



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διερεύνηση δυνατοτήτων παρασκευής κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης για την παραγωγή φίλτρων.

ΤΣΕΛΙΟΥ Σ. ΜΑΡΙΑ

Εξεταστική Επιτροπή

Κωστάκης Γεώργιος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Σταμπολιάδης Ηλίας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής

Χανιά,

Μάρτιος , 2009

αφιερώνεται
στον φίλο και «αδερφό» μου **Στάθη**,
που βρίσκεται στην γειτονιά των αγγέλων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό να συμβάλει στην διερεύνηση δυνατοτήτων εργαστηριακής παρασκευής πορωδών κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα (I.T.) του ΑΗΣ Αχλάδας – Μελίτη σαν κύρια πρώτη ύλη, σε συνδυασμό με αργίλους των περιοχών Ποταμοί και Μετόχι Προκόπη (R1,R2), και πυρήνα ελαιοκάρπου ή σιμιγδάλι.

Σε ένα προκαταρκτικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικός διαχωρισμός της ιπτάμενης τέφρας, της πυρήνας και της αργίλου R2, καθώς και ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X και χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν μίγματα μετά από ανάμιξη της I.T. με τις αργίλους σε διάφορες αναλογίες με το ποσοστό της I.T. να υπερσχύει πάντα. Από τα μίγματα αυτά δημιουργήθηκαν, με προσθήκη νερού και πλαστικοποιητών, πλαστικές μάζες από τις οποίες μορφοποιήθηκαν δοκίμια. Τα δοκίμια αυτά ψήθηκαν στους 850°, 950°, 1000°, 1050°, 1080° και 1150° C. Στα κεραμικά δοκίμια που προέκυψαν με αυτό τον τρόπο, προσδιορίστηκαν στη συνέχεια η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό και σε μονοαξονική θλίψη, η υδατοαπορροφητικότητα, το πορώδες και η πυκνότητα.

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω εργασιών, προέκυψε ότι από το συνδυασμό της I.T. με την άργιλο και την πυρήνα ελαιοκάρπου είναι εφικτή η παρασκευή πορωδών κεραμικών μαζών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη για την πολύτιμη βοήθειά του στην άντληση πληροφοριών, ειδικά από πηγές ξένης βιβλιογραφίας, για το ενδιαφέρον του στην εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας και γενικά και την αμέριστη συμπαράστασή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ηλία Σταμπολιάδη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους πάνω στο κείμενο και την καλή τους διάθεση να αφιερώσουν μέρος από τον πολύτιμο χρόνο τους για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Αισθάνομαι ότι οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους επιστημονικούς συνεργάτες την κ. Άννα Κρητικάκη και τον κ. Αντώνη Στρατάκη για την αμέριστη βοήθεια τους κατά την εκπόνηση των πειραμάτων και την υπομονή που έδειξαν προκειμένου να ολοκληρωθεί με επιτυχία ένα μεγάλο μέρος των δοκιμών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ειδικότερα την κ. Όλγα Παντελάκη, τον κ. Βαγγέλη Πετράκη, τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη, την κ. Δέσποινα Πεντάρη και τον κ. Γεώργιο Αποστολάκη για την σημαντική βοήθεια τους στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή μου και διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων Στράτο Θωμαΐδη για την ουσιαστική συμβολή του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων και ειδικότερα το συμφοιτητή μου Γιάννη Μαράκη για την πολύτιμη βοήθειά του στην διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.

Τελειώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδερφό μου για τη στήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς επίσης και τους φίλους και συμφοιτητές μου και ειδικότερα τον Επαμεινώνδα-Αντώνη Κούκνη για τη συμπαράστασή τους σε όλες τις δύσκολες στιγμές των φοιτητικών μου χρόνων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Πρώτες ύλες.....	1
1.2 Ιπτάμενη Τέφρα.....	1
1.2.1 Γενικά.....	1
1.2.2. Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας.....	3
1.2.3 Η ιπτάμενη τέφρα (I.T.) του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης.....	4
1.3 Άργιλος.....	6
1.3.1 Γενικά.....	6
1.3.2 Τεχνολογικές ιδιότητες των αργίλων.....	7
1.3.2.1 Συμπεριφορά κατά το στέγνωμα.....	9
1.3.2.2 Εργασιμότητα και αντοχή εν ξηρώ.....	9
1.3.2.3 Συμπεριφορά κατά το ψήσιμο.....	10
1.3.2.4 Άργιλοι πειραμάτων.....	11
1.4 Πυρήνα Ελαιοκάρπου.....	11
1.5 Σιμιγδάλι.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ.....	12
2.1 Γενικά.....	12
2.2 Κατάταξη κεραμικών υλικών.....	12
2.3 Πορώδη υλικά.....	13
2.3.1 Πορώδη κεραμικά.....	15
2.3.1.1 Κεραμικοί αφροί.....	16
2.3.1.2 Φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων.....	17
2.3.1.3 Κεραμικές μεμβράνες.....	17
2.3.2 Ταξινόμηση κεραμικών σύμφωνα με το μέγεθος πόρων.....	18
2.4 Μηχανισμός λειτουργίας των φίλτρων.....	19
2.5 Ταξινόμηση κεραμικών φίλτρων.....	22
2.5.1 Φίλτρα θερμών αερίων.....	23
2.5.1.1 Παγίδες αιθάλης.....	23
2.5.1.2 Cross-flow filters.....	24
2.5.1.3 Candle filters.....	24
2.5.1.4 Φίλτρα «βαθμωτού πορώδους».....	25
2.5.2 Φίλτρα υγρών.....	25
Εικ.2.5:Πορώδη κεραμικά.....	26

2.5.2.1 Κεραμικοί αφροί.....	26
2.6 Διαδικασία παραγωγής αναμίξεων πρώτων υλών για την παραγωγή κεραμικών.	27
2.6.1 Μορφοποίηση.....	27
2.6.2.1 Χύτευση εν αιωρήση (slip casting).....	28
2.6.2.2 Εξώθηση.....	28
2.6.2.3 Μορφοποίηση με συμπίεση.....	29
2.6.3 Ξήρανση και Έψηση.....	29
2.6.3.1 Ξήρανση.....	29
2.6.3.2 Έψηση.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	32
3.1. Κοκκομετρικός Διαχωρισμός.....	32
3.1.1 Ξηρή Κοσκίνηση.....	32
3.1.2 Μέθοδος Atterberg.....	32
3.1.3 Κοκκομετρικές αναλύσεις με κοκκομετρικό αναλυτή Laser.....	34
3.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις.....	35
3.3 Χημικές αναλύσεις.....	39
3.4 Συμπίεση κόνεως στα τελικά δοκίμια.....	40
3.5 Έψηση.....	42
3.6 Προσδιορισμός της αντοχής.....	43
3.6.1 Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.....	43
3.6.2 Αντοχής σε Μονοαξονική Θλίψη.....	45
3.7 Υδατοαπορροφητικότητα.....	47
3.8 Πορώδες-Πυκνότητα.....	48
3.8.1 Μέθοδος DIN EN 993-1.....	48
3.8.2 Ποροσιμετρία Υδραργύρου.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
4.1 ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ.....	52
4.1.1 Κοκκομετρικός διαχωρισμός.....	52
A) Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτη.....	52
B) Πυρήνα ελαιοκάρπου.....	54
Γ) Άργιλος «Μετόχι Προκόπη» (R2).....	55
4.1.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων.....	58

4.1.2.1. Ορυκτολογική σύσταση της Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας – Μελίτη.....	58
4.1.2.2 Ορυκτολογική σύσταση των αργίλων Ποταμοί και Μετόχι Προκόπη (R1,R2)	59
4.1.2.3. Ορυκτολογική σύσταση της πυρήνας ελαιοκάρπου.....	60
4.1.3. Χημική σύσταση των Ι.Τ.	61
4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ- ΤΕΛΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	62
4.2.1. Αναμίξεις-Παρασκευή δοκιμίων	62
4.2.1.1 Ι.Τ. και άργιλοι	64
α. Συρρίκνωση κατά την έψηση	64
β. Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα.....	66
γ. Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.....	68
4.2.1.2 Ι.Τ., άργιλοι και σιμιγδάλι	70
α. Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα.....	71
β. Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.....	71
4.2.1.3 Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, αργίλου και πυρήνας ελαιοκάρπου	72
α. Συρρίκνωση κατά την έψηση	75
β. Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα.....	76
γ. Μηχανικές Αντοχές.....	78
δ. Ορυκτολογική σύσταση των ψημένων μαζών.....	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	85
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	86
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως κύριο στόχο την διερεύνηση δυνατοτήτων εργαστηριακής παρασκευής πορώδων κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) του ΑΗΣ Αχλάδας- Μελίτης ως κύρια πρώτη ύλη, σε ανάμιξη με άργιλο και πυρήνα ελαιοκάρπου. Οι πορώδεις κεραμικές μάζες αποτελούν στερεά που αποτελούνται από πόρους και έχουν πορώδες από 30%-95%. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι ζεόλιθοι, τα καρβίδια του πυριτίου, η αλουμίνα, οι διατομίτες, τα πορώδη γυαλιά κ.α.. Με σκοπό την αξιοποίηση τους, μελετήθηκαν η Ι.Τ. που αποτελεί απόρριμμα των λιγνιτωρυχείων σε ανάμιξη με αργίλους των περιοχών «Ποταμών» και «Μετοχίου Προκόπη» για την βελτίωση της εργασιμότητας της σκέτης Ι.Τ. και πυρήνα ελαιοκάρπου για την δημιουργία πόρων μετά την έψηση των μαζών. Οι ιδιότητες που έχουν σημασία για τις πορώδεις κεραμικές μάζες είναι το πορώδες (>30%), η πυκνότητα, η υδατοαπορροφητικότητα, το μέγεθος των πόρων και οι μηχανικές αντοχές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται λεπτομερώς οι πρώτες ύλες, οι ιδιότητες των κεραμικών φίλτρων, η μεθοδολογία των εργαστηριακών δοκιμών και τέλος τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

1.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμών ήταν κυρίως ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, άργιλοι (R1, R2), πυρήνα ελαιοκάρπου και σιμιγδάλι.

1.2 Ιπτάμενη Τέφρα

1.2.1 Γενικά

Οι λιγνιτικές τέφρες είναι στερεά κατάλοιπα τα οποία παράγονται από την καύση των λιγνιτών στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) και διακρίνονται στις ιπτάμενες (Ι.Τ.) και στις υγρές τέφρες ή τέφρες δαπέδου.

Η ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) είναι ένα λεπτόκοκκο, χαλαρό υλικό το οποίο κατακρατείται στους αποκονιωτές των απαερίων των μονάδων καύσης και προέρχεται από τα

ανόργανα συστατικά και τις οργανικές ενώσεις του λιγνιτικού καυσίμου. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (I.T.) αποτελούνται από:

- ορυκτά, μη εξαλλοιωθέντα κατά την καύση,
- άμορφες φάσεις,
- νεοσχηματισθείσες κρυσταλλικές φάσεις,
- άκαυστο λιγνίτη.

Το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων π.χ. των I.T. των ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου είναι μικρότερο των 63μm. (Κωστάκης Γ., 1996).

Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των λιγνιτικών τεφρών, εξαρτάται από τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Πολλές φορές όμως ιπτάμενες τέφρες που παράγονται από το ίδιο καύσιμο και έχουν παρόμοια χημική σύσταση, δύναται να έχουν διαφορετική ορυκτολογική σύσταση. Αυτό συμβαίνει επειδή η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία καύσης μπορεί να είναι διαφορετική. Από τη διαδικασία καύσης που χρησιμοποιείται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό των κρυσταλλικών φάσεων σε σχέση με τα άμορφα συστατικά της τέφρας.

Μία ιδιότητα που λαμβάνεται ιδιαιτέρως υπόψη για την παρασκευή κεραμικών μαζών είναι η σχέση της ιπτάμενης τέφρας με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε για τη παρασκευή κεραμικών από ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας τύπου C και χαρτοπολτού στην Ιταλία, η κύρια ιδιότητα που ελέγχεται είναι η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (E. Furlani et al.,2007). Στη συγκεκριμένη I.T. οι θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης κυμαίνονται από 1130 °C μέχρι και 1350 °C. Μεγαλύτερες περιεκτικότητες χημικών ενώσεων με υψηλό σημείο τήξης (π.χ. CaO, Al₂O₃, MgO, ZrO, Cr₂O₃) και οι μικρές περιεκτικότητες σε ενώσεις με χαμηλό σημείο τήξης (π.χ. Na₂O, K₂O κτλ), προσδίδουν τελικά στην I.T. υψηλή περιοχή θερμοκρασιών μαλάκυνσης (1350 °C). Πρέπει να αναφερθεί ότι η I.T. μόνη της έχει χαμηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1130 °C). Στην πραγματικότητα τα ψημένα δείγματα διατηρούν υψηλό εναπομένον πορώδες στους 1100° C. Μετά την πυροσυσσωμάτωση στην θερμοκρασία των 1130° C τα δείγματα I.T. αποτελούνται από μεγάλο ποσοστό υαλώδους φάσης. Τα δείγματα υαλοποιούνται εξολοκλήρου χάνοντας το αρχικό τους σχήμα ξεπερνώντας την θερμοκρασία 1140° C. Ενδιάμεσες συνθέσεις δείχνουν μια συνεχόμενη μείωση της υδατοαπορροφητικότητας μέχρι την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης πριν χαθεί το σχήμα εξαιτίας της δημιουργίας υγρής φάσης σε μεγάλο ποσοστό κατά την πυροσυσσωμάτωση. Επιπλέον μια άλλη

ιδιότητα της Ι.Τ. σε σχέση με τη θερμοκρασία είναι το χρώμα των δειγμάτων που έπειτα από την έψηση ποικίλει από διάφορους τόνους του κίτρινου μέχρι καστανό. Αυτό οφείλεται κυρίως στην παρουσία του Fe_2O_3 στην αρχική σκόνη. Συγκεκριμένα υλικά μόνο από Ι.Τ. περιέχουν μεγάλο ποσοστό γυαλιού και χαμηλή ποσότητα σε πολυκρυσταλλικές φάσεις. (E. Furlani et al., 2007)

Η υγρή τέφρα (Υ.Τ.) ή τέφρα δαπέδου αποτελείται από χονδρόκοκκα ορυκτά που συνοδεύουν το λιγνιτικό καύσιμο, τετηγμένες φάσεις (σκουριά) που σχηματίζονται κατά την καύση, καθώς επίσης και από κόκκους λιγνίτη που δεν κάηκαν. Η (Υ.Τ.) κατακρημνίζεται στη σχάρα της εστίας καύσης του λέβητα.

Οι ιπτάμενες τέφρες ανάλογα με τη σύσταση τους έχουν ιδιότητες από τις οποίες εξαρτώνται τόσο οι δυνατότητες αξιοποίησης τους, όσο και αλληλεπιδράσεις με περιβαλλοντικούς παράγοντες.

1.2.2. Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας

Οι κυριότερες εφαρμογές ιπτάμενης τέφρας στις οποίες χρησιμοποιείται σήμερα σε παγκόσμιο επίπεδο είναι:

- Στην παραγωγή τσιμέντου, ως πρόσθετο του τσιμέντου σε ποσοστό μέχρι 15-20% και σαν πρώτη ύλη στην φάρινα του κλίνκερ σε ποσοστό 5%.
- Στην κατασκευή κεραμικών, δομικών στοιχείων (τούβλα, πλακίδια, κεραμίδια κ.α.)
- Στην οδοποιία και την κατασκευή φραγμάτων είτε ως υλικό βάσης ή υπόβασης, είτε ως πρόσθετο υλικό στον ασφαλτοτάπητα
- Στην μεταλλουργία για ανάκτηση μετάλλων
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην αποκατάσταση εδαφών, καθώς και στην κατασκευή χώρων υγειονομικής ταφής
- Στην παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων

(Τσικαρόδανη et al., 2005)

Σύμφωνα με το ASTM C618 οι ιπτάμενες τέφρες γενικά, υποδιαιρούνται όσον αφορά τις υδραυλικές τους ιδιότητες σε τρεις κατηγορίες:

- Κατηγορία F: Με ποζολανικές ιδιότητες,

- Κατηγορία C: Εκτός των ποζολανικών ιδιοτήτων οι Ι.Τ. της κατηγορίας αυτής παρουσιάζουν και υδραυλικές ιδιότητες.
- Κατηγορία N: οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃. (www.flyash.gr)

Επιπλέον μια άλλη διαφοροποίηση των ιπτάμενων τεφρών σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 διαχωρίζει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες περιέχουν λιγότερο από 10% CaO
- Στις ασβεστολιθικές τέφρες (W), η οποίες περιέχουν 10-35% CaO

Οι τέφρες της πρώτης κατηγορίας παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ της δεύτερης κατηγορίας (W) μπορεί να έχουν και υδραυλικές ιδιότητες. Μερικές τέφρες κατηγορίας C έχουν ποσοστό CaO περισσότερο από 10%. Τέφρες της κατηγορίας F παράγονται από τη καύση ανθρακίτη και βιτουμενιούχων ανθράκων. Η ιπτάμενη τέφρα αυτής της κατηγορίας έχει πυριτικά ή πυριτικά και αργιλικά, τα οποία από μόνα τους διαθέτουν μικρές ή καθόλου υδραυλικές ιδιότητες. Για την ιπτάμενη τέφρα της κατηγορίας C, το οξείδιο του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να αντιδράσει με τα πυριτικά και αργιλικά υλικά που υπάρχουν σε αυτή. Για την ιπτάμενη τέφρα της κατηγορίας F, το περιεχόμενο σε αυτήν οξείδιο του ασβεστίου δεν επαρκεί για την πραγματοποίηση της ενυδάτωσης, οπότε είναι απαραίτητη η προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου. Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστολιθικών τεφρών (W) σύμφωνα με το EN197-1 και στην κατηγορία C σύμφωνα με το ASTM C 618, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχουν. (www.flyash.gr)

1.2.3 Η ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης.

Η Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης παράγεται από τη καύση γαιανθράκων που εξορύσσονται από τη λεκάνη της Φλώρινας. Η λεκάνη γαιάνθρακα της Φλώρινας αποτελείται από πέντε υπολεκάνες (Βιβή, Αχλάδα, Μελίτη, Μελίτη-Λόφοι και Κλειδί) με γεωλογικά αποδεδειγμένα αποθέματα 362 εκατ. τόνων ξυλιτικών γαιανθράκων. Τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα εκτιμώνται σε 147 εκατ. τόνους. Οι ξυλίτες από αυτές τις λεκάνες έχουν κατά μέσο όρο περιεκτικότητα σε H₂O 40%. Η

μέση θερμογόνο δύναμη των λιγνιτών της Φλώρινας, είναι 2.200 kcal / kg (9,2 MJ / kg). Οι γαιάνθρακες της Φλώρινας περιέχουν 74% χουμινίτες (huminites) εκ των οποίων το 50% είναι χουμοτελινιτικοί (humotelinitic) κορεσμένοι με ρητινώδες υλικό. Τα λιπτινιτικά (liptinitic) συστατικά είναι επίσης αρκετά υψηλά, 24%, ενώ τα ινερτινιτικά (inertinitic) συστατικά του είναι πολύ χαμηλά, 2%.(Papanicolaou et al, 2003)

Η Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης έχει μια διαφορετική ορυκτολογική από τις λοιπές Ι.Τ. στον Ελλαδικό χώρο και είναι πλούσια σε: μουλλίτη ($\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$), αστρίους ($(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8]$), χαλαζία (SiO_2), ερκυνίτη (FeAl_2O_4), αιματίτη (Fe_2O_3), μαγνητίτη (Fe_3O_4) και πολύ υψηλά ποσοστά άμορφων φάσεων. Η δημιουργία του αιματίτη και του μαγνητίτη οφείλεται κυρίως από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Δεύτερον ο λιγνίτης της λεκάνης της Φλώρινας αποτελείται, μεταξύ άλλων, από πολύ υψηλό ποσοστό χαλαζία, υψηλό ποσοστό καολινίτη, μετα-αλουμινίτη ($\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{SO}_4]*5\text{H}_2\text{O}$), σιδηροπυρίτη και σιδηρίτη, η δημιουργία του μουλλίτη και του ερκυνίτη προβλέπεται σαν αποτέλεσμα των αντιδράσεων των ορυκτών της ομάδας του καολινίτη και της μετα-αλουμινίτη με χαλαζία και οξείδια του σιδήρου (παραγόμενα κυρίως από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και τη διάσπαση του σιδηρίτη), αντιστοίχως. Η Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης είναι πολύ φτωχή σε CaO , πολύ πλούσια σε SiO_2 και πολύ πλούσια σε Al_2O_3 . Γενικά, θεωρείται ότι οι Ι.Τ. που είναι πλούσιες σε CaO έχουν υδραυλικές ιδιότητες, ενώ αυτές που είναι πλούσιες σε SiO_2 έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Ωστόσο οι χημικές αναλύσεις δεν δίνουν πληροφορίες για το ποσοστό του CaO , το οποίο παρουσιάζεται σαν ελεύθερη άσβεστος ή ενωμένο με άλλες φάσεις και για το ποσοστό του SiO_2 , το οποίο παρουσιάζεται σαν άμορφη φάση ή σε κρυσταλλική φάση ή ενωμένο με τα πυριτικά. (doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.007)

Το υψηλό ποσοστό των άμορφων φάσεων στην Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης υποδεικνύει ένα ποζολανικό χαρακτήρα. (doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.007)

1.3 Άργιλος

1.3.1 Γενικά

Η παλαιότερη κεραμική πρώτη ύλη είναι αδιαμφισβήτητα η άργιλος. Η άργιλος έχει χαρακτηριστεί σαν συνεκτική, κολλώδης μάζα εδάφους που όταν αναμιγνύεται με το νερό, όταν είναι υγρή, αυτή η μάζα παίρνει αμέσως σχήμα, αλλά όταν ξηραίνεται γίνεται σκληρή και εύθρυπτη και διατηρεί το σχήμα της. Παρόλ' αυτά αν πυρωθεί, γίνεται ακόμα πιο σκληρή μάζα και δεν είναι πλέον ευπαθής στην δράση του νερού. Τέτοιο υλικό καθαρά οδηγείται στο να φτιάχνονται αντικείμενα όλων των σχημάτων. (Worrall W.E., 1986)

Στη Γεωλογία και την Ιζηματολογία άργιλοι ή πελίτες χαρακτηρίζονται πολύ λεπτόκοκκα πετρώματα που δεν έχουν υποστεί μεταμόρφωση ή διαγένεση. Στην περίπτωση αυτή η έννοια της αργίλου αφορά κατά κύριο λόγο ένα χαρακτηρισμό της κοκκομετρίας η οποία_σχετίζεται άμεσα με συνθήκες σχηματισμού. 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 προπάντων προϊόντα της αποσάθρωσης, τα οποία πριν την καθίζησή των βρίσκονταν επί μακρόν εν αιωρήσει, είτε λόγω του πολύ μικρού μεγέθους είτε λόγω του φυλλώδους χαρακτήρα των. 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. Σύμφωνα με τις Γερμανικές προδιαγραφές (DIN 66100) η άργιλος και η ιλύς είναι το κοκκομετρικό κλάσμα του ιζηματογενούς πετρώματος που έχει μέγεθος κόκκων $< 0.045\text{mm}$. Στο Αμερικάνικο σύστημα ταξινόμησης εξάλλου ορίζεται ως ιλύς (silt) το κλάσμα κόκκων διαμέτρου $2\text{-}50\ \mu\text{m}$ και ως άργιλος το κλάσμα κόκκων $< 2\ \mu\text{m}$. Συνήθως όμως με τον όρο άργιλος εννοούμε στην πράξη τα γεώδη υλικά, που ως προϊόντα της αποσάθρωσης (ή καμιά φορά και της υδροθερμικής αλλοιώσεως) έχουν αποτεθεί και σχηματίσει συγκεντρώσεις αποτελούμενες συνήθως από πολύ λεπτόκοκκο υλικό φυλλοπυριτικών και διαφόρων άλλων ορυκτών. Το μέγεθος των κόκκων είναι κατά το μεγαλύτερο

μέρος μικρότερο των 20μm με υψηλό ποσοστό κόκκων μικρότερων των 2μm. (Παναγιωτάκης Α.,1997)

Οι άργιλοι αποτελούνται από ένα αριθμό διαφόρων ορυκτών Τα κύρια ορυκτά των αργίλων χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- **Ομάδα καολινίτη:** Σε όλα τα ορυκτά της ομάδας αυτής η κρυσταλλική δομή σχηματίζεται από πακέτα των 2 στρώσεων (1 τετραέδρου και 1 οκταέδρου).
- **Ομάδα μοντμοριλλονίτη:** Η κρυσταλλική δομή των ορυκτών αυτών χαρακτηρίζεται από πακέτα των 3 στρώσεων (1 οκταεδρική στρώση μεταξύ 2 τετραεδρικών).
- **Ομάδα μαρμαρυγίων:** Οι μαρμαρυγίες αυτοί αν και συναντώνται σε αργίλους, κυρίως σαν κατάλοιπα της αποσάθρωσης, όπως αναφέραμε, στη βιβλιογραφία συνήθως δεν θεωρούνται σαν καθεαυτού αργιλικά ορυκτά. Τα ορυκτά αυτά σχηματίζονται από πακέτα 3 στρώσεων (2 τετραεδρικές στρώσεις και μεταξύ των 1 οκταεδρική στρώση). Τα πακέτα συνδέονται μεταξύ των με κατιόντα K^+ .
- **Ομάδα ιλλιτών:** Η κρυσταλλική δομή των ιλλιτών απαρτίζεται από πακέτα 3 στρώσεων (1 οκταεδρική στρώση ανάμεσα σε δύο τετραεδρικές), κατ' αναλογία προς τους μαρμαρυγίες.
- **Ομάδα χλωριτών:** Η εξιδανικευμένη δομή των χαρακτηρίζεται από στοιχειώδη πακέτα στρώσεων που αποτελούνται από 4 στρώσεις το καθένα . Οι τρεις από αυτές, δηλαδή δύο τετραεδρικές και μία οκταεδρική μεταξύ αυτών, είναι συνδεδεμένες μεταξύ των με ισχυρότερους δεσμούς από ότι με την τέταρτη (οκταεδρική). (Worrall W.E., 1986)

1.3.2 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 των. Για παράδειγμα:

- ο καολινίτης ανεβάζει την πυριμαχικότητα επειδή συνεισφέρει υψηλό ποσοστό σε Al_2O_3 , χωρίς να περιέχει συστατικά που ευνοούν την τηκτικότητα,

- 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 αποφασιστικό 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 μάλιστα 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 σαν 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 pH 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 οδηγεί σε 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)

1.3.2.1 Συμπεριφορά κατά το στέγνωμα

Το στέγνωμα μιας αργίλου έχει σημαντική τεχνολογική σημασία στην παραγωγή των κεραμικών. Όταν η πλαστική άργιλος ξηραίνεται συρρικνώνεται και 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 μοντοριλλονιτών παρουσιάζουν κάποια προβλήματα κατά το στέγνωμα. 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 στεγνώματος 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. (Worrall W.E., 1986)

1.3.2.2 Εργασιμότητα και αντοχή εν ξηρώ

Με τον όρο εργασιμότητα 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 εργασιμότητα εξαρτάται κυρίως από δύο ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών: Την λεπτότητα των κόκκων και το φυλλώδες σχήμα των φυλλοφυριτικών ορυκτών. Έτσι η βέλτιστη πλαστικότητα για την παραγωγική διαδικασία προκύπτει από συγκεκριμένο ποσοστό νερού. Υψηλότερη εργασιμότητα έχουν οι μοντοριλλονιτικές άργιλοι και ακολουθούν οι καολινιτικές, βειδελιτικές και ιλλιτικές άργιλοι. Βελτίωση της εργασιμότητας μπορούμε επίσης να πετύχουμε τεχνητά με ωρίμανση της αργίλου στον αέρα, με άλεση και με ανταλλαγή ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} από Na^{+} και K^{+} .

Το στέγνωμα της πλαστικής μάζας έχει ως αποτέλεσμα 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, Gruenfestigkeit) 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)

1.3.2.3 Συμπεριφορά κατά το ψήσιμο

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 ψήσιματος. 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 σαν αποτέλεσμα την σταθεροποίηση της μάζας και μπορεί να συνοδεύεται από συρρίκνωση ("μάζεμα") ή αλλαγή της πυκνότητας εξαρτάται από το παραμένον πορώδες της μάζας. Το ανοικτό πορώδες (open porosity, offene Porosität), το οποίο είναι και ο σημαντικότερος παράγοντας σε σχέση με τα παραπάνω, μπορούμε να το προσδιορίσουμε προσδιορίζοντας την υδατοαπορροφητικότητα (water absorption, Wasserabsorption). Ο τρόπος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας είναι απλός και είναι δυνατόν να γίνει σύμφωνα με τις προδιαγραφές της DIN 51056.

Επιπλέον μια άλλη ιδιότητα που προσδιορίζει 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 ψήσιματος 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 κυμαίνεται από καστανό (λόγω του λειμωνίτη) μέχρι σκούρο καστανό (λόγω των οξειδίων του μαγγανίου) ή ακόμη και μαύρο. (Κωστάκης Γ.,2003 και CEC)

1.3.2.4 Αργίλοι πειραμάτων

Οι άργιλοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από τις περιοχές «Ποταμών» (R1) και «Μετοχίου Προκόπη» (R2) του Νομού Ρεθύμνου.

1.4 Πυρήνα Ελαιοκάρπου

Η πυρήνα ελαιοκάρπου προκύπτει από την επεξεργασία των στερεών υπολειμμάτων που αφήνουν οι ελαιόκαρποι κατά την παραγωγή του λαδιού στα ελαιοτριβεία. Πρόκειται για ένα κοκκώδες λιγνοκυτταρινικό υλικό, με ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη ως κύρια συστατικά και παρουσιάζει ενδιαφέρον κυρίως επειδή αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Τα ορυκτολογικά συστατικά που εμπεριέχονται στην πυρήνα ελαιοκάρπου επηρεάζουν τα διάφορα στάδια της πυρόλυσης και την αεριοποίησης που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής ενεργοποίησης. Στην παρούσα εργασία η πυρήνα χρησιμοποιείται λόγω του ότι κατά την πρόσμιξη της με την Ι.Τ. και κατά την πύρωση της τελευταίας θα καεί και έτσι είναι δυνατόν να δημιουργήσει πόρους της τάξεως των 6-8μm. (Blanco Lopez M.C. et al, 2000).

1.5 Σιμιγδάλι

Το σιμιγδάλι προέρχεται από την επεξεργασία του σιταριού και είναι μια οργανική ουσία που κατά την καύση της παράγει CO₂. Η προσθήκη του σιμιγδαλιού στη μάζα ιπτάμενης τέφρας και αργίλου θα μπορούσε κατά την έψηση της μάζας να οδηγήσει στη δημιουργία πορώδους στην ψημένη κεραμική μάζα. Για το σκοπό αυτό και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ

2.1 Γενικά

Η τέχνη και η επιστήμη της κατασκευής και χρήσης στερεών αντικειμένων, τα οποία έχουν ως ουσιώδες συστατικό και αποτελούνται σε μεγάλο μέρος τους από ανόργανα μη μεταλλικά υλικά. Με άλλα λόγια αυτό που δεν είναι ούτε μεταλλικός ημιαγωγός ούτε πολυμερές υλικό ονομάζεται κεραμικό. Η λέξη κεραμικό προέρχεται από την ελληνική λέξη «κέραμος». Η ανάπτυξη των μεθόδων παρασκευής, η χρήση των υλικών συγκεκριμένων προδιαγραφών και οι νέες και μοναδικές ιδιότητες των κεραμικών τα καθιστούν χρήσιμα για όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές. (Kingery W.D.et al., 1975)

Μέχρι τα τελευταία πενήντα περίπου χρόνια, τα πιο σημαντικά υλικά σε αυτή την κατηγορία έφεραν τον όρο «παραδοσιακά κεραμικά», εκείνα των οποίων η κύρια πρώτη ύλη είναι η άργιλος. Προϊόντα που θεωρούνται παραδοσιακά κεραμικά είναι η πορσελάνη και τα παράγωγα της, τα τούβλα, τα κεραμικά πλακάκια και επιπλέον, οι ύαλοι. Πιο πρόσφατα, σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί στην κατανόηση του θεμελιώδους χαρακτήρα αυτών των υλικών και των φαινομένων που πραγματοποιούνται σε αυτά και ευθύνονται για τις μοναδικές τους ιδιότητες. Κατά συνέπεια, έχει αναπτυχθεί μια νέα γενιά αυτών των υλικών και ο όρος κεραμικά έχει αποκτήσει ένα πολύ ευρύτερο νόημα. Σε οποιοδήποτε βαθμό, τα νέα αυτά υλικά έχουν μια ιδιαίτερη επίπτωση στη ζωή μας. Ηλεκτρονικά, υπολογιστές, επικοινωνίες, αεροδιάστημα και μερικές ακόμη βιομηχανίες βασίζονται στη χρήση τους. (W. D.Callister Jr, 2004)

2.2 Κατάταξη κεραμικών υλικών

Τα κεραμικά κατατάσσονται με βάση τις εφαρμογές τους, αλλά και με βάση την διαχρονική τους εξέλιξη σε:

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

A) Παραδοσιακά κεραμικά: Τα παραδοσιακά κεραμικά αποτελούν το παλαιότερο τμήμα των προϊόντων της σημερινής κεραμικής βιομηχανίας και περιλαμβάνουν τα προϊόντα της αγγειοπλαστικής, προϊόντα κεραμουργείας (δομικά κεραμικά), τα είδη οικιακής χρήσης, τα είδη υγιεινής, σωλήνες αποχέτευσης κ.λπ.. (Παναγιωτάκης Α.,1997)

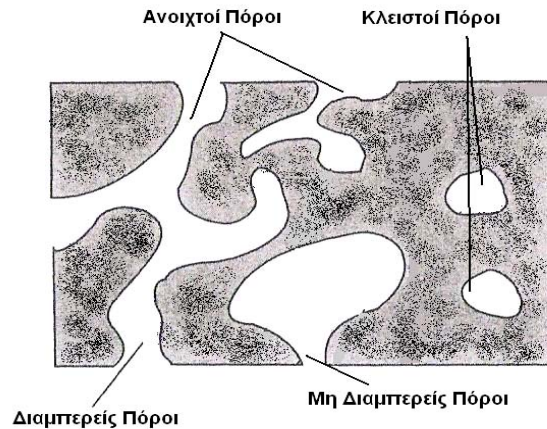
B) Πυρίμαχα: Μια ακόμη σημαντική κατηγορία κεραμικών που χρησιμοποιούνται σε τεράστιες ποσότητες. Ανάμεσα στις εξαιρετικές τους ιδιότητες είναι η ικανότητά τους να αντιστέκονται στις υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να λιώνουν ή να αλλοιώνονται. Τα πιο συνηθισμένα πυρίμαχα είδη είναι τούβλα για επενδύσεις κλιβάνων, καλούπια για χύτευση μετάλλων κ.λπ.. (W.D.Callister Jr, 2004)

Γ) Προηγμένα κεραμικά: Τα προηγμένα κεραμικά δημιουργήθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των αυξημένων απαιτήσεων σε εξειδικευμένα υλικά που επέφερε η μεγάλη τεχνολογική ανάπτυξη. Εξελίχθηκαν από την ανάγκη της βιομηχανίας για υλικά που έχουν αντίσταση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες και μεγαλύτερη χημική αντίσταση. Παραδείγματα προηγμένων κεραμικών είναι: τα μαγνητικά κεραμικά, τα οπτικοηλεκτρικά κεραμικά, καρβίδια, ύαλοι, νιτρίδια κ.λπ.. (Kingery W.D.et al., 1975)

2.3 Πορώδη υλικά

Πορώδη υλικά ορίζονται ως τα στερεά που αποτελούνται από πόρους. Ως πορώδες ορίζεται ο λόγος του όγκου των πόρων προς το συνολικό όγκο. Γενικά τα πορώδη υλικά έχουν πορώδες από 20%-95%.(Ishizaki K.et al.,1998)

Οι πόροι ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες: οι ανοιχτοί πόροι που συνδέονται με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού και οι κλειστοί πόροι που απομονώνονται από την εξωτερική επιφάνεια. Οι διαμπερείς πόροι αποτελούν είδος ανοιχτών πόρων, οι οποίοι έχουν τουλάχιστον δυο ανοίγματα που βρίσκονται σε δυο μέρη των πορωδών υλικών.



Εικ. 2.1: Τύποι πόρων.

Τα πορώδη μέταλλα, κεραμικά, γυαλιά είναι ιδιαίτερος σημαντικά για τις βιομηχανικές εφαρμογές, στη χημεία, στη μηχανική, στη βιοτεχνολογία και στα ηλεκτρονικά (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά πορωδών υλικών.

Ιδιότητες	Χαρτί	Πολυμερές	Μέταλλο	Γυαλί	Κεραμικό
Πυκνότητα	Μικρή	Μικρή	Υψηλή	Μέτρια	Μέτρια
Διαπερατότητα	Μικρή	Μικρή	Υψηλή	Υψηλή	Υψηλή
Αντοχή	Μικρή	Μέτρια	Υψηλή	Υψηλή	Υψηλή
Μέγεθος πόρων	Μικρό	Ελεγχόμενο	Ελεγχόμενο	Ελεγχόμενο	Ελεγχόμενο
Θερμική αντίσταση	Μικρή	Μικρή	Υψηλή	Υψηλή	Πολύ Υψηλή
Χημική αντίσταση	Μικρή	Μέτρια	Υψηλή	Υψηλή	Πολύ Υψηλή
Διάρκεια ζωής	Μικρή	Μικρή	Μεγάλη	Μεγάλη	Μεγάλη
Εργασιμότητα	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Καλή	Μέτρια	Μέτρια
Κόστος	Χαμηλό	Χαμηλό	Μέτριο	Υψηλό	Μέτριο

Για τις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές των πορωδών υλικών, απαιτούνται οι ανοιχτοί πόροι. Πορώδη υλικά για φίλτρα, παράγοντες καταλυτών και βιολογικών αντιδραστήρων χρειάζεται να έχουν μεγάλο ανοιχτό πορώδες. Στους ανοιχτούς πόρους, οι διαμπερείς πόροι είναι αναγκαίοι για βιομηχανικές εφαρμογές όπως τα φίλτρα ή για κατανομή αερίων. Κλειστά πορώδη υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως για ηχητικούς και θερμικούς μονωτές ή χαμηλής βαρύτητας δομικά συστατικά. Η παρουσία των ανοιχτών πόρων στα υλικά αλλάζουν τις ιδιότητες των υλικών και δυο

αλλαγές συμβαίνουν: η μείωση της πυκνότητας και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Αυτές οι αλλαγές δημιουργούν χρήσιμες ιδιότητες όπως υδατοπερατότητα, διήθηση και μόνωση. Στενό μέγεθος των πόρων είναι σημαντικό για παράδειγμα στα πορώδη φίλτρα αφού επιτρέπουν την επιλεκτική απορρόφηση. Επιπλέον, μια αύξηση του πορώδους μειώνει τις μηχανικές ιδιότητες και η μικρή μηχανική αντοχή περιορίζει τις λειτουργικές συνθήκες για πορώδη υλικά και κατά συνέπεια αυξάνει τις απαιτούμενες διαστάσεις των πορωδών υλικών. (Ishizaki K. et al., 1998)

2.3.1 Πορώδη κεραμικά

Τα τελευταία χρόνια τα πορώδη κεραμικά χρησιμοποιούνται επιτυχώς σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας λόγω των χαρακτηριστικών τους όπως είναι αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, καταλυτική δράση, αντίσταση στη φθορά και τη διάβρωση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πορωδών κεραμικών είναι αυτά του οξειδίου του αργιλίου και του καρβιδίου του πυριτίου. Ισχυρά, ομοιόμορφα πορώδη κεραμικά που έχουν ανοικτό πορώδες 40-50% με μια στριφνή δομή πόρων και είναι διαθέσιμα σε μεγέθη πόρων που κυμαίνονται από 0.25 έως 90 μm . Στα πορώδη κεραμικά π.χ. των οξειδίων του αργιλίου, είναι διαθέσιμος σε μεγέθη πόρων 6, 15, 30, 50, 60 και 90 μm . Επιπλέον, κεραμικές μεμβράνες με μέγεθος πόρων 0.25, 1, 3 και 6 μm είναι π.χ. το οξείδιο του αργιλίου πυκνότητα 2.2 g/cm^3 , και έχει μια μέγιστη λειτουργούσα θερμοκρασία 1400F. Αυτά τα τυποποιημένα πορώδη κεραμικά υλικά είναι φυσικά υδρόφιλα.

Τα πορώδη κεραμικά κόβονται εύκολα χρησιμοποιώντας τους συμβατικούς κόπτες διαμαντιού, δεδομένου ότι δεν είναι όλκιμα και οι κόκκοι αφαιρούνται. Η πορώδης κεραμική δομή δεν επηρεάζεται με την κοπή και τη λείανση. Τα περισσότερα πορώδη κεραμικά υλικά είναι ανθεκτικά στους διαλύτες και έχουν την καλή όξινη αντίσταση με εξαίρεση τα υδροχλωρικά και φωσφορικά οξέα. Τα πλεονεκτήματα των πορωδών κεραμικών είναι ότι είναι όχι μόνο μηχανικά ισχυρά αλλά είναι και αδρανή και μπορούν να καθαριστούν και να επαναχρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Τα πορώδη κεραμικά χρησιμοποιούνται (Στουρνάρας K.I., 2007) :

- Σε διήθηση και αποκατάσταση καταλυτών, θερμού αερίου, υγρού σε σκληρές εφαρμογές (διήθηση μετάλλων)
- Προσροφητικά φίλτρα (φίλτρα νερού, υγρών)
- Στην αυτοκινητοβιομηχανία

- Στην πετροχημική βιομηχανία

Παρόλα αυτά οι προοπτικές των πορώδων κεραμικών δεν έχουν αξιοποιηθεί όσο θα έπρεπε και αυτό συμβαίνει γιατί παρουσιάζουν κάποια προβλήματα, όπως:

- Ψαθυρότητα,
- Δυσκολία ελέγχου του τελικού μεγέθους των πόρων,
- Πολυπλοκότητα διεργασιών παραγωγής ,
- Μειωμένες μηχανικές αντοχές,

Για να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες, οι ερευνητές προσεγγίζουν επιστημονικά τα τεχνολογικά προβλήματα από την παραγωγή κόνεων των πρώτων υλών μέχρι τον έλεγχο ποιότητας των τελικών προϊόντων. (Ishizaki K.et al.,1998)

Τα πορώδη μπορούν να ταξινομηθούν με διαφορετικά κριτήρια όπως το μέγεθος των πόρων, το σχήμα των πόρων, τα υλικά και τις μεθόδους παραγωγής. Οι κύριοι τύποι των κεραμικών φίλτρων από πλευράς πορώδους δομής είναι οι ακόλουθοι (Στουρνάρας Κ.Ι.,2007):

- Κεραμικοί αφροί
- Φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων
- Κεραμικές μεμβράνες:

2.3.1.1 Κεραμικοί αφροί

Οι κεραμικοί αφροί είναι πορώδεις δομές με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και αυξημένο ανοικτό και συνεχόμενο πορώδες που μπορεί να φθάσει μέχρι και 90%. Σημαντικότερο πλεονέκτημα η πολύ μικρή τους πυκνότητα και η αμελητέα πτώση πίεσης. Συνήθως παρασκευάζονται με χρήση μίας πολυμερικής μήτρας συγκεκριμένου πορώδους, εμβάπτιση της σε ένα αιώρημα κεραμικής πούδρας, καύση του πολυμερούς και τέλος έψηση. Βρίσκουν εφαρμογές στην μεταλλουργία (διήθηση τηγμάτων μετάλλων και κραμάτων), στην αυτοκινητοβιομηχανία και την πετροχημική βιομηχανία (κατασκευή παγίδων αιθάλης, υποστρωμάτων για καταλύτες κ.α.).

2.3.1.2 Φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων

Τα φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων είναι πορώδεις δομές με πόρους πάνω από 1μm και πορώδες 40-50%. Παρασκευάζονται με την μέθοδο της εξώθησης που ακολουθείται από ξήρανση και πυροσυσσώματωση. Βρίσκουν εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία ως παγίδες αιθάλης, ως συστήματα απομάκρυνσης σωματιδίων από θερμά αερίδια αλλά και για κατακράτηση σωματιδίων από υγρά απόβλητα. (Στουρνάρας Κ.Ι., 2007)

2.3.1.3 Κεραμικές μεμβράνες

Οι κεραμικές μεμβράνες διακρίνονται σε:

- α) συμμετρικές μεμβράνες με ομοιόμορφη δομή και μεγάλο πάχος
- β) ασύμμετρες μεμβράνες που στηρίζονται πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα ενός ή περισσότερων στρωμάτων.

Τα υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται για τις κεραμικές μεμβράνες είναι η αλουμίνα, η ζirkονία, η τιτανία, το καρβίδιο του πυριτίου, ο κορδιερίτης, η πυριτία και οι ζεόλιθοι. Χαρακτηρίζονται ως: μακροπορώδεις, μεσοπορώδεις, μικροπορώδεις και πυκνές μεμβράνες.

Οι μακροπορώδεις κεραμικές μεμβράνες έχουν μέγεθος πόρων μεταξύ 0.1–1 μm και πορώδες 40-60%. Παρασκευάζονται με την τεχνική dip-coating ή με την τεχνική tape casting. Ακολουθεί ξήρανση και έψηση.



Εικ.2.2: Πορώδεις δομές κυψελοειδούς μορφής.

Οι μεσοπορώδεις κεραμικές μεμβράνες έχουν πάχος 2-10 μm πάνω σε υπόστρωμα βαθμωτού πορώδους, μέγεθος πόρων μεταξύ 2–100 nm και πορώδες 40-50%.

Παρασκευάζονται με dip-coating σε διάλυμα σωματιδίων 10-50 nm. Ακολουθεί ξήρανση και έψηση. Οι μικροπορώδεις κεραμικές μεμβράνες έχουν πάχος της τάξης του 1 μm πάνω σε υπόστρωμα βαθμωτού πορώδους με μέγεθος πόρων μικρότερο του 1nm, παρασκευάζονται με dip coating όπως και οι μεσοπορώδεις μεμβράνες. Οι εφαρμογές τους εντοπίζονται κυρίως στον καθαρισμό του νερού από οργανικούς διαλύτες και υδρογονάνθρακες καθώς και στον διαχωρισμό του υδρογόνου από μεθάνιο ή διοξείδιο του άνθρακα (pervaporation, gas permeation). (Στουρνάρας Κ.Ι.,2007)

2.3.2 Ταξινόμηση κεραμικών σύμφωνα με το μέγεθος πόρων

Τα πορώδη υλικά ταξινομούνται με διάφορα κριτήρια όπως το μέγεθος πόρων, το σχήμα των πόρων, τα υλικά και τις μεθόδους παρασκευής. Η συσχέτιση του μεγέθους των πόρων με τις εφαρμογές παρουσιάζονται παρακάτω. Για τις διάφορες εφαρμογές χρησιμοποιούνται πορώδη κεραμικά ενός μεγάλου εύρους του μεγέθους των πόρων από μέγεθος ατόμου μέχρι μερικά mm. Η Διεθνής Ένωση Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) έχει εφαρμόσει ένα τρόπο ταξινόμησης των πορωδών υλικών όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3. Τα περισσότερα πυροσυσσωματωμένα πορώδη υλικά ταξινομούνται ως μακροπορώδη.(Ishizaki K.et al.,1998)



Εικ.2.3: Ταξινόμηση μεγέθους πόρων κατά IUPAC

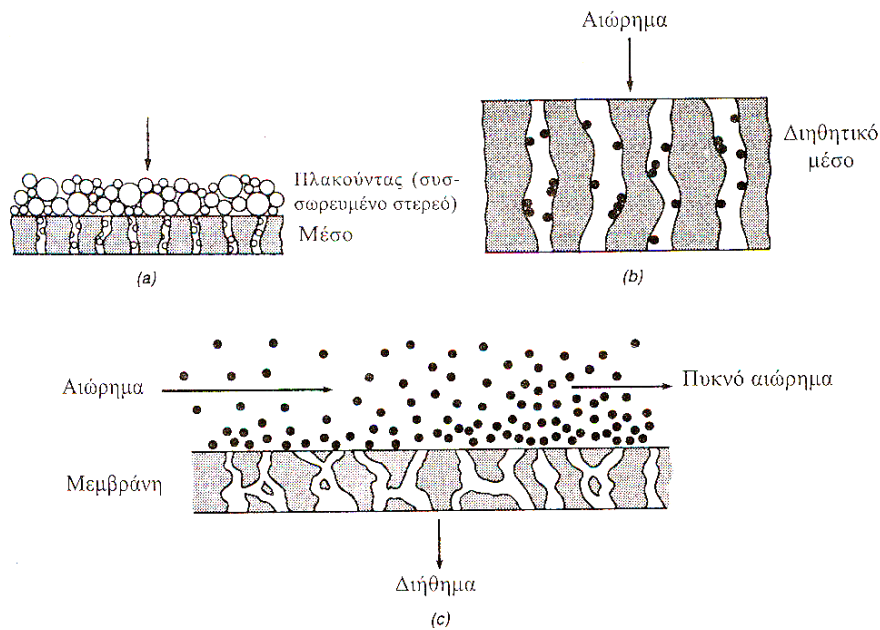
Οι σημαντικότερες εφαρμογές των πορωδών υλικών είναι οι παρακάτω:

- Φίλτρα: το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την εφαρμογή
- Καταλύτες: το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την εφαρμογή
- Βιολογικοί αντιδραστήρες: για βακτήρια 5-30 μm , για ένζυμα 10-100 μm
- Φίλτρα διαχωρισμού αερίων >1 μm
- Αισθητήρες: το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την εφαρμογή
- Αντιτριβικές εφαρμογές(μηχανικά μέρη όπως βαλβίδες για το χειρισμό διαβρωτικών υγρών που προκύπτουν από διεργασίες κοπής, λείανσης κ.ά.): >1 μm

2.4 Μηχανισμός λειτουργίας των φίλτρων

Το φιλτράρισμα, ως μια φυσική λειτουργία είναι πολύ σημαντικό στη χημεία για το διαχωρισμό των υλικών διαφορετικής χημικής σύνθεσης σε διάλυμα (ή στερεών τα οποία μπορούν να διαλυθούν), αρχικά χρησιμοποιώντας ένα αντιδραστήριο για την καταβύθιση ενός από τα υλικά και στη συνέχεια χρησιμοποιώντας ένα φίλτρο για το διαχωρισμό των στερεών από τα άλλα υλικά (s). (www.en.wikipedia.org)

Ο μηχανισμός λειτουργίας των φίλτρων αποτελείται από διάφορες διεργασίες, τη διήθηση και τη προσρόφηση. Αρχικά το φιλτράρισμα μπορεί να γίνεται με βάση το μηχανισμό της διήθησης, η οποία είναι η απομάκρυνση στερεών σωματιδίων από ένα ρευστό, περνώντας το ρευστό μέσα από ένα διηθητικό μέσο, στο οποίο κατακρατούνται τα στερεά. Οι διηθήσεις που γίνονται στη βιομηχανία καταλαμβάνουν μια ευρεία κλίμακα, από απλές κατακρατήσεις στερεών έως πολύπλοκους διαχωρισμούς. Το ρευστό μπορεί να είναι υγρό ή αέριο. Στη βιομηχανική διήθηση το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε στερεά κυμαίνεται από ίχνη έως υψηλά ποσοστά. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας υλικών που πρέπει να διηθηθούν και των πολύ διαφορετικών συνθηκών επεξεργασίας, έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι φίλτρων, μερικοί από τους οποίους παρουσιάζονται στην Εικ. 2.4. (Βλάχος Γ.,2003)



Εικ.2.4: Μηχανισμοί διήθησης: φίλτρο πλακούντα(a), φίλτρο καθαρισμού(b), φίλτρο εγκάρσιας ροής(c).

Το ρευστό ρέει μέσα από ένα διηθητικό μέσο λόγω διαφοράς πίεσης. Άρα τα φίλτρα ταξινομούνται σε αυτά που λειτουργούν με πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής στην ανάντη πλευρά του διηθητικού μέσου και σε αυτά που λειτουργούν με ατμοσφαιρική πίεση στην ανάντη πλευρά και κενό στην κατάντη πλευρά. Πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής μπορούν να αναπτυχθούν με τη δύναμη της βαρύτητας, όταν αυτή ενεργεί σε μια στήλη υγρού, με μια αντλία ή με ένα φυσητήρα ή με τη φυγόκεντρο δύναμη. Τα περισσότερα βιομηχανικά φίλτρα είναι φίλτρα πίεσης ή φίλτρα κενού ή φυγοκεντρικοί διαχωριστές. Η λειτουργία τους μπορεί να είναι συνεχής ή ασυνεχής, ανάλογα με το αν η απομάκρυνση των στερεών είναι σταθερή ή διακοπτόμενη. Κατά τη διάρκεια ενός μεγάλου μέρους του κύκλου λειτουργίας ενός ασυνεχούς φίλτρου, η ροή του υγρού μέσω του φίλτρου είναι συνεχής, αλλά πρέπει να διακόπτεται περιοδικά για να επιτρέπει την απομάκρυνση των στερεών που έχουν συσσωρευτεί. Σε ένα συνεχές φίλτρο η απομάκρυνση των στερεών και του ρευστού δε διακόπτεται σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας της συσκευής. Τα φίλτρα χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- τα φίλτρα πλακούντα,
- τα φίλτρα καθαρισμού και
- τα φίλτρα εγκάρσιας ροής.

Τα φίλτρα πλακούνται διαχωρίζουν σχετικά μεγάλες ποσότητες στερεών ως πλακούνται (συσσωρευμένο στερεό) κρυστάλλων ή ιλύος, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.4a. Πολλές φορές περιλαμβάνουν διατάξεις για πλύση του πλακούνται και για απομάκρυνση μέρους του υγρού από τα στερεά πριν την έξοδο. Τα φίλτρα καθαρισμού απομακρύνουν μικρές ποσότητες στερεών και παράγουν καθαρά αέρια ή πολύ καθαρά υγρά, όπως τα ποτά. Τα στερεά σωματίδια παγιδεύονται στο διηθητικό μέσο, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.4b, ή στις εξωτερικές του επιφάνειες. Τα φίλτρα καθαρισμού διαφέρουν από τα κόσκινα στο ότι οι πόροι του διηθητικού μέσου διήθησης έχουν πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από τα σωματίδια που πρόκειται να απομακρυνθούν. Σε ένα φίλτρο εγκάρσιας ροής το αιώρημα της τροφοδοσίας ρέει υπό πίεση με αρκετά μεγάλη ταχύτητα μέσα από το διηθητικό μέσο Εικ. 2.4c. Πάνω στην επιφάνεια του φίλτρου μπορεί να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα στερεών, όμως η υψηλή ταχύτητα του υγρού εμποδίζει τη συσώρευση του στρώματος. (Βλάχος Γ.,2003)

Έναν επιπλέον μηχανισμό λειτουργίας του φίλτρου αποτελεί και η προσρόφηση. Η προσρόφηση (adsorption) μιας ουσίας γίνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης σε μια διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αερίου-στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια, καλείται προσρόφημα (adsorbate) και το στερεό στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση καλείται προσροφητικό υλικό ή προσροφητής (adsorbent). Τα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς, όπως η επεξεργασία του νερού, των υγρών αποβλήτων κ.α. Τα πιο γνωστά προσροφητικά υλικά είναι ο ενεργός άνθρακας, οι οργανικές ρητίνες, το ενεργό οξείδιο του αργιλίου, η ιπτάμενη τέφρα κ.α. (Λέκκας,1996)

Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή με διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλων και δυνάμεις Van der Waals (Λέκκας, 1996). Όταν η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης, έχουμε την περίπτωση των ιοντεναλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία . Η προσρόφηση που οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals ονομάζεται φυσική προσρόφηση. Κατά την προσρόφηση αυτή, τα προσροφώμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο πεδίο συγκράτησης. Εάν το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης, έχουμε τη χημική προσρόφηση. Γενικά, η φυσική προσρόφηση

παρατηρείται στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ενώ η χημική προσρόφηση παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης. Η συγκέντρωση των προσροφόμενων στην επιφάνεια μορίων, μπορεί επίσης να είναι αποτέλεσμα του λυόφοβου χαρακτήρα των διαλυμένων στην υγρή φάση μορίων. Συνήθως, στα περισσότερα συστήματα η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των διεργασιών αυτών.

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας στην προσρόφηση είναι η διαλυτότητα μιας ουσίας στην επιφάνεια υγρού-στερεού. Εάν δεν υπάρχει συμβατότητα ανάμεσα στο διαλυμένο μόριο με το νερό, η ουσία θα κινηθεί προς τη στερεή φάση. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων, συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων ουσιών. Παρατηρείται δηλαδή, μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή (Λέκκας, 1996).

2.5 Ταξινόμηση κεραμικών φίλτρων.

Είναι φανερό ότι οι προδιαγραφές που πρέπει να πληροί ένα φίλτρο είναι πολλές και ποικίλες. Πρώτα από όλα θα πρέπει να παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα κατακράτησης σωματιδίων. Θα πρέπει επίσης να παρουσιάζει αυξημένες μηχανικές αντοχές, σε υψηλή θερμοκρασία, αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον, αντοχή σε θερμικές καταπονήσεις και μεγάλη διάρκεια ζωής. Σημαντικές παράμετροι επίσης στην επιλογή του φίλτρου είναι το κόστος κατασκευής αλλά και η ευκολία καθαρισμού και επαναχρησιμοποίησης.

Τα κεραμικά υλικά φαίνονται κατάλληλα για αυτές τις εφαρμογές καθώς μπορούν να ικανοποιήσουν όλες τις παραπάνω προδιαγραφές. Επιπλέον, με τις κατάλληλες διαδικασίες παρασκευής οι ιδιότητες αυτών των υλικών όπως για παράδειγμα το πορώδες και η κατανομή μεγέθους πόρων μπορούν να ρυθμιστούν σχεδόν κατά βούληση. Κεραμικά φίλτρα χρησιμοποιούνται ήδη ευρύτατα σε μια σειρά από βιομηχανικές εφαρμογές. Παρακάτω, θα περιγράψουμε τα κεραμικά φίλτρα που χρησιμοποιούνται ήδη ευρύτατα σε μια σειρά από διεργασίες. Μια πρώτη γενική ταξινόμηση μπορεί να γίνει ανάλογα με το αν χρησιμοποιούνται για το φιλτράρισμα αερίων ή στερεών.(Deevi et.al, 1996)

2.5.1 Φίλτρα θερμών αερίων

Οι διαδικασίες που απαιτούν καθαρισμό αερίων από αιωρούμενα σωματίδια είναι πάρα πολλές. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν τα καυσαέρια των πετρελαιοκινητήρων των αυτοκινήτων τα οποία εκπέμπουν σημαντικό ποσοστό σωματιδίων αιθάλης (καπνιάς). Άλλα παραδείγματα έχουν να κάνουν με το φιλτράρισμα αερίων από βιομηχανικές διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών (κλίβανοι τσιμέντου, μεταλλευμάτων, καύση και αεριοποίηση του άνθρακα, κλπ). Για τις διαδικασίες αυτές χρησιμοποιούνται πολλά είδη φίλτρων, που βασίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας όπως κυκλώνες, καταιονιστήρες, ηλεκτροστατικά φίλτρα, σακκόφίλτρα, κλπ. Όπως φαίνεται, τα πορώδη κεραμικά φίλτρα παρουσιάζουν το υψηλότερο ποσοστό κατακράτησης για σωματίδια μεγέθους της τάξεως των λίγων μm . Παρακάτω θα περιγράψουμε τους συνηθέστερους τύπους κεραμικών φίλτρων για φιλτράρισμα αερίων που έχουν ήδη βρει βιομηχανική εφαρμογή. (Τσετσέκου Α., 2005)

2.5.1.1 Παγίδες αιθάλης

Τα οχήματα με κινητήρες diesel (φορτηγά, λεωφορεία, ταξί) εκπέμπουν σημαντικό ποσοστό επικίνδυνων σωματιδίων αιθάλης και αποτελούν σήμερα την σοβαρότερη πηγή μόλυνσης της ατμόσφαιρας στα αστικά κέντρα. Η νομοθεσία επιβάλλει την μείωση των εκπομπών κάτω από κάποια όρια τα οποία συνεχώς γίνονται αυστηρότερα.

Τα σωματίδια αυτά είναι δυνατόν να κατακρατηθούν μέσα σε ένα κεραμικό φίλτρο, γνωστό με το όνομα “παγίδα αιθάλης”, είναι ουσιαστικά μια κυψελοειδής δομή μέσα από το πορώδες τοίχωμα της οποίας αναγκάζονται να διέλθουν τα καυσαέρια. Κατά τη δίοδο, αυτή του αερίου μέσα από το τοίχωμα, τα σωματίδια αιθάλης παγιδεύονται μέσα στους πόρους του κεραμικού υλικού, ενώ το αέριο διέρχεται.

Οι παράγοντες που ρυθμίζουν την αποτελεσματικότητα της κατακράτησης, είναι η πορώδης δομή και η πυκνότητα των κυψελίδων. Οι σύγχρονες παγίδες αιθάλης έχουν πορώδες της τάξεως του 50% μέσο μέγεθος πόρων 5-20 μm , πυκνότητα καναλιών 100κελιά/ inch^2 και πάχος τοιχώματος 500 μm . Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζουν είναι ο καθαρισμός του φίλτρου από τα συσσωρευμένα σωματίδια (αναγέννηση) που επιτυγχάνεται με καύση της αιθάλης με τη διοχέτευση θερμού ρεύματος αέρα.

Το κύριο υλικό από το οποίο κατασκευάζονται είναι ο κορδιερίτης ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), που παρουσιάζει πολύ μεγάλη αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς. Το τιτανικό αλουμίνιο που παρουσιάζει υψηλότερη πυριμαχικότητα δοκιμάζεται ήδη πειραματικά. (Ishizaki K. et al., 1998)

2.5.1.2 Cross-flow filters

Ο μηχανισμός της κατακράτησης των σωματιδίων μέσα στα τοιχώματα πορωδών φίλτρων εφαρμόζεται και στην περίπτωση των κυψελωτών φίλτρων διασταυρούμενης ροής (cross-flow filters). Αυτού του είδους τα φίλτρα αποτελούνται από διαδοχικά επίπεδα στρώματα που περιέχουν κανάλια ροής ανοικτά το ένα άκρο και κλειστά στο άλλο και τοποθετούνται κάθετα μεταξύ τους. Με την προσθήκη κατάλληλης συγκολλητικής ουσίας και επακόλουθη πύρωση, σχηματίζεται μια μονολιθική δομή. Οι κυψελοειδείς αυτές δομές συνδυάζουν την μεγάλη επιφάνεια ροής των αερίων (ώστε να αποφεύγεται η μεγάλη πτώση πίεσης) με μεγάλη επιφάνεια για κατακράτηση σωματιδίων (τα πολλά πορώδη τοιχώματα των καναλιών). Για την κατασκευή cross-flow filters χρησιμοποιούνται πυρίμαχες φάσεις οξειδίων. Φίλτρα διαστάσεων 12"x12"x14" έχουν υπερβεί επιτυχώς τις 8.000 ώρες λειτουργίας εν θερμώ. Η αμερικανική εταιρεία Westinghouse έχει αναπτύξει τέτοια φίλτρα που μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές πιέσεις (10-30atm) και υψηλές θερμοκρασίες (650-900°C) και να απομακρύνουν ιπτάμενα σωματίδια τέφρας από αέρια που προορίζονται για στροβιλοκινητήρες. Η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου φίλτρου είναι τόσο μεγάλη, ώστε το φίλτρο πληροί όλους τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς και μπορεί να αντικαταστήσει πλήρως τα ηλεκτροστατικά φίλτρα που χρησιμοποιούνται συνήθως σε τέτοιες εφαρμογές. Το κύριο πρόβλημα αυτού του είδους φίλτρων είναι ότι οι επί μέρους παράλληλες στιβάδες τείνουν να αποκολληθούν μεταξύ τους (delamination) ενώ συχνά δημιουργούνται και ρωγματώσεις στα σημεία συγκόλλησης. (Τσετσέκου Α., 2005)

2.5.1.3 Candle filters

Μια άλλη εναλλακτική σχεδίαση για καθαρισμό αερίων είναι τα λεγόμενα candle filters τα οποία είναι συστοιχίες πορωδών σωλήνων κλειστών στο ένα άκρο, με τυπικές διαστάσεις 1-1,5m μήκος, 60mm εξωτερική διάμετρο και 10-15mm πάχος

τοιχώματος. Οι σωλήνες αυτοί είτε εδράζονται σε μια ειδική βάση ή κρέμονται από μια κατάλληλη υποδοχή και εσωκλείονται μέσα σε ειδικούς θαλάμους. Το αέριο σ' αυτή την περίπτωση εξαναγκάζεται να περάσει μέσα από το πορώδες τοίχωμα του κεραμικού ώστε να φιλτραριστεί. Το κυρίως χρησιμοποιούμενο υλικό για την κατασκευή των candle filters είναι το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) το οποίο μορφοποιείται με την βοήθεια μιας συνδετικής κεραμικής φάσης. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται επίσης αλουμινοπυριτικά υλικά, αλουμίνα, αλουμίνα/μουλλίτης, ή σύνθετα υλικά αποτελούμενα από ίνες SiC σε μήτρα SiC. Εν γένει, πάντως τα candle filters παρουσιάζουν αντοχή σε θερμοκρασίες 1100°C ικανότητα κατακράτησης πολύ μικρών σωματιδίων (με μέγεθος κάτω του 1μm) με υψηλά ποσοστά αποτελεσματικότητας και υψηλή μηχανική αντοχή (αντέχουν πιέσεις αερίων μέχρι 35 atm). (Τσετσέκου Α.,2005)

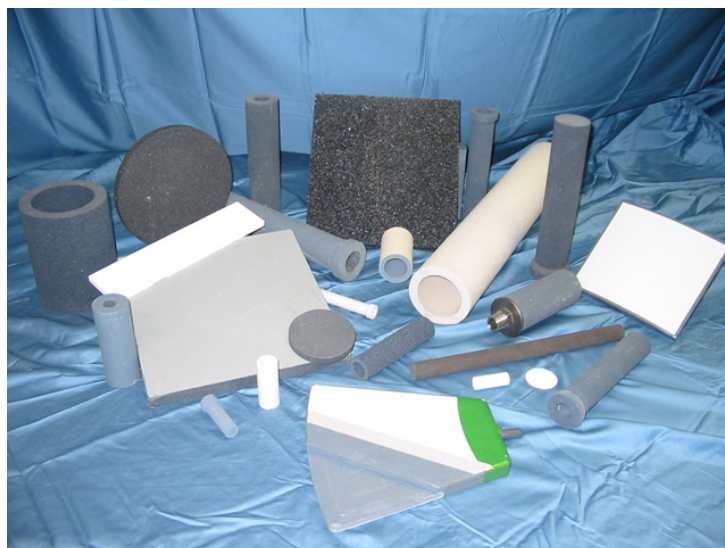
2.5.1.4 Φίλτρα «βαθμωτού πορώδους»

Πολύ αποτελεσματικά φίλτρα είναι αυτά του «βαθμωτού πορώδους» τα οποία επιτυγχάνουν πολύ μεγάλη κατακράτηση σωματιδίων με ταυτόχρονα πολύ μικρή πτώση πίεσης. Σε αυτές τις δομές η κύρια μάζα του φίλτρου παρουσιάζει πόρους μεγάλου μεγέθους από όπου μπορεί να διέρχεται σχετικά εύκολα το αέριο ρεύμα. Η εξωτερική επιφάνεια του φίλτρου καλύπτεται με μια λεπτή στιβάδα από κεραμικό υλικό με πολύ μικρότερο μέσο μέγεθος πόρων. Αυτή η «βαθμωτή» δομή αποτρέπει τα σωματίδια από το να εισχωρήσουν μέσα στον κύριο όγκο του φίλτρου, απ' όπου διέρχεται το αέριο. Έτσι τα σωματίδια σχηματίζουν ένα επιφανειακό στρώμα στα τοιχώματα των καναλιών. Όταν αυτό το στρώμα υπερβεί κάποιο συγκεκριμένο πάχος και αρχίσει να παρουσιάζεται αυξημένη πτώση πίεσης λαμβάνει χώρα η αναγέννηση του φίλτρου με ρεύμα αερίων αντίθετης φοράς. Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους είναι: πολύ υψηλή επιφάνεια φιλτραρίσματος ανά μονάδα όγκου ($540\text{m}^2/\text{m}^3$), πολύ χαμηλή πτώση πίεσης, λειτουργία σε θερμοκρασίες μέχρι 1000°C και πλήρης κατακράτηση σωματιδίων κάτω των 10μm. (Kritikaki A et. al, 2008)

2.5.2 Φίλτρα υγρών

Σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες που έχουν να κάνουν με τήξη μετάλλων (αλουμίνιο, χάλυβες, κλπ) και όπου το μέταλλο πρόκειται να λάβει τελική μορφή

πολύ λεπτών φύλλων, είναι απαραίτητος ο καθαρισμός του τήγματος από προσμίξεις που τυχόν μεταφέρει. Η κυριότερη απαίτηση από ένα τέτοιο φίλτρο είναι κατ' αρχήν (όπως και στην περίπτωση του φιλτραρίσματος αερίων) μεγάλη αποτελεσματικότητα κατακράτησης. Το κρίσιμο μέγεθος των προς κατακράτηση σωματιδίων γίνεται όλο και μικρότερο καθώς οι ποιοτικές προδιαγραφές των τελικών προϊόντων αυξάνουν και απαιτούν ολοένα και λεπτότερα τοιχώματα ή πολύ μεγάλη καθαρότητα για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (computer discs, αεροδιαστημικές εφαρμογές). Επί πλέον απαιτήσεις είναι αυξημένη θερμική, μηχανική και χημική αντοχή και μικρή πτώση πίεσης ώστε να μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί χύτευσης. Για τέτοιες εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια ειδικά κεραμικά φίλτρα γνωστά με το όνομα "κεραμικοί αφροί" (ceramic foams). (Woyanski J, et al, 1992)



Εικ.2.5:Πορώδη κεραμικά.

2.5.2.1 Κεραμικοί αφροί

Οι κεραμικοί αφροί είναι δομές με πολύ μεγάλο πορώδες τόσο που το πορώδες αποτελεί μια συνεχή φάση. Οι δομές αυτές μπορούν να κατασκευασθούν από διάφορα κεραμικά υλικά. Η αρχή της κατασκευής βασίζεται στον εμποτισμό μιας αφρώδους πλαστικής μήτρας από πολυουρεθάνη με πολτό της κεραμικής κόνεως και επακόλουθη ξήρανση και έψηση. Οι αφρώδεις αυτές κεραμικές δομές έχουν συνολικό πορώδες που μπορεί να φθάσει μέχρι και 80%, και έτσι πολύ μικρότερο βάρος από αντίστοιχες συμπαγείς δομές. Το μεγάλο πορώδες διευκολύνει κατά πολύ την διόδο των υγρών μέσα από το φίλτρο. Η πτώση πίεσης είναι πολύ μικρή. Οι

προδιαγραφές αυτών των φίλτρων δίδονται συνήθως σε ppi (pores per inch/πόροι ανά 1 inch μήκος). Στο εμπόριο κυκλοφορούν ήδη προϊόντα που κυμαίνονται από 10 έως 100ppi. Ένα από τα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά αυτών των δομών είναι ότι παρά τις διαφορές στο μέγεθος πόρων, η πυκνότητα παραμένει σχεδόν σταθερή και μπορεί να ρυθμιστεί στο 10-30% της θεωρητικής. Μπορούν εύκολα να κατασκευαστούν σε μεγάλες διαστάσεις και ήδη χρησιμοποιούνται ευρύτατα παραλληλεπίπεδες δομές 60cmx40cmx5cm. Για τυπικό φιλτράρισμα αλουμινίου π.χ. ένα τέτοιο φίλτρο μπορεί να δεχθεί και μέχρι 50tons τήγματος.

Το πλεονέκτημα των συγκεκριμένων φίλτρων είναι ότι συγκρατούνται σωματίδια πολύ μικρότερων διαστάσεων από ότι οι πόροι του κεραμικού υλικού. Έτσι, ενώ τα τυπικά μεγέθη πόρων είναι από 200-1500μm, η αποτελεσματικότητα κατακράτησης των κεραμικών αφρών είναι 90-95% για σωματίδια μεγέθους 20-25μm, ενώ κατακρατούνται και σωματίδια μέχρι 5μm (αλλά σε μικρότερα ποσοστά). (Στουρνάρας Κ.Ι.,2007)

2.6 Διαδικασία παραγωγής αναμίξεων πρώτων υλών για την παραγωγή κεραμικών.

Η παραγωγική διαδικασία των κεραμικών (τόσο των παραδοσιακών, όσο και των προηγμένων κεραμικών) περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- προετοιμασία των πρώτων υλών (ανάμιξη, λειοτρίβηση κ.λπ.),
- μορφοποίηση,
- ξήρανση, έψηση (πυροσυσσώματωση),
- τελική κατεργασία μετά την έψηση.

2.6.1 Μορφοποίηση

Μετά την ανάμιξη και τη λειοτρίβηση ακολουθεί η μορφοποίηση έτσι ώστε το μίγμα των πρώτων υλών να πάρει το επιθυμητό κάθε φορά σχήμα. 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 τα παρακάτω (Terpstra R.A,1995):

- Γεωμετρικό σχήμα, διαστάσεις και πολυπλοκότητα του αντικειμένου,

- Μορφολογικά χαρακτηριστικά και εν γένει ιδιότητες της πρώτης ύλης,
- Απαιτούμενη ποιότητα και ρυθμός παραγωγής.

Οι κλασικές μέθοδοι μορφοποίησης επιτυγχάνονται με:

- Χύτευση εν αιωρήση (slip casting)
- Εξώθηση
- Συμπίεση

2.6.2.1 Χύτευση εν αιωρήση (slip casting)

Υπάρχουν πολλές τεχνικές μορφοποίησης των κεραμικών, ένα παράδειγμα είναι η χύτευση εν αιωρήση (slip casting). Με τον αγγλικό όρο slip εννοούμε το εναιώρημα των πρώτων υλών στο νερό. Όταν χύνεται μέσα σε ένα πορώδες εκμαγείο (που συνήθως κατασκευάζεται από γαλλικό γύψο), το νερό του εναιωρήματος απορροφάται από το εκμαγείο αφήνοντας πίσω μια στερεή στρώση επάνω στο τοίχωμα της μήτρας, το πάχος του οποίου εξαρτάται από το χρόνο. Η διαδικασία μπορεί να συνεχιστεί μέχρι να στερεοποιηθεί όλη η κοιλότητα της μήτρας.

(W. D.Callister Jr, 2004)

2.6.2.2 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. Συνήθως η εύπλαστη αυτή μάζα ωθείται μέσα από το καλούπι με τη βοήθεια ενός μηχανοκίνητου κοχλίου, συχνά σε θάλαμο κενού, ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες που μπορεί να βρίσκονται μέσα στη μάζα. Αυτή η τεχνική εφαρμόζεται κυρίως για την κατασκευή τούβλων, σωλήνων, πλακιδίων και κεραμικών τεμαχίων. (W. D.Callister Jr, 2004)

2.6.2.3 Μορφοποίηση με συμπίεση

Τέλος μια άλλη μέθοδος μορφοποίησης είναι μορφοποίηση με συμπίεση. Η μορφοποίηση με πίεση γίνεται επιβάλλοντας πίεση μέσω ενός εμβόλου στην ξηρή ή με λίγη υγρασία 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 κρατηθεί 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 ο καταμερισμός της πίεσης. Τα μέρη των κεραμικών αναμίξεων είναι συμπιεσμένα μέχρι ενός ορίου πυκνότητας. Το ποσοστό πορώδους μειώνεται κατά τη διάρκεια της μεταγενέστερης διάχυσης που λαμβάνει χώρα κατά την έψηση. (W.D.Callister Jr, 2004)

2.6.3 Ξήρανση και Έψηση

2.6.3.1 Ξήρανση

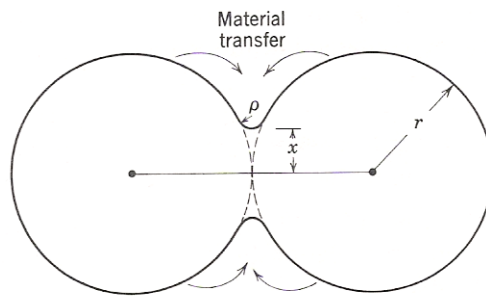
Κατά την ξήρανση που ακολουθεί μετά την μορφοποίηση ενός αντικειμένου που έγινε με προσθήκη νερού απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή έτσι ώστε το αντικείμενο να μην αποκτήσει ραγίσματα ή να παραμορφωθεί. Στα πρώτα στάδια της ξήρανσης οι κόκκοι μιας μάζας ουσιαστικά περιβάλλονται από λεπτό υμένιο νερού και χωρίζονται μεταξύ τους. Καθώς προχωρεί η διαδικασία της ξήρανσης και το νερό απομακρύνεται η απόσταση των σωματιδίων μικραίνει, το οποίο γίνεται αντιληπτό σαν συρρίκνωση. Η ξήρανση στις εσωτερικές περιοχές του κεραμικού επιτυγχάνεται με τη μετακίνηση των μορίων του νερού προς την επιφάνεια όπου πραγματοποιείται η εξάτμιση. Ένας παράγοντας που επηρεάζει την συρρίκνωση, εκτός από την θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος, είναι το πάχος του σώματος του αντικειμένου. Σε αντικείμενα με μεγάλο πάχος ευνοείται περισσότερο η ανομοιόμορφη συρρίκνωση και η δημιουργία ατελειών απ' ότι με τα λεπτά. (Kingery W.D.et al., 1975)

2.6.3.2 Έψηση

Μετά την ξήρανση ακολουθεί το στάδιο της έψησης. Κατά την έψηση συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα όπως ο μετασχηματισμός των φάσεων. Για παράδειγμα ο χαλαζίας-α μετατρέπεται σε χαλαζίας-β. Άλλα φαινόμενα είναι η ανακρυστάλλωση, 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 καθορίζεται 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 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, στην πράξη όμως μπορεί να παρατηρηθεί γύρω στους 920° C λόγω παρουσίας μικρών προσμίξεων όπως ο αλβίτης στον καλιούχο άστριο ή οξειδία αλκαλικών γαιών ή οξειδία του σιδήρου στα αργιλικά ορυκτά. (Kingery W.D. et al., 1975)

Η θερμοκρασία έψησης εξαρτάται από την σύσταση και τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τα θεμελιώδη όμως φαινόμενα που συνοδεύουν την έψηση είναι η ανακρυστάλλωση και ενδεχομένως η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών κατά την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των κόκκων της κεραμικής σκόνης πυροσυσσωμάτωση (sintering) και το σώμα αποκτά μηχανική αντοχή με ταυτόχρονη συρρίκνωση του όγκου λόγω περιορισμού ή εξάλειψης των πόρων. Το προϊόν της πυροσυσσωμάτωσης εξαρτάται κυρίως από:

- τη θερμοκρασία έψησης
- τη διάρκεια έψησης
- το ρυθμό ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας
- την ατμόσφαιρα
- την πυκνότητα πάκτωσης
- τη χημική σύσταση
- την λεπτότητα των κόκκων
- την κατάσταση της δομής των κρυστάλλων



Εικ.2.6: Αρχικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης με εξάτμιση- συμπύκνωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Οι εργασίες πραγματοποιήθηκαν σε δυο στάδια: στο πρώτο στάδιο, το προπαρασκευαστικό, έγινε α) ο κλασματικός διαχωρισμός των δειγμάτων ιπταμένης τέφρας του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, της πυρήνας ελαιοκάρπου (με ξηρή κοσκίνηση) και των αργίλων (με τη μέθοδο Atterberg), β) οι ορυκτολογικές (με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ) και χημικές αναλύσεις (με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων -Χ) και γ) οι κοκκομετρικές αναλύσεις (με τη χρήση κοκκομετρικού αναλυτή Laser) στα παραπάνω υλικά. Στο δεύτερο στάδιο, ακολούθησαν α) η παρασκευή των δοκιμών με την ανάμιξη των υλικών σε διάφορες αναλογίες, β) η μορφοποίηση κυλινδρικών δοκιμών, γ) η έψηση, ο προσδιορισμός δ) των αντοχών, ε) της υδατοαπορροφητικότητας και στ) του πορώδους και της πυκνότητας.

3.1. Κοκκομετρικός Διαχωρισμός

3.1.1 Ξηρή Κοσκίνηση

Για το διαχωρισμό των δειγμάτων της Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης και της πυρήνας ελαιοκάρπου σε κλάσματα διαφόρων μεγεθών πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της ξηρής κοσκίνησης. Η σειρά κοσκίνων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Γερμανική DIN 4188 (Retsch, Germany).

Η διαδικασία της κοσκίνησης έγινε χειροκίνητα ενώ οι κόκκοι οι οποίοι είχαν σφηνωθεί στους βρόγχους των κοσκίνων απομακρύνονταν με ελαφριά πίεση χρησιμοποιώντας βούρτσα. (Φραγκίσκος Α., 1979)

3.1.2 Μέθοδος Atterberg

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Σ' ένα κυλινδρικό δοχείο ύψους $L = 30$ cm εισάγεται το προς εξέταση υλικό (άργιλοι), μαζί με διασπορέα (Darvan C, αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος) σε νερό. Τα σωματίδια μετά από κάποια αρχική ανάδευση και ομοιογενοποίηση του αιωρήματος καθιζάνουν ελεύθερα. Το αιώρημα τοποθετήθηκε στο σωλήνα καθίζησης Atterberg (Εικ.3.1.).



Εικ.3.1.: Σωλήνες καθίζησης Atterberg.

Ο διαχωρισμός των κλασμάτων έγινε σύμφωνα με την ελεύθερη καθίζηση των τεμαχιδίων λαμβάνοντας κάθε φορά το αιώρημα πάνω από την στάθμη εκροής του σωλήνα Atterberg με το παραμένον αιώρημα να αποτελεί το αμέσως λεπτόκοκκο υλικό. Μετά το πέρας του εκάστοτε χρόνου προστίθεται στο συμπύκνωμα που βρίσκεται στο κατώτερο σημείο του σωλήνα νερό μέχρι το ανώτερο σημείο του και αναδεύεται μετρώντας διαφορετικό χρόνο κάθε φορά. Σε συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (t) του αιωρήματος λαμβάνεται αντίστοιχα συγκεκριμένο κλάσμα αργίλου διαμέτρου (D) και υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$t = \frac{h * 18 * n}{D^2 * (d_{sf} - d_{liq}) * g}, \text{ όπου}$$

- t = χρόνος παραμονής
- h = ύψος στήλης Atterberg [cm]
- n = ιξώδες υγρού (νερού)
- D = το μέγεθος των σωματιδίων [μm]
- d_{sf} = πυκνότητα σφαίρας [gr/cm^3]
- d_{liq} = πυκνότητα υγρού (νερού) [gr/cm^3]
- g = επιτάχυνση της βαρύτητας

Τα κλάσματα που λαμβάνονται κυμαίνονται από 2 έως 36 μm . Είναι αδύνατον να συλλέξουμε όλους του κόκκους με διάμετρο πλησίον στη διάμετρο διαχωρισμού διότι θα έπρεπε να επαναλάβουμε άπειρες φορές την διαδικασία. Ωστόσο με την προσθήκη του διασπορέα δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις καθώς ενεργοποιεί τις επιφάνειες των τεμαχιδίων και αποφεύγονται τα συσσωματώματα, άρα λαμβάνονται καλύτερα αποτελέσματα. (Σταμπολιάδης Η., 2004).

3.1.3 Κοκκομετρικές αναλύσεις με κοκκομετρικό αναλυτή Laser

Για τις κοκκομετρικές αναλύσεις λεπτών κλασμάτων χρησιμοποιήθηκε και ο κοκκομετρικός αναλυτής Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικ.3.2.) για επαλήθευση των αποτελεσμάτων, που προέκυψαν από τον διαχωρισμό με κόσκινα και με τη μέθοδο Atterberg.

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 το μέγεθος, τόσο μικρότερη η γωνία εκτροπής και αντίστροφα.

Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής αυτός είναι:

a. Οπτική μονάδα μέτρησης (optical measurement unit):

Η οπτική μονάδα μέτρησης του αναλυτή 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 από 0,5-880 μm .

b. Μονάδα αιώρησης του δείγματος (sample suspension unit): Στην μονάδα αυτή διασπείρεται το προς εξέταση υλικό μέσα σε αλκοόλη. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει, επίσης, ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για την διασπορά των συνεκτικών υλικών και για την αποφυγή της 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).

- ε. Σύστημα υπολογιστή: Ο αναλυτής Laser περιλαμβάνει, ένα σύστημα υπολογιστή ο οποίος είναι συμβατός με το λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern, και έναν εκτυπωτή HP Deskjet 600 ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης.



Εικ.3.2.: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των Ι.Τ., των αργίλων και της πυρήνας πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD) τύπου D8 Advance της Bruker (Εικ.3.3.) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικ.3.3.: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

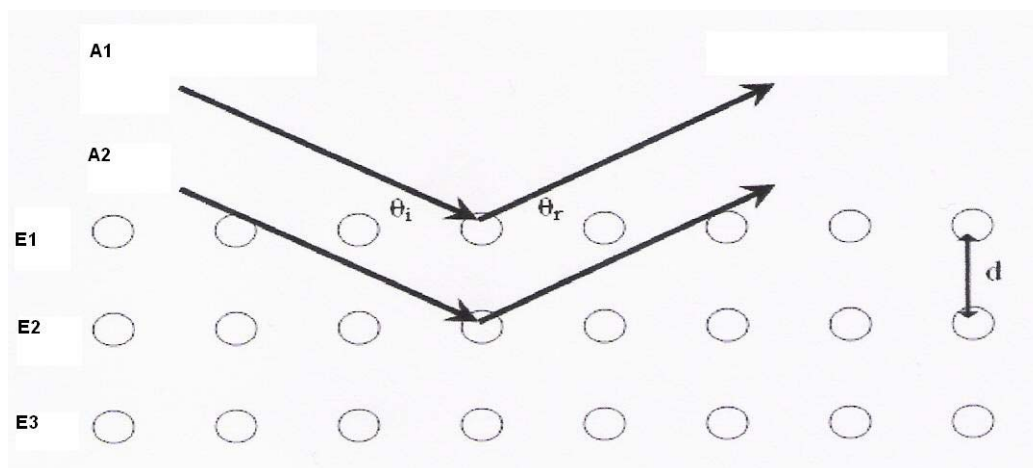
Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους.

Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου (Εικ.3.4.) αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d .

Εάν E_1, E_2, E_3 , τα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, A_1, A_2 , δύο ακτίνες-X του μήκους κύματος λ των ακτίνων, θ , η γωνία με την οποία προσπίπτουν οι ακτίνες, και n , η τάξη της ανάκλασης σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει:

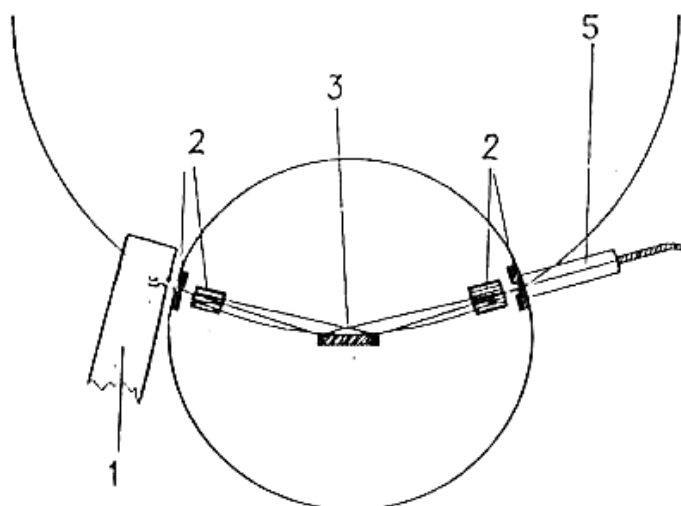
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

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



Εικ.3.4.: Ανάκλαση ακτίνων -X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι (Εικ.3.5.) η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων-X, το γωνιόμετρο (σε κατακόρυφη θέση), ο απαριθμητής των ακτίνων-X 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).



Εικόνα 3.5.: Σχηματική παράσταση της διάταξης εστιασμού των ακτίνων-X. 1) λυχνία ακτίνων-X, 2) διαφράγματα, 3) παρασκευάσμα, 4) βάση απαριθμητή ακτίνων-X και 5) απαριθμητής ακτίνων-X.

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 $-X$ και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ 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 $-X$ 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 $-X$ των προερχόμενων από την λυχνία ώστε να πληρούνται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση του Bragg.

Παράλληλα, όπως όλες οι μέθοδοι ανάλυσης, έτσι και η περιθλασιμετρία ακτίνων- X έχει κάποιους περιορισμούς κατά την εφαρμογή της (Whiston C., 1987). Για παράδειγμα, δεν είναι δυνατό να γίνει ταυτοποίηση υλικών στις περιπτώσεις όπου πρόκειται για κρυσταλλικά (άμορφα) συστατικά ή 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 $-X$ στα πλαίσια της παρούσας εργασίας λειοτριβήθηκαν έτσι ώστε να έχουν μέγεθος κόκκων $<45\mu\text{m}$ τοποθετήθηκαν με τον ίδιο τρόπο και σε περίπου ίδιες ποσότητες σε δειγματοφορείς. Όλοι οι δειγματοφορείς παρέμεναν πριν την ακτινοσκόπηση τους σε ξηραντήρα ώστε να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα.

Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Cu, με καταμετρητή LynxEye και φίλτρο Ni, τάση λυχνίας $U=35\text{KV}$ και ένταση ρεύματος $I=35\text{mA}$. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων έγινε με βήμα 0.02 , γωνία 2θ $4-70^\circ$ και χρόνο 0.2sec .

Ο αριθμός των κρυσταλλικών φάσεων που εμπεριέχονται σε κάθε δείγμα ήταν πολύ μεγάλος, ενώ οι περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις δίδουν, η κάθε μία από μόνη της, ένα μεγάλο αριθμό ανακλάσεων των ακτίνων -X. (Κωστάκης Γ., 1999)

3.3 Χημικές αναλύσεις

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF), χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο S2 Ranger της Bruker του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων -X φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

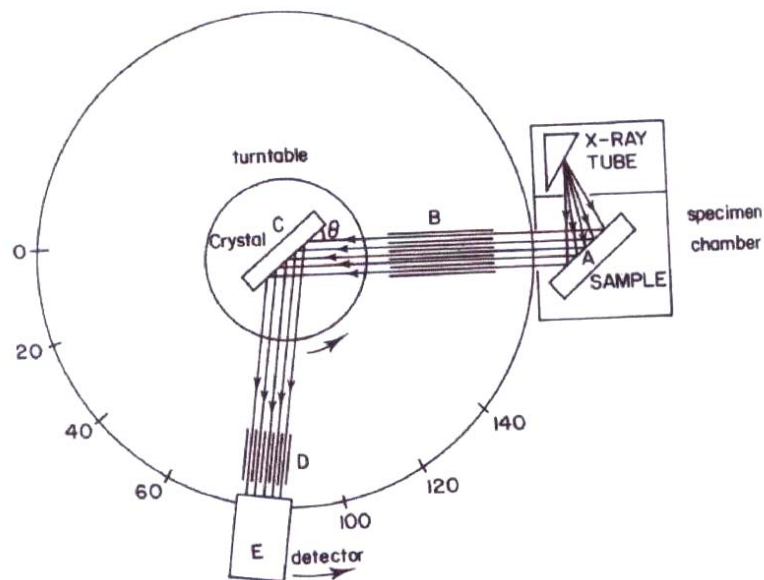
- Τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X
- Τον δειματοφορέα
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή
- Τον αναλυτή κρύσταλλο
- Τον ανιχνευτή
- Το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου XRF είναι (Εικ.3.6): Πρωτογενείς ακτίνες X_1 που εκπέμπονται από τη πηγή, προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X_2 από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X_1 , εξαρτώνται δε από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα.

Η δέσμη των ακτίνων X_2 φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη αυτή ακτινοβολία μετρίεται από τον ανιχνευτή και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο καταγράφεται.

Από το μήκος κύματος των ακτίνων -X 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 $U=30\text{KV}$, και ένταση ρεύματος $I=100\mu\text{A}$. Οι συνθήκες μέτρησης των δειγμάτων ήταν ένταση $I=250\mu\text{A}$, και τάση μέτρησης 40KV για τα βαριά στοιχεία (Fe, Mn, Ti, Ca, K) και 20KV για τα ελαφριά (P, Si, Al, Mg, Na).



Εικ.3.6.: Σχηματική παράσταση της διάταξης Φασματομέτρου. του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η χημική σύσταση με τη παραπάνω μέθοδο λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία κάτω των $60\ \mu\text{m}$ και στη συνέχεια πιέστηκαν εντός ειδικής μήτρας, με πίεση $150\ \text{atm}$, αφού προηγουμένως είχαν περιβληθεί από βορικό οξύ για τη δημιουργία ανθεκτικών δισκίων με λεία επιφάνεια.

3.4 Συμπίεση κόνεως στα τελικά δοκίμια

Για την κατασκευή των τελικών δοκιμίων η διαδικασία μορφοποίησης των κεραμικών γίνεται με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης κόνεως σε υδραυλική πρέσα (Εικ.3.7). Η κονιοποιημένη μάζα της Ι.Τ. που συνήθως περιέχει μια μικρή ποσότητα νερού ($0,5\text{gr}$) ή άλλου συνδετικού, στην περίπτωση μας οι άργιλοι (R1, R2), και τα οργανικά υλικά συμπυκνώνονται στο επιθυμητό σχήμα με συμπίεση. Η διαδικασία

μορφοποίησης με συμπίεση γίνεται επιβάλλοντας πίεση μέσω ενός εμβόλου σε ξηρή ή ημίξηρη σκόνη των πρώτων υλών μέσα σ' ένα σκληρό μεταλλικό καλούπι. Η σκόνη συμπιέζεται στο τελικό επιθυμητό σχήμα. Η υγρασία στην σκόνη βοηθάει στην προσκόλληση των κόκκων και βελτιώνει την αντοχή εν ξηρώ του τελικού δοκιμίου. Με τη μέθοδο αυτή δημιουργείται πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων κατά την συμπίεση όπως ίσως να συμβαίνει με τις μεταλλικές σκόνες, με την συμπίεση να μεταδίδεται σε μία μοναδική κατεύθυνση. 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 τριών ειδών: α) κυλινδρικά δισκία διαστάσεων: 40mm η διάμετρος και 20-30mm το ύψος, β) κυλίνδρους διαβρεγμένης μάζας (μίγμα 60gr συν 30ml νερού) σε μεταλλική μήτρα με εφαρμογή φορτίου 0,59 KN, με σκοπό οι διαστάσεις των δοκιμίων να είναι 2:1 και γ) κυλίνδρους ξηρής μάζας σε μεταλλική μήτρα με διαστάσεις 7cmx3cm ώστε το ύψος του δοκιμίου να είναι διπλάσιο της διαμέτρου (δοκίμια 2:1) με πίεση της τάξεως των 150 bar στα οποία το συνδετικό των κόκκων ήταν η κυτταρίνη.(W.D.Callister Jr, 2004)



Εικ.3.7: Υδραυλική πρέσα του Εργαστηρίου Γεωχημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης

3.5 Έψηση

Έπειτα από την τελική μορφοποίηση των δοκιμίων ακολούθησε η έψηση τους σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (Εικ.3.8) σε οξειδωτικές συνθήκες, με μέγιστη θερμοκρασία τους 1200°C . Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας του κλιβάνου ήταν σταθερός $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και ο ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$. Οι θερμοκρασίες στις οποίες δοκιμάστηκαν οι κεραμικές μάζες ήταν οι ακόλουθες : 850° , 950° , 1050° , 1150° και σε ένα μέρος από τα δοκίμια στους 1000° και 1080°C . Ο χρόνος έψησης ήταν αρχικά για 1h και για 4h στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, καθώς τα δοκίμια δεν παρουσίασαν καμία διαφοροποίηση και για λόγους οικονομίας, αποφασίστηκε η έψηση των δοκιμίων να γίνεται για 1h.



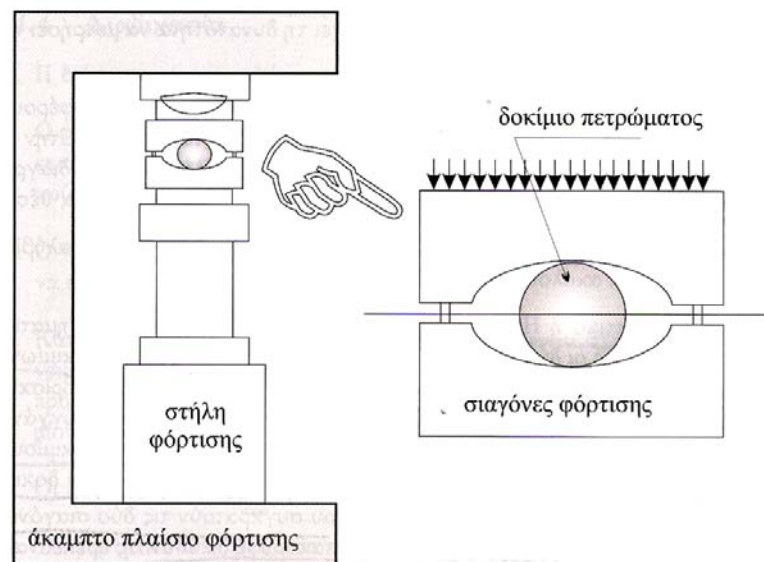
Εικ.3.8: Ηλεκτρικά θερμαινόμενος κλίβανος του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.6 Προσδιορισμός της αντοχής.

Στα κεραμικά δοκίμια ανάλογα με το σχήμα τους προσδιορίστηκε η αντοχή σε: α) έμμεσο εφελκυσμό με τη μέθοδο Brazil στις κυλινδρικές ταμπλέτες και β) μονοαξονική θλίψη στα κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων 2:1.

3.6.1 Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό

Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε έμμεσο εφελκυσμό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Brazil (δοκιμή αντιδιαμετρικής θλίψης) που βασίζεται στην πειραματική παρατήρηση σύμφωνα με την οποία τα περισσότερα πετρώματα που βρίσκονται σε δισδιάστατα εντατικά πεδία αστοχούν σε εφελκυσμό όταν η μία κύρια τάση είναι εφελκυστική και η άλλη κύρια τάση θλιπτική με τιμή μικρότερη από το τριπλάσιο της εφελκυστικής τάσης. Έτσι σύμφωνα με την εμπειρία του εργαστηρίου Μηχανικής Πετρωμάτων μπορεί κανείς έμμεσα να συσχετίσει την αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό με την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη σαν το ένα τρίτο της αντοχής σε εφελκυσμό, πάντα σε πετρώματα. Τα δοκίμια είναι της μορφής κυλινδρικών ταμπλέτων. Ο εξοπλισμός περιλάμβανε τα ακόλουθα όργανα και συσκευές (Εικ.3.9):



Εικ.3.9.: Σύστημα δοκιμής σε έμμεσο εφελκυσμό

α) Συσκευή δοκιμής: Η συσκευή επέβαλε σταθερό ρυθμό φόρτισης στο δοκίμιο και συγχρόνως να είχε τη δυνατότητα να μετρήσει ή/και να καταγράψει το επιβαλλόμενο φορτίο.

β) Πλάκες φόρτισης: Οι πλάκες φόρτισης μετέφεραν το φορτίο στο δοκίμιο και ήταν παράλληλες μεταξύ τους.

γ) Σιαγόνες φόρτισης: Το δοκίμιο φορτίστηκε μέσω δύο χαλύβδινων σιαγόνων με τα ακόλουθα τεχνικά χαρακτηριστικά:

- Ημιελλειπτικό ή Ημικυλινδρικό άνοιγμα: Το άνοιγμα που σχηματίζουν μεταξύ τους οι δυο σιαγόνες πρέπει να επιτρέπει την έδραση δοκιμίων που έχουν τη μορφή δίσκου έτσι, ώστε οι σιαγόνες και το δοκίμιο να βρίσκονται σε επαφή κατά τόξο 10° τη στιγμή της αστοχίας.
- Πύρροι ευθυγράμμισης: Οι πύρροι που συγκρατούν τις δυο σιαγόνες, επιτρέποντας κίνηση μόνο κατά την κατακόρυφη διεύθυνση.
- Σφαιρική κεφαλή έδρασης: Η πάνω σιαγόνα πρέπει να δέχεται το θλιπτικό φορτίο μέσω σφαιρικής κεφαλής έδρασης.

δ) Καταγραφικό όργανο: Συνιστάται η απευθείας καταγραφή της καμπύλης φορτίου-μετατόπισης με τη χρήση καταγραφικού οργάνου με δύο εισόδους (X-Y recorder) (Αγιουτάντης Ζ., 2002)

Η αντοχή σε εφελκυσμό (T_o) υπολογίζεται, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

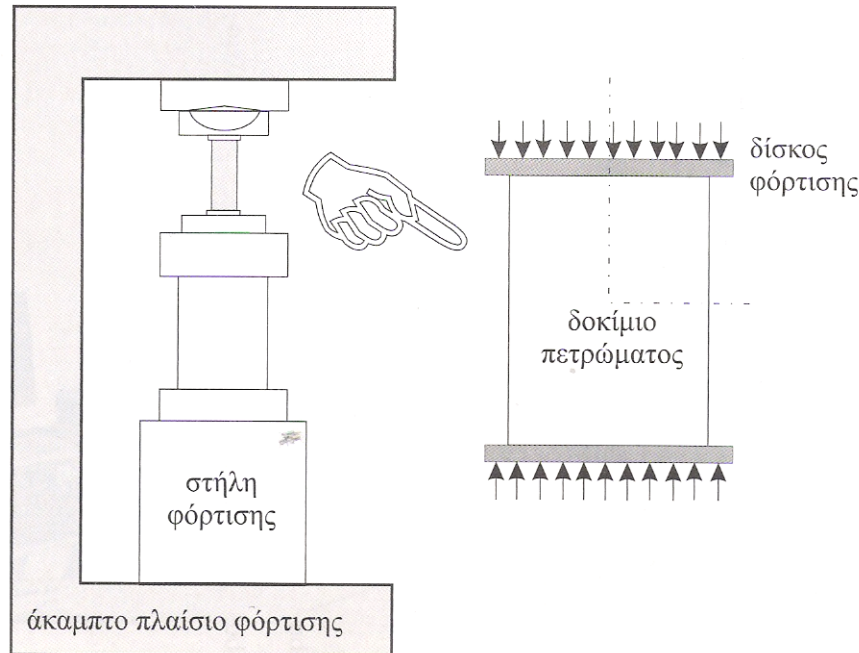
$$T_o = \frac{2 * F_{\max}}{\pi * R * D} = \frac{0.637 * F_{\max}}{R * D} [MPa],$$

όπου:

- $F_{\max}$: το μέγιστο φορτίο
- R : διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου(m)
- D : το πλάτος κυλινδρικού δοκιμίου (m)

3.6.2 Αντοχή σε Μονοαξονική Θλίψη.

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των κυλινδρικών δοκιμίων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της διάταξης (Εικ.3.10).



Εικ.3.10: Σχηματική παράσταση συσκευής θλιπτικών δοκιμών.

Που αποτελείται από:

- α) Συσκευή δοκιμής: Η συσκευή πρέπει να μπορεί να επιβάλει σταθερό ρυθμό φόρτισης στο δοκίμιο και συγχρόνως να έχει τη δυνατότητα να μετρήσει ή/και να καταγράψει το επιβαλλόμενο φορτίο.
 - β) Πλάκες φόρτισης: Οι πλάκες φόρτισης χρησιμεύουν στο να μεταφέρουν το φορτίο στο δοκίμιο και πρέπει να είναι παράλληλες μεταξύ τους.
 - γ) Χαλύβδινοι Δίσκοι: Οι δίσκοι (platens) τοποθετούνται ανάμεσα στις πλάκες φόρτισης και στο δοκίμιο και αποσκοπούν στο να ελαττώσουν την υπερβολική πλευρική παραμόρφωση του δοκιμίου λόγω δυνάμεων τριβής στα σημεία επαφής.
 - δ) Σφαιρική κεφαλή έδρασης: Η σφαιρική κεφαλή έδρασης πρέπει να βρίσκεται στο επάνω μέρος του δοκιμίου και ο άξονας της πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένος με τον άξονα του δοκιμίου και το κέντρο της πλάκας φόρτισης. (Αγιουτάντης Ζ.,2002)
- Τα δοκίμια είναι κυλινδρικά με διαστάσεις 2:1, το ύψος προς τη διάμετρο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν:

1. Αρχικά μετρήθηκαν η διάμετρος και το ύψος του δοκιμίου με ακρίβεια 0,001mm.
2. Για κάθε δείγμα η δοκιμή έγινε σε 6 δοκίμια.
3. Οι σφαιρικές κεφαλές έδρασης λιπάνθηκαν με ελαφρό ορυκτέλαιο.
4. Το φορτίο κατά τη διάρκεια της δοκιμής επιβαλλόταν χωρίς διακοπές με σταθερό ρυθμό φόρτισης μεταξύ 0.5-1.0 MPa/sec.
5. Το μέγιστο φορτίο καταγράφηκε με ακρίβεια 1%.



Εικ.3.11: Πλάκες φόρτισης δοκιμίων.

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (C_o) υπολογίζεται, σύμφωνα με τη σχέση:

$$C_o = \frac{F_{\max}}{A} [MPa],$$

όπου:

- $F_{\max}$: το μέγιστο φορτίο που δέχτηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει,
- A : η επιφάνεια που υπολογίζεται από τη μέση διάμετρο του δοκιμίου.

3.7 Υδατοαπορροφητικότητα

Υδατοαπορροφητικότητα καλείται η επί τοις εκατό (%) ποσοστιαία αύξηση της μάζας ενός κεραμικού μετά την εμβάπτιση 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 $110 \pm 5^\circ \text{C}$, υδατόλουτρο, ζυγός με ακρίβεια 0,01gr και ξηραντήρας.

Το δείγμα, που αποτελείται από κάποιο αριθμό κομματιών του δοκιμίου, ξηραίνεται στο φούρνο στους $110 \pm 5^\circ \text{C}$ μέχρι σταθερού βάρους. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασίας περιβάλλοντος και ζυγίζεται κάθε δοκίμιο 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 ζυγίζονται πάλι, το κάθε δοκίμιο 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:

- m_1 : μάζα ξηρών δοκιμίων (ακρίβεια 0,01gr)
- m_2 : μάζας των εμβαπτισμένων δοκιμίων (ακρίβεια 0,01gr)

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

3.8 Πορώδες-Πυκνότητα

Στα κεραμικά δοκίμια προσδιορίστηκε το πορώδες και η πυκνότητά τους με τη μέθοδο DIN EN 993-1 και συμπληρωματικά στα δοκίμια με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, έγινε η μέτρηση του πορώδους, της πυκνότητας και του μεγέθους των πόρων με την ποροσιμετρία υδραργύρου.

3.8.1 Μέθοδος DIN EN 993-1

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας και του πορώδους των κεραμικών δοκιμίων γίνεται με τη μέθοδο DIN EN 993-1. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο ήταν η παρακάτω (Εικ.3.12):

1. Προσδιορισμός μάζας m_1 (ακρίβεια 0,01gr) του ξηρού δοκιμίου με τον ζυγό
2. Τοποθέτηση δοκιμίου εντός του δοχείου και ερμητικό κλείσιμο
3. Δημιουργία κενού για 15min.
4. Πλήρωση του δοχείου με νερό ως το 50% του ύψους των δοκιμίων. Αναμονή για 30min.
5. 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
6. Προσδιορισμός της φαινόμενης μάζας του εμβαπτισμένου δοκιμίου m_2 με ζύγιση (ακρίβεια 0,01gr). του δίσκου του ζυγού με το δοκίμιο εντός του δοχείου με το νερό
7. Μέτρηση θερμοκρασίας νερού ($\pm 1^\circ \text{C}$)
8. Προσδιορισμός της εμβαπτισμένης μάζας m_3 (ακρίβεια 0,01gr). 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.



Εικ.3.12: Πειραματική διάταξη της μεθόδου DIN EN 993-1

Το φαινόμενο πορώδες (πα) υπολογίζεται:

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

Η πυκνότητα (ρ_b):

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

όπου:

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

3.8.2 Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας της πορώδους δομής και της κατανομής μεγέθους των πόρων σε ορισμένα δοκίμια ιδιαίτερου ενδιαφέροντος πραγματοποιήθηκε και με τη βοήθεια ποροσίμετρου υδραργύρου σύμφωνα με την DIN EN 993-1.

Στη μέθοδο αυτή, ο υδράργυρος αποτελεί το μέσο που εισχωρεί στους πόρους του δείγματος. Επειδή, ο υδράργυρος δε διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, απαιτείται εφαρμογή υψηλής πίεσης προκειμένου να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού, και μάλιστα όσο πιο μικροί είναι αυτοί οι πόροι, τόσο πιο μεγάλη πίεση απαιτείται. Η εξίσωση που συσχετίζει την εφαρμοζόμενη πίεση ΔP με την ακτίνα r των πόρων (με την υπόθεση ότι οι πόροι έχουν κυλινδρική γεωμετρία), είναι η εξίσωση Washburn:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

όπου:

γ : επιφανειακή τάση του Hg

θ : η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα (ίση με 140°)

Το ποροσίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν του τύπου AUTOPORE IV 9510 της εταιρείας MICROMERITICS (Εικ.13). Η συσκευή αυτή διαθέτει δύο θύρες χαμηλής πίεσης και μία υψηλής πίεσης. Το δείγμα εισάγεται στο όργανο μέσω των πενετομέτρων με τη μορφή σκόνης.

Η διαδικασία μέτρησης απαιτεί αρχικά την δημιουργία κενού ώστε να απομονωθεί ο αέρας από τους πόρους και στη συνέχεια εφαρμόζεται πίεση ώστε να εισέλθει ο υδράργυρος στους πόρους. Η αντιστοιχία πίεσης-μεγέθους πόρων (εξίσωση Washburn) στη συγκεκριμένη τιμή πίεσης καταγράφεται σε διάγραμμα από το οποίο λαμβάνεται η κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος.



Εικόνα 3.13: Ποροσίμετρο υδραργύρου του Εργαστηρίου Κεραμικών και Υάλου του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά ζυγίζεται το δείγμα (δοκίμια που έχουν ψηθεί) και στη συνέχεια το προς εξέταση δείγμα εισάγεται στο πενετόμετρο και ζυγίζεται. Κατόπιν, το πενετόμετρο εισάγεται στη θύρα χαμηλής πίεσης. Στο στάδιο αυτό η μέγιστη πίεση που ασκείται είναι περίπου 30psia. Μόλις ολοκληρωθεί η ανάλυση χαμηλής πίεσης το πενετόμετρο ζυγίζεται ξανά και τοποθετείται στη θύρα υψηλής πίεσης. Στο στάδιο αυτό, η μέγιστη πίεση που ασκείται είναι 33.000psia.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτουν με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου ανάλογα με τις ιδιότητες του δείγματος και τις παραμέτρους ανάλυσης. Στο φύλλο excel των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες του πειράματος, οι ιδιότητες των πενετομέτρων και σημαντικές τιμές που χαρακτηρίζουν το δείγμα, δηλαδή οι τιμές της μέσης διαμέτρου των πόρων (median pore diameter), της φαινόμενης πυκνότητας (apparent density), της συνολικής πυκνότητας (bulk density), του πορώδους και του συνολικού όγκου Hg που εισχωρεί στους πόρους. (Σημειώσεις εργαστήριο τεχνολογίας κεραμικών και υάλου).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ

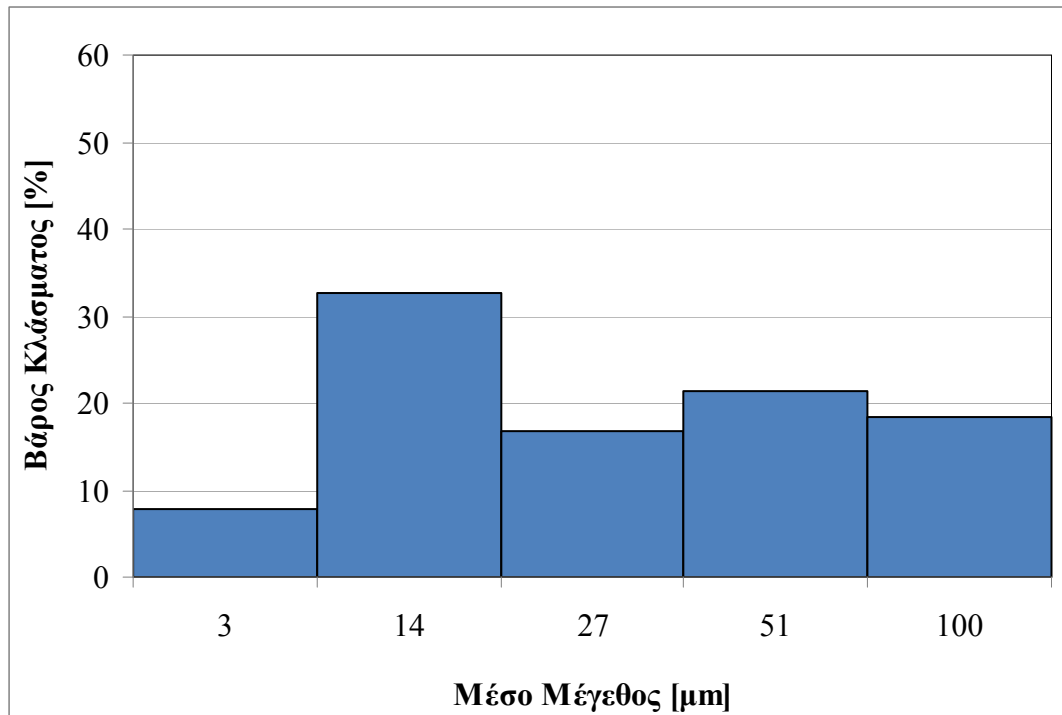
4.1.1 Κοκκομετρικός διαχωρισμός

Α) Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης.

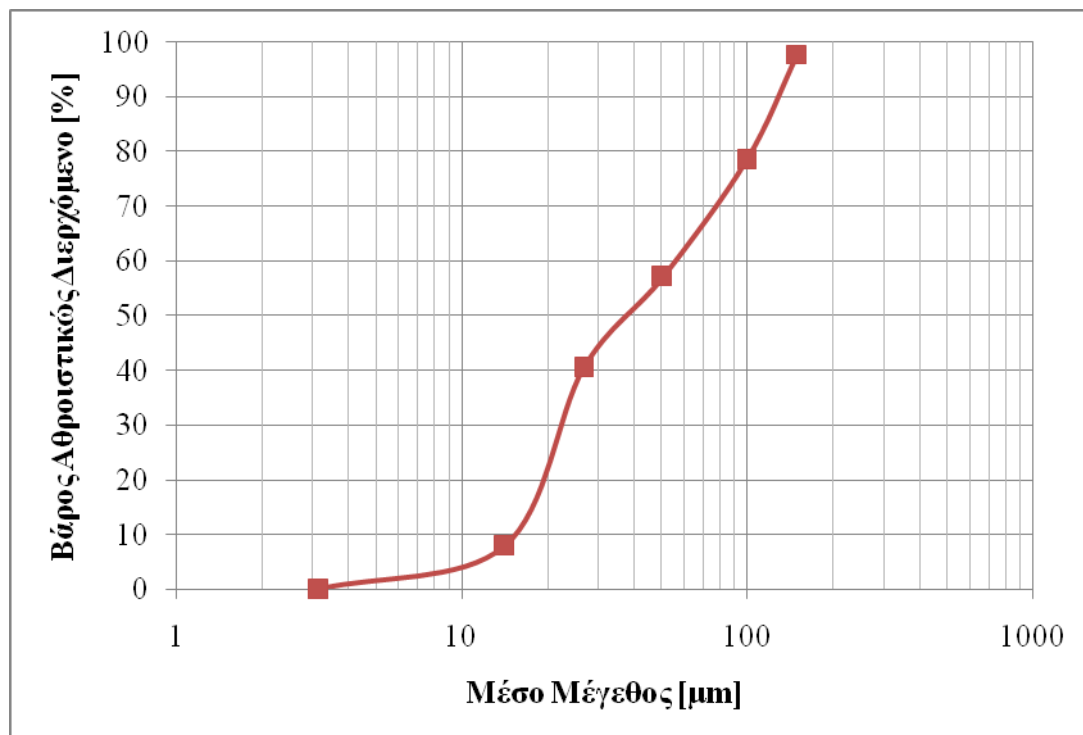
Για την κοκκομετρική κατανομή της Ι.Τ. Αχλάδας-Μελίτης και της πυρήνας χρησιμοποιήθηκαν 100g δείγματος και έγινε με διαφορετική σειρά κόσκινων για το καθένα. Η κοσκίνηση έγινε εν ξηρώ. Για την Ι.Τ ακολουθήθηκε η εξής σειρά: 160μm, 140μm, 71μm, 36μm, 20μm. Τα αποτελέσματα αυτού του προσδιορισμού φαίνονται στον Πίνακα 4.1 και τα Σχήματα 4.1 και 4.2. Το σχετικό σφάλμα αυτής της μεθόδου εκτιμάται να είναι της τάξεως του $\pm 0,1\%$. Επιπλέον στον πίνακα 1 και στις Εικ.1,2 του Παραρτήματος δίνονται τα αποτελέσματα του αναλυτή Laser της Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης.

Πίνακας 4.1.: Κοκκομετρική κατανομή δείγματος ιπταμένης τέφρας ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτη.

	Βάρος [wt%]	Βάρος Αθροιστικά Διερχόμενο [%wt]
Κλάσματα [μm]	Ι.Τ. Αχλάδας-Μελίτης	Ι.Τ. Αχλάδας-Μελίτης
+160	0	97,80
140 έως 160	18,29	78,42
71 έως 140	21,28	57,14
36 έως 71	16,68	40,46
20 έως 36	32,55	7,92
-20	7,92	0,00
Σύνολο	96,71	



Σχήμα 4.1.: Κατανομή βάρους από τα κόσκινα I.T. Αχλάδας- Μελίτης.



Σχήμα 4.2.: Κοκκομετρική κατανομή I.T. Αχλάδας- Μελίτης.

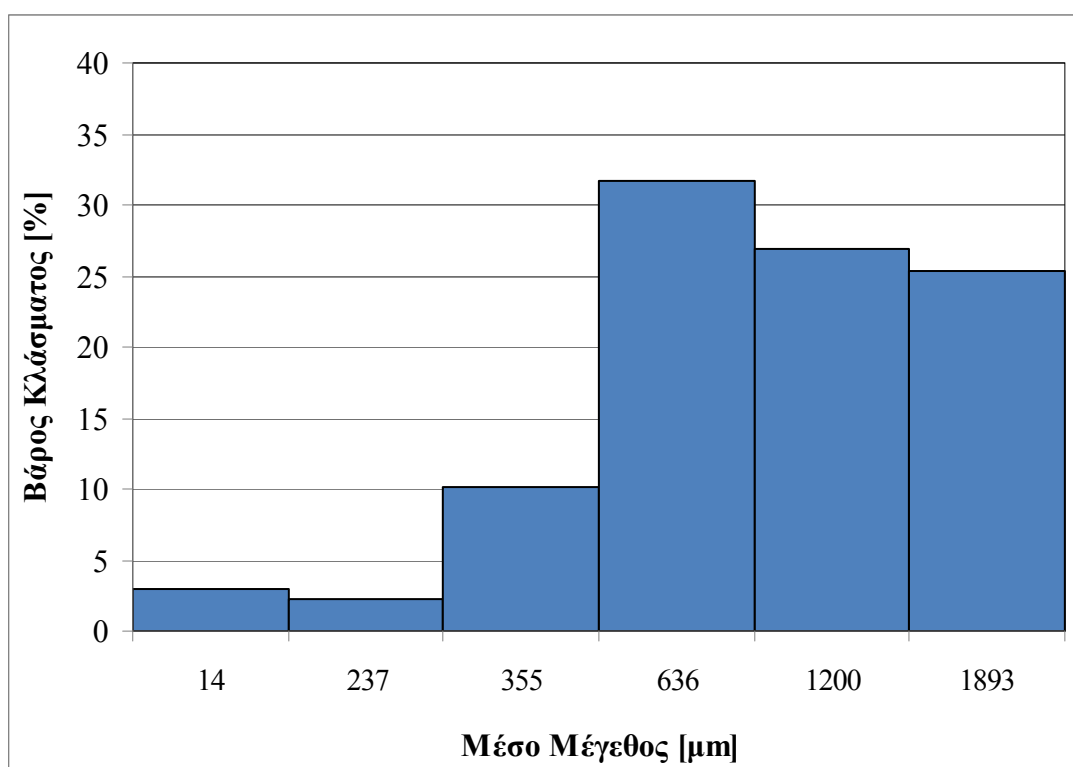
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.1 και τα Σχήματα 4.1 και 4.2 το μεγαλύτερο μέρος της I.T. έχει μέγεθος κόκκων μεταξύ 140 και 20μm.

Β) Πυρήνα ελαιοκάρπου

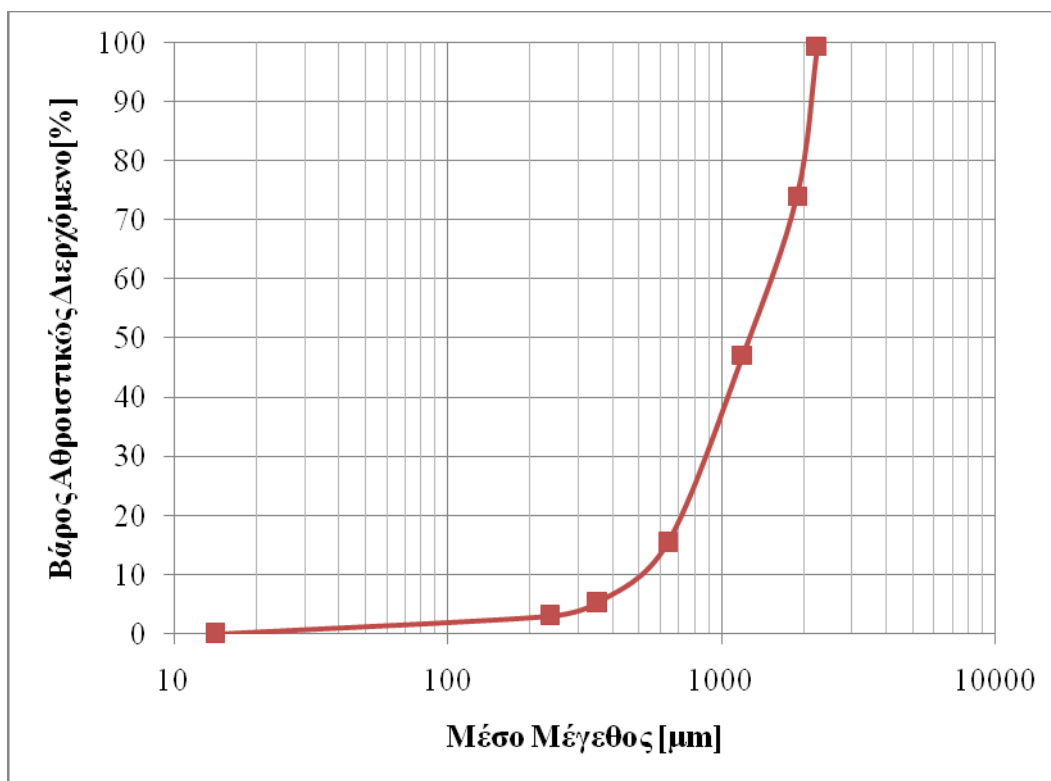
Για την πυρήνα χρησιμοποιήθηκε η εξής σειρά κοσκίνων: +2.24mm, 1.6 έως 2.24mm, 0.9 έως 1.6mm, 0.45 έως 0.9mm, 0.28 έως 0.45mm, - 0.28mm.

Πίνακας 4.2: Κοκκομετρική κατανομή δείγματος πυρήνας ελαιοκάρπου.

	Βάρος [wt%]	Βάρος Αθροιστικά Διερχόμενο [wt%]
Κλάσματα [mm]	Πυρήνα	
+2.24	25,35	99,47
1.6 έως 2.24	26,94	74,12
0.9 έως 1.6	31,72	47,17
0.45 έως 0.9	10,16	15,45
0.28 έως 0.45	2,26	5,29
-0.28	3,03	3,03
Σύνολο	99,47	0,00



Σχήμα 4.3.: Κατανομή βάρους από τα κόσκινα πυρήνας ελαιοκάρπου.



Σχήμα 4.4: Κοκκομετρική κατανομή της πυρήνας ελαιοκάρπου

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 και των Σχημάτων 4.3 και 4.4. Όπως προκύπτει το μεγαλύτερο μέρος των κόκκων της πυρήνας ελαιοκάρπου έχει μέγεθος μεταξύ 2,24 και 0.28mm.

Γ) Άργιλος «Μετόχι Προκόπη» (R2)

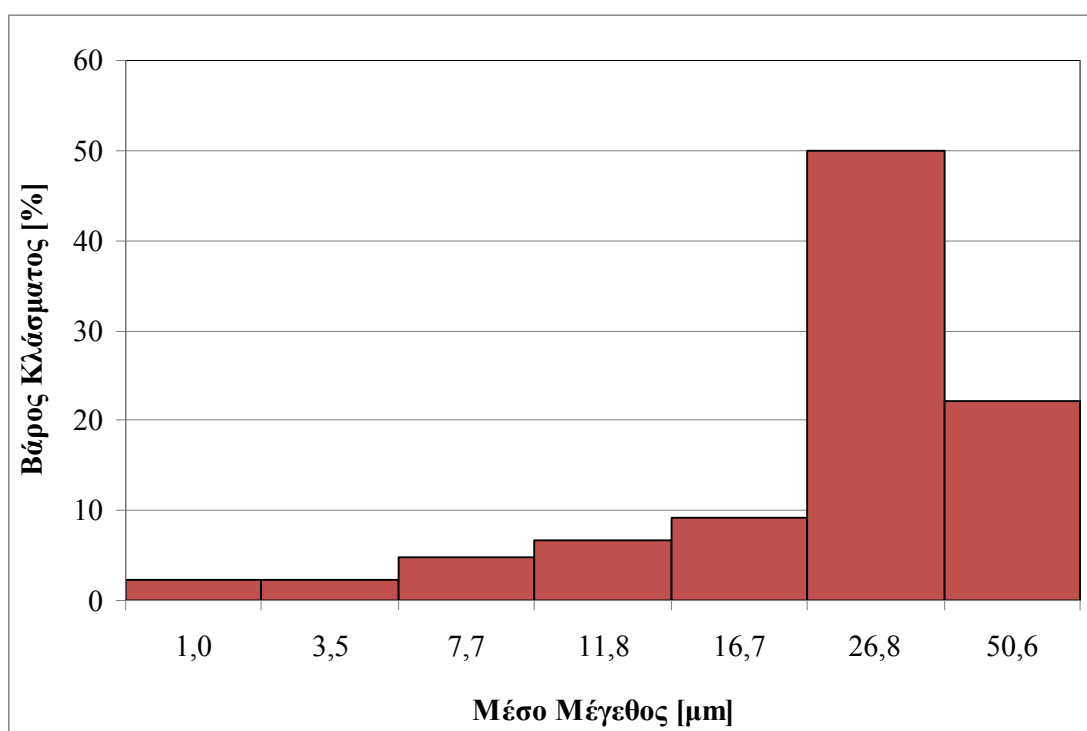
Για τον διαχωρισμό του κλάσματος της αργίλου R2 που έγινε με την βοήθεια της μεθόδου καθίζησης Atterberg, χρησιμοποιήθηκε δείγμα βάρους 5.613g, στο οποίο προστέθηκαν 0,2g διασπορέα Darvan C (για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων) σε νερό. Το αιώρημα που προέκυψε εισάγεται στο σωλήνα καθίζησης και σε προκαθορισμένο κάθε φορά χρόνο παραμονής λαμβανόταν το αντίστοιχο κλάσμα. Οι χρόνοι παραμονής που υπολογίστηκαν είναι οι ακόλουθοι: 5min, 16min, 33min, 1h και 4min, 2h και 59min και 26h και 51min. Τα κλάσματα που ελήφθησαν σ' αυτούς τους χρόνους για την άργιλο R2 είναι αντίστοιχα τα εξής: 36μm, 20μm, 14μm, 10μm, 6μm και 2 μm.

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης με την μέθοδο Atterberg παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3 και τα Σχήματα 4.5 και 4.6. Όπως προκύπτει η άργιλος έχει μέγεθος κόκκων από +36 και 2 μm. Επιπλέον στον συγκριτικός πίνακας

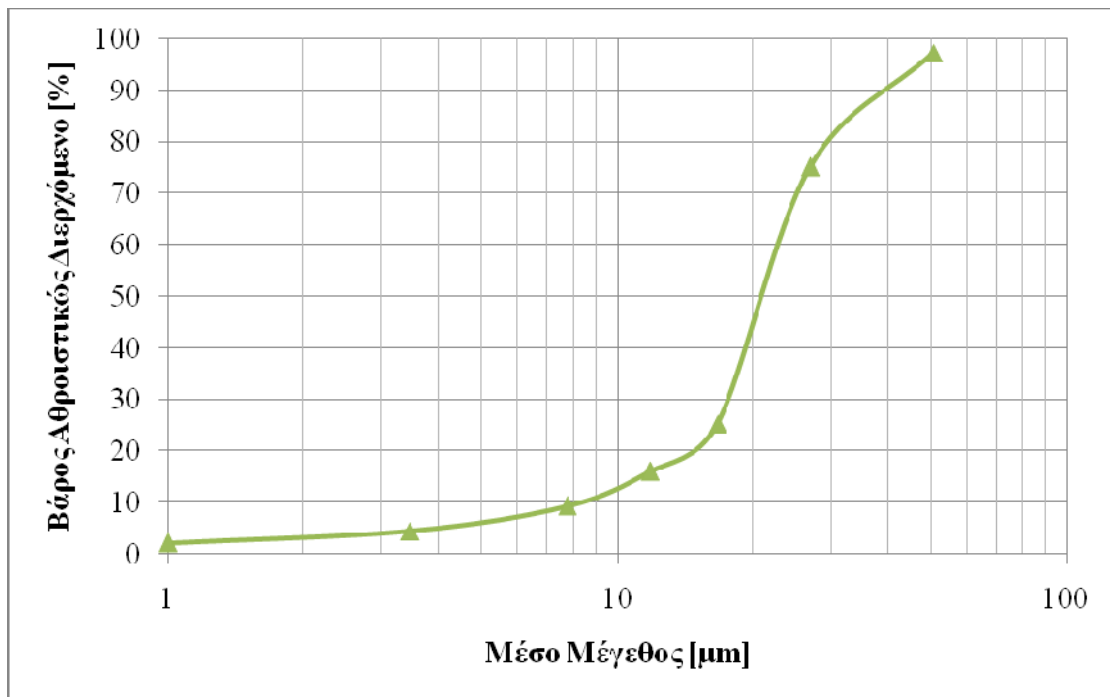
2 και στις Εικ.3 και 4 του Παραρτήματος δίνονται τα αποτελέσματα του αναλυτή Laser της R2.

Πίνακας 4.3: Κοκκομετρική κατανομή κλασμάτων αργίλου R2 με τη μέθοδο Atterberg

	Βάρος [wt%]	Αθροιστικό Βάρος [wt%]
Κλάσματα [μm]	Αργίλος «Μετοχίου Προκόπη»	
2	2,22	2,22
6	2,28	4,49
10	4,80	9,30
14	6,79	16,08
20	9,13	25,22
36	49,95	75,16
+36	22,12	97,28
Σύνολο	97,28	



Σχήμα 4.5: Κατανομή βάρους των κλασμάτων αργίλου R2 με τη μέθοδο Atterberg



Σχήμα 4.6: Κοκκομετρική κατανομή των κλασμάτων αργίλου R2 με τη μέθοδο Atterberg

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα αυτά (Σχήμα 4.5 και 4.6) το μεγαλύτερο μέρος της αργίλου βρίσκεται στο κλάσμα 36μm.

4.1.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων

4.1.2.1. Ορυκτολογική σύσταση της Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας – Μελίτης.

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων του δείγματος Ι.Τ. από τον ΑΗΣ Αχλάδας–Μελίτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4. και το αντίστοιχο ακτινογράφημα στο παράρτημα (σελ 99-102).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.1., τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά της Ι.Τ. είναι ο χαλαζίας (SiO_2), ο μουλλίτης ($\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$), οερκυνίτης (FeAl_2O_4), ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), η άσβεστος (CaO), ο ανυδρίτης (CaSO_4) και οι άστριοι ($(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8]$) (κυρίως πλαγιόκλαστα). Σύμφωνα με παλαιότερες εργασίες που έγιναν στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.007) το ποσοστό των άμορφων είναι πολύ υψηλό και περιλαμβάνει την υαλώδη φάση, ενδεχομένως αμορφοποιημένες φάσεις από τη διάσπαση αργιλικών ορυκτών (π.χ. καολινίτη $\text{Al}[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, χλωρίτη, ιλλίτη), άκαυστο λιγνίτη και ενδεχομένως, κρυσταλλικές φάσεις, που περιέχονται σε πολύ μικρές ποσότητες και οι οποίες λόγω επικάλυψης των ανακλάσεων τους από ανακλάσεις των ορυκτών που προσδιορίστηκαν, δεν είναι δυνατόν να αναγνωριστούν.

Πίνακας 4.4.: Ορυκτολογική Σύσταση Ι.Τ. Αχλάδας –Μελίτης

Φάσεις	Σύσταση Ι.Τ.
Χαλαζίας	+
Μουλλίτης	+
Ερκυνίτης	+
Άσβεστος	+
Ανυδρίτης	ο
Αιματίτης	+
Μαγνητίτης	+
Πλαγιόκλαστα	+

(+ = λίγο, ο = πολύ λίγο)

4.1.2.2 Ορυκτολογική σύσταση των αργίλων Ποταμοί και Μετόχι Προκόπη (R1,R2)

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων των δειγμάτων των αργίλων Ποταμοί και Μετόχι Προκόπη (R1,R2) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5. και τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα τους στο παράρτημα (σελ 99-102)

Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά των αργίλων είναι τα ακόλουθα: για την R2:

ο χαλαζίας, ο χλωρίτης, το χλωριτοειδές, ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο παραγονίτης, το ρουτίλιο, ο πυροφυλλίτης, η γύψος, ο γλαυκοφανής, ο κορενσίτης και οι άστριοι. Τα ίδια ορυκτολογικά συστατικά περιέχει και η άργιλος R1 με τη διαφορά ότι περιέχει περισσότερο χλωρίτη, μοσχοβίτη και καθόλου γύψο και γλαυκοφανή, ενώ περιέχει χλωριτοειδές όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.5

Πίνακας 4.5.: Ορυκτολογική Σύσταση αργίλων περιοχών «Ποταμών»(R1), «Μετοχίου Προκόπη»(R2)

Φάσεις	Σύσταση Μετόχι Προκόπη(R2)	Σύσταση Ποταμοί(R1)
Ασβεστίτης	++	++
Δολομίτης	+	i
Κλινόχλωρο	++	+++
Χλωριτοειδές	-	+
Μοντμοριλλονίτης	++	++
Παραγονίτης	+	i
Πυροφυλλίτης	+	+
Χαλαζίας	+++	+++
Γλαυκοφανής	+	-
Μοσχοβίτης	+	++
Άστριοι	++	+
Ρουτίλιο	I	o
Γύψος	+	-

(+++ = πολύ, ++ = μέτρια, + = λίγο, o = πολύ λίγο, i = ίχνη)

4.1.2.3. Ορυκτολογική σύσταση της πυρήνας ελαιοκάρπου.

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων των δειγμάτων της πυρήνας παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6. και το αντίστοιχο ακτινογράφημα της στο παράρτημα (σελ 99-102). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.6 τα κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά της είναι: ο χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3), και ενδεχομένως η άσβεστος (CaO). Επιπλέον υπάρχει πιθανότητα να εμπεριέχει υδροξυλαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), ανυδρίτη (CaSO_4), και φωσφορικές ενώσεις $\text{x}(\text{PO}_4)$. Οι πιθανές φωσφορικές ενώσεις είναι ο ταρανακίτης, ο γουιτλοκίτης, ο λανγκμπεϊνίτης και ο αρροτζαδίτης. Όσον αφορά την τέφρα της πυρήνας που προκύπτει από την καύση 1,004gr στους 1050°C για 2h έμειναν 0,072gr (απώλεια πύρωσης 92,83%).

Πίνακας 4.6: Ορυκτολογική σύσταση πυρήνας ελαιοκάρπου

Φάσεις	Σύσταση Πυρήνας
Χαλαζίας	++
Ασβεστίτης	+++
Άσβεστος	i(;)
Ανυδρίτης	+
Υδροξυλαπατίτης	+(;)
Φωσφορικές Ενώσεις	+(;)

(+++ = πολύ, ++ = μέτρια, + = λίγο, o = πολύ λίγο, i = ίχνη)

4.1.3. Χημική σύσταση των Ι.Τ.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, της αργίλου της περιοχής Μετόχι Προκόπη (R2) και Ποταμών (R1) παρουσιάζονται σε ποσοστά όπως φαίνεται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.7: Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων

Δείγματα	Ι.Τ. Αχλάδας – Μελίτη	Άργιλος Μετόχι Προκόπη	Άργιλος Ποταμοί
SiO ₂ (%)	47,48	50,39	45,65
Al ₂ O ₃ (%)	30,27	10,57	18,09
Fe ₂ O ₃ (%)	7,85	6,47	6,05
CaO (%)	4,25	11,22	8,13
MgO (%)	2,80	4,93	1,87
SO ₃ (%)	0,64	0,00	0,00
Na ₂ O (%)	1,21	0,60	0,74
K ₂ O (%)	2,86	1,56	2,87
TiO ₂ (%)	0,89	0,11	0,96
MnO(%)	0,10	0,10	0,11
P ₂ O ₅ (%)	0,20	0,60	1,24
LOI (%)	1,47	13,71	14,67
SUM (%)	100,02	100,24	100,47

Η Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης είναι πλούσια σε SiO₂ και Al₂O₃ και φτωχή σε CaO και SO₃. Οι άργιλοι είναι πλούσιες σε SiO₂ και Al₂O₃, ενώ η παρουσία Na₂O και K₂O φαίνεται να είναι ικανοποιητική ώστε να ευνοούν την πυροσυσσωμάτωση κατά την έψηση, των μαζών στις οποίες προστίθεται ως ένα από τα συστατικά.

4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ- ΤΕΛΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

4.2.1. Αναμίξεις-Παρασκευή δοκιμίων

Για την επιτυχή παρασκευή ενός κεραμικού προϊόντος με τις επιθυμητές ιδιότητες, είναι ιδιαίτερα σημαντική η σωστή επιλογή των πρώτων υλών. Οι πρώτες ύλες επιλέχθηκαν βάση των ιδιοτήτων που προσδίδουν στην κεραμική μάζα. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων είναι, όπως αναφέρθηκε τα ακόλουθα: α) Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας – Μελίτης στο μεγαλύτερο ποσοστό του μίγματος β) οι άργιλοι R1 και R2, επειδή οι τελευταίες αναμένεται να προσδώσουν πλαστικότητα στο μίγμα και να ευνοήσουν την πυροσυσσώματωση και γ) η πυρήνα ελαιοκάρπου ή το σιμιγδάλι επειδή παράγουν CO₂ όταν καίγονται, που μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία πορώδους στις κεραμικές μάζες.

Στην προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα ποσοστό πορώδους τουλάχιστον 40-50% στα δοκίμια έγιναν οι ακόλουθες αναμίξεις όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.7.

Τα δοκίμια όπως αναφέρθηκε είχαν τη μορφή α) κυλινδρικών δισκίων 40x20 έως 30mm , β) κύλινδροι διαβρεγμένης μάζας 30x70mm και γ) κύλινδροι ξηρής μάζας 30x70mm.

Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν δείγματα από τις παρακάτω αναμίξεις:

A: Ι.Τ με αργίλους

B: Ι.Τ. με αργίλους και σιμιγδάλι

Γ: Ι.Τ. με αργίλους και πυρήνα ελαιοκάρπου.

Πίνακας 4.8: Αναμίξεις Ι.Τ. με αργίλους, πυρήνα, σιμιγδάλι και κυτταρίνη.

α/α	Συστατικά των αναμίξεων (%βάρους)							
	Ι.Τ	Άργιλος		Πυρήνα			Σιμιγδάλι	Κυτταρίνη
	Αγλ-Μελ	Μετόχι Προκόπη	Ποταμοί	0,9mm	0,45-0,9mm	-0,28mm		
1	80	20						
2	70	30						
3	80		20					
4	72		18				10	
5	63	27					10	
6	56	24					20	
7	64		16				20	
8	68,6	29,4					2	
9	65,8	28,2					1	5
10	70	29					1	
11	63	27		10				
12	66,5	28,5			5			
13	70	25			5			
14	59,5	25,5			10			5
15	63	27			10			
16	68		17		10			5
17	70	20			10			
18	72		18		10			
19	70	15			15			
20	56	24			20			
21	63	27				10		
22	72		18			10		
23	56	24				20		
24	59,5	25,5				10		5
25	68		17			10		5
26	70	25				5		
27	66,5	28,5				5		
28	68		17			10		5

Α: Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης και άργιλοι.

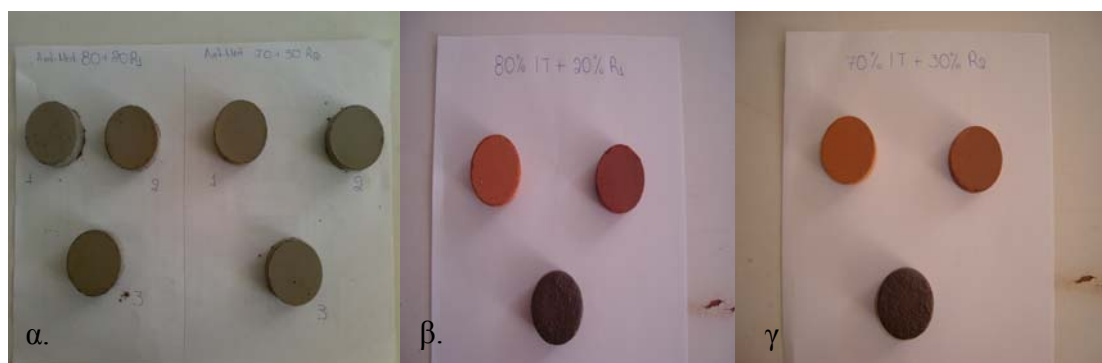
Β: Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, αργίλους και σιμιγδάλι.

Γ: Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, αργίλους και πυρήνα ελαιοκάρπου (κλασμάτων >0,9,0,45-0,9 και <0,28mm).

4.2.1.1 I.T. και άργιλοι

Από την I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης και των αργίλων των περιοχών «Ποταμών» και «Μετοχίου Προκόπη» (R1,R2) εξετάστηκαν δείγματα από συνολικά 3 μίγματα (Πιν.4.8,A). Οι αναλογίες των συστατικών σε αυτές τις αναμίξεις ήταν(Εικ.4.1):

- 80% I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης + 20% άργιλο R2
- 80% I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης + 20% άργιλο R1
- 70% I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης + 30% άργιλο R2



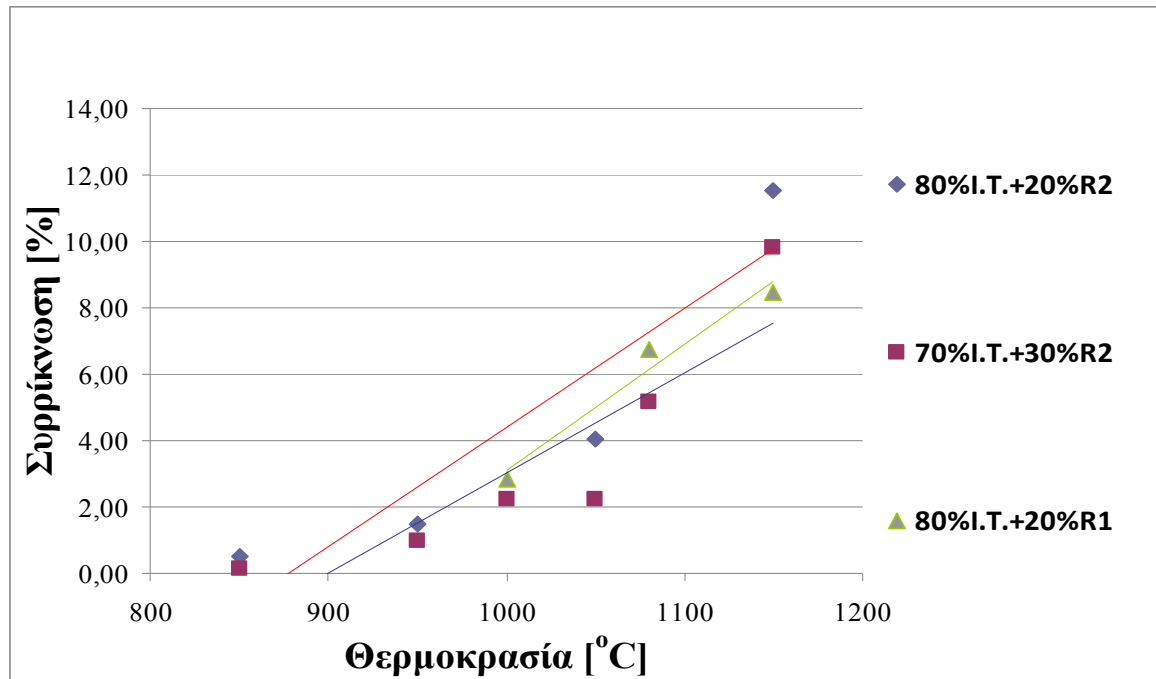
Εικ.4.1: Κυλινδρικά δισκία αναμίξεων α. Νο 2-3 β. Νο 1 γ. Νο 2 από τον Πίνακα 4.5

Από τα παραπάνω δοκίμια αποκλείστηκαν εκείνα στα οποία η προσπάθεια μορφοποίησης τους δεν οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για έψηση και περεταίρω μελέτη λήφθηκαν τα παραπάνω. Τα τελευταία ψήθηκαν όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ.3) στις θερμοκρασίες 850°,950°,1050°,1150° C για 1h και για 4h αντίστοιχα. Ένα μέρος από αυτά επιπροσθέτως ψήθηκαν στους 1000° και 1080°C. Στα κεραμικά δοκίμια μετά την έψηση τους προσδιορίστηκαν: α)η συρρίκνωση κατά την έψηση, β) το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα και η γ) αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό λόγω του σχήματος του δοκιμίου.

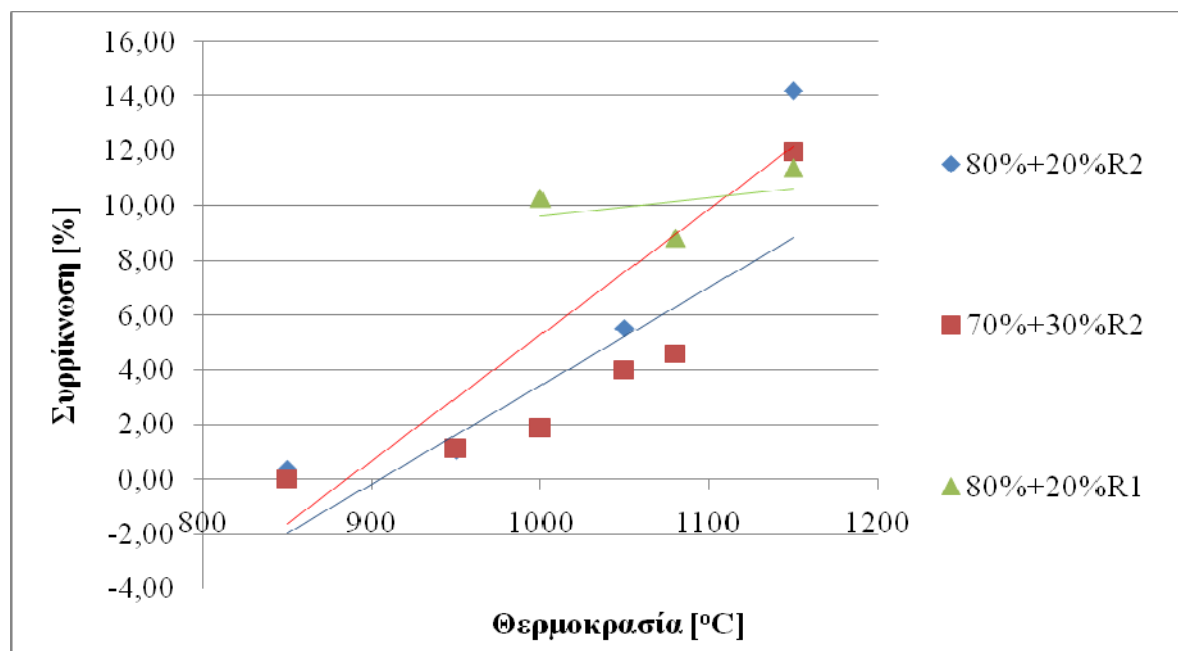
α. Συρρίκνωση κατά την έψηση

Η συρρίκνωση των δοκιμίων σε συνάρτηση προς την θερμοκρασία έψησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 4.7 και 4.8 σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκε συρρίκνωση κατά τη διεύθυνση της διαμέτρου και τη διεύθυνση του πάχους. Γενικά δε παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές όσον αφορά

τια αναλογίες της ανάμιξης, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της συρρίκνωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα στους 1150° C παρατηρείται η μεγαλύτερη συρρίκνωση σε ποσοστό 12% (διάμετρος) και 14% (πάχος). (ακρίβεια 0,01%).



Σχήμα 4.7: Συρρίκνωση κατά τη διάμετρο του δοκιμίου μετά από έψηση σε 1h



Σχήμα 4.8: Συρρίκνωση κατά το πάχος του δοκιμίου μετά από έψηση σε 1h

β. Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα

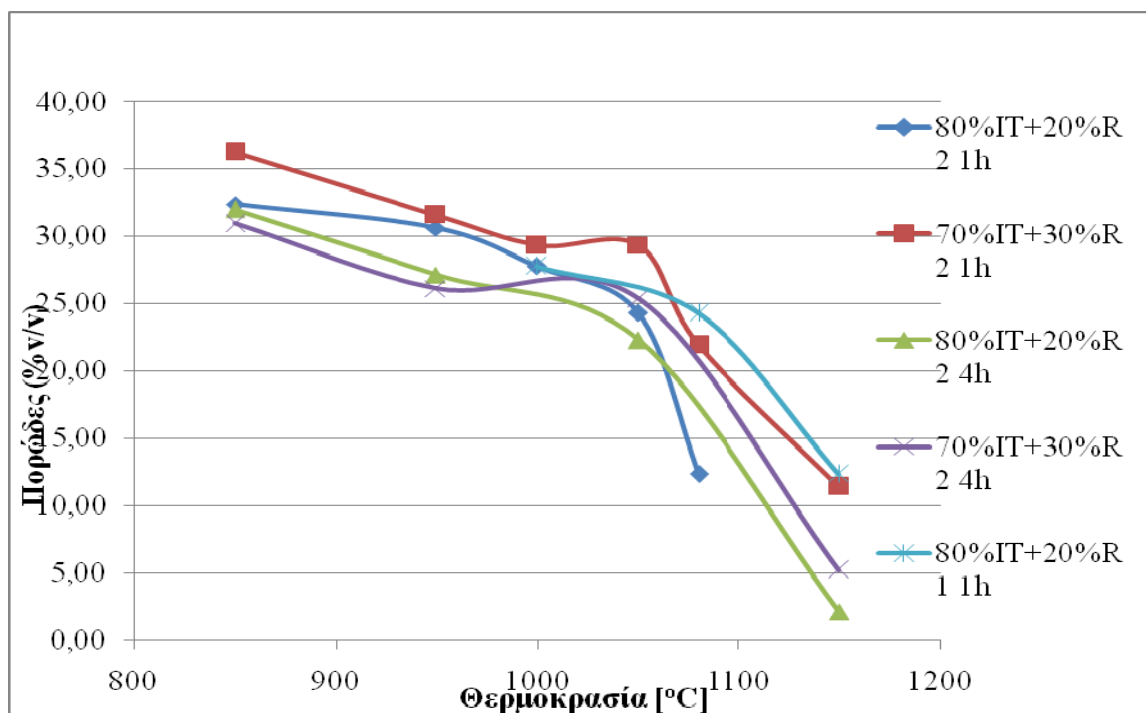
Τα αποτελέσματα του φαινομένου πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας των κεραμικών δίνονται στους πίνακες 4.9, 4.10 στο παράρτημα και στα Σχήματα 4.9 και 4.10.

Πίνακας 4.9: Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα αναμίξεων Ι.Τ. και αργίλων για έψηση σε 1h

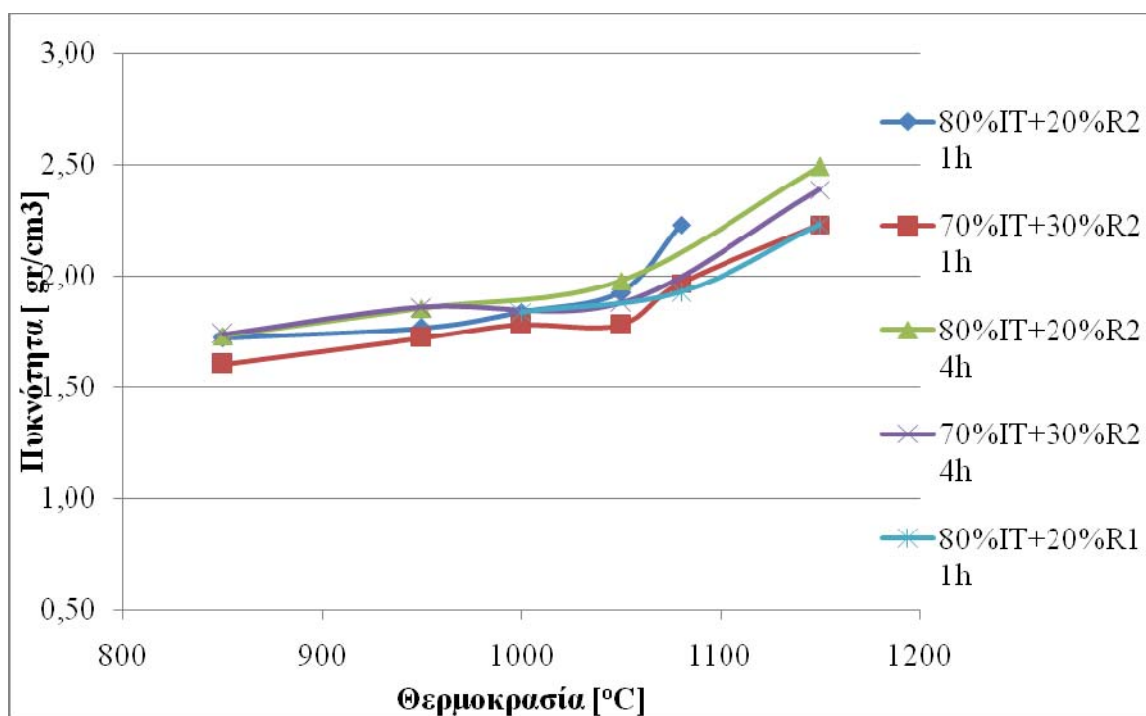
T [°C] για 1h	80% Ι.Τ. +20% R2			70% Ι.Τ. +30% R2			80% Ι.Τ. +20% R1		
	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]
850	-	-	-	36,25	1,61	26,84	-	-	-
950	32,02	1,72	21,08	31,58	1,72	19,48	-	-	-
1000	30,62	1,77	18,88	29,32	1,78	22,40	27,78	1,84	18,88
1050	27,78	1,84	19,10	29,33	1,78	17,84	-	-	-
1080	24,29	1,93	15,52	21,90	1,97	14,38	24,29	1,93	15,52
1150	12,35	2,23	6,28	11,40	2,23	5,94	12,35	2,23	6,28

Πίνακας 4.10: Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα αναμίξεων Ι.Τ. και αργίλων για έψηση σε 4h

T [°C] για 4h	80% Ι.Τ. +20% R2			70% Ι.Τ. +30% R2		
	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]
850	32,02	1,73	25,00	30,93	1,74	23,80
950	27,14	1,86	21,02	26,13	1,86	21,25
1000	-	-	-	-	-	-
1050	22,28	1,98	15,16	25,36	1,88	18,82
1080	-	-	-	-	-	-
1150	2,13	2,49	1,10	5,19	2,39	2,11



Σχήμα 4.9: Πορώδες των κεραμικών δοκιμίων σε σχέση με τη θερμοκρασία έψησης



Σχήμα 4.10: Πυκνότητα των κεραμικών δοκιμίων σε σχέση με τη θερμοκρασία έψησης

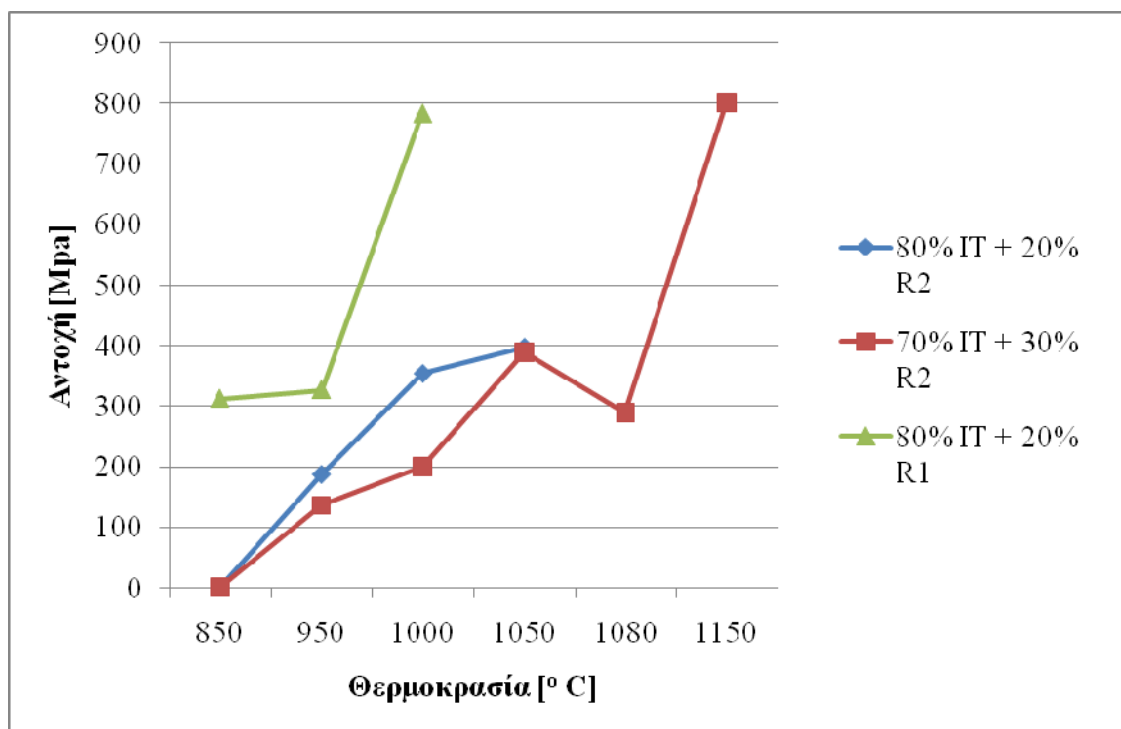
Από τους πίνακες και τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι το πορώδες στις συγκεκριμένες αναμίξεις φτάνει το πολύ το 36%. Το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι ικανοποιητικό για την παρασκευή κεραμικών φίλτρων. Αναφορικά με τη χρήση της αργίλου παρατηρούμε ότι τα μίγματα που έγιναν με προσθήκη της αργίλου R1 ενώ παρουσίαζε σημαντικές αντοχές, γενικά έδωσαν χαμηλές τιμές πορώδους συγκριτικά με την R2. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται το πορώδες καθώς προχωρεί η πυροσυσσώματωση και αυτό παρατηρείται στις θερμοκρασίες 1050, 1080 και 1150° C. Επιπλέον, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η πυκνότητα. Οι διαφορές στην έψηση των δοκιμών στην 1h από τις 4h είναι μηδαμινές, οπότε επιλέγεται η έψηση στην 1h. Ωστόσο παρατηρούμε ότι η υδατοαπορροφητικότητα συμβαδίζει με το πορώδες και φτάνει, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.9 και 4.10, μέχρι το 26% στους 850°C ενώ δεν ξεπερνά το 20% στους 1050° και 1080° C. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται υδατοαπορροφητικότητα. Χαρακτηριστικό είναι ότι η υδατοαπορροφητικότητα στους 1150° C δεν ξεπερνά το 2-6%. Ειδικότερα στις αναμίξεις που περιέχουν την άργιλο R1 η υδατοαπορροφητικότητα είναι μικρότερη, ενώ δεν υπάρχουν διαφορές στις 4h έψησης από τη 1h.

γ. Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.

Η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό (μέθοδος Brazil) που απέκτησαν τα δοκίμια όλων των αναμίξεων μετά την έψηση παρουσιάζεται στον πίνακα 4.11 και στο Σχήμα 4.11.

Πίνακας 4.11: Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό για τις αναμίξεις με I.T. και αργίλους

T [°C]	80% I.T.+ 20% R2		70%I.T.+30%R2		80% I.T.+20%R1	
	Αντοχή [MPa] για 1h	Αντοχή [MPa] για 4h	Αντοχή [MPa] για 1h	Αντοχή [MPa] για 4h	Αντοχή [MPa] για 1h	Αντοχή [MPa] για 4h
850	0,36	0,50	0,24	0,40	-	-
950	187,73	166,30	135,90	141,92	-	-
1000	-	-	199,81	-	312,79	-
1050	354,78	345,83	389,30	292,31	-	-
1080	-	-	289,42	-	327,37	-
1150	398,39	748,24	803,09	1418,15	784,95	-



Σχήμα 4.11: Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό σε σχέση με τη θερμοκρασία έψησης

Για τα δοκίμια που περιέχουν μόνο ιπτάμενη τέφρα και άργιλο προκύπτει ότι η αύξηση του ποσοστού της αργίλου ευνοεί την αντοχή ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000° C.

Η άργιλος R1 παρουσιάζει ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες που φτάνει τα 780MPa ωστόσο όμως πρέπει να συνεκτιμηθούν και οι τιμές του πορώδους για την δυνατότητα χρήσης της ως φίλτρου.

Γενικά από τις μετρήσεις της αντοχής που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11 και τον πίνακα 4.11 διακρίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η αντοχή. Από τη σύγκριση των τιμών αυτών αντίστοιχες με της βιβλιογραφίας (Furlani E. et al,2007) προκύπτει ότι είναι ικανοποιητικά.

4.2.1.2 I.T., άργιλοι και σιμιγδάλι

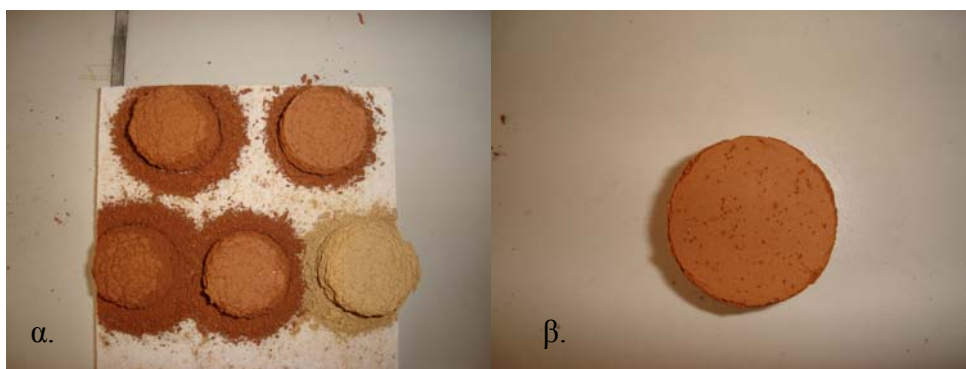
Από την I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, τις αργίλους των περιοχών «Ποταμών» και «Μετοχίου Προκόπη» (R1,R2) και το σιμιγδάλι παρασκευάστηκαν δείγματα από τις 7 παρακάτω αναμίξεις(Πιν.4.8,B). Τα δοκίμια είναι της μορφής κυλινδρικών δισκίων. Τα τελευταία ψήθηκαν στην θερμοκρασία των 1080° C για 1h. Αποκλείστηκαν εκείνα που έπειτα από την έψηση καταστρέφονταν. Οι αναμίξεις που απορρίφθηκαν είναι οι ακόλουθες:

- 72% I.T. + 18% R1+ 10% σιμιγδάλι,
- 63% I.T. + 27% R2 + 10% σιμιγδάλι,
- 56% I.T. + 24% R2+ 20% σιμιγδάλι,
- 64% I.T. + 16% R1 + 20% σιμιγδάλι,
- 68.6% I.T. + 29.4%R2+ 2% σιμιγδάλι.

Η προσθήκη του σιμιγδαλιού έγινε με σκοπό την δημιουργία πορώδους. Στα κεραμικά δοκίμια που προέκυψαν από τις ακόλουθες αναμίξεις:

- 70% I.T. +29% R2 + 1% σιμιγδάλι,
- 65.8% I.T. +28.2% R2 + 1% σιμιγδάλι + 5% κυτταρίνη,

Στα οποία προσδιορίστηκαν α) το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα και β) η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό λόγω του σχήματος των κεραμικών δοκιμίων.



Εικ.4.2: α. Αναμίξεις με σιμιγδάλι που μετά από την έψησή τους καταστράφηκαν

β. Ανάμιξη 68.6% I.T. + 29.4%R2 + 2% σιμιγδάλι

α. Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα

Τα αποτελέσματα του φαινομένου πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας των κεραμικών δίνονται στον πίνακα 4.12.

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας κεραμικών δοκιμίων με σιμιγδάλι

Θερμοκρασία 1080° C	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατοαπορροφητικότητα [%wt]
65,8% I.T. +28,2% R2 + 1% σιμιγδάλι + 5% κυτταρίνη	29,15	1.68	20,77
70% I.T. +29% R2 + 1% σιμιγδάλι	29,21	1.77	19,70

Όπως ήδη έχει αναφερθεί για την αύξηση του πορώδους δοκιμάσθηκε η χρήση κυτταρίνης και σιμιγδαλιού. Ωστόσο όμως η τιμή του πορώδους που προέκυψε δε ξεπερνά το 30% και σε αυτή τη περίπτωση άρα αυτή η σύνθεση δε θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο.

β. Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό

Η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό (μέθοδος Brazil) που απέκτησαν τα δοκίμια μετά την έψηση παρουσιάζεται στον πίνακα 4.13

Πίνακας 4.13:Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό σε αναμίξεις με σιμιγδάλι

Αντοχή[MPa] μετά από έψηση στους 1080° C	
65,8% I.T. +28,5% R2 + 1% σιμιγδάλι + 5% κυτταρίνη	70% I.T. +29% R2 + 1% σιμιγδάλι
324,5	331,5

Χαρακτηριστικό είναι ότι στις περιπτώσεις που προστίθεται στις αναμίξεις κάποιο οργανικό υλικό για τη δημιουργία πορώδους η αντοχή μειώνεται.

Η χρήση των προσθετικών όπως το σιμιγδάλι και η πυρήνα φαίνεται ότι μειώνει τις αντοχές ενώ μόνο στη συγκεκριμένη ανάμιξη η παρουσία της κυτταρίνης βελτιώνει την αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.

4.2.1.3 I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, αργίλου και πυρήνας ελαιοκάρπου

Από την I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, τις αργίλους των περιοχών «Ποταμών» και «Μετοχίου Προκόπη» (R1,R2) και την πυρήνα ελαιοκάρπου παρασκευάστηκαν δείγματα από τις παρακάτω 18 αναμίξεις (Πιν.4.8,Γ). Τα δοκίμια αυτά ήταν δοκίμια και των τριών ειδών, δηλαδή κυλινδρικών δισκίων, κυλίνδρων διαβρεγμένης μάζας και κυλίνδρων ξηρής μάζας. Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τον τρόπο που περιγράφηκε στο Κεφ.3 αποκλείστηκαν εκείνα που δεν μορφοποιήθηκαν(Εικ.4.3) δηλαδή επελέγησαν οι αναμίξεις (Εικ.4.4):

- 63% I.T. + 27% άργιλο R2+10% 0,45mm πυρήνα,
- 72% I.T. + 18% άργιλο R2 + 20% 0,45-0,9mm πυρήνα,
- 63% I.T. + 27% άργιλο R2 + 10% -0,28mm πυρήνα + 5% κυτταρίνη,
- 68%I.T.+17%R1+10% 0,45-0,9 π +5% κυτταρίνη,
- 70% I.T. +25% R2 + 5% -0.28mm πυρήνα,
- 66.5% I.T. +28.5% R2 + 5% -0.28mm πυρήνα,
- 66.5% I.T. +28.5% R2+ 5% 0,45-0,9 mm πυρήνα,
- 70% I.T. +25% R2 + 5% 0,45-0,9mm πυρήνα,
- 59.5%I.T.+25.5%R2+10% -0.28 πυρήνα +5% κυτταρίνη,
- 59.5%I.T.+25.5%R2+10% 0,45-0,9 π +5% κυτταρίνη,
- 68%I.T.+17%R1+10% -0.28 π +5% κυτταρίνη,
- 72% I.T. + 18% R1+ 10% -0.28mm πυρήνα + 5% κυτταρίνη.



Εικ.4.3: Αναμίξεις α. Νο11 β. Νο21 γ. Νο22 δ. Νο18 ε. Νο23 από τον Πίνακα 4.5 με διάφορα ποσοστά πυρήνας ελαιοκάρπου που δεν μορφοποιήθηκαν.

Τα δοκίμια αυτά ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 1050, 1080° και 1150° C για 1h. Στα κεραμικά δοκίμια, που δεν καταστράφηκαν κατά την έψηση, προσδιορίστηκαν στα μεν κυλινδρικά δισκία το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα και η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό ενώ στους κυλίνδρους διαβρεγμένης μάζας προσδιορίστηκαν επιπλέον: η συρρίκνωση κατά τη έψηση, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και οι ορυκτολογικές αναλύσεις μετά την έψηση.



Εικ.4.4: Αναμίξεις με διάφορα ποσοστά πυρήνας ελαιοκάρπου που εξετάστηκαν

Όσον αφορά τους κυλίνδρους ξηρής μάζας η μορφή των δοκιμίων φαίνεται στη Εικ.4.5.



Εικ.4.5: Κύλινδροι ξηρής μάζας στους 1080° και 1150° C.

Το αποτέλεσμα των μετρήσεων στους κυλίνδρους ξηρής μάζας δεν ήταν ωστόσο ικανοποιητικό. Στα δοκίμια αυτά παρατηρείται πως η δράση της κυτταρίνης μετά την έψηση, είναι καταστρεπτική. Μετά από την έψηση, παρατηρήθηκαν ρωγμές που τα κατέστρεφαν ολοσχερώς.

α. Συρρίκνωση κατά την έψηση

Η συρρίκνωση των δοκιμίων σε συνάρτηση προς την θερμοκρασία έψησης παρουσιάζεται στον πίνακα 12 του Παραρτήματος. Πρόκειται για την συρρίκνωση των κυλίνδρων διαβρεγμένης μάζας (Εικ.4.6). Η συρρίκνωση που παρατηρήθηκε ήταν σε όλα τα δοκίμια κατά τη διεύθυνση της διαμέτρου και τη διεύθυνση του ύψους. Γενικά δε παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στη συρρίκνωση αναφορικά με τις αναλογίες της ανάμιξης αλλά σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της συρρίκνωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα στους 1150° C παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη συρρίκνωση σε ποσοστό 4% κατά τη διάμετρο και 5% κατά το ύψος των δοκιμίων όπως φαίνεται στον Πίνακα 12 του Παραρτήματος. Τα αποτελέσματα δίνονται με ακρίβεια 0,01%



Εικ.4.6: Κύλινδροι διαβρεγμένης μάζας με διάφορα ποσοστά πυρήνας ελαιοκάρπου κλάσματος 0,45-0,9mm.

β. Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα

Τα αποτελέσματα του φαινομένου πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας των κυλινδρικών δισκίων ανάλογα με τα κλάσματα πυρήνας που περιείχαν (<0,28mm και 0,45-0,9mm) δίνονται στον πίνακα 4.14, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου για τα ίδια δοκίμια με σκοπό τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων που δημιουργεί η πυρήνα κατά την καύση της δίνονται στον πίνακα 4.15.

Πίνακας 4.14: Πορώδες, Πυκνότητα και Υδατοαπορροφητικότητα κυλινδρικών δισκίων

T[°C] για 1h	70% I.T. +25% R2 +5% πυρ. -0.28mm			66,5% I.T. +28,5% R2 +5% πυρ. -0.28mm			66,5% I.T. +28,5% R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm			70% I.T. +25% R2 +5%πυρ 0.45-0.9mm		
	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]
1080	30,77	1,40	21,93	30,42	1,66	21,48	44,27	1,41	33,26	46,35	1,39	33,47
1150	12,79	1,88	6,78	16,4	2,00	9,68	34,16	1,77	22,58	35,19	1,79	22,85

Πίνακας 4.15: Πορώδες δοκιμίων με κλάσμα πυρήνας 0,45-0,9mm για κυλινδρικά δισκία προσδιορισμένο με ποροσίμετρο υδραργύρου.

T[°C]	66,5% I.T. + 28,5% R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm			70% I.T.+25%R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm		
	μέση διαμέτρου των πόρων[μm] (median pore diameter)	συνολική πυκνότητα [g/ml] (bulk density)	Πορώδες [% v/V]	μέση διαμέτρου των πόρων[μm] (median pore diameter)	συνολική πυκνότητα [g/ml] (bulk density)	Πορώδες [% v/V]
1080	6,03	1,29	45,56	5,62	1,31	49,48
1150	7,63	1,67	29,65	8,38	1,7	29,21

Από τους πίνακες αυτούς προκύπτει ότι η αύξηση του ποσοστού της τέφρας από 66,5% σε 70 % και η χρήση μικρού κοκκομετρικού κλάσματος πυρήνας δε φαίνεται να ευνοεί την αύξηση του πορώδους καθώς οι τιμές δε ξεπερνούν το 30%. Τα δοκίμια που παρουσιάζουν πορώδες το οποίο είναι ικανοποιητικό για την χρήση τους ως φίλτρα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.14 . Το πορώδες φαίνεται να ξεπερνά το 40-

50% και για επαλήθευση των αποτελεσμάτων της μεθόδου DIN EN 993-1 έγινε η μέτρηση του πορώδους των ίδιων δοκιμίων με τη μέθοδο ποροσιμετρίας Hg.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων του πορώδους και της πυκνότητας των μεθόδων DIN EN 993-1 και ποροσιμετρίας Hg φαίνεται πως στην θερμοκρασία των 1150° C το πορώδες είναι περίπου 30% και η πυκνότητα περίπου 1,7 g/cm³, το οποίο καθιστά τα δοκίμια ακατάλληλα ως φίλτρα γιατί γίνονται συμπαγή και κλείνουν οι πόροι. Επομένως, η θερμοκρασία των 1150° C δεν γίνεται δεκτή για αυτή τους τη χρήση.

Επιπλέον, το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα των κυλίνδρων διαβρεγμένης μάζας προσδιορίστηκε και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 4.16.

Πίνακας 4.16: Πορώδες, Πυκνότητα και Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων με κλάσμα πυρήνας 0,45-0,9mm για κυλίνδρους διαβρεγμένης μάζας

Τ [°C] για 1h	66,5% I.T. +28,5% R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm			70% I.T. +25% R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm			70% I.T. +20% R2 +10% πυρ 0.45-0.9mm			70% I.T. +15% R2 +15% πυρ 0.45-0.9mm		
	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]	Πορώδες [%v/V]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Υδατ. [%wt]
1050	42,36	1,42	33,75	42,85	1,43	25,45	58,02	1,21	34,37	52,13	1,17	47,69
1080	37,07	1,57	26,87	37,52	1,57	24,5	39,32	1,47	27,01	40,24	1,39	37,22

Ειδικότερα στον πίνακα 4.16 παρατηρείται πως στην θερμοκρασία των 1050° C όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν ποσοστό πορώδους 40-60% v/v , ωστόσο η πυκνότητα είναι αρκετά μικρή καθώς η μορφοποίηση της κεραμικής μάζας γίνεται με μικρή πίεση, άρα τα δοκίμια παρουσιάζουν χαλαρή συνεκτικότητα και κατ' επέκταση μικρή αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και είναι εύθρυπτα. Αντίθετα, στην θερμοκρασία των 1080° C τα αποτελέσματα του πορώδους κυμαίνονται από 37-40% v/v , αποτέλεσμα που είναι ικανοποιητικό για την χρήση των δοκιμίων ως φίλτρα. Επιπλέον, στη θερμοκρασία των 1080° C, υπάρχει μεγαλύτερη συνεκτικότητα καθώς η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη. Το συμπέρασμά που προκύπτει από τους κυλίνδρους διαβρεγμένης μάζας είναι πως όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό της πυρήνας ελαιοκάρπου στα δοκίμια τόσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες και αντίστοιχα τόσο μικρότερη η πυκνότητα τους. Αυτά τα αποτελέσματα του πορώδους και της πυκνότητας των

κυλίνδρων διαβρεγμένης μάζας είναι ικανοποιητικά (Ishizaki K. et al, 1998). Τα αποτελέσματα δίνονται στο παράρτημα (σελ 93-95)

γ. Μηχανικές Αντοχές

Οι αντοχές στις οποίες εξετάστηκαν είναι α) η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό για τις κυλινδρικά δισκία και β) η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη για τους κυλίνδρους διαβρεγμένης μάζας. Τα αποτελέσματα από την αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό (μέθοδο Brazil), όπως αναφέρθηκε στο Κεφ.3, δίνονται στον πίνακα 4.17.

Πίνακας 4.17: Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό κυλινδρικών δισκίων με κλάσματα πυρήνας ελαιοκάρπου -0.28mm και 0,45-0,9 mm.

T [°C] για 1h	Αντοχή[MPa]			
	66,5% I.T. +28,5% R2 +5% πυρ -0.28mm	70% I.T. +25% R2 +5% πυρ -0.28mm	66,5% I.T. +28,5% R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm	70% I.T. +25% R2 +5% πυρ 0.45-0.9mm
1080	154,25	140,39	-	-
1150	1219,44	230,25	544,14	769,75

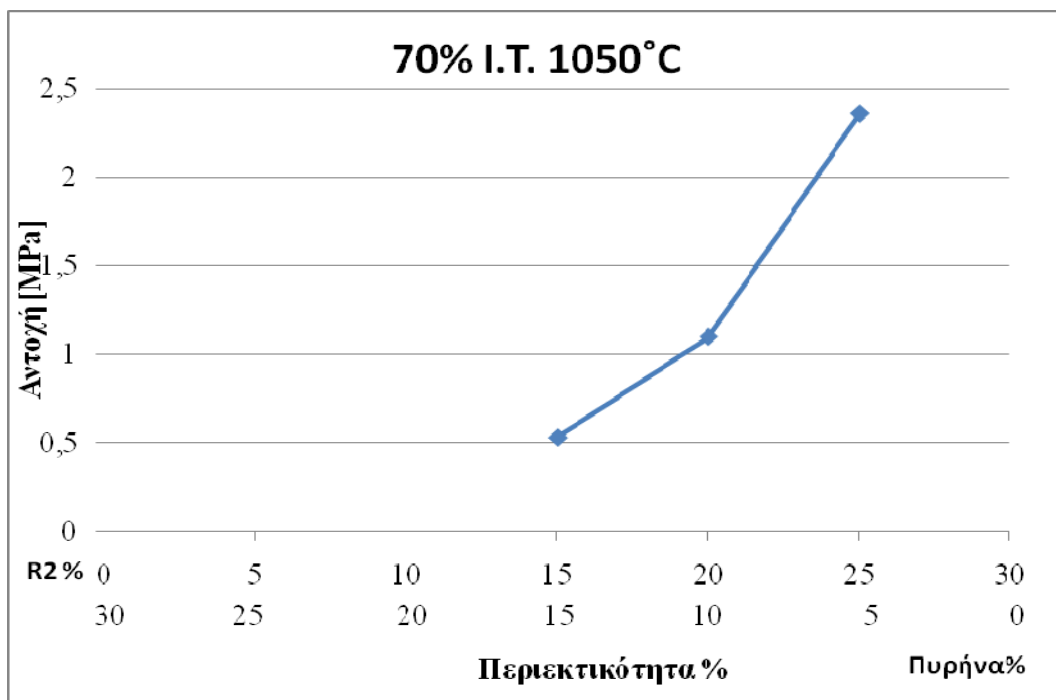
Τα αποτελέσματα από την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των κυλίνδρων διαβρεγμένης μάζας, όπως αναφέρθηκε στο Κεφ.3, δίνονται στο πίνακα 4.18 και τα Σχήματα 4.12 και 4.13.

Πίνακας 4.18: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κυλίνδρων διαβρεγμένης μάζας με πυρήνα κλάσματος 0,45-0,9mm.

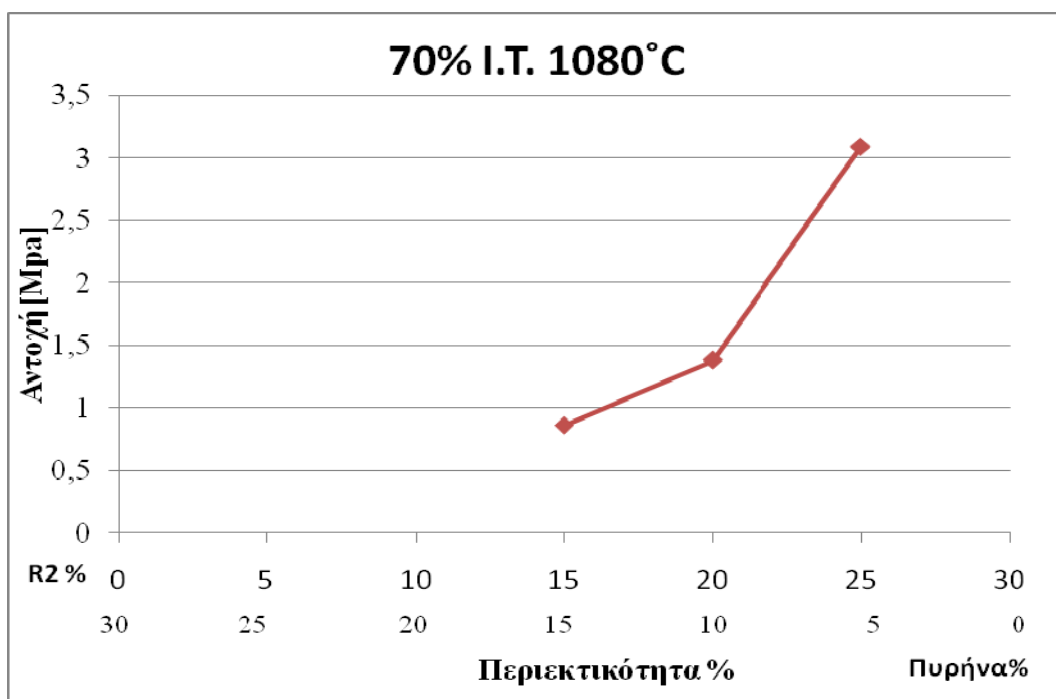
T [°C] για 1h	Αντοχή[MPa]			
	66,5% I.T. +28,5% R2 +5% πυρ 0,45-0,9mm	70% I.T. +25% R2 +5% πυρ 0,45-0,9mm	70% I.T. +20% R2 +10% πυρ 0,45-0,9mm	70% I.T. +15% R2 +15% πυρ 0,45-0,9mm
1050	2,42	2,36	0,53	1,1
1080	2,53	3,09	0,86	1,38

Από τον πίνακα 4.18 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της πυρήνας ελαιοκάρπου επηρεάζει την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη. Ένα επιπλέον συμπέρασμα είναι ότι στους 1080° C η αντοχή είναι μεγαλύτερη απ' ό τι στους 1050° C. Αυτό υποδηλώνει την δομική διασύνδεση των πόρων, δηλαδή την πυροσυσσωμάτωση. Την μεγαλύτερη αντοχή παρουσιάζει η ανάμιξη που αποτελείται

από 70% I.T +25% R2 + 5% πυρήνα 0,45-0,9mm. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικ.4.16 και Εικ.4.17.



Σχήμα 4.12: Εξάρτηση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη από τις περιεκτικότητες R2 και πυρήνα σε δοκίμια με I.T. 70% στους 1050° C.



Σχήμα 4.13: Εξάρτηση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη από τις περιεκτικότητες R2 και πυρήνα σε δοκίμια με I.T. 70% στους 1080° C

Από τα διαγράμματα εξάρτησης της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη από τις περιεκτικότητες σε I.T, σε άργιλο R2 και πυρήνα στις δυο θερμοκρασίες προκύπτουν τα ακόλουθα: όταν το μεγαλύτερο ποσοστό (70%) στα δοκίμια πλαστικής μάζας, είναι η I.T. τότε όσο αυξάνεται το ποσοστό της αργίλου και μειώνεται ταυτόχρονα το ποσοστό της πυρήνας (συνολικό ποσοστό 30%) αυξάνεται η αντοχή. Αυτό συμβαίνει και στις δυο θερμοκρασίες απλά στους 1080° C η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των δοκιμίων είναι μεγαλύτερη από τους 1050° C. Επιπλέον, όταν το ποσοστό της πυρήνας καταλαμβάνει το 5% όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό της I.T. και αντίστοιχα μικρότερο το ποσοστό της αργίλου R2 τόσο αυξάνεται η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των δοκιμίων, επειδή υπάρχει μεγαλύτερη συνεκτικότητα.

δ. Ορυκτολογική σύσταση των ψημένων μαζών.

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων των ψημένων δοκιμίων των τεσσάρων αναμίξεων που έδωσαν τα υψηλότερα πορώδη, δηλαδή των αναμίξεων: α) 66,5% IT+28,5% R2+5% πυρήνα 0,45-0,9mm , β) 70%IT+ 25%R2+ 5% πυρήνα 0,45-0,9mm, γ) 70% IT+ 20%R2+10%πυρήνα 0,45-0,9mm, δ) 70% IT+ 15%R2+15% πυρήνα 0,45-0,9mm παρουσιάζονται στον πίνακα 4.19 και τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα τους στο παράρτημα (σελ 103-106).

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.19 οι φάσεις των ψημένων δειγμάτων είναι: ο χαλαζίας (SiO_2), ο μουλλίτης ($\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$), ο ερκυνίτης (FeAl_2O_4), ο γκελενίτης ($(\text{Ca,Mg})_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), ο αιματίτης (Fe_2O_3), πιθανότατα ο ανυδρίτης (CaSO_4), οι άστριοι($(\text{Ca,Na})[\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8]$), οι πυρόξενοι ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) και οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις (Ca_2SiO_4).

Πίνακας 4.19: Ορυκτολογική σύσταση κεραμικών δοκιμών με πυρήνα 0,45-0,9mm στους 1050° και 1080°C.

Αναμίξεις	T °C	Χαλαζίας	Μουλλίτης	Ερκυνίτης	Πυρόξενοι	Γκελενίτης	Αιματίτης	Ανυδρίτης	Αστρίοι	Ca ₂ SiO ₄
66,5%I.T. +28,5%R2 +5%πυρήνα	1050°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
	1080°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
70%I.T. +25%R2 +5%πυρήνα	1050°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
	1080°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
70%I.T. +20%R2 +10%πυρήνα	1050°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
	1080°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
70%I.T. +15%R2 +15%πυρήνα	1050°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο
	1080°C	++	+	ο	+	ο	+	i(;)	++	ο

(++ = μέτρια, + = λίγο, ο = πολύ λίγο, i = ίχνη)

Η σύγκριση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινογραφημάτων των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση στους 1050 και 1080°C έδειξαν ότι εκτός από μικρή ποσότητα του πυρόξενου και του Ca₂SiO₄, που προφανώς δημιουργήθηκαν κατά την έψηση και μια μείωση του ποσοστού του γκελενίτη και ενδεχομένως του καλιούχου αστρίου, δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στόχος της εργασίας είναι όπως αναφέρθηκε, η παραγωγή κεραμικών μαζών από I.T. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, αργίλους των περιοχών «Ποταμών»(R1) και «Μετοχίου Προκόπη»(R2) του Νομού Ρεθύμνου και πυρήνας ελαιοκάρπου ή σιμιγδαλιού. Τα αποτελέσματα των εργασιών που έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι εκείνα που αφορούν κυρίως την δυνατότητα παραγωγής μαζών καλής εργασιμότητας (πλαστικότητας) και στη συνέχεια τη δημιουργία από αυτές κεραμικών μαζών, που μετά από έψηση να έχουν αποδεκτό πορώδες (>30%) και αποδεκτές μηχανικές αντοχές. Από τις εργασίες που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας σε διάφορα μίγματα διαπιστώθηκαν τα παρακάτω:

- a. Στα μίγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκε I.T. και άργιλος της περιοχής «Ποταμών»(R1), σε μια ανάμιξη (80% I.T.+ 20% άργιλο)ήταν εφικτή η διαμόρφωση δοκιμίων και παραγωγή κεραμικής μάζας (Εικ.4.1β), χωρίς ρωγμές, το πορώδες της κεραμικής μάζας (27%) δεν ήταν ικανοποιητικό. Επίσης, στα μίγματα που προστέθηκε πυρήνα, δεν ήταν δυνατή η διαμόρφωση πλαστική συνεκτικής μάζας (Εικ.4.3γ,δ) παρά μόνο με προσθήκη κυτταρίνης, η οποία όμως οδήγησε σε ρωγματώσεις κατά την έψηση. Αυτή η ακαταλληλότητα της συγκεκριμένης αργίλου οφείλεται και στην χημική και ορυκτολογική της σύσταση επειδή περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό χονδρόκοκκων ορυκτών.
- b. Στα μίγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκε η I.T. και άργιλος της περιοχής «Μετοχίου Προκόπη»(R2) επιτεύχθηκε η δημιουργία μαζών με ικανοποιητική εργασιμότητα και κεραμικών μαζών. Μετά από έψηση στους 1050 και 1080° C για 1h το πορώδες των κεραμικών μαζών που προέκυψε από τα δείγματα που εξετάστηκαν (80% I.T + 20% άργιλος καθώς και 70% I.T. + 30% άργιλος) ήταν ~30%. Η έψηση σε θερμοκρασίες κάτω των 1050° C έως και 4h έδωσε δοκίμια (Εικ.4.1α) που είχαν πολύ χαμηλές μηχανικές αντοχές. Η έψηση σε θερμοκρασίες άνω των 1080° C ενώ έδωσε δοκίμια (Εικ.4.1γ) με υψηλές μηχανικές αντοχές, το πορώδες ήταν πολύ μικρό (<30%). Επιπλέον η έψηση σε θερμοκρασίες άνω των 1150° C τα δοκίμια άρχιζαν να λιώνουν.

c. Τα μίγματα I.T. με άργιλο της περιοχής «Μετοχίου Προκόπη» με το κλάσμα $>0,9\text{mm}$ της πυρήνας στις αναλογίες 63% I.T. + 27% άργιλο R2 + 10% πυρήνα δεν κατέστη δυνατόν να μορφοποιηθούν, ενώ τα μίγματα:

- 66,5% I.T. + 28,5% άργιλο R2 + 5% πυρήνα
- 70% I.T. + 25% άργιλο R2+ 5%πυρήνα
- 70% I.T. + 20% άργιλο R2+ 10%πυρήνα
- 70% I.T. + 15% άργιλο R2+ 15%πυρήνα

που χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα πυρήνας 0,45-0,9mm (Εικ.4.4δ,ε) η εργασιμότητα ήταν ικανοποιητική. Από τα τελευταία προέκυψαν μετά από έψηση στους 1050 και 1080° C κεραμικές μάζες με το υψηλότερο πορώδες 42 έως 58% και 37 έως 40% αντίστοιχα και αντοχές σε έμμεσο εφελκυσμό ~500MPa.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι τόσο το πορώδες (Ishizaki K.et al,1998) όσο και οι μηχανικές αντοχές (Furlani E. et al,2007) των κεραμικών μαζών που παρασκευάστηκαν θεωρούνται ικανοποιητικές για τη χρήση τους σαν κεραμικά φίλτρα.

Στα μίγματα που χρησιμοποιήθηκε κλάσμα πυρήνας $<0,28\%$ (70% I.T.+ 25% άργιλο R2 +5% πυρήνα και 66,5% I.T.+ 28,5% άργιλο R2 +5% πυρήνα), η εργασιμότητα και η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό των μαζών (Εικ.4.4στ) ήταν ικανοποιητικές (~150MPa), όμως το πορώδες δεν ήταν ικανοποιητικό (~30% μετά από έψηση στους 1080° C).

Η χρησιμοποίηση κυτταρίνης στα μίγματα (59,5% I.T. + 25,5% άργιλο R2 + 10% πυρήνα+5% κυτταρίνη και 68% I.T. + 17% άργιλο R2+ 10%πυρήνα +5% κυτταρίνη) δεν βελτίωσε το πορώδες αλλά και μετά την έψηση μείωσε τις μηχανικές αντοχές στο ελάχιστο και δεν μορφοποιήθηκαν (Εικ.4.4στ και Εικ.4.5α,β,γ).

d. Στα μίγματα που χρησιμοποιήθηκε I.T., άργιλο της περιοχής «Ποταμών» και «Μετοχίου Προκόπη» και σιμιγδάλι (72% I.T. + 18% R1+ 10% σιμιγδάλι, 63% I.T. + 27% R2 + 10% σιμιγδάλι, 56% I.T. + 24% R2+ 20% σιμιγδάλι, 64% I.T. + 16% R1 + 20% σιμιγδάλι, 68.6% I.T. + 29.4%R2+ 2% σιμιγδάλι) επιτεύχθηκε η δημιουργία μαζών με ικανοποιητική εργασιμότητα, αλλά μετά την έψηση τους παρατηρήθηκαν έντονες ρωγματώσεις πιθανότατα από το νερό που ελευθερώνεται από το σιμιγδάλι

καθώς καίγεται, επειδή αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα υδατάνθρακα (Εικ.4.2α). Σε δυο αναμίξεις (65,8% I.T. + 28,2% άργιλο + 1% σιμιγδάλι +5% κυτταρίνη και 70% I.T. + 29% άργιλο + 1% σιμιγδάλι) που έπειτα από την έψηση έδωσαν συνεκτική κεραμική μάζα (Εικ.4.4δ) το πορώδες ήταν 29%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από τις εργασίες που έγιναν στην παρούσα μελέτη με σκοπό την δημιουργία πορώδους κεραμικής μάζας από Ι.Τ. του ΑΗΣ της ΔΕΗ Αχλάδας-Μελίτης σε ανάμιξη με άργιλο και πυρήνα ελαιοκάρπου ή σιμιγδάλι προέκυψαν τα παρακάτω:

1. Το μεγαλύτερο πορώδες (42 έως 58%) απέκτησαν οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από την έψηση μαζών που περιείχαν 66,5 έως 70% Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης, 15 έως 25% άργιλο της περιοχής «Μετοχίου Προκόπη» και 5 έως 15% πυρήνα ελαιοκάρπου του κλάσματος 0,45-0,9mm στους 1050° C για 1h. Η μηχανική αντοχή των κεραμικών αυτών μαζών κυμάνθηκε σε ικανοποιητικά επίπεδα. Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από την έψηση των παραπάνω αναμίξεων στους 1080° C είχαν μεν καλύτερη μηχανική αντοχή, αλλά υστερούσαν στο πορώδες (37 έως 40%) έναντι αυτών των 1050° C για 1h. Η έψηση των μαζών για 4h δεν βελτίωσε ουσιαστικά τις ιδιότητες των κεραμικών μαζών και στις δυο περιπτώσεις. Η έψηση των μαζών σε θερμοκρασίες κάτω των 1050° C δεν έδωσε δοκίμια με αποδεκτή εργασιμότητα ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1080° C για τις ίδιες ώρες έψησης οδήγησαν σε χαμηλό πορώδες των κεραμικών μαζών.
2. Η άργιλος της περιοχής «Ποταμών» κρίθηκε ακατάλληλη να χρησιμοποιηθεί επειδή δεν συνέβαλλε στην ικανοποιητική εργασιμότητα των μαζών κατά την μορφοποίηση τους.
3. Η προσθήκη σιμιγδαλιού στις μάζες δεν απέδωσε τα αναμενόμενα, επειδή τα δοκίμια κατά την έψηση τους θρυμματίζονταν λόγω της απώλειας του νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ προτείνεται η περεταίρω επεξεργασία του πριν τη χρήση του ως πρώτη ύλη στις μάζες.
4. Η χρήση της κυτταρίνης ως συνδετικού υλικού βρέθηκε ακατάλληλη, επειδή οι κεραμικές μάζες αποκτούσαν ρωγμές κατά την έψηση.
5. Προτείνεται η εξέταση της διαπερατότητας των κεραμικών μαζών που έδειξαν ικανοποιητικό πορώδες.
6. Τέλος προτείνεται η εξέταση μειγμάτων Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης με άργιλο για την παραγωγή δομικών κεραμικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ο Ζ.Γ. Αγιουτάντης (2002): Στοιχεία Γεωμηχανικής, Μηχανική Πετρωμάτων, Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα.
- ο M. Aineto, A. Acosta, I. Iglesias (2006): The role of a coal gasification fly ash as clay additive in building ceramic, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 3783–3787.
- ο Βλάχος Γ. (2003): Μελέτη της διηθητικής ικανότητας κεραμικών φίλτρων στην απομάκρυνση υδάτινων ρυπαντικών φορτίων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- ο M. W. Barsoum(2003): Fundamentals of Ceramics, Department of Materials Engineering, Drexel University, USA
- ο M.C. Blanco Lopez, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon(2000): Mineral Matter Characterization in Olive Stones by Joint Use of LTA, XRD, FT-IR and SEM-EDX, Applied Spectroscopy Vol. 54, Number 11,2000.
- ο CEC-Federation Europeenne de Fabricants de Curreaux Ceramiques, St. Jacobs- Strabe 25, Ελβετία.
- ο G. De Casa, T. Mangialardi, A.E. Paolini, L. Piga (2007): Physical-mechanical and environmental properties of sintered municipal incinerator fly ash, Waste Management 27 (2007) 238–247.
- ο W.D. Callister, Jr (2004): Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, Εκδόσεις Τζιολλά, Αθήνα.
- ο Deevi, S. C. and Sikka, V.K. (1996): Intermetallics, 357-375.
- ο J.R.G Evans: Injection Moulding of Fine Ceramics, Department of Materials Technology, Brunel University,UK.

- ο S. Fujishima, Fellow, IEEE(2000): The History of Ceramic Filters, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, Vol. 47, No. 1, January 2000

- ο E.Furlani, S, Bruckner, D. Minichelli, S. Maschio (2007): Synthesis and characterization of ceramics from coal fly ash and incinerated paper mill sludge, Ceramics International, doi:10.1016/j.ceramint.2007.08.002

- ο Φραγκίσκος Α.Ζ., & Κατράκης Σ.Δ. (1979): Εισαγωγή εις τον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών, Τεχνικό επιμελητήριο Ελλάδος, Αθήνα.

- ο Φραγκίσκος Α.Ζ. (1990): Η μελέτη του εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών, Ε.Μ.Π. Αθήνα.

- ο M. Ilic, C. Cheeseman, , C.Sollars, J. Knight(2003): Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, Fuel 82 (2003) 331–336.

- ο K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko(1998): Porous Materials, Process technology and applications, Kluwer Academic Publishers, London

- ο Kritikaki A, Tsetsekou A.(2008): Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol–gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method, Journal of the European Ceramic Society, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.011

- ο Κωστάκης Γ. (1996): Σύσταση και τεχνολογικές χρήσεις των λιγνιτικών τεφρών των ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. της περιοχής Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Χανιά.

- ο Κωστάκης Γ. (1999): Κεφάλαια ακτινοσκοπίας κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Χανιά.

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

- ο Κωστάκης Γ. (2004): Μελέτη της σύστασης της τέφρας λιγνιτικών ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- ο Κωστάκης Γ. (2005): Συστηματική Ορυκτολογία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- ο Ν. Καλογεράκης ,Ν. Π. Νικολαΐδης (2008): Μέτρα Φιλικά Προς το Περιβάλλον: 10 Εναλλακτικές Προτάσεις Επεξεργασίας Αποβλήτων Ελαιουργείων, Environmental Friendly Technologies for Rural Development, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά
- ο Kostakis G. And Stratakis A. (2005): Minerologische Untersuchung von Lignitaschen der Kraftwerke von Ag. Dimitrios und Achlada-Meliti. DMG Beih Eur. J. Mineral vol. 17, No.1, 2005 §73
- ο Kostakis G. (2009): Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.007.
- ο Kingery W.D., Bowen H.K, Uhlmann D.R. (1975): Introduction to Ceramics, a Wiley-Interscience Publication, New York
- ο Koukouzas N., E. Kakaras, P. Grammelis(2004): The lignite electricity-generating sector in Greece: Current status and future prospects, Int. J. Energy Res. 2004; 28:785–798.
- ο Λέκκας Θ.Δ.(1996): “Περιβαλλοντική Μηχανική 1: Διαχείριση υδάτινων πόρων”, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη
- ο Oueralt I., X. Ouerol, A Lopez-Soler, F. Plana(1997): Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station, Fuel Vol, 76, No. 8, pp. 787-791, 1997.

- ο Παναγιωτάκης Α.Π.(1997): Αξιολόγηση των δυνατοτήτων χρησιμοποίησης αργιλοχωμάτων των επαρχιών Κυδωνίας και Κισσάμου του Ν. Χανίων στη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών, Μεταπτυχιακή εργασία,Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- ο Papanicolaou C., T. Kotis, A. Foscolos, F. Goodarzi (2004): Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives, International Journal of Coal Geology 58 (2004) 147– 169.
- ο Σταμπολιάδης Η. (2001): Μηχανική των τεμαχιδίων, Σημειώσεις για τους σπουδαστές του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.
- ο Στουρνάρας Κ.Ι.(2007): Πορώδεις Κεραμικές Δομές – Η Εμπειρία της ΕΚΕΠΥ, 3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, 1-2 Νοεμβρίου 2007, ΕΚΕΠΥ Α.Ε., Χαλκίδα
- ο Samara C. (2005): Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of Western Macedonia, Greece, Atmospheric Environment 39 (2005) 6430–6443.
- ο Skodras G., P. Grammelis E. Kakaras, D. Karangelos, M. Anagnostakis, E. Hini (2007): Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses, Fuel Processing Technology 88 (2007) 77–85.
- ο Terpstra R.A., Pex P.P.A.C and De Vries A.H.(1995): Ceraming Processing, Chapman & Hall, 2-6 Boundary row, London U.K.
- ο Thomaidis S., Kostakis G. and Stratakis A. (2007): Mineralogical investigation of fly ashes of the electricity power stations of the Ptolemais - Amynteon district (Greece) Koeln Goldschmidt 2007, §A1017.
- ο Τσικαρδάνη Ε. και Παπανικολάου Δ. (2005): Μελέτη σκοπιμότητας βιωσιμότητας ου εργοστασίου επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας. Εθνικό Κέντρο

Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης Ινστιτούτο Τεχνολογίας Πρακτικά
ημερίδας. Κοζάνη, Ιανουάριος 2005.

- ο Τσετσέκου Α.(2005): Κεραμικά, Σημειώσεις Μηχ.Ο.Π., Πολυτεχνείο Κρήτης,
Χανιά
- ο Whiston C. (1987): X-Ray methods, Publised on behalf of Acol, Wiley
London, New York.
- ο Worral W.E. (1986): Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier Applied
Science Publishers, London, New York
- ο Woyansky, J. S., Scott, C. E. and Minnear, W. P. (1992) Am. Ceram. Soc.
Bull., 1674-1682.
- ο www.dei.gr
- ο www.flyash.gr
- ο www.iceht.forth.gr/services/eq-phchan-gr.html
- ο www.en.wikipedia.org

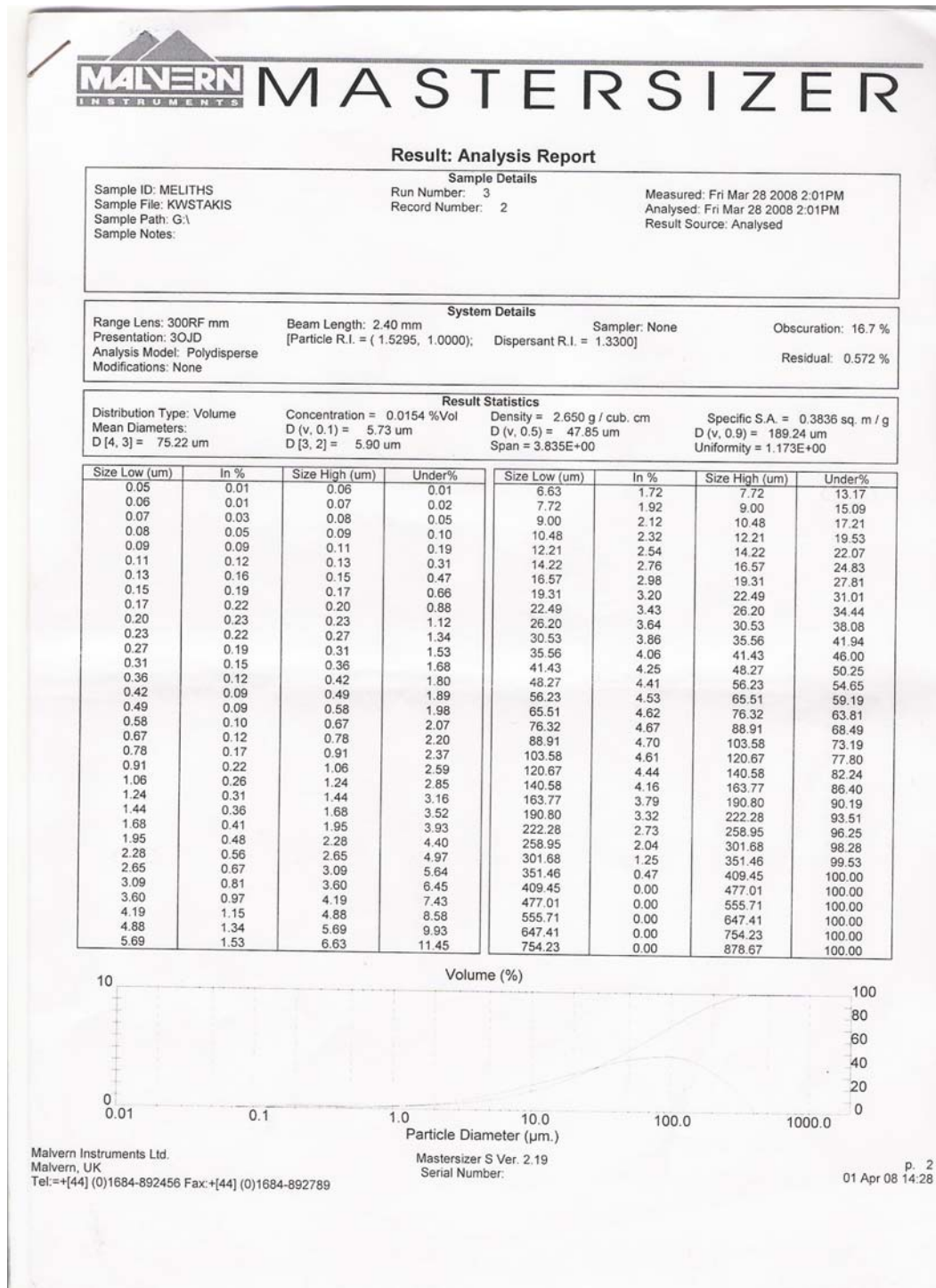
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΠΙΝΑΚΕΣ

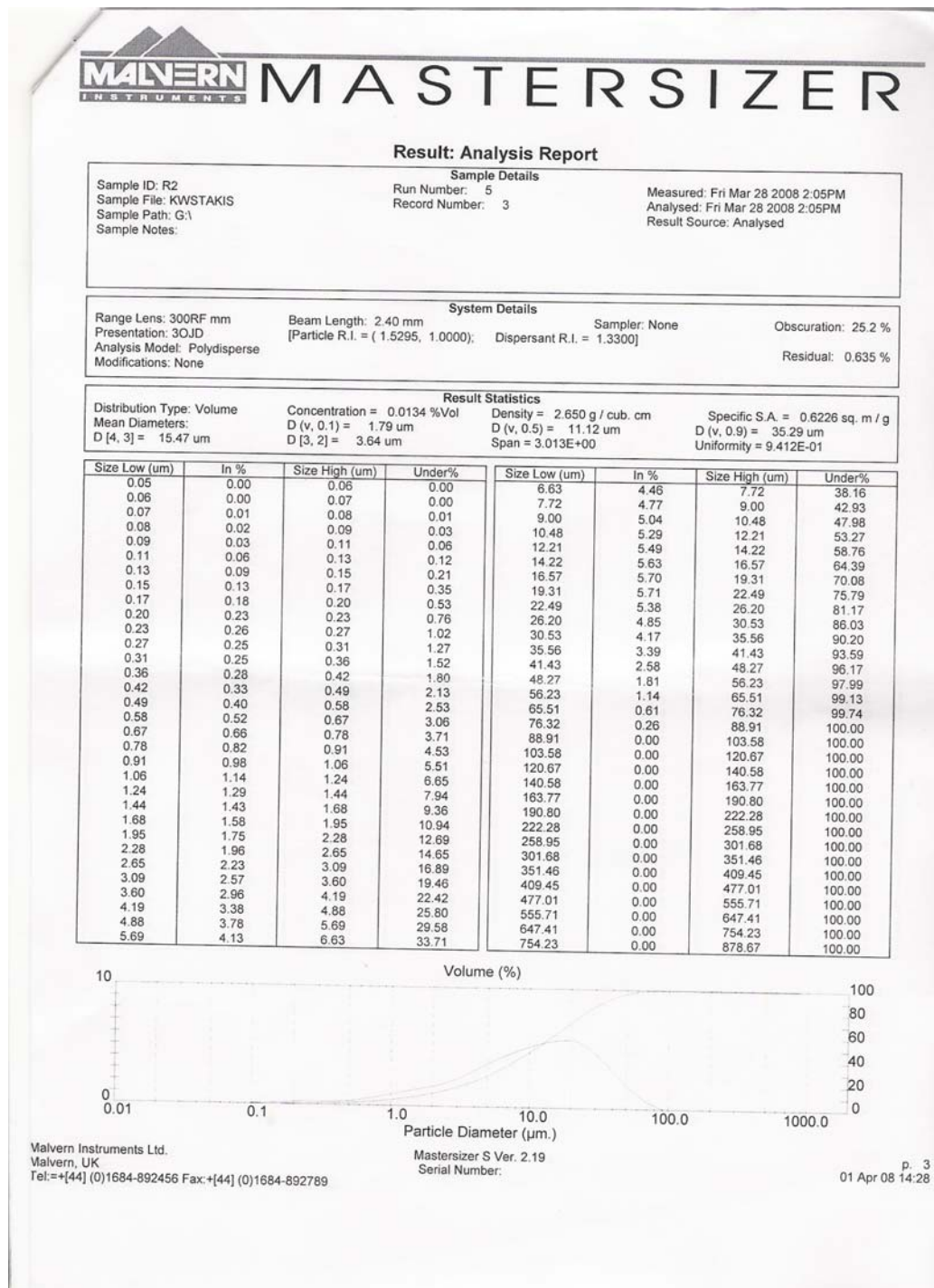
II. ΕΙΚΟΝΕΣ

I. ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής Ι.Τ. με Laser



Πίνακας 2: Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής αργίλου R2 με Laser



Πίνακας 3: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμίων μικρής πίεσης 66,5% IT+28,5% R2 +5% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1050° C			
66,5% IT+28,5% R2 +5% πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	42,56	1,37	33,78
2	42,22	1,45	33,70
3	42,3	1,43	33,77
MO	42,36	1,42	33,75

Πίνακας 4: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμίων μικρής πίεσης 66,5% IT+28,5% R2 +5% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1080° C			
66,5% IT+28,5% R2 +5% πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	37,85	1,56	26,66
2	32,25	1,74	26,02
3	41,11	1,41	27,92
MO	37,07	1,57	26,87

Πίνακας 5: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμίων μικρής πίεσης 70% IT+25% R2 +5% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1050° C			
70%IT+ 25%R2 +5%πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	42,93	1,34	25,52
2	42,77	1,56	25,40
3	42,85	1,39	25,43
MO	42,85	1,43	25,45

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμίων μικρής πίεσης 70% IT+25% R2 +5% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1080° C			
70%IT+ 25%R2 +5%πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	38,25	1,44	26,15
2	36,27	1,82	21,63
3	38,04	1,45	25,71
MO	37,52	1,57	24,50

Πίνακας 7: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμών μικρής πίεσης 70% IT+20% R2 +10% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1050° C			
70% IT+ 20%R2 +10%πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	49,16	1,11	34,52
2	47,89	1,23	34,31
3	47,02	1,28	34,28
MO	48,02	1,21	34,37

Πίνακας 8: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμών μικρής πίεσης 70% IT+20% R2 +10% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1080° C			
70% IT+ 20%R2 +10%πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	39,25	1,46	27,02
2	39,34	1,45	27,12
3	39,06	1,50	26,89
MO	39,22	1,47	27,01

Πίνακας 9: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμών μικρής πίεσης 70% IT+15% R2 +15% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1050° C			
70% IT+ 15%R2 +15%πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	54,23	1,06	48,02
2	50,47	1,28	47,36
3	51,70	1,17	47,69
MO	52,13	1,17	47,69

Πίνακας 10: Αποτελέσματα πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμών μικρής πίεσης 70% IT+15% R2 +15% πυρήνα 0.45-0.9 mm

1080° C			
70% IT+ 15%R2 +15%πυρ 0.45-0.9 mm	Πορώδες (% v/v)	Πυκνότητα(g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
1	40,45	1,38	37,45
2	41,39	1,24	37,40
3	38,87	1,54	36,82
MO	40,24	1,39	37,22

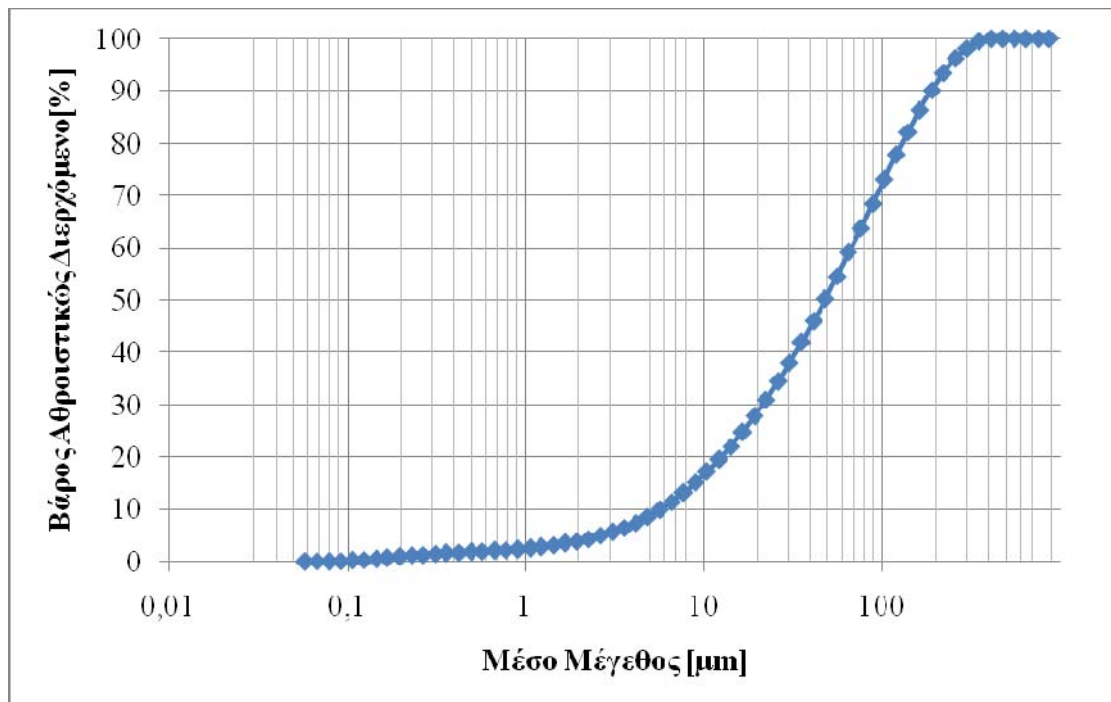
Πίνακας 11: Σφάλματα μετρήσεων πορώδους και πυκνότητας των κυλινδρικών δοκιμίων μικρής πίεσης

	Θερμοκρασία [°C]	Σφάλμα[%]
66,5% IT+28,5% R2+5% πυρ	1050	4,88
	1080	4,26
70%IT+ 25%R2+ 5%πυρ	1050	3,76
	1080	3,94
70% IT+ 20%R2+ 10%πυρ	1050	3,35
	1080	3,97
70% IT+ 15%R2+ 15%πυρ	1050	4,06
	1080	4,10

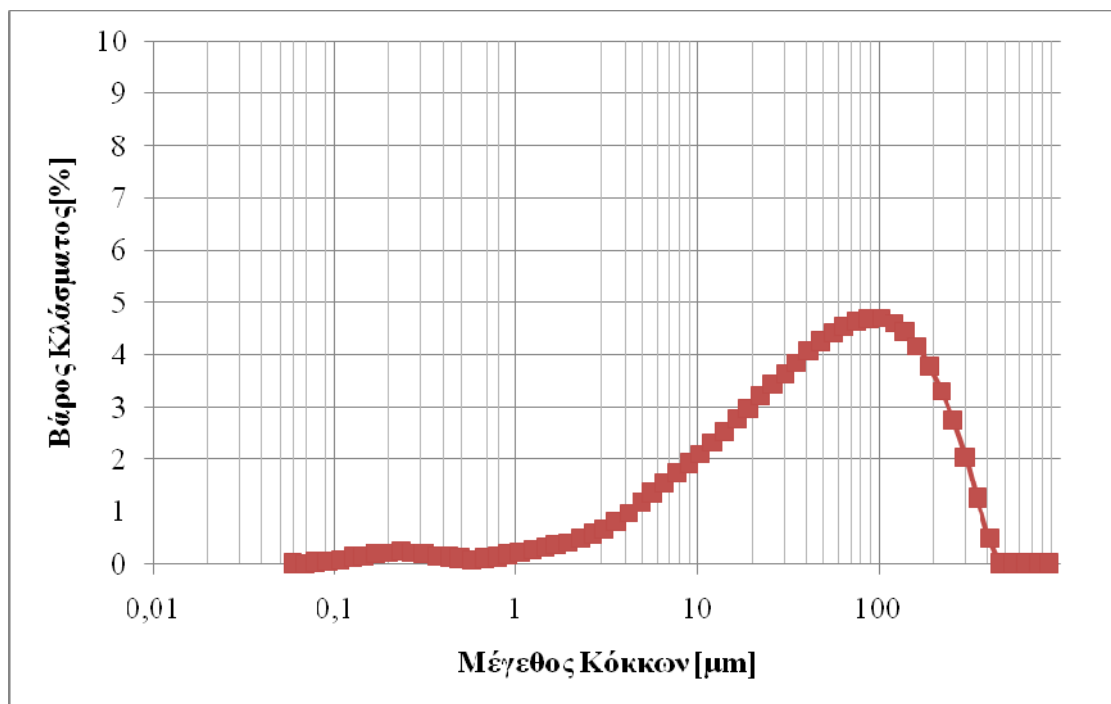
Πίνακας 12: Συρρίκνωση κυλινδρικών δοκιμίων πλαστικής μάζας κατά διάμετρο και κατά ύψος σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Θερμοκρασία [°C]	66,5% I.T +28,5% R2 +5%πυρ 0,45-0,9mm		70% I.T +25% R2 +5%πυρ 0,45-0,9mm		70% I.T+20%R2 +10%πυρ 0,45-0,9mm		70% I.T +15% R2 +15%πυρ 0,45-0,9mm	
	Μέση συρρίκνωση διάμετρου[%]	Μέση συρρίκνωση ύψους[%]	Μέση συρρίκνωση διάμετρου[%]	Μέση συρρίκνωση ύψους[%]	Μέση συρρίκνωση διάμετρου[%]	Μέση συρρίκνωση ύψους[%]	Μέση συρρίκνωση διάμετρου[%]	Μέση συρρίκνωση ύψους[%]
1050	2,25	2,65	2,52	2,67	1,65	2,48	4,29	2,09
1080	2,37	2,65	3,88	4,38	3,9	3,48	5,36	3,88

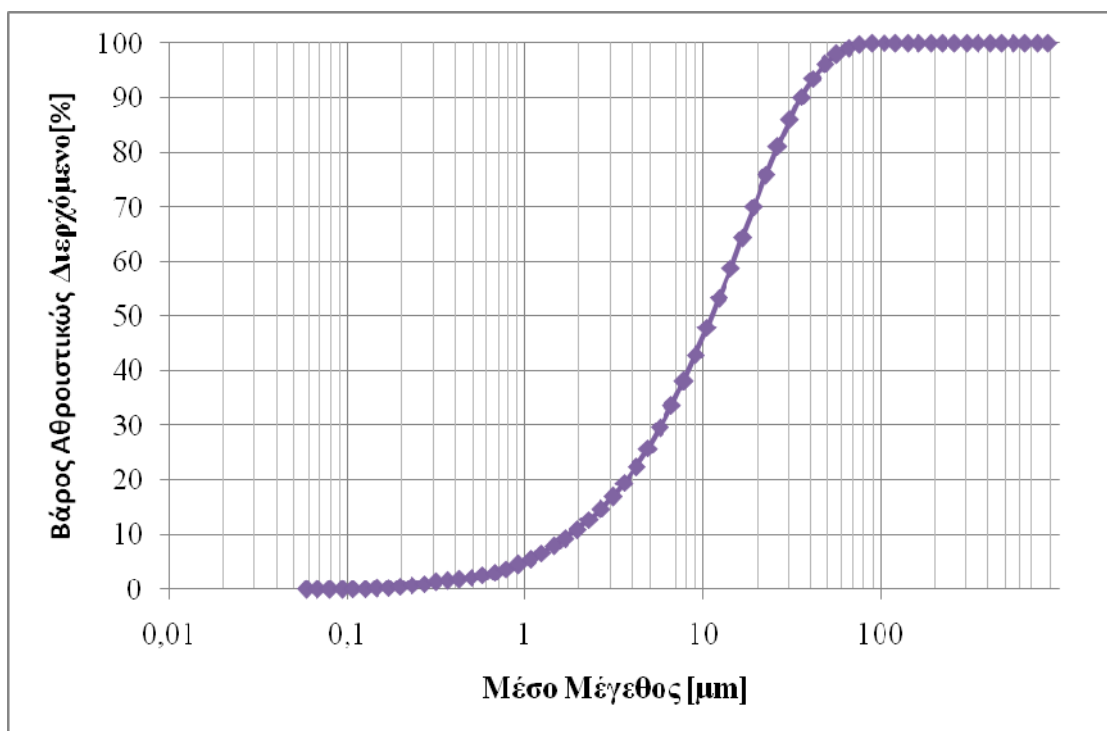
II. ΕΙΚΟΝΕΣ



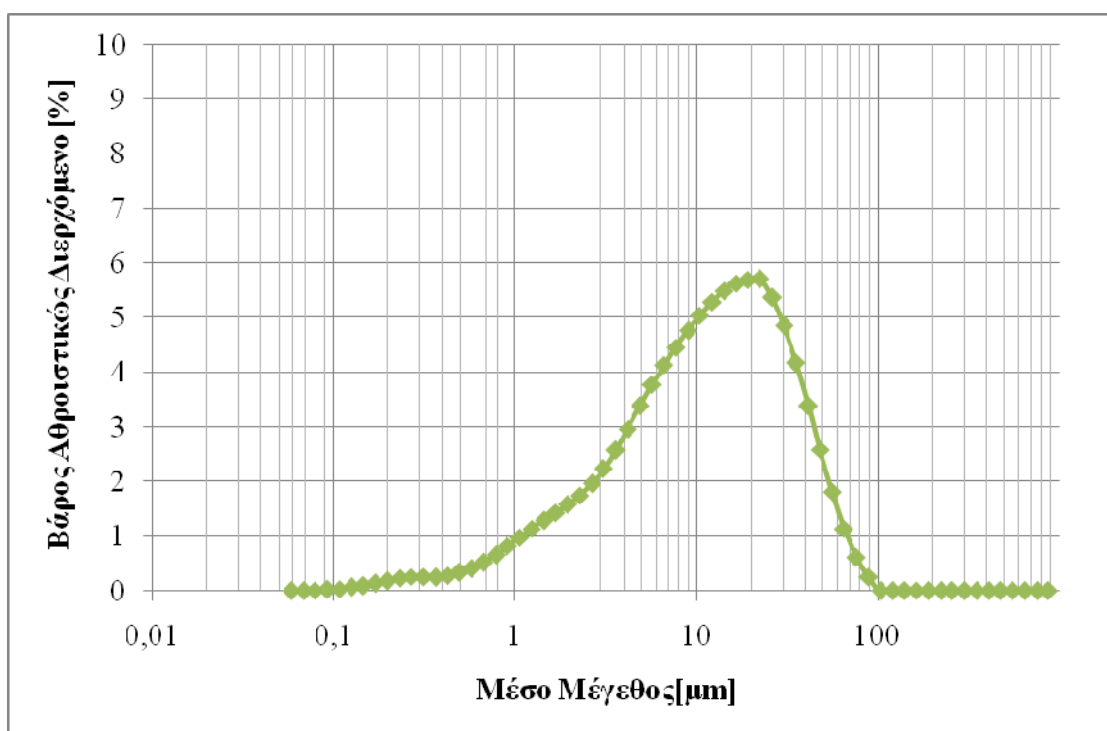
Εικ.1: Κοκκομετρική κατανομή I.T. (Laser)



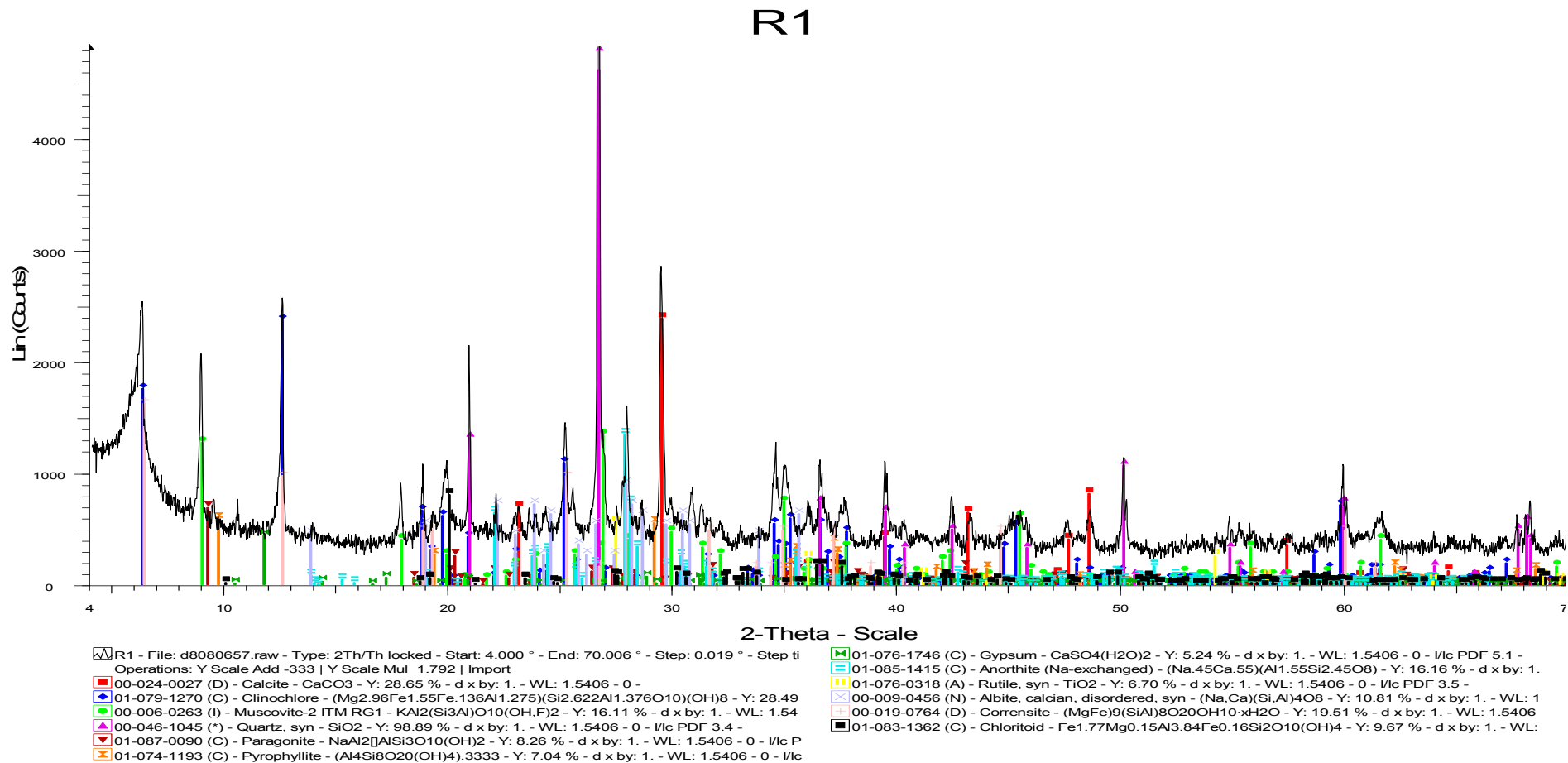
Εικ.2: Κατανομή Βάρους της I.T. (Laser)



Εικ.3: Κοκκομετρική κατανομή αργίλου R2 (Laser)

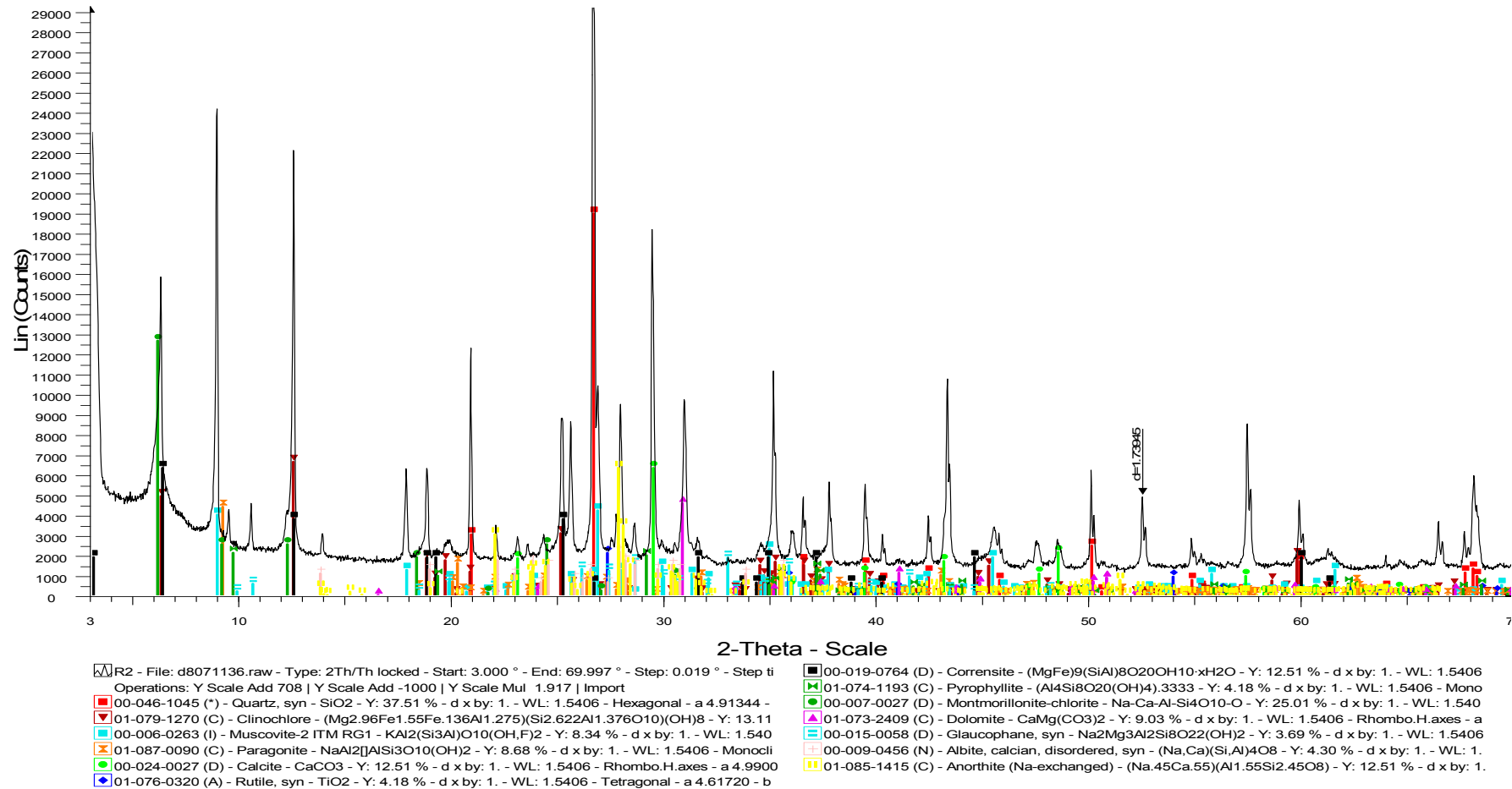


Εικ.4: Κατανομή Βάρους αργίλου R2 (Laser)



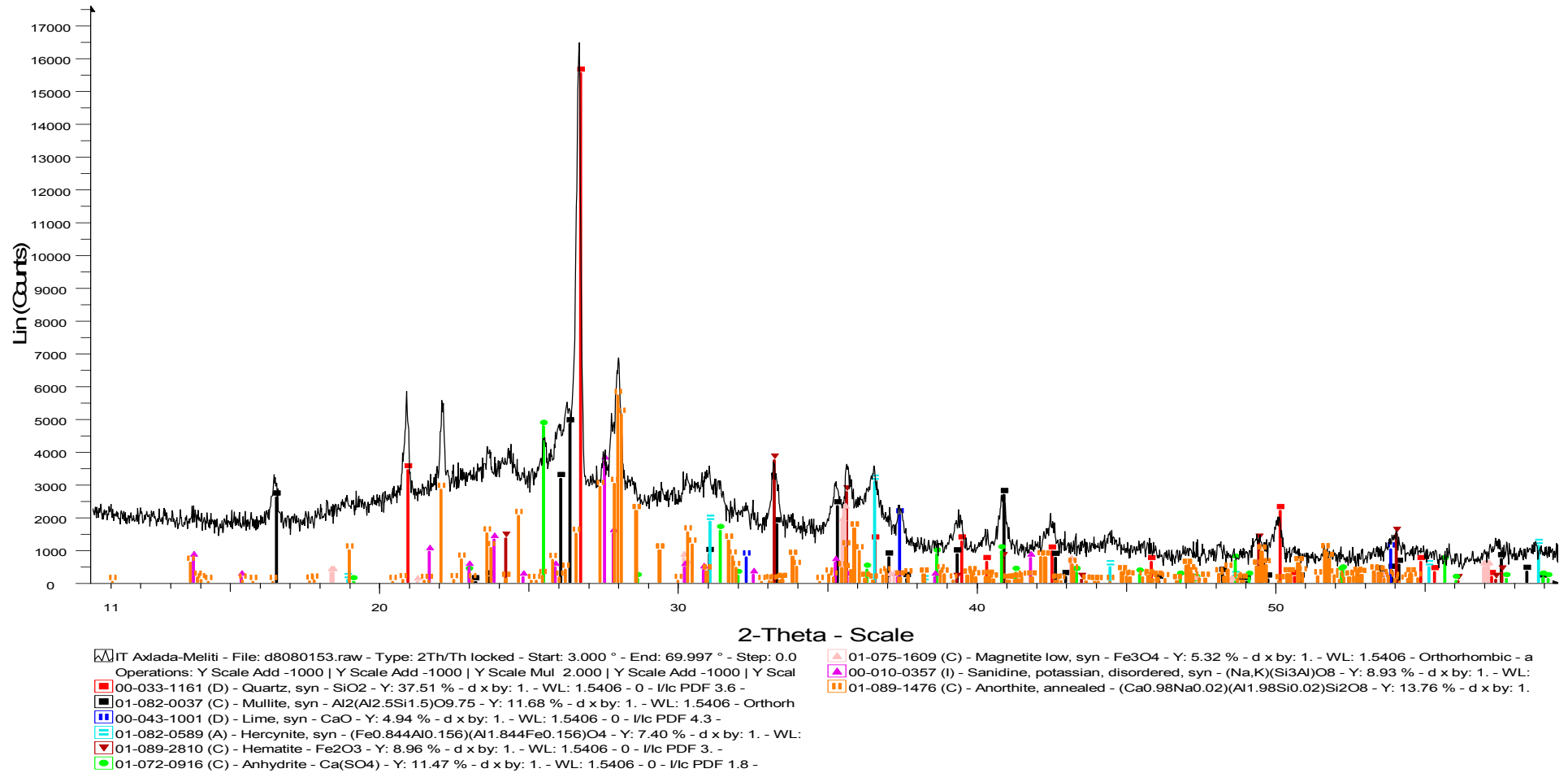
Εικ.5: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της αργίλου περιοχής «Ποταμών»R1

R2

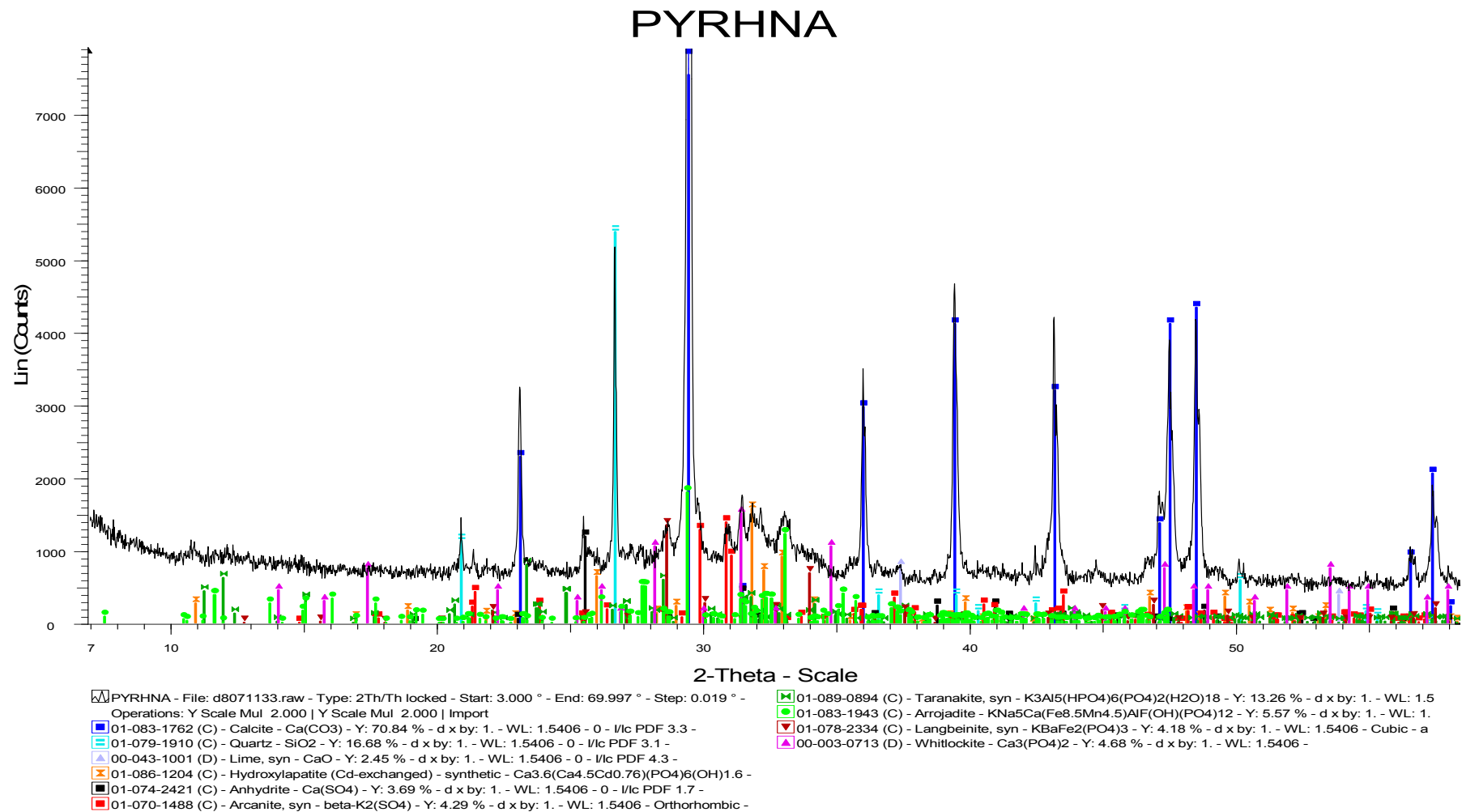


Εικ.6: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -X της αργίλου περιοχής «Μετοχίου Προκόπη»(R2).

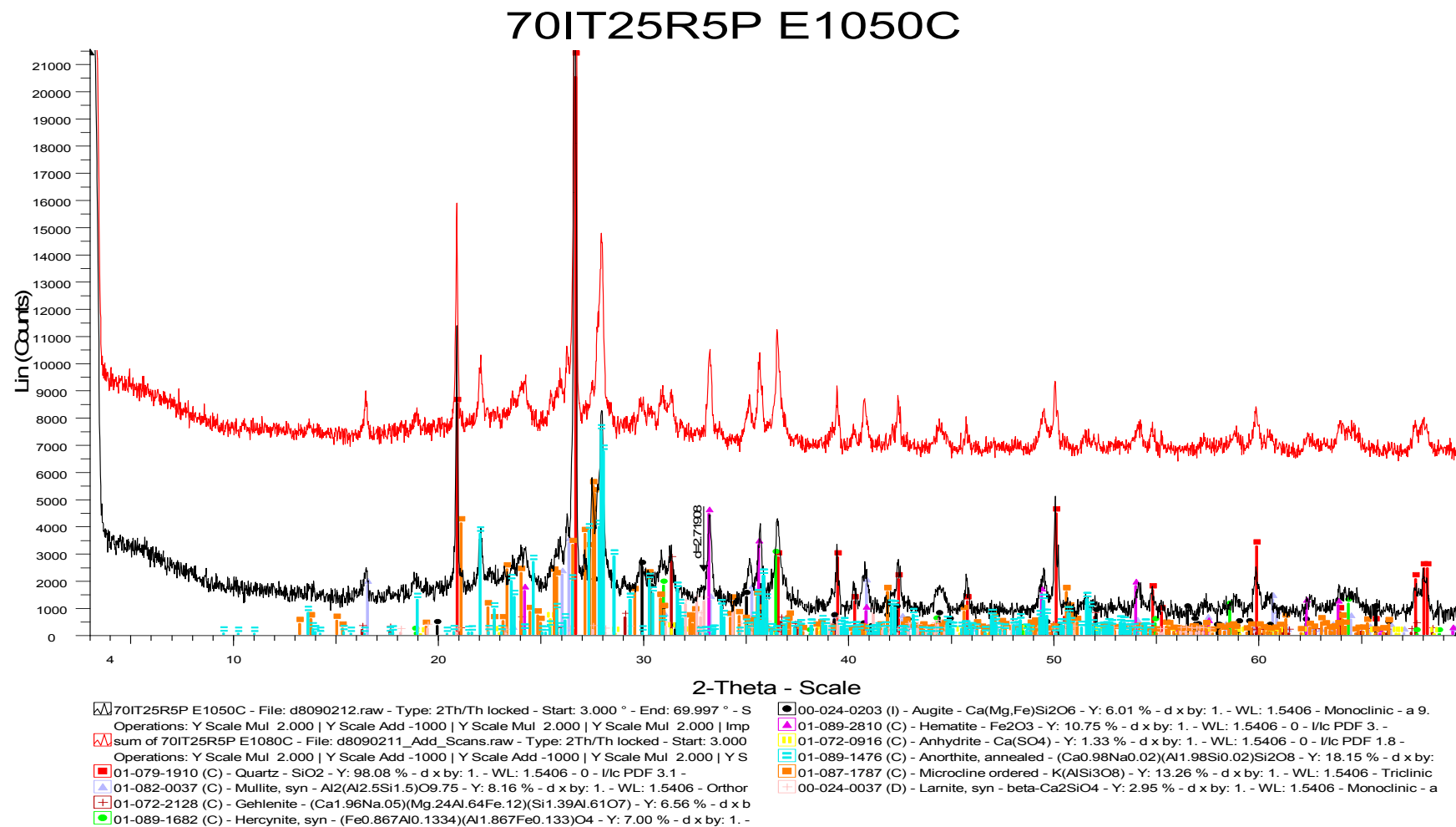
IT Axlada-Meliti



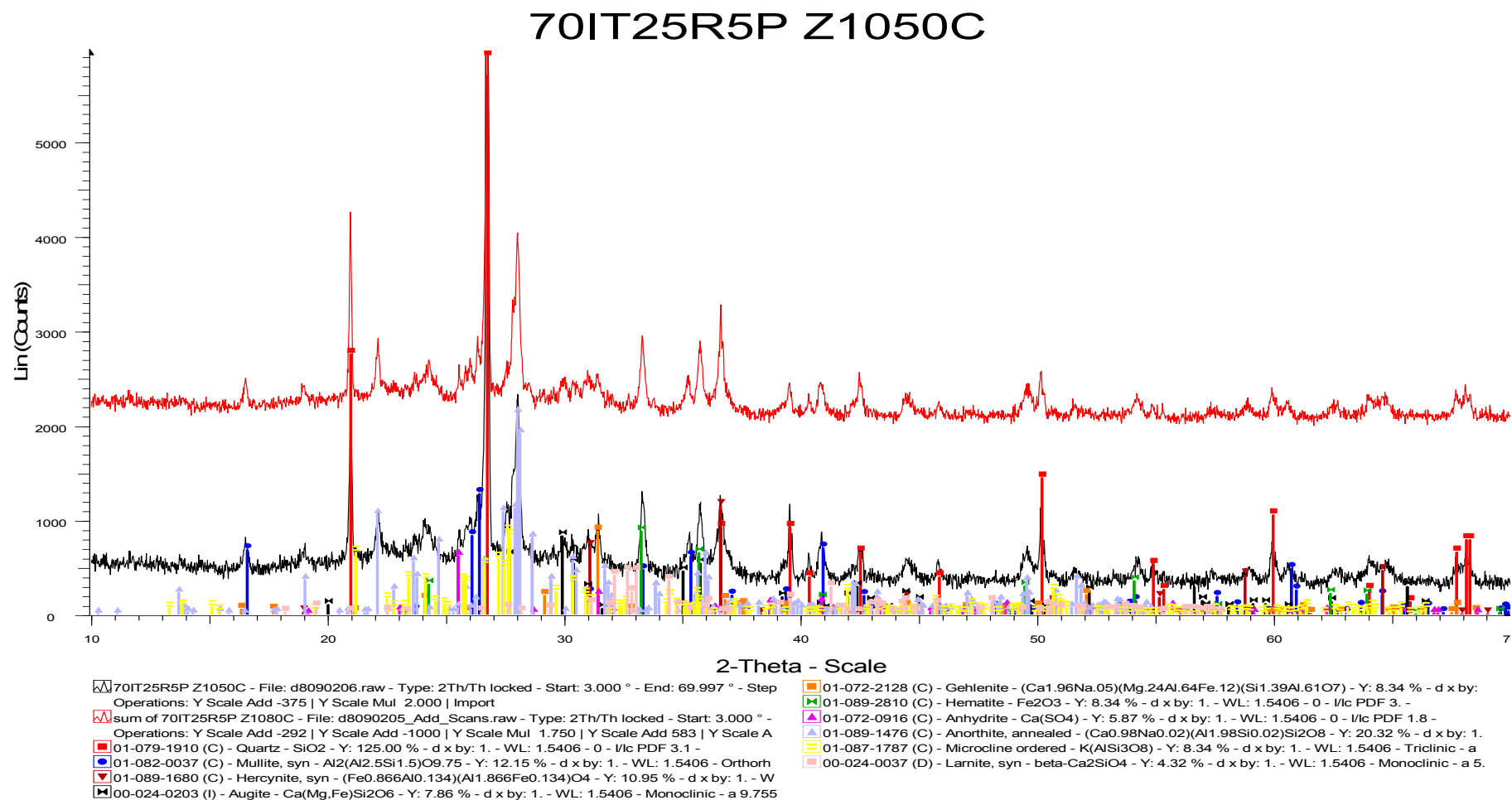
Εικ.7: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -X της Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτη



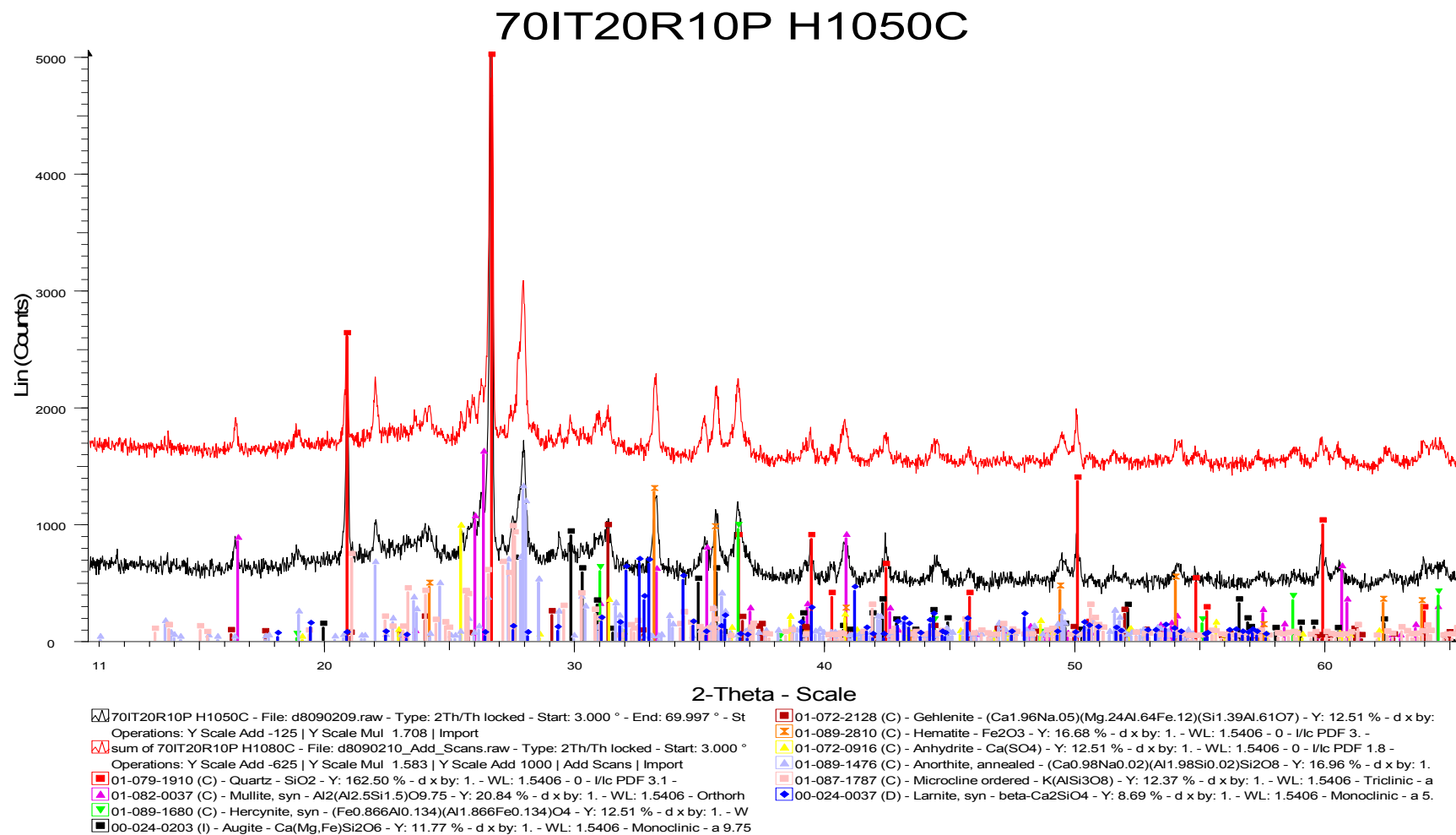
Εικ.8: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ της πυρήνας ελαιοκάρπου.



Εικ.9: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της ανάμιξης 66,5% IT+28,5% R2+5% πυρήνα 0,45-0,9mm στους 1050° και 1080°C.

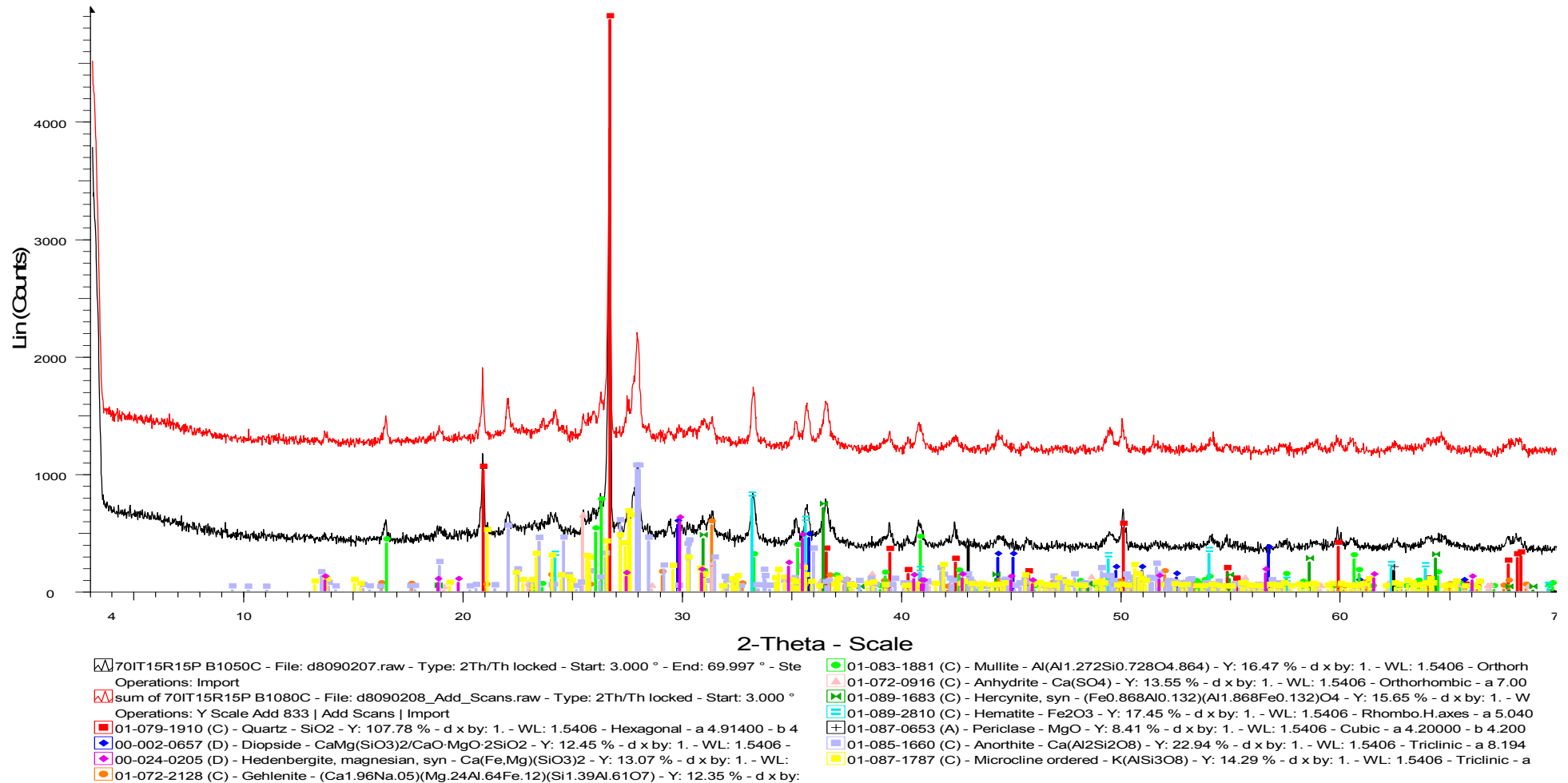


Εικ.10: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της ανάμιξης 70% IT+25% R2+5% πυρήνα 0,45-0,9mm στους 1050^o και 1080^oC.



Εικ.11: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της ανάμιξης 70% IT+20% R2+10% πυρήνα 0,45-0,9mm στους 1050° και 1080°C

70IT15R15P B1050C



Εικ.12: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της ανάμιξης 70% IT+15% R2+15% πυρήνα 0,45-0,9mm στους 1050° και 1080°C