο ή γυαλί, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πλακιδίων, εφόσον μετά την έψηση της κεραμικής μάζας ακολουθήσει υάλωση.

Με βάση τα παραπάνω προτείνεται η περαιτέρω πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής πλακιδίων:

α) με μορφοποίηση μέσω μονοαξονικής συμπίεσης και έψηση μάζας από μείγμα ερυθράς ιλύος με ποσοστό υαλοθραυσμάτων λίγο πάνω 20% σε θερμοκρασίες 1050 έως 1100°C και

β) μετά την έψηση μάζας από σκέτη ερυθρά ιλύ σε θερμοκρασίες της τάξεως των 950°C, προκειμένου να παραχθούν μπισκότα και στην συνέχεια η πραγματοποίηση δοκιμών υάλωσης των μπισκότων, με χρήση ουσιών, προκειμένου να παραχθούν πλακίδια διαφόρων χρωμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική:

Κοντόπουλος Α., (1978): "Δυνατότητες και προοπτικές αξιοποίησης της ελληνικής ερυθράς ιλύος." Ιο Συνέδριο Ορυκτού πλούτου, Αθήνα.

Κωστάκης Γ., (1999): "Κεφάλαια ακτινοσκοπία των κρυστάλλων." Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Κωστάκης Γ., (2003): "Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών." Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Κωστάκης Γ., (2004): "Μελέτη της σύστασης της τέφρας λιγνιτών ΑΗΣ της Δ.Ε.Η." Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Κωστάκης Γ., (2005): "Συστηματική Ορυκτολογία." Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Παναγιωτάκης Π., (1997): "Αξιολόγηση των δυνατοτήτων χρησιμοποίησης αργιλοχωμάτων των επαρχιών Κυδωνίας και Κισσάμου του Ν. Χανίων στη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών." Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Χανιά.

Ποντίκης Ι., (2007): "Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών." Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.

Σκουνάκης Στ., (1991). "Κοιτασματολογία." Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα.

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (1979): "Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος." Αθήνα. Φραγκίσκος Μ., (2004): "Παραγωγή στερεού αποθέσιμου συσσωματώματος από πολφό ερυθράς ιλύος με χρήση μεθόδων ηλεκτροαφυδάτωσης." Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Χρηστίδης, Γ., (2005): "Κοιτασματολογία ΙΙ" (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα). Σημειώσεις 9ου εξαμήνου του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Ξενόγλωσση:

Brownell W., E., (1976): "Structular Clay Products." Springer-Verlang, New York

Brunori, C., Cremisini, C., D' Annibale, L., Massanisso, P. and Pinto, V., (2005)a: "A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud." Comparison with results from sequential extraction. Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 381(7), 1347-1354.

Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V. and Torricelli, L., (2005)b: "Reuse of a treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility." J. Hazard. Mater., vol. 117(1), 55-63.

Callister, Jr W.D., (2004): "Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών" Εκδόσεις Τζιολά, Αθήνα.

Cakici, A. I., Yanik, J., Ucar, S., Karayildirim, T. and Anil, H., (2004): "Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel" J.Mat. Cyc.and Was. Manag., vol. 6(1), 20-26.

Çengeloğlu, Y., Kir, E. and Ersöz, M., (2001): "Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud." J. Colloid Interface Sci., 244(2), 342-346.

Cicek, T., Altun, A., Cocen, I., Suretti, O. and Gercek, C., (2004): "Investigation into utilization of bayer-Al(OH)3 in production of calcium aluminate cements." Key Eng. Mater., 264-268.

Chung F.H., (1974): "Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis." J. Appl. Crystallography vol 7, 519-525."

Chung F.H., (1975): "Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis." J. Appl. Crystallography Vol 8, 17-20.

De La TORRE A.G., S Bruque & M.A.G. Aranda (2001): "Rietveld quantitative amorphous content analysis." J. Appl. Cryst. vol. 34, 196-202.

Genç-Fuhrman, H., Bregnhoj, H. and McConchie, D., (2005): "Arsenate removal from water using sand-red mud columns." Water Res., vol. 39(13), 2944-2954.

Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C. and McConchie, D., (2004): "Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud." Environ. Sci. Technol., vol. 38(8), 2428-2434.

Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C. and McConchie, D., (2003): "Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)." J. Colloid Interface Sci., vol. 271(2), 313-320.

Gupta, V. K., Gupta, M. and Sharma, S., (2001): "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste." Water Res., vol. 35(5), 1125-1134.

Habashi, F., (2005): "A short history of hydrometallurgy." Hydrometallurgy, vol. 79, 15-22.

Ho, G. E., Mathew, K. and Gibbs, R. A., (1992): "Nitrogen and phosphorus removal from sewage effluent in amended sand columns." Water Res., vol. 26(3), 295-300.

Jones, G., Joshi, G., Clark, M. and McConchie, D., (2006): "Carbon Capture and theAluminium Industry." Preliminary Studies. Environ. Chem., vol 3, 297.

Kingery W.D., Bowen H.K, Uhlmann D.R. (1975): "Introduction to Ceramics." Wiley-Interscience Publication, New York

Knight, J. C., Wagh, A. S. and Reid, W. A., (1986): "The mechanical properties of ceramics from bauxite waste." J. Mater. Sci., vol. 21(6), 2179-2184.

Komnitsas, K., Bartzas, G. and Paspaliaris, I., (2004): "Efficiency of limestone and red mud Barriers. Laboratory column studies." Miner. Eng., vol. 17(2), 183-194.

Kuzvart M. (1984): "Industrial Minerals and Rocks." Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo.

Lefond S.J. (1983): "Industrial Minerals and Rocks." Society of Mining Engineers of the Am. Inst. Min. Metall. and Petr. Eng., Inc N. York.

Li, Y. (2003): "Preparation of red mud/plastic composite for building material". CN 1394898 A.

Mackenzie, R. C., (1970): "Differential Thermal Analysis." Academic Press Inc., New York.

Maddocks, G., Lin, C. and McConchie, D., (2004): "Effects of Bauxsol and biosolids on soil conditions of acid-generating mine spoil for plant growth." Environ. Pollut., vol. 127(2), 157-167.

Mishra, B., Kirkpatrick, D. and Slavik, M. (2000): "Pyrometallurgical extraction of alumina and iron from red mud." In Proceedings of the Extraction & Processing Division Congress 2000, TMS Annual Meeting, , Taylor, P. R., Ed., pp. 369-381.

Munro, L. D., Clark, M. W. and McConchie, D., (2004): "A Bauxsol-based permeable reactive barrier for the treatment of acid rock drainage." Mine Water Environ., vol. 23(4), 183-194.

Mymrin, V., de Araujo Ponte, H., Ferreira, L. O. and Vazquez, V. A., (2003): "Environment-friendly method of high alkaline bauxite's Red Mud and ferrous slag utilization as an example of green chemistry." Green Chem., vol. 5(3), 357-360. Paramguru, R. K., Rath, P. C. and Misra, V. N., (2005): "Trends in red mud utilization-A review." Miner. Process. Extr. M., vol. 26, 1-29.

Paredes, J. R., Ordonez, S., Vega, A. and Diez, F. V., (2004): "Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts." Applied Catalysis, B: Environmental, vol. 47(1), 37-45.

Park, S. and Jun, B., (2005): "Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment." J. Colloid Interface Sci., vol. 284(1), 204-209.

Peng, F., Liang, K., Shao, H. and Hu, A., (2005): "Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified red mud." Chemosphere, vol. 59(6), 899-903.

Pirkanniemi, K. and Sillanpaa, M., (2002): "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review." Chemosphere, vol. 48(10), 1047-1060.

Plunkert, P. A., (2007): "Bauxite and Alumina. Minerals Commodity Summaries." U.S. Geological Survey.

Plunkert, P. A. (1996): "Bauxite and Alumina. Minerals Information" U.S. Geological Survey.

Pontikes, Y., Nikolopoulos P., and Angelopoulos G.N., (2007): "Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics." J. Europ. Ceram. Soc., vol. 27 1645-1649.

Santona, L., Castaldi, P. and Melis, P., (2006): "Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals" J. Hazard. Mater., vol. 36(2), 324-329.

Shiyanovskaya, R. A., (1977): "Possibility for using the residues of bauxite concentration for ceramic tile production" Steklo Keram., vol. 12, 17-19.

Smirnov, D. I. and Molchanova, T. V., (1997): "The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production." Hydrometallurgy, vol. 45(3), 249-259.

Sglavo, V. M., Campostrini, R., Maurina, S., Carturan, G., Monagheddu, M., Budroni, G. and Cocco, G., (2000): "Bauxite red mud in the ceramic industry." Part 1: thermal behaviour. J. Eur. Ceram. Soc., vol 20(3), 235-244.

Summers, R. N., Guise, N. R. and Smirk, D. D., (1993): "Bauxite residue (red mud) increases phosphorus retention in sandy soil catchments in Western Australia." Nutr. Cycl. Agroecosys, vol. 34(1), 85-94.

Terpstra R.A., Pex P.P.A.C. and de Vries A.H. (1995): "Ceramic processing." Chapman and Hall, 2-6 Boundoury row, London U.K.

Tsakanika, L. V., Ochsenkuehn-Petropoulou, M. T. and Mendrinos, L. N. I., (2004): "Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC." Anal. Bioanal. Chem., vol. 379(5-6), 796-802.

Tsakiridis, P. E., Agatzini-Leonardou, S. and Oustadakis, P., (2004): "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker." J. Hazard. Mater., vol. 116(1-2), 103-110.

Wagh, A. S. and Jeong, S. Y., (2003): "Chemically Bonded Phosphate Ceramics: III, Reduction Mechanism and Its Application to Iron Phosphate Ceramics". J. Am. Ceram. Soc., vol 86(11), 1850-1855.

Wehr, J., Fulton, I. and Menzies, N., (2006): "Revegetation Strategies for Bauxite Refinery Residue." A Case Study of Alcan Gove in Northern Territory, Australia. Environ. Manage., vol. 37(3), 297-306.

Whiston C. (1987): "X-Ray methods, Publised on behalf of Acol." Thames Polytechnic, London, by Wiley, New York.

Whittington B. I., (1996): "The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process." Hydrometallurgy, vol 43, 13-35.

Worrall, W. (1986): "Clays and Ceramic raw materials." Applied Science Publishers, L.T.D., London.

Yalcin, N. and Sevinc, V., (2000): "Utilization of bauxite waste in ceramic glazes." Ceram. Int., 26(5), 485-493.

Yamada, K., Fukunaga, T. and Harato, T., (1979): "Process of sulfur dioxide removal from waste gas by red mud." Light Metals, 69-79.

Yang, Y.-D., Sommerville, I. D., McLean, A., Bi, X. and Hou, J., (2004): "The use of waste materials from aluminum production as refining fluxes for hot metal and liquid steel." In Proceedings of the 5th International Symposium on Waste Processing and Recykling in Mineral and Metallurgical Industries. Ontario, Canada.

Yang R. A. (2002): The Rietveld Method." IUCr Monographs on Cryslallography. Oxford Sci. U.S.A.
Ηλεκτρονική:

http://www.mytilineos.gr/default.asp?pageID=10&siteid=1&langID=1

www.redmud.org/images/Red-Mud-lake.jpg

http://qed.princeton.edu/index.php/User:Student/Mining_Waste_Generated_From_Al uminium_Production_and_Major_Bauxite_Producers, 2005

www.refil.gr

http://www.alcan.com

http://www.aluminium.org

ПАРАРТНМА

Ι. Πίνακες

ΙΙ. Ακτινογραφήματα

Ι. Πίνακες

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιαζονται το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση της ερυθράς ιλύος, τα μείγματα της ερυθρά ιλύος με τις αργίλους, το γυαλί και τις τέφρες των ΑΗΣ Μεγαλόπολης και ΛΙΠΤΟΛ.

Οι τιμές στις παρενθέσεις είναι οι τιμές οι οποίες μετρήθηκαν σε κεραμικές μάζες στις οποίες οι αρχικές ύλες λειοτριβήθηκαν για χρονικό διάστημα 20 λεπτών μέσα σε πλανητικό μύλο και όπως διαπιστώθηκε δεν προέκυψε σημαντική μείωση πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας.

Πίνακας 1: Φαινόμενο πορώδες, πυκνότητα και υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων ερυθράς ιλύος ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

| (°C)/ ώρα | Πορώδες | Πυκνότητα | Υδατοαπορροφητικότητα |
|-----------|---------------|-------------------|-----------------------|
| έψησης | (%) | g/cm ³ | (%) |
| 950 / 1h* | 46,49 (45,82) | 1,95 | 23,85 (22,95) |
| 950 / 4h* | 45,08 (44,14) | 1,97 | 22,93 (22,03) |
| 950 / 8h* | 44,37 (43,70) | 1,99 | 22,09 (21,26) |
| 1000 /1h* | 43,44 | 2,02 | 21,13 |
| 1000 /4h* | 43,10 | 2,05 | 21,10 |
| 1000 /8h* | 40,18 | 2,10 | 19,75 |
| 1050 /1h* | 38,65 | 2,24 | 17,22 |
| 1050 /4h* | 36,52 | 2,28 | 15,96 |
| 1050 /8h* | 34,88 | 2,30 | 14,08 |
| 1100 /1h* | 31,09 (30,14) | 2,37 | 13,12 (12,41) |
| 1100/ 4h* | 30,52 (29.65) | 2,40 | 12,09 (11,36) |

^{*}κυλινδρικά δισκία

| (°C)/ ώρα | Πορώδες | Πυκνότητα | Υδατοαπορροφητικότητα |
|-----------|---------------|-------------------|-----------------------|
| έψησης | (%) | g/cm ³ | (%) |
| 950 / 1h* | 45,13 (44,48) | 1,86 | 24,23 (23,85) |
| 950 / 4h* | 43,97 (43,03) | 1,88 | 23,30 (22,65) |
| 950 / 8h* | 40,07 (39,25) | 1,92 | 21,18 (20,65) |
| 1000 /1h* | 39,85 | 1,96 | 20,31 |
| 1000 /4h* | 38,50 | 1,98 | 19,42 |
| 1000 /8h* | 35,28 | 2,01 | 17,08 |
| 1050 /1h* | 32,83 | 2,10 | 15,58 |
| 1050 /4h* | 32,14 | 2,11 | 15,22 |
| 1050 /8h* | 28,09 | 2,21 | 13,52 |
| 1100 /1h* | 21,52 (20,22) | 2,45 | 11,07 (10,45) |
| 1100/ 4h* | 20,08 (19,28) | 2,47 | 9,88 (9,32) |

Πίνακας 2: Φαινόμενο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο M3 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

*κυλινδρικά δισκία

Πίνακας 3: Φαινόμενο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 80% Ε.Ι. και 20% άργιλο R2 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

| (°C)/ ώρα | Πορώδες | Πυκνότητα | Υδατοαπορροφητικότητα |
|-----------|---------------|-------------------|-----------------------|
| έψησης | (%) | g/cm ³ | (%) |
| 950 / 1h* | 44,07 (43,45) | 1,87 | 23,06 (22,52) |
| 950 / 4h* | 42,75 (42,03) | 1,90 | 22,05 (21,45) |
| 950 / 8h* | 39,05 (38,35) | 1,94 | 20,01 (19,65) |
| 1000 /1h* | 38,76 | 1,98 | 19,65 |
| 1000 /4h* | 37,41 | 2,00 | 18,80 |
| 1000 /8h* | 34,12 | 2,09 | 16,92 |
| 1050 /1h* | 31,74 | 2,14 | 14,88 |
| 1050 /4h* | 30,97 | 2,16 | 14,06 |
| 1050 /8h* | 26,88 | 2,24 | 12,98 |
| 1100 /1h* | 20,40 (19,76) | 2,49 | 10,50 (9,85) |
| 1100/ 4h* | 18,95 (18,13) | 2,51 | 8,75 (8,02) |

Πίνακας 4: Φαινόμενο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. του ΑΗΣ Μεγαλόπολης ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

| (°C)/ ώρα | Πορώδες | Πυκνότητα | Υδατοαπορροφητικότητα |
|-----------|---------|-------------------|-----------------------|
| έψησης | (%) | g/cm ³ | (%) |
| 950 / 1h* | 39,98 | 1,75 | 21,65 |
| 950 / 4h* | 37,78 | 1,82 | 20,42 |
| 1000 /1h* | 37,34 | 1,85 | 19,82 |
| 1000 /4h* | 37,17 | 1,86 | 19,48 |
| 1050 /1h* | 35,73 | 2,06 | 18.10 |
| 1050 /4h* | 34,02 | 2,08 | 17,87 |
| 1100 /1h* | 30,45 | 2,10 | 14,63 |
| 1100/ 4h* | 28,14 | 2,11 | 13,69 |

*κυλινδρικά δισκία

Πίνακας 5: Φαινόμενο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με 70% Ε.Ι. και 30% Ι.Τ. του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

| (°C)/ ώρα | Πορώδες | Πυκνότητα | Υδατοαπορροφητικότητα |
|-----------|---------|-------------------|-----------------------|
| έψησης | (%) | g/cm ³ | (%) |
| 950 / 1h* | 40.61 | 1,60 | 24.17 |
| 950 / 4h* | 38.69 | 1,61 | 23.87 |
| 1000 /1h* | 37.90 | 1,62 | 23.62 |
| 1000 /4h* | 37.11 | 1,63 | 23.02 |
| 1050 /1h* | 36.87 | 1,64 | 22.47 |
| 1050 /4h* | 36.38 | 1,65 | 22.30 |
| 1100/1h* | 36.02 | 1,68 | 22.06 |
| 1100/4h* | 35.96 | 1,71 | 22.01 |

^{*}κυλινδρικά δισκία

| F | | I | |
|-----------|---------|-------------------|-----------------------|
| (°C)/ ώρα | Πορώδες | Πυκνότητα | Υδατοαπορροφητικότητα |
| έψησης | (%) | g/cm ³ | (%) |
| 950 / 1h* | 27.92 | 2,05 | 13.64 |
| 950 / 4h* | 27.05 | 2,06 | 13.14 |
| 1000 /1h* | 26.21 | 2,10 | 12.46 |
| 1000 /4h* | 22.58 | 2,13 | 10.60 |
| 1050 /1h* | 17.57 | 2,27 | 7.69 |
| 1050 /4h* | 15.48 | 2,28 | 6.83 |
| 1100/1h* | 10.28 | 2,35 | 4.38 |
| 1100/4h* | 8.50 | 2,41 | 3.53 |

Πίνακας 6: Φαινόμενο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες

*κυλινδρικά δισκία

ΙΙ. Ακτινογραφήματα

Ακτινογραφήματα περιθλασιμέτρου ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση της ερυθράς ιλύος, του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3, του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο R2, του μείγματος 70% Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης, του μείγματος 70% Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ και του 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



Εικόνα 1: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της ερυθράς ιλύος στους 950 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 2: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της ερυθράς ιλύος στους 1000 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 3: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της ερυθράς ιλύος στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 4: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της ερυθράς ιλύος στους 1100 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 5: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της ερυθράς ιλύος στους 1150 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 6: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 στους 950 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 7: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 στους 1000 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 8: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 9: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 10: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο M3 στους 1150 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.





E.I. με 20% άργιλο R2 στους 950 $^{\circ}$ C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 12: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο R2 στους 1000 °C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 13: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο R2 στους 1050 $^{\rm o}$ C, για διάρκεια έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



Εικόνα 14: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο R2 στους 1100 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 15: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% άργιλο R2 στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.







Εικόνα 17: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 70% Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης στους 1000 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 18: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 70% Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 19: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 70%

Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. Μεγαλόπολης στους 1100 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 20: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 70% Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ στους 950 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 21: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 70%

Ε.Ι. με 30% Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ στους 1000 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.





E.I. με 30% Ι.Τ. ΑΙΠΤΟΑ στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.







Εικόνα 24: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% γυαλί στους 950 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.





Ε.Ι. με 20% γυαλί στους 1000 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 26: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80%

Ε.Ι. με 20% γυαλί στους 1050 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.



Εικόνα 27: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση του μείγματος 80% Ε.Ι. με 20% γυαλί στους 1100 °C, για διάρκεια έψησης 1 και 4 ωρών.

167