

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



# ΜΑΡΙΑ ΣΥΡΟΠΟΥΛΟΥ

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ. ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

# ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2018

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεω ιστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης





# ΜΑΡΙΑ ΣΥΡΟΠΟΥΛΟΥ Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» Κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον» Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης:

# Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Νικόλαος Καντηράνης, Αναπλ. Καθηγητής, Επιβλέπων Ανέστης Φιλιππίδης, Καθηγητής, Μέλος Ιωάννης Νικολακάκης, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Φαρμακευτικής ΑΠΘ, Μέλος © Μαρία Συροπούλου, Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, 2018 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ – Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Maria Syropoulou, Engineer of Mineral Resources, 2018 All rights reserved. PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITIC TUFF'S PELLETS – Master Thesis

#### **Citation:**

Συροπούλου Μ., 2018. – Παρασκευή και χαρακτηρισμός σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.,112 σελ. Syropoulou M., 2018. – Production and characterization of zeotilic tuff's pellets. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 112 pp.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας εξολοκλήρου η τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



" Το πρώτο σου χρέος, εχτελώντας τη θητεία σου στη ράτσα, είναι να νιώσεις μέσα σου όλους τους προγόνους. Το δεύτερο, να φωτίσεις την ορμή τους και να συνεχίσεις το έργο τους. Το τρίτο σου χρέος, να παραδώσεις στο γιό τη μεγάλη εντολή να σε ζεπεράσει ".

> Ν. Καζαντζάκης Αφιερωμένη στο γιό μου...



"OFOBDASTOS"	
Περιεχόμενα	
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	1
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	2
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	5
Πρόλογος	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 Σκοπός – Στόχοι	9
1.2 Γενικά χαρακτηριστικά φυσικών ζεόλιθων	9
1.3 Γένεση φυσικών ζεόλιθων	11
1.4 Εμφανίσεις ζεόλιθων στον Ελληνικό χώρο	13
1.5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά φυσικών ζεόλιθων	16
1.6 Ιδιότητες και χρήσεις	16
Ι. Περιβαλλοντικές εφαρμογές	19
ΙΙ. Γεωργικές εφαρμογές	21
ΙΙΙ. Κτηνοτροφικές εφαρμογές	21
IV. Βιομηχανικές εφαρμογές	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	23
2.1 Δειγματοληψία	23
2.2 Ορυκτολογική ανάλυση	23
2.4 Δεσμευτική ικανότητα- Κορεσμός με οξικό αμμώνιο (AMAS )	27
2.5 Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη	28
2.6 Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης	29
2.7 Μορφολογικός χαρακτηρισμός σφαιριδίων	33
2.8 Ευθρυπτότητα	34
2.9 Ειδική επιφάνεια - Μέθοδος ΒΕΤ	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	39
3.1 Ορυκτολογική ανάλυση αρχικού υλικού	39
3.3 Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου-κυτταρίνης	42
3.3 Ορυκτολογική ανάλυση σφαιριδίων	52
3.4 Μορφολογικός χαρακτηρισμός σφαιριδίων	56
3.5 Μέτρηση Ευθρυπτότητας	65
3.6 Πορώδες και μέτρηση ειδικής επιφάνειας	66
3.6.1. Ισόθερμες ρόφησης αζώτου - Πορώδες	72
3.6.2. Ειδική Επιφάνεια	74

X	Ψηφιακή συλλογή <b>Βιβλιοθήκη</b>	
(inter	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
J.	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	77
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
	ПАРАРТНМА	
	i. Υπολογισμός Εθρυπτότητας	
	ii. Ειδική Επιφάνεια- ΒΕΤ	

. .

# ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ	ΤΙΤΛΟΣ	
1	26	Όρια ανιχνευσιμότητας (ppm, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά) των μετρημένων ιχνοστοιχείων.	
2	39	Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) και δεσμευτική ικανότητα (meq/100g) του αρχικού υλικού.	
3	40	Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων (% κ.β.) και συντελεστές εμπλουτισμού του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.).	
4	41	Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων και συντελεστές εμπλουτισμού του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.).	
5	42	Μίγματα και πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.	
6	64	<ul> <li>Συγκεντρωτικές μετρήσεις του μεγέθους των παραγόμενων σφαιριδίων.</li> <li>Μέτρηση της ευθρυπτότητας (% κ.β.) στα παραγόμενα σφαιρίδια.</li> </ul>	
7	65		
8	67	Ειδική επιφάνεια (m²/g), όγκος (cm³/g) και μέση ακτίνα πόρων (Å) των παραγόμενων σφαιριδίων.	
9	93	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 1α.	
10	93	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 1β.	
11	93	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2α.	
12	94	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2β	
13	94	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2γ	
14	94	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2δ	
15	95	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 3α	
16	95	Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 3β	

# ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ	ΤΙΤΛΟΣ
1	14	Εμφανίσεις ζεολιθικών πετρωμάτων στον Ελληνικό χώρο (Kantiranis et al. 2002).
2	17	Δομή τύπου ΗΕU προβάλλεται // προς άξονα c (Kantiranis et al 2011).
3	19	Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Γκοντελίτσας 1995).
4	25	Περιθλασίμετρο (XRD) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.
5	29	Δομή της κυτταρίνης (Μπαλάξη 2009).
6	30	Συσκευή ανάμιξης IKA-WERN RE162 Janke&Kunkel που χρησιμοποιήθηκε.
7	32	Εξωθητής ακτινωτού τύπου Model 20 (Caleva, UK) που χρησιμοποιήθηκε.
8	32	Στάδια σχηματισμού μικροσφαιρών κατά την σφαιροποίηση. (http://www.glatt.com/cm/en/process- technologies/pelletizing/extrusion-spheronization.html)
9	33	Σφαιροποιητής Spheronizer Model 120 (Caleva, UK) και δίσκοι σφαιροποίησης.
10	35	Συσκευή μέτρησης ευθρυπτότητας σφαιριδίων (Copley Scientific, type FRV 2000, Nottingham, UK).
11	37	Συσκευή μέτρησης ειδικής επιφάνειας NOVA 200 e Surface Area and Pore size Analyzer.
12	39	Περιθλασιόγραμμα του αρχικού υλικού.
13	43	(α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 80% ζεολιθικού τόφφου-20% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.
14	44	(α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 80% ζεολιθικού τόφφου-20% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.
15	45	(α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 90% ζεολιθικού τόφφου-10% κ.β. μικρο- κρυσταλλικής κυτταρίνης με 0,5 mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.

20	Ψηφιακή Βιβλιο	συλλογή Θήκη	8
"G	EO P	ATT	(α) Μακροσκοπική και (β) Στερερσκοπική εικόνα των παραγώμενων
N.C.	Τμήμα Γε	ωλογία	$(\alpha)$ Makpookoniki ku (p) 212 peookoniki eikova tav napayopevav
8	А.П	.040	$(\psi_{\mu})$
	17	16	(α) Μακροσκοπική και (β) $2$ τερεοσκοπική είκονα των παραγομένων
		46	σφαιριδιών του μιγματος 90% ζεολιθικού τοφφου-10% κ.β.
			μικροκρυσταλλικης κυτταρινης με 1mm πλαισιο και μεγαλο δισκο.
			(α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων
	18	47	σφαιριδίων του μίγματος 90% ζεολιθικού τόφφου-10% κ.β.
			μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.
			(α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων
	19	48	σφαιριδίων του μίγματος 95% ζεολιθικού τόφφου-5% κ.β.
			μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.
			(α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων
	20	49	σφαιριδίων του μίγματος 95% ζεολιθικού τόφφου - 5% κ.β.
			μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1 mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.
	21	50	Παραγόμενα σφαιρίδια του μίγματος με 100% κ.β. ζεολιθικό τόφφο,
	21	50	6ml απιονισμένο νερό, 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.
	22	51	Παραγόμενα σφαιριδία του μίγματος 100% κ.β. ζεολιθικός τόφφος,
			5,5 ml απιονισμένο νερό, 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.
	23	51	Παραγόμενα σφαιρίδια του μίγματος 100% κ.β. ζεόλιθος, 5 ml
			απιονισμένο νερό, 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.
	24	53	Περιθλασιογράμματα μικρών σφαιριδίων.
	25	54	Περιθλασιογράμματα μεγάλων σφαιριδίων.
	26	55	Κρυσταλλογραφική προβολή της δομής ζεόλιθου τύπου-ΗΕU ως προς την έδρα (100) (http://www.iza-online.org/).
	27	56	Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 1α (80% ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος
			δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
			Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 1β (80%
	28	57	ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος)
			και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
			Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2α (90%
	29	58	ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μεγάλος
			δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.

20	Ψηφιακή Βιβλιο	συλλογή Οθήκη	~
"G		ΑΣΤΟ ω)59/ia	Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2β (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
	31	60	Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2γ (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
	32	61	Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2δ (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
	33	62	Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 3α (95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
	34	63	Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 3β (95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.
	35	73	Τύποι ισόθερμων ρόφησης (αριστερά) και βρόχων στέρησης (δεξιά) (Γαλιατσάτου & Χαβρεδάκη 1996).
	36	96	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας Αρχικού Υλικού.
	37	97	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 1β.
	38	98	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2α.
	39	99	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2β.
	40	100	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2γ.
	41	101	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2δ.
	42	102	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 3α.
	43	103	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 3β.

# **C11** ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

1

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΔΠ	0	
ΑΡΙΘΜΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ	ΤΙΤΛΟΣ
1	67	Ισόθερμη καμπύλη αρχικού υλικού.
2	68	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 1β: 80% ζεολιθικός τόφφος-20%
2	08	κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.
3	68	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2α: 90% ζεολιθικός τόφφος-10%
5		κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος.
4	69	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2β: 90% ζεολιθικός τόφφος-10%
	07	κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.
5	60	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2γ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10%
5	07	κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος.
6	70	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2δ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10%
0	10	κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.
7	70	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 3α: 95% ζεολιθικός τόφφος-5%
		κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος.
8	71	Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 3β: 95% ζεολιθικός τόφφος-5%
Ū.		κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.
9	96	Καμπύλη ΒΕΤ αρχικού υλικού.
10	97	Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 1β: 80% ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β.
10		κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μικρό δίσκο.
11	98	Καμπύλη ΒΕΤ 2α: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη,
11		0,5mm πλαίσιο μεγάλο δίσκο.
10		Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 2β: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β.
12	99	κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο μικρό δίσκο.
10	100	Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 2γ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β.
13	100	κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μεγάλο δίσκο.
	101	Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 2δ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β.
14	101	κυτταρίνη, 1 mm πλαίσιο μικρό δίσκο
	102	Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 3α: 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β.
15		κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μεγάλο δίσκο.
		Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 3β: 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β.
16	103	κυτταρίνη. 1mm πλαίσιο μικρό δίσκο.
1	l	



Η συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, υπό την επίβλεψη του Αναπλ. Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» στην κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον». Αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου, καθώς και ο χαρακτηρισμός τους.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πρόλογος

пΘ

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται γενικά στοιχεία για τους ζεόλιθους, την κρυσταλλική δομή, τις ιδιότητες, τις εφαρμογές τους, την γένεσή τους, καθώς και για τις εμφανίσεις τους στον ελληνικό χώρο. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά για τα υλικά και τις μεθόδους έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου, ενώ παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και παραθέτονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν σύμφωνα με την μέθοδο παρασκευής των σφαιριδίων και με τις μετρήσεις των φυσικομηχανικών τους παραμέτρων.

Για την πραγματοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας συνέβαλαν καθοριστικά κάποιοι άνθρωποι με την καθοδήγηση και την τεχνογνωσία τους για την διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών και για την σύνταξη της εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας κ. Ν. Καντηράνη, για το ενδιαφέρον και την καθοδήγησή του σε κάθε φάση της εξέλιξής της καθώς επίσης και για τις γνώσεις που μου πρόσφερε μέσα από τις διαλέξεις των μαθημάτων του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Α. Φιλιππίδη για τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε μέσα από τις διαλέξεις των μαθημάτων του, για το πλούσιο ερευνητικό του έργο για τους φυσικούς ζεόλιθους και την αποδοχή του να αξιολογήσει την παρούσα εργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ απευθύνεται στον Αναπλ. Καθηγητή του Τμήματος Φαρμακευτικής της Σχολής Επιστημών Υγείας κ. Ι. Νικολακάκη για την απλόχερη παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού, βοήθειας και συμπαράστασης σε σημαντικά θέματα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές μου στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών για την βοήθεια που μου πρόσφεραν σε κάθε δυσκολία. Βιβλιοθηκη Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, τον σύζυγο και την αδερφή μου για τη διαρκή υποστήριξη και την αμέριστη συμπαράστασή τους, που επέτρεψαν την επιτυχή ολοκλήρωση των σπουδών μου.

> Μαρία Συροπούλου Θεσσαλονίκη, Δεκέμβριος 2018



## 1.1 Σκοπός - Στόχοι

Ζεολιθικός τόφφος είναι ένα πέτρωμα ηφαιστειοκλαστικής προέλευσης που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη των φυσικών ζεόλιθων. Ο φυσικός ζεόλιθος με τις σημαντικότερες εφαρμογές είναι ο ζεόλιθος της σειράς κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης (τύπου-HEU). Υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος είναι το πέτρωμα που περιέχει ≥80% κ.β. ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη). Η ορυκτολογική και χημική σύσταση σε συνδυασμό με τις μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, καθιστούν τους υψηλής ποιότητας ζεολιθικούς τόφφους με κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη, κατάλληλα υλικά για πολυάριθμες και πολύμορφες περιβαλλοντικές, γεωργικές, υδατικές και βιομηγανικές εφαρμογές (Φιλιππίδης 2005, 2010, 2015α,β, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, 2012, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008, 2013, 2015a,b, 2016a,b, Vogiatzis et al. 2012, Hatzigiannakis et al. 2016, Papastergios et al. 2017, Floros et al. 2018). Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός σφαιριδίων υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου με συνδετικό υλικό μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, για ειδικές χρήσεις στην βιομηχανία φίλτρων ρευστών, αερίων και ως φορείς δραστικών ουσιών φαρμάκων. Το λεπτομερές υλικό δυσχεραίνει την ροή και μειώνει την απόδοση των φίλτρων. Επομένως, ο επιτυχής σχηματισμός σφαιριδίων έχει στόχο την επίτευξη καλύτερης ροής και διάταξης υψηλού πορώδους για την αποτελεσματικότερη λειτουργία φίλτρων και φορέων δραστικών ουσιών.

## 1.2 Γενικά χαρακτηριστικά φυσικών ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι αναγνωρίζονται για πρώτη φορά ως μια νέα ομάδα ορυκτών από τον Σουηδό ορυκτολόγο A.F Cronstedt, το 1756 σε δείγματα χαλκού από ορυχείο του χωριού Svappavaara στη Βόρεια Σουηδία. Παρατήρησε ότι αποβάλλονται μεγάλες ποσότητες ατμού μετά από ταχεία θέρμανση του ορυκτού στιλβίτης, οι οποίες οφείλονται στο νερό που είναι απορροφημένο μέσα στο ορυκτό. Βασιζόμενος σ' αυτό το γεγονός, ονόμασε τη νέα ομάδα ορυκτών "ζεόλιθοι", από τις ελληνικές λέξεις "ζέω", που σημαίνει βράζω και "λίθος".

Τα ζεολιθικά πετρώματα, μεταξύ αυτών και οι ζεολιθικοί τόφφοι περιέχουν ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη των φυσικών ζεόλιθων, που συνήθως συνυπάρχουν με ορυκτά του SiO<sub>2</sub> (χαλαζία, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη), αστρίους, μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά. Το μεγαλύτερο οικονομικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ζεολιθικά πετρώματα με υψηλές περιεκτικότητες κυρίως σε φυσικούς ζεόλιθους όπως ο κλινοπτιλόλιθος, ο χαμπαζίτης, ο φιλλιψίτης και το ανάλκιμο, διότι συναντώνται σε σημαντικά αποθέματα. Σήμερα έχουν παρασκευαστεί περισσότεροι από 100 διαφορετικοί συνθετικοί ζεόλιθοι για συγκεκριμένες χρήσεις. Σε όλες τις μεθόδους σύνθεσης, η σύσταση των αρχικών υλικών και οι συνθήκες παρασκευής, όπως το pH, η θερμοκρασία και η πίεση, επηρεάζουν σημαντικά τον ζεόλιθο που παράγεται. Το κόστος των συνθετικών ζεόλιθων είναι πολύ πιο υψηλό συγκριτικά με αυτό των ζεολιθικών τόφφων. Σήμερα στην αγορά η τιμή των ζεολιθικών τόφφων, ανάλογα με την ποιότητα, κοκκομετρία και ποσότητα παραγγελίας, συνήθως κυμαίνεται από 50  $\epsilon/t$ έως 200  $\epsilon/t$ , ενώ των συνθετικών ζεόλιθων από 1000  $\epsilon/t$  έως 20000  $\epsilon/t$ . Οι τιμές για επεξεργασμένους και τροποποιημένους ζεολιθικούς τόφφους για συγκεκριμένα προϊόντα, κυμαίνονται από 500  $\epsilon/t$  έως 4800  $\epsilon/t$  (Harben 2002, Tsirambides & Filippidis 2012, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Για όλες τις χρήσεις-εφαρμογές, ο ζεολιθικός τόφφος τύπου κλινοπτιλόλιθου-ευλανδίτη θα πρέπει να πληρεί ορισμένες σημαντικές και καθοριστικές προδιαγραφές (Davis 1993, Driscoll 1993; Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2012, 2016, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ 651/2013, Φιλιππίδης 2015α, 2017, Μυτιγλάκη κ.ά. 2015, Filippidis 2016, Filippidis et al. 2016a):

- Ορυκτολογικά να μην περιέχει ινώδεις ζεόλιθους (π.χ. εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, κ.ά.) και άλλα ινώδη ορυκτά. Η παρουσία ινωδών ζεόλιθων είναι απαγορευτική για τη χρήση του ζεολιθικού τόφφου. Οι ινώδεις ζεόλιθοι (κυρίως εριονίτης, μορντενίτης και σε λιγότερο βαθμό ρογγιανίτης, μαζίτης κ.ά.) σε ζώα και ανθρώπους με εισπνοή ή κατάποση είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι.
- 2) Ο ζεολιθικός τόφφος πρέπει να μην περιέχει χαλαζία, για χρήση σε ζωοτροφές ως πρόσθετη ύλη για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο. Το ίδιο ισχύει και για τη χρήση σε κτηνοτροφικές μονάδες ως υλικό δαπέδου, στις περιπτώσεις που τα ζώα έχουν την δυνατότητα να καταναλώνουν υλικά από το δάπεδο. Οι κρυσταλλικές φάσεις του SiO<sub>2</sub> (τα ορυκτά χαλαζίας, χριστοβαλίτης και τριδυμίτης) είναι καρκινογόνες, τοξικές και ιδιαίτερα παθογόνες με εισπνοή ή κατάποση σε ανθρώπους και ζώα.
- Η περιεκτικότητα του ζεόλιθου τύπου-ΗΕU στον ζεολιθικό τόφφο για όλες τις χρήσεις πρέπει να είναι ≥80% κ.β.

4) Η περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών στον ζεολιθικό τόφφο, πρέπει να είναι ≤20% κ.β., ενώ η περιεκτικότητα των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών με ποζολανική δράση πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή, εκτός αν προορίζονται για τη βιομηχανία κατασκευών και την παραγωγή τσιμέντου.

- 5) Ο ζεολιθικός τόφφος πρέπει να μην είναι επιβαρυμένος με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια). Οι συγκεντρώσεις τους, πρέπει να μην υπερβαίνουν τις Μέγιστες Επιτρεπτές Συγκεντρώσεις γεωργικών εδαφών σύμφωνα με την παγκόσμια, ευρωπαϊκή και ελληνική νομοθεσία και να μην είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τις μέσες τιμές των πετρωμάτων και του φλοιού της Γης. Η παγκόσμια μέση ετήσια αποτελεσματική δόση ακτινοβολίας από φυσικές πηγές είναι 2,4 mSv/έτος. Ιδιαίτερη προσοχή για κατανάλωση από τα ζώα και τον άνθρωπο, απαιτείται στις οριακές τιμές ιχνοστοιχείων και στην ολική ενδεικτική δόση ραδιενέργειας (0,10 mSv/έτος) στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης.
- 6) Τα επικίνδυνα-επιβλαβή μέταλλα, ιχνοστοιχεία και χημικές ενώσεις του ζεολιθικού τόφφου, πρέπει να παρουσιάζουν μηδενική ή πολύ χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα.
- Τα βασικά ανταλλάξιμα κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου που περιέχονται στον ζεολιθικό τόφφο, πρέπει να είναι K, Ca, Mg και Na.
- 8) Ο ζεολιθικός τόφφος θα πρέπει να έχει δεσμευτική ικανότητα >175 meq/100g.
- 9) Η κοκκομετρία του ζεολιθικού τόφφου για τις διαφορετικές χρήσεις, θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της εφαρμογής.
- Η συσχέτιση του κόστους με το οικονομικό και περιβαλλοντικό όφελος, θα πρέπει πάντα να εξετάζεται σοβαρά.

#### 1.3 Γένεση φυσικών ζεόλιθων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κάτω από ένα μεγάλο φάσμα φυσικοχημικών συνθηκών, οι φυσικοί ζεόλιθοι σχηματίζονται σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα. Τα πιο σύνηθες αρχικά υλικά από τα οποία σχηματίζονται οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ηφαιστειακά υλικά ηφαιστειακής προέλευσης με σύσταση όξινη έως ενδιάμεση. Γυαλιά βασικότερης σύστασης ζεολιθοποιούνται δύσκολα γιατί η αναλογία Si/Al είναι μικρότερη από την απαραίτητη 4/1, για την έναρξη και εξέλιξη του φαινομένου. Οι ζεόλιθοι μπορούν να σχηματιστούν και από αργιλικά ορυκτά όπως τον μοντμοριλλονίτη, τον μικροκρυσταλλικό χαλαζία, και τους αστρίους. Επιπλέον, ήδη

υπάρχοντες ζεόλιθοι είναι δυνατόν μέσα στο πέτρωμα που φιλοξενούνται να μετασχηματιστούν σε διαφορετικού τύπου ζεόλιθους.

Οι οικονομικού ενδιαφέροντος εμφανίσεις φυσικών ζεόλιθων προκύπτουν από την εξαλλοίωση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών σχηματισμών κατά την επίδραση υδατικών διαλυμάτων κατά τη διαγένεση.

Σύμφωνα με τους Mumpton (1973, 1977), Sheppard & Gude (1969, 1973), Munson & Sheppard (1974), Iijima (1978) και Sand & Mumpton (1978) οι αποθέσεις των ζεόλιθων κατηγοριοποιούνται λαμβάνοντας υπόψη την γεωλογική τους θέσης, την ορυκτολογία τους και τον τρόπο γένεσης τους ως εξής:

#### Ζεόλιθοι κλειστού συστήματος

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αποθέσεις αυτές σχηματίζονται από εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού που πραγματοποιείται μέσα σε κλειστά υδρολογικά συστήματα όπου το νερό δεν μετακινείται ελεύθερα από έξω προς τα μέσα και το αντίστροφο. Κυριότεροι αντιπρόσωποι ζεόλιθων αυτού του τύπου είναι ο εριονίτης, ο χαμπαζίτης και ο φιλλιψίτης. Οι σχηματισμοί αυτοί είναι της τάξης μερικών εκατοστών έως μερικών μέτρων.

Οι τόφφοι που έχουν αποτεθεί στον πυθμένα κλειστών συστημάτων παρουσιάζουν μια χαρακτηριστική μεταγενέστερη ζώνωση, εξωτερικά μια ζώνη που περιέχει ανάλκιμο και στη συνέχεια έναν πυρήνα από αυθιγενή καλιούχο άστριο. Η δημιουργία των ζεόλιθων απαιτεί υψηλή αλκαλικότητα και ο πυθμένας των λεκανών να είναι πλούσιος σε HCO<sub>3</sub> ρίζες.

#### Ζεόλιθοι ανοιχτού συστήματος

Οι αποθέσεις αυτές σχηματίζονται κυρίως από φαινόμενα εξαλλοίωσης ηφαιστειακού υλικού μέσα σε ανοικτά υδρολογικά συστήματα όπου το νερό κινείται ελεύθερα μέσω των πόρων του πετρώματος. Σε αυτού του είδους τις αποθέσεις σχηματίζονται κυρίως κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης.

#### Ζεόλιθοι από θαπτική μεταμόρφωση

Οι αποθέσεις αυτές σχηματίζονται από θαπτική μεταμόρφωση χαμηλού βαθμού.. Πιο συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι συνήθως προέρχονται από ηφαιστειακές ακολουθίες μεγάλου πάχους που επηρεάστηκαν λόγω αυξημένης πίεσης, θερμοκρασίας και το βάρος των υπερκείμενων ιζημάτων από φαινόμενα αγχιμεταμόρφωσης. Οι ζεόλιθοι και τα συσχετιζόμενα ορυκτά εμφανίζονται σε παχιές ακολουθίες θαλάσσιων στρωμάτων.

#### Ζεόλιθοι σε υδροθερμικό περιβάλλον ή θερμές πηγές

Οι αποθέσεις αυτές προέρχονται από υδροθερμική αλλοίωση ή γεωθερμική δραστηριότητα. Οι ζεόλιθοι σε γεωθερμικές περιοχές παρουσιάζουν μια κάθετη ζώνωση. Η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να συνδέεται με την συγκέντρωση των ορυκτών προς τα κάτω.

#### Ζεόλιθοι σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αποθέσεις αυτές σχηματίζονται σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας με χαμηλές θερμοκρασίες. Δεν βρίσκονται σε ισορροπία με το θαλασσινό νερό, αλλά είναι μια μεταβατική φάση στην οποία μετασχηματίζεται σε χαλαζία ή αστρίους. Οι πιο συνηθισμένοι θαλάσσιοι ζεόλιθοι είναι Ο κλινοπτιλόλιθος και ο φιλλιψίτης αποτελούν τους πιο συνηθισμένους θαλάσσιους ζεόλιθους.

#### Ζεόλιθοι ζώνης εξαλλοίωσης – διαγένεσης

Οι ζεόλιθοι που σχηματίζονται σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα προέρχονται από την αποσάθρωση διαφόρων ειδών πετρωμάτων και δεν έχουν ιδιαίτερα σημαντικό οικονομικό ενδιαφέρον.

#### 1.4 Εμφανίσεις ζεόλιθων στον Ελληνικό χώρο

Στην Ελλάδα έχουν καταγραφεί 68 θέσεις που έχουν εντοπιστεί ζεόλιθοι (Εικ. 1). Οι περισσότερες από αυτές συνδέονται με την εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικού υλικού ενώ ελάχιστες αποτελούν προϊόντα δευτερογενούς απόθεσης. Σε ορισμένες θέσεις σε περιοχές του Ιονίου, εμφανίζονται ζεόλιθοι βαθιάς θάλασσας. Οι τύποι που συναντώνται είναι κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, χαμπαζίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης, εριονίτης, στιλβίτης, λομονίτης και σκολεσίτης. Όλες οι θέσεις των ζεόλιθους ινώδης μορφής (εριονίτης, μορντενίτης, χαμπαζίτης τους ζεόλιθους ακατάλληλους και επικίνδυνους για κατανάλωση από τον άνθρωπο ως συμπληρώματα διατροφής και όλα τα ζωικά είδη ως πρόσθετα ζωοτροφών. Κατά μέσο όρο, η περιεκτικότητα σε ζεόλιθο σε 31 θέσεις είναι 8-70%, 3 θέσεις περιέχουν ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) 74-77%, ενώ στο Νομό Έβρου στη θέση Ρέμα Ντρίστα Πετρωτών, σε συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα ζεολιθικών τόφφων, η μέση περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη) φτάνει 89%. Από τη θέση

αυτή προέρχεται το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (Kirov et al. 1990, Filippidis 1993, 2010a, 2016, Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2000, Kantiranis et al. 2002, 2004, 2006, 2001, Φιλιππίδης 2007, 2015α,β, 2017, Filippidis et al. 2007, 2016a, Filippidis 2010a, Tsirambides & Filippidis 2012, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Rh: Μάζα Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική Ζώνη, CR: Περιροδοπική Ζώνη, Pl+Sp: Πελαγονική + Υπο-Πελαγονική Ζώνη, P: Ζώνη Πίνδου, Pk: Ζώνη Παρνασού-Γκιώνας, G: Ζώνη Πίνδου-Τρίπολης, Ι: Ιόνια Ζώνη, Px: Ζώνη Παξών, Ac: Αττικο-Κυκλαδική Ζώνη, Au: Ενότητα λεπτοπλακωδών ασβεστόλιθων.

Εικόνα 1. Εμφανίσεις ζεολιθικών πετρωμάτων στον Ελληνικό χώρο (Kantiranis et al. 2002).

Οι σημαντικότερες εμφανίσεις ζεολιθικών πετρωμάτων εντοπίζονται στο Νομό Έβρου (Σαμοθράκη, Φέρρες-Κίρκη, Δαδιά-Λευκίμμη, Μεταξάδες-Παλιούρι, Πεντάλοφος-Πετρωτά), στον Νομό Ροδόπης (Σκάλωμα-Δαρμένη), στα νησιά Σαντορίνη, Μήλο, Κίμωλο και Πολύαιγο (Νομό των Κυκλάδων) και στο νησί Σάμο (ανατολικό Αιγαίο). Στα Ιόνια νησιά Ζάκυνθος, Κεφαλονιά και Λευκάδα (Εικ. 1) εντοπίζονται εμφανίσεις μικρότερης έκτασης ζεόλιθων βαθιάς θάλασσας.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στο Νομό Έβρου έχουν εντοπιστεί 38 περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφφων, ευλανδίτηκλινοπτιλόλιθου, μορντενίτη, στιλβίτη και λομοντίτη στις περιοχές Μεταξάδες - Αβδέλλα -Παλιούρι, Δαδιά-Λευκίμμη, Φέρρες-Κίρκη και Σαμοθράκη που περιέχουν κλινοπτιλόλιθοευλανδίτη, μορντενίτη, λομοντίτη, στιλβίτη με περιεκτικότητες κατά μέσο όρο 54% κ.β. (23-89% κ.β.) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη και 21% κ.β. (6-49% κ.β.) μορντενίτη (Tsirambides et al. 1989, 1993, Kirov et al. 1990, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, 2005, Filippidis 1993, 2010a, 2016, Misaelides et al. 1995a, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Kantiranis et al. 2002, 2006, 2011, Φιλιππίδης & Κασώλη - Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, 2012, 2016, Φιλιππίδης 2007, 2010, 2012, 2015α,β,γ, 2017, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, 2008).

Στο Νομό Ροδόπης (Σκάλωμα-Δαρμένη), έχουν εντοπιστεί ζεολιθικά πετρώματα με περιεκτικότητες κατά μέσο όρο 27% κ.β. (23-30% κ.β.) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη, 27% κ.β. (20-33% κ.β.) μορντενίτη και 24% κ.β. (19-29% κ.β.) ανάλκιμο (Φιλιππίδης & Κασώλη - Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007, 2016a).

Στον Νομό των Κυκλάδων, στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Πολύαιγος και Θήρα εντοπίστηκαν ζεολιθικοί τόφφοι που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη, μορντενίτη και ανάλκιμο με μέση περιεκτικότητα 46% κ.β. (33-70% κ.β.) κλινοπτιλόλιθο -ευλανδίτη, 45% κ.β. (23-75% κ.β.) μορντενίτη και 62% κ.β. (53-72% κ.β.) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη + μορντενίτη (Tsolis - Katagas & Katagas 1989, Kantiranis et al. 2002, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Filippidis et al. 2007, Φιλιππίδης 2015α, 2017).

Στο νησί της Σάμου, εντοπίστηκαν ζεολιθικοί τόφφοι που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάλκιμο, φιλλιψίτη, χαμπαζίτη και εριονίτη με μέση περιεκτικότητα 75% κ.β. (διακύμανση 34-91% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 64% κ.β. μορντενίτης, 62 % κ.β. (27-72% κ.β.) ανάλκιμο, 66% κ.β. χαμπαζίτης, 80% κ.β. (78-81% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης+μορντενίτης, 53% κ.β. (51-55% κ.β.) κλινοπτιλόλιθοςευλανδίτης+ανάλκιμο και 47% κ.β. (46-47% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης+φιλλιψίτης (Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al.



### 1.5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά φυσικών ζεόλιθων

Τα 67 είδη των ζεόλιθων όταν είναι καθαροί απαντούν στη φύση με χρώμα λευκό ή άχρωμο, ενώ καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους η παρουσία προσμίξεων (π.χ., αργιλικών ορυκτών, οξειδίων σιδήρου, κλπ.). Η λάμψη τους χαρακτηρίζεται υαλώδη έως μεταξώδη και το σχήμα των κρυστάλλων είναι διαφορετικών μορφών σανιδοειδέςβελονοειδές-τραπεζοειδές.

Οι ζεόλιθοι δομικά ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται σε δύο γειτονικά τετράεδρα και η αναλογία (Si+Al)/Ο είναι ίση με 1:2. Είναι ένυδρα αργίλιο-πυριτικά ορυκτά με απεριόριστες τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001). Η κρυσταλλική τους δομή είναι ανάλογη με τους αστρίους με την διαφορά ότι η δομή των ζεόλιθων είναι πιο «ανοιχτή» και ο όγκος των κενών μπορεί να φτάσει το 50% του αφυδατωμένου μέλους, σε αντίθεση με την κρυσταλλική δομή των αστρίων που είναι ιδιαίτερα πυκνή (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001).

Χαρακτηριστικό γνώρισμά των ζεόλιθων είναι η ύπαρξη κενών στο πλέγμα τους που είναι πληρωμένα από μόρια νερού χαλαρά συνδεμένα και κατιόντα που ανταλλάσσονται συνήθως το Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca και το Mg (Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001, Mitchell et al. 2012).

Η ύπαρξη πέντε διακριτών θέσεων (A1, A2, A3, B και C) όπου φιλοξενούνται τα κατιόντα που ανταλλάσσονται (Εικ. 2) είναι το κύριο χαρακτηριστικό της δομή των ζεόλιθων τύπου-HEU (Kantiranis et al. 2011). Η φύση των ανταλλάξιμων κατιόντων επηρεάζει τις θέσεις όπου φιλοξενούνται το προσροφημένο νερό και τα ανταλλάξιμα κατιόντα ενώ η μορφολογία των καναλιών επηρεάζεται από την αναλογία Si/Al στη δομή του ζεόλιθου και το προσροφημένο νερό (Armbruster & Gunter 2001).

#### 1.6 Ιδιότητες και χρήσεις

Τα ζεολιθικά πετρώματα υψηλής ποιότητας λόγω των ιδιοτήτων τους, αποτελούν βιομηχανικό ορυκτό και πέτρωμα με μεγάλη εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, του περιβάλλοντος, της γεωργίας και των οικοδομικών κατασκευών (Ming & Mumpton 1995, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2006, 2007α,β, 2008α,β, 2011, Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Misaelides et al. 1993, 1994, 1995a,b, 2018, Colella & Mumpton 2000, Colella et al. 2001, Kallo 2001, Ming & Allen 2001, Tchernev 2001, Harben 2002, Perraki et al. 2003, Φιλιππίδης 2005, 2009, 2010, 2012, 2015α,β,γ, 2016, 2017, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, 2012, 2016, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008, 2010, 2011, 2012, 2013, 2015a,b, 2016a,b, Vogiatzis et al. 2012, Hatzigiannakis et al. 2016, Papastergios et al. 2017, Floros et al. 2018).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

HEU-type structure projected // [001] (c-axis)Framework: Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>,<br/>Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, REE<sup>3+</sup>(?)Al site Na<sup>+</sup> Cs<sup>+</sup>,<br/>Rb<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>A site: Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Ol<sup>2+</sup><br/>(in ion-exchanged<br/>crystals)A site: Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and<br/>Cd<sup>2+</sup> / Cu<sup>2+</sup> in ion-<br/>exchanged crystalsB site: Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>,<br/>Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>A-channel: 3.3 X 4.6 Å<br/>B-channel: 3.0 X 7.6 Å

Εικόνα 2. Δομή τύπου ΗΕU που προβάλλεται // προς άξονα c (Kantiranis et al 2011).

C-channel: 2.6 X 4.7 Å along [102] (a-axis)

Η περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των ζεολιθοφόρων πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές πρέπει να είναι  $\geq$ 80% κ.β. Σε εφαρμογές που αφορούν την κτηνοτροφία, τη βρώση ζεολιθικού πετρώματος με οποιοδήποτε τρόπο ή την επαφή του με τον ανθρώπινο οργανισμό απαγορεύονται οι ζεόλιθοι με ινώδη μορφή και ο ζεολιθικός τόφφος πρέπει να μην περιέχει χαλαζία και πολύμορφα του SiO<sub>2</sub> (χριστοβαλίτη και τριδυμίτη). Οι προδιαγραφές όσο αναφορά την ορυκτολογική και χημική σύσταση καθώς και την μορφολογία για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών πετρωμάτων, είναι

καθοριστικές και αυστηρές. Περιλαμβάνουν την απουσία ορυκτών ινώδης μορφής και χαλαζία, όπως επίσης πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε ποζολανικά ορυκτά, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια/ραδιενέργεια (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015α,β, 2017, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis 2016, Filippidis et al. 2016a). Ζεόλιθοι που χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ποιότητα χρησιμοποιούνται συνήθως σε δομικά υλικά. (Colella et al. 2001, Φιλιππίδης 2015γ, 2017).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι κύριες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους φυσικούς ζεόλιθους είναι η έντονη ενυδάτωση-αφυδάτωση, η σταθερότητα της κρυσταλλικής τους δομής, η ικανότητα ρύθμισης του pH, η μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η ομοιομορφία των καναλιών τους και η ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών). Μέσω των διεργασιών της απορρόφησης, της προσρόφησης και της επιφανειακής επικάθισης επιτυγχάνεται η δέσμευση ιόντων και μορίων από φυσικά υλικά (Εικ. 3). Στα ορυκτά που χαρακτηρίζονται ως μικροπορώδη η ιοντοανταλλαγή πραγματοποιείται κυρίως με τη διεργασία της απορρόφησης. Οι ζεόλιθοι αποτελούν ορυκτά με μικρό/νάνο-πόρους έχουν στη δομή τους όξινες και βασικές ενεργείς θέσεις (κατά Broensted και Lewis) με αποτέλεσμα να αντιδρούν σε υδάτινα συστήματα με οποιαδήποτε θετικά ή αρνητικά φορτισμένα χημικά συστατικά αλλά και με μόρια σε αέρια κατάσταση. Οι ιοντοανταλλακτικές διεργασίες οφείλονται σε φυσικοχημικά φαινόμενα ρόφησης και καθήλωσης ιόντων και μορίων στους κενούς χώρους στο εσωτερικό των κρυστάλλων των ζεόλιθων (μικρό/νάνο-πόροι), αλλά και στους μέσο- και μάκρο- πόρους του ζεολιθικού πετρώματος (Tsitsishvili et al. 1992, Misailides et al. 1993, 1994, 1995a,b, 2018, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Collela & Mumpton 2000, Kallo 2001, Filippidis 2010a,b, Mitchell et al. 2012).

Η προσρόφηση όπως και η επιφανειακή επικάθιση αφορούν διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Η προσρόφηση διακρίνεται σε ειδική και μη ειδική. Ειδική προσρόφηση γίνεται όταν σχηματίζονται ισχυροί χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα προσροφούμενα είδη με ομάδες, όπως άτομα οξυγόνου, της επιφάνειας του κρυστάλλου, ενώ η μη ειδική προσρόφηση γίνεται όταν τα προσροφούμενα είδη συνδέονται με την επιφάνεια με δυνάμεις Coulomb ή δεσμούς υδρογόνου. Η επιφανειακή επικάθιση γίνεται όταν ευδιάκριτες στερεές φάσεις όπως οξείδια ή υδροξείδια αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού και συγκρατούνται εκεί με χαλαρούς ή ισχυρούς χημικούς δεσμούς (Sposito 1984, Hochella & White 1990, Stumm 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Γκοντελίτσας 1995, Φιλιππίδης





Εικόνα 3. Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Γκοντελίτσας 1995).

#### Ι. Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Οι περιβαλλοντικές εφαρμογές του ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU είναι πολυάριθμες και πολύ σημαντικές. Έχοντας την ικανότητα να δεσμεύουν από 20 έως και 100% των ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών ενώσεων, βαρέων και τοξικών μέταλλων (Carr 1994, Misaelides et al. 1995a,b, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2007α,β, Filippidis & Kassoli Fournaraki 2000, Φιλιππίδης 2005, 2015α, 2017) καθώς και αποτελώντας ιδανικό μοριακό φίλτρο προσρόφησης αερίων όπως NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> κ.ά. (Mumpton 1977,

Sand & Mumpton 1978, Colella & Mumpton 2000, Filippidis 2010a, 2016) συμβάλλουν στην εξυγίανση και προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος τύπου-HEU,ρυθμίζει το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, οξυγονώνει το σύστημα και συμβάλει στην αποσκλήρυνση του νερού. Για την αύξηση του όξινου pH των υδάτων προς το ουδέτερο, γίνεται δέσμευση των πρωτονίων (H<sup>+</sup>) στις επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις (κατά Lewis) του ζεόλιθου, καθώς και μέσω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής, ενώ για τη μείωση του βασικού pH προς το ουδέτερο, γίνεται μετακίνηση πρωτονίων (OH<sup>-</sup>) από τις επιφανειακές όξινες ενεργές θέσεις (κατά Brønsted) καθώς και από τα μόρια του νερού γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα του ζεόλιθου (Misaelides et al. 1995a,b, Filippidis et al. 1996, 2015a,b, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, Φιλιππίδης 2005, 2009, 2010, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2010a,b, 2016).

Ακόμη, οι υψηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οξυγονούχων ρευμάτων, για την καταπολέμηση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, δημιουργώντας καλύτερες συνθήκες διαβίωσης των οργανισμών και των φυτών. Τέλος, έχει την ιδιότητα να απομακρύνει κυανοβακτήρια από κλειστά υδάτινα συστήματα, όπως λίμνες, μέσω της προσρόφησης και της επιφανειακής επικάθισης των κυανοβακτηρίων στους μέσο- και μακρο- πόρους του ζεολιθικού τόφφου (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Misaelides et al. 1994, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2006, 2011, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Bish & Ming 2001, Kallo 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Harben 2002, Φιλιππίδης 2005, 2007, 2015α, 2017, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2010).

Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων. Η ανάμειξη υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου με λυματολάσπη και βιομηχανική λάσπη, παράγει τη ζεο-λυματολάσπη και τη ζεο-λάσπη. Η ζεο-λυματολάσπη είναι άοσμο και συνεκτικό υλικό, κατάλληλο για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες, ενώ η ζεο-λάσπη είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση. Η ζεο-λυματολάσπη και η ζεο-λάσπη, είναι δυο υλικά φιλικά προς το περιβάλλον, διότι μειώνουν / εμποδίζουν την έκπλυση των επικίνδυνων, επιβλαβών χημικών στοιχείων και ενώσεων, όταν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής για την μετακίνηση τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας με αυτό τον τρόπο την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Φιλιππίδης 2007, 2009, 2010, 2012, 2015α, 2016, 2017, Φιλιππίδης κ.α. 2007α,β, 2008α,β, Filippidis et al. 2011, 2012, 2013, 2015a, 2016b, Filippidis 2013, 2016).

Τέλος, συμβάλλει στην καλύτερη ποιότητα του πόσιμου νερού, στον εμπλουτισμό οξυγόνου και καταπολέμηση της δυσοσμίας στον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων, και επιπλέον στον καθαρισμό ραδιενεργών υγρών αποβλήτων καθώς έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει ραδιενεργά νουκλίδια όπως Cs, Sr, Th και U (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Misaelides et al. 1993, 1994, 1995a,b, Collela & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Bish & Ming 2001, Harben 2002, Φιλιππίδης 2015α, 2017).

#### ΙΙ. Γεωργικές εφαρμογές

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-ΗΕU χρησιμοποιείται σε γεωργικές εφαρμογές με στόχο την βελτίωση των θρεπτικών και φυσικοχημικών ικανοτήτων των εδαφών. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δέσμευση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους και διατηρώντας τα κοντά στο ριζικό σύστημα των φυτών. Επιπλέον, ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH όξινων και αλκαλικών εδαφών και αποτρέπει την έκπλυση επιβλαβών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον καθώς και την μετακίνηση ιχνοστοιχείων από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας με αυτό τον τρόπο τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Φιλιππίδης 2007, 2010, 2015α, 2017, Φιλιππίδης κ.α. 2007β). Επίσης, εφαρμόζεται στα υποστρώματα της ανθοκομικής και των θερμοκηπίων και σε λιπάσματα ώς συστατικό. Τέλος, η ζεο-λυματολάσπη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώς εδαφοβελτιωτικό, διότι μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της παραγωγής και της ποιότητας των γεωργικών προϊόντων (Φιλιππίδης 2007, 2010, 2012, 2015α, 2017, Filippidis 2010a, 2016, Φιλιππίδης κ.α. 2007β, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2012).

#### **ΙΙΙ. Κτηνοτροφικές εφαρμογές**

Ο Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ 651/2013 ορίζει ως κατάλληλο για χρήση σε ζωοτροφές για όλα τα ζωικά είδη ως πρόσθετη ύλη μόνο τον κλινοπτιλόλιθο ιζηματογενούς προέλευσης (κλινοπτιλολιθοφόρος ζεολιθικός τόφφος) με ορυκτολογική σύσταση ≥80% κ.β. κλινοπτιλόλιθο, ≤20% κ.β. αργιλικά ορυκτά, χωρίς ίνες και χαλαζία. Ο κλινοπτιλόλιθος ιζηματογενούς προέλευσης, ανήκει στην κατηγορία πρόσθετων υλών «τεχνολογικές πρόσθετες ύλες» λειτουργική ομάδα «συνδετικά και στη μέσα» και «αντισυσσωματοποιητικοί παράγοντες», μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη ύλη στη διατροφή των ζώων, μόνο όταν ακολουθεί τους όρους που καθορίζονται σύμφωνα με τον Εκτελεστικό Κανονισμό ΕΕ αριθ. 651/2013, ο οποίος είναι δεσμευτικός ως προς όλα τα μέρη του και είναι σε ισχύ άμεσα σε κάθε κράτος μέλος. Ο Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ 651/2013 επίσης αναφέρει «Για ασφάλεια: συνιστάται να χρησιμοποιούνται μέσα προστασίας των ματιών και της αναπνοής και γάντια ασφάλειας κατά τον χειρισμό» και επιπλέον ορίζεται η μέθοδος της φασματοσκοπία διάθλασης ακτίνων X (XRD) για τον προσδιορισμό του κλινοπτιλόλιθου. Τονίζεται ότι οι ινώδεις ζεόλιθοι όπως ο εριονίτης, ο μορντενίτης και σε μικρότερο βαθμό ο ρογγιανίτης, ο μαζίτης και ο χαλαζίας σε ανθρώπους και ζώα, εισπνεόμενα ή με κατάποση είναι τοξικά, καρκινογόνα και ιδιαίτερα παθογόνα (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Filippidis 2016, Φιλιππίδης 2015α, 2017, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

#### ΙΥ. Βιομηχανικές εφαρμογές

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σημαντική εφαρμογή αποτελεί ο σχηματισμό της άοσμης και συνεκτικής ζεο-λάσπης και ζεο-λυματολάσπης με την ανάμιξη ζεολιθικού υλικού με βιομηχανικά απόβλητα. Η ζεολάσπη βοηθάει στην καθήλωση επικίνδυνων στοιχείων αποτρέποντας έτσι την έκπλυση ή διαρροή τους, καθιστώντας την κατάλληλη για ασφαλή απόθεση (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Collela & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Harben 2002, Φιλιππίδης 2007, 2010, 2015α, 2017, Φιλιππίδης κ.ά. 2007α, 2008α,β, Filippidis 2010a,b, 2016, Filippidis et al. 2008, 2012, 2013, 2015a,b).

Ο ζεολιθικός τόφφος λόγω των ροφητικών ικανοτήτων που παρουσιάζει, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση από υδατικά διαλύματα και το νερό ιχνοστοιχείων, κυανοβακτυρίων και ραδιονουκλιδίων. Ανάλογα με την αρχική τους συγκέντρωση η αφαίρεση συγκεκριμένων μετάλλων (Cd, Hg, Ag) έχει επιτευχθεί σε ποσοστό 37-87% και ραδιονουκλιδίων (Th, U, Cs) σε ποσοστό 37-70% (Misaelides et al. 1994, 1995a,b, Filippidis 2010a, 2016, Φιλιππίδης 2015α, 2017).

Επίσης, μια ακόμα σημαντική εφαρμογή είναι η χρήση των ζεολιθικών τόφφων σε συνδυασμό με κροκιδωτικούς παράγοντες, για την κατεργασία υγρών αποβλήτων προερχόμενων από τα αστικά κέντρα, τα βυρσοδεψεία, τα υφαντουργεία/βαφεία, και γενικά από βιομηχανικές περιοχές (Φιλιππίδης 2007, 2009, 2010, 2015α, 2017, Φιλιππίδης κ.ά. 2007α, 2008α,β, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008, 2011, 2012, 2013, 2015a,b, 2016b, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Papastergios et al. 2017).



## 2.1 Δειγματοληψία

Για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε ζεολιθικός τόφφος από συγκεκριμένα στρώματα του Βόρειου τμήματος του ρέματος Ντρίστα των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Ο ζεολιθικός τόφφος κονιοποιήθηκε σε μορφή σκόνης για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής του σύστασης καθώς και της δεσμευτικής του ικανότητας. Παράλληλα, ο κονιοποιημένος ζεολιθικός τόφφος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή διαφόρων παρτίδων μικροσφαιριδίων στις οποίες έγινε προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης για να διαπιστωθεί εάν επηρεάστηκαν τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά του ζεολιθικού τόφφου και των ορυκτών του από τις διεργασίες προετοιμασίας και παρασκευής των μικροσφαιριδίων, καθώς και μία σειρά φυσικοχημικών μετρήσεων από τις οποίες αξιολογήθηκε η ποιότητα των παραγόμενων μικροσφαιριδίων.

## 2.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Αντιπροσωπευτική ποσότητα του αρχικού υλικού, αλλά και από κάθε παρτίδα μικροσφαιριδίων κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί με το χέρι μέχρι να ομογενοποιηθεί. Προτιμήθηκε η κονιοποίηση να πραγματοποιηθεί με το χέρι και όχι με τους μηχανικούς κονιοποιητές, για την αποφυγή φαινομένων καταστροφής ή και διαστροφής πλέγματος ορυκτών κατά την κονιοποίηση και δημιουργία άμορφων φάσεων (Κωστάκης 1994, Καντηράνης κ.α. 2004).

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη Cu<sub>Ka</sub> ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Πριν ξεκινήσει η ακτινογράφηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με τη χρήση ειδικού πρότυπου καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των παρασκευασμάτων με τυχαίο προσανατολισμό, οι δειγματολήπτες καθώς και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκαν οι απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν

απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν. Με τη χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των ορυκτών έγιναν διορθώσεις των ποσοστών των ορυκτών που βρέθηκαν.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από την αξιολόγηση της μορφής ενός περιθλασιογράμματος μπορούμε να διαπιστώσουμε την παρουσία άμορφου υλικού ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις μεταξύ 10-50° 2θ (Guinier 1963), συνήθως όμως ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ 10-18° 2θ (Kantiranis et al. 1999, Καντηράνης κ.ά. 2004). Η ποσοτική εκτίμηση του συνολικού ποσοστού του άμορφου υλικού που περιέχουν τα εξεταζόμενα δείγματα επιτεύχθηκε με τη σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης, που αντιπροσώπευσε το άμορφο υλικό σε κάθε δείγμα, με την ανάλογη περιοχή πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών φυσικού άμορφου υλικού (Καντηράνης κ.ά. 2004). Η ακρίβεια της συγκεκριμένης μεθόδου διαπιστώθηκε ότι είναι ±2% κ.β. (Καντηράνης κ.ά. 2004, Δρακούλης κ.ά. 2005).

Η διάκριση των αργιλικών ορυκτών και ο προσδιορισμός των μεταξύ τους αναλογιών στο αρχικό δείγμα ζεολιθικού τόφφου έγινε με τη χρήση μιας σειράς ειδικών παρασκευασμάτων που προετοιμάζονται για το σκοπό αυτό. Αναλυτικά, έγιναν διαδοχικά οι παρακάτω κατεργασίες:

- Α. Προετοιμάστηκε από υδατικό αιώρημα του ζεολιθικού τόφφου παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα. Τα παρασκευάσματα αυτά βοηθούν στην ενίσχυση των βασικών ανακλάσεων (κυρίως των 001) των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Επειδή σ' αυτά τα παρασκευάσματα οι ρυθμοί καθίζησης των αργιλικών ορυκτών δεν διαφέρουν σημαντικά, οι σχετικές αναλογίες των ανακλάσεών τους δεν επηρεάζονται ουσιαστικά κατά τη διάρκεια αυτής της μεθόδου προετοιμασίας. Τα δείγματα αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν σαρώνονται με τη μέθοδο XRD.
- Β. Παρασκευάσματα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη. Αφού σαρωθούν τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα τοποθετούνται σε θάλαμο με ατμούς αιθυλενογλυκόλης για τουλάχιστον 24 ώρες. Ορισμένα αργιλικά ορυκτά (π.χ. σμεκτίτες) προσροφούν στο πλέγμα τους μόρια αυτού του διπολικού υγρού, αυξάνοντας τις ενδοστοιβαδικές τους αποστάσεις, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ανακλάσεών τους στο περιθλασιόγραμμα προς μικρότερες γωνίες 2θ. Τα διπολικά μόρια προτιμούνται στη μελέτη των αργιλικών ορυκτών, γιατί συντελούν στην αύξηση των εντάσεων της πρώτης, δεύτερης, τρίτης κ.λπ. ανάκλασής τους και στην ανάπτυξη, σε θερμοκρασία δωματίου, σχετικά σταθερών συμπλεγμάτων δύο στρωμάτων μεταξύ όλων των ποικιλιών των διοκταεδρικών σμεκτιτών. Τα γλυκοποιημένα παρασκευάσματα σαρώνονται αμέσως μόλις απομακρυνθούν από το θάλαμο, διότι οι ατμοί της αιθυλενογλυκόλης είναι ιδιαίτερα

πτητικοί και τα αργιλικά ορυκτά σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.

Γ. Παρασκευάσματα πυρωμένα στους 550 °C. Τα γλυκοποιημένα παρασκευάσματα μετά την ολοκλήρωσης της σάρωσής τους τοποθετούνται σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C. Στη θερμοκρασία αυτή παραμένουν για 2,5 ώρες. Κατόπιν απομακρύνονται από το φούρνο και ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου. Η κατεργασία αυτή πραγματοποιείται όταν χρειάζεται να γίνει διάκριση του χλωρίτη από τα υπόλοιπα αργιλικά ορυκτά. Η ανάκλαση πρώτης τάξης του χλωρίτη αυξάνει σε ένταση και μετατοπίζεται ελαφρά από τα 14,3 στα 13,9 Å, ενώ όλων των άλλων αργιλικών ορυκτών από τα 12,5-15,5 στα 10 Å, περίπου.

Για όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι εγκαταστάσεις, τα εργαστήρια και ο εξοπλισμός του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Εικ. 4).



Εικόνα 4. Περιθλασίμετρο (XRD) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

## 2.3. Χημική Ανάλυση

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από τον αρχικό ζεολιθικό τόφφο κονιοποιήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα 10 g σε μορφή υπερλεπτόκοκκης σκόνης για τις χημικές αναλύσεις. Το δείγμα στάλθηκε στον

Καναδά στα εργαστήρια της εταιρίας Activation Laboratories Ltd. για να πραγματοποιηθούν οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η ανάλυση για τον προσδιορισμό του ποσοστού συμμετοχής των κύριων στοιχείων (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και απώλεια πύρωσης) στο δείγμα έγινε με τη μέθοδο ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) σε υαλοποιημένα δισκία μετά από σύντηξη με μεταβορικό λίθιο (LiBO<sub>2</sub>) και τετραβορικό λίθιο (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Το όριο ανίχνευσης για όλα τα κύρια στοιχεία εκτός του TiO<sub>2</sub> ήταν 0,01%, ενώ για το TiO<sub>2</sub> 0,005%. Επίσης, τα ιχνοστοιχεία Be, Sr, V, Y, Zr μετρήθηκαν με τη μέθοδο ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) στα υαλοποιημένα δισκία με όριο ανίχνευσης 1, 2, 5, 1 και 4 ppm, αντίστοιχα.

Τα ιχνοστοιχεία Au, Br, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, W και Yb μετρήθηκαν με τη μέθοδο INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Τα όρια ανιχνευσιμότητας δίνονται στον πίνακα 1. Τα ιχνοστοιχεία Ag, As και Ba μετρήθηκαν με τη συνδυαστική μέθοδο INAA/ολική διαλυτοποίηση και μέτρηση με ICP με όρια ανιχνευσιμότητας 0,5, 2 και 3 ppm, αντίστοιχα.

Στοιχείο	Όριο ανιχνευσιμότητας	Στοιχείο	Όριο ανιχνευσιμότητας
Au	5 ppb	Rb	20
Br	1	Sb	0,2
Со	1	Sc	0,1
Cr	1	Se	3
Cs	0,5	Sm	0,1
Eu	0,1	Та	1
Hf	0,5	Tb	0,5
Hg	1	Th	0,5
Ir	2 ppb	U	0,5
La	0,5	W	3
Lu	0,05	Yb	0,1
Nd	5		

Πίνακας 1. Όρια ανιχνευσιμότητας (ppm, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά) των μετρημένων ιχνοστοιχείων.

Τέλος, το S και τα ιχνοστοιχεία Bi, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb και Zn μετρήθηκαν με ICP μετά από ολική διαλυτοποίηση σε ένα διάλυμα HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl και HF στους 200 °C μέχρι πλήρους εξάτμισης και στη συνέχεια αραίωση σε βασιλικό νερό. Τα όρια ανιχνευσιμότητας ήταν 2, 0,5, 1, 5, 1, 5 και 2 ppm, αντίστοιχα.

### 2.4 Δεσμευτική ικανότητα- Κορεσμός με οξικό αμμώνιο (AMAS)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε από τους Bain & Smith (1987) για την μέτρηση καταρχήν της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κρυσταλλικών υλικών. Η δεσμευτική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ρόφησης χημικών ειδών από τα υδατικά τους διαλύματα και αποδίδεται στις χημικές διεργασίες της απορρόφησης, η οποία πραγματοποιείται κυρίως με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, της προσρόφησης και της επιφανειακής επικάθισης. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάθιση έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κόκκων των υλικών.

Αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα 1Ν οξικού αμμωνίου (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) και το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 7,0. Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας <63 μm δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15ml. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 ml διαλύματος CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 1500 στροφές / λεπτό για 4 λεπτά, αποχύνουμε το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα και προσθέτουμε 10 ml φρέσκου διαλύματος CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός (Kantiranis et al. 2004). Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα  $CH_3COONH_4$ , ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας ιόντων  $NH_4^+$ . Συγκεκριμένα, προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές / λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά 6 φορές. Μετά την 6η πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστηρίου Nessler (αλκαλικό διάλυμα  $K_2[HgI_4]$ ) και πυκνό διάλυμα NaOH, εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει στο στερεό υλικό περίσσεια ιόντων  $NH_4^+$ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εφοδιασμένο με πώμα και προσθέτουμε 50 ml H<sub>2</sub>O ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το

υλικό να έρθει σε αιώρηση και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβάνοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5ml 10M NaOH και το pH του διαλύματος ανέρχεται σε τιμές >11. Σε αυτή την περιοχή pH το δεσμευμένο στο δείγμα αμμώνιο μετατρέπεται σε αέρια αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2C$$

Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης δημιουργείται δυναμικό στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου το οποίο καταγράφεται από το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του οργάνου και καταγράφουμε τις τιμές. Η ακρίβεια του ηλεκτροδίου ελέγχεται κάθε δύο ώρες με τη χρήση πρότυπου διαλύματος NH<sub>4</sub> Cl συγκέντρωσης 1, 0,1 και 0,01 M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος (UA) δίνεται από τον τύπο:

$$UA = \frac{MxV}{W} \times 100, (meg/100g)$$

όπου Μ η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος (σε L) του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται και W το αρχικό βάρος (σε g) του δείγματος. Για το καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος μεταξύ της μικρότερης και μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο σταθμισμένος μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου υλικού και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση βρέθηκε 5 meq/100g (Δρακούλης κ.ά. 2005).

#### 2.5 Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Για την παρασκευή σφαιριδίων είναι απαραίτητο να συμπεριλαμβάνεται και ένα τουλάχιστον συστατικό το οποίο συμβάλει στην επίτευξη συγκεκριμένων ρεολογικών χαρακτηριστικών της υγρής μάζας που προκύπτει από το στάδιο της υγρής κοκκοποίησης (πρώτο στάδιο).

Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη έχει διπλή λειτουργία (Fielden et al. 1992a,b), δηλαδή να αλλάζει τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των άλλων συστατικών του μείγματος έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ένα επίπεδο πλαστικότητας που να διευκολύνει την εξώθηση και την αλλαγή του σχήματος της υγρής μάζας κατά τη σφαιροποίηση και συγκρατεί μέσα στη δομή της μεγάλη ποσότητα υγρασίας με προσρόφηση ώστε να ελέγχεται η κίνηση του νερού μέσα στην πλαστική μάζα και να εμποδίζεται ο διαχωρισμός φάσεων κατά την εξώθηση και τη
σφαιροποίηση. Με διαφορική θερμική ανάλυση βρέθηκε ότι η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη προσροφά 15,4 ml νερού ανά 100 g στερεού (Fielden et al. 1988). Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με το νερό οφείλονται στη δομή της.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η βασική δομική μονάδα της κυτταρίνης είναι τα μόρια κελοβιόζης, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με γλυκοσιδικούς δεσμούς. Τα μόρια κελοβιόζης (Α) σχηματίζουν μεγαλύτερα δομικά κύτταρα (Β), από τα οποία προκύπτουν οι κρυσταλλίτες (Γ). Οι κρυσταλλίτες, με κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές συνδέονται με μικροϊνίδια (Δ) που τελικά δίνουν τα ινίδια (Ε) της κυτταρίνης (Μπαλαξή 2009, Γκόγκου 2013).



Εικόνα 5. Δομή της κυτταρίνης (Μπαλάξη 2009).

# 2.6 Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης

Η σφαιροποίηση είναι μια διαδικασία η οποία επινοήθηκε το 1964 από τον Nakahara. Η μέθοδος εξώθησης/σφαιροποίησης περιλαμβάνει 5 διαδοχικά στάδια: (α) ξηρή ανάμιξη, (β) υγρή κοκκοποίηση, (γ) εξώθηση, (δ) σφαιροποίηση, (ε) ξήρανση των μικροσφαιρών.

Ο όρος "σφαιρίδια" (pellets) αναφέρεται σε κόκκους καθορισμένου σχήματος (σφαιρικού ή ημισφαιρικού) που παρασκευάζονται με συγκεκριμένο τρόπο από διαφορετικά αρχικά υλικά. Οι κόκκοι αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως ζωοτροφές, λιπάσματα, φίλτρα ή φορείς φαρμάκων και επομένως είναι δυνατό να διαφέρουν στη σύνθεση, στο μέγεθος και στο σχήμα για τις διαφορετικές βιομηχανικές εφαρμογές.

Η διαδικασία που μετατρέπει το μίγμα του λεπτοκονιοποιημένου υλικού και των

εκδόχων σε μικρές κυλινδρικές μονάδες ονομάζεται "εξώθηση" και στη συνέχεια, η διαδικασία με την οποία επιτυγχάνεται το σφαιρικό ή ημισφαιρικό σχήμα ονομάζεται "σφαιροποίηση". Τα παραγόμενα σφαιρίδια ποικίλουν σε μέγεθος από 0,5 έως 1,5mm, αν και το μέγεθός τους εξαρτάται κυρίως από την τεχνολογία παρασκευής που ακολουθείται. Ανάμεσα στα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των σφαιριδίων έναντι των κόκκων που παράγονται με συμβατικές μεθόδους είναι η βελτιωμένη ικανότητα ροής, καθώς και η στενή και ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους.

Η εξώθηση-σφαιροποίηση είναι μια διαδικασία πολλαπλών βημάτων ικανή για την παραγωγή ομοιόμορφων σφαιρικών τεμαχιδίων. Παρόλο που η μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική, είναι ταυτόχρονα πολύπλοκη και χρονοβόρα. Ο σχηματισμός των σφαιριδίων βασίζεται στις δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται ανάμεσα στα τεμαχίδια και τα τοιχώματα της συσκευής και μεταξύ των τεμαχιδίων.

Οι παράγοντες σφαιροποίησης που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των τελικών σφαιριδίων είναι κυρίως το φορτίο του υλικού, η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου σφαιροποίησης και ο χρόνος παραμονής του υλικού στο σφαιροποιητή.

#### Περιγραφή των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας

Ανάμιξη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

#### <u>Ξηρή ανάμιξη και υγρή κοκκοποίηση</u>

Τα ξηρά συστατικά (ζεολιθικός τόφφος και μικροκρυσταλλική κυτταρίνη) ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στο δοχείο της συσκευής ανάμιξης (Εικ. 6) που περιλάμβανε αναδευτήρα με άξονα συνδεδεμένο με τον κινητήρα στο πάνω άκρο και τρία πτερύγια στο κάτω άκρο.



Εικόνα 6. Συσκευή ανάμιξης IKA-WERN RE162 Janke & Kunkel που χρησιμοποιήθηκε.

Η ταχύτητα του αναμικτήρα ρυθμίστηκε στις 150 rpm και ακολούθησε ξηρή ανάμιξη για 5 min. Στη συνέχεια και χωρίς να μεταφερθεί το ξηρό υλικό πραγματοποιήθηκε η παρασκευή υδαρής πάστας με σταδιακή και συνεχή προσθήκη απιονισμένου νερού.

#### • Εξώθηση

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά το στάδιο της εξώθησης μετασχηματίζεται η πάστα που σχηματίστηκε από την ανάμιξη, σε κυλινδρικά σωματίδια, τα οποία χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη διάμετρο. Αυτό επιτυγχάνεται καθώς η εύπλαστη μάζα πιέζεται μέσα από οπές διάτρητου δίσκου. Τα κυλινδρικά σωματίδια που προκύπτουν πρέπει να έχουν αρκετή πλαστικότητα ώστε να μετασχηματίζονται σε μικροσφαίρες κατά το επόμενο στάδιο της σφαιροποίησης, αλλά όχι τόση ώστε να προσκολλώνται μεταξύ τους τόσο κατά την επαφή τους αμέσως μετά την έξοδο από τις οπές του δίσκου, όσο και κατά τη συλλογή και σφαιροποίηση (Erkoboni 1997).

Από μελέτες της δύναμης που απαιτείται για το πέρασμα της πάστας από την επιφάνεια του πλαισίου του εξωθητή βρέθηκε ότι τα διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης παρουσιάζουν τρεις φάσεις (Harrison et al. 1987): Την πρώτη φάση συμπίεσης πριν την εξώθηση της μάζας, τη δεύτερη φάση σταθερής ροής και την τρίτη φάση εξαναγκασμένης ροής. Για την παραγωγή προϊόντος εξώθησης με λεία επιφάνεια που θα δώσει ομοιόμορφου μεγέθους μικροσφαίρες υψηλής σφαιρικότητας, είναι απαραίτητο η φάση της συμπίεσης να περιορίζεται στο ελάχιστο και να κυριαρχεί η κατάσταση σταθερής ροής (Harrison et al. 1984).

Μελέτες βασισμένες σε πειραματικό σχεδιασμό για την εξέταση των παραγόντων της εξώθησης που επηρεάζουν τις ιδιότητες των τελικών σφαιριδίων, έδειξαν ότι οι παράγοντες των σταδίων της υγρής κοκκοποίησης και της σφαιροποίησης είναι περισσότερο σημαντικοί από τους παράγοντες της εξώθησης ( Erkoboni 1997).

Για την εξώθηση της πάστας χρησιμοποιήθηκε εξωθητής ακτινωτού τύπου (Model 20, Caleva, UK), εφοδιασμένος με διάτρητο κυλινδρικό πλαίσιο ανοίγματος οπών 0,5 και 1 mm και περιστρεφόμενους μεταλλικούς τροχούς συμπίεσης (Εικ. 7). Μέσω χοάνης τροφοδοσίας μεταφερόταν στη συσκευή η προς εξώθηση μάζα αμέσως μετά την υγρή κοκκοποίηση και εξωθούνταν με σταθερό ρυθμό περιστροφής των τροχών συμπίεσης.



Εικόνα 7. Εξωθητής ακτινωτού τύπου Model 20 (Caleva, UK) που χρησιμοποιήθηκε.

#### • Σφαιροποίηση

Στο στάδιο της σφαιροποίησης (Εικ. 8), αρχικά τα κυλινδρικά σωματίδια που προκύπτουν λόγω εξώθησης της υγρής μάζας σπάνε σε μικρότερα, ομοιόμορφου μήκους. Ακολούθως, τα σωματίδια σταδιακά αποκτούν σφαιρικό σχήμα μετασχηματιζόμενα σε μικροσφαίρες (pellets).



Εικόνα. 8. Στάδια σχηματισμού μικροσφαιρών κατά την σφαιροποίηση. (http://www.glatt.com/cm/en/process- technologies/pelletizing/extrusion-spheronization.html)

Το φορτίο, η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου της συσκευής σφαιροποίησης και η χρονική διάρκεια περιστροφής επηρεάζουν τις μικροσωματιδιακές ιδιότητες των σφαιριδίων, όπως το σχήμα και το μέγεθος (Hellén et al., 1993, Wan et al. 1993). Ως εκ τούτου οι τρεις αυτοί παράγοντες διατηρούνταν σταθεροί. Συγκεκριμένα, οι παρτίδες κυλινδρικών σωματιδίων μεταφέρονταν σε σφαιροποιητή (Spheronizer Model 120, Caleva, UK), ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με περιστρεφόμενο δίσκο που έφερε σταυρωτού τύπου χαραγμένες αύλακες, βάθους 2 mm (Εικ. 9). Ο δίσκος περιστρεφόταν με ταχύτητα 4500 rpm και η διάρκεια της σφαιροποίησης ήταν ακριβώς 8 λεπτά.



Εικόνα 9. Σφαιροποιητής Spheronizer Model 120 (Caleva, UK) και δίσκοι σφαιροποίησης.

#### Ξήρανση

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η ξήρανση είναι το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας παρασκευής σφαιριδίων. Η μέθοδος ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ξήρανση σε πυραντήριο δίσκων. Οι μικροσφαίρες που δημιουργήθηκαν τοποθετήθηκαν σε δίσκους και ακολούθησε ξήρανση στο πυραντήριο στους 40 °C για 24 h.

## 2.7 Μορφολογικός χαρακτηρισμός σφαιριδίων

Για την λεπτομερέστερη εκτίμηση του σχήματος των μικροσφαιρών, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της μικροσκοπίας (στερεοσκόπιο) σε συνδυασμό με κατάλληλο λογισμικό για ανάλυση εικόνας. Η διάταξη αποτελείται από στερεοσκόπιο (Olympus SZX9, DF Plapo, Japan) στο οποίο είναι προσαρμοσμένη κάμερα λήψης εικόνας (Leica DFC295, Leica Microsystems, Germany) συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο υπολογιστής έχει εγκατεστημένο το πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας (Leica Application Suit, Leica Microsystems Ltd, Switzerland) το οποίο επιπλέον έχει τη δυνατότητα υπολογισμού των διαστάσεων των σφαιριδίων. Για κάθε μέτρηση εξετάζονταν 3 οπτικά πεδία με συνολικά περίπου 100 σφαιρίδια σε μεγέθυνση περίπου 40Χ. Από την ανάλυση εικόνας υπολογίζονται οι παράμετροι σχήματος οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της σφαιρικότητας των μικροσφαιρών.

Η μέθοδος εξώθησης/σφαιροποίησης στοχεύει, όπως προσδιορίζεται από την ονομασία της, στην παραγωγή σφαιριδίων μεγάλης σφαιρικότητας. Για την βιομηχανική εφαρμογή, η μέθοδος περιγραφής του γεωμετρικού σχήματος και της υφής της επιφάνειας των τεμαχιδίων πρέπει να είναι αρκετά ευαίσθητη ώστε να μπορεί να προσδιορίσει ποσοτικά τις αλλαγές σε κάθε χαρακτηριστικό κατά τη διαδικασία παρασκευής. Η πιο κοινή παράμετρος που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό είναι η ισοδιαστατικότητα, δηλαδή ο λόγος μήκος προς πλάτος κάθε τεμαχιδίου (aspect ratio). Ωστόσο, επειδή ένας κύκλος, ένα τετράγωνο, ή κάποιο άλλο τυχαίο πολυγωνικό συμμετρικό σχήμα θα μπορούσε να εμφανίζει τιμή ισοδιαστατικότητας ίση με 1, είναι απαραίτητο να προσδιορίζονται και επιπλέον χαρακτηριστικά του σχήματος.

Έτσι, για τον χαρακτηρισμό του σχήματος χρησιμοποιήθηκε εκτός από την ισοδιαστατικότητα και η στρογγυλότητα. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τους παραπάνω δείκτες είναι:

 Ισοδιαστατικότητα (Aspect Ratio) = Μήκος/Πλάτος, όπου μήκος θεωρείται η μέγιστη διάσταση και πλάτος η μικρότερη διάσταση του σωματιδίου.

- Στρογγυλότητα (Roundness) =  $\frac{\Pi ερίμετρος στερεού^2}{4 \cdot \pi \cdot εμβαδόν στερεού \cdot 1,064}$ , όπου ο συντελεστής 1,064

διορθώνει την περίμετρο των σωματιδίων λόγω εμφάνισης γωνιών κατά την ψηφιοποίηση της εικόνας.

## 2.8 Ευθρυπτότητα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα σφαιρίδια πρέπει να έχουν σκληρότητα και ευθρυπτότητα τέτοιες, ώστε να μπορούν να αντέχουν και να παραμένουν ακέραιες κατά το χειρισμό, την αποθήκευση και άλλες διαδικασίες στις οποίες μπορεί να υπόκεινται. Τροποποίηση στη σύνθεση ή/και στη διαδικασία παραγωγής τους, όπως επίσης και στα αρχικά υλικά, είναι δυνατόν να επηρεάσουν σημαντικά τη μηχανική αντοχή και την ευθρυπτότητα των τελικών μικροσφαιρών.

Για την μέτρηση της ευθρυπτότητας αρχικά κοσκινίζουμε τα εξεταζόμενα δείγματα, στην συνέχεια τοποθετούμε στο τύμπανο της συσκευής μέτρησης (Εικ. 10) ποσότητα 1g συγκεκριμένου κλάσματος μεγέθους από τα μικροσφαιρίδια που θέλουμε να μελετήσουμε και διπλάσιο βάρος (δηλαδή 2g στην προκειμένη περίπτωση) γυάλινες μπίλιες με διάμετρο 4mm. Η συσκευή περιστρέφεται με ταχύτητα 25 rpm για 10 min. Μετά την περιστροφή κοσκινίζετε ξανά το δείγμα για 5 min.



Εικόνα 10. Συσκευή μέτρησης ευθρυπτότητας σφαιριδίων (Copley Scientific, type FRV 2000, Nottingham, UK).

Η ευθρυπτότητα, FR, υπολογίζεται από την διαφορά βάρους των μικροσφαιριδίων που παραμένει στο κόσκινο (Wf) μετά την περιστροφή, σε σύγκριση με το βάρος του αρχικού δείγματος (Wo) που χρησιμοποιήθηκε, εκφραζόμενη ως ποσοστό επί τοις %:

$$FR = \frac{Wo \cdot Wf}{Wo} \cdot 100$$

## 2.9 Ειδική επιφάνεια - Μέθοδος ΒΕΤ

Με τη μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου μπορεί να μετρηθεί η επιφάνεια στερεών που έχουν κονιοποιηθεί και πορωδών υλικών. Αυτό επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό της ποσότητας ενός αερίου που προσροφάται ως μονοστιβάδα στο δείγμα του στερεού. Η ρόφηση πραγματοποιείται κοντά ή στο σημείο βρασμού του προσροφημένου αερίου. Εφόσον το εμβαδόν της επιφάνειας που καλύπτει το κάθε μόριο του προσροφημένου αερίου είναι γνωστό, μπορεί να υπολογιστεί η επιφάνεια του υλικού από τον αριθμό των μορίων που προσροφήθηκαν, δηλαδή, από την ποσότητα του προσροφημένου αερίου στις συγκεκριμένες συνθήκες της προσρόφησης. (Τριανταφυλλίδης 2005).

#### Η ισόθερμος ΒΕΤ

Η θεωρία BET αναπτύχθηκε από τους Brunauer-Emmet-Teller και περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό τις διάφορες μορφές ισόθερμων προσρόφησης που έχουν παρατηρηθεί. Η θεωρία αυτή αναγνωρίζει την ύπαρξη περισσότερων του ενός ροφημένων στιβάδων κατά τη προσρόφηση αερίων σε πορώδη υλικά. Θεωρώντας ότι η θερμότητα προσρόφησης πάνω σε κάθε στρώμα, εκτός του πρώτου, είναι ίση με τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του προσροφημένου αερίου ΔΗ<sub>1g</sub>, αποδεικνύεται ότι ισχύει η σχέση:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx \cdot (1 - (n+1)x^n + nx^{n+1})}{(1-x)(1 + (c-1)x - cx^{n+1})} , (1)$$

όπου n ο αριθμός μονοριακών στρωμάτων, x = P/Po, V ο όγκος του ροφημένου αερίου στη πίεση P, Vm ο όγκος ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστιβάδας, Po η πίεση κορεσμού η οποία είναι η τάση ατμών του υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος, c σταθερά συναρτήσει της θερμότητας ρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης που ισούται με c =  $\exp(q_1-q_2)/RT$  ( $q_1$  η θερμότητα ρόφησης της πρώτης στιβάδας και  $q_2$  η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου που είναι η θερμότητα ρόφησης και σε όλες τις επόμενες στιβάδες).

Αν θεωρήσουμε ότι n=1 τότε η συνάρτηση (1) λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{1 + cx} = \frac{c(\frac{P}{P_o})}{1 + c(\frac{P}{P_o})}, (2)$$

που είναι ανάλογη της εξίσωσης της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir.

Αν θεωρήσουμε  $n \rightarrow \infty$ , ότι δηλαδή δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των ροφημένων στιβάδων, τότε η συνάρτηση (1) λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} = \frac{cP}{(P_o-P)(1+\frac{(c-1)P}{P_o})}, (3)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις (1) έως (3) αποτελούν τις εξισώσεις BET. Για τη συγκεκριμένη εργασία οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας BET έγιναν με τη συσκευή NOVA 200 (Εικ. 11).

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η παρασκευή των σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου με μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (ξηρή ανάμιξη, υγρή κοκκοποίηση, εξώθηση, σφαιροποίηση, ξήρανση), ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των σφαιριδίων, καθώς και η μέτρηση της ευθρυπτότητας και της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET πραγματοποιηθήκαν στα εργαστήρια του Τμήματος Φαρμακευτικής, Α.Π.Θ.



Εικόνα 11. Συσκευή μέτρησης ειδικής επιφάνειας NOVA 200 e Surface Area and Pore size Analyzer.



κεφαλαίο 3. αποτελεσματά και συζητήση

## 3.1 Ορυκτολογική ανάλυση αρχικού υλικού

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

> ίμα Γεωλογίας Α.Π.Θ

Το αρχικό υλικό αποτελείται από 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-ΗΕU, χαρακτηρίζεται ως Πολύ Υψηλής Ποιότητας Ζεόλιθος (>85% κ.β.) και έχει δεσμευτική ικανότητα 198 meq/100 g με τη μέθοδο AMAS. Στον Πίνακα 2 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του αρχικού υλικού, ενώ στην Εικ. 12 το περιθλασιόγραμμά του.

#### Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) και δεσμευτική ικανότητα (meq/100g) του αρχικού υλικού.

Ζεόλιθος τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης)	89	
Μαρμαρυγίες + Αργιλικά ορυκτά (ιλλίτης, σμεκτίτης, σελαδινίτης)	4	Δεσμευτική
Άστριοι (αλκαλιούχος άστριος + πλαγιόκλαστο)	5	ικανότητα
Χαλαζίας + Χριστοβαλίτης	2	198
Σύνολο	100	



Εικόνα 12. Περιθλασιόγραμμα του αρχικού υλικού.

3.2. Χημική σύσταση του αρχικού υλικού

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

3.2.1. Κύρια Στοιχεία

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων ζεολιθικού τόφφου καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού (ΣΕ) του ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Mason & Moore 1982, Krauskopf & Bird 1995) και την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών (Turekian & Wedepohl 1961). Σύμφωνα με τον Håkanson (1980) διακρίνονται τέσσερεις κατηγορίες με βάση τις τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού:

#### ΣΕ <1 πτωχευμένο δείγμα<mark>,</mark> ΣΕ = 1-3 μέτρια εμπλουτισμένο δείγμα,

<mark>ΣΕ = 3-6 σημαντικά εμπλουτισμένο δείγμα</mark> και <mark>ΣΕ >6 πολύ εμπλουτισμένο δείγμα</mark>

Πίνακας 3. Περιεκτικότητα κύριων	στοιχείων	(% к.β.)	και	συντελεστές	εμπλουτισμού	του	ζεολιθικού
τόφφου (Ζ.Τ.).							

Οξείδιο	Z.T.	<b>Η.Φ.</b> <sup>1</sup>	Ψ. <sup>3</sup>	$\Sigma_{Z1}$	$\Sigma_{72}$
SiO <sub>2</sub>	66,23	60,2	78,73	1,10	0,84
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,7	0,25	0,11	0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,44	15,2	4,72	0,69	2,21
$Fe_2O_{3(T)}$	1,32	6,7	1,4	0,20	0,94
MnO	0,02	0,1	-	0,20	-
MgO	0,87	3,1	1,16	0,28	0,75
CaO	1,75	5,5	5,47	0,32	0,32
Na <sub>2</sub> O	0,71	3	0,44	0,24	1,61
K <sub>2</sub> O	3,00	2,9	1,29	1,03	2,33
$P_2O_5$	0,05	0,24	0,04	0,21	1,25
SO <sub>3</sub>	-	0,6	0,06	-	-
L.O.I.	15,87				
Σύνολο	100,3				

\*ΗΦ<sup>1</sup>:Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού (Mason & Moore 1982, Krauskopf & Bird 1995), ΕΔ<sup>2</sup>:Παγκόσμια Μέση Σύσταση Εδαφών (Kabata-Pendias 2011), Ψ<sup>3</sup>: Μέση Σύσταση Ψαμμιτών (Turekian & Wedepohl, 1961), Σ<sub>21</sub>: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Ζεολιθικός Τόφφος / Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού), Σ<sub>22</sub>: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Ζεολιθικός Τόφφος / Μέση Σύσταση Ψαμμιτών)

Το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού χαρακτηρίζεται πτωχευμένο, όπως επίσης και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών σε όλα τα κύρια στοιχεία.

#### 3.2.2. Ιχνοστοιχεία

Στον Πίνακα 4 δίνονται οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων του ζεολιθικού τόφφου καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους.

τμημα Γεσ	ωλογιας	Z.T.	$H.\overline{\Phi.^1}$	Ψ. <sup>3</sup>	$\Sigma_{Z1}$	$\Sigma_{Z2}$
AuA.II.	🖸 ppb 🍃	< 5	4	-	-	-
Ag	ppm	< 0.5	0,06	0,01	-	-
As	ppm	115	1,8	1	63,89	115
Ba	ppm	779	400	10	1,95	77,9
Be	ppm	2	3	-	0,67	-
Bi	ppm	< 2	0,2	-	-	-
Br	ppm	< 1	2	1	-	-
Cd	ppm	< 0.5	0,1	-	-	-
Со	ppm	<1	10	0,3	-	-
Cr	ppm	5	100	35	0,05	0,14
Cs	ppm	260	3	0,1	86,67	2600
Cu	ppm	4	55	-	0,07	-
Hf	ppm	2,9	3	3,9	0,97	0,74
Hg	ppm	< 1	0,07	0,03	-	-
Ir	ppb	< 5	0,1	-	-	-
Мо	ppm	< 2	1,5	0,2	-	-
Ni	ppm	4	20	2	0,20	2
Pb	ppm	42	15	7	2,8	б
Rb	ppm	290	90	60	3,22	4,83
Sb	ppm	4,8	0,2	0,01	-	-
Sc	ppm	2,6	11	1	0,24	2,6
Se	ppm	< 3	0,05	0,05	-	-
Sr	ppm	750	375	20	2	37,5
Та	ppm	< 1	2	0,01	-	-
Th	ppm	24,8	7,2	1,7	3,44	14,59
U	ppm	7,3	2	0,45	3,65	16,22
V	ppm	7	135	20	0,05	0,35
W	ppm	< 3	1,5	1,5	-	-
Y	ppm	19	33	40	0,58	0,48
Zn	ppm	28	70	16	0,4	1,75
Zr	ppm	76	165	220	0,46	0,35
La	ppm	26,7	30	30	0,89	0,89
Ce	ppm	49	60	92	0,82	0,53
Nd	ppm	22	28	37	0,79	0,59
Sm	ppm	3,4	4,7	10	0,72	0,34
Eu	ppm	< 0,1	1,2	1,6	-	-
Tb	ppm	< 0.5	0,6	1,6	-	-
I n	nnm	0.38	03	12	_	

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

\*ΗΦ<sup>1</sup>:Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού (Mason & Moore 1982, Krauskopf & Bird 1995), ΕΔ<sup>2</sup>:Παγκόσμια Μέση Σύσταση Εδαφών (Kabata-Pendias 2011), Ψ<sup>3</sup>: Μέση Σύσταση Ψαμμιτών (Turekian & Wedepohl, 1961), Σ<sub>Z1</sub>: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Ζεολιθικός Τόφφος / Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού), Σ<sub>Z2</sub>: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Ζεολιθικός Τόφφος / Μέση Σύσταση Ψαμμιτών)

Το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού

χαρακτηρίζεται πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένο σε As και Cs. Επίσης, ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών χαρακτηρίζεται πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένο σε As, Ba, Cs, Sr, Th και U. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία είναι φτωχά έως μέτρια εμπλουτισμένα.

## 3.3 Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου-κυτταρίνης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται αναλυτικά οι αναλογίες ζεολιθικού τόφφου, μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και νερού που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή διαφόρων μιγμάτων, καθώς και τα πλαίσια εξώθησης και οι δίσκοι σφαιροποίησης που εφαρμόστηκαν για την παραγωγή σφαιριδίων διαφόρων μεγεθών.

Δοκιμή	Αναλογία (% κ.β.)	Ζεολιθικός	Κυτταρίνη	Νερό	Πλαίσιο εξώθησης	Δίσκος
	ζεολιθικού τόφφου -	τόφφος	<b>(g)</b>	( <b>ml</b> )	( <b>mm</b> )	σφαιροποίησης
	κυτταρίνης	( <b>g</b> )				
<b>1</b> : (α)	80 - 20	16	4	10	1	Μεγάλος
(β)	80 - 20	16	4	10	1	Μικρός
<b>2</b> : (a)	90 - 10	18	2	8	0,5	Μεγάλος
(β)	90 - 10	18	2	8	0,5	Μικρός
(γ)	90 - 10	18	2	8	1	Μεγάλος
(δ)	90 - 10	18	2	8	1	Μικρός
<b>3</b> : (a)	95 - 5	19	1	7	1	Μεγάλος
(β)	95 - 5	19	1	7	1	Μικρός
<b>4</b> : (α)	100 - 0	20	-	6	1	Μεγάλος
(β)	100 - 0	20	-	5,5	1	Μεγάλος
(γ)	100 - 0	20	-	5	1	Μεγάλος

Πίνακας 5. Μίγματα και πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή κάθε πειραματικής διαδικασίας που οδήγησε στην παρασκευή συγκεκριμένων μεγεθών σφαιριδίων.



Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου-μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης σε αναλογία (% κ.β.) **80-20** (Εικ. 13).

- Αρχικά ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 0,8x20 = 16 g ζεολιθικού τόφφου και 0,2x20 = 4 g κυτταρίνης.
- Τοποθετήθηκαν τα υλικά σε αναμικτήρα (135 rpm/min) και προστέθηκαν σταδιακά 10 ml απιονισμένο νερό μέχρι να σχηματιστεί μια ομοιογενή πάστα.
- Στο επόμενο στάδιο, μεταφέρθηκε αυτή η ομοιογενή πάστα στον εξωθητή με πλαίσιο 1
  mm από τον οποίο παραλήφθηκαν τεμαχίδια κυλινδρικού σχήματος.
- Μεταφέρθηκαν τα τεμαχίδια αυτά σε σφαιροποιητή με μεγάλο δίσκο που περιστρεφόταν με ταχύτητα 4500 rpm και αφέθηκε το υλικό εκεί για 8 λεπτά.
- Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας σφαιροποίησης, τα παραγόμενα σφαιρίδια μεταφέρθηκαν σε φούρνο ξήρανσης όπου και παρέμειναν για 24h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.



Εικόνα 13. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 80% ζεολιθικού τόφφου-20% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο. Δοκιμή 1(β) → 20 g στερεά
 Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με τις ίδιες ποσότητες ζεολιθικού τόφφου,
 μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και νερού με τη διαφορά ότι στο στάδιο της σφαιροποίησης
 χρησιμοποιήθηκε μικρός δίσκος (Εικ. 14).



Εικόνα 14. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 80% ζεολιθικού τόφφου-20% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.

## Παρατηρήσεις

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά την πρώτη δοκιμή με αναλογία 80% κ.β. ζεολιθικό τόφφο, 20% κ.β. κυτταρίνη και 10ml απιονισμένο νερό, παρατηρούμε:

- Επιτυχία σχηματισμού σφαιριδίων.
- Ανομοιομορφία στα σφαιρίδια που σχηματίστηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν απορροφήθηκε όλο το νερό από το στερεό με αποτέλεσμα κάποιοι κόκκοι να συγκολληθούν και να σχηματίσουν μεγαλύτερα σφαιρίδια. Προτείνεται για καλύτερα αποτελέσματα η προσθήκη μικρότερης ποσότητας νερού, δηλαδή 9 αντί 10 ml.
- Απώλεια κάποια ποσότητας υλικού στο στάδιο της εξώθησης λόγω προσκόλλησης του στα τοιχώματα της συσκευής.

# $\Delta$ οκιμή 2(α) $\rightarrow$ 20 g στερεά

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου - μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης σε αναλογία (% κ.β.) 90 – 10 (Εικ. 15).

- Αρχικά ζυγίστηκαν σε ζυγό σε ζυγό 0,9x20 = 18 g ζεολιθικού τόφφου και 0,1x20 = 2 g κυτταρίνης.
- Τοποθετήθηκαν τα υλικά σε αναμικτήρα (135 rpm) και προστέθηκαν σταδιακά 8 ml απιονισμένο νερό μέχρι να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη μάζα υλικού.
- Στο επόμενο στάδιο, μεταφέρθηκε αυτή η ομοιογενή πάστα στον εξωθητή με πλαίσιο 0,5
  mm από τον οποίο παραλήφθηκαν τεμαχίδια κυλινδρικού σχήματος.
- Μεταφέρθηκαν τα τεμαχίδια αυτά σε σφαιροποιητή με μεγάλο δίσκο που περιστρεφόταν με ταχύτητα 4500 rpm και αφέθηκε το υλικό εκεί για 8 λεπτά.
- Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της σφαιροποίησης, τα παραγόμενα σφαιρίδια μεταφέρθηκαν σε φούρνο ξήρανσης όπου και παρέμειναν για εικοσιτέσσερις (24)h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.

Στην εικόνα 15 (α)-(β) παρουσιάζονται τα παραγόμενα σφαιρίδια του μίγματος 90% ζεολιθικός τόφφος - 10% κ.β. μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, με 0,5 mm πλαίσιο εξώθησης και μεγάλο δίσκο σφαιροποίησης.



(α)

(β)

Εικόνα 15. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 90% ζεολιθικού τόφφου-10% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 0,5 mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο. ► Δοκιμή 2(β) → 20 g στερεά Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με τις ίδιες ποσότητες ζεολιθικού τόφφου, μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και απιονισμένου νερού με τη διαφορά ότι στο στάδιο της σφαιροποίησης χρησιμοποιήθηκε μικρός δίσκος (Εικ. 16).



Εικόνα 16. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 90% ζεολιθικού τόφφου-10% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 0,5mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.

### Δοκιμή 2(γ) $\rightarrow$ 20 g στερεά

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με τις ίδιες ποσότητες ζεολιθικού τόφφου, μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και νερού με τη διαφορά ότι στο στάδιο της εξώθησης χρησιμοποιήθηκε πλαίσιο 1mm και στο στάδιο της σφαιροποίησης χρησιμοποιήθηκε μεγάλος δίσκος (Εικ. 17).



Εικόνα 17. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 90% ζεολιθικού τόφφου-10% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο. ▲ Δοκιμή 2(δ) → 20 g στερεά Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με τις ίδιες ποσότητες ζεολιθικού τόφφου, μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και νερού με τη διαφορά ότι στο στάδιο της εξώθησης χρησιμοποιήθηκε πλαίσιο 1mm και στο στάδιο της σφαιροποίησης χρησιμοποιήθηκε μικρός δίσκος (Εικ. 18).



(a)

**(β)** 

Εικόνα 18. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 90% ζεολιθικού τόφφου-10% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.

## Παρατηρήσεις

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Με δεδομένο την επιτυχία δημιουργίας σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου υψηλής ποιότητας και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με σφαιροποίηση μετά από εξώθηση, ξεκίνησαν δοκιμές με στόχο την αύξηση της αναλογίας του ζεολιθικού τόφφου και μείωση της κυτταρίνης, αντίστοιχα. Κατά την δεύτερη δοκιμή με αναλογία 90% κ.β. ζεόλιθο, 10% κ.β. κυτταρίνη και 8ml απιονισμένο νερό, παρατηρούμε:

- Επιτυχία σχηματισμού σφαιριδίων.
- Συνεχίζεται η ανομοιομορφία στα σφαιρίδια.
- Όσο μειώνεται η ποσότητα της κυτταρίνης που χρησιμοποιείται μειώνεται και η ποσότητα του απιονισμένου νερού που προστίθεται.
- Παρατηρείται αξιοσημείωτα μικρότερη απώλεια υλικού στο στάδιο της εξώθησης.
- Παρατηρείται καλύτερος σχηματισμός σφαιριδίων και παραγωγή με επιτυχία περισσότερων μεγεθών.



Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης σε αναλογία (% κ.β.) **95-5** (Εικ. 19).

- Αρχικά ζυγίστηκαν σε ζυγό 0,95x20 = 19 g ζεολιθικού τόφφου και 0,05x20 = 1 g κυτταρίνης.
- Τοποθετήθηκαν τα υλικά σε αναμικτήρα (135 rpm/min) και προστέθηκαν σταδιακά 7ml απιονισμένο νερό μέχρι να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη μάζα υλικού.
- Στο επόμενο στάδιο, μεταφέρθηκε αυτή η ομοιογενή πάστα στον εξωθητή με πλαίσιο 1
  mm από τον οποίο παραλήφθηκαν τεμαχίδια κυλινδρικού σχήματος.
- Μεταφέρθηκαν τα τεμαχίδια αυτά σε σφαιροποιητή με μεγάλο δίσκο που περιστρεφόταν με ταχύτητα 4500 rpm και αφέθηκε το υλικό εκεί για 8 λεπτά.
- Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της σφαιροποίησης, τα παραγόμενα σφαιρίδια μεταφέρθηκαν σε φούρνο ξήρανσης όπου και παρέμειναν 24h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.



Εικόνα. 19. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 95% ζεολιθικού τόφφου-5% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο. Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με τις ίδιες ποσότητες ζεολιθικού τόφφου, μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και απιονισμένου νερού με τη διαφορά ότι στο στάδιο της σφαιροποίησης χρησιμοποιήθηκε μικρός δίσκος (Εικ. 20).



(a)

(β)

Εικόνα 20. (α) Μακροσκοπική και (β) Στερεοσκοπική εικόνα των παραγόμενων σφαιριδίων του μίγματος 95% ζεολιθικού τόφφου - 5% κ.β. μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με 1 mm πλαίσιο και μικρό δίσκο.

## Παρατηρήσεις

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

▲ Δοκιμή  $3(β) \rightarrow 20$  g στερεά

Κατά την τρίτη δοκιμή με αναλογία 95% κ.β. ζεολιθικό τόφφο - 5% κ.β. κυτταρίνη και 7ml απιονισμένο νερό, παρατηρούμε:

- Επιτυχία σχηματισμού σφαιριδίων.
- Ανομοιομορφία στα σφαιρίδια που σχηματίστηκαν.
- Απώλεια μεγάλης ποσότητας υλικού στο στάδιο της εξώθησης.
- Για πρώτη φορά σχηματισμός σκόνης και θρυμμάτων υλικού κατά τη δοκιμή ευθρυπτότητας.



Παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης σε αναλογία (% κ.β.) **100-0** (Εικ. 21).

- Αρχικά ζυγίστηκαν σε ζυγό **20 g ζεολιθικού τόφφου.**
- Τοποθετήθηκαν τα υλικά σε αναμικτήρα και προστέθηκαν σταδιακά 6 ml απιονισμένο νερό μέχρι να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη μάζα υλικού.
- Στο επόμενο στάδιο, μεταφέρθηκε αυτή η ομοιογενή πάστα στον εξωθητή με πλαίσιο 1
  mm από τον οποίο παραλήφθηκαν τεμαχίδια κυλινδρικού σχήματος.
- Τα τεμαχίδια αυτά μεταφέρθηκαν σε σφαιροποιητή με μεγάλο δίσκο που περιστρεφόταν με ταχύτητα 4500 rpm και αφέθηκε το υλικό εκεί για 8 λεπτά.
- Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας σφαιροποίησης τα παραγόμενα σφαιρίδια μεταφέρθηκαν σε φούρνο ξήρανσης όπου και παρέμειναν για 24 h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.



Εικόνα. 21. Παραγόμενα σφαιρίδία του μίγματος με 100% κ.β. ζεολιθικό τόφφο, 6ml απιονισμένο νερό, 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.

## Δοκιμή 4(β) $\rightarrow$ 20 g στερεά

Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με την ίδια ποσότητα ζεολιθικού τόφφου και προσθήκη 5,5 ml απιονισμένου νερού (Εικ. 22).



Εικόνα 22. Παραγόμενα σφαιριδία του μίγματος 100% κ.β. ζεολιθικός τόφφος, 5,5 ml απιονισμένο νερό, 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.

## Δοκιμή $4(\gamma) \rightarrow 20$ g στερεά

Επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με την ίδια ποσότητα ζεολιθικού τόφφου και προσθήκη 5 ml απιονισμένου νερού (Εικ. 23).



Εικόνα 23. Παραγόμενα σφαιρίδια του μίγματος 100% κ.β. ζεόλιθος, 5 ml απιονισμένο νερό, 1mm πλαίσιο και μεγάλο δίσκο.

## Παρατηρήσεις

Κατά την τέταρτη δοκιμή με αναλογία 100% ζεολιθικό τόφφο παρατηρήθηκε:

- Σχηματισμός ελάχιστων σφαιριδίων.
- Γενική παρατηρήθηκε αποτυχία σχηματισμού σφαιριδίων.
- Παρατηρήθηκε απώλεια σχεδόν όλης της ποσότητας στο στάδιο της εξώθησης.
- Σχηματισμός σκόνης-θρύμματα υλικού.

Από την μακροσκοπική και στερεοσκοπική παρατήρηση των παραγόμενων σφαιριδίων, αλλά και από την συμπεριφορά της πάστας που παρασκευάστηκε για κάθε μίγμα διαπιστώθηκε ότι:

- Παρατηρήθηκε επιτυχής παρασκευή σφαιριδίων σε όλα τα άλλα μίγματα που προετοιμάστηκαν, εκτός από τα μίγματα με αναλογία 100% κ.β. ζεολιθικό τόφφο.
- Από τα μίγματα που παρατηρήθηκε επιτυχής παρασκευή σφαιριδίων, το ιδανικότερο ήταν αυτό με αναλογία 90% ζεολιθικό τόφφο – 10% κ.β. μικροκρυσταλλική κυτταρίνη.
- Διαπιστώθηκε ότι όσο μειώνεται η ποσότητα της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης πρέπει να μειώνεται και η ποσότητα απιονισμένου νερού για την επιτυχή προετοιμασία της πάστας.

## 3.3 Ορυκτολογική ανάλυση σφαιριδίων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα παραγόμενα σφαιρίδια μελετήθηκαν ορυκτολογικά με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η διαδικασία σφαιροποίησης και η παρουσία μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης έχουν κάποια επίδραση στην δομή του ζεολιθικού τόφφου και του ζεόλιθου. Στις εικόνες 24, 25 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των μικρών και μεγάλων σφαιριδίων, αντίστοιχα, με διάφορα ποσοστά κυτταρίνης.

Από την αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης και της ερμηνείας των περιθλασιογραμμάτων των σφαιριδίων που παρασκευάστηκαν προέκυψαν ορισμένες ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις:

- Δεν παρατηρείται καταστροφή των κρυστάλλων του ζεόλιθου σε κανένα από τα παραγόμενα μίγματα.
- 2. Είναι σαφής σε όλα τα περιθλασιογράμματα ο προσανατολισμός των κρυστάλλων του ζεόλιθου ως προς την έδρα (100), δηλαδή κάθετα ως προς τον άξονα a και παράλληλα ως προς του άξονες b και c (Εικ. 26), η οποία οδηγεί σε ενίσχυση της έντασης της συγκεκριμένης κορυφής σε γωνία 22-23° 2θ (Εικ. 24, 25). Ο προτιμώμενος προσανατολισμός των κρυστάλλων του ζεόλιθου αποδίδεται στην διαδικασία της εξώθησης. Πιο συγκεκριμένα, κατά την άσκηση πίεσης για την εξώθηση της πάστας του κάθε μίγματος από τις οπές των χρησιμοποιούμενων διάτρητων δίσκων με σκοπό την παραλαβή κυλινδρικών σωματιδίων προκαλείται προσανατολισμός του μέγιστου άξονα (b-άξονας) παράλληλα προς την διεύθυνση άσκησης της δύναμης εξώθησης που είναι και η διεύθυνση ως προς την οποία παρατηρείται η ελάχιστη τριβή.



Εικόνα 24 Περιθλασιογράμματα μικρών σφαιριδίων.



Εικόνα 25 Περιθλασιογράμματα μεγάλων σφαιριδίων.



Εικόνα 26 Κρυσταλλογραφική προβολή της δομής ζεόλιθου τύπου-ΗΕU ως προς την έδρα (100) (http://www.iza-online.org/).

## 3.4 Μορφολογικός χαρακτηρισμός σφαιριδίων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στις Εικόνες 27 - 34 παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της κατανομής μεγέθους και του σχήματος των σφαιριδίων σύμφωνα με το σύστημα ανάλυσης εικόνας που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 2.7.



N ( /	
Μεγιστη οιαμετρος (μm) 2022.	.95
Τυπική απόκλιση (μm) 265.52	2

Εικόνα 27. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 1α (80% ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.





Μέση διάμετρος (μm)	1021.57
Ελάχιστη διάμετρος (μm)	706.38
Μέγιστη διάμετρος (μm)	1201.36
Τυπική απόκλιση (μm)	149.95

Εικόνα 28. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 1β (80% ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.



Εικόνα 29. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2α (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.



5

3

4 Count



Εικόνα 30. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2β (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.



Μέση διάμετρος (μm)	1154.9
Ελάχιστη διάμετρος (μm)	963.85
Μέγιστη διάμετρος (μm)	1403.3
Τυπική απόκλιση (μm)	114.84

Εικόνα 31. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2γ (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.



Μέση διάμετρος (μm)	1106.64
Ελάχιστη διάμετρος (μm)	843.91
Μέγιστη διάμετρος (μm)	1415.85
Τυπική απόκλιση (μm)	164.52

Εικόνα 32. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 2δ (90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.



Μέση διάμετρος (μm)	1009.44
Ελάχιστη διάμετρος (μm)	636.43
Μέγιστη διάμετρος (μm)	1370.56
Τυπική απόκλιση (μm)	212.68

Εικόνα 33. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 3α (95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.



Ελάχιστη διάμετρος (μm)	709.33
Μέγιστη διάμετρος (μm)	1157.26
Τυπική απόκλιση (μm)	121.59

Εικόνα 34. Στερεοσκοπική παρατήρηση σφαιριδίων της δοκιμής 3β (95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος) και αποτελέσματα των μετρήσεων του μεγέθους τους.

Στον Πίνακα 6 δίνονται συγκεντρωτικά για κάθε μίγμα οι μετρήσεις των σφαιριδίων όπως προέκυψαν από την ανάλυση εικόνας. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι τιμές ισοδιαστατικότητας (Aspect ratio, AR), σφαιρικότητα (Roundness, RN) και ισοδύναμης σφαιρικής διαμέτρου (Equiv Circ Diam) σύμφωνα με τις συναρτήσεις που περιγράφονται στο

υποκεφάλαιο 2.7. Όσον αφορά το μέγεθος των σφαιριδίων παρατηρήθηκε ότι στην πρώτη πειραματική δοκιμή, με αναλογία Ζεολιθικού τόφφου/Μικροκρυσταλλικής Κυτταρίνης 80-20% κ.β., προσθήκη νερού 10ml και πλαίσιο εξώθησης 1mm, σχηματίζεται μεγαλύτερη διάμετρος σφαιριδίων στη Δοκιμή 1.α, όπου χρησιμοποιήθηκε μεγάλος δίσκος στο στάδιο της σφαιροποίησης.

Δοκιμή	Μίγμα	Πλαίσιο	Δίσκος	Περίμετρος	Μήκος	Πλάτος	Ισοδιαστα-	Σφαιρι-	Ισοδύναμη
	Z-K	(mm)		(µm)	(µm)	(µm)	τικότητα	κότητα	σφαιρική
	(% κ.β.)								διάμετρος (μm )
$1^{\alpha}$	80-20	1	Μεγάλος	6644,4	1600,7	1496,1	1,15	1,80	1522,7
1β	80-20	1	Μικρός	4183,8	1093,6	969,3	1,14	1,60	1021,5
$2^{\alpha}$	90-10	0,5	Μεγάλος	3888,5	1025,5	908,6	1,13	1,59	951,2
2β	90-10	0,5	Μικρός	2626,1	681,2	617,9	1,11	1,60	640,2
2γ	90-10	1	Μεγάλος	4948,3	1235,6	1109,0	1,11	1,61	1154,8
2δ	90-10	1	Μικρός	4857,6	1185,0	1067,4	1,11	1,85	1106,6
3 <sup>α</sup>	95-5	1	Μεγάλος	4266,8	1077,7	972,4	1,12	1,70	1009,4
3β	95-5	1	Μικρός	3652,7	929,4	847,5	1,12	1,67	872,9

Πίνακας 6. Συγκεντρωτικές μετρήσεις του μεγέθους των παραγόμενων σφαιριδίων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά την δεύτερη πειραματική δοκιμή με αναλογία ζεολιθικού τόφφου/ μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης 90-10% κ.β., προσθήκη νερού 8ml και πλαίσιο εξώθησης 1mm, σχηματίζονται σφαιρίδια μικρότερης κλίμακας διαμέτρου σε σχέση με την πρώτη πειραματική δοκιμή, με μεγαλύτερη διάμετρο σφαιριδίων στη Δοκιμή 2.γ, όπου χρησιμοποιήθηκε μεγάλος δίσκος στο στάδιο της σφαιροποίησης. Αντίστοιχα, στις πειραματικές δοκιμές με αναλογία ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης 90-10% κ.β., προσθήκη νερού 8ml και πλαίσιο εξώθησης 0,5mm, σχηματίζεται μεγαλύτερη διάμετρος σφαιριδίων στη Δοκιμή 2.α, όπου χρησιμοποιήθηκε μεγάλος δίσκος στο στάδιο της σφαιροποίησης.

Στην τρίτη πειραματική δοκιμή με αναλογία ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης 95-5% κ.β., προσθήκη νερού 7ml και πλαίσιο εξώθησης 1mm, σχηματίζονται σφαιρίδια με ακόμα μικρότερη διάμετρο από τις προηγούμενες πειραματικές δοκιμές, με μεγαλύτερη διάμετρο στη Δοκιμή 3.α, όπου χρησιμοποιήθηκε μεγάλος δίσκος στο στάδιο της σφαιροποίησης.

Μεταξύ των πειραματικών δοκιμών όπου χρησιμοποιήθηκε πλαίσιο εξώθησης 1mm και μεγάλος δίσκος στη σφαιροποίηση, βλέπουμε ότι σχηματίζονται μεγαλύτερα σφαιρίδια στην πρώτη πειραματική δοκιμή, με αναλογία ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης 80-20% κ.β. και προσθήκη νερού 10ml.
Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παρατηρήσεις, προκύπτει ότι το μέγεθος των σφαιριδίων επηρεάζεται από την αναλογία ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, την απαιτούμενη ποσότητα υγρού κατά το στάδιο της ανάμιξης, από το μέγεθος του πλαισίου κατά το στάδιο της εξώθησης και από το μέγεθος του δίσκου στο στάδιο της σφαιροποίησης.

Από τα αποτελέσματα του συντελεστή σφαιρικότητας (Πίνακας 6) διαπιστώνεται ότι τα σφαιρίδια της δεύτερης πειραματικής δοκιμής με αναλογία ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης 90-10% κ.β. αποκλίνει λιγότερο από τη μονάδα σε σχέση με τα δείγματα των άλλων πειραματικών δοκιμών. Αυτό συνεπάγεται ότι το σχήμα των σφαιριδίων της δεύτερης δοκιμής τείνει να είναι πιο σφαιρικό δεδομένου ότι η ιδανική σφαίρα έχει τιμή ίση με 1.

#### 3.5 Μέτρηση Ευθρυπτότητας

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το είδος και η ποσότητα των αρχικών υλικών παρασκευής των σφαιριδίων και όλες οι φυσικές ιδιότητες που επηρεάζονται από τη διαδικασία παραγωγής συμπεριλαμβανόμενων και των συνθηκών κοκκοποίησης, εξώθησης και σφαιροποίησης, καθώς και ξήρανσης, είναι δυνατόν να επηρεάσουν την ελαστικότητα, την πλαστικότητα και την ευθρυπτότητα των τελικών σφαιριδίων. Στον Πίνακα 7 δίνονται τα αποτελέσματα της μέτρησης της ευθρυπτότητας για τις διάφορες κατηγορίες σφαιριδίων που παρασκευάστηκαν.

Δοκιμή	Μίγμα Ζ/Κ (% κ.β.)	Πλαίσιο εξώθησης (mm)	Δίσκος σφαιροποίησης	Ευθρυπτότητα %
1α	80-20	1	Μεγάλος	5
1β	80-20	1	Μικρός	5
2α	90-10	0,5	Μεγάλος	3
2β	90-10	0,5	Μικρός	4
2γ	90-10	1	Μεγάλος	4
2δ	90-10	1	Μικρός	3
3α	95-5	1	Μεγάλος	10
3β	95-5	1	Μικρός	15

Πίνακας 7 Μέτρηση της ευθρυπτότητας (% κ.β.) στα παραγόμενα σφαιρίδια.

Κατά την παρασκευή σφαιριδίων με αναλογία 95% ζεολιθικό τόφφο-5% κ.β. μικροκρυσταλλική κυτταρίνη παρατηρήθηκε σκόνη για πρώτη φορά κατά τη σφαιροποίηση. Στα υπόλοιπα σφαιρίδια, η ευθρυπτότητα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τιμές 3-5% κ.β. Αντίθετα, στις πειραματικές δοκιμές 3.α-3.β η ευθρυπτότητα φτάνει το 15% κ.β. Η σημαντική αυτή μεταβολή της ευθρυπτότητας πιθανών να οφείλεται στην μείωση του συνδετικού υλικού (μικροκρυσταλλική κυτταρίνη) και την αντίστοιχη μείωση του νερού όπως προαναφέρθηκε, που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία στην περίπτωση του μίγματος 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, μιας ανομοιογενούς πάστας. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί στην παρασκευή μίας πάστα στην οποία φαίνεται μακροσκοπικά σε ορισμένα τμήματα να μην συγκολλούνται ικανοποιητικά τα τεμαχίδια του ζεολιθικού τόφφου. Τα τμήματα αυτά τόσο κατά την διαδικασία της σφαιροποίησης, όσο και κατά την διάρκεια μέτρησης της ευθρυπτότητας αποτελούν τις αιτίες που αστοχεί το υλικό και τρίβεται σε λεπτομερή σωματίδια.

#### 3.6 Πορώδες και μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η μέθοδος BET, βασίζεται στη ρόφηση αερίου σε στερεό, σύμφωνα με τη θεωρία των Brunauer et al. (1938). Πιο αναλυτικά, ένα δείγμα στερεού που περιβάλλεται από ένα στρώμα αερίου, ποσότητα του οποίου έχει ροφηθεί, μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση κατάλληλης οργανολογία η επιφανειακή τραχύτητα και η εσωτερική δομή των πόρων σε υπομικροσκοπικό επίπεδο. Επομένως, το φαινόμενο της ρόφησης αερίου σε στερεές επιφάνειες μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών. Από τη μείωση της πίεσης του αερίου και την αύξηση του βάρους του στερεού γίνεται αντιληπτό ότι κάποιου βαθμού ρόφηση συμβαίνει κάθε φορά που μια καθαρή στερεή επιφάνεια έρχεται σε επαφή με ένα αέριο. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ αερίου και στερεού, μπορεί να υπολογιστεί πόσο αέριο έχει ροφηθεί από το στερεό, μετρώντας τις μεταβολές αυτές. Η γραφική παράσταση του ποσού που ροφάται σε συνάρτηση τη πίεσης P υπό σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμος ρόφησης για την συγκεκριμένη διεπιφάνεια στερεού-αερίου. Το δυναμικό ρόφησης είναι εκείνο που κάνει την ισόθερμο ρόφησης χαρακτηριστική για το ζεύγος στερεού-αερίου, καθώς εξαρτάται από τις ιδιότητες και των δύο, αλλά και την έκταση της ρόφησης.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας (m²/g), όγκου πόρων (cm³/g) και μέση ακτίνα πόρων (Å) για τις διάφορες κατηγορίες σφαιριδίων που παρασκευάστηκαν. Επίσης, στα Διαγράμματα 1-8 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη κάθε κατηγορίας σφαιριδίων.

Πίνακας 8 Ειδική επιφάνεια (m²/g), όγκος (cm³/g) και μέση ακτίνα πόρων (Å) των παραγόμενων σφαιριδίων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

88

State State			A /		<i>'</i> 0 <i>'</i>	
Δοκι	ιη Μιγμα Ζ/Κ	Πλαισιο	Δισκος	Ειδικη επιφανεια	Ογκος πορων	Μεση ακτινα
	(% κ.β.)	(mm)		$(m^2/g)$	(cm <sup>3</sup> /g)	πόρων ( Α)
Αρχικό	υλικό -	-	-	10.9	0.05	87.8
1β	80-20	1	Μικρός	10.1	0.06	112.0
2α	90-10	0.5	Μεγάλος	12.5	0.06	98.6
2β	90-10	0.5	Μικρός	11.9	0.06	92.6
2γ	90-10	1	Μεγάλος	11.8	0.06	88.2
2δ	90-10	1	Μικρός	12.7	0.06	80.9
3α	95-5	1	Μεγάλος	12.5	0.06	94.9
3β	95-5	1	Μικρός	11.5	0.06	102.0



Διάγραμμα 1. Ισόθερμη καμπύλη αρχικού υλικού.



Διάγραμμα 2. Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 1β: 80% ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.



Διάγραμμα 3. Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2α: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος.







Διάγραμμα 5. Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2γ: 90% Ζεολιθικό τόφφο-10% Κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος.



Διάγραμμα 6. Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 2δ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.



Διάγραμμα 7. Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 3α: 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μεγάλος δίσκος.



Διάγραμμα 8. Ισόθερμη καμπύλη δοκιμής 3β: 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο, μικρός δίσκος.

Οι ιδιότητες του στερεού που συμβάλλουν στην αύξηση της ποσότητας του ροφημένου αερίου είναι: i) η επιφανειακή τάση, ii) η επιφάνεια (εσωτερική, εξωτερική), iii) το μέγεθος των ατόμων του, iv) η ύπαρξη "ενεργών κέντρων" στην επιφάνεια που προέρχονται από τον τρόπο δημιουργίας του στερεού και v) η ύπαρξη ιόντων ή πολικών ομάδων, που δημιουργούν ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ του ροφητικού μέσου και της προς ρόφηση ουσίας.

Οι ιδιότητες του προς ρόφηση αερίου είναι: i) η συμπεριφορά του αερίου στις συνθήκες ρόφησης (κατάσταση κοντά ή μακριά από τις συνθήκες υγροποίησής του), ii) η μόνιμη διπολική ροπή των μορίων του αερίου, η οποία δημιουργεί ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ της προς ρόφηση ουσίας και του ροφητικού μέσου και iii) το μέγεθος των μορίων του αερίου και η δυνατότητα δημιουργίας διπόλου από παραμόρφωση.

Οι εφαρμογές της ρόφησης σε στερεά ροφητικά μέσα αφορούν κυρίως σε πορώδη στερεά με μεγάλη επιφάνεια (Gregg & Sing 1982) τα οποία αποτελούνται από σωματίδια ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων και/ή έχουν εκτεταμένο σύστημα πόρων.

Στην πράξη, διακριτά σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους, τα "πρωτογενή" όπως ονομάζονται, συσσωματώνονται λόγω επιφανειακών δυνάμεων και σχηματίζουν "δευτερογενή" σωματίδια μεγαλυτέρων διαστάσεων, τα "συσσωματώματα". Τα κενά

ανάμεσα στα πρωτογενή σωματίδια των συσσωματωμάτων, αλλά και ανάμεσα στα ίδια τα συσσωματώματα σχηματίζουν ένα σύστημα πόρων, το μέγεθος και το σχήμα των οποίων σχετίζεται με το είδος των σωματιδίων που το σχηματίζουν. Αν και τα πρωτογενή σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα, συνηθέστερα προσομοιάζουν με σφαίρα ή πλάκα.

Το σχήμα και το μέγεθος των πόρων διαφέρει μεταξύ διαφόρων στερεών, αλλά και μέσα στο ίδιο το στερεό. Ένα χαρακτηριστικό του πορώδους υλικού, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για πολλές εφαρμογές, είναι το "εύρος" των πόρων, καθώς και η κατανομή τους. Με βάση το μέγεθος της μέσης διαμέτρου πόρων (dp), τα στερεά διακρίνονται σε μικροπορώδη (dp < 20Å), μεσοπορώδη (20 < dp < 500Å) και μακροπορώδη (dp > 500Å). Σύμφωνα με τις μετρήσεις του πίνακα 4.17 τα σφαιρίδια που παράχθηκαν χαρακτηρίζονται ως μεσοπορώδη.

#### 3.6.1. Ισόθερμες ρόφησης αζώτου - Πορώδες

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που προτάθηκε από τους Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) (Brunauer et al. 1940) και αναφέρεται ως ταξινόμηση των Brunauer, Emmelt and Teller ή BET (Brunauer et al. 1938, Brunauer 1976), οι ισόθερμοι ομαδοποιούνται σε 6 κατηγορίες που χαρακτηρίζονται από τους αριθμούς I-VI. Οι συνηθισμένες γραφικές παραστάσεις των παραπάνω ισόθερμων (Sing 1985) δίνονται στην Εικ. 35.

Η ισόθερμος Ι αναφέρεται και ως ισόθερμος Langmuir. Την ισόθερμο αυτή παρουσιάζουν μικροπορώδη στερεά με σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια.

Η ισόθερμος ΙΙ παρουσιάζεται σε συστήματα στα οποία ο προσροφητής είναι μη πορώδης ή μακροπορώδης ή έχει πόρους που καλύπτουν ευρεία περιοχή πορώδους.

Η ισόθερμος ΙΙΙ είναι μια συνεχής κυρτή καμπύλη, που λαμβάνεται κατά την προσρόφηση σε μη πορώδη και μακροπορώδη στερεά και είναι χαρακτηριστική συστημάτων αερίου-στερεού με ασθενείς μοριακές αλληλεπιδράσεις (Ruthven 1984).

Η ισόθερμος IV είναι χαρακτηριστική γενικά μεσοπορωδών στερεών. Σε χαμηλές πιέσεις η ισόθερμος IV μοιάζει με την ισόθερμο II, αλλά σε υψηλότερες ακολουθεί καμπύλη μεγαλύτερης κλίσης. Χαρακτηριστικό της ισόθερμου IV είναι ο βρόγχος υστέρησης που εμφανίζεται μεταξύ των ισόθερμων εισρόφησης και εκρόφησης (Sing 1985, Atkinson et al. 1987, Bonnetovin et al. 1988, Ghebre-Sellassie 1989).

Η ισόθερμος V είναι χαρακτηριστική κάποιων συγκεκριμένων συστημάτων, όπου αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις (Sing 1985).

Η ισόθερμος VI είναι χαρακτηριστική κλιμακωτής πολυμοριακής προσρόφησης σε μια ομοιόμορφη μη πορώδη επιφάνεια (Parfit & Sing 1976).



Εικόνα 35. Τύποι ισόθερμων ρόφησης (αριστερά) και βρόχων στέρησης (δεξιά) (Γαλιατσάτου & Χαβρεδάκη 1996).

Οι τύποι των βρόγχων υστέρησης που παρουσιάζονται συνήθως στις ισόθερμους IV και V δίνονται στην Εικόνα 35. Οι βρόγχοι υστέρησης συνδέονται με ειδική δομή των πόρων (Sing 1985). Ο τύπος H1 συνδέεται με συσσωματώματα σφαιρικών σωματιδίων, σχεδόν ομοιομόρφου μεγέθους και τοποθέτησης στο χώρο που συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις. Ο τύπος H2 παρουσιάζεται σε συστήματα προσρόφησης ατμών ύδατος σε ορισμένα τρόφιμα ή άλλα μοριακά συστήματα. Οι τύποι H3, H4 συνδέονται με προσροφητικά μέσα που έχουν πόρους σχήματος σχισμής ή σωματίδια τύπου πλάκας (Γαλιατσάτου & Χαβρεδάκη 1996).

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 1-8 οι ισόθερμες αζώτου όλων των δειγμάτων σφαιριδίων που εξετάστηκαν ανήκουν στην ισόθερμο τύπου IV και ο βρόχος υστέρησης είναι τύπου H3. Ο μηχανισμός προσρόφησης που ακολουθείται στα συστήματα που δίνουν αυτή τη μορφή της ισόθερμου, περιλαμβάνει αρχικά προσρόφηση στα τοιχώματα των πόρων έως το σημείο της απότομης κλίσης, από το οποίο αρχίζει η τριχοειδής συμπύκνωση στους στενότερους πόρους, ενώ στους ευρύτερους πόρους συνεχίζεται ο σχηματισμός πολυστοιβάδων, για να επεκταθεί στους μεγαλύτερους πόρους σε υψηλότερες πιέσεις. Στην πίεση κορεσμού το αέριο έχει συμπυκνωθεί σε όλους τους πόρους. 3.6.2. Ειδική Επιφάνεια

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η ειδική επιφάνεια είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των φυσικών υλικών που είναι πλούσια σε ζεόλιθους και ιδιαίτερα χρήσιμο για την προσροφητική και καταλυτική τους δράση. Ο αρχικός ζεολιθικός τόφφος μετρήθηκε και έδωσε τιμή ειδικής επιφάνειας 10,9 m<sup>2</sup>/g (Πίνακας 8).

Από την καμπύλη BET έγινε ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων μας (Διαγράμματα 9 – 16, Παράρτημα).

Η ειδική επιφάνεια στα εξεταζόμενα σφαιρίδια κυμαίνεται από 10,1 έως 12,7 m<sup>2</sup>/g με μεγαλύτερη τιμή στα σφαιρίδια της δοκιμής 2δ με αναλογία 90% ζεολιθικό τόφφο και 10% κ.β. μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή της ειδικής επιφάνειας από το αρχικό ζεολιθικό υλικό. Όπως σχολιάστηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, το μίγμα με αναλογία 90-10% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, δημιούργησε την πιο ομοιόμορφη πάστα για την παρασκευή σφαιριδίων. Παρατηρείται σημαντική μείωση της απώλειας αρχικού υλικού στο στάδιο εξώθησης και καλύτερος σχηματισμός σφαιριδίων περισσότερων μεγεθών. Επιπλέον η τιμή της ευθρυπτότητας των σφαιριδίων αυτής της αναλογίας έχει την ελάχιστη τιμή. Πιθανών, οι παράμετροι που αναφέραμε να συμβάλλουν στην μέγιστη τιμή της ειδικής επιφάνειας στα σφαιρίδια με αυτή την αναλογία (90-10% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνη). Τέλος, παρατηρείται μια αύξηση της ειδικής επιφάνειας στα σφαιρίδια από το αρχικό υλικό. Με την μέθοδο παρασκευής σφαιριδίων μέσω εξώθησης/σφαιροποίησης, "πρωτογενή" σωματίδια μικρού μεγέθους συσσωματώνονται λόγω επιφανειακών δυνάμεων και σχηματίζουν μεγαλύτερων διαστάσεων συσσωματώματα. Επιπλέον σχηματίζεται ένα σύστημα πόρων από τα κενά ανάμεσα στα πρωτογενή σωματίδια αλλά και ανάμεσα στα ίδια τα συσσωματώματα με αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

## κεφαλαίο 4. Συμπερασματά

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ζεολιθικός τόφφος για την παρασκευή σφαιριδίων με συνδετικό υλικό μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Ο ζεολιθικός τόφφος περιέχει 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη), 4% κ.β. μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά, 5% κ.β. αστρίους και 2% κ.β. χαλαζία + χριστοβαλίτη. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των σφαιριδίων αυτών για να διαπιστωθεί εάν είναι πιθανή η αξιοποίηση τους σε ειδικές χρήσεις όπως στη βιομηχανία φίλτρων και ως φορείς δραστικών ουσιών.

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερεις πειραματικές δοκιμές, με κάθε δοκιμή να περιλαμβάνει διάφορες παρτίδες. Αρχικά, ο στόχος ήταν να βρεθεί η υψηλότερη αναλογία ζεολιθικού τόφφου με την οποία είναι επιτυχής η παρασκευή σφαιριδίων. Παράλληλα, σε κάθε αναλογία ζεολιθικού τόφφου και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης επιχειρήθηκε η παραγωγή σφαιριδίων διαφόρων μεγεθών με συνδυασμό το μέγεθος πλαισίου στο στάδιο της εξώθησης και το μέγεθος δίσκου στο στάδιο της σφαιροποίησης. Οι αναλογίες ζεολιθικού τόφφουμικροκρυσταλλικής κυτταρίνης που επιλέχθηκαν ήταν: 80-20, 90-10, 95-5 και 100-0% κ.β., αντίστοιχα. Σε όλες τις πειραματικές δοκιμές, εκτός της τελευταίας, με αναλογία 100-0, η παρασκευή σφαιριδίων ήταν επιτυχής. Το μίγμα 95-5% κ.β. ήταν η υψηλότερη αναλογία ζεολιθικού τόφφου με την οποία η παρασκευή σφαιριδίων ήταν επιτυχής, ενώ το μίγμα με αναλογία 90-10% κ.β. έδωσε την πιο ομοιόμορφη πάστα και θεωρήθηκε το ιδανικότερο μίγμα για την παρασκευή σφαιριδίων με αξιοσημείωτα μικρότερη απώλεια υλικού στο στάδιο εξώθησης και καλύτερο σχηματισμό σφαιριδίων με μικρότερη ανομοιομορφία. Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η συμμετοχή συγκεκριμένης ποσότητας απιονισμένου νερού (8 ml) σε σχέση με την ποσότητα μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και ζεολιθικού τόφφου οδηγεί στη δημιουργία περισσότερο ομοιόμορφων σφαιριδίων και αποτρέπει τη συγκόλληση των κόκκων και το σχηματισμό μεγαλύτερων σφαιριδίων.

Από την ορυκτολογική ανάλυση δεν παρατηρήθηκε καταστροφή των κρυστάλλων του ζεόλιθου σε κανένα από τα παραγόμενα μίγματα. Είναι όμως εμφανής μια τάση προσανατολισμού των κρυστάλλων του ζεόλιθου ως προς την έδρα (100) που αποδίδεται στη δύναμη που επιβάλλεται κατά το στάδιο της εξώθησης για το σχηματισμό σφαιριδίων.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις από το οπτικό μικροσκόπιο, το μεγαλύτερο μέγεθος σφαιριδίων παρουσιάστηκε στην πρώτη πειραματική δοκιμή σε μίγμα αναλογίας 80-20% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, προσθήκη νερού 10ml, πλαίσιο εξώθησης 1mm και μεγάλος δίσκος στο στάδιο της σφαιροποίησης. Παρατηρείται ότι σε πειραματικές δοκιμές με ίδιο μέγεθος πλαισίου εξώθησης και δίσκου σφαιροποίησης, το μέγεθος των σφαιριδίων είναι μικρότερο στα μίγματα με μικρότερη ποσότητα μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και ποσότητας νερού. Επίσης σε πειραματικές δοκιμές με μίγμα ίδιας αναλογίας ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και νερού, παρουσιάζεται μείωση στο μέγεθος των σφαιριδίων με την χρήση μικρότερου πλαισίου εξώθησης ή/και μικρότερου δίσκου σφαιροποίησης. Προκύπτει ότι το μέγεθος των σφαιριδίων επηρεάζεται από την μείωση της ποσότητα του συνδετικού υλικού, της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, του απαραίτητου υγρού στο στάδιο της ανάμιξης καθώς και από το μέγεθος του πλαισίου εξώθησης και του δίσκου σφαιροποίησης.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ως προς το σχήμα διαπιστώνεται ότι η τιμή της σφαιρικότητας όλων των δειγμάτων δεν αποκλίνει πολύ από την μονάδα. Η τιμή των δειγμάτων με αναλογία 90-10% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης αποκλίνει λιγότερο από την μονάδα και γι' αυτό χαρακτηρίζονται περισσότερο σφαιρικά.

Ακολούθησε η μελέτη της ευθρυπτότητας των σφαιριδίων. Σύμφωνα με τις εργαστηριακές μετρήσεις που έγιναν, η τιμή της ευθρυπτότητας στα δείγματα αναλογίας 80-20% και 90-10% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης κυμαίνεται στο 3-5 % με χαμηλότερη τιμή στα σφαιρίδια αναλογίας 90-10% κ.β., ενώ παρατηρείται σημαντική αύξηση της ευθρυπτότητας στο 10% στα σφαιρίδια αναλογίας 95 % ζεολιθικό τόφφο και 5% μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Η αύξηση αυτή της ευθρυπτότητας οφείλεται στην μειωμένη ποσότητα του συνδετικού υλικού, μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και της υγρής ποσότητας στα δείγματα αυτά.

Τέλος, μελετήθηκαν οι ισόθερμες αζώτου και υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων. Σύμφωνα με τις μετρήσεις των ισόθερμων αζώτου, όλα τα δείγματα ανήκουν στην ισόθερμο τύπου IV η οποία είναι χαρακτηριστική μεσοπορώδων στερεών. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας δεν αλλάζει σημαντικά στα δείγματα των διαφορετικών πειραματικών δοκιμών. Η τιμή της κυμαίνεται στο 10,1-12,7 (m<sup>2</sup>/g) με μέγιστη τιμή σε δείγμα με αναλογία 90% ζεολιθικό τόφφο -10% μικροκρυσταλλική κυτταρίνη.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, προκύπτει ότι η παρασκευή σφαιριδίων ζεολιθικού τόφφου τύπου-HUE (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) με συνδετικό υλικό μικροκρυσταλλική κυτταρίνη ήταν επιτυχής. Το βέλτιστο μίγμα που προτείνεται για πιθανή χρήση στη βιομηχανία φίλτρων και ως φορείς δραστικών ουσιών, είναι το μίγμα με αναλογία 90-10% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Η αναλογία αυτή είναι πιθανόν η καταλληλότερη σε σχέση με τις άλλες δύο ( 80-20% κ.β. και 95-5% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης) καθώς θεωρήθηκε το ιδανικότερο μίγμα για την παρασκευή σφαιριδίων, σημειώνεται η χαμηλότερη τιμή ευθρυπτότητας και η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας. Ωστόσο απαιτείται περαιτέρω έρευνα και εφαρμογή πειραμάτων για την καλύτερη κατανόηση και προσδιορισμό περισσότερων παραμέτρων που ορίζουν την καταλληλότητα του μίγματος και των σφαιριδίων για την κάθε εφαρμογή.

Ο ζεολιθικός τόφφος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία περιέχει ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη). Με την μέθοδο εξώθησης/σφαιροποίησης παρασκευάστηκαν σφαιρίδια ζεολιθικού τόφφου και μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Η μέθοδος εξώθησης/σφαιροποίησης περιλαμβάνει 5 διαδοχικά στάδια: (α) ξηρή ανάμιξη, (β) υγρή κοκκοποίηση, (γ) εξώθηση, (δ) σφαιροποίηση, (ε) ξήρανση των μικροσφαιρών. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις πειραματικές δοκιμές με αναλογία μίγματος 80-20%, 90-10%, 95-5%, 100-0% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Η κάθε πειραματική δοκιμή περιλαμβάνει κάποιες παρτίδες με ίδια αναλογία μίγματος αλλά διαφορετικό μέγεθος πλαισίου εξώθησης ή/και δίσκου σφαιροποίησης. Η παρασκευή σφαιριδίων ήταν επιτυχής σε όλες τις πειραματικές δοκιμές εκτός από την τελευταία με αναλογία 100-0% κ.β. ζεολιθικού τόφφου/μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Η ορυκτολογική σύσταση μελετήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιομετρίας ακτίνων-X (XRD). Το αρχικό μας υλικό αποτελείται από 89% ζεόλιθο τύπου-ΗΕυ, 4% μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά, 5% αστρίους και 2% χαλαζία + χριστοβαλίτη. Με τη μέθοδο AMAS προσδιορίστηκε η δεσμευτική ικανότητα του αρχικού ζεολιθικού τόφφου στα 198 meq/100g. Ο ζεολιθικός τόφφος είναι πτωχευμένος ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε όλα τα κύρια στοιχεία. Τα ιχνοστοιχεία Ba, Sr, Rb, Cs και As είναι τα αφθονότερα του ζεολιθικού τόφφου με περιεκτικότητες 779-115 ppm, περιεκτικότητες 76-19 ppm έδειξαν τα ιχνοστοιχεία Zr, Ce, Pb, Zn, La, Th, Nd και Y, ενώ περιεκτικότητες 7,3-0,38 ppm παρουσιάζουν τα ιχνοστοιχεία U, V, Cr, Sb, Cu, Ni, Sm, Hf, Sc, Be και Lu. Οι περιεκτικότητες των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων είναι κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας. Η μελέτη των περιθλασιαγραμμάτων (XRD) των σφαιριδίων που παρασκευάστηκαν, έδειξε ότι δεν υπήρξε καταστροφή των κρυστάλλων του ζεόλιθου στα παραγόμενα μίγματα, ενώ είναι σαφής ένας προτιμώμενος προσανατολισμός των κρυστάλλων του ζεόλιθου ως προς την έδρα (100). Για τον χαρακτηρισμό των σφαιριδίων πραγματοποιήθηκε αρχικά μορφολογικός χαρακτηρισμός με μέθοδο μικροσκοπίας (στερεοσκόπιο) σε συνδυασμό κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης εικόνας, για λεπτομερέστερη εκτίμηση του σχήματος. Από την στερεοσκοπική μελέτη προκύπτει ότι το μέγεθος των σφαιριδίων επηρεάζεται από την μείωση της ποσότητα μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης στο μίγμα, του απαραίτητου υγρού (νερό) καθώς και από το μέγεθος του πλαισίου στο στάδιο της εξώθησης και του δίσκου στο στάδιο της σφαιροποίησης. Ως προς το σχήμα διαπιστώνεται ότι η τιμή της σφαιρικότητας όλων των δειγμάτων είναι κοντά στην μονάδα, με τα δείγματα της δεύτερης πειραματικής δοκιμής με αναλογία 90% ζεολιθικού τόφφου -

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

εωλογίας

ΕΡΙΛΗΨΗ

10% μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης να χαρακτηρίζονται περισσότερο σφαιρικά. Η εκτίμηση της μηχανικής αντοχής των παραγόμενων σφαιριδίων, έγινε με τον προσδιορισμό της ευθρυπτότητας με τη χρήση συσκευής μέτρησης ευθρυπτότητας κόκκων. Η μικρότερη τιμή ευθρυπτότητας παρουσιάστηκε στα σφαιρίδια με αναλογία 90-10% κ.β. ζεολιθικό τόφφο/μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Mε την μέθοδο αζώτου (ισόθερμη ΒΕΤ) προσδιορίστηκε το πορώδες και η ειδική επιφάνεια κάθε κατηγορίας σφαιρίδια που παρασκευάστηκαν. Σύμφωνα με τις μετρήσεις των ισόθερμων αζώτου, όλα τα δείγματα ανήκουν στην ισόθερμο τύπου ΙV, η οποία είναι χαρακτηριστική μεσοπορώδων στερεών. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας κυμαίνεται στο 10,1-12,7 (m<sup>2</sup>/g) με μέγιστη τιμή σε δείγμα με αναλογία 90% ζεολιθικό τόφφο -10% μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Το μίγμα 90% κ.β. ζεολιθικό τόφφο και 10% κ.β. μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, είναι το ιδανικότερο μίγμα για την παρασκευή σφαιριδίων με αξιοσημείωτα μικρότερη απώλεια υλικού στο στάδιο εξώθησης και καλύτερο σχηματισμό σφαιριδίων με μικρότερη ανομοιομορφία.



By Maria Syropoulou

(MSc-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

The zeolitic tuff used in this work contains a HEU-type zeolite (clinoptilolite-heulandite). By the extrusion/spheronization method, zeolite and microcrystalline cellulose pellets were prepared. The extrusion/spheronization process comprises 5 successive steps: (a) dry blending, (b) wet granulation, (c) extrusion, (d) spheronization, (e) drying the microspheres. Four experimental tests were performed with a mixture ratio of 80-20%, 90-10%, 95-5%, 100-0% w/w zeolitic tuff/microcrystalline cellulose. Each experimental test includes some batches with the same blend ratio but a different extrusion size and/or pelletizing disc. Pellets production was successful in all experimental tests except the latter in a ratio of 100-0% w/w zeolitic tuff/microcrystalline cellulose. The mineral composition was studied by X-ray diffractometry (XRD). The original material contains 89% w/w HEU-type zeolite, 4% w/w mica+clay minerals, 5% w/w feldspars and 2% w/w quartz+cristobalite. The AMAS method determined the sorption ability of the zeolitic tuff at 198 meq/100g. The zeolitic tuff is depleted with respect to the average composition of the continental crust in all the major elements. The trace elements Ba, Sr, Rb, Cs and As are the most abundant of zeolitic tuff (779-115 ppm), followed by Zr, Ce, Pb, Zn, La, Th, Nd and Y (76-19 ppm), and U, V, Cr, Sb, Cu, Ni, Sm, Hf, Sc, Be and Lu (7.3-0.38 ppm). The concentrations of the remaining trace elements are below the detection limit of each element. The study of the X-ray patterns of the pellets showed that there was no destruction of the zeolite crystals during the pellets production, and a preferred orientation of the zeolite crystals according to (100) edge is clear. For the characterization of the pellets, morphological study was initially performed by a stereoscopic method in a combination of suitable image analysis software for a more detailed assessment of the shape. From the stereoscopic study it appears that the size of the pellets is affected by the reduction of the amount of microcrystalline cellulose in the mixture, the necessary liquid (water) as well as the size of the frame in the extrusion stage and the disk in the spheronization stage. With respect to the shape, it is found that the sphericity value of all samples is close to the unit, with the samples of the second experimental test with a ratio of 90% zeolitic tuff-10% microcrystalline cellulose being characterized more globular. The estimation of the mechanical strength of the produced pellets was done by determining the friability using a grain friability measurement device. The lowest brittleness value was present in the pellets at a ratio of 90-10% w/w of zeolitic tuff/microcrystalline cellulose. By the nitrogen method (BET isotherm), the porosity and specific surface area of each mixture

and the starting material were determined. According to the measurements of isothermal nitrogen, all samples belong to the IV isotherm, which is characteristic of mesoporous solids. The specific surface area is  $10.1-12.7 \text{ (m}^2\text{/g)}$  with a maximum value observed for the mixture 90% zeolitic tuff-10% w/w microcrystalline cellulose. This mixture (90-10 w/w zeolitic tuff-intermicrocrystalline) cellulose is the ideal proportion for pellet preparation with significantly less material loss in the extrusion step and better pellet formation with less dissimilarity.



- Γαλιατσάτου Π. & Χαβρεδάκη Β. 1996. Χαρακτηρισμός υλικών με ισόθερμους ρόφησης. Διδακτικές Σημειώσεις. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Γκόγκου Π.Κ. 2013. Διερεύνηση συνθέσεων πιροξικάμης/χιτοζάνης με τη βοήθεια πειραματικού σχεδιασμού μείγματος για την παρασκευή μικροσφαιρών διαφορετικού ρυθμού αποδέσμευσης και βέλτιστης σφαιρικότητας. Μ.Δ.Ε. Τμήμα Φαρμακευτικής, ΑΠΘ.
- Γκοντελίτσας Α. 1995. Σύνθεση και μελέτη σύμπλοκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Δρακούλης Α., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Στεργίου Α. 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της Νήσου Μήλου. 2° Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 55-63.
- Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9ης Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. 10ο Διεθνές Συνέδριο Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 36/1: 446-453.
- Κωστάκης Γ. 1994. Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών. Διδακτικές Σημειώσεις. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μπαλαξή Μ.Δ. 2009. Ανάπτυξη συστήματος πολλαπλών δοσομονάδων για τριμερή αποδέσμευση φαρμάκων στο στόμαχο, το λεπτό και το παχύ έντερο. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φαρμακευτικής, Σχολή Επιστημών Υγείας, ΑΠΘ.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ. 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.

Τριανταφυλλίδης Κ.Σ. 2005. Προσρόφηση αερίων-Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας πορώδων υλικών με τη μέθοδο ΒΕΤ. Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ.

Τσιραμπίδης Α.Ε. 1991. Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.

Τσιραμπίδης Α.Ε. 2005. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος. Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.

- Τσιραμπίδης Α.Ε. & Φιλιππίδης Α. 2013. Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Φιλιππίδης Α. 2005. Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης Α. 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα «Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο», Πετρωτά Έβρου, Πρακτ., 89-107.
- Φιλιππίδης Α. 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Κοινό συνέδριο ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ: Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων σε συνθήκες κλιματικών αλλαγών, Βόλος, Πρακτ., 2, 829-836.
- Φιλιππίδης Α. 2010. Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. Ηιών, 7, 14-16.
- Φιλιππίδης Α. 2012. Βιομηχανικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές, υδατικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές του ορυκτού πλούτου του Νομού Έβρου. Ημερίδα: Μνημόνιο Οικονομία και Ανάπτυξη του Βορείου Έβρου, Διδυμότειχο Έβρου, Εκτετ. Περιλ., 3σ.
- Φιλιππίδης Α. 2015α. Ζεόλιθος Φυσικοί Ζεόλιθοι Ζεολιθικοί Τόφφοι Προδιαγραφές Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) Χρήσεις 1982-2015. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Φιλιππίδης Α. 2015β. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων τύπου-ΗΕU. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α. 2015γ. Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α. 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 81-87.

Φιλιππίδης Α. 2017. Ζεόλιθος/οι: Προδιαγραφές και Χρήσεις Πολύ Υψηλής Ποιότητας Ζεολιθικών Τόφφων. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.

- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 37, 90-101.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2012. Ορυκτές πρώτες ύλες και περιβάλλον. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 89-95.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων. 12° Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 75-82.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α. 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεόλιθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α. 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι Ποιοτικά χαρακτηριστικά Αποθέματα και αξία – Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατ. Μακεδονία-Θράκη. Ε.Π. «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ, Δράμα, Πρακτ., 12σ.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α. 1997. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4° Υδρογεωλογικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 539-546.
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2° Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 273-279.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι. 2007α. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3° Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 23-25.
- Φιλιππίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλιππίδης Σ. 2007β. Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. Jean Monnet, Βιώσιμη ανάπτυξη στην Ευρώπη, Βέροια, Πρακτ., 557-569.

- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ. 2008α. Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3° Περιβαλλοντικό Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι. 2008β. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8° Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, Πρακτ., 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλιππίδης Σ. 2011. Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4° Περιβαλλοντικό Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 9σ.

#### ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Armbruster T. & Gunter M.E. 2001. Crystal structures of natural zeolites. In Bish D.L. & Ming D.W. (eds), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 1-67.
- Atkinson D., Carrot P.J.M., Grillet Y., Rouquerol J. & Sing K.S.W. 1987. Microcalorimetric study of adsorption of argon and nitrogen by microporous carbons. In Meunier F (ed.) Fundamentals of Adsorption 6, Elsevier, Amsterdam, 89-98.
- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.
- Bain C. & Smith L. 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), A handbook of determinative methods in clay mineralogy, Glasgow, Blackie, 248-274.
- Bish D.L. & Ming D.W. 2001. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 45, Mineralogical Society of America, Washington DC.
- Bonnetain L., Gimoux J.L. & Cabedo M. 1988. Determination of Mesopores diameters in Porous Solids from Adsorption Measurements – Criticisms and Suggestions. Studies in Surface Science and Catalysis, 39, 223-232.
- Brunauer S. 1976. Pore structure of solids. Pure and Applied Chemistry, 48, 401-405.
- Brunauer S., Emmett P.H. & Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.
- Brunauer S., Deming L., Deming W. & Teller E. 1940. On a theory of van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc., 62, 1723-1732.
- Carr D.D. 1994. Industrial Minerals and Rocks. Braun-Brumfield Inc., Michigan.

Charistos D., Godelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. & Triantafyllidis C. 1997. Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. Applied Geochemistry, 12, 693-703.

- Colella C. & Mumpton F.A. 2000. Natural Zeolites for the Third Millennium. De Frede, Napoli.
- Colella C., de'Gennaro M. & Aiello R. 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In Bish D.L. & Ming D.W. (eds), Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 45, 551-588.
- Davis J.M.G. 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents.In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts.Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 471-487.
- Driscoll K.E. 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy, 28, 489-511.
- Erkoboni D.F. 1997. Extrusion-Spheronization as a Granulation Technique, In Parikh D.M. (ed,) Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 333-368.
- Fielden K.E., Newton J.M. O'Brien P. & Rowe R.C. 1988. Thermal Studies on the interaction of water and microcrystalline cellulose. J. Pharm. Pharmacol., 40, 674-678.
- Fielden K.E., Newton J.M. & Rowe R.C. 1992a. The influence of lactose particle size on spheronization of extrudate processed by a ram extruder. Int. J. Pharm., 81, 205-224.
- Fielden K.E., Newton J.M. & Rowe R.C. 1992b. A comparison of the extrusion and spheronization behaviour of wet powder masses processed by a ram extruder and a cylinder extruder. Int. J. Pharm., 81, 225-233.
- Filippidis A. 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcaniclastic rocks, Thrace County, Greece. N. Jb. Min. Msh., 11, 521-527.
- Filippidis A. 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. AQUA, 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A. 2010a. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic Journal of Geosciences, 45, 91-100.

Filippidis A. 2010b. Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. Sci. Annals, School of Geology, Aristotle Univ. of Thessaloniki, 100, 55-62.

- Filippidis A. 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. Water Today, Jan. V(X), 34-38.
- Filippidis A. 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENAZE) and specifications of zeolitic tuffs. Bull. Geol. Soc. Greece, 50(4), 1809-1819.
- Filippidis A. & Kantiranis N. 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2000. Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. 5th Int. Conf. on Environmental Pollution, Thessaloniki, Proc., 149-155.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. & Kassoli-Fournaraki A. 1996. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. Applied Clay Science, 11, 199-209.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bull. Geol. Soc. Greece, 40(2), 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. 2008. Zeolites clean up. Industrial Minerals, 487(April), 68-71.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S. 2010. Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. 8th Intern. Conf. Natural Zeolites, Sofia, 91-92.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A. & Filippidis S. 2011. Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. Environ. Earth Sci., Springer, Berlin, Advances in the Research of Aquatic Environment, 2, 435-442.
- Filippidis A., Kantiranis N., Vogiatzis D., Tzamos E., Papastergios G. & Filippidis S. 2012. Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. Intern. Conf. Protection and Restoration of the Environment XI, Thessaloniki, Proc., 582-588.

Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Filippidis S. 2013. Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 47(2), 920-926.

- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G. & Filippidis S. 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEUtype zeolitic tuff. Journal of Basic and Applied Research International), 7(1), 1-8.
- Filippidis A., Papastergios G., Kantiranis N. & Filippidis S. 2015b. Neutralization of dyeing industry wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. Journal of Global Ecology and Environment, 2(4), 221-226.
- Filippidis A., Kantiranis N. & Tsirambides A. 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. Bull. Geol. Soc. Greece, 50(4), 1820-1828.
- Filippidis A., Tziritis E., Kantiranis N., Tzamos E., Gamaletsos P., Papastergios G. & Filippidis S. 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. Desalination and Water Treatment, 57(42), 19702-19712.
- Floros G.D., Kokkari A.I., Kouloussis N.A., Kantiranis N.A., Damos P., Filippidis A.A. & Koveos D.S. 2018. Evaluation of the natural zeolite lethal effects on adults of the bean weevil under different temperatures and relative humidity regimes. Journal of Economic Entomology, 111(1), 482-490.
- Ghebre-Sellassie I. 1989. Pellets a general overview. Pharmateutical Pelletization Technology, Marcle Dekker Inc., New York and Basel, 1-13.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., Filippidis A. & Anousis I. 1996a. Interaction of HEU-type zeolite crystals with thorium aqueous solutions. Chemie der Erde, 56, 143-156.
- Godelitsas A., Misaelides P., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. 1996b. Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 208, 393-402.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. & Pavlidou
  E. 1999. Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N diethyldithiocarbamate anions. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. &Siapkas D. 2001. Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals

in the light of experimental and quantum chemical results. Chemistry European Journal, 7(17), 3705-3721.

- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. 2003.
   Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamato) on the surface of HEU-type zeolite.
   Microporous and Mesoporous Materials, 61, 69-77.
- Gottardi G. & Galli E. 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin.

- Gregg S.J. & Sing K.S.W. 1982 Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.
- Guinier A. 1963. X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies.W. H. Freeman, San-Francisco.
- Harben P.W. 2002. The Industrial Minerals HandyBook, Pensord, Blackwood, UK.
- Harrison P.J., Newton J.M. & Rowe R.C. 1984. Convergent flow analysis in the extrusion of wet powder masses. J. Pharm. Pharmacol., 36, 796-798.
- Harrison P.J., Newton J.M. & Rowe R.C. 1984. The application of capillary rheometry to the extrusion of wet powder masses. Int. J. Pharm., 35, 235-242.
- Hatzigiannakis E., Kantiranis N., Tziritis E., Filippidis A., Arampatzis G. & Tzamos E. 2016. The use of HEU-type zeolitic tuff in sustainable agriculture: Experimental study on the decrease of nitrate load in vadose zone leachates. Bull. Geol. Soc. Greece, 50(4), 2145-2154.
- Håkanson L. 1980. Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach. Water Research, 14, 975-1001.
- Hellen L., Yliruusi J., Merkku P. & Kristoffersson E. 1993. Process variables of instant granulator and spheronizer. I. Physical properties of granules, extrudate and pellets. Int. J. Pharm., 96, 197-204.
- Hochella Jr.M.F. & White A.F. 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. Mineralogical Soc. of America, Reviews in Mineralogy, 23, Washington D.C.
- Holmes D. 1994. Zeolites. In Carr D. (ed.), Industrial Minerals and Rocks. Braun- Brumfield, Inc., Ann Arbor, Michigan, 1129-1158.
- Iijima A. 1978. Geological occurrences of zeolite in marine environments. In Sand L.B. & Mumpton F.A. eds, Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use. Pergamon press, Oxford, 175-198.
- Kabata-Pendias A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, 201-213

Kallo D. 2001. 'Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In BishD.L. & Ming D.W. (eds), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, ApplicationsReviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol, 45, Mineralogical Society of America,Washington DC, 519-550.

- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B. 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. Materials and Structures, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambidis A. 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, 155-156.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C. 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcaniclastic tuffs. European Journal of Mineralogy, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A. 2010. Continuous extra-framework Na<sup>+</sup> release from Greek Analcime-rich volcaniclastic rocks on exchange with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A. 2011.
   Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.
   Journal of Environmental Management, 92, 1569-1576.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). Geologica Rhodopica, 2, 500-511.
- Krauskopf K.B. & Bird D.K. 1995. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, New York.
- Mason B. & More C.B. 1982. Principles of Geochemistry, Wiley, New York.
- Ming D.W. & Mumpton F.A. 1995. Natural Zeolites'93, Occurrence, Properties, Use. I.C.N.Z., Brockport, N.Y.
- Ming D.W. & Allen E.R. 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation. In Bish D.L. & Ming D.W. (eds), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol, 45, Mineralogical Society of America, Washington DC, 619-654

Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A. & Sikalidis C. 1993.Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. Geologica Carpathica-Series Clays, 44, 115-119.

- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D. & Charistos D. 1994. Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 183(1), 159-166.
- Misaelides P., Godelitsas A. & Filippidis A. 1995a. The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. Fresenius Environmental Bulletin, 4, 227-231.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. 1995b. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. The Science of the Total Environment, 173/174, 237-246.
- Misaelides P., Sarri S., Kantiranis N., Noli F., Filippidis A., de Blochouse B., Maes A. & Breynaert E. 2018. Investigation of chabazitic materials as Cs-137 sorbents from cementitious aqueous solutions. Microporous and Mesoporous Materials, 266, 183-188.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J. 2012. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. Nature Chemistry, 4, 825-831.
- Mumpton F.A. 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. Proc. 3rd Int. Molecular Sieve Conf., 159-161.
- Mumpton F.A. 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America, Washington DC, Short Course Notes, vol. 4.
- Munson R.A. & Sheppard R.A. 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. Mineral Sci. Engineering, 6, 19-34.
- Papastergios G., Kantiranis N., Filippidis A., Sikalidis C., Vogiatzis D. & Tzamos E. 2017. HEU-type zeolitic tuff in fixed bed columns as decontaminating agent for liquid phases. Desalination and Water Treatment, 59, 94-98.
- Parfit G.D. & Sing K.S.W. 1976. Characterization of Powder Surfaces. Academic, London.
- Pe-Piper G. & Tsolis-Katagas P. 1991. K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. Clays and Clay Minerals, 39(3), 239-247.
- Perraki Th., Kakali G. & Kontoleon F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and Mesoporous Materials, 61(1), 205-212.
- Pond W.G. & Mumpton F.A. 1984. Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York.

Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C. 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 361-407.

- Ruthven D.M. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. 1978. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. Pergamon Press, Oxford.
- Sheppard R.A. & Gude A.J. 1969. Diagenesis of tuffs in the Barstow formation, Mud Hills, San Bernardino County, California, US Geological Survey Professional Paper 634.
- Sheppard R.A. & Gude A.J. 1973. Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sand formation, Mohave County, Arizona, US Geological Survey Professional Paper 830.
- Sing K.S.W. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure & Appl. Chem., 57(4), 603-619.
- Sposito G. 1984. The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.
- Stumm W. 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Tchernev D.I. 2001. Natural zeolites in solar energy heating, cooling and energy storage. In Bish D.L. & Ming D.W. (eds), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol, 45, Mineralogical Society of America, Washington DC, 589-618.
- Tsirambides A. & Filippidis A. 2012. Exploration key to growing Greek industry. Industrial Minerals, 533 (Feb.), 44-47.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Soldatos K. 1989. Preliminary results on clinoptilolite-containing volcaniclastic sediments from Metaxades, NE Greece, Bull. Geol. Soc. Greece, 23(2), 451-460.
- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcaniclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. Applied Clay Science, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N.& Filizova L.D. 1992. Natural Zeolites. Ellis Horwood Ltd, New York.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. 1989. Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean Sea, Greece. Clays and Clay Minerals, 37(6), 497-510.

Tsolis-Katagas P. & Katagas C. 1990. Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. Mineralogical Magazine, 54, 95-103.

- Turekian K.K. & Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. Geological Society of America Bulletin, 72, 175-192.
- Vaughan D. & Pattrick R. 1994. Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series, Chapman & Hall, London.
- Vogiatzis D., Kantiranis N., Filippidis A., Tzamos E. & Sikalidis C. 2012. Hellenic Natural Zeolite as a replacement of sand in mortar: Mineralogy monitoring and evaluation of its influence on mechanical properties. Geosciences, 2, 298-307.
- Wan L.C.S., Heng P.W.S. & Liew C.V. 1993. Spheronization conditions on spheroid shape and size. Int. J. Pharm., 96, 59-65.

#### ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

http://www.iza-online.org

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

http://www.glatt.com/cm/en/process- technologies/pelletizing/extrusion-spheronization.html



# ί. Υπολογισμός Εθρυπτότητας

#### Πίνακας 9. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 1α.

Δείγμα	1α
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	80 % - 20%
Πλαίσιο-Δίσκος	1 mm - Μεγάλο
Μέγεθος δείγματος	1.18 mm
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικο βάρος 1.18mm	0.95 gr
Ευθρυπτότητα	0.05 gr
Ευθρυπτότητα %	5

#### Πίνακας 10. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 1β.

Δείγμα	1β
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	80 % - 20%
Πλαίσιο-Δίσκος	1 mm - Μικρό
Μέγεθος δείγματος	850 mic
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικό βάρος 850 mic	0.95 gr
Ευθρυπτότητα	0.05 gr
Ευθρυπτότητα %	5

#### Πίνακας 11. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2α.

Δείγμα	2α
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	90 % - 10%
Πλαίσιο-Δίσκος	0.5 mm - Μεγάλο
Μέγεθος δείγματος	850 mic
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικό βάρος 850 mic	0.97 gr
Ευθρυπτότητα	0.03 gr
Ευθρυπτότητα %	3

### Πίνακας 12. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2β

88

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ϽΦΡ

Δείγμα	2β
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	90 % - 10%
Πλαίσιο-Δίσκος	0.5 mm - Μικρό
Μέγεθος δείγματος	425 mic
Αρχικο βάρος δείγματος	1 gr
Τελικο βάρος 425 mic	0.96 gr
Ευθρυπτότητα	0.04 gr
Ευθρυπτότητα %	4

#### Πίνακας 13. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2γ

Δείγμα	2γ
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	90 % - 10%
Πλαίσιο-Δίσκος	1 mm - Μεγάλος
Μέγεθος δείγματος	1.18 mm
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικό βάρος 1.18 mm	0.96 gr
Ευθρυπτότητα	0.04 gr
Ευθρυπτότητα %	4

#### Πίνακας 14. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 2δ

Δείγμα	2δ
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	90 % - 10%
Πλαίσιο-Δίσκος	1 mm - Μικρό
Μέγεθος δείγματος	850 mic
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικό βάρος 850 mic	0.97 gr
Ευθρυπτότητα	0.03 gr
Ευθρυπτότητα %	3

## Πίνακας 15 Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 3α

88

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΟΦΡΑΣ

Δείγμα	3α
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	95 % - 5%
Πλαίσιο-Δίσκος	1 mm - Μεγάλο
Μέγεθος δείγματος	850 mic
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικό βάρος 850 mic	0.9 gr
Ευθρυπτότητα	0.1 gr
Ευθρυπτότητα %	10

#### Πίνακας 16. Υπολογισμός Ευθρυπτότητας δοκιμής 3β

Δείγμα	3β
Σύσταση (Ζεόλιθος-Κυταρρίνη)	95 % - 5%
Πλαίσιο-Δίσκος	1 mm - Μικρό
Μέγεθος δείγματος	850 mic
Αρχικό βάρος δείγματος	1 gr
Τελικό βάρος 850 mic	0.85 gr
Ευθρυπτότητα	0.15 gr
Ευθρυπτότητα %	15







Εικόνα 36. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας Αρχικού Υλικού.



#### Διάγραμμα 10. Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 1β: 80% ζεολιθικός τόφφος-20% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μικρό δίσκο.



Εικόνα 37. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 1β.



Διάγραμμα 11. Καμπύλη BET 2α: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο μεγάλο δίσκο.



Εικόνα 38. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2α.



Διάγραμμα 12. Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 2β: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 0,5mm πλαίσιο μικρό δίσκο.



Εικόνα 39. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειαςδοκιμής 2β.



#### Διάγραμμα 13. Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 2γ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μεγάλο δίσκο.



Εικόνα 40. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2γ.


## Διάγραμμα 14. Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 2δ: 90% ζεολιθικός τόφφος-10% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μικρό δίσκο.



Εικόνα 41. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 2δ.



## Διάγραμμα 15. Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 3α: 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μεγάλο δίσκο.



Εικόνα 42. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 3α.



## Διάγραμμα 16. Καμπύλη ΒΕΤ δοκιμής 3β: 95% ζεολιθικός τόφφος-5% κ.β. κυτταρίνη, 1mm πλαίσιο μικρό δίσκο.



Εικόνα 43. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας δοκιμής 3β.