



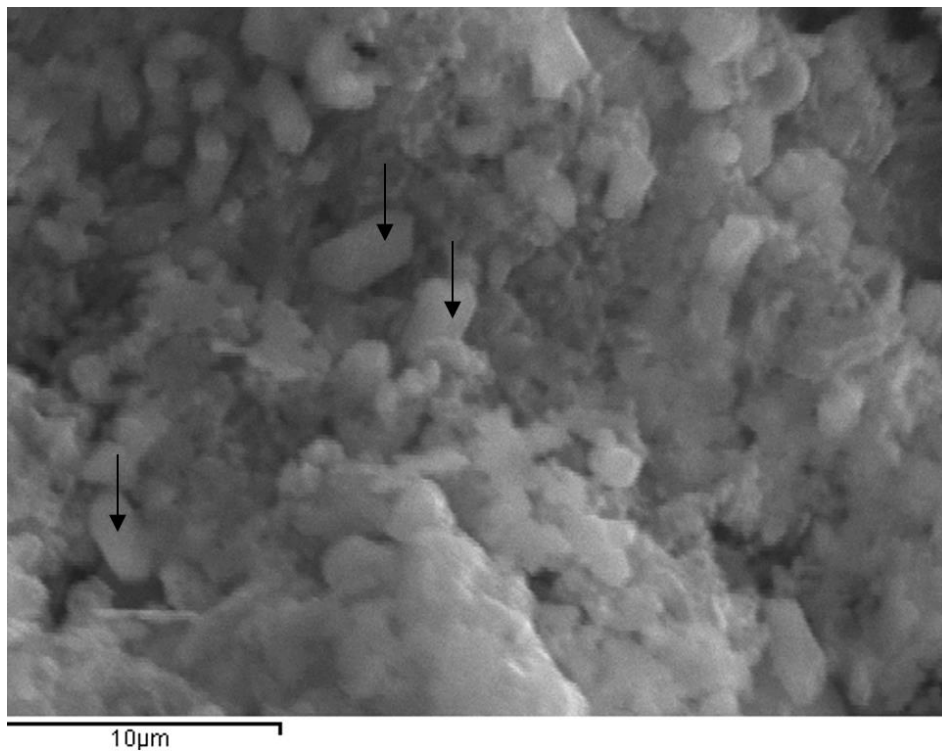
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΘΕΟΔΩΡΟΣ Κ. ΜΟΥΧΤΑΡΗΣ
Γεωλόγος M.Sc.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ H_2O_2

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2020





ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI
FACULTY OF SCIENCES
SCHOOL OF GEOLOGY

THEODOROS K. MOUHTARIS
Geologist M.Sc.

ZEOLITE SYNTHESIS FROM GREEK FLY ASHES
PROMOTED BY H₂O₂ SOLUTIONS

DISSERTATION THESIS

THESSALONIKI
2020





ΘΕΟΔΩΡΟΣ Κ. ΜΟΥΧΤΑΡΗΣ
Γεωλόγος M.Sc.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ H_2O_2

Εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. τον Απρίλιο του 2020

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 03/06/2020

Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας N°: 207

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης, Επιβλέπων
Διατελέσας Καθηγητής Κλεόπας Μιχαηλίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Αναπλ. Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ
Διατελέσας Καθηγητής Κλεόπας Μιχαηλίδης, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ
Αναπληρωτής Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ
Καθηγητής Γεώργιος Γάλλιος, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ
Διατελέσας Καθηγητής Παναγιώτης Μισαηλίδης, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Φωτεινή Νόλη, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ
Καθηγητής Μανασσής Μήτρακας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΑΠΘ

© Θεόδωρος Κ. Μουχτάρης, Γεωλόγος M.Sc., 2020

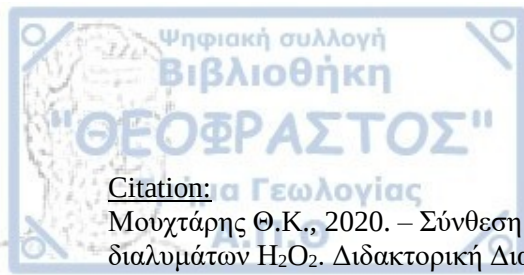
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ H_2O_2 – Διδακτορική Διατριβή

© Theodoros K. Mouhtaridis, Geologist M.Sc., 2020

All rights reserved.

ZEOLITE SYNTHESIS FROM GREEK FLY ASHES PROMOTED BY H_2O_2 SOLUTIONS
– Ph.D. Thesis



Citation:

Μουχτάρης Θ.Κ., 2020. – Σύνθεση ζεολίθου από ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσία υδατικών διαλυμάτων H_2O_2 . Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμ. Γεωλογίας Νο 207, 151 σελ.

Mouhtaridis Th.K., 2020. – Zeolite synthesis from Greek fly ashes promoted by H_2O_2 solutions. Ph.D. Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Annex Number of Scientific Annals of the School of Geology No 207, 151 pp.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή 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 την 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.

Εικόνα Εξωφύλλου: Φωτογραφία Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου με κρυστάλλους επισιλιβίτη (δείχνονται με βελόκια ενδεικτικά κάποιοι από τους κρυστάλλους που παρατηρούνται).

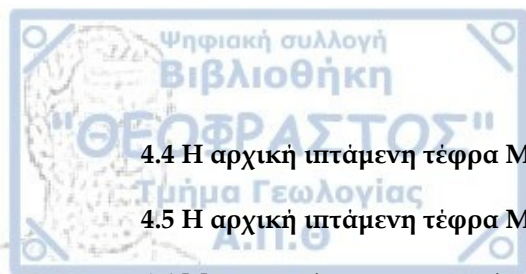


*Αφιερώνεται στη μνήμη της μητέρας μου
Όλγας Αζά – Μουχτάρη*



Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1.1 Ιπτάμενες τέφρες	12
1.1.1 Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες	12
1.1.2 Παραγωγή Ιπτάμενης Τέφρας Διεθνώς	14
1.2 Φυσικοί Ζεόλιθοι	15
1.2.1 Χρήσεις των Φυσικών Ζεολίθων	16
1.3 Συνθετικοί Ζεόλιθοι	18
1.4 Σύνθεση Ζεολίθων από Ιπτάμενες Τέφρες	19
1.5 Χρήσεις Ζεολίθων που συνετέθησαν από ιπτάμενες τέφρες	23
1.6 Σύνθεση Ζεολίθων από άλλα Φυσικά Υλικά	26
1.7 Σκοπός	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΡΧΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	29
2.1 Αρχικά Υλικά	29
2.2 Χημικές αναλύσεις	29
2.3 Ορυκτολογικές αναλύσεις	29
2.2.1. Εισαγωγή	29
2.2.2. Αναγνώριση φάσεων	30
2.4 Εκτέλεση Πειραμάτων	31
2.5 Ηλεκτρονική μικροανάλυση (SEM-EDS)	33
2.6 Δεσμευτική ικανότητα	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	36
3.1 Αποτελέσματα Χημικών αναλύσεων	36
3.2 Αποτελέσματα Ορυκτολογικών αναλύσεων	37
3.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροανάλυσης (SEM-EDS)	50
3.4 Αποτελέσματα δεσμευτικής ικανότητας	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	52
4.1 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) και τα πειραματικά προϊόντα της.	52
4.2 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Λιπτόλ (L2) και τα πειραματικά προϊόντα της.	60
4.3 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας (PT2) και τα πειραματικά προϊόντα της.	67



4.4 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα M1 (Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης) και τα πειραματικά προϊόντα της. __	74
4.5 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα M2 (Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης) και τα πειραματικά προϊόντα της. __	79
4.6 Μηχανισμός σχηματισμού του επισιλιβίτη _____	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ _____	90
ΠΕΡΙΛΗΨΗ _____	94
ABSTRACT _____	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ _____	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ. _____	116
Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας KR3 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της. _____	117
Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας L2 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της. _____	124
Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας PT2 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της. _____	131
Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας M1 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της. _____	138
Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας M2 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της. _____	145



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.).

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη της δυνατότητας σύνθεσης ζεολίθου από όλους τους τύπους των ιπταμένων τεφρών του Ελληνικού χώρου.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 3 δείγματα από το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.), συγκεκριμένα από τους Α.Η.Σ. Καρδιάς, Λιπτόλ και Πτολεμαΐδας και 2 δείγματα από το Λιγνιτικό Κέντρο Μεγαλόπολης.

Η ενεργοποίηση των ιπταμένων τεφρών έγινε σε ανοιχτό σύστημα με την επίδραση υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2).

Επίσης εξετάστηκε κατά πόσον αυξάνεται η δεσμευτική ικανότητα σε σχέση με την αντίστοιχη αρχική ιπτάμενη τέφρα.

Θέλω να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ανέστη Φιλιππίδη για την ανάθεση του θέματος, όπως και για την αμέριστη συμπαράσταση και καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.

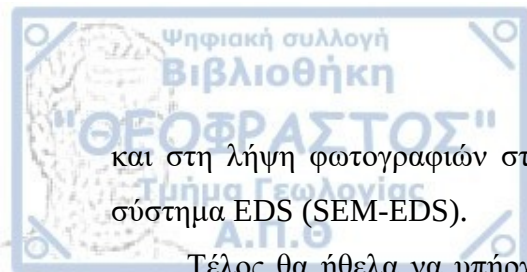
Για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράστασή τους ευχαριστώ επίσης τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, τον Διατελέσαντα Καθηγητή Κλεόπα Μιχαηλίδη και ιδιαιτέρως τον Αναπληρωτή Καθηγητή Νικόλαο Καντηράνη για την πολύτιμη βοήθειά του σε κάθε φάση της εκπόνησης αυτής της διατριβής.

Θα ήταν σοβαρή παράλειψη να μην απευθύνω τις ευχαριστίες μου στην Αποκεντρωμένη Διοίκηση Μακεδονίας – Θράκης (όπου εργάζομαι) για την Άδεια Υπηρεσιακής Εκπαίδευσης που μου χορηγήθηκε.

Τον Γεωλόγο (D.E.A.) της Δ.Ε.Η. Χρήστο Σαχανίδη (Δ.Ε.Η., Λ.Κ.Δ.Μ., Τομέας Περιβάλλοντος) για την παροχή χρήσιμων στοιχείων σχετικών με τους λιγνίτες και για την μεσολάβηση για την παραχώρηση των ιπταμένων τεφρών του Λ.Κ.Δ.Μ.

Θα ήθελα να αναφέρω ακόμη ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, οι χημικές αναλύσεις στα εργαστήρια ACTLABS στον Καναδά και οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κόνεως (XRPD) στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου για τη βοήθειά της σε ό,τι αφορά στην πραγματοποίηση των μικροαναλύσεων



και στη λήψη φωτογραφιών στο Σαρωτικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο το εξοπλισμένο με σύστημα EDS (SEM-EDS).

Τέλος θα ήθελα να υπήρχαν λόγια που θα μπορούσαν να εκφράσουν τις ευχαριστίες μου προς την οικογένειά μου για τη στήριξη και ενθάρρυνση την οποία μου παρείχε.

Θεόδωρος Μουχτάρης

Γεωλόγος M.Sc. (Α.Π.Θ.)

Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2020

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιπτάμενες τέφρες

1.1.1 Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί στερεό απόβλητο της καύσης των ανθράκων (τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας, ανθρακίτης) στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Α.Η.Σ.) παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η Δ.Ε.Η. βασίζεται κατά ποσοστό 41,0 % στην καύση λιγνίτη για την κάλυψη της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Δ.Ε.Η. 2018).

Κατά την καύση των Ελληνικών λιγνιτών παράγεται τέφρα σε υψηλό ποσοστό. Έχουν αναφερθεί, σε εργαστηριακές καύσεις, ποσοστά παραγωγής της τέφρας της τάξης του 10% (Filippidis et al. 1992, 1996a,b, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Adamidou et al. 2007). Στις πραγματικές συνθήκες καύσης των Α.Η.Σ. όμως, τα ποσοστά παραγωγής της τέφρας είναι ~30% (επί ξηρού) για το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (Δ.Ε.Η. 1988, 1998, Koukouzas et al. 2010a) και ~40% (επί ξηρού) για το Λιγνιτικό Κέντρο Μεγαλόπολης (Sakorafa et al. 1996). Τα κατά πολύ μεγαλύτερα ποσοστά της τέφρας στις πραγματικές συνθήκες καύσης πρέπει να οφείλονται στα ενδιάμεσα λεπτά στρώματα «στείων» ανόργανων υλικών τα οποία υποχρεωτικά συνδιοχετεύονται στους καυστήρες κατά την καύση, γιατί δεν μπορούν να διαχωριστούν από τα στρώματα του λιγνίτη (Filippidis et al. 1992, 1996a, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Kolonos et al. 2002a,b).

Από τη συνολικώς παραγόμενη τέφρα, ποσοστό 5-7% (επί ξηρού) αποτελεί την καταπίπτουσα τέφρα (bottom ash), η οποία συλλέγεται στον πυθμένα του λέβητα, ενώ η υπόλοιπη αποτελεί την ιπτάμενη τέφρα, η οποία κατακρατείται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα των Α.Η.Σ. (Δ.Ε.Η. 1997, Kantiranis et al. 2004).

Ως συνέπεια όλων των παραπάνω παράγονται δυσανάλογα μεγάλες για τον πληθυσμό της χώρας μας ποσότητες ιπτάμενης τέφρας.

Ακριβέστερα στους Α.Η.Σ. της Δ.Ε.Η. παρήχθησαν κατά το 2018 (Δ.Ε.Η. 2018), περίπου 5,324 εκατομ. τόνοι ιπτάμενης τέφρας ετησίως, εκ των οποίων περίπου 4,55 εκατομ. τόνοι ιπτάμενης τέφρας συναποτέθηκαν (μαζί με άγονα υλικά) στα Ορυχεία του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.). Στο Ορυχείο Αμυνταίου συναποτέθηκαν περίπου 0,91 εκατομ. τόνοι ιπτάμενης τέφρας (μαζί με άγονα υλικά). Το ίδιο διάστημα οι πωλήσεις ιπτάμενης Τέφρας από την Δ.Ε.Η. ανήλθαν σε μόνο 86,1 χιλιάδες τόνους.

Ορισμένα ορυκτά στις ιπτάμενες τέφρες είναι αρχικά συστατικά του λιγνίτη, άλλα δημιουργούνται κατά την καύση του λιγνίτη και ορισμένα κατά την διαβροχή των ιπταμένων τεφρών. Εκτός από τα κρυσταλλικά ορυκτά, οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν και άμορφα υλικά τα οποία είναι, κυρίως υαλώδους δομής ασβεστιτικά, πυριτικά και αργιλικά σφαιρικά και ωοειδή κενοσφαιρίδια και πλεροσφαιρίδια, καθώς και διάφορα ποσοστά άκαυστου λιγνίτη, αναλόγως με τις συνθήκες καύσης του καυστήρα (Gay et al. 1982, 1984, Tazaki et al. 1989, Filippidis and Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1994). Σε σχέση με τον αρχικό λιγνίτη, ορισμένα ιχνοστοιχεία στις ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις, άλλα παρουσιάζουν τις ίδιες περίπου συγκεντρώσεις και ορισμένα παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ανάλογα με την ανόργανη, ενδιάμεση ή οργανική συγγένεια των ιχνοστοιχείων στον αρχικό λιγνίτη. Η ιπτάμενη τέφρα είναι επικίνδυνο στερεό απόβλητο και η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, αναλόγως της ορυκτολογικής, μορφολογικής, χημικής και ραδιολογικής σύστασής της καθώς και την εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων τα οποία περιέχονται σ' αυτήν. Τα χημικά αυτά στοιχεία (συμπεριλαμβανομένων των ραδιονουκλιδίων), μπορούν να απελευθερωθούν από την ιπτάμενη τέφρα και να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα, στα εδάφη, στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα. Όπως π.χ. η περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου, των βαρέων μετάλλων κ.ά. (Filippidis and Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1992, 1994, 2002a,b, Kolovos et al. 2002c, Kantiranis et al. 2005, Koukouzas et al. 2006, 2007, 2009, 2011, Petrotou et al. 2010, 2012, Izquierdo et al. 2011, Megalovasilis et al. 2013, 2016, Nikolaidou et al. 2016, Noli & Tsamos 2016, Kazakis et al. 2017, 2018).

Έχουν προταθεί διάφορες εφαρμογές της ιπτάμενης τέφρας (Filippidis et al. 1997, Jha and Singh 2011), και των ζεολιθικών υλικών που προκύπτουν από την ιπτάμενη τέφρα, όπως η δυνατότητα χρησιμοποίησής τους, ως πρόσθετο σε βιολογικό καθαρισμό αποβλήτων (Eye & Basu 1970, Zouboulis & Goultonas 1995), ως υλικό για τη δέσμευση χημικών στοιχείων (π.χ., Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, U, Zn) από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα (Panday et al. 1985, Gupta et al. 1988, Zouboulis and Tzimou-Tsitouridou 1990, Zouboulis and Mavros 1992, Koukouzas et al. 2010b, Buema et al. 2014, Itskos et al. 2015), ως πηγή σπάνιων στοιχείων όπως το Γερμάνιο (Zouboulis et al. 1989), ως υλικό παραγωγής σύνθετων μεταλλικών υλικών αλουμινίου για πιθανή χρήση σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (Itskos et al. 2011, 2012, Marin et al. 2012) και ως υλικό για χρήση πιθανού εδαφοβελτιωτικού (Giannatou et al. 2018). Τονίζεται, ότι από την παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα των Ελληνικών Α.Η.Σ., μόνο ένα μικρό ποσοστό (10-20%) χρησιμοποιείται στην

τσιμεντοβιομηχανία και σε μεγάλες κατασκευές π.χ. φράγμα Πλατανόβρυσης στον Νέστο κατασκευασμένο από τεφροσκυρόδεμα (Ιτσκος 2000).

Οι υπόλοιπες ποσότητες (~ 5,324 εκατομ. τόνοι), όπως προαναφέραμε, διατίθενται στους χώρους απόθεσης των λιγνιτωρυχείων και μικρές μόνο ποσότητες Ιπτάμενης Τέφρας (~ 86,1 χιλιάδες τόνοι) πωλούνται (Δ.Ε.Η. 2018).

1.1.2 Παραγωγή Ιπτάμενης Τέφρας Διεθνώς

Για λόγους σύγκρισης σε σχέση με την Ελληνική παραγωγή ιπτάμενης τέφρας αναφέρουμε ότι στην Ταϊβάν παράγονται 1 εκατομ. τόνοι/έτος ιπτάμενης τέφρας από την καύση ανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, από την οποία μικρή ποσότητα χρησιμοποιείται για την παραγωγή τσιμέντου και υλικών πεζοδρομίων, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα αποτίθεται σε χώρους απόθεσης ή διατίθεται για τη δημιουργία ξηράς εις βάρος της θάλασσας (Lin and Shi 1995).

Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (Η.Π.Α.) παράγονται περισσότερο από 60 εκατομ. τόνοι/έτος ιπτάμενης τέφρας από την καύση ανθράκων σε Α.Η.Σ. παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το μεγαλύτερο ποσοστό της διατίθεται σε χώρους απόθεσης (Amrhein et al. 1996).

Στην Ιαπωνία το 1990 παράγονταν 4 εκατομ. τόνοι/έτος συνολικής τέφρας από την καύση ανθράκων (Shigemoto et al. 1993), ενώ παγκοσμίως το ίδιο έτος η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας ανερχόταν στους 150 εκατομ. τόνους/έτος. Λιγότερη από τη μισή παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου και στις κατασκευές, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα αποτίθεται σε χώρους απόθεσης (Shigemoto et al. 1993, Singer and Bergkaut 1995).

Εξαίρεση στη γενική εικόνα φαίνεται να αποτελεί η Ολλανδία, όπου σχεδόν όλη η παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα (900.000 τόνοι/έτος) χρησιμοποιείται στην παραγωγή δομικών υλικών (Steenbruggen and Hollman 1998).

Στα πλαίσια της περιβαλλοντικής προστασίας από την ιπτάμενη τέφρα (ως επικίνδυνο στερεό απόβλητο), οι προσπάθειες ορθολογικής διαχείρισης, αδρανοποίησης και χρήσης της, πρέπει να λαμβάνουν σοβαρά υπόψη την ορυκτολογική, μορφολογική, χημική και ραδιολογική σύστασή της, την εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που περιέχει, καθώς και την πιθανή ανάμειξή της με βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα στα στάδια της αποκατάστασης (Μουχτάρης 1999, Μουχτάρης κ.α. 1999, 2000, Τριανταφύλλου κ.α. 2000, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, Mouhtaridis et al. 2003, Kantiranis et al. 2005, Moreno et al. 2005, Izquierdo et al. 2011, Κατσάρα 2019, Βούτα 2018).

1.2 Φυσικοί Ζεόλιθοι

Οι φυσικοί ζεόλιθοι αριθμούν 67 διαφορετικά είδη. Ζεόλιθοι όπως ο ανάλκιμος, χαμπαζίτης, φιλλιψίτης, ευλανδίτης, κλिनोπτιλόλιθος, έχουν υψηλή δεσμευτική ικανότητα και απαντούν σε ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα με οικονομικό ενδιαφέρον, τα οποία εκτός από ζεόλιθο/ους, συνήθως περιέχουν και ορυκτά του SiO_2 (χαλαζία, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη), μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά, αστρίους και άμορφα υλικά. Κοίτασμα ζεολιθικού πετρώματος είναι ένα πέτρωμα με υψηλά αποθέματα και το οποίο περιέχει σε υψηλά ποσοστά, ένα ή περισσότερα είδη ζεολίθων (Mumpton 1977, Sand and Mumpton 1978, Gottardi & Galli 1985, Harben 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Kassoli-Fournarakis et al. 2000, Bish and Ming 2001, Tsirambides and Filippidis 2012, Filippidis et al. 2016a, 2020).

Ο ζεόλιθος με τις πολυάριθμες και πολύμορφες γεωργικές, βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και υδατικές εφαρμογές είναι ο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης). Οι προδιαγραφές χρήσεις των ζεολιθικών τόφων που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο είναι αυστηρές. Για όλες τις χρήσεις, ο κλινοπτιλολιθοφόρος ζεολιθικός τόφος:

1^{ov}) Δεν πρέπει να περιέχει ίνες, ινώδεις ζεολίθους και άλλα ινώδη ορυκτά.

2^{ov}) Δεν πρέπει να περιέχει χαλαζία, για χρήση ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο. Οι ινώδεις ζεόλιθοι (κυρίως εριονίτης, μορντενίτης και σε μικρότερο βαθμό ρογγιανίτης, μαζίτης) και ο χαλαζίας σε ανθρώπους και ζώα, είναι τοξικά, καρκινογόνα και ιδιαίτερα παθογόνα.

3^{ov}) Για όλες τις χρήσεις, η περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου πρέπει να είναι ≥ 80 %κ.β.

4^{ov}) Η περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών, πρέπει να είναι ≤ 20 %κβ. Η περιεκτικότητα των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών με ποζολανική δράση πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή, με εξαίρεση για τις χρήσεις που αφορούν στη βιομηχανία κατασκευών και την παραγωγή τσιμέντου.

5^{ov}) Δεν πρέπει να είναι επιβαρυνμένος με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια) και οι συγκεντρώσεις τους, δεν πρέπει να υπερβαίνουν τις οριακές τιμές γεωργικών εδαφών, την παγκόσμια μέση ετήσια αποτελεσματική δόση ακτινοβολίας από φυσικές πηγές και γενικά δεν πρέπει να είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τις μέσες τιμές των πετρωμάτων και του φλοιού της Γης.

6^{ον}) Η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων, πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή.

7^{ον}) Τα βασικά ανταλλάξιμα κατίοντα του κλινοπτιλόλιθου που περιέχεται στον ζεολιθικό τόφο, πρέπει να είναι K, Ca, Mg, Na.

8^{ον}) Η δεσμευτική ικανότητα (ικανότητα ανταλλαγής ιόντων) του ζεολιθικού τόφου, θα πρέπει να είναι >175 meq/100g (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015α, Φιλιππίδης και Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

Στην Ελλάδα, κυρίως στη Θράκη και στις Νήσους Σάμος, Κίμωλος, Μήλος, Πολύαιγος και Σαντορίνη, σε 68 θέσεις ζεολιθικών πετρωμάτων, απαντούν 9 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, εριονίτης, σκολεσίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, στυλβίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης), οι 33 θέσεις περιέχουν ινώδεις ζεολίθους (μορντενίτης, εριονίτης, σκολεσίτης), οι 31 θέσεις περιέχουν 8-70% ζεόλιθο, οι 3 θέσεις 74-77% ζεόλιθο και συγκεκριμένα στρώματα στη θέση «ρέμα Ντρίστα» των Πετρωτών Έβρου, περιέχουν υψηλής ποιότητας (>80% κλινοπτιλόλιθο) ζεολιθικό τόφο. Παρόλο που ο ευρωπαϊκός κανονισμός (Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013), αναφέρεται σε ζεολιθικά πετρώματα με κλινοπτιλόλιθο, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την παρουσία του χαλαζία και των ινωδών ζεολίθων, κανένα από τα ζεολιθικά πετρώματα της Ελλάδας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη, και επομένως κατά μείζονα λόγο σε συμπληρώματα διατροφής για τον άνθρωπο, επειδή περιέχουν κρυσταλλικές μορφές του SiO₂ (χαλαζία ± χριστοβαλίτη ± τριδυμίτη) και ινώδεις ζεολίθους (Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης 2007, Filippidis et al. 2007, 2008, 2016a, 2020, Filippidis 2010, Kantiranis et al. 2010, 2011, Tsirambides and Filippidis 2012, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης 2015).

1.2.1 Χρήσεις των Φυσικών Ζεολίθων

Ζεόλιθοι όπως ο ανάλκιμος, χαμπαζίτης, φιλλιψίτης, εουλανδίτης, κλινοπτιλόλιθος, έχουν υψηλή δεσμευτική ικανότητα και απαντούν σε ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα με οικονομικό ενδιαφέρον. Τα ζεολιθικά πετρώματα με υψηλά ποσοστά ζεολίθου/ων, έχουν υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα και δεσμεύουν μέταλλα και χημικές ενώσεις, κυρίως με διεργασίες απορρόφησης (ιοντοανταλλαγής) στους νανο/μικρο-πόρους του ζεολίθου και σε μικρότερο βαθμό με προσρόφηση και επιφανειακή επικάθιση στους μέσο- και μακρο- πόρους του ζεολιθικού πετρώματος. Τα ζεολιθικά αυτά πετρώματα ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα

των υδάτων. Η αύξηση του όξινου pH προς το ουδέτερο, αποδίδεται στη δέσμευση των πρωτονίων (H^+) στις επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις κατά Lewis του ζεολίθου και στην απορρόφηση των H^+ από τον ζεόλιθο, μέσω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής, ενώ η μείωση του βασικού pH προς το ουδέτερο, αποδίδεται στην απομάκρυνση/μετακίνηση των πρωτονίων (OH^-) από τις επιφανειακές όξινες ενεργές θέσεις κατά broensted του ζεολίθου ή/και από τα μόρια του H_2O των ανταλλάξιμων κατιόντων του ζεολίθου (Sand and Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Meier and Olson 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Filippidis et al. 1996c, 2007, Charistos et al. 1997, Colella and Mumpton 2000, Bish and Ming 2001, Baerlocher et al. 2007, Filippidis and Kantiranis 2007).

Τα ζεολιθικά πετρώματα με υψηλά ποσοστά ζεολίθου/ων, χρησιμοποιούνται, για πολυάριθμες και πολύμορφες γεωργικές, βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και υδατικές εφαρμογές. Μεταξύ άλλων, για καθαρισμό υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, καθαρισμό αστικών λυμάτων, καθαρισμό ραδιενεργών αποβλήτων, δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων, αδρανοποίηση επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού, προστασία της ποιότητας των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, δέσμευση ανόργανων και οργανικών ρυπαντών, εμπλουτισμό οξυγόνου σε αέρια και υδάτινα συστήματα, βελτιωτικά γεωργικών εδαφών και υποστρωμάτων, αποθήκευση και προστασία αγροτικών προϊόντων, εμπλουτισμό οξυγόνου και καταπολέμηση της δυσοσμίας, εξυγίανση και οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων και φυσικό κλιματισμό μικρών χώρων, και ως απορροφητικά και αποξηραντικά υλικά (Sand and Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Harben 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Misaelides et al. 1993, 1995a,b, 2008, 2017, 2018, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Colella and Mumpton 2000, Bish and Ming 2001, Φιλίππιδης 2007, 2015α,β, 2016, Filippidis 2010, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008, 2010, 2013, 2015a,b, 2016b, Misaelides 2011, Vogiatzis et al. 2012, Warchol et al. 2012, Φιλίππιδης και Τσιραμπίδης 2012, 2015, Hatzigiannakis et al. 2016, Papastergios et al. 2017, Floros et al. 2018, Kalaitzis et al. 2019, Mytigliaki et al. 2020).

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για τη χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών και συμπληρωμάτων διατροφής για τον άνθρωπο. Η μεγάλη πλειοψηφία των ζεολιθικών πετρωμάτων είναι ακατάλληλα και επικίνδυνα ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και επομένως ως συμπληρώματα διατροφής για τον άνθρωπο, κυρίως διότι α) περιέχουν ινώδεις ζεολίθους, β) περιέχουν το ορυκτό χαλαζία (κρυσταλλική μορφή του SiO_2) καθώς και τα ορυκτά χριστοβαλίτη και τριδυμίτη (μικροκρυσταλλικές μορφές του SiO_2), γ) περιέχουν αργιλικά ορυκτά με ποζολανική δράση, δ) περιέχουν επικίνδυνα-επιβλαβή ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια), μέταλλα και ιχνοστοιχεία σε περιεκτικότητες

υψηλότερες των ανώτατων επιτρεπτών ορίων, των οποίων η βιοδιαθεσιμότητα και η εκπλυσιμότητα είναι υψηλή. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται ορισμένες οριακώς θετικές επιπτώσεις, σε άλλες όμως παρατηρούνται αρνητικά αποτελέσματα από τη χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων ως πρόσθετη ύλη στις ζωοτροφές (Sand and Mumpton 1978, Pond and Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Tserveni-Gousi et al. 1997, Colella and Mumpton 2000, Yannakopoulos et al. 2000, Bosi et al. 2002, Deligiannis et al. 2005, Papaioannou et al. 2005, Φιλιππίδης 2019).

1.3 Συνθετικοί Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι ορυκτά αργιλοπυριτικά που ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών όπως ο χαλαζίας και οι άστριοι. Όμως ενώ η δομή του χαλαζία και των αστρίων είναι κλειστή - «πυκνή» (ειδικά βάρη = 2,6-2,7 g/cm³), η αντίστοιχη δομή των ζεολίθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή (ειδικά βάρη = 2,0-2,2 g/cm³) με πολύ σημαντικό όγκο κενών που μπορούν να φτάσουν μέχρι και 50% σε αφυδατωμένα μέλη (Mumpton 1977). Ο μεγάλος αυτός συνολικός κενός χώρος μέσα στο πλέγμα των ζεολίθων αποτελείται από κανάλια και κοιλότητες μερικών μόνον Å, γεγονός που πολλαπλασιάζει την ειδική τους επιφάνεια. Εξαιτίας της ύπαρξης αυτού του τεράστιου «λαβυρίνθου» μέσα στη δομή των ζεολίθων, των διαφορετικών διαστάσεων-διαμέτρων των καναλιών και της ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν σημαντικότερες ιδιότητες που οδηγούν στη δυνατότητα χρήσης τους σε πολυποίκιλες εφαρμογές.

Μέχρι τη δεκαετία του '50 η γενική αντίληψη ήταν ότι οι ζεόλιθοι βρίσκονταν μόνον σε κοιλότητες (πομφόλυγες) βασαλτών και άλλων βασικών ηφαιστειακών πετρωμάτων. Οι ζεόλιθοι ήταν «άφθονοι» στα αμυγδαλοειδή των βασαλτών για επιστημονικά πειράματα, αλλά λίγοι για εκμετάλλευση. Ακόμη δεν φαινόταν να υπήρχε οικονομική μέθοδος για να αποσπάσουμε τους ζεολίθους από αυτά τα σώματα ώστε να δημιουργήσουμε παραγωγή (Mumpton 1977). Έτσι παρέμεναν σαν ένα επιστημονικό αξιοπερίεργο, κατάλληλο για έκθεμα στο μουσείο.

Κατά την περίοδο 1944-1950 οι χημικοί μεγάλων πολυεθνικών εταιρειών ασχολήθηκαν με την χαμηλής θερμοκρασίας σύνθεση τεχνητών ζεολίθων. Η βιομηχανία της σύνθεσης ζεολίθων είναι σήμερα ανθούσα, με μεγάλα επιτεύγματα και πολύ ενδιαφέρουσες και εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως μοριακά κόσκινα, κατάλυση, βιομηχανία απορρυπαντικών (Nagy et al. 1998). Οι τεχνητοί ζεόλιθοι μπορούν να παράγονται εξειδικευμένοι και βελτιστοποιημένοι για συγκεκριμένες χρήσεις, παρουσιάζουν όμως σημαντικό κόστος.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί σε σημαντικό βαθμό η παραγωγή συνθετικών ζεολίθων από ιπτάμενη τέφρα με στόχο την πιθανότητα χρήσης σε διάφορες βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και υδατικές γεωργικές εφαρμογές,

1.4 Σύνθεση Ζεολίθων από Ιπτάμενες Τέφρες

Από τη δεκαετία του '80 ακόμη ερευνήθηκε διεθνώς η δυνατότητα χρησιμοποίησης ιπτάμενης τέφρας η οποία παράγεται ως στερεό απόβλητο από την καύση ανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, προκειμένου να επιτευχθεί παραγωγή ζεολίθων. Το ενδεχόμενο της παραγωγής ζεολίθων από ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. συνδυάζει την απαλλαγή από ένα υλικό το οποίο στην πράξη κυρίως συγκεντρώνεται σε υπαίθριους χώρους απόθεσης (ιπτάμενη τέφρα) και ρυπαίνει το περιβάλλον, με την ταυτόχρονη δημιουργία ενός πιθανώς χρήσιμου υλικού (ζεόλιθο/ους) με πολυποίκιλες πιθανές εφαρμογές.

Έχει αναφερθεί η σύνθεση ζεολίθων διαφόρων τύπων και σε διάφορα ποσοστά (e.g. Höller and Wirsching 1985, Mondragon et al. 1990, Shigemoto et al. 1993, Lin and Shi 1995, Singer and Bergkaut 1995, Querol et al. 1995a,b, 1997a,b, Amrhein et al. 1996, Shih and Chang 1996, Belardi et al. 1998, Steenbruggen and Hollman 1998, Hollman et al. 1999, Jha and Singh 2011, Itskos et al. 2015, Giannatou et al. 2018) από ιπτάμενες τέφρες σημαντικώς διαφορετικής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης από αυτές των ιπταμένων τεφρών των Α.Η.Σ. του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.), ιδιαιτέρως σε ό,τι αφορά στο ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστίου και στην παρουσία ορυκτολογικών φάσεων όπως ασβεστίτης, ανυδρίτης, ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (lime) και το ενυδατωμένο προϊόν του (πορτλανδίτης).

Η διερεύνηση της δυνατότητας μετατροπής των θειοασβεστιτικών ιπταμένων τεφρών των Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου και Αμυνταίου-Φλώτα σε ζεόλιθο πραγματοποιήθηκε από τους Μουχτάρη κ.ά. (1999, 2000), Μουχτάρης (1999), Mouhtaridis et al. (2003). Παρήχθη ζεόλιθος GIS type (Gobbsinsite – NaP1) σε ποσοστό της τάξης του 10-15 %, μολονότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε χημικά ήπιες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασίες έως 90°C και με την επίδραση NaOH έως 0,5M. Υπό τις συνθήκες αυτές δείχθηκε ότι ο σπουδαιότερος παράγοντας για τη ζεολιθοποίηση είναι η θερμοκρασία, και ακολουθεί η συγκέντρωση των $[OH^-]$, και η διάρκεια του πειράματος. Η μετατροπή των ιπταμένων τεφρών των Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης και Μελίτης, σε θερμοκρασία 90 °C και 1M NaOH, έδωσε τον ζεόλιθο phillipsite στην περίπτωση της Μεγαλόπολης και thomsonite στην περίπτωση της Μελίτης (Itskos et al. 2015), Η μετατροπή της ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μελίτης, σε θερμοκρασία 90-100 °C και 1M NaOH, έδωσε ζεόλιθο Na-P1 (Giannatou et al. 2018).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Ghorbakar & Schaef (1999), μελέτησαν τη σύνθεση GIS type ζεολίθων, ανάμεσα σ' αυτούς Gobbinsite, ξεκινώντας όμως όχι από ιπτάμενη τέφρα αλλά από καθαρά αντιδραστήρια (αμιγώς τεχνητοί ζεόλιθοι).

Οι προσπάθειες που έγιναν τα τελευταία χρόνια προς την κατεύθυνση της ζεολιθοποίησης ιπταμένων τεφρών παρουσίασαν κυρίως αποτελέσματα τόσο σε ό,τι αφορά στο ποσοστό (κ.β.%) δημιουργίας του ζεολίθου, όσο και στις επιθυμητές ιδιότητες ιοντοανταλλακτικής και δεσμευτικής ικανότητας του ζεολίθου που τελικώς συνετέθη.

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες από τις εργασίες στις οποίες μελετήθηκε η δυνατότητα ζεολιθοποίησης ιπταμένων τεφρών. Παρόλα τα θετικά αποτελέσματα στα οποία προαναφερθήκαμε και στην προηγούμενη παράγραφο, θεωρούμε ότι οι μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν συνέτειναν στην με οικονομικό τρόπο ζεολιθοποίηση των υπό μελέτη ιπταμένων τεφρών. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται η χρήση αυτόκλειστων δοχείων και η διαδικασία της ζεολιθοποίησης υπό υψηλές πιέσεις, η χρήση υψηλών θερμοκρασιών (σε αρκετές περιπτώσεις πολύ πάνω από τους 100 °C), ο βομβαρδισμός με μικροκύματα, η σύντηξη με άλλα υλικά, πριν την με υδροθερμικό τρόπο ζεολιθοποίηση, η προσθήκη εξωτερικής πρόσθετης πηγής αργιλίου έτσι ώστε να τροποποιηθεί η μοριακή αναλογία Si/Al, κ.ά.

Αναφέρονται λοιπόν ενδεικτικώς εργασίες:

Οι Hollman et al. (1999) μελέτησαν τη σύνθεση ζεολίθων από ιπτάμενες τέφρες με διαδικασία δύο σταδίων. Πρώτο στάδιο αποτελούσε η επίδραση διαλυμάτων NaOH. Δεύτερο στάδιο ήταν η προσθήκη αργιλικού υλικού έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Si/Al να κυμαίνεται μεταξύ 0,8 και 2,0. Με αυτό τον τρόπο κατάφεραν να αυξήσουν τη δεσμευτική ικανότητα των ζεολίθων που παρήχθησαν σε 3,6 – 4,3 meq/g από 2 - 2,5 meq/g που πέτυχαν ακολουθώντας μόνο το πρώτο στάδιο.

Οι Murayama et al. (2002) μελέτησαν το μηχανισμό σύνθεσης των ζεολίθων κατά την υδροθερμική μέθοδο με επίδραση αλκαλικών διαλυμάτων. Η σύνθεση των ζεολίθων έγινε σε αυτόκλειστα δοχεία, στους 393 °K και με αναλογία στερεού προς υγρό 100 gr ανά 400 cm³. Έδειξαν ότι υπάρχουν τρία στάδια κατά τη ζεολιθοποίηση. Η διαλυτοποίηση των Si⁴⁺ και Al³⁺ που υπάρχουν στην ιπτάμενη τέφρα, η δημιουργία αργιλοπυριτικής πηκτής (gel) μέσα στο αλκαλικό διάλυμα, και τέλος η δημιουργία του κρυσταλλικού ζεολίθου.

Οι Inada et al. (2005) μελέτησαν την επίδραση του βομβαρδισμού με μικροκύματα κατά τη σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα με την υδροθερμική διαδικασία. Ζεόλιθος NaP1 δημιουργήθηκε με την επίδραση 2 M καυστικού νατρίου για 2 ώρες. Με μόνη την επίδραση των μικροκυμάτων δεν παρήχθη ζεόλιθος. Με την ταυτόχρονη επίδραση

μικροκυμάτων κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της υδροθερμικής διαδικασίας, ευνοήθηκε η σύνθεση ζεολίθου. Αυτό συμβαίνει λόγω της μεγαλύτερης διαλυτοποίησης των SiO_2 και Al_2O_3 , των υλικών δηλαδή τα οποία θα τροφοδοτήσουν τον σχηματισμό του ζεολίθου. Όταν όμως η χρήση των μικροκυμάτων γινόταν στα τελικά και ενδιάμεσα στάδια της υδροθερμικής διαδικασίας, τότε παρεμποδιζόταν και καθυστερούσε η σύνθεση ζεολίθου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση των Moriyama et al. (2005), οι οποίοι αναφέρονται σε σύνθεση GIS – type ζεολίθου από ιπτάμενες τέφρες σε μεγάλη κλίμακα, σε υψηλή θερμοκρασία (432 °K), υπό πίεση (0,3 – 0,8 MPa), και με απομάκρυνση του ύδατος κατά τη διαδικασία. Προηγήθηκαν αρχικά διερευνητικά πειράματα μικρής κλίμακας τα οποία έδειξαν ότι οι κατάλληλες συνθήκες είναι: περιεκτικότητα 2,5–3,5 mol/dm³ NaOH, αναλογία υγρού/στερεό 0,88–1,10 dm³/kg, επίδραση καυστικού νατρίου 2,2 με 3,9 mol ανά kg ιπτάμενης τέφρας.

Οι Murayama et al. (2008) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας κατά τη σύνθεση καλιούχων ζεολίθων από ιπτάμενη τέφρα. Έδειξαν ότι στις πειραματικές συνθήκες 160 °C, 3 h, 3,0 mol/dm³ KOH, το παραγόμενο προϊόν (μίγμα καλιούχου χαμπαζίτη και φάσεων καλιούχου ένυδρου πυριτικού αργιλίου) παρουσιάζει δεσμευτική ικανότητα 175 meq/100 g.

Οι Tanaka et al. (2008) συνέθεσαν υψηλής καθαρότητας ζεόλιθο Na-A με ιοντοανταλλακτική ικανότητα παρόμοια με εκείνη του ίδιου ζεολίθου εμπορικής ποιότητας. Για να το πετύχουν αυτό αρχικώς η ιπτάμενη τέφρα προστέθηκε σε διάλυμα NaOH και βομβαρδίστηκε με μικροκύματα για μία ώρα. Κατόπιν μετά από διήθηση απομακρύνθηκε η υπόλοιπη ιπτάμενη τέφρα και προστέθηκαν διαλύματα NaOH-NaAlO₂. Η καλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε όταν η μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ήταν μεταξύ 0,4 και 0,8.

Οι Wang et al. (2008) μελέτησαν την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων NaOH για την αρχική διαλυτοποίηση των πηγών Si από την ιπτάμενη τέφρα. Κατόπιν με την προσθήκη πηγής Al δημιουργούνταν η αρχική πηκτή (gel). Ποσότητα 120 ml από την πηκτή αυτή τοποθετούνταν σε αυτόκλειστα ανοξείδωτα δοχεία και αυτά σε φούρνο στους 100 °C. Δείχθηκε ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του NaOH στην αρχική επεξεργασία επιτάχυναν τη διαδικασία της ζεολιθοποίησης κατά την οποία παρήχθη υψηλής καθαρότητας ζεόλιθος A.

Οι Yaping et al. (2008) μελέτησαν τη σύνθεση ζεολίθων με αρχική σύντηξη των ιπταμένων τεφρών με ανθρακικό νάτριο ώστε να ενεργοποιηθούν το Si και το Al. Κατόπιν το υλικό που παρήχθη διαλυτοποιήθηκε με απεσταγμένο νερό, θερμάνθηκε με ανάδευση μέχρις θερμοκρασίας βρασμού και διηθήθηκε. Κατόπιν ακολουθήθηκε υδροθερμική διαδικασία με

NaOH και παρήχθη ζεόλιθος έως και 70% με σημαντική ιοντοανταλλακτική ικανότητα (C.E.C., Cation Exchange Capacity) η οποία κυμάνθηκε μεταξύ 3,2 και 4,6 meq/g.

Οι Kim and Lee (2009) ακολούθησαν μία διαδικασία αρχικώς υδροθερμικής επεξεργασίας και κατόπιν επίδρασης με μικροκύματα. Ο ζεόλιθος 4A που παρήχθη παρουσίαζε δεσμευτική ικανότητα 5,5 meq/g, παρόμοια (5,7 meq/g) με αυτή του ζεολίθου 4A που πωλείται στο εμπόριο.

Οι Rios et al. (2009) μελέτησαν τη σύνθεση καλιούχων και νατριούχων ζεολιθών από ιπτάμενες τέφρες, με τη χρήση υδροθερμικών διαδικασιών και διαδικασιών σύντηξης. Παρήχθησαν ζεόλιθοι κατάλληλοι για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων λόγω της δυνατότητάς τους για δέσμευση βαρέων μετάλλων και αμμωνίου.

Οι Tanaka & Fujii (2009) μελέτησαν την επίδραση της αρχικής ανάδευσης στην διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε συνθήκες 85 °C για 18 ώρες. Είδαν ότι με την αύξηση της ταχύτητας της ανάδευσης, εκτός της μερικής διάλυσης της ιπτάμενης τέφρας, δημιουργούνταν αυξημένες συγκεντρώσεις Si^{4+} και Al^{3+} . Η προσθήκη κατόπιν υδατικού διαλύματος NaAlO_2 και η ωρίμανση που ακολούθησε στους 85 °C για 24 ώρες, παρήγαγε υψηλής καθαρότητας NaA και -X ζεολίθους.

Οι Chareonpanich et al. (2011) συνέθεσαν ζεόλιθο A χρησιμοποιώντας τόσο ιπτάμενη τέφρα όσο και καταπίπτουσα τέφρα (bottom ash). Ακολούθησαν μία μεθοδολογία δύο σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο δημιουργήθηκε πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) ως πρόδρομη πυριτική φάση. Στο δεύτερο στάδιο το οποίο ήταν μεσαίας κλίμακας (bench scale) πείραμα, γιατί χρησιμοποιήθηκε 0,5 kg από την σε ξηρή κατάσταση πρόδρομη αυτή φάση, συντέθηκε ο ζεόλιθος A σε ποσοστό 94 wt.% από αρχικό υλικό την ιπτάμενη τέφρα και σε ποσοστό 72 wt.% από την καταπίπτουσα. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (C.E.C.) των παραχθέντων ζεολιθών A ήταν παρόμοια με αυτή του αντίστοιχου ζεολίθου του εμπορίου. Να επισημανθεί όμως ότι για να επιτευχθεί αυτό το αποτέλεσμα χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν συνθήκες (μεταξύ άλλων) για το μεν πρώτο στάδιο, θέρμανση στους 900 °C για διάστημα 1 ώρας και για το δεύτερο στάδιο υδροθερμική επεξεργασία στους 120 °C σε αυτόκλειστα επενδεδυμένα εσωτερικά με teflon για 4 ώρες, όπως και θέρμανση στους 540 °C σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για 6 ώρες.

Οι Noli et al. (2015) παρήγαγαν ζεολιθικά υλικά ξεκινώντας από τέφρα σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Ιάσειο, Ρουμανία). Η τέφρα αυτή ήταν μίγμα ιπτάμενης τέφρας από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και καταπίπτουσας στον πυθμένα τέφρας (bottom ash). Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε NaOH 5 M, αναλογία στερεού προς υγρό (S:L) 1 προς 5 και 1 προς 3 και χρόνος επαφής 4 και 15 ώρες στους 90 °C. Παρήχθησαν Ζεόλιθοι

NaP1, Na-Y και Faujasite οι οποίοι διαπιστώθηκαν με την μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD). Με την μέθοδο FT-IR διαπιστώθηκε η πιθανή παραγωγή και Zeolite A δομής.

Οι Shushkov et al. (2018) συνέθεσαν ζεολιθικά υλικά από τέφρες από θερμικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι οποίοι χρησιμοποιούν γαιάνθρακες ως καύσιμο υλικό. Αναλόγως των διαφορετικών πειραματικών συνθηκών παρήχθησαν ζεολιθικά υλικά με Zeolite X, Zeolite P, και οι ζεολιθικές δομές του Υδροσοδάλιθου και του Ανάλκιμου.

1.5 Χρήσεις Ζεολίθων που συνετέθησαν από ιπτάμενες τέφρες

Ζεόλιθοι οι οποίοι συνετέθησαν από ιπτάμενες τέφρες έχουν προταθεί για διάφορες χρήσεις μεταξύ των οποίων αναφέρονται, η δεσμευτική ικανότητα του αμμωνίου, η σταθεροποίηση και δέσμευση βαρέων μετάλλων, η καταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρυπαντών σε εδάφη, η δέσμευση και ακινητοποίηση των φωσφορικών σε λύματα, η δέσμευση του Cr(III), η προσθήκη ζεολίθου σε απορρυπαντικά ως ενισχυτικού πλυσίματος κ.ά.

Αναφέρουμε ενδεικτικώς εργασίες που αφορούν στις παραπάνω εφαρμογές:

Οι Lin et al. (1998) μελέτησαν τη δέσμευση και σταθεροποίηση καδμίου σε εδάφη τα οποία είχαν ρυπανθεί από αυτό, χρησιμοποιώντας ζεόλιθο που συντέθηκε από ιπτάμενη τέφρα. Πρότειναν ως κατάλληλη αναλογία προσθήκης ζεολίθου για μολυσμένα εδαφικά δείγματα ανάλογα αυτών της μελέτης τους, 0,1-0,2 g/mg Cd/100g εδάφους.

Οι Terzano et al. (2005) μελέτησαν τη σύνθεση ζεολίθου από προεπεξεργασμένες ιπτάμενες τέφρες, με σκοπό τη βελτίωση εδαφικών ιδιοτήτων. Συνετέθησαν οι ζεόλιθοι P και X. Οι συγγραφείς προτείνουν ως πιθανές χρήσεις των ζεολίθων αυτών την σταθεροποίηση – δέσμευση βαρέων μετάλλων από αυτούς, και την καταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρυπαντών.

Οι Chen et al. (2006) αφού συνέθεσαν ζεολίθους από 15 διαφορετικές ιπτάμενες τέφρες έδειξαν ότι η ικανότητά τους σε δέσμευση και ακινητοποίηση φωσφορικών σε σχέση με τις αρχικές ιπτάμενες τέφρες ήταν από 1,2 έως 7,6 φορές μεγαλύτερη.

Οι Hui and Chao (2006) συνέθεσαν ζεόλιθο 4A και τον χρησιμοποίησαν σε απορρυπαντικά ως ενισχυτικό πλυσίματος. Έδειξαν ότι ο ζεόλιθος τον οποίο συνέθεσαν είχε παρόμοια συμπεριφορά με τους εμπορικούς ζεολίθους σε ότι αφορά την απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου και την έκπλυση τοξικών στοιχείων κατά τον κύκλο του πλυσίματος.

Οι Querol et al. (2006) μελέτησαν μολυσμένα εδάφη μετά από υδατική ρύπανση από σιδηροπυρίτη. Τα εδάφη είχαν ρυπανθεί με χημικά στοιχεία σχετικά μεγάλης εκπλυσιμότητας όπως: Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co, Tl και Cd. Χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες ποσότητες από NaP1 ζεόλιθο ο οποίος συνετέθη από ιπτάμενη τέφρα. Μετά από 1 και 2 χρόνια που έγινε η δειγματοληψία,δείχθηκε ότι η προσθήκη του ζεολιθικού υλικού μείωσε σημαντικώς την έκπλυση των Cd, Co, Cu, Ni, και Zn.

Οι Zhang et al. (2007) έδειξαν ότι με μία ήπια προκατεργασία με οξύ (π.χ. H_2SO_4 συγκέντρωσης 0,01 mol/L) ο ζεόλιθος που συνέθεσαν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ταυτόχρονα τόσο του αμμωνίου όσο και των φωσφορικών όταν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ανάλογες με αυτές των πραγματικών λυμάτων.

Οι Wu et al. (2008) μελέτησαν 14 ζεολίθους, οι οποίοι συνετέθησαν από ιπτάμενες τέφρες, σε ό,τι αφορά τη δέσμευση του Cr(III) από υδατικά διαλύματα. Γενικώς οι ζεόλιθοι οι οποίοι ήταν υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο παρουσίασαν καλύτερη δέσμευση του Cr(III). Η δέσμευση αυτή αυξανόταν με την αύξηση του pH όσο βρισκόταν στο εύρος της διαλυτότητας. Σε τιμές pH πάνω από το όριο της διαλυτότητας η απομάκρυνση του Cr(III) άγγιζε το 100% εξαιτίας της καταβύθισης του $Cr(OH)_3$ πάνω στις ροφούσες επιφάνειες.

Οι Juan et al. (2009) μελέτησαν την ιοντοανταλλακτική δέσμευση αμμωνίου στα λύματα μονάδας επεξεργασίας αποχετευτικού συστήματος. Έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι τους οποίους παρήγαγαν από ιπτάμενη τέφρα, παρουσίαζαν μέχρι και 80% δέσμευση του αμμωνίου, όταν οι ζεόλιθοι ήταν σε μορφή σκόνης, και μέχρι 70% σε μορφή κόκκων.

Οι Nascimento et al. (2009) μελέτησαν τις προσροφητικές ιδιότητες ζεολίθου που δημιουργήθηκε από ιπτάμενη τέφρα σε ό,τι αφορά τα βαρέα μέταλλα Zn, Cu, Mn και Pb. Έδειξαν ότι η προσροφητική ικανότητα αυξήθηκε κατά 2 έως 25 φορές σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα. Ακόμη η προσροφητική ικανότητα ήταν κατά σειρά εκλεκτικότητας $Pb > Cu > Zn > Mn$.

Οι Qiu and Zheng (2009) συνέθεσαν ζεόλιθο τύπου κανκρινίτη από ιπτάμενη τέφρα. Μελέτησαν την ιοντοανταλλακτική ικανότητα που παρουσιάζει ο ζεόλιθος σε Pb, Cu, Ni, Co και Zn και έδειξαν ότι με βάση τις μέγιστες τιμές απομάκρυνσής τους η σειρά εκλεκτικότητας είναι $Pb > Cu > Ni > Co > Zn$. Οι συγκρίσεις που έκαναν έδειξαν ότι τα αποτελέσματά τους είναι καλύτερα από αυτά των συνήθως χρησιμοποιούμενων φυσικών ζεολίθων όπως και από κάποιων συνθετικών ζεολίθων, αλλά και ορισμένων ρητινών.

Οι Wang et al. (2009) συνέθεσαν ζεόλιθο A και X από ιπτάμενες τέφρες με υδροθερμική διεργασία δύο σταδίων. Συνέκριναν την προσροφητική ικανότητα σε Cu και Zn

των δύο ζεολίθων και έδειξαν ότι αυτή του ζεολίθου Α ήταν πολύ μεγαλύτερη του ζεολίθου Χ.

Οι Koukouzas et al. (2010b) μελέτησαν τη συμπεριφορά ζεολίθων που παρήχθησαν από ιπτάμενες τέφρες σε ότι αφορά την προσροφητική ικανότητά τους σε βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα σε Cr, Pb, Ni, Cu, Cd και Zn από υλικά μολυσμένα από αυτά τα στοιχεία. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι ζεόλιθοι που παρήχθησαν έδωσαν πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα για τη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους σε μεγάλη κλίμακα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Οι Zhang et al. (2011a) μελέτησαν τη δεσμευτική ικανότητα αμμωνίου από ζεόλιθο που συνετέθη από ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιώντας τεχνική δύο σταδίων, πρώτα αλκαλική σύντηξη και κατόπιν υδροθερμική κατεργασία. Ο ζεόλιθος που παρήχθη έδειξε δεσμευτική ικανότητα 24,3 mg/g. Οι συγγραφείς προτείνουν ως κατάλληλο τον ζεόλιθο αυτό για την απομάκρυνση του αμμωνίου από αστικά λύματα.

Οι Zhang et al. (2011b), ακόμη, μελέτησαν τη δεσμευτική ικανότητα αμμωνίου από ζεόλιθο που συνετέθη από ιπτάμενη τέφρα με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (LC-Z) και από ζεόλιθο που συνετέθη από ιπτάμενη τέφρα με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (HC-Z). Ο LC-Z παρουσίασε πολύ καλύτερη δεσμευτική ικανότητα 23,8 mg/g ενώ ο HC-Z μόλις 3,17 mg/g.

Οι Buema et al. (2014) μελέτησαν την απομάκρυνση του Ουρανίου (U) από υδατικά διαλύματα με την χρήση τόσο ακατέργαστης όσο και τροποποιημένης τέφρας από θερμικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Ρουμανίας.

Οι Noli et al. (2016a) μελέτησαν την δέσμευση Καισίου (Cs) από υδατικά διαλύματα ζεολιθικών υλικών τα οποία συνετέθησαν από τέφρα από θερμικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Ρουμανίας.

Οι Harja et al. (2016) μελέτησαν την προσρόφηση (adsorption) της χρωστικής ουσίας κρυσταλλικό ιώδες (crystal violet, C.V.) από ακατέργαστη και από τροποποιημένη τέφρα. Η χρωστική αυτή χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό του χαρτιού, ινών υφαντουργίας, δερμάτων κ.ά. και είναι μη βιοδιασπώμενη και πολύ ανθεκτική στην αποδόμησή της από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Οι Noli et al. (2016b) μελέτησαν τη δέσμευση ραδιονουκλιδίων Βαρίου (Ba) και Ευρωπαϊίου (Eu) από υδατικά διαλύματα ζεολιθικών υλικών τα οποία συνετέθησαν από τέφρα από θερμικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Ρουμανίας.

Οι Harja et al. (2017a) μελέτησαν την προσρόφηση (adsorption) του Μολύβδου (Pb) από υλικά τα οποία συνετέθησαν από άσβεστο (Lime) και τέφρα (ash) από θερμικό σταθμό

παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος του Ιασίου της Ρουμανίας. Στα φάσματα F.T.I.R. του υλικού που συντέθηκε παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε υλικά τα οποία μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία ζεολίθων ή/και γεωπολυμερών.

Οι Harja et al. (2017b) μελέτησαν την προσρόφηση (adsorption) της χρωστικής ουσίας άμεσο πράσινο 6 (direct green 6, DG6) από ακατέργαστη και από τροποποιημένη τέφρα. Η χρωστική αυτή χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό στην υφαντουργία. Η χρωστική αυτή είναι μη βιοδιασπώμενη και πολύ ανθεκτική στην αποδόμησή της από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Οι Shushkov et al. (2018) μελέτησαν τις ιδιότητες του πορώδους (porosity) και της συνολικής ρόφησης (sorption, considered as the sum of adsorption plus absorption) ζεολίθων οι οποίοι συντέθηκαν από αρχικά υλικά τέφρες από θερμικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι οποίοι χρησιμοποιούν γαιάνθρακες ως καύσιμο υλικό. Αναλόγως των διαφορετικών πειραματικών συνθηκών παρήχθησαν ζεολιθικά υλικά με Zeolite X, Zeolite P, και οι ζεολιθικές δομές του Υδροσοδάλιθου και του Ανάλκιμου.

Οι Asl Hosseini et al (2019) πραγματοποίησαν επισκόπηση (review) για τα πιο προηγμένα υλικά τα οποία προκύπτουν μετά από κατεργασία ιπταμένων τεφρών. Ανάμεσα στα υλικά αυτά αναφέρονται (πρώτοι) οι ζεόλιθοι. Γίνεται σύνοψη των μεθόδων παρασκευής, των αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού – ταυτοποίησης των παραγόμενων υλικών και των εφαρμογών τους στην απομάκρυνση ή καθήλωση ρυπαντών σε υδατικά διαλύματα. Οι ρυπαντές οι οποίοι αναφέρονται είναι οι πετρελαϊκές ενώσεις, οι διάφορες χρωστικές, τα βαρέα μέταλλα, οι ραδιενεργοί ρυπαντές, το C.O.D. (Chemical Oxygen Demand), τα αιωρούμενα στερεά (suspended solids, S.S.) και διάφοροι αέριοι ρυπαντές.

1.6 Σύνθεση Ζεολίθων από άλλα Φυσικά Υλικά

Η προσπάθεια για τη σύνθεση τεχνητών ζεολίθων, όπως προαναφέραμε, ξεκίνησε από τη δεκαετία του '40 (Mumpton 1977). Σήμερα είναι ανθούσα βιομηχανία, χρησιμοποιεί καθαρά αντιδραστήρια και ακολουθεί απολύτως καθορισμένες προδιαγραφές διαδικασίας σύνθεσης με σκοπό την επίτευξη προκαθαρισμένης δομής ζεολίθων. Ξεκίνησε από την αναγκαιότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων καθαρών ζεολίθων με εξειδικευμένες ιδιοτητες (προσροφητικές, καταλυτικές κ.λπ.), δομή και μορφή (π.χ. κρυστάλλου ζεολίθου A χωρίς γωνίες για απορρυπαντικά). Τα κοιτάσματα φυσικών ζεολίθων συνήθως περιέχουν και άλλα ορυκτά όπως χαλαζία, αστρίους, κ.ά. Οι ζεόλιθοι οι οποίοι δημιουργούνται τεχνητός είναι υψηλών προδιαγραφών, παραλλήλως όμως υψηλού κόστους.

Μολονότι από τη δεκαετία του '50 και μετά ανακαλύφθηκε πολύ μεγάλος αριθμός κοιτασμάτων φυσικών ζεολίθων διεθνώς, ένα υλικό με τόσες πολλές εφαρμογές βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, γεωργικές και υδατικές, όπως είναι οι ζεόλιθοι, επιχειρήθηκε να συντεθεί και από άλλα φυσικά υλικά (εκτός της ιπτάμενης τέφρας), π.χ. από κίσηρη (Aiello et al. 1982, Ottana et al 1982), από αργίλους (Baccouche et al. 1998), αλλά και από τεχνητά υλικά απόβλητα ορισμένων διεργασιών, όπως από ιπτάμενη τέφρα αποτεφρωτήρα (incinerator) αστικών στερεών απορριμμάτων (Yang and Yang 1998). Υπήρξαν επίσης περιπτώσεις σύνθεσης ζεολίθων για τη βελτίωση της απόδοσης προϋπαρχόντων ζεολιθικών υλικών (Kang et al. 1998). Ακόμη οι Wang et al. (1998) συνέθεσαν ζεόλιθο ZSM-48 από τέφρα φλοιού ρυζιού.

Οι Wajima et al. (2006) ασχολήθηκαν με τη σύνθεση ζεολίθων με αρχικά υλικά τέφρα από χαρτοπολτό και διατομίτη. Παρήχθη αρχικά υδροξυσοδάλιθος όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο η τέφρα από χαρτοπολτό. Κατόπιν με την προσθήκη του διατομίτη στη διαδικασία της ζεολιθοποίησης αυξήθηκε το ποσοστό του Si και παρήχθη ζεόλιθος Na-P1 με σαφώς καλύτερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα (130 cmol/kg) από του υδροξυσοδάλιθου (50 cmol/kg).

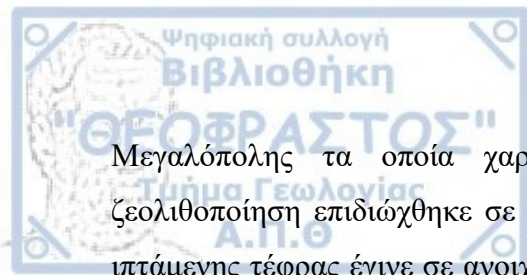
Οι Anuwattana and Khummongkol (2009) χρησιμοποιώντας ως αρχικά υλικά τη σκωρία της υψικαμίνου και τη λάσπη εργοστασίου επιμετάλλωσης αλουμινίου, τα οποία αποτελούν παραπροϊόντα της όλης διαδικασίας της παραγωγής του εργοστασίου, συνέθεσαν ζεόλιθο τύπου Na-A.

Οι Du et al. (2011) χρησιμοποίησαν ως αρχικό υλικό διατομίτη και παρήγαγαν ζεόλιθο P.

Οι Mezni et al. (2011) παρήγαγαν ζεολίθους ξεκινώντας από αρχικό υλικό ιλλίτη. Όταν εφαρμόστηκε διαδικασία δύο σταδίων, πρώτα σύντηξη και μετά υδροθερμική αλκαλική ενεργοποίηση, παρήχθη ζεόλιθος X. Όταν εφαρμόστηκε αποκλειστικά και μόνο το υδροθερμικό στάδιο, παρήχθη σοδάλιθος.

1.7 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη της δυνατότητας σύνθεσης ζεολίθου από όλων των τύπων τις ιπτάμενες τέφρες του Ελληνικού χώρου. Χρησιμοποιήθηκαν 3 δείγματα από το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας και συγκεκριμένα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς, τον Α.Η.Σ. Λιπτόλ και τον Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας με σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση CaO και 2 δείγματα από το Λιγνιτικό Κέντρο



Μεγαλόπολης τα οποία χαρακτηρίζονται από την υψηλή συγκέντρωση SiO_2 . Η ζεολιθοποίηση επιδιώχθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή η ενεργοποίηση της κάθε ιπτάμενης τέφρας έγινε σε ανοιχτό σύστημα χωρίς τη συνδρομή πίεσης και με την επίδραση, για πρώτη φορά στην ελληνική και διεθνή βιβλιογραφία, υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Επιπλέον, οι τέφρες χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν χωρίς καμμία προηγούμενη επεξεργασία ή προηγούμενη ενεργοποίηση. Επίσης, αξιολογήθηκε κατά πόσο αυξάνεται η δεσμευτική ικανότητα σε σχέση με την αντίστοιχη αρχική ιπτάμενη τέφρα, παράμετρος που είναι επιβεβαιωτική του σχηματισμού ζεολιθικής φάσης. Τέλος, έγινε ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των ενεργοποιημένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας ο οποίος οδήγησε στην αναγνώριση και ταυτοποίηση του τύπου του ζεολίθου που παρήχθη, και προτάθηκε ο μηχανισμός σχηματισμού του ζεολίθου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΡΧΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1 Αρχικά Υλικά

Ως αρχικά υλικά των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ιπταμένων τεφρών από 5 διαφορετικούς Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς (Α.Η.Σ.) παραγωγής ενέργειας της Δ.Ε.Η.

Τρία (3) δείγματα από τους Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3), Λιπτόλ (L2) και Πτολεμαΐδας (PT2) του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.) και δύο (2) δείγματα από το Λιγνιτικό Κέντρο Μεγαλόπολης (M1 και M2).

2.2 Χημικές αναλύσεις

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων των αρχικών ιπταμένων τεφρών (KR3, L2, PT2, M1, M2) έγιναν από τα καναδικά εργαστήρια Activation Laboratories LTD.

Η ανάλυση της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων στα δείγματά μας έγινε με φασματοσκοπία επαγωγικά επαγόμενου πλάσματος – οπτικής εκπομπής, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (I.C.P.-O.E.S.) με σύντηξη με μεταβορικό λίθιο (LiBO_2) και τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του Θείου (S) στα δείγματα έγινε με καύση 0,25 g του δείγματος και ανάλυση με χρήση υπερύθρων ακτίνων, χρησιμοποιώντας αναλυτή υψηλής διακριτικότητας άνθρακα - θείου LECO CS-200.

2.3 Ορυκτολογικές αναλύσεις

2.2.1. Εισαγωγή

Μία από τις βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X κόνεως (Zussman 1977). Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει τον δικό του χαρακτηριστικό τύπο διαγράμματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν «δακτυλικό αποτύπωμα» για την αναγνώρισή του. Χρησιμοποιώντας την κατάλληλη διαδικασία αναζήτησης στα αρχεία του Διεθνούς Κέντρου Δεδομένων Περίθλασης (International Centre for Diffraction Data, ICDD), οι άγνωστες ουσίες μπορούν να ταυτοποιηθούν γρήγορα και αδιαμφισβήτητα.

Οι ακτίνες-X συνίστανται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ 10^{-7} και 10^{-9} cm. Παράγονται όταν ηλεκτρόνια προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα σε μία μεταλλική επιφάνεια ή στόχο που καλείται και αντικάθοδος. Είναι αποτέλεσμα της ενέργειας που απελευθερώνεται όταν τα ηλεκτρόνια του μετάλλου διεγείρονται από τα προσπίπτοντα σωματίδια και μεταβαίνουν εκτός των κανονικών τροχιών τους. Τα περισσότερα μέταλλα

εκπέμπουν ένα ευρύ φάσμα ακτίνων-X που παρουσιάζει όμως ιδιαίτερη ένταση (peak) σε δύο χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Οι ακτινοβολίες με αυτά τα μήκη κύματος που η τιμή τους σχετίζεται με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου, ονομάζονται K_{α} και K_{β} . Μονοχρωματική ακτινοβολία-X παράγεται αν χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο ένα υλικό που το διαπερνάει π.χ. η ακτινοβολία K_{α} το οποίο, όμως, απορροφά την ακτινοβολία K_{β} . Η ακτινοβολία K_{α} του χαλκού π.χ. μπορεί να παραχθεί αν τοποθετηθεί στην πορεία των ακτίνων ένα λεπτό φύλλο νικελίου το οποίο δεσμεύει αποτελεσματικώς την ακτινοβολία K_{β} .

Γενικώς ένας κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως φράγμα περίθλασης που συνίσταται από ισαπέχοντα παράλληλα επίπεδα (επίπεδα Bragg) από άτομα ή ιόντα από τα οποία μπορεί να συμβεί σκέδαση ακτίνων-X. Κατά τη σκέδαση αυτή τα κύματα των περιθλώμενων ακτίνων-X από διαφορετικά επίπεδα μπορεί να είναι σε φάση και να αλληλοενισχύονται ή όχι και να αποσβένονται. Όταν συμβαίνει το πρώτο, λέμε ότι τα κύματα υφίστανται ανάκλαση Bragg από τον κρύσταλλο και ικανοποιείται η σχέση $n\lambda = 2d\sin\theta$ (νόμος των Bragg), όπου $n = 1, 2, 3$ κ.λπ. Έτσι, για δέσμη ακτίνων-X καθορισμένου μήκους κύματος λ θα λάβουμε, για μια κρυσταλλική ουσία, ανάκλαση Bragg σε μια καθορισμένη γωνία θ , ώστε να ικανοποιείται η σχέση Bragg. Αν το μήκος κύματος είναι καθορισμένο, η γωνία θ γνωστή, τότε μπορούμε να βρούμε την ισαπόσταση d των πλεγματικών επιπέδων που χαρακτηρίζουν έναν κρύσταλλο και μας βοηθούν για την αναγνώριση της δομής του.

2.2.2. Αναγνώριση φάσεων

Για την ορυκτολογική σύσταση τόσο των αρχικών ιπταμένων τεφρών όσο και των προϊόντων των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Philips με μικροεπεξεργαστή PW 1710/00 και γωνιόμετρο PW 1820/00, ακτινοβολία CuK_{α} και ηθμός Ni. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν $1,2^{\circ}/\text{min}$ στο διάστημα 2θ $3-63^{\circ}$. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τα αρχεία (sets of files: 1-53, 65, 70-89) του Διεθνούς Κέντρου Δεδομένων Περίθλασης (International Centre for Diffraction Data, JCPDS-ICDD 2003) με εφαρμογή της μεθόδου ταυτοποίησης κατά Hanawalt. Ο χαρακτηρισμός του τύπου του ζεολίθου έγινε σύμφωνα με τους Meier and Olson (1992) και Baerlocher et al. (2007).

Ο ημιποσοτικός υπολογισμός της συγκέντρωσης (%) των ορυκτών που ταυτοποιήθηκαν έγινε με βάση την ένταση ρυθμού απαρίθμησης ανά λεπτό (counts/min) συγκεκριμένων ανακλάσεων, την πυκνότητα, και τον μαζικό συντελεστή απορρόφησης (mass absorption coefficient) για την ακτινοβολία CuK_{α} που αντιστοιχεί στο καθένα από αυτά τα ορυκτά.

Από τη μορφολογική εξέταση των περιθλασιογραμμάτων των εξεταζόμενων υλικών, ήταν εμφανής η παρουσία άμορφης φάσης. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό του άμορφου

υλικού τόσο στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες όσο και στα στερεά προϊόντα των πειραμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος που ανέπτυξαν οι Καντηράνης et al. (2004). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο εντοπίζονται τα όρια της γωνίας 2θ στα οποία εμφανίζεται η πλατύκυρτη ανάκλαση του άμορφου υλικού (συνήθως μεταξύ $10-18^\circ$, Kantiranis et al. 1999), υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται από αυτό το εμβαδόν των εμπεριεχομένων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδόν που αντιστοιχεί σε πρότυπο μίγμα 100% άμορφου υλικού (φυσική ύαλος) και προκύπτει η εκτίμηση του ποσοστού του άμορφου υλικού που περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα. Σε περίπτωση ύπαρξης περισσότερων της μιας πλατύκυρτων ανακλάσεων (σε άλλη περιοχή γωνιών 2θ), ακολουθείται η ίδια διαδικασία για κάθε μία ξεχωριστά και τα αποτελέσματα αθροίζονται. Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του ποσοστού του άμορφου υλικού επαληθεύθηκαν με την εφαρμογή μαθηματικών μοντέλων πλήρους ταύτισης (fitting) και υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας (Καντηράνης κ.α. 2004).

2.4 Εκτέλεση Πειραμάτων

Τα πειράματα εκτελέστηκαν ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- Α') Χρησιμοποιήθηκαν έξι (6) φιάλες φυγοκέντρησης, κατασκευασμένες από γυαλί pyrex.
- Β') Τοποθετήθηκαν σε κάθε φιάλη 10 g από την εκάστοτε αρχική ιπτάμενη τέφρα.
- Γ') Στην πρώτη φιάλη προστέθηκαν 40 ml H_2O_2 30% w/v.
- Δ') Στη δεύτερη φιάλη προστέθηκαν 80 ml H_2O_2 30% w/v.
- Ε') Στην τρίτη φιάλη προστέθηκαν 120 ml H_2O_2 30% w/v.
- Στ') Στην τέταρτη φιάλη προστέθηκαν 160 ml H_2O_2 30% w/v.
- Ζ') Στην πέμπτη φιάλη προστέθηκαν 200 ml H_2O_2 30% w/v.
- Η') Στην έκτη φιάλη προστέθηκαν 240 ml H_2O_2 30% w/v.
- Θ') Οι φιάλες τοποθετήθηκαν μέσα σε ελαιόλουτρο μάρκας Memmert, type WB 14 (Φωτογραφία 1). Επιλέχθηκε η χρήση ελαιόλουτρου αντί υδρόλουτρου για την αποφυγή φαινομένων εξάτμισης του νερού, αλλά και γιατί εξαιτίας του μεγαλύτερου ιξώδους του ελαίου κατανέμεται και διατηρείται καλύτερα η προεπιλεγμένη θερμοκρασία του πειράματος.
- Ι') Το ελαιόλουτρο αυτό λειτουργούσε με ηλεκτρονικό θερμοστάτη και είχε ρυθμιστεί στους $80^\circ C \pm 0,5$.

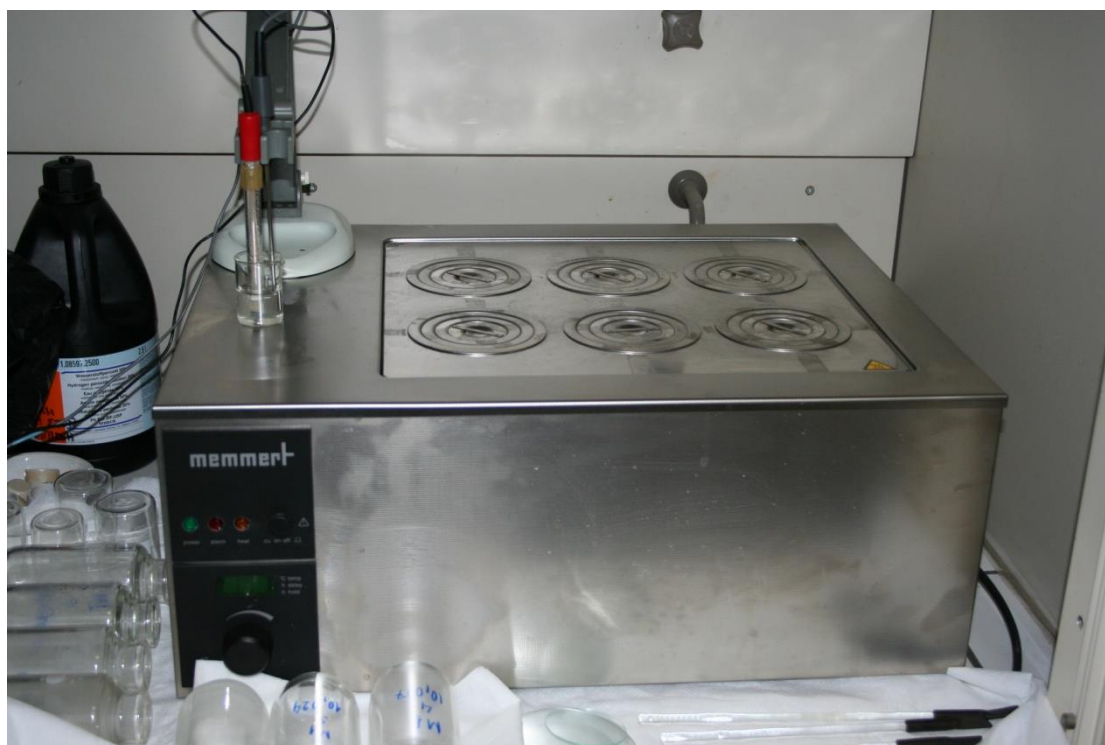
ΙΑ') Κατά τη διάρκεια της παραμονής των φιαλών με τα συστατικά των πειραμάτων εντός του ελαιόλουτρου γινόταν περιοδική ανάδευση ανά 5 λεπτά.

ΙΒ') Οι φιάλες παρέμειναν εντός του ελαιόλουτρου για 180 λεπτά.

ΙΓ') Τα προϊόντα της κατεργασίας των ιπταμένων τεφρών μεταφέρθηκαν μέσα σε πορσελάνινες κάψες.

ΙΔ') Οι πορσελάνινες αυτές κάψες τοποθετήθηκαν εντός φούρνου με ηλεκτρονικό θερμοστάτη ρυθμισμένο στους 95°C, όπου παρέμειναν για 24 ώρες μέχρι να ξηραθούν και να ωριμάσουν.

Οι παραπάνω ενέργειες Β' έως και ΙΔ', επαναλήφθηκαν για κάθε μία από τις 5 αρχικές τέφρες. Έτσι προέκυψαν 6 διαφορετικά προϊόντα από κάθε αρχική ιπτάμενη τέφρα, οι κωδικοί ονομασίας των οποίων δίδονται στον Πίνακα 1. Δηλαδή παρήχθησαν 30 διαφορετικά προϊόντα (τροποποιημένες ιπτάμενες τέφρες).



Φωτογραφία 1. Ελαιόλουτρο κατά τις πειραματικές συνθήκες.

Τα 30 αυτά διαφορετικά προϊόντα όπως και οι αρχικές ιπτάμενες τέφρες αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κόνεως (X-Ray Powder Diffraction, XRPD),

κάτω από τις ίδιες συνθήκες προετοιμασίας, σάρωσης και ερμηνείας των περιθλασιογραμμάτων.

Πίνακας 1. Κωδικοί ονομασίας των στερεών προϊόντων των πειραμάτων των ιπταμένων τεφρών.

Αρχικές Ιπτάμενες Τέφρες		KR3	L2	PT2	M1	M2
Ποσότητα H_2O_2 30% w/v	40 ml	KR3_1	L2_1	PT_1	M1_1	M2_1
	80 ml	KR3_2	L2_2	PT2_2	M1_2	M2_2
	120 ml	KR3_3	L2_3	PT2_3	M1_3	M2_3
	160 ml	KR3_4	L2_4	PT2_4	M1_4	M2_4
	200 ml	KR3_5	L2_5	PT2_5	M1_5	M2_5
	240 ml	KR3_6	L2_6	PT2_6	M1_6	M2_6

2.5 Ηλεκτρονική μικροανάλυση (SEM-EDS)

Για τη μικροανάλυση επιλεγμένων δειγμάτων της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιήθηκε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, S.E.M.) JEOL JSM – 840A με σύστημα μικροαναλυτή (Energy Dispersive Spectrometer, E.D.S.) OXFORD INCA. Οι μετρήσεις έγιναν στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. και οι συνθήκες μικροανάλυσης ήταν οι παρακάτω:

- Τάση λειτουργίας: 20 kV
- Ρεύμα δέσμης: 0,4 mA
- Χρόνος ανάλυσης: 80 sec
- Διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων: ~ 1 μm

Ένας ηλεκτρονικός μικροαναλυτής αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (S.E.M.) το οποίο σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και ένα φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (E.D.S.) το οποίο ανιχνεύει και μετράει πολλές ταυτόχρονα χαρακτηριστικές ακτινοβολίες. Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροανάλυσης στηρίζεται στην ανίχνευση και μέτρηση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας X που παράγεται από την πρόσπτωση μιας υψηλής ενέργειας και καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο προς ανάλυση δείγμα (Long 1977). Κατά την πρόσπτωση της δέσμης, εκτός από την ακτινοβολία X, εκπέμπονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του

δείγματος και απεικονίζουν τη μορφολογία της επιφάνειας. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος και το ποσοστό τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εμφανίζει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων του δείγματος. Έτσι οι βαρύτερες φάσεις θα φαίνονται πιο φωτεινές από τις ελαφρύτερες κι έχουμε μια πρώτη πληροφορία για τη σύσταση του δείγματος, αν αυτό είναι ομοιογενές ή όχι.

Τα δείγματα για να αναλυθούν πρέπει να έχουν τέλεια αγωγιμότητα και γι' αυτό γίνεται εξάχνωση σε κενό ενός αγωγίμου υλικού (που στην περίπτωση αυτή είναι άνθρακας) από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 200 Å ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα, χωρίς να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου.

Η επανθράκωση έγινε με JEOL-4X εξάχνωτή κενού.

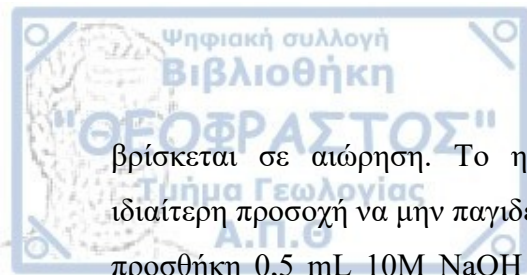
2.6 Δεσμευτική ικανότητα

Για τον καθορισμό της δεσμευτικής ικανότητας ενός δείγματος, έγινε επεξεργασία του με διάλυμα 1M οξικού αμμωνίου, σύμφωνα με τη μέθοδο AM.A.S. (Κορεσμού σε Οξικό Αμμώνιο – Ammonium Acetate Saturation). Αναλυτικότερα:

Περίπου 125 mg δείγματος προστέθηκαν σε φιάλη φυγοκέντρωσης μαζί με 10 mL διαλύματος 1M NH_4OAc . Το εναιώρημα αναδεύτηκε καλά, αναταράχθηκε για 24 h, και μετά φυγοκεντρήθηκε. Το καθαρό υγρό απορρίφθηκε και ο κορεσμός με NH_4OAc επαναλήφθηκε άλλες εννέα φορές, προσθέτοντας μία νέα ποσότητα 10 mL NH_4OAc κάθε φορά. Μετά την ολοκλήρωση του δεκαήμερου κορεσμού, το επιπλέον NH_4OAc το οποίο μηχανικώς είχε παγιδευτεί μεταξύ των κόκκων του υλικού, εκπλύθηκε με 10 mL ισοπροπυλικής αλκοόλης καθαρότητας 99%, αναδεύτηκε καλά και φυγοκεντρήθηκε. Το καθαρό υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε και η διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές. Το δείγμα κατόπιν ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά τον κορεσμό με NH_4OAc του δείγματος, τα ιόντα NH_4^+ τα οποία δεσμεύθηκαν από το εξεταζόμενο δείγμα μετατράπηκαν σε NH_3 χρησιμοποιώντας μια ισχυρή βάση. Η συγκέντρωση της NH_3 προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο αμμωνίας μάρκας Orion σε συνδυασμό με ένα ιοντόμετρο τύπου Jenway 3045. Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν:

Κάθε κορεσμένο με NH_4^+ δείγμα αφού ξηράνθηκε στον αέρα, τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο Teflon των 100 mL στο οποίο προστέθηκε ποσότητα 50 mL απιονισμένου και απαλλαγμένου από άζωτο νερού και το διάλυμα αναδεύτηκε έτσι ώστε το δείγμα να



βρίσκεται σε αιώρηση. Το ηλεκτρόδιο αμμωνίας βυθίστηκε στο ελαιώρημα δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή να μην παγιδευτεί αέρας κάτω από την κοίλου σχήματος άκρη του. Με την προσθήκη 0,5 mL 10M NaOH το δεσμευμένο αμμώνιο μετατράπηκε σε αέρια αμμωνία η οποία μετρήθηκε απευθείας από το ηλεκτρόδιο μέχρι να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του ιοντομέτρου.

Έλεγχος της ευαισθησίας και ακρίβειας του ηλεκτροδίου γινόταν κάθε μέρα χρησιμοποιώντας ρυθμιστικά διαλύματα αμμωνίου της Jenway, συγκέντρωσης 10, 100 και 1000 ppm. Ακόμη ρύθμιση γινόταν και κάθε ώρα χρησιμοποιώντας το διάλυμα αμμωνίου των 10 ppm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αποτελέσματα Χημικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των αρχικών ιπταμένων τεφρών που λήφθηκαν από Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς (Α.Η.Σ.) της Δ.Ε.Η. των Λιγνιτικών Κέντρων Δυτικής Μακεδονίας (Α.Η.Σ. Καρδιά, Λιπτόλ, Πτολεμαΐδας) και Μεγαλόπολης παρατίθενται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χημική σύσταση (% κατά βάρος) των δειγμάτων των αρχικών ιπταμένων τεφρών που λήφθηκαν από Α.Η.Σ. των Λιγνιτικών Κέντρων Δυτικής Μακεδονίας και Μεγαλόπολης.

Α.Η.Σ.	Καρδιάς	Λιπτόλ	Πτολεμαΐδας	Μεγαλόπολης 1	Μεγαλόπολης 2
Δείγμα	KR3	L2	PT2	M1	M2
SiO ₂	31,93	29,88	38,95	42,24	48,15
TiO ₂	0,59	0,76	0,83	0,73	0,81
Al ₂ O ₃	13,05	14,97	17,01	15,82	16,94
Fe ₂ O ₃ total	5,45	7,06	6,34	8,95	7,79
MnO	0,04	0,04	0,05	0,08	0,06
MgO	4,49	3,81	2,99	2,56	2,10
CaO	34,52	27,82	19,82	17,50	13,00
Na ₂ O	0,15	0,28	0,42	0,62	0,48
K ₂ O	0,74	1,02	1,41	1,61	1,69
P ₂ O ₅	0,35	0,27	0,27	0,30	0,28
SO ₃	5,17	9,05	6,71	5,57	3,75
LOI	3,45	5,15	5,27	3,98	4,85
Σύνολο	99,93	100,11	100,07	99,96	99,90
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,45	2,00	2,29	2,67	2,84
SiO ₂ /CaO	0,92	1,07	1,97	2,41	3,70
Al ₂ O ₃ /CaO	0,38	0,54	0,86	0,90	1,30

Από τον Πίνακα 2 προκύπτει ότι η τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) είναι η πλουσιότερη σε CaO (34,52%), ενώ η τέφρα M2 από τη Μεγαλόπολη είναι η φτωχότερη σε CaO (13,00%). Το SiO₂ κυμαίνεται μεταξύ 48,15% (δείγμα M2) και 29,88% (δείγμα L2). Το Al₂O₃ κυμαίνεται μεταξύ 17,01% (δείγμα PT2) και 13,05% (δείγμα KR3), ενώ το Fe₂O₃

κυμαίνεται μεταξύ 8,95% (δείγμα M1) και 5,45% (δείγμα KR3). Το SO₃ κυμαίνεται μεταξύ 9,05% (δείγμα L2) και 3,75% (δείγμα M2). Το MgO κυμαίνεται μεταξύ 4,49% (δείγμα KR3) και 2,10% (δείγμα M2). Το K₂O κυμαίνεται μεταξύ 1,69% (δείγμα M2) και 0,74% (δείγμα KR3), ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία (TiO₂, MnO, Na₂O και P₂O₅) μετρήθηκαν σε ποσοστά μικρότερα του 1% για όλα τα δείγματα. Η απώλεια πύρωσης (L.O.I.) μετρήθηκε σε ποσοστά μεταξύ 5,27% (δείγμα PT2) και 3,45% (δείγμα KR3).

3.2 Αποτελέσματα Ορυκτολογικών αναλύσεων

Τα ορυκτά που ταυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κόνεως (X.R.P.D.) στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες και στα πειραματικά προϊόντα τους, φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Τα ορυκτά που ταυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κόνεως (XRPD) στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες και στα στερεά πειραματικά προϊόντα τους, και οι γενικοί χημικοί τύποι των ορυκτών.

α/α	Ορυκτά
1.	Αιματίτης [Fe ₂ O ₃]
2.	Ανυδρίτης [CaSO ₄]
3.	Ασβεστίτης [CaCO ₃]
4.	Άσβεστος (Lime) [CaO]
5.	Άστριοι [Αλκαλιούχοι Άστριοι [(K,Na)AlSi ₃ O ₈] ή/και Πλαγιόκλαστα [(NaAlSi ₃ O ₈ – CaAl ₂ Si ₂ O ₈)]
6.	Ένυδρο ασβεστιοαργλικό ανθρακικό άλας (Cm) [Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ · 24 H ₂ O]
7.	Γκελενίτης [Ca ₂ Al ₂ SiO ₇]
8.	Γύψος [CaSO ₄ · 2 H ₂ O]
9.	Επιστιλβίτης [(Ca,Na) ₃ Al ₆ Si ₁₈ O ₄₈ · 16 H ₂ O]
10.	Μαρμαρυγίας [Μοσχοβίτης, K ₂ Al ₄ Si ₆ Al ₂ O ₂₀ (OH,F) ₄]
11.	Μπασανίτης [CaSO ₄ · 1/2 H ₂ O]
12.	Ορυκτά της αργίλου, Καολινίτης [Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈], Μοντμοριλλονίτης [(Ca,Na)(Al,Mg,Fe) ₄ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O]
13.	Περίκλαστο [MgO]
14.	Πορτλανδίτης [Ca(OH) ₂]
15.	Πυρόξενος [Ca(Mg,Al) (Si,Al) ₂ O ₆]
16.	Χαλαζίας [SiO ₂]

Το 6^ο Ορυκτό στον πίνακα είναι ένυδρο ασβεστιοαργλικό ανθρακικό άλας (calcium aluminum oxide carbonate hydrate), και είναι από τα ορυκτά που παράγονται κατά τη

διαδικασία δημιουργίας τσιμέντων. Δόθηκε από εμάς η συντομογραφία Cm γι' αυτό το ορυκτό για πρακτικούς λόγους. Ο ζεόλιθος που ταυτοποιήθηκε είναι ο επισιλβίτης. Ο χαρακτηρισμός του τύπου του ζεολίθου ως EPI type έγινε σύμφωνα με τους Meier and Olson (1992) και Baerlocher et al. (2007).

Στον Πίνακα 4 φαίνεται η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων των αρχικών ιπταμένων τεφρών που λήφθηκαν από Α.Η.Σ. του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Καρδιάς, Λιπτόλ και Πτολεμαΐδας) και του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης (Μεγαλόπολη 1 και Μεγαλόπολη 2). Τα άμορφα υλικά είναι κυρίως υαλώδη ασβεστιτικά, πυριτικά και αργιλικά σφαιρικά και ωοειδή κενοσφαιρίδια και πλεροσφαιρίδια, καθώς και διάφορα ποσοστά άκαυστου λιγνίτη, ανάλογα με τις συνθήκες καύσης του καυστήρα (Gay et al. 1982, 1984, Tazaki et al. 1989, Filippidis and Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1994).

Πίνακας 4. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β., ημιποσοτικός προσδιορισμός*) των δειγμάτων των αρχικών ιπταμένων τεφρών, που λήφθηκαν από Α.Η.Σ. των Λιγνιτικών Κέντρων Δυτικής Μακεδονίας και Μεγαλόπολης.

Α.Η.Σ.	Καρδιάς	Λιπτόλ	Πτολεμαΐδας	Μεγαλόπολης 1	Μεγαλόπολης 2
Δείγμα	KR3	L2	PT2	M1	M2
Μαρμαρυγίας (M)	-	2	7	-	-
Ορυκτά της αργίλου (CL)	2	-	2	-	-
Ανυδρίτης (An)	9	16	12	10	7
Χαλαζίας (Q)	10	13	20	41	46
Άστριοι (F)	2	2	5	6	8
Ασβεστίτης (C)	6	15	19	-	-
Πυρόξενο (Px)	2	-	-	-	2
Γκελενίτης (GL)	12	2	3	4	2
Αιματίτης (Ht)	-	4	-	5	5
Πορτλανδίτης (Po)	13	-	-	-	-
Άσβεστος (L)	14	4	5	4	4
Περίκλαστο (Pr)	2	-	-	-	-
Άμορφα υλικά	28	42	27	30	26
Σύνολο	100	100	100	100	100

*Διακριτική ικανότητα $\pm 2\%$.

Στον Πίνακα 4 βλέπουμε ότι οι θειοασβεστιτικές τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας, Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3), Λιπτόλ (L2) και Πτολεμαΐδας (PT2)

αποτελούνται από άμορφα υλικά (28%, 42% και 27% αντίστοιχα), από Χαλαζία (10%, 13% και 20% αντίστοιχα), Ανυδρίτη (9%, 16% και 12% αντίστοιχα), Ασβεστίτη (6%, 15% και 19% αντίστοιχα), Άσβεστο (14%, 4% και 5% αντίστοιχα) και Γκελένιτη (12%, 2% και 3% αντίστοιχα). Στην αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) παρουσιάζεται επίσης αρκετό υψηλό ποσοστό πορτλανδίτη (13%). Παρατηρήθηκαν επίσης (σε μικρότερα ποσοστά), μαρμαρυγίας, ορυκτά της αργίλου, άστριοι, πυρόξενος και περίκλαστο.

Οι αργίλιοπυριτικές τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης, M1 και M2 αποτελούνται κατά πολύ μεγάλο ποσοστό από Χαλαζία (41% και 46% αντίστοιχα). Σημαντικά ποσοστά παρουσιάζουν και τα άμορφα υλικά με ποσοστά 30% (M1) και 26% (M2). Συμμετέχουν ακόμη ανυδρίτης (10% και 7% αντίστοιχα) και άστριοι (6% και 8% αντίστοιχα). Τέλος περιέχονται σε μικρότερα ποσοστά αιματίτης (5% και για την M1 και για την M2) και άσβεστος (4% για κάθε μία).

Στους Πίνακες 5 έως 9 που ακολουθούν φαίνονται τα ορυκτά που ταυτοποιήθηκαν σε κάθε σειρά πειραμάτων.

Αναλυτικότερα:

- Στον Πίνακα 5 βλέπουμε τα ορυκτά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) και τα ορυκτά των πειραματικών προϊόντων της.
- Στον Πίνακα 6 βλέπουμε τα ορυκτά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Λιπτόλ (L2) και τα ορυκτά των πειραματικών προϊόντων της.
- Στον Πίνακα 7 βλέπουμε τα ορυκτά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας (PT2) και τα ορυκτά των πειραματικών προϊόντων της.
- Στον Πίνακα 8 βλέπουμε τα ορυκτά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M1) και τα ορυκτά των πειραματικών προϊόντων της.
- Στον Πίνακα 9 βλέπουμε τα ορυκτά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M2) και τα ορυκτά των πειραματικών προϊόντων της.

Μετά τον κάθε πίνακα παρατίθεται, για κάθε τέφρα, συγκριτικό διάγραμμα του αρχικού περιθλασιογράμματός της σε σχέση με αυτά των πειραματικών προϊόντων της.

Στο παράρτημα παρατίθενται αναλυτικά όλα τα περιθλασιογράμματα για την κάθε ιπτάμενη τέφρα και για όλα τα πειραματικά προϊόντα που προέκυψαν από αυτήν.

Αναλυτικότερα:

- Τα Σχήματα 63 έως 69 αφορούν στα μεμονωμένα περιθλασιογράμματα της ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) και των πειραματικών προϊόντων της.

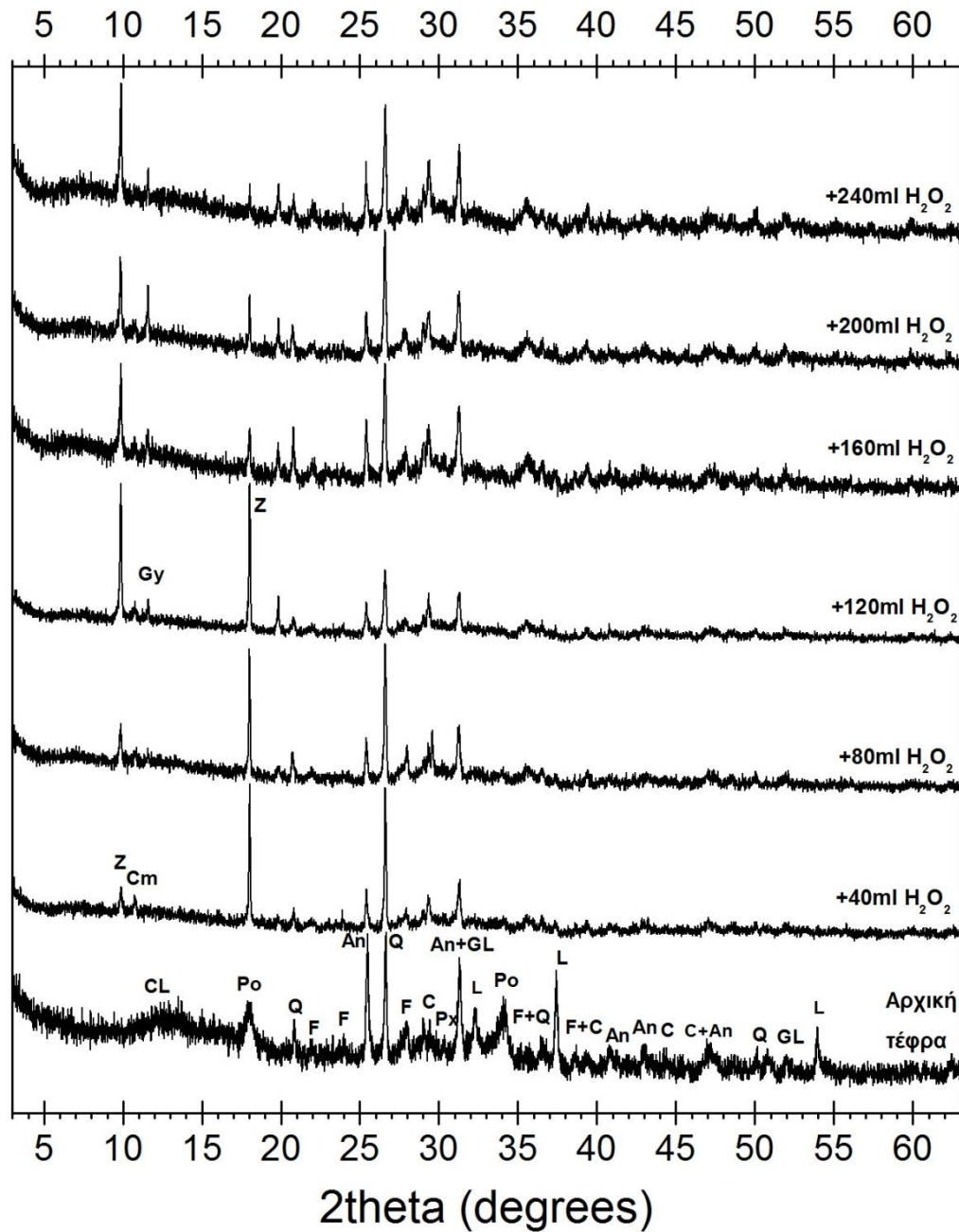
- Τα Σχήματα 70 έως 76 αφορούν στα μεμονωμένα περιθλασιογράμματα της ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Λιπτόλ (L2) και των πειραματικών προϊόντων της.
- Τα Σχήματα 77 έως 83 αφορούν στα μεμονωμένα περιθλασιογράμματα της ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας (PT2) και των πειραματικών προϊόντων της.
- Τα Σχήματα 84 έως 90 αφορούν στα μεμονωμένα περιθλασιογράμματα της ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M1) και των πειραματικών προϊόντων της.
- Τα Σχήματα 91 έως 97 αφορούν στα μεμονωμένα περιθλασιογράμματα της ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M2) και των πειραματικών προϊόντων της.

Πίνακας 5. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β., ημιποσοτικός προσδιορισμός*) της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3), και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της (KR3_1- KR3_6).

	KR3	KR3_1	KR3_2	KR3_3	KR3_4	KR3_5	KR3_6
H ₂ O ₂ (mL)	-	40	80	120	160	200	240
Επιστιλβίτης (Z)	-	17	24	34	35	36	40
Cm**	-	14	8	6	4	5	2
Γύψος (Gy)	-	2	3	5	5	4	5
Ορυκτά της αργίλου (CL)	2	2	2	2	2	2	2
Ανυδρίτης (An)	9	6	5	4	5	4	4
Χαλαζίας (Q)	10	10	10	8	10	9	8
Άστριοι (F)	2	2	2	2	2	2	2
Ασβεστίτης (C)	6	9	10	8	8	9	10
Πυρόξενο (Px)	2	2	2	2	2	2	2
Γκελενίτης (GL)	12	11	10	10	8	9	8
Πορτλανδίτης (Po)	13	6	6	-	-	-	-
Άσβεστος (L)	14	3	2	3	2	2	-
Περίκλαστο (Pr)	2	2	2	2	2	2	2
Άμορφα υλικά	28	14	14	14	15	14	15
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

**Cm: Ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας (Ca₈Al₄O₁₄CO₂ · 24 H₂O), *Διακριτική ικανότητα ± 2%.

KR3_All



Σχήμα 1. Συγκριτικό διάγραμμα των περιθλασιογραμμάτων της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.

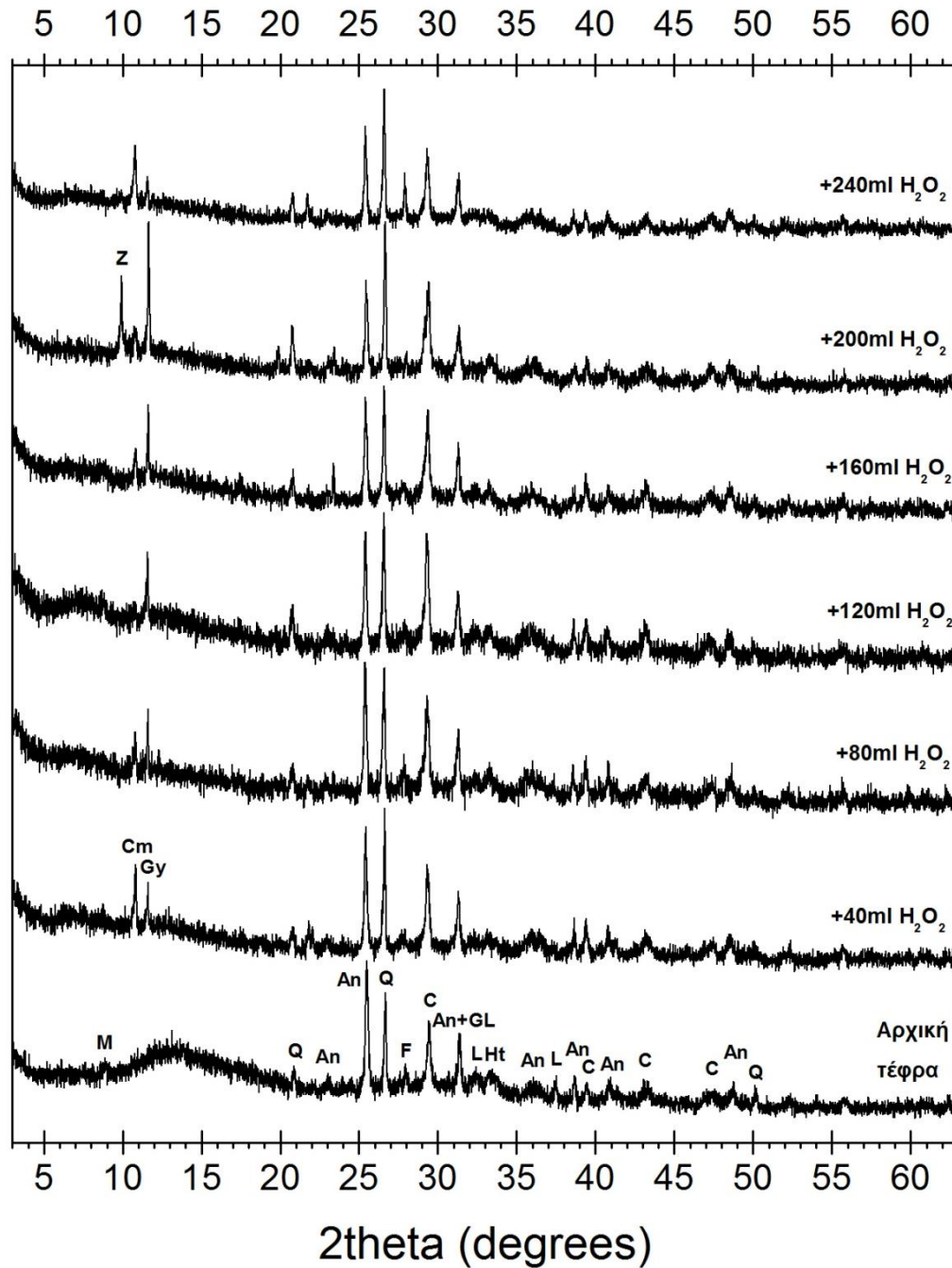
Z= Επισιλιβίτης, Cm= Ένυδρο ασβεστοαργιλικό ανθρακικό άλας, Gy= Γύψος,
CL= Ορυκτά της αργίλου, An= Ανυδρίτης, Q= Χαλαζίας, F= Άστριοι, C= Ασβεστίτης,
Px= Πυρόξενος, GL= Γκελενίτης, Po= Πορτλανδίτης, L= Άσβεστος.

Πίνακας 6. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β., ημιποσοτικός προσδιορισμός*) της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Λιπτόλ (L2), και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της (L2_1- L2_6).

	L2	L2_1	L2_2	L2_3	L2_4	L2_5	L2_6
H ₂ O ₂ (mL)	-	40	80	120	160	200	240
Επιστιλβίτης (Z)	-	-	-	-	-	10	8
Cm**	-	20	18	14	15	11	16
Γύψος (Gy)	-	10	10	12	15	15	9
Μαρμαρυγίας (M)	2	2	2	2	2	2	2
Ανυδρίτης (An)	16	11	11	11	9	9	9
Χαλαζίας (Q)	13	13	13	13	12	12	13
Άστριοι (F)	2	2	2	2	2	2	2
Ασβεστίτης (C)	15	16	18	19	16	16	16
Γκελενίτης (GL)	2	2	3	2	3	2	2
Αιματίτης (Ht)	4	2	3	3	2	2	3
Άσβεστος (L)	4	2	2	2	2	-	-
Άμορφα υλικά	42	20	18	20	22	19	20
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

**Cm: Ένυδρο ασβεστιοαργλικό ανθρακικό άλας (Ca₈Al₄O₁₄CO₂ · 24 H₂O), *Διακριτική ικανότητα ± 2%.

L2_All



Σχήμα 2. Συγκριτικό διάγραμμα των περιθλασιογραμμάτων της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Λιπτόλ (L2) και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.

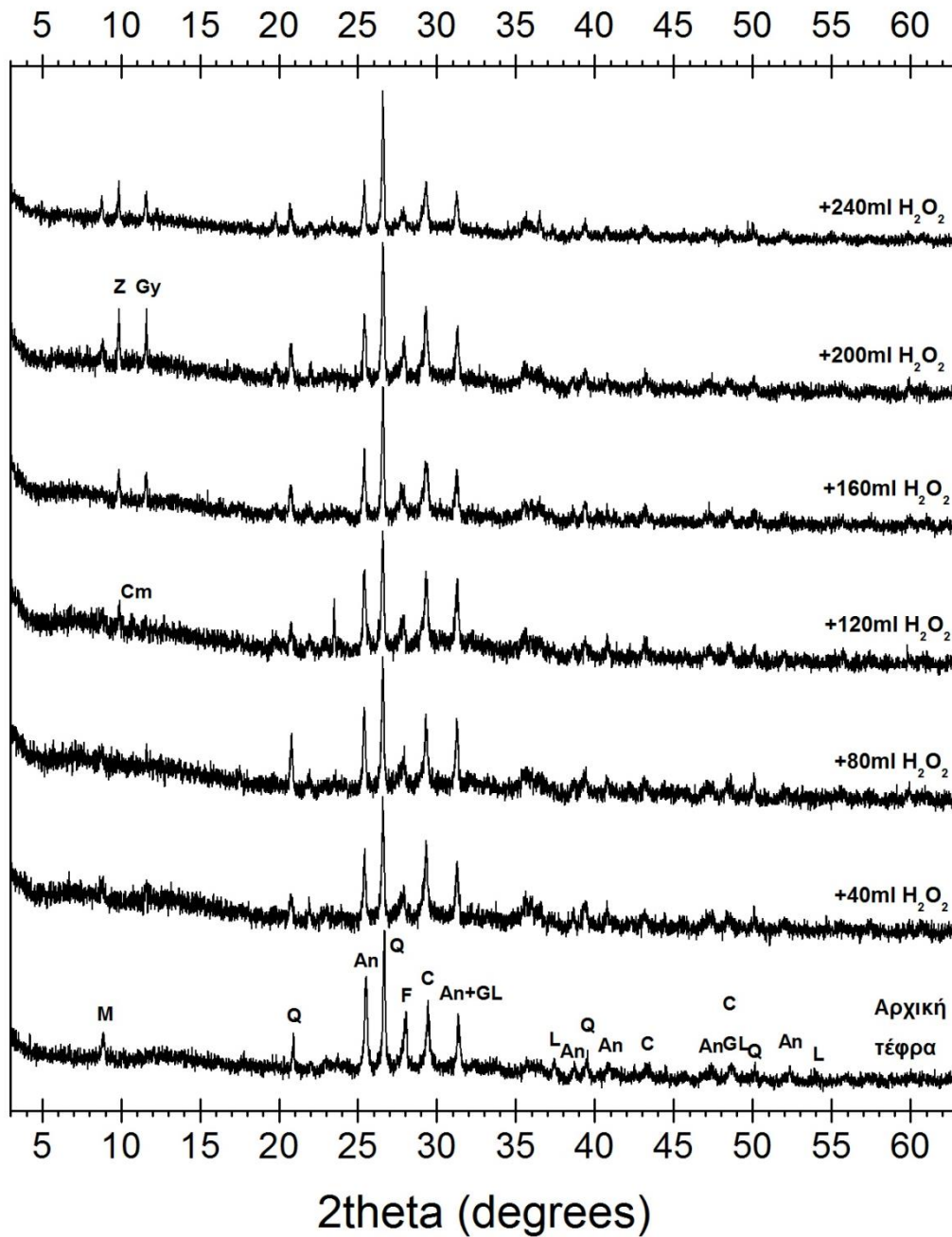
Z= Επισιλβίτης, Cm= Ένυδρο ασβεστιοαργλικό ανθρακικό άλας, Gy= Γύψος, M= Μαρμαρυγίας, An= Ανυδρίτης, Q= Χαλαζίας, F= Άστριοι, C= Ασβεστίτης, GL= Γκελενίτης, Ht= Αιματίτης, L= Άσβεστος.

Πίνακας 7. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β., ημιποσοτικός προσδιορισμός*) της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (PT2), και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της (PT2_1- PT2_6).

	PT2	PT2_1	PT2_2	PT2_3	PT2_4	PT2_5	PT2_6
H ₂ O ₂ (mL)	-	40	80	120	160	200	240
Επιστιλβίτης (Z)	-	2	3	13	18	20	20
Cm**	-	2	2	3	2	2	2
Γύψος (Gy)	-	7	7	7	7	6	6
Μαρμαρυγίας (M)	7	6	7	6	5	5	5
Ορυκτά της αργίλου (CL)	2	2	2	2	2	2	2
Ανυδρίτης (An)	12	9	8	7	6	6	6
Χαλαζίας (Q)	20	20	20	17	18	16	16
Άστριοι (F)	5	5	5	5	4	3	4
Ασβεστίτης (C)	19	26	26	22	21	21	20
Γκελενίτης (GL)	3	3	2	2	2	2	2
Άσβεστος (L)	5	2	2	2	2	2	2
Άμορφα υλικά	27	16	16	14	13	15	15
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

**Cm: Ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας (Ca₈Al₄O₁₄CO₂ · 24 H₂O), *Διακριτική ικανότητα ± 2%.

PT2_All



Σχήμα 3. Συγκριτικό διάγραμμα των περιθλασιογραμμάτων της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (PT2) και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.

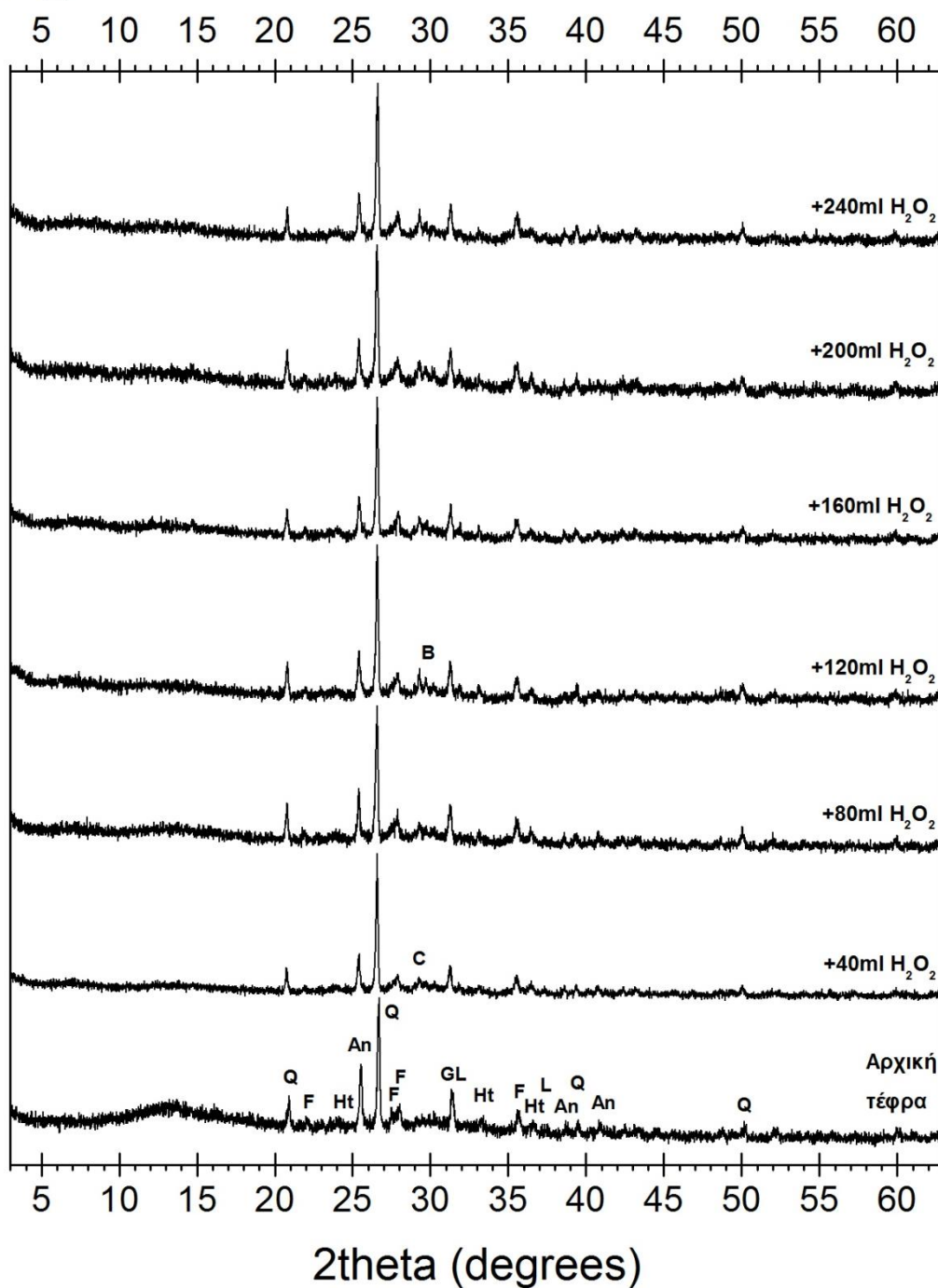
Z= Επισιλιβίτης, Cm= Ένυδρο ασβεστοαργλικό ανθρακικό άλας, Gy= Γύψος, M= Μαρμαρυγίας, An= Ανυδρίτης, Q= Χαλαζίας, F= Άστριοι, C= Ασβεστίτης, GL= Γκελενίτης, L= Άσβεστος

Πίνακας 8. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β., ημιποσοτικός προσδιορισμός*) της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M1), και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της (M1_1- M1_6).

	M1	M1_1	M1_2	M1_3	M1_4	M1_5	M1_6
H ₂ O ₂ (mL)	-	40	80	120	160	200	240
Ανυδρίτης (An)	10	10	10	9	8	8	8
Χαλαζίας (Q)	41	43	39	39	39	38	39
Άστριοι (F)	6	6	6	6	6	7	6
Ασβεστίτης (C)	-	8	8	12	9	11	13
Γκελενίτης (GL)	4	5	6	5	6	5	4
Αιματίτης (Ht)	5	6	6	7	6	7	6
Άσβεστος (L)	4	2	2	2	2	2	2
Μπασανίτης (B)	-	-	-	3	2	3	2
Άμορφα υλικά	30	20	23	17	22	19	20
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

*Διακριτική ικανότητα $\pm 2\%$.

M1_All



Σχήμα 4. Συγκριτικό διάγραμμα των περιθλασιογραμμάτων της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M1) και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.

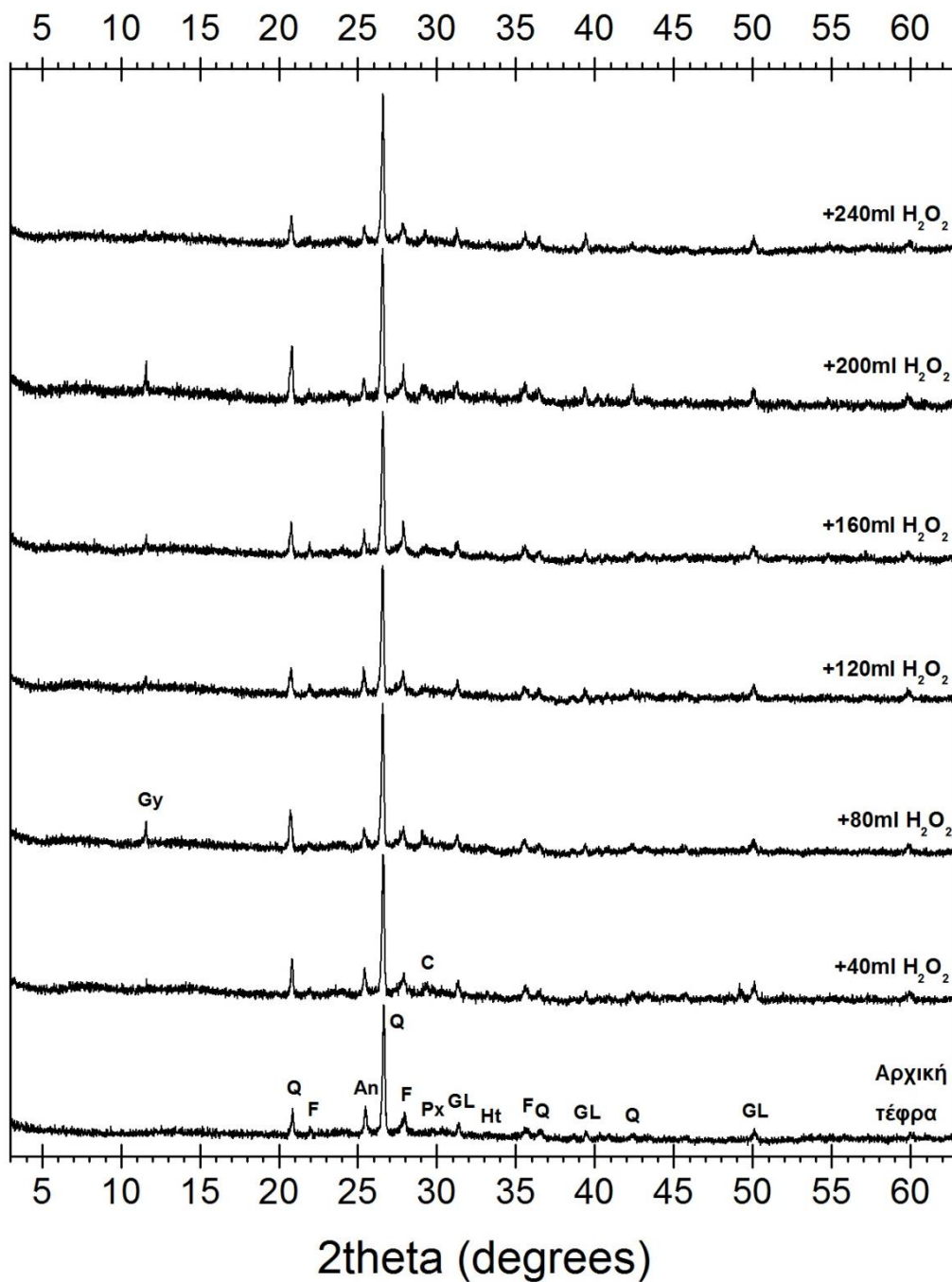
An= Ανυδρίτης, Q= Χαλαζίας, F= Άστριοι, C= Ασβεστίτης, GL= Γκελενίτης, Ht= Αιματίτης, L= Άσβεστος, B= Μπασανίτης

Πίνακας 9. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β., ημιποσοτικός προσδιορισμός*) της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M2), και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της (M2_1- M2_6).

	M2	M2_1	M2_2	M2_3	M2_4	M2_5	M2_6
H ₂ O ₂ (mL)	-	40	80	120	160	200	240
Γύψος (Gy)	-	4	7	4	7	8	3
Ανυδρίτης (An)	7	5	4	4	4	3	3
Χαλαζίας (Q)	46	46	48	48	46	43	49
Άστριοι (F)	8	7	7	7	10	8	7
Ασβεστίτης (C)	-	6	5	6	5	8	9
Πυρόξενος (Px)	2	2	2	2	2	2	2
Γκελενίτης (GL)	2	2	2	2	2	2	2
Αιματίτης (Ht)	5	6	4	5	4	5	4
Άσβεστος (L)	4	2	2	2	-	-	-
Άμορφα υλικά	26	20	19	20	20	21	21
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

*Διακριτική ικανότητα ± 2%.

M2_All

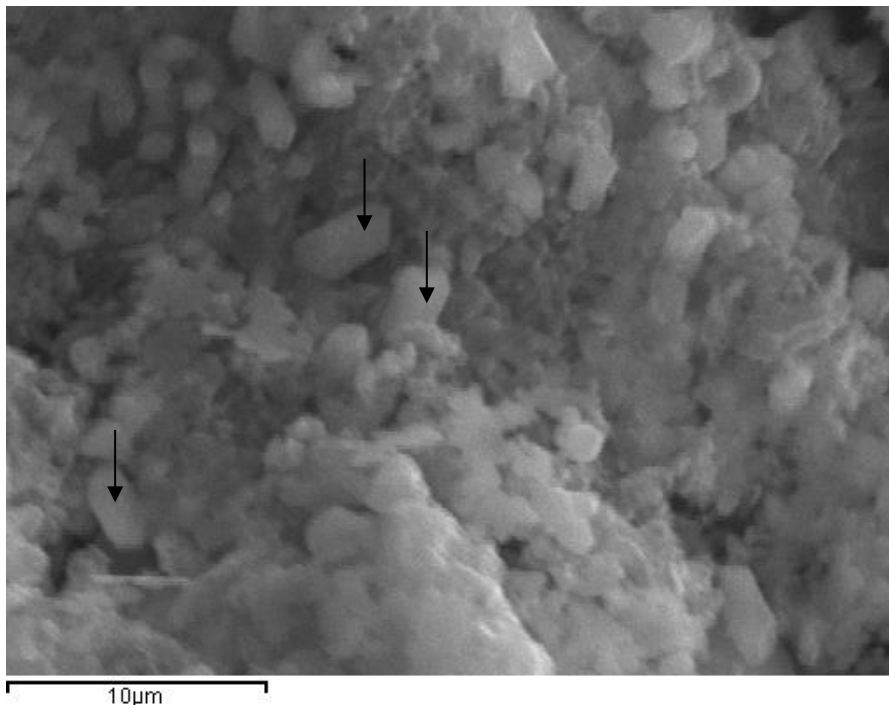


Σχήμα 5. Συγκριτικό διάγραμμα των περιθλασιογραμμάτων της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης (M2) και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.

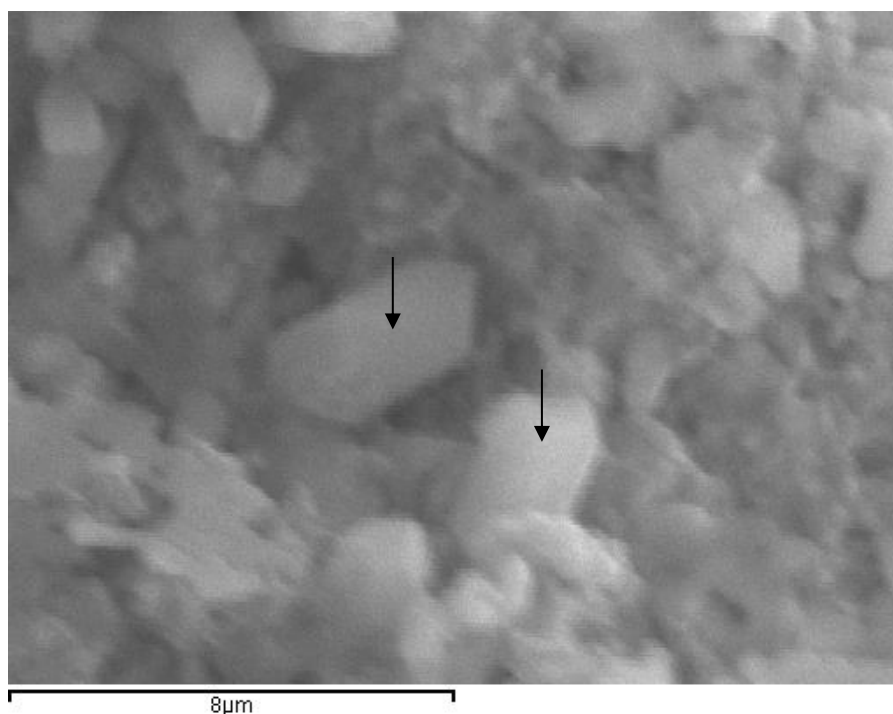
An= Ανυδρίτης, Q= Χαλαζίας, F= Άστριοι, C= Ασβεστίτης, Px= Πυρόξενος, GL= Γκελενίτης, Ht= Αιματίτης, L= Ασβεστος

3.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροανάλυσης (SEM-EDS)

Έγινε μελέτη με Σαρωτικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (S.E.M.) με σύστημα E.D.S. δειγμάτων των στερεών προϊόντων των πειραμάτων στα οποία ταυτοποιήθηκε EPI-type ζεόλιθος, πιο συγκεκριμένα ο ζεόλιθος επιστιλβίτης (Φωτογραφίες 2 και 3).



Φωτογραφία 2. Εικόνα SEM δείγματος L2_5 κρυστάλλων επιστιλβίτη (βελάκια ενδεικτικά σε κάποιους κρυστάλλους).



Φωτογραφία 3. Εικόνα SEM δείγματος L2_5 κρυστάλλων επιστιλβίτη (βελάκια ενδεικτικά σε κάποιους κρυστάλλους).

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των κρυστάλλων του επισιλιβίτη (μέση τιμή από 5 μικροαναλύσεις) στο δείγμα L2_5. Ο επισιλιβίτης είναι ένας σπάνιος ζεόλιθος που εμφανίζεται σε διάσπαρτες κοιλότητες και ρήγματα βασαλτικών πετρωμάτων και σε ενεργά υδροθερμικά συστήματα της Ισλανδίας. Ο θεωρητικός χημικός τύπος του επισιλιβίτη είναι: $(Ca,Na)_3Al_6Si_{18}O_{48} \cdot 16 H_2O$.

Πίνακας 10. Μικροαναλύσεις των κρυστάλλων του επισιλιβίτη στο δείγμα L2_5¹.

	wt%	Αριθμός κατιόντων με βάση τα 48 οξυγόνα	
SiO ₂	61,25	Si	18,24
Al ₂ O ₃	15,55	Al	5,46
Fe ₂ O ₃	0,19	Fe ³⁺	0,04
MgO	1,28	Mg	0,57
CaO	6,89	Ca	2,20
Na ₂ O	1,19	Na	0,69
K ₂ O	0,80	K	0,30
H ₂ O ²	12,85	H ₂ O	12,78
Σύνολο	100,00	Z ³	23,74
		X ⁴	3,76

¹ μέση τιμή 5 μικροαναλύσεων, ² Υπολογίστηκε από τη διαφορά, ³ Z=Si+Al+Fe³⁺, ⁴ X=Mg+Ca+Na+K

3.4 Αποτελέσματα δεσμευτικής ικανότητας

Η δεσμευτική ικανότητα μετρήθηκε με τη μέθοδο AM.A.S. (Ammonium Acetate Saturation) σε 92 meq/100g σε δείγμα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) και σε 136 meq/100g σε δείγμα του στερεού προϊόντος του πειράματος (KR3_3), που περιέχει 34 %κ.β. τον ζεόλιθο επισιλιβίτη.

Η τιμή της δεσμευτικής ικανότητας του ζεολιθοποιημένου προϊόντος δηλαδή παρουσιάζει μία αύξηση της τάξης του 48% σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα KR3.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Καρδιάς (KR3) και τα πειραματικά προϊόντα της.

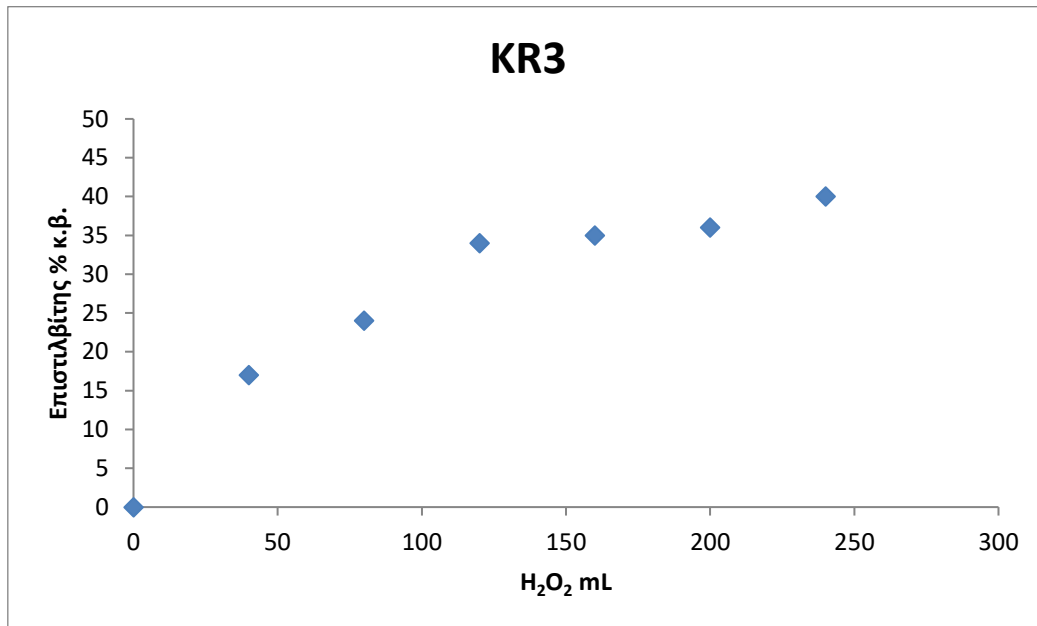
Η αρχική ιπτάμενη τέφρα KR3 αποτελείται κυρίως από άσβεστο (14%), πορτλανδίτη (13%), γκελενίτη (12%), χαλαζία (10%) και ανυδρίτη (9%) (Πίνακες 4 και 5). Σημαντική είναι η παρουσία των αμόρφων υλικών που υπολογίστηκαν σε ποσοστό 28%. Ο ασβεστίτης συμμετέχει σε ποσοστό 6%, ενώ ορυκτά της αργίλου, άστριοι, πυρόξενος και περίκλαστο συμμετέχουν με ποσοστό 2% το κάθε ένα. Τονίζεται ότι η διακριτική ικανότητα (περίθλαση ακτίνων-Χ κόνεως) είναι $\pm 2\%$.

Η αρχική ιπτάμενη τέφρα KR3 (Πίνακας 4) σε σχέση με τις άλλες αρχικές ιπτάμενες τέφρες, παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό του ορυκτού άσβεστος (CaO) με 14% σε σχέση με 4% έως 5% των άλλων ιπταμένων τεφρών. Επίσης είναι η μόνη στη σύσταση της οποίας συμμετέχει το ορυκτό πορτλανδίτης $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ακόμη παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό σε χαλαζία (10%) ενώ οι άλλες δύο αρχικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.) έχουν ποσοστά 13% (L2) και 20% (PT2) και οι αρχικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης (ΛΚΜ) παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερα ποσοστά με 41% για την αρχική ιπτάμενη τέφρα M1 και 46% για την αρχική ιπτάμενη τέφρα M2. Τέλος, η αρχική ιπτάμενη τέφρα KR3, είναι η μόνη από τις αρχικές ιπτάμενες τέφρες η οποία παρουσιάζει το ορυκτό περίκλαστο (MgO) στην ορυκτολογική της σύσταση (Πίνακας 4) και είναι αυτή η οποία παρουσιάζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε MgO (4,49% κ.β.) στη χημική της σύσταση (Πίνακας 2).

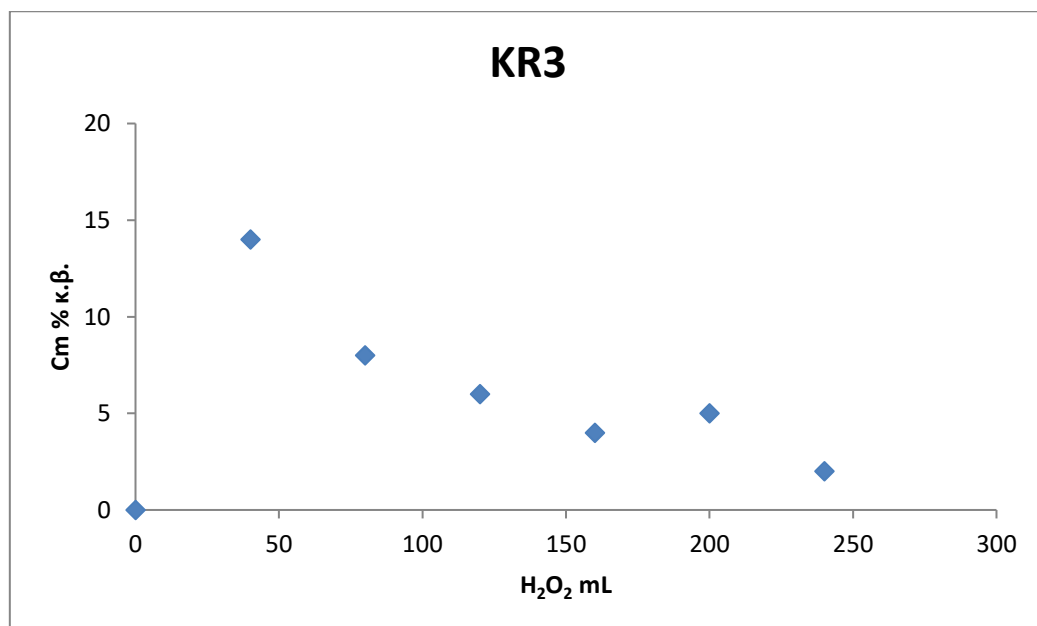
Να επισημάνουμε ακόμη ότι όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, η αρχική ιπτάμενη τέφρα KR3 έχει το υψηλότερο ποσοστό σε CaO στη χημική της σύσταση (34,52% κ.β.) από όλες τις άλλες αρχικές ιπτάμενες τέφρες. Αυτό φαίνεται να συνάδει με το γεγονός ότι (όπως αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο) είναι η μόνη στις οποίες την ορυκτολογική σύσταση περιλαμβάνεται πορτλανδίτης και αυτή η οποία παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό σε άσβεστο με διαφορά 9% έως 10% από τις άλλες αρχικές ιπτάμενες τέφρες.

Σύνθεση του ζεολίθου επιστιλβίτη επιτυγχάνεται σε όλα τα πειράματα (Πίνακας 5 και Σχήμα 1), με το ποσοστό του να κυμαίνεται μεταξύ 17% (πείραμα KR3_1) και 40% (πείραμα KR3_6). Ο επιστιλβίτης (Σχήμα 6) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, σχηματίζεται από το πρώτο πείραμα (40 mL 30% H_2O_2) και το ποσοστό σχηματισμού του ακολουθεί αύξουσα πορεία μέχρι και το έκτο πείραμα (240 mL 30% H_2O_2). Το Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα

(Πίνακας 5 και Σχήμα 1) με μέγιστο ποσοστό 14% στο 1^ο πείραμα (KR3_1), και ελάχιστο ποσοστό σχηματισμού 2% στο πείραμα KR3_6. Το Cm (Σχήμα 7) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, σχηματίζεται από το πρώτο πείραμα (40 mL 30% H_2O_2) και το ποσοστό σχηματισμού του ακολουθεί κατόπιν φθίνουσα πορεία μέχρι και το έκτο πείραμα (240 mL H_2O_2). Βλέπουμε από τα Σχήματα 6 και 7 ότι τα ποσοστά του επιστιλβίτη και του Cm ακολουθούν (μετά το σχηματισμό τους) περίπου αντίστροφη πορεία. Ο επιστιλβίτης αύξουσα και το Cm φθίνουσα.

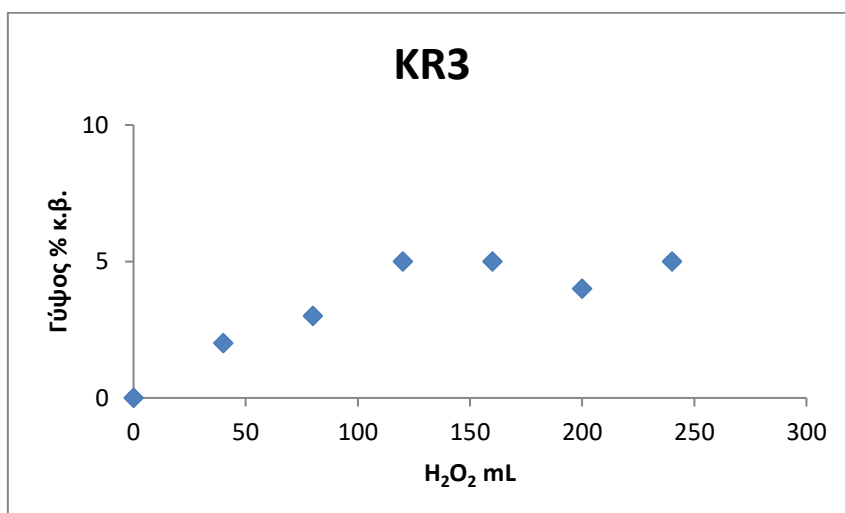


Σχήμα 6. Διακύμανση του επιστιλβίτη (%κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα 30% H_2O_2 (mL).

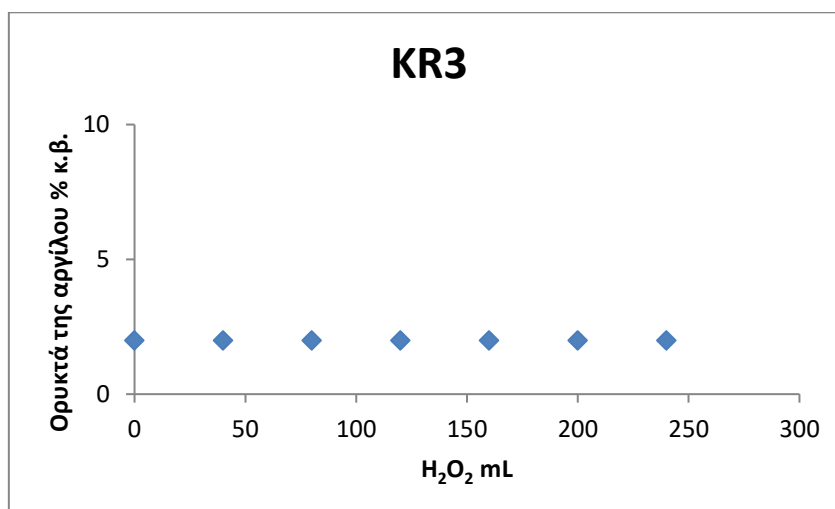


Σχήμα 7. Διακύμανση του Cm ($Ca_8Al_4O_{14}CO_2 \cdot 24 H_2O$) (%κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα 30% H_2O_2 (mL).

Η γύψος σχηματίζεται (Πίνακας 5, Σχήμα 1) σε όλα τα πειράματα με ποσοστά που κυμαίνονται από 2% (πείραμα KR3_1) έως 5% (πειράματα KR3_3, KR3_4, KR3_6). Η γύψος (Σχήμα 8) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, σχηματίζεται από το πρώτο πείραμα (40 mL 30% H_2O_2) και το ποσοστό σχηματισμού της φαίνεται να ακολουθεί αρχικώς ελαφρώς αύξουσα πορεία μέχρι και το τρίτο πείραμα (120 mL 30% H_2O_2). Από το τρίτο μέχρι και το έκτο πείραμα (120, 160, 200 και 240 mL 30% H_2O_2) σταθεροποιείται. Λόγω όμως των χαμηλών ποσοστών στα οποία κυμαίνεται (2-5%) και ως εκ τούτου των μικρών ποσοστιαίων διαφορών που προκύπτουν, σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού των ορυκτών, μπορούμε να πούμε ότι μετά τον αρχικό σχηματισμό της το ποσοστό της γύψου παραμένει περίπου σταθερό. Τα ορυκτά της αργίλου παραμένουν σταθερά (σε ποσοστό 2%) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα (Σχήμα 9, Πίνακας 5).

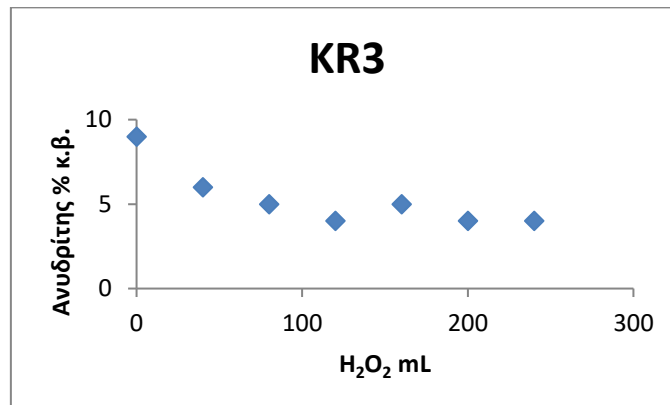


Σχήμα 8. Διακύμανση της γύψου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

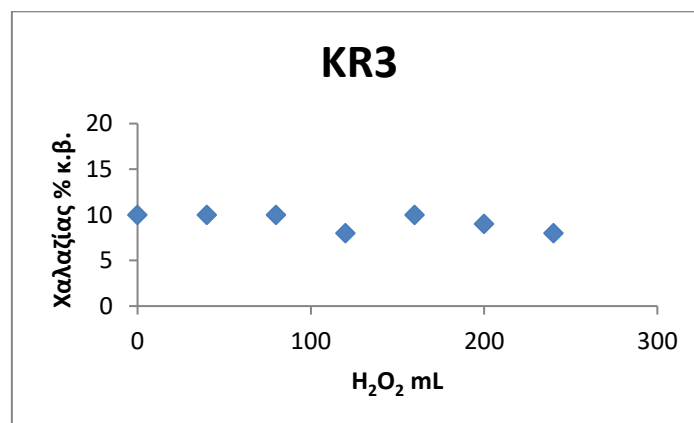


Σχήμα 9. Διακύμανση των ορυκτών της αργίλου (%κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα 30% H_2O_2 (mL).

Ο ανυδρίτης (Σχήμα 10, Πίνακας 5) παρουσιάζει αρχικά μείωση του ποσοστού του από 9% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ του 6% (πείραμα KR3_1) έως 4% (πειράματα KR3_3, KR3_5 και KR3_6). Ο ανυδρίτης μειώνεται σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα στο πρώτο πείραμα (40 mL 30% H_2O_2) και το ποσοστό του φαίνεται να ακολουθεί αρχικά ελαφρώς φθίνουσα πορεία μέχρι και το τρίτο πείραμα (120 mL 30% H_2O_2), από το τρίτο μέχρι και το έκτο πείραμα (120, 160, 200 και 240 mL 30% H_2O_2) φαίνεται να σταθεροποιείται. Λόγω όμως του μικρού εύρους μέσα στο οποίο κυμαίνονται τα ποσοστά του (2%) και της διακριτικής ικανότητας ($\pm 2\%$) της μεθόδου προσδιορισμού, μπορούμε να πούμε ότι μετά την αρχική του μείωση το ποσοστό του παραμένει περίπου σταθερό. Η διακύμανση του ανυδρίτη φαίνεται να είναι περίπου αντίστροφη με αυτήν που παρουσιάζει η γύψος (Σχήμα 8). Ο ανυδρίτης ενυδατώνεται κατά ένα ποσοστό για να δώσει γύψο. Ο χαλαζίας (Σχήμα 11, Πίνακας 5), κυμαίνεται μεταξύ 8% (πειράματα KR3_3 και KR3_6) και 10% (αρχική ιπτάμενη τέφρα, και πειράματα KR3_1 και KR3_2), είναι περίπου σταθερός μεταξύ των πειραμάτων αλλά και σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα.

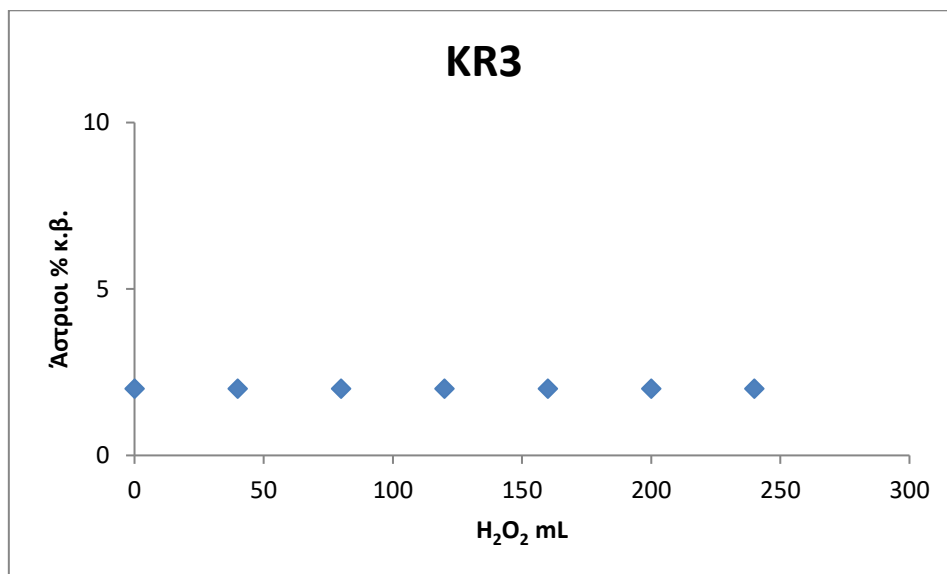


Σχήμα 10. Διακύμανση του ανυδρίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

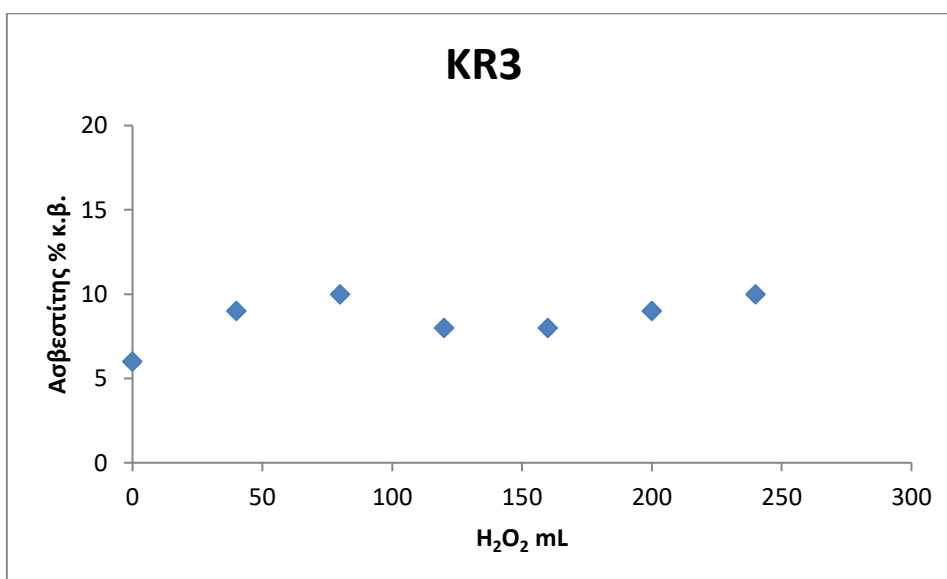


Σχήμα 11. Διακύμανση του χαλαζία (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Οι άστριοι με ποσοστό 2% παραμένουν σταθεροί (Σχήμα 12, Πίνακας 5) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα, μέχρι και το 6^ο πείραμα. Ο ασβεστίτης (Σχήμα 13, Πίνακας 5) κυμαίνεται μεταξύ 6% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα KR3 και 10% στα πειράματα KR3_2 και KR3_6. Ο ασβεστίτης φαίνεται να παρουσιάζει μία αύξηση σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα στο 1^ο και 2^ο πείραμα (40 και 80 mL 30% H_2O_2) και κατόπιν παραμένει περίπου σταθερός. Λόγω όμως του μικρού εύρους διακύμανσης των ποσοστών (4%) σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα της μεθόδου του ημιποσοτικού προσδιορισμού των ορυκτών ($\pm 2\%$), μπορούμε να πούμε ότι ο ασβεστίτης παραμένει περίπου σταθερός από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα.

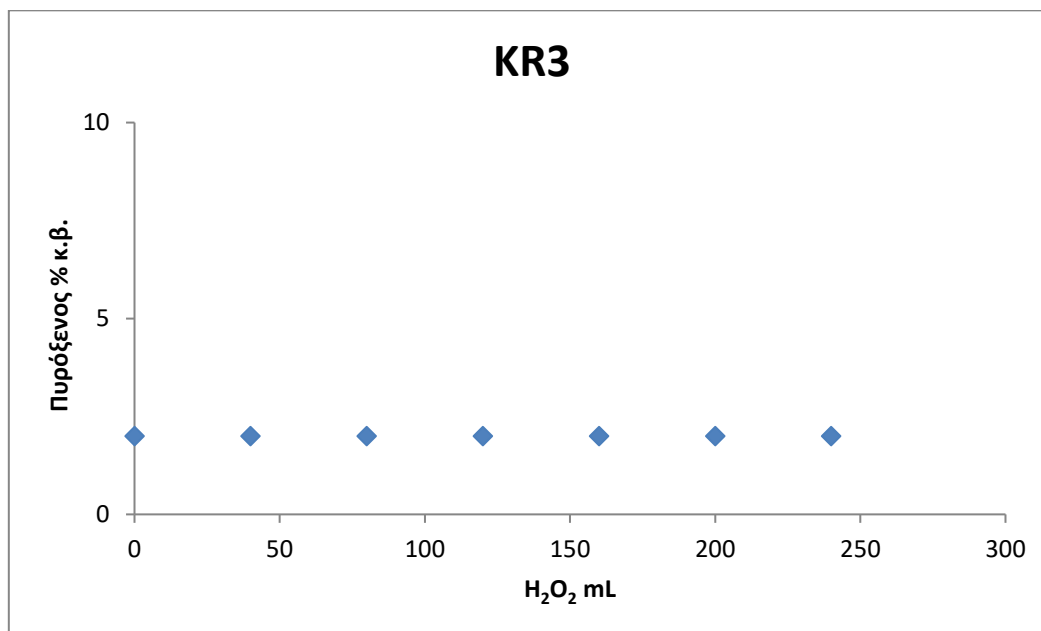


Σχήμα 12. Διακύμανση των αστρίων (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

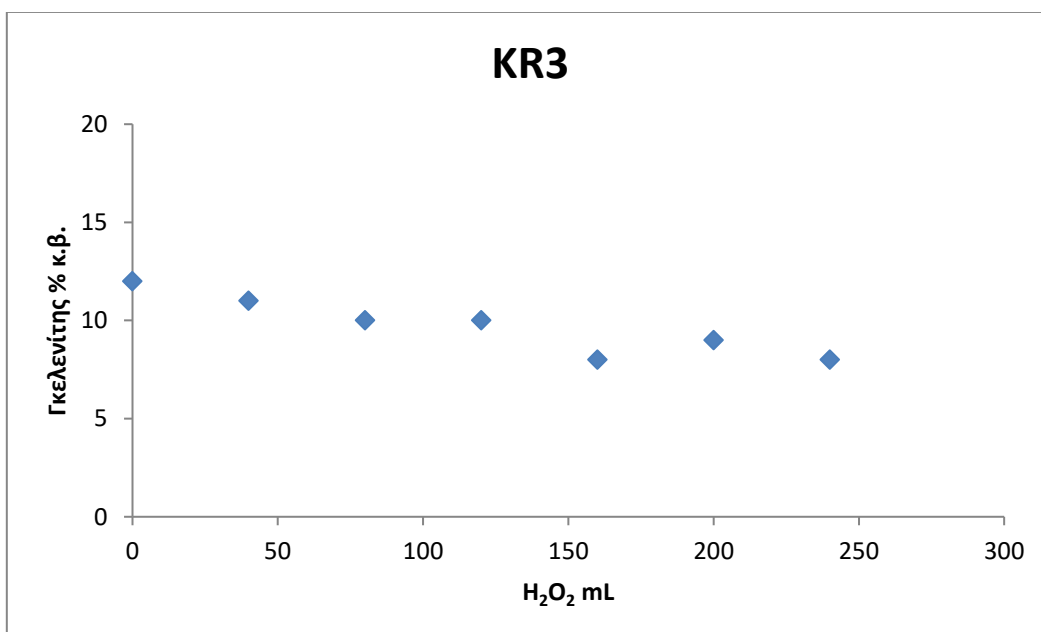


Σχήμα 13. Διακύμανση του ασβεστίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Ο πυρόξενος με ποσοστό 2% παραμένει σταθερός (Σχήμα 14, Πίνακας 5) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα, μέχρι και το 6^ο πείραμα. Ο γκελενίτης κυμαίνεται (Σχήμα 15, Πίνακας 5) μεταξύ 12% (αρχική ιπτάμενη τέφρα) και 8% (πείραμα KR3_3 και KR3_6), φαίνεται να υπάρχει μια μικρή πτωτική πορεία, λόγω του μικρού εύρους διακύμανσης των ποσοστών (4 ποσοστιαίες μονάδες), σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα της μεθόδου του ημιποσοτικού προσδιορισμού των ορυκτών ($\pm 2\%$), ο γκελενίτης μπορούμε να πούμε ότι παραμένει σταθερός από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα.

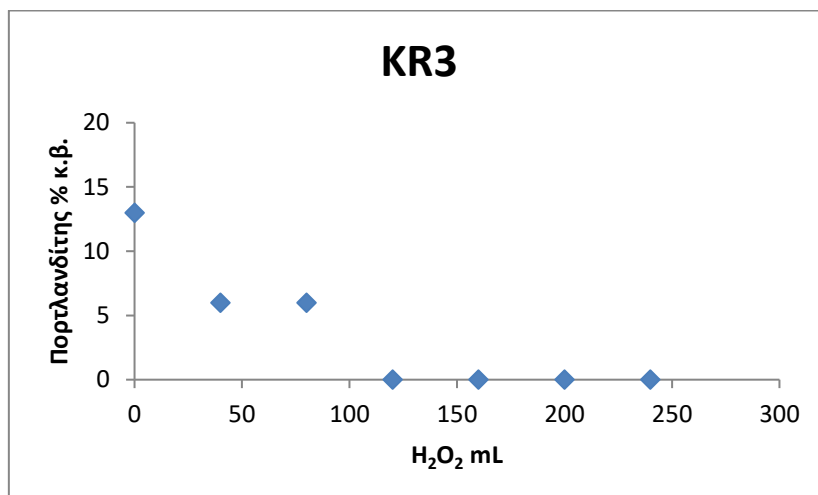


Σχήμα 14. Διακύμανση του πυρόξενου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

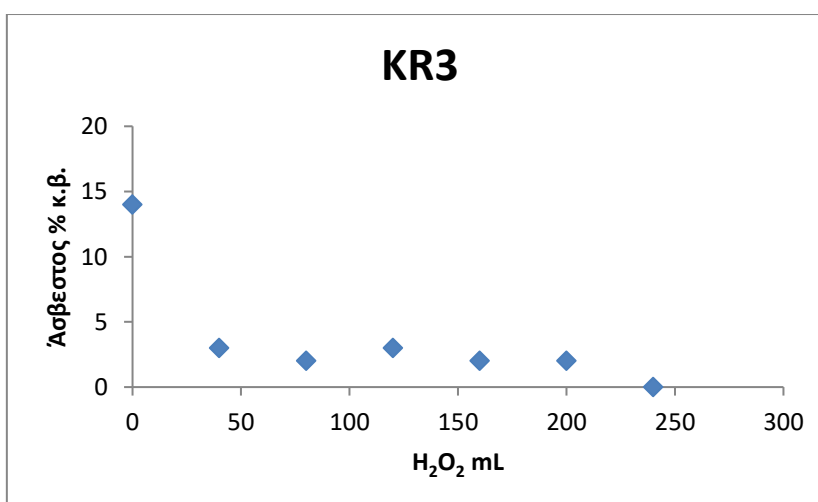


Σχήμα 15. Διακύμανση του γκελενίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο πορτλανδίτης παρουσιάζει σημαντική μείωση (Σχήμα 16, Πίνακας 5) από το ποσοστό του 13% της αρχικής ιπτάμενης τέφρας, σε 6% στα 2 πρώτα πειράματα (KR3_1 και KR3_2). Στα υπόλοιπα 4 πειράματα (KR3_3 έως KR3_6) υφίσταται περαιτέρω μείωση και πλέον εξαφανίζεται (δεν ανιχνεύεται). Ο πορτλανδίτης φαίνεται να καταναλώνεται για τη δημιουργία των νέων ορυκτολογικών φάσεων (επιστιλβίτη, Cm: ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, και ενδεχομένως γύψο) και ασβεστίτη. Η άσβεστος (Lime) παρουσιάζει πολύ μεγάλη μείωση (Σχήμα 17, Πίνακας 5) από το ποσοστό του 14% της αρχικής ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστά που στα πειράματα κυμαίνονται μεταξύ του 3% για τα πειράματα KR3_1 και KR3_3 μέχρι και του να εξαφανίζεται (να μην ανιχνεύεται) στο 6^ο πείραμα (KR3_6). Η άσβεστος φαίνεται να καταναλώνεται για τη δημιουργία των νέων ορυκτολογικών φάσεων (επιστιλβίτη, Cm: ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$), και ενδεχομένως γύψο) και ασβεστίτη.

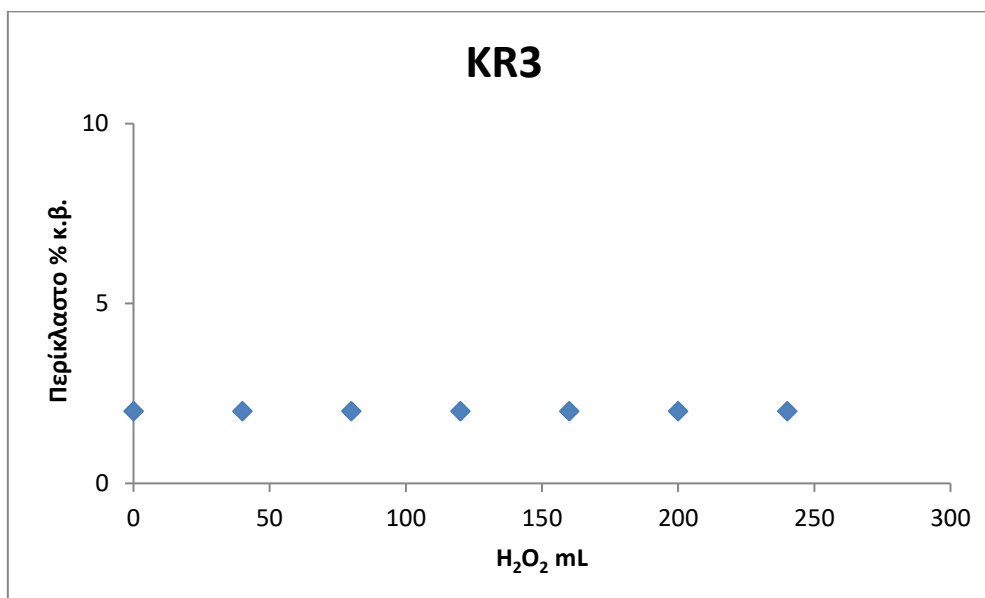


Σχήμα 16. Διακύμανση του πορτλανδίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

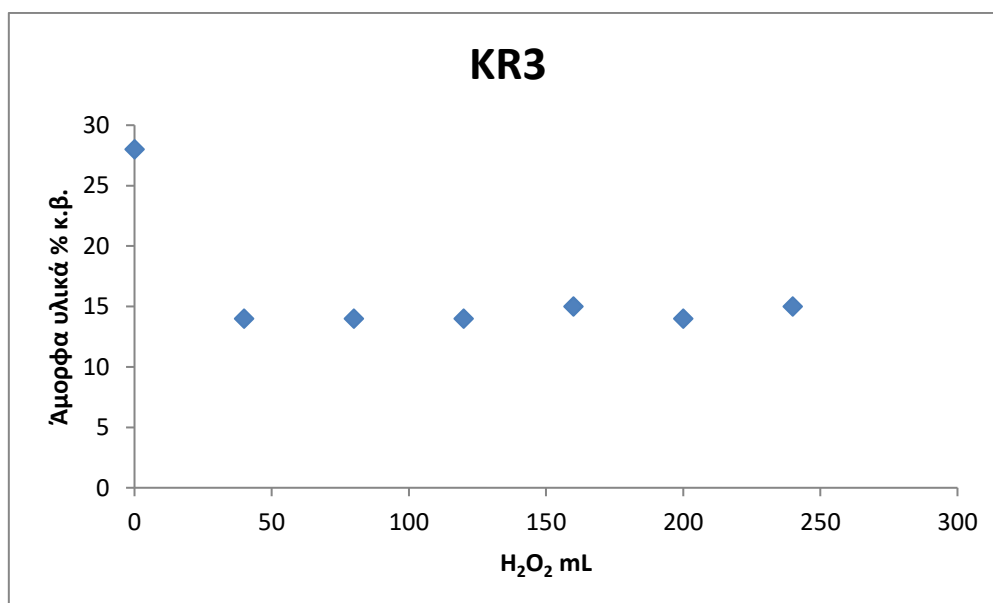


Σχήμα 17. Διακύμανση της ασβέστου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Το περίκλαστο με ποσοστό 2% παραμένει σταθερό (Σχήμα 18, Πίνακας 5) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα, μέχρι και το 6^ο πείραμα. Τα άμορφα υλικά υφίστανται σημαντική μείωση από 28% που είναι το ποσοστό τους στην αρχική ιπτάμενη τέφρα (Σχήμα 19, Πίνακας 5) σε 14% στο πείραμα KR3_1 και η μείωσή τους παραμένει ουσιαστικά σταθερή, στα υπόλοιπα πειράματα κυμαινόμενα μεταξύ 14% (πειράματα KR3_1, KR3_2, KR3_3 και KR3_5) και 15% (πειράματα KR3_4 και KR3_6). Τα άμορφα υλικά φαίνεται μερικώς να καταναλώνονται για τη δημιουργία των νέων ορυκτολογικών φάσεων (επιστιλβίτη, Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) και ενδεχομένως γύψο).



Σχήμα 18. Διακύμανση του περίκλαστου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



Σχήμα 19. Διακύμανση των αμόρφων υλικών (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

4.2 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Λιπτόλ (L2) και τα πειραματικά προϊόντα της.

Η αρχική ιπτάμενη τέφρα L2 (Πίνακες 4 και 6) αποτελείται κυρίως από ανυδρίτη (16%), ασβεσίτη (15%) και χαλαζία (13%). Πολύ σημαντική είναι η παρουσία των αμόρφων υλικών που υπολογίστηκαν σε ποσοστό 42%. Τα υπόλοιπα ορυκτά συμμετέχουν με μικρότερα ποσοστά, ο αιματίτης με 4%, η άσβεστος με 4% ενώ ο μαρμαρυγίας, οι άστριοι και ο γκελενίτης με 2% το κάθε ένα ορυκτό.

Στον Πίνακα 2 βλέπουμε ότι η αρχική ιπτάμενη τέφρα L2 παρουσιάζει στη χημική της σύσταση το μεγαλύτερο ποσοστό σε SO_3 (9,05% κ.β.) και στην ορυκτολογική της σύσταση (Πίνακας 4) το μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη (CaSO_4) από όλες τις αρχικές ιπτάμενες τέφρες (16% κ.β.).

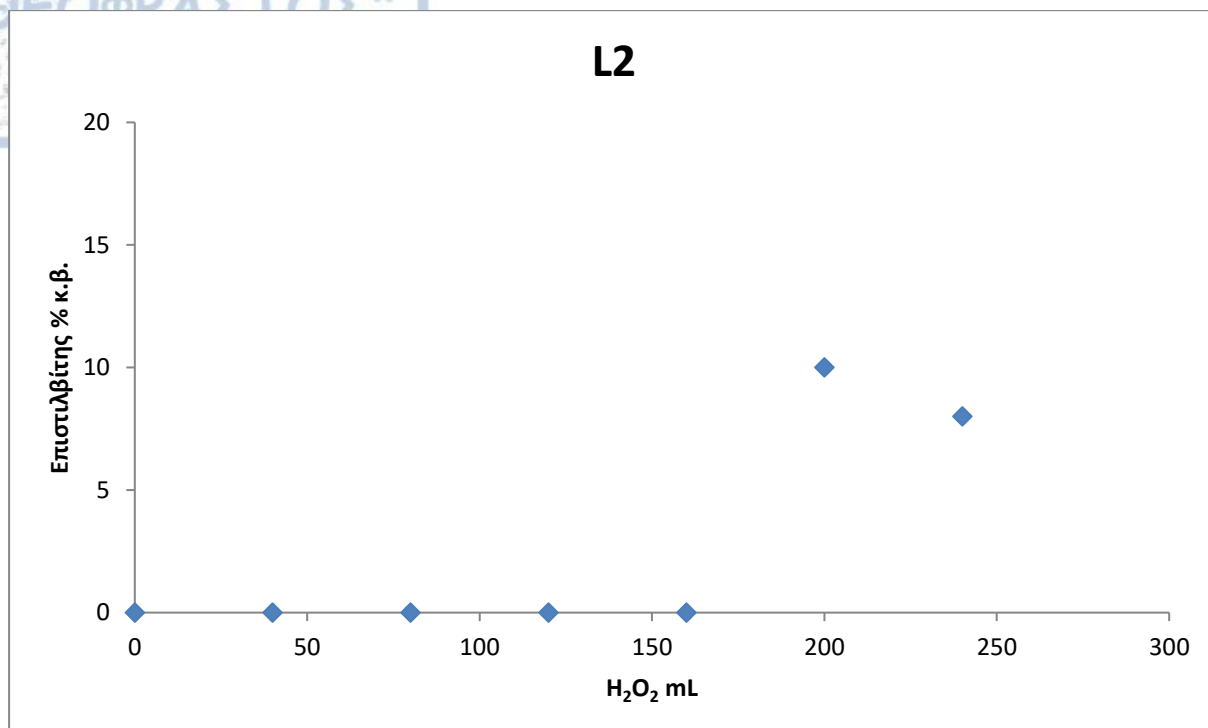
Ακόμη στον Πίνακα 2 φαίνεται ότι η αρχική ιπτάμενη τέφρα L2 παρουσιάζει το μικρότερο ποσοστό σε SiO_2 (29,88%) σε σχέση με τις άλλες αρχικές ιπτάμενες τέφρες, και το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό σε CaO (27,82% κ.β.), το οποίο είναι όμως κατά 7 σχεδόν ποσοστιαίες μονάδες μικρότερο από αυτό της αρχικής ιπτάμενης τέφρας KR3 (34,52% κ.β.)

Σύνθεση του ζεολίθου επιστιλβίτη επιτυγχάνεται στα δύο τελευταία πειράματα (Πίνακας 6 και Σχήμα 2), σε παραπλήσια ποσοστά (10% πείραμα L2_5 και 8% πείραμα L2_6).

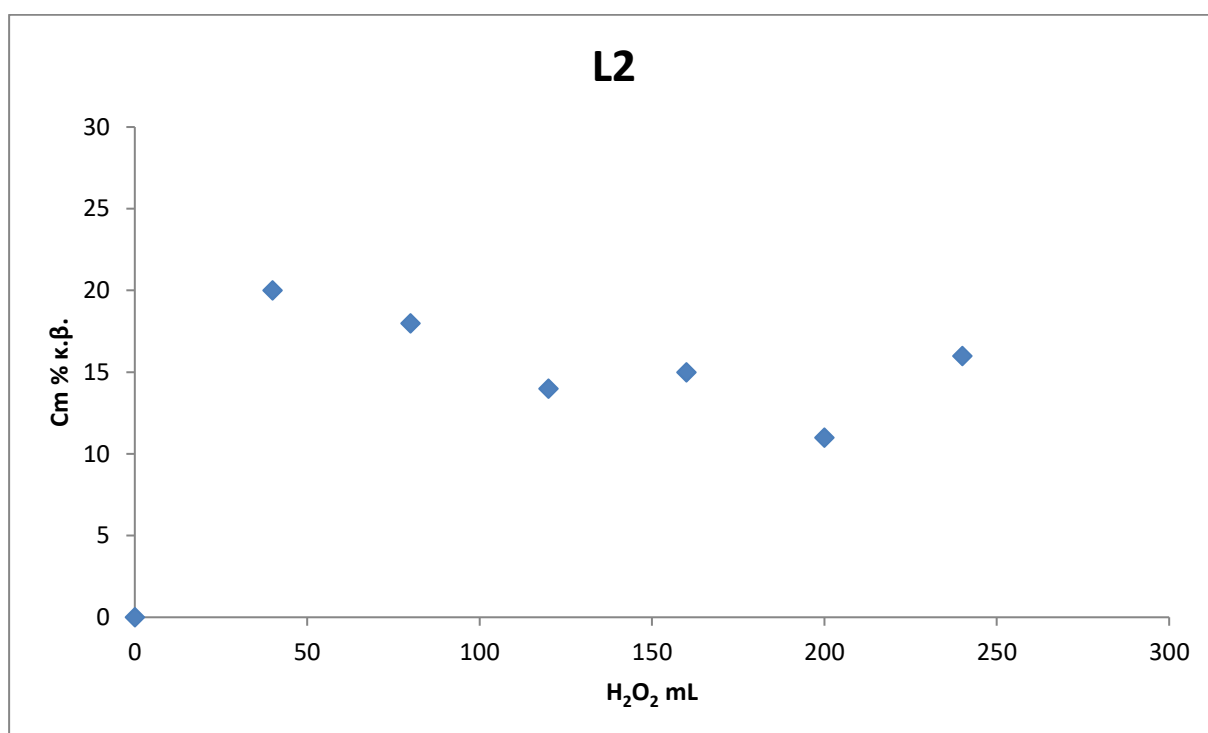
Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 20, ο επιστιλβίτης δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα όπως και στα 4 πρώτα πειράματα. Σχηματίζεται στο 5^ο πείραμα (200 mL H_2O_2) και στο 6^ο πείραμα (240 mL H_2O_2).

Το Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα (Πίνακας 6 και Σχήμα 2) με μέγιστο ποσοστό 20% στο 1^ο πείραμα (L2_1), και ελάχιστο ποσοστό σχηματισμού 11% στο πείραμα L2_5.

Όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 21, το Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα. Σχηματίζεται από το πρώτο πείραμα (40 mL H_2O_2) και το ποσοστό σχηματισμού του ακολουθεί γενικά φθίνουσα πορεία.



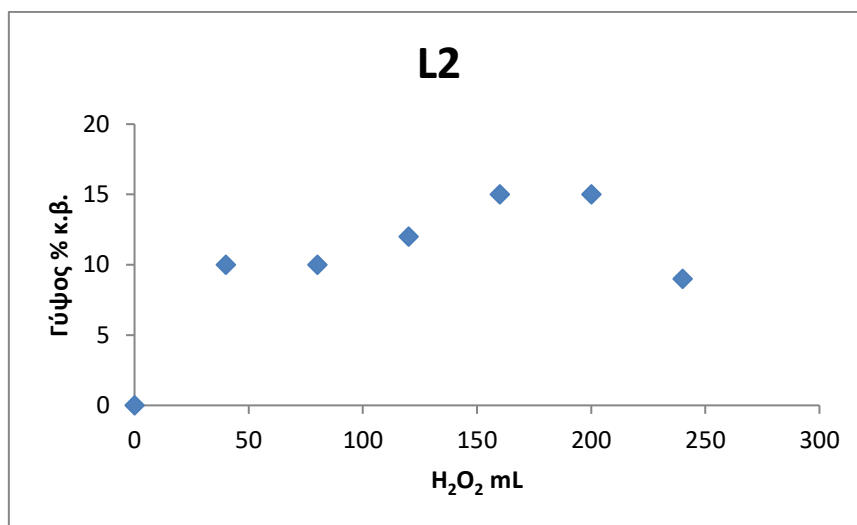
Σχήμα 20. Διακύμανση του επιστιλβίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



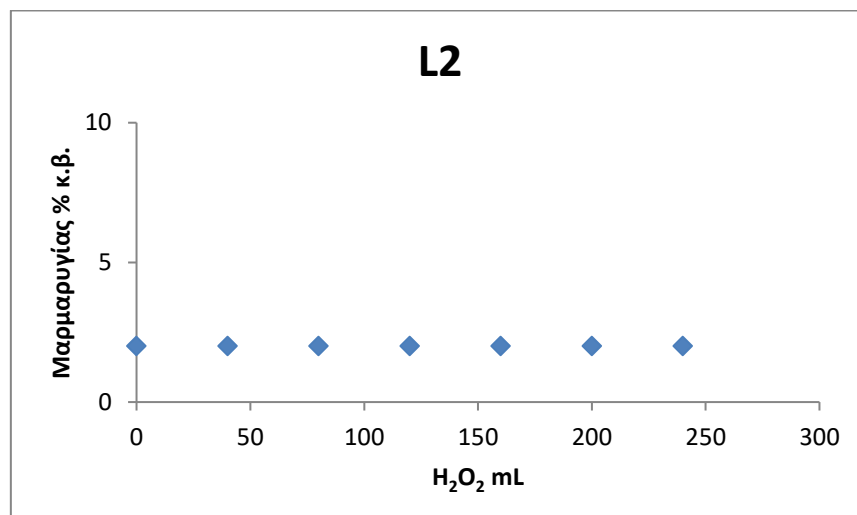
Σχήμα 21. Διακύμανση του Cm (ένυδρο ασβεστιοαργλικό ανθρακικό άλας Ca₈Al₄O₁₄CO₂·24 H₂O) (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Η γύψος σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα (Πίνακας 6, Σχήμα 2) με μέγιστο ποσοστό 15% στο 4^ο και 5^ο πείραμα (L2_4 και L2_6) και ελάχιστο 9% στο 6^ο πείραμα (L2_6). Η

γύψος (Σχήμα 22) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα. Σχηματίζεται από το πρώτο πείραμα και παρουσιάζει γενικά μια τάση αύξησης εκτός του 6^{ου} πειράματος (240 mL 30% H_2O_2) που το ποσοστό σχηματισμού της ξανά μειώνεται. Μπορούμε όμως να θεωρήσουμε ότι μετά την αρχική δημιουργία της στο πρώτο πείραμα, παρουσιάζει μια αρκετά σταθερή πορεία, λαμβάνοντας υπόψη και τις όχι τόσο μεγάλες ποσοστιαίες διαφορές που παρουσιάζονται μεταξύ των πειραμάτων (μέγιστη διαφορά 6%) σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού των ορυκτών. Ο μαρμαρυγίας (Σχήμα 23, Πίνακας 6) παραμένει σταθερός, παρουσιάζοντας ποσοστό 2% από την αρχική ιπτάμενη τέφρα, μέχρι και το τελευταίο πείραμα.



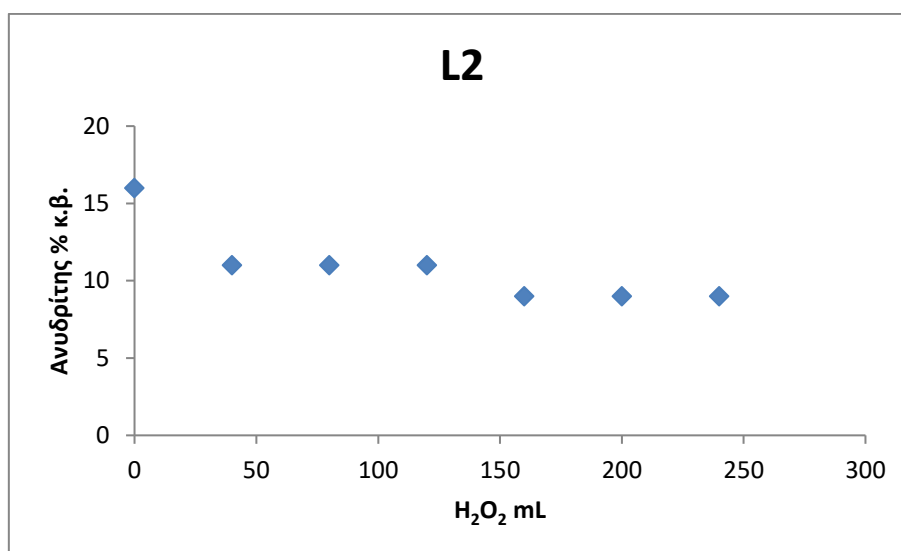
Σχήμα 22. Διακύμανση της γύψου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).



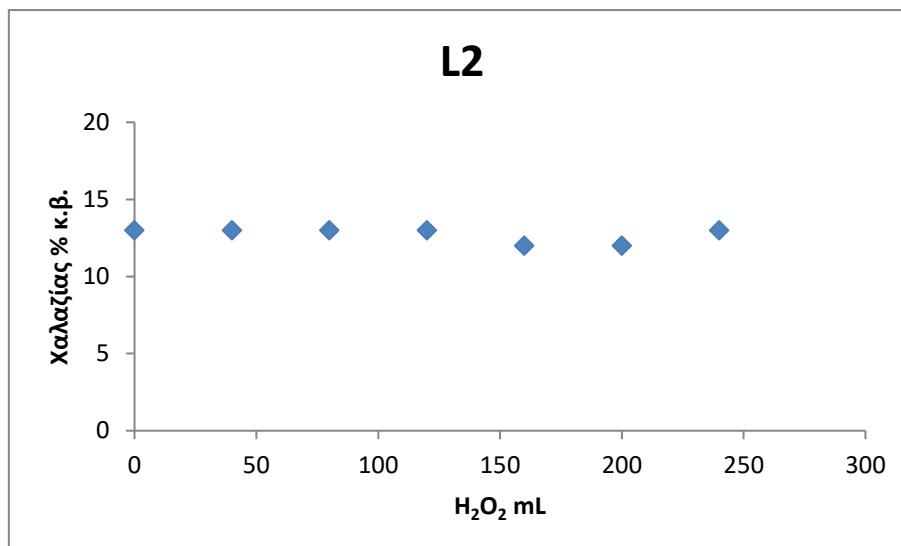
Σχήμα 23. Διακύμανση του μαρμαρυγίας (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Ο ανυδρίτης (Σχήμα 24, Πίνακας 6) παρουσιάζει αρχικά μείωση από 16% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα σε 11% στο 1^ο πείραμα (L2_1). Κατόπιν παραμένει περίπου σταθερός σε όλα

τα πειράματα με ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 11% (πειράματα L2_1, L2_2 και L2_3) και 9% (πειράματα L2_4, L2_5 και L2_6). Μπορούμε να πούμε ότι ο ανυδρίτης καταναλώνεται μερικώς για τη δημιουργία της γύψου (Σχήμα 22) ακολουθώντας μία περίπου αντίθετη πορεία από αυτή της γύψου. Ο ανυδρίτης αρχικά μειώνεται και μετά παραμένει περίπου σταθερός, ενώ η γύψος αρχικά δημιουργείται και μετά μπορούμε να πούμε ότι παραμένει περίπου σταθερή. Ο χαλαζίας παραμένει σταθερός (Σχήμα 25) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα, μέχρι και το 6^ο πείραμα με το ποσοστό του να κυμαίνεται μεταξύ 12% και 13% (Πίνακας 6).



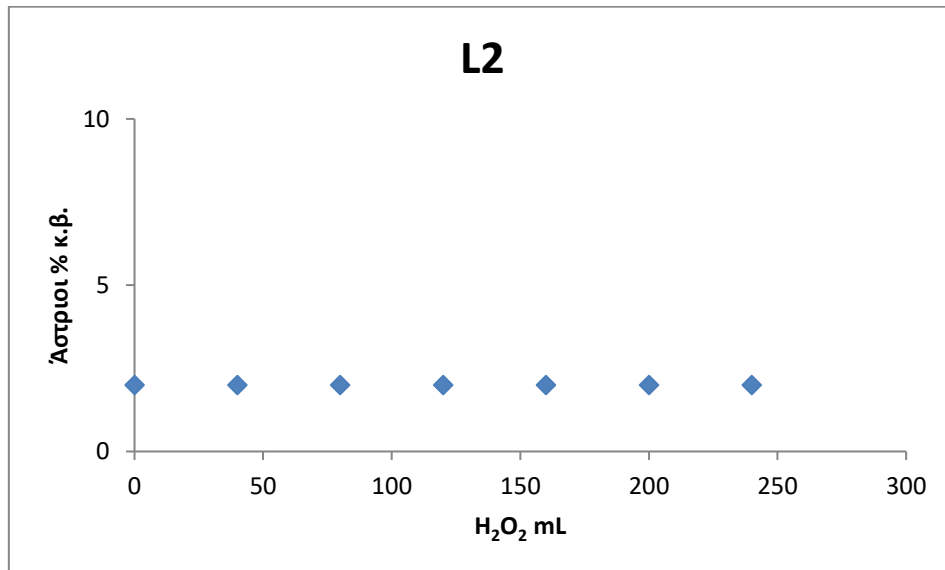
Σχήμα 24. Διακύμανση του ανυδρίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



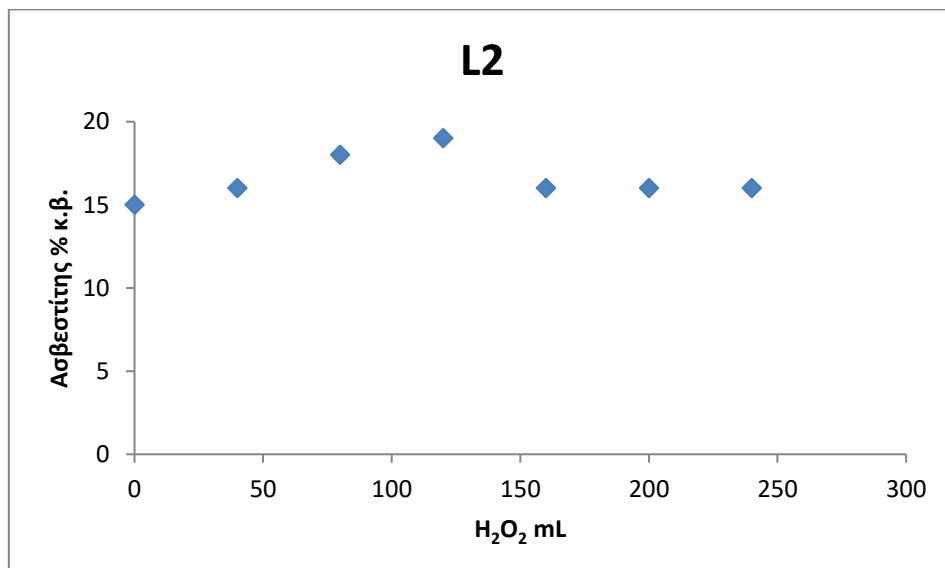
Σχήμα 25. Διακύμανση του χαλαζία (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Οι άστριοι παραμένουν σταθεροί με ποσοστό 2% (Σχήμα 26, Πίνακας 6) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα. Ο ασβεστίτης κυμαίνεται σε ποσοστό

(Πίνακας 6) μεταξύ 15% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και 19% στο πείραμα L2_3. Ο ασβεστίτης (Σχήμα 27) φαίνεται να παρουσιάζει αρχικά μία αυξητική πορεία μέχρι και το 3^ο πείραμα (120 mL 30% H_2O_2) και κατόπιν μία μείωση και σταθεροποίηση στα τρία τελευταία πειράματα. Λαμβάνοντας όμως υπόψη το όχι μεγάλο εύρος διακύμανσης των ποσοστών του ασβεστίτη (4%), σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού των ορυκτών, μπορούμε να πούμε ότι ο ασβεστίτης παραμένει περίπου σταθερός από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα (240 mL 30% H_2O_2).



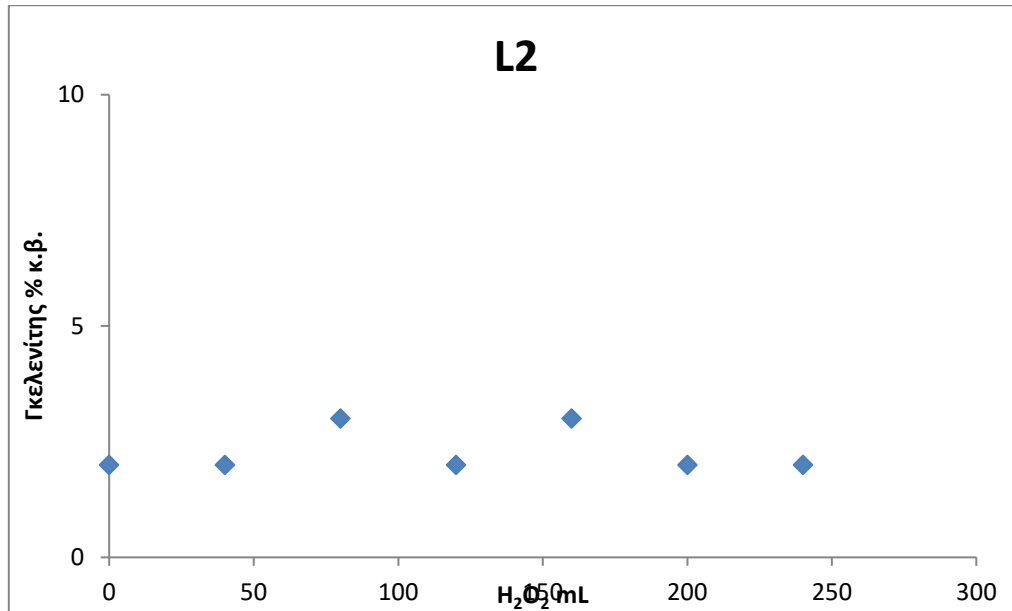
Σχήμα 26. Διακύμανση των αστρίων (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).



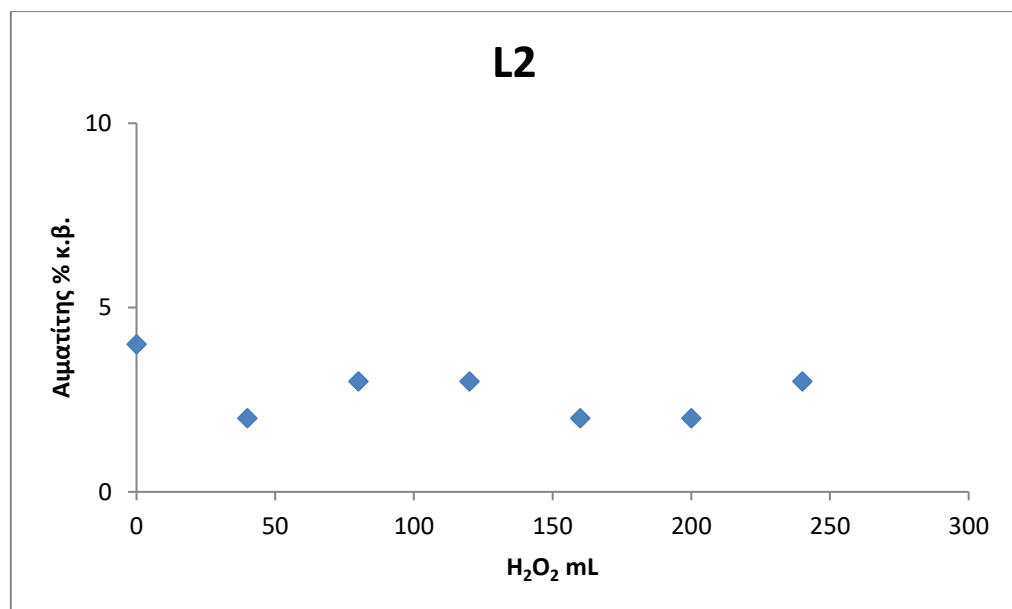
Σχήμα 27. Διακύμανση του ασβεστίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Ο γκελενίτης (Πίνακας 6) κυμαίνεται μεταξύ 2% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και σε 4 από τα πειράματά της (L2_1, L2_3, L2_5 και L2_6) και 3% στα άλλα δύο πειράματα (L2_2

και L2_4). Ο γκελενίτης (Σχήμα 28) παραμένει περίπου σταθερός σε ποσοστό από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα (240 mL 30% H_2O_2). Ο αιματίτης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6, κυμαίνεται ποσοστιαία μεταξύ του 4% (αρχική ιπτάμενη τέφρα) και του 2% (πειράματα L2_1, L2_4 και L2_5). Ο αιματίτης (Σχήμα 29) παραμένει περίπου σταθερός από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το τελευταίο πείραμα.



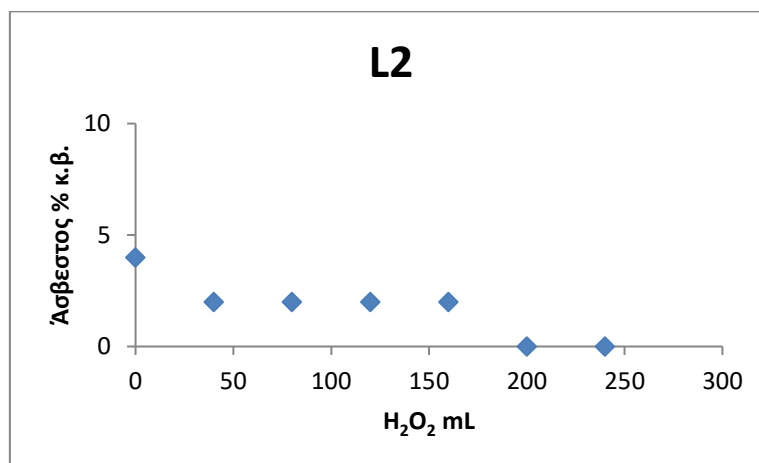
Σχήμα 28. Διακύμανση του γκελενίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).



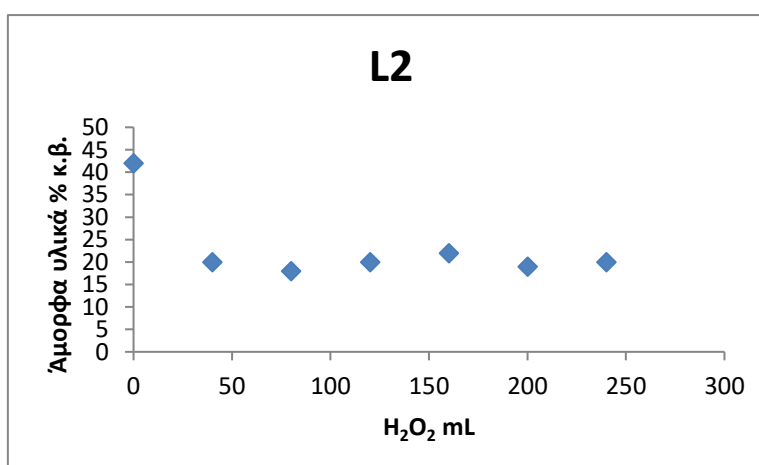
Σχήμα 29. Διακύμανση του αιματίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Η άσβεστος κυμαίνεται (Σχήμα 30, Πίνακας 6) από το ποσοστό του 4% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα έως ότου εξαφανίζεται (δεν ανιχνεύεται) στα τελευταία δύο πειράματα (L2_5

και L2_6) τα οποία είναι και τα πειράματα που έδωσαν τον ζεόλιθο επισιλιβίτη. Η άσβεστος παρουσιάζει μια σαφή πτωτική πορεία και φαίνεται να καταναλώνεται για τη δημιουργία των νέων ορυκτολογικών φάσεων (επισιλιβίτη, Cm: ένυδρο ασβεστιοαργλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) και ενδεχομένως γύψο) και πιθανώς ασβεστίτη. Τα άμορφα υλικά μειώνονται σημαντικά από 42% που είναι το ποσοστό τους στην αρχική ιπτάμενη τέφρα (Σχήμα 31, Πίνακας 6) σε 20% στο 1^ο πείραμα (L2_1) και κυμαίνονται μεταξύ 18% και 22% στα υπόλοιπα πειράματα. Το μικρό αυτό εύρος διακύμανσης (4%) σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού, μας οδηγεί στον ισχυρισμό, ότι τα άμορφα υλικά αρχικά μειώνονται κατά το ίδιο ποσοστό περίπου σε όλα τα πειράματα και φαίνεται να καταναλώνονται μερικώς για τη δημιουργία των νέων ορυκτολογικών φάσεων (επισιλιβίτη, Cm και ενδεχομένως γύψο).



Σχήμα 30. Διακύμανση της ασβέστου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



Σχήμα 31. Διακύμανση των αμόρφων υλικών (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

4.3 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας (PT2) και τα πειραματικά προϊόντα της.

Όπως βλέπουμε στους Πίνακες 4 και 7, η αρχική ιπτάμενη τέφρα PT2 αποτελείται κυρίως από χαλαζία (20%), ασβεστίτη (19%) και ανυδρίτη (12%).

Από τα υπόλοιπα ορυκτά ο μαρμαρυγίας συμμετέχει με ποσοστό 7%, η άσβεστος και οι άστριοι με ποσοστό 5% το καθένα, ο γκελενίτης με 3% και τα ορυκτά της αργίλου με 2%.

Τα άμορφα υλικά υπολογίστηκαν σε ποσοστό 27%.

Στον Πίνακα 2 βλέπουμε ότι η αρχική ιπτάμενη τέφρα PT2 παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό SiO₂ με 38,95% και το χαμηλότερο ποσοστό CaO με 19,82%, σε σχέση με τις δύο άλλες αρχικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας.

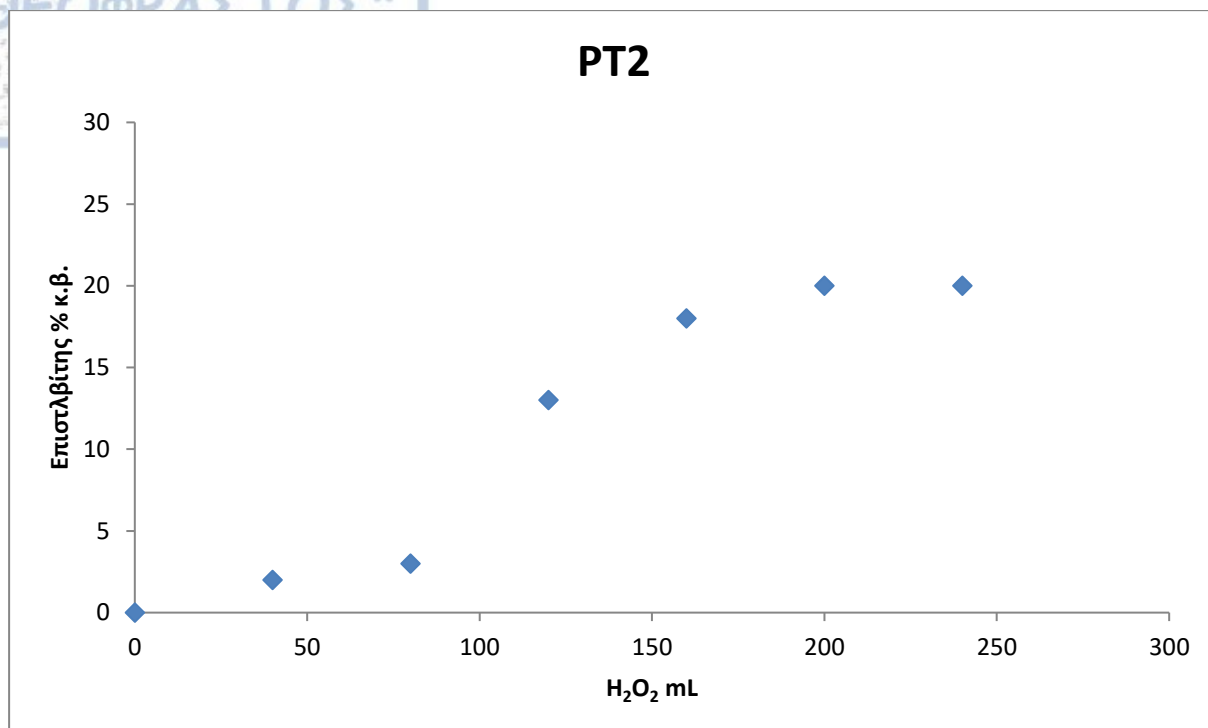
Στον Πίνακα 4 βλέπουμε ότι η αρχική ιπτάμενη τέφρα PT2 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό σε χαλαζία (20%), σε ασβεστίτη (19%), σε μαρμαρυγία (7%) και σε αστρίους (5%) σε σχέση με τις δύο άλλες αρχικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας.

Σύνθεση του ζεολίθου επιστιλβίτη επιτυγχάνεται σε όλα τα πειράματα (Πίνακας 7) με το ποσοστό σύνθεσής του να κυμαίνεται από 2% στο πρώτο πείραμα (PT2_1) έως 20% στα πειράματα PT2_5 και PT2_6.

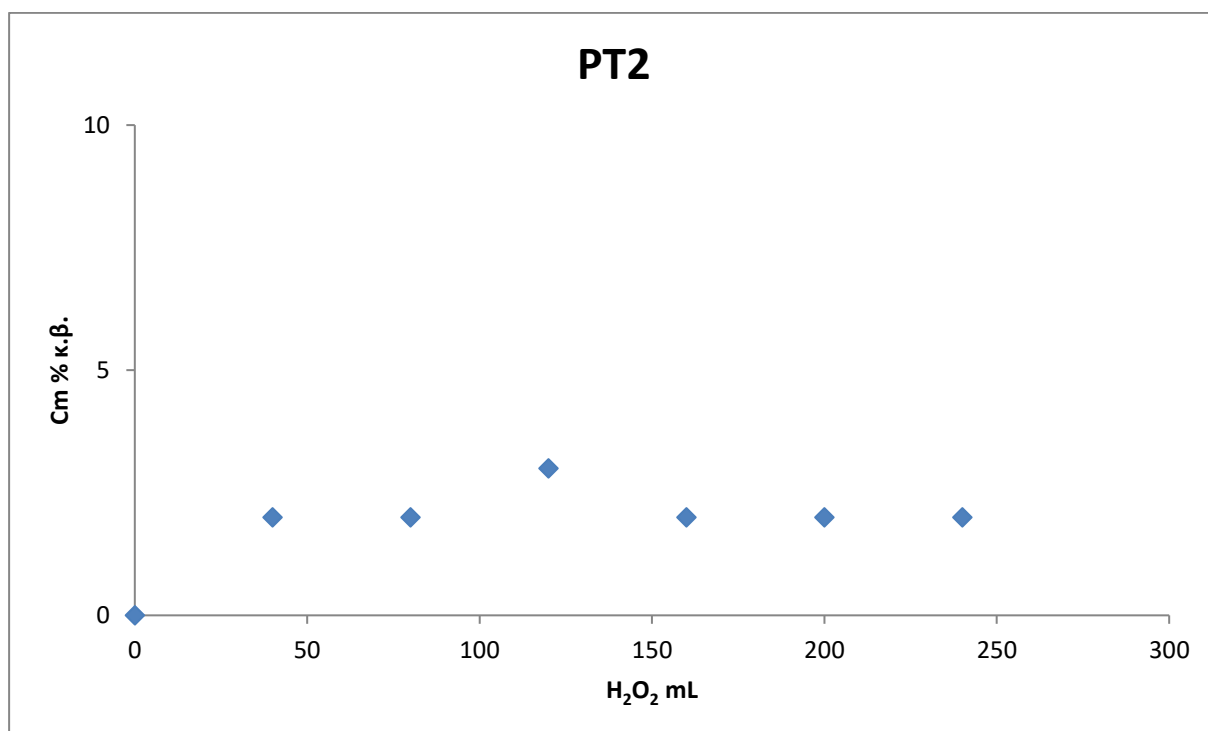
Όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 32 ο επιστιλβίτης δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και σχηματίζεται σε όλα τα πειράματά της. Το ποσοστό της σύνθεσης του επιστιλβίτη ακολουθεί αύξουσα πορεία από το 1^ο πείραμα (40 mL 30% H₂O₂) έως και το 5^ο και 6^ο πείραμα (200 mL 30% H₂O₂ και 240 mL 30% H₂O₂ αντιστοίχως) τα οποία παρουσιάζουν το ίδιο ποσοστό σχηματισμού του επιστιλβίτη.

Το ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας Ca₈Al₄O₁₄CO₂·24 H₂O (Cm) σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα (Πίνακας 7) σε μικρά ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 2% και 3%.

Όπως μπορούμε να δούμε και στο Σχήμα 33 το Cm δεν υπάρχει στην αρχική τέφρα, σχηματίζεται από το πρώτο πείραμα και το ποσοστό σχηματισμού του παραμένει περίπου σταθερό σε όλα τα πειράματα.

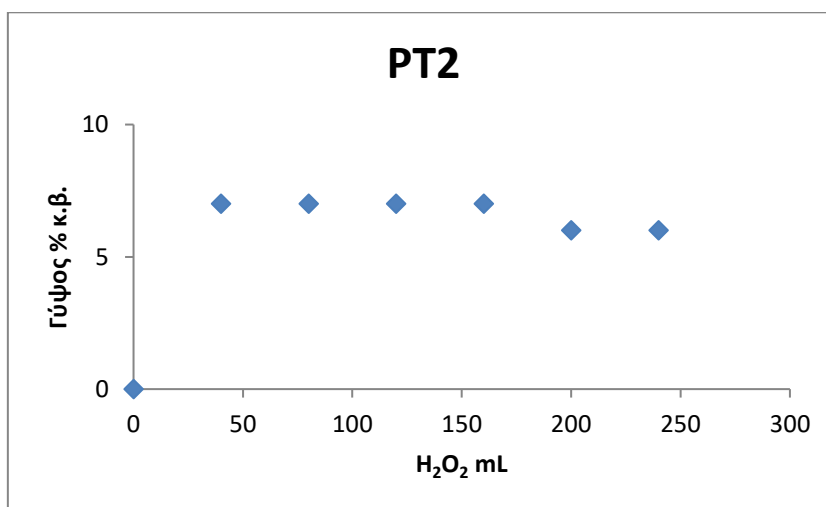


Σχήμα 32. Διακύμανση του επιστιλβίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

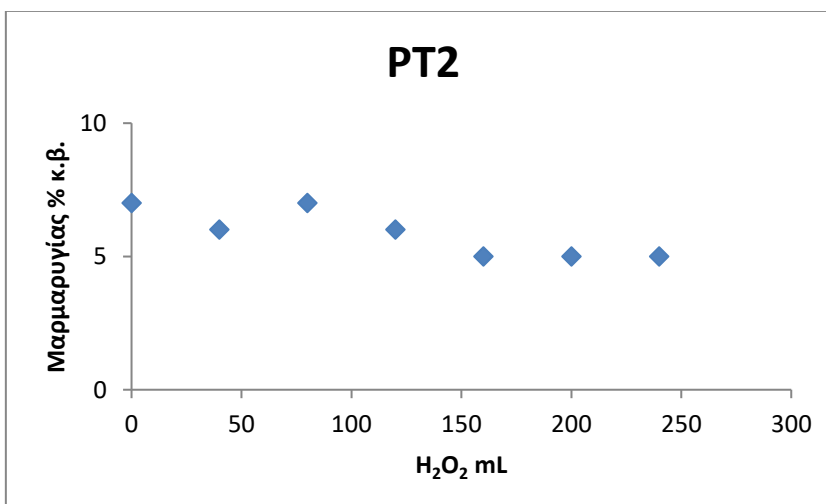


Σχήμα 33. Διακύμανση του Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας Ca₈Al₄O₁₄CO₂·24 H₂O) (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 7, η γύψος σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα και κυμαίνεται σε ποσοστά μεταξύ 6% και 7%. Η γύψος (Σχήμα 34) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, σχηματίζεται από το 1^ο πείραμα και το ποσοστό σχηματισμού της παραμένει περίπου σταθερό σε όλα τα πειράματα. Ο μαρμαρυγίας (Σχήμα 35, Πίνακας 7), κυμαίνεται από 7% (αρχική ιπτάμενη τέφρα και πείραμα PT2_2), έως 5% (πειράματα PT2_4, PT2_5 και PT_6). Ο μαρμαρυγίας φαίνεται να παρουσιάζει μία αυξομείωση των ποσοστών του. Επειδή όμως το εύρος διακύμανσης είναι μικρό (2%) σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού, φαίνεται ο μαρμαρυγίας να παραμένει περίπου σταθερός από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα.

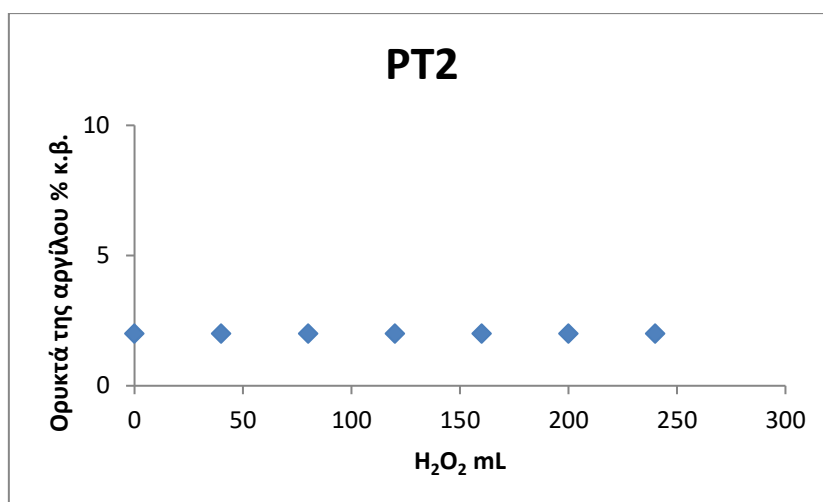


Σχήμα 34. Διακύμανση της γύψου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

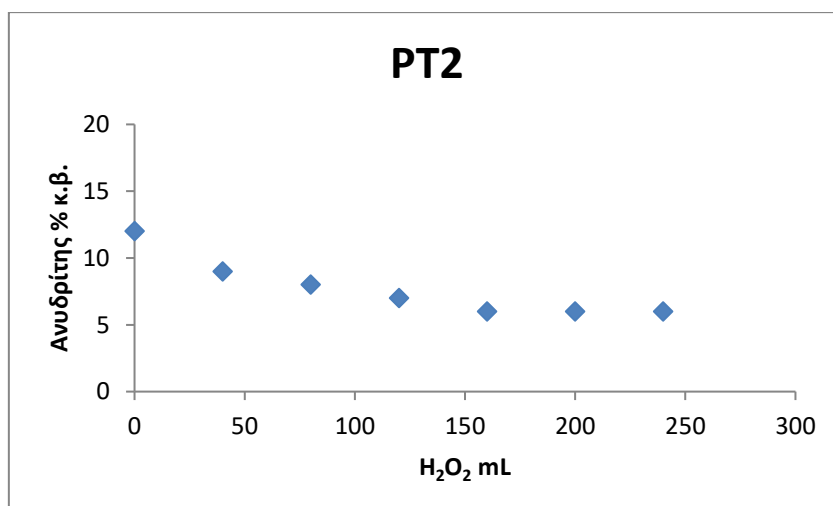


Σχήμα 35. Διακύμανση του μαρμαρυγίας (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Τα ορυκτά της αργίλου παρουσιάζουν σταθερό ποσοστό 2% (Σχήμα 36, Πίνακας 7) από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα. Ο ανυδρίτης (Σχήμα 37, Πίνακας 7) κυμαίνεται μεταξύ 12% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και 6% στα πειράματα PT2_4, PT2_5 και PT2_6. Ο ανυδρίτης φαίνεται να μειώνει σταδιακά τα ποσοστά του, μετά την αρχική μείωση του ποσοστού του όμως από 12% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, σε 9% στο 1^ο πείραμα (40 mL 30% H_2O_2) το εύρος διακύμανσής του μεταξύ των πειραμάτων είναι 3 ποσοστιαίες μονάδες (9% έως 6%). Συμβαίνει η ίδια περίπου μεταβολή σε όλα τα πειράματα σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα, ανεξάρτητα από την αύξηση του 30% H_2O_2 . Αυτό σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού, μας κάνει να ισχυριστούμε ότι το ποσοστό του ανυδρίτη στα πειράματα διατηρείται περίπου σταθερό.

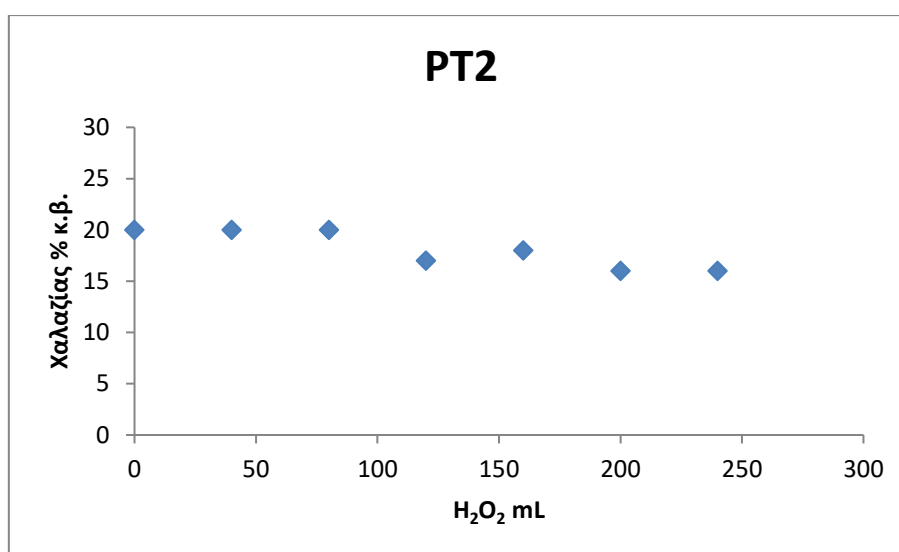


Σχήμα 36. Διακύμανση των ορυκτών της αργίλου (%κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα 30% H_2O_2 (mL).

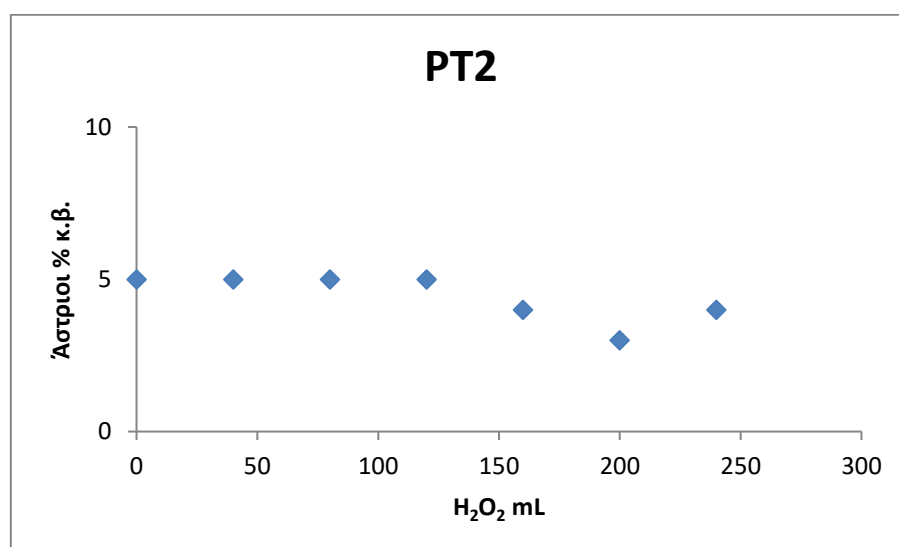


Σχήμα 37. Διακύμανση του ανυδρίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Ο χαλαζίας κυμαίνεται (Σχήμα 38, Πίνακας 7) μεταξύ 20% (αρχική ιπτάμενη τέφρα και πειράματα PT2_1 και PT2_2) και 16% (πειράματα PT2_5 και PT2_6). Λόγω του μικρού εύρους διακύμανσης των ποσοστών (4%), σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού, μπορούμε να πούμε ότι τα ποσοστά του Χαλαζία, παραμένουν περίπου σταθερά από την αρχική ιπτάμενη τέφρα έως και το 6^ο πείραμα. Οι άστριοι κυμαίνονται (Σχήμα 39, Πίνακας 7) μεταξύ 5% (αρχική ιπτάμενη τέφρα και πειράματα PT2_1, PT2_2 και PT2_3) και 3% (πείραμα PT2_5). Λόγω του μικρού εύρους διακύμανσης των ποσοστών (2%) και της διακριτικής ικανότητας ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού, μπορούμε να πούμε ότι το ποσοστό των αστρίων παραμένει περίπου σταθερό από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα.

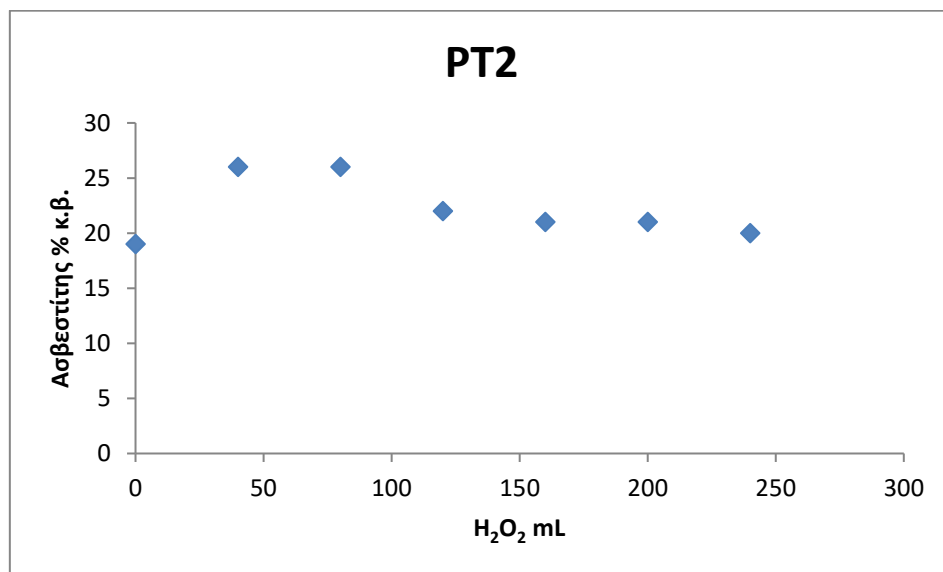


Σχήμα 38. Διακύμανση του χαλαζία (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

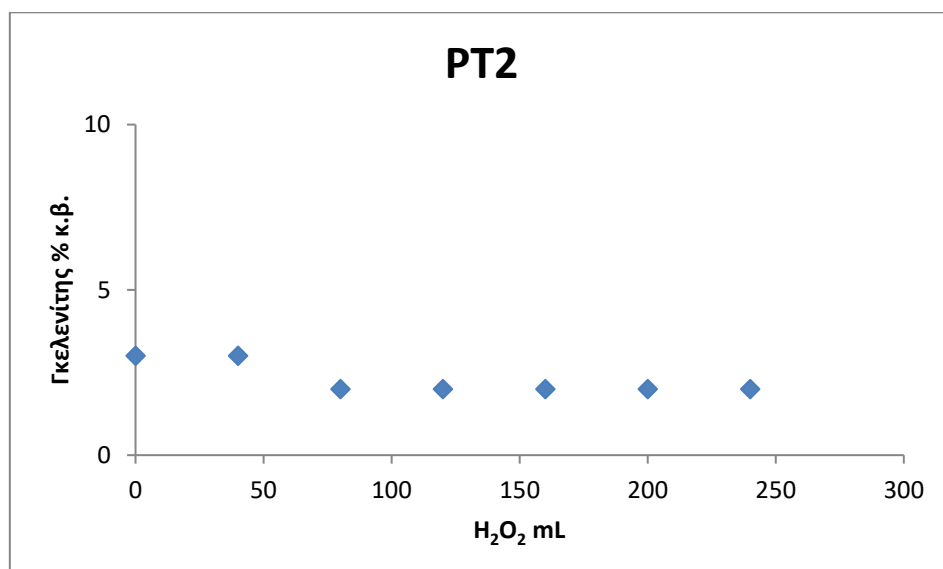


Σχήμα 39. Διακύμανση των αστρίων (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο ασβεστίτης κυμαίνεται (Σχήμα 40, Πίνακας 7) μεταξύ 26% (πειράματα PT2_1 και PT2_2) και 19% (αρχική ιπτάμενη τέφρα) και παρουσιάζει μία αύξηση του ποσοστού του κατά 7% στο 1^ο και στο 2^ο πείραμα. Κατόπιν κυμαίνεται μεταξύ 22% και 20% από το 3^ο πείραμα μέχρι και το 6^ο πείραμα, παρουσιάζει δηλαδή μικρό εύρος διακύμανσης (2%) και σε συνδυασμό με τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου προσδιορισμού, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι ο ασβεστίτης παραμένει περίπου σταθερός από το 3^ο πείραμα μέχρι και το 6^ο πείραμα. Ο γκελενίτης (Σχήμα 41, Πίνακας 7) παραμένει περίπου σταθερός μεταξύ 2% και 3%, από την αρχική ιπτάμενη τέφρα μέχρι και το 6^ο πείραμα.

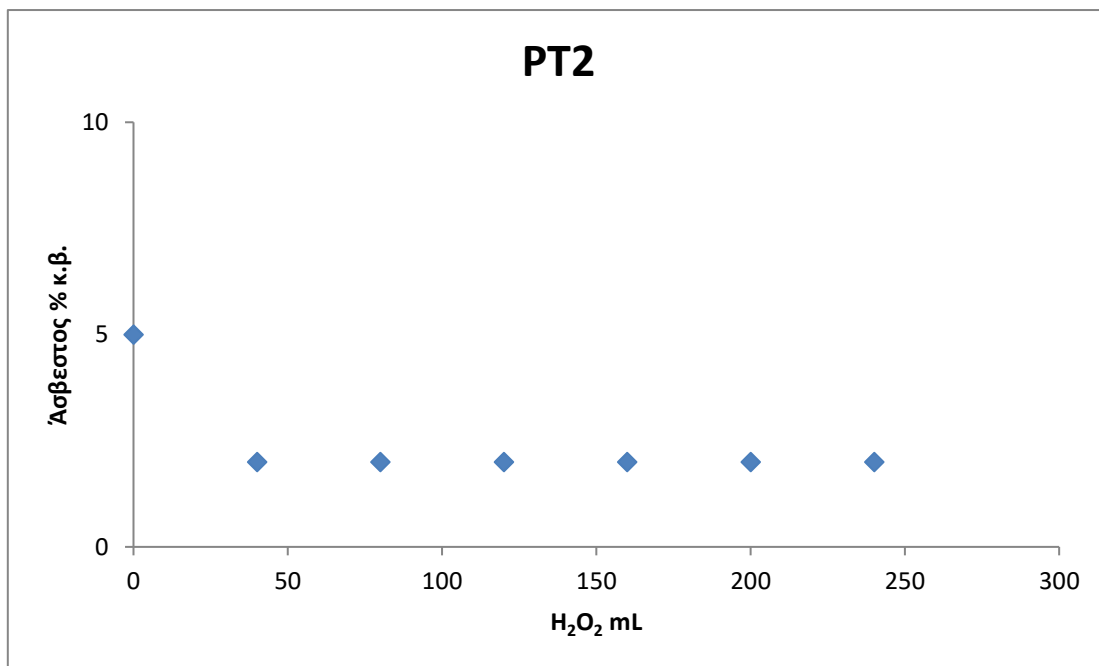


Σχήμα 40. Διακύμανση του ασβεστίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

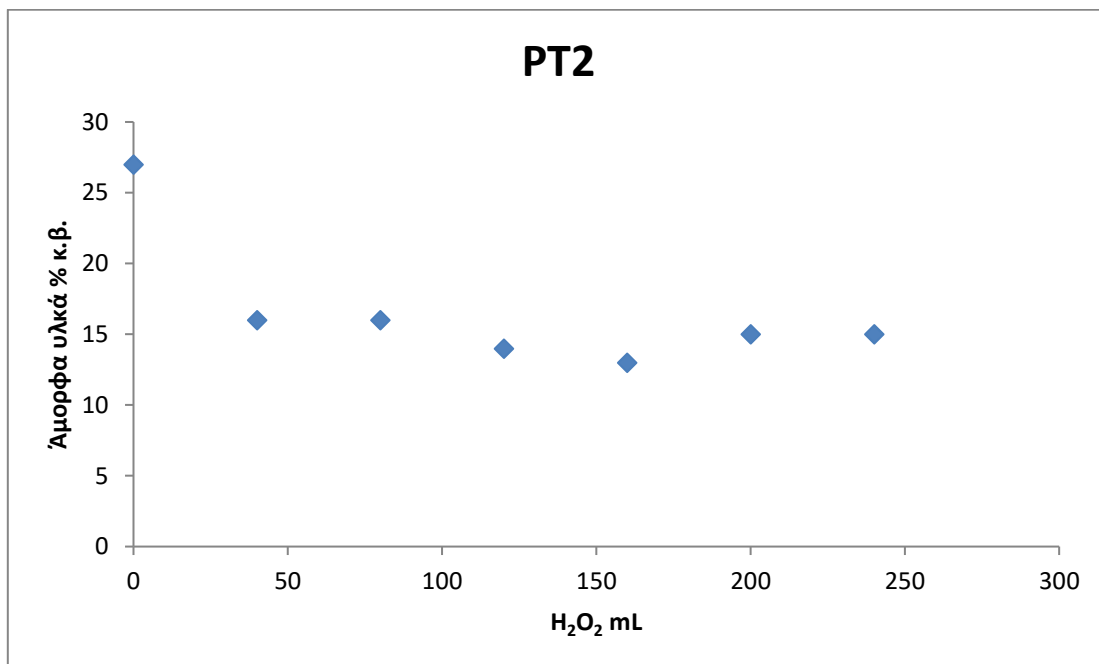


Σχήμα 41. Διακύμανση του γκελενίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Το ποσοστό της ασβέστου μειώνεται από 5% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα PT2 σε 2% σε όλα τα πειράματα (Σχήμα 42, Πίνακας 7). Τα άμορφα υλικά μειώνονται σε όλα τα πειράματα κατά σημαντικό ποσοστό (Σχήμα 43, Πίνακας 7). Από 27% που είναι το ποσοστό τους στην αρχική ιπτάμενη τέφρα PT2, παρουσιάζονται ποσοστά μείωσης μεταξύ 11% (πειράματα PT2_1 και PT2_2) και 14% (PT2_4).



Σχήμα 42. Διακύμανση της ασβέστου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



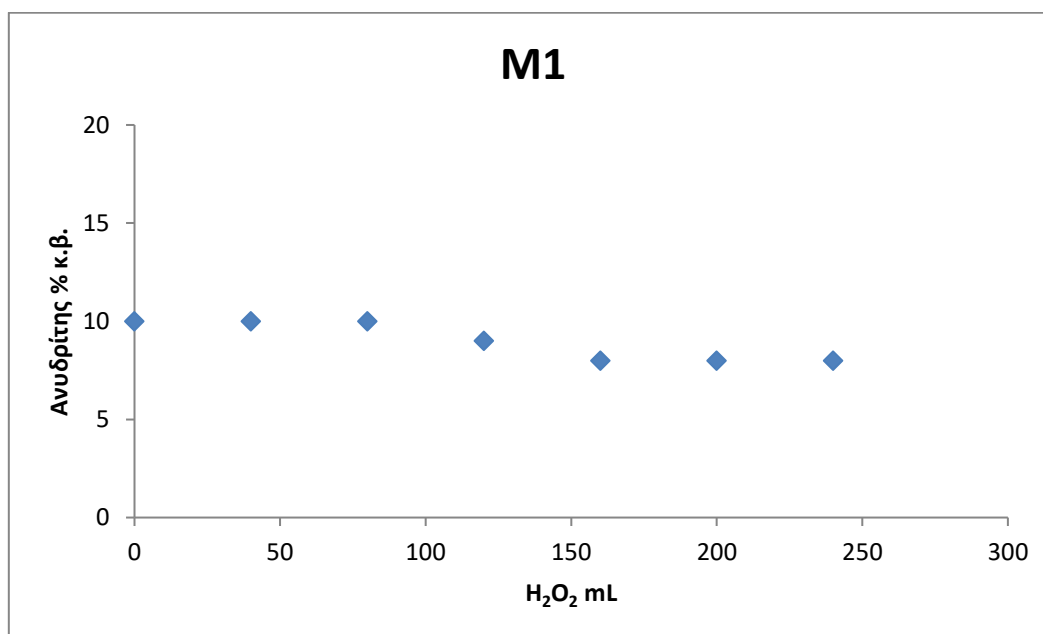
Σχήμα 43. Διακύμανση των αμόρφων υλικών (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

4.4 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα M1 (Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης) και τα πειραματικά προϊόντα της.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 8, η αρχική ιπτάμενη τέφρα M1 αποτελείται κυρίως από χαλαζία (41%) και ανυδρίτη (10%). Σημαντική είναι και η παρουσία της άμορφης φάσης που υπολογίστηκε σε ποσοστό 30%. Τα υπόλοιπα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν είναι σε μικρά ποσοστά. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στο σχηματισμό του μπασανίτη, ο οποίος είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν κατά την ενυδάτωση του ανυδρίτη προς γύψο και αναγνωρίστηκε σε ποσοστά 2-3% στα πειράματα M1_3 έως M1_6. Επίσης πρέπει να γίνει αναφορά στην παρουσία του αιματίτη ο οποίος υπάρχει στην αρχική τέφρα και παραμένει σε όλα τα πειράματα.

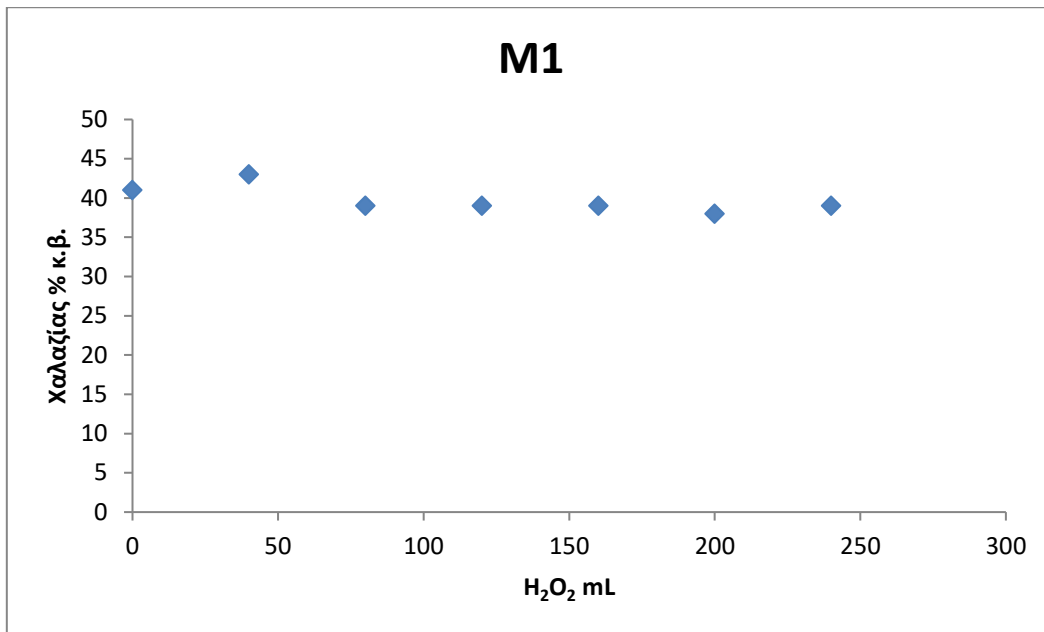
Σύνθεση ζεολίθου ή/και Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) δεν παρατηρείται σε κανένα πείραμα. Το ποσοστό του χαλαζία δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις με το ποσοστό του στην αρχική ιπτάμενη τέφρα να είναι 41% και κυμαίνεται μεταξύ 37% (πείραμα M1_5) και 46% (πείραμα M1_1). Ο ασβεστίτης, παρόλο που δεν υπάρχει στην αρχική τέφρα σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα σε ποσοστά μεταξύ 8-13%. Αντίστροφη είναι η πορεία που ακολουθούν τα άμορφα υλικά με το ποσοστό τους να πέφτει στο 17% στο δείγμα M1_3.

Ο ανυδρίτης (Σχήμα 44) παραμένει περίπου σταθερός και κυμαίνεται μεταξύ 10% (αρχική ιπτάμενη τέφρα, M1_1 και M1_2) και 8% (στα M1_4, M1_5 και M1_6).

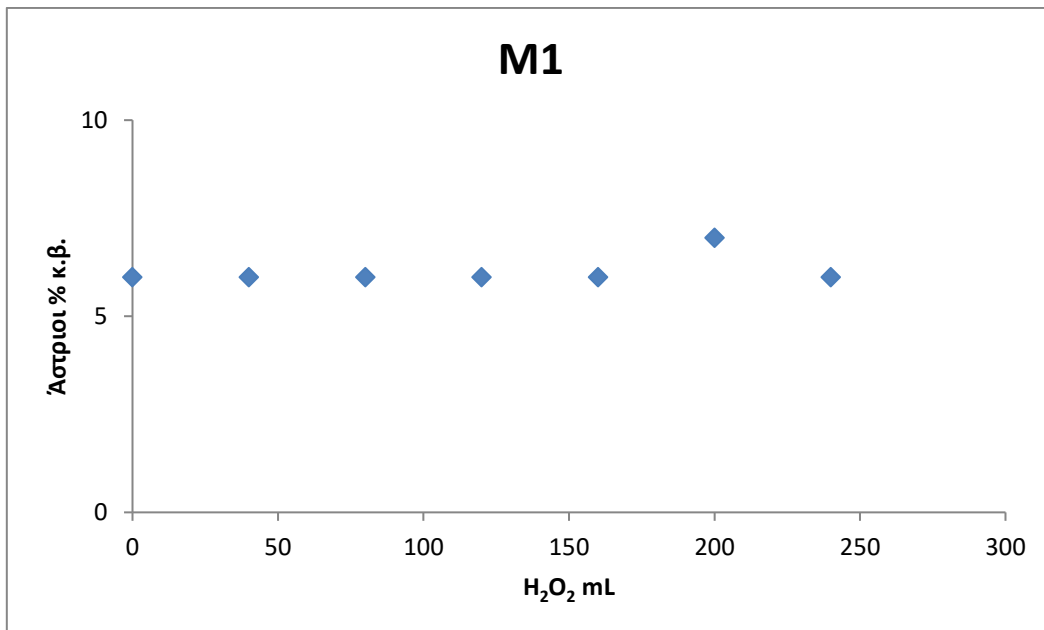


Σχήμα 44. Διακύμανση του ανυδρίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Το ποσοστό του χαλαζία (Σχήμα 45) δεν παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση. Από 41% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει μια μικρή αύξηση στο πείραμα M1_1 (43%) και στα υπόλοιπα πειράματα κυμαίνεται μεταξύ 39% και 38%. Οι άστριοι (Σχήμα 46) στο πείραμα M1_5 παρουσιάζουν την τιμή 7% ενώ σε όλα τα άλλα πειράματα, όπως και στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, σταθερό ποσοστό 6%. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι παραμένουν σταθεροί σ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

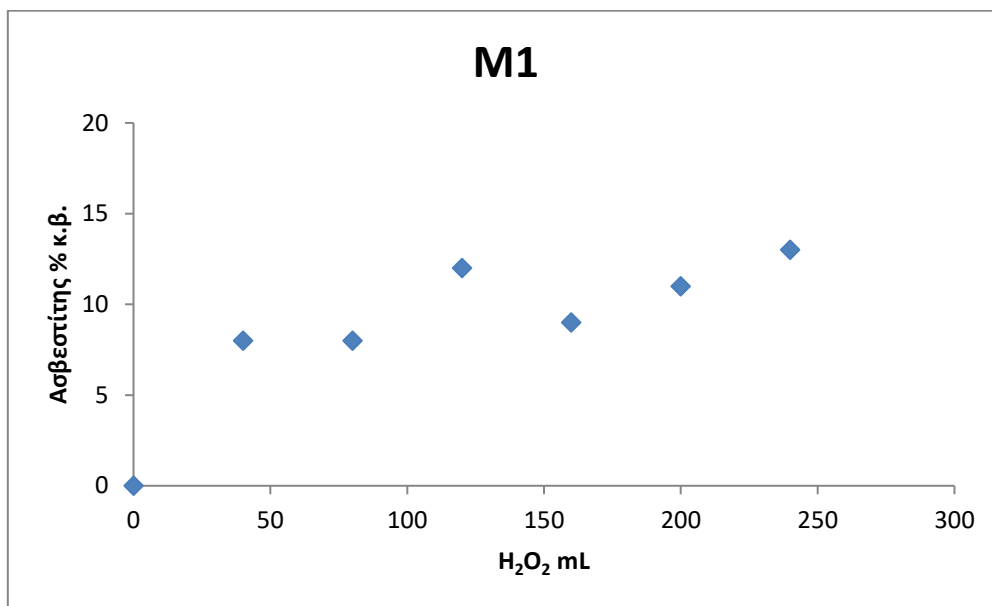


Σχήμα 45. Διακύμανση του χαλαζία (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

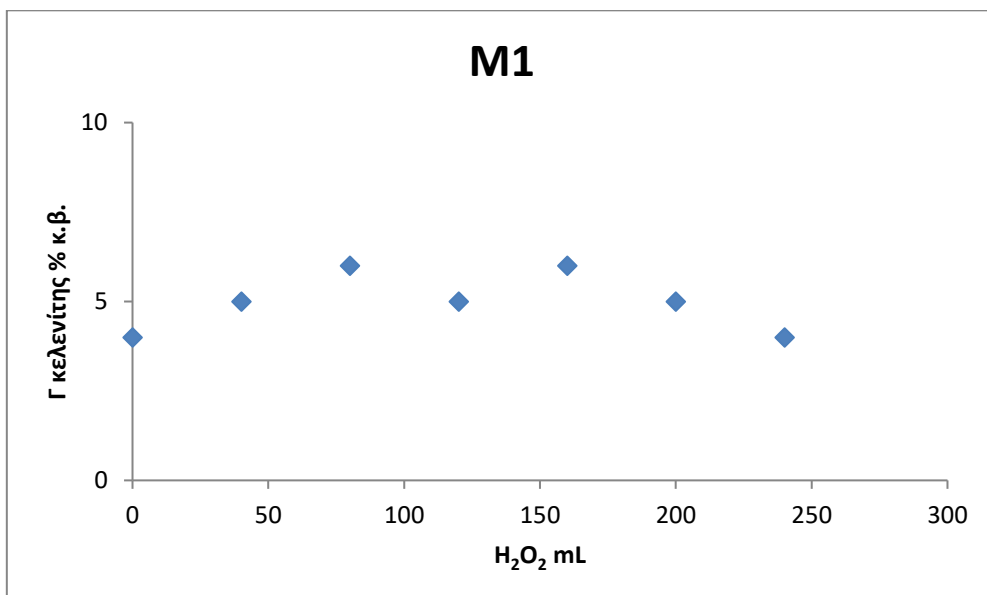


Σχήμα 46. Διακύμανση των αστρίων (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο ασβεστίτης δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και παράγεται σε όλα τα πειράματα 8-13% (Σχήμα 47, Πίνακας 8), με ταυτόχρονη μείωση των αμόρφων υλικών (Σχήμα 52). Το ποσοστό παραγωγής του ασβεστίτη κυμαίνεται από 8-9% (πειράματα M1_1, M1_2 και M1_4) και 11%-13 (πειράματα M1_5, M1_3 και M1_6). Ο γκελενίτης παρουσιάζει τιμές ποσοστών οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 4% και 6% τόσο στην αρχική ιπτάμενη τέφρα όσο και στα πειραματικά προϊόντα (Σχήμα 48, Πίνακας 8). Έτσι λαμβάνοντας υπ' όψη και τη διακριτική ικανότητα της ημιποσοτικής μεθόδου που εφαρμόζουμε ($\pm 2\%$), μπορούμε να πούμε ότι παραμένει περίπου σταθερός.

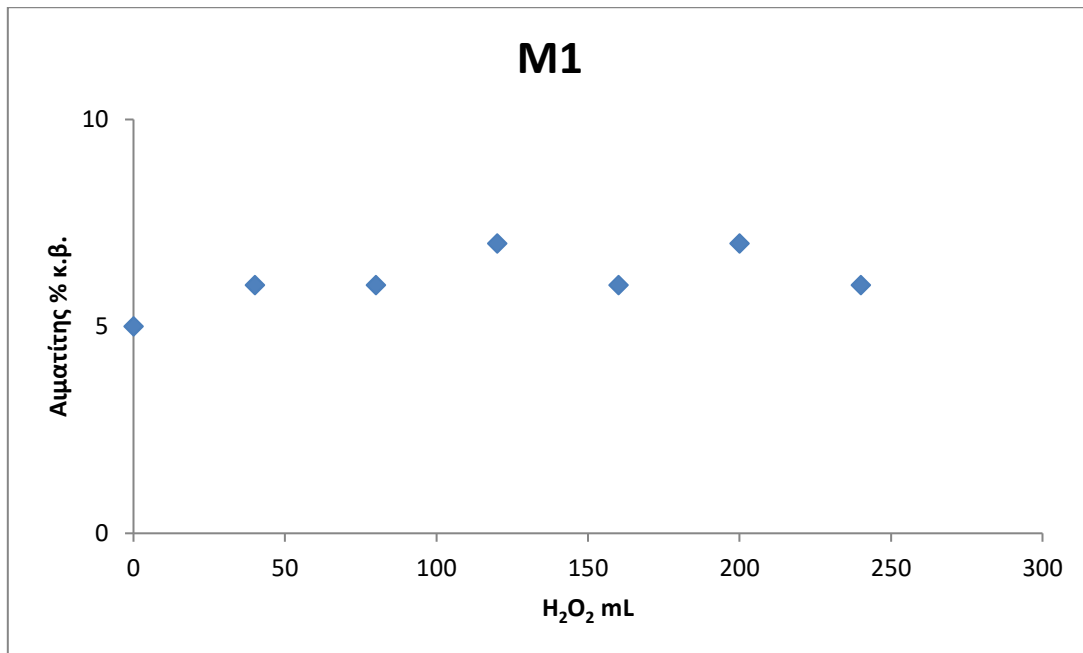


Σχήμα 47. Διακύμανση του ασβεστίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

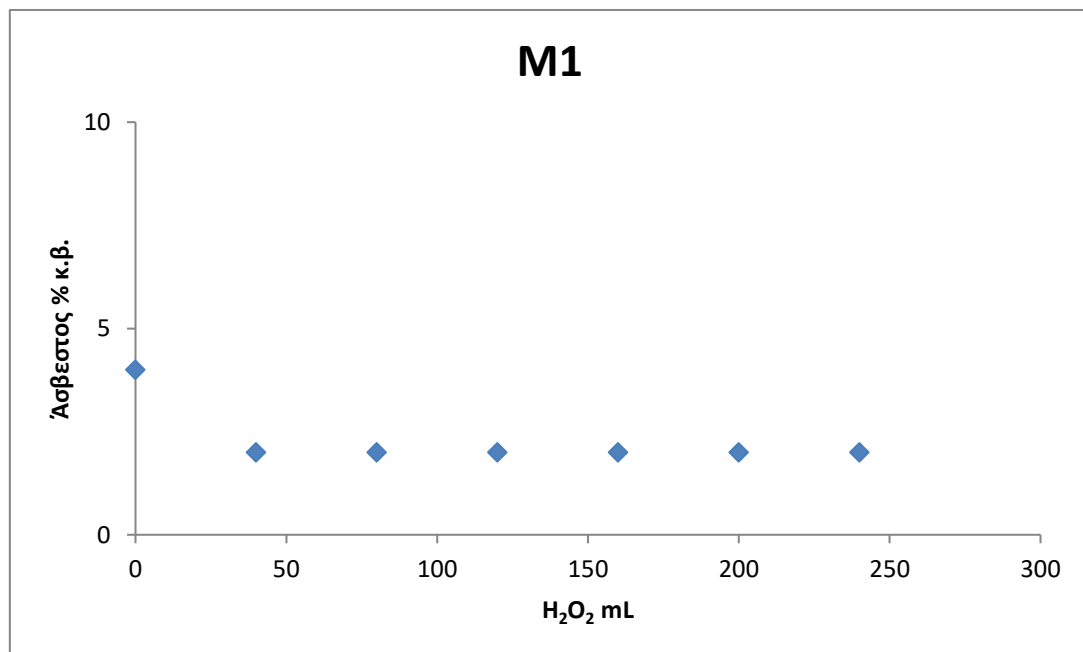


Σχήμα 48. Διακύμανση του γκελενίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο αιματίτης παρουσιάζει τιμές ποσοστών οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 5% και 7% τόσο στην αρχική ιπτάμενη τέφρα όσο και στα πειραματικά προϊόντα (Σχήμα 49, Πίνακας 8). Έτσι λαμβάνοντας υπ' όψη και τη διακριτική ικανότητα της ημιποσοτικής μεθόδου που εφαρμόζουμε ($\pm 2\%$), μπορούμε να πούμε ότι παραμένει περίπου σταθερός. Η ασβεστος μειώνεται από 4% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα σε σταθερό ποσοστό 2% σε όλα τα πειράματα (Σχήμα 50, Πίνακας 8).

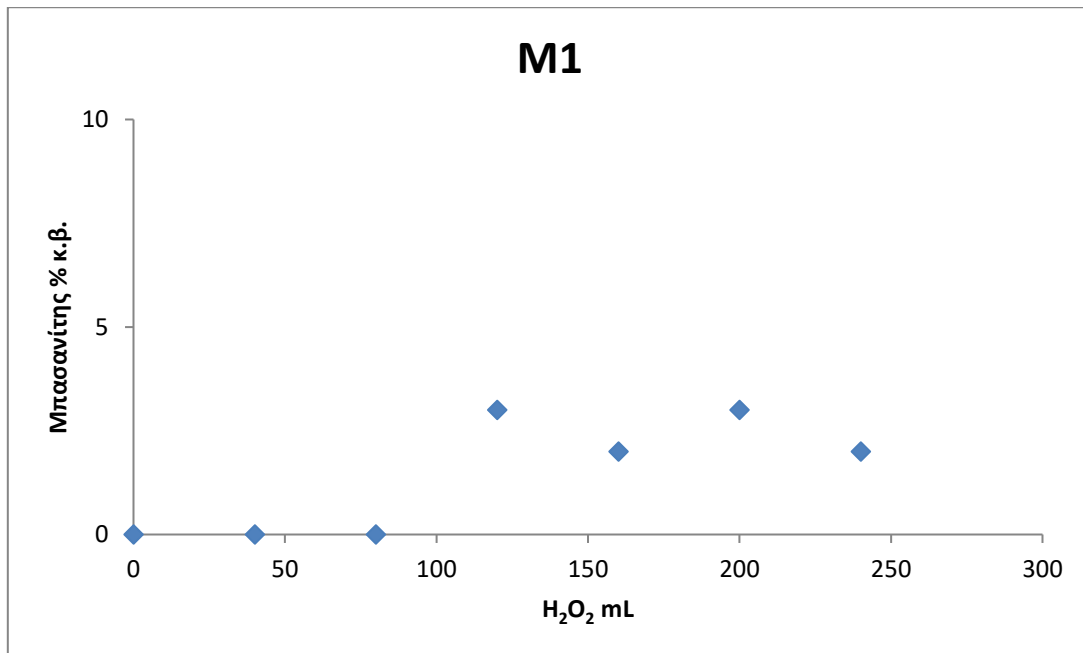


Σχήμα 49. Διακύμανση του αιματίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

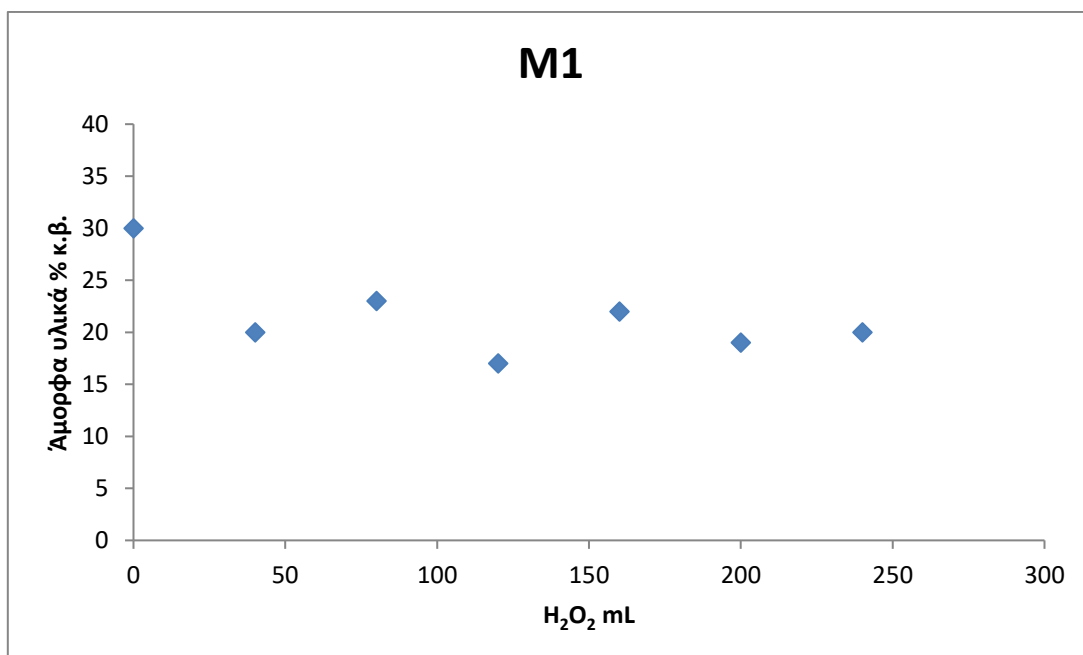


Σχήμα 50. Διακύμανση της ασβέστου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο μπασανίτης δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και στα 2 πρώτα πειράματα, εμφανίζεται στα 4 τελευταία σε ποσοστά 2%-3% (Σχήμα 51, Πίνακας 8). Τα άμορφα υλικά (Σχήμα 52) μειώνονται σημαντικά σε όλα τα πειραματικά προϊόντα. Το ποσοστό συμμετοχής 30% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα λαμβάνει ένα εύρος τιμών στα πειραματικά προϊόντα από 17% (M1_3) έως 23% (M1_2) (Πίνακας 8). Η μείωση των αμόρφων υλικών συνοδεύεται από αύξηση του ασβεστίτη (Σχήμα 47).



Σχήμα 51. Διακύμανση του μπασανίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



Σχήμα 52. Διακύμανση των αμόρφων υλικών (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

4.5 Η αρχική ιπτάμενη τέφρα M2 (Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης) και τα πειραματικά προϊόντα της.

Η συμπεριφορά της τέφρας M2 είναι παρόμοια με αυτή της M1. Συγκεκριμένα (Πίνακας 9) η αρχική ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (46%), αστρίους (8%) και ανυδρίτη (7%). Η παρουσία της άμορφης φάσης υπολογίστηκε σε ποσοστό 26%.

Τα υπόλοιπα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν είναι σε μικρά ποσοστά. Επίσης πρέπει να γίνει αναφορά στην παρουσία του αιματίτη ο οποίος υπάρχει στην αρχική τέφρα και παραμένει σε όλα τα πειράματα.

Σύνθεση ζεολίθου ή/και Cm (ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) δεν παρατηρείται σε κανένα πείραμα.

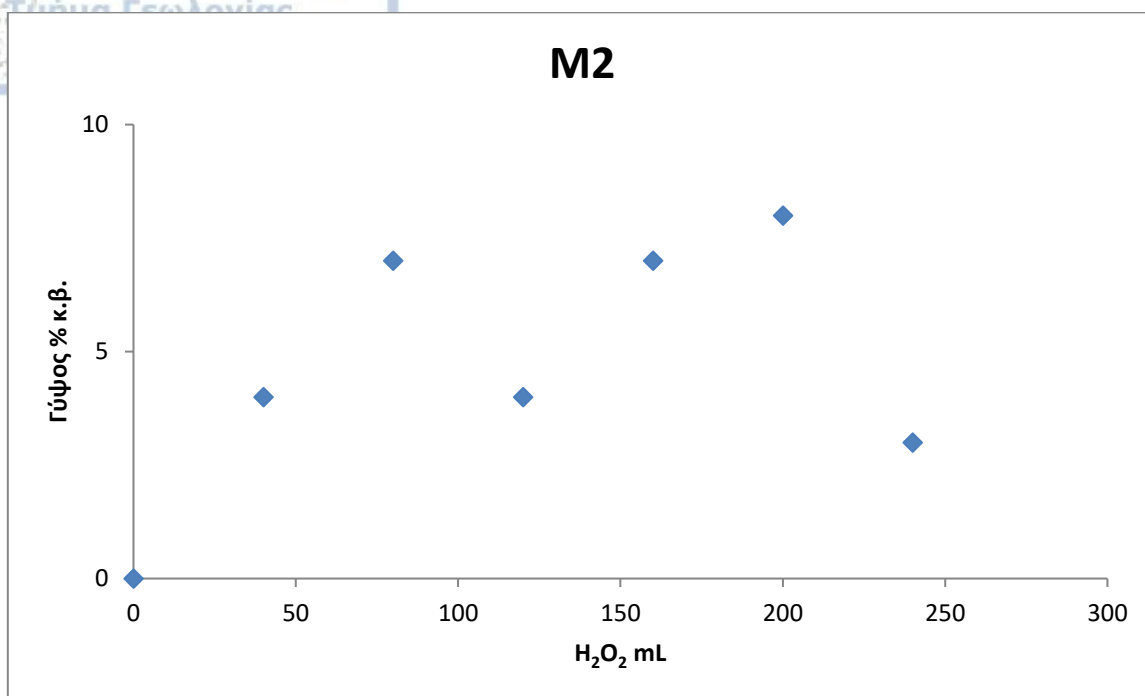
Ασβεστίτης, παρόλο που δεν υπάρχει στην αρχική τέφρα σχηματίζεται σε όλα τα πειράματα σε ποσοστά μεταξύ 5-9%.

Γύψος σχηματίζεται στα πειράματα από την ενυδάτωση του ανυδρίτη (ή/και από τη συμμετοχή συστατικών από τα άμορφα υλικά), σε ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 3%-8%.

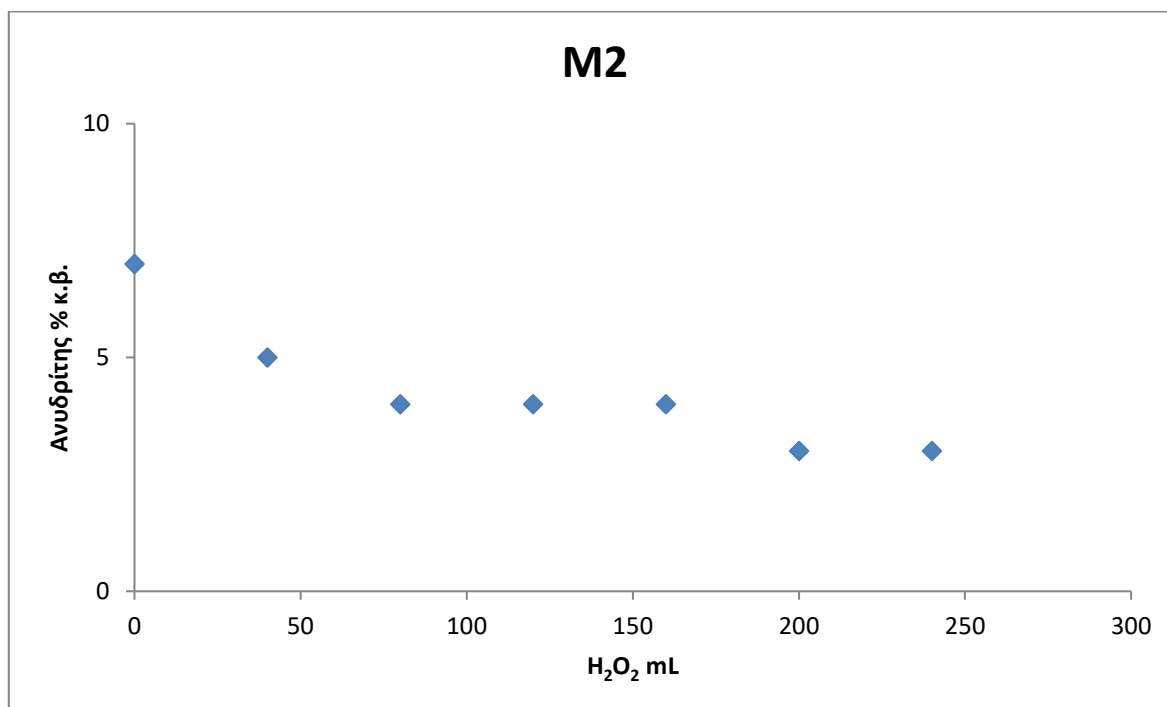
Το ποσοστό των αμόρφων υλικών μετά την αρχική μείωση κατά 6% από την αρχική ιπτάμενη τέφρα (26%) παραμένει ουσιαστικά σταθερό (19% - 21%) στα πειραματικά προϊόντα.

Η γύψος (Σχήμα 53, Πίνακας 9) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, εμφανίζεται όμως σε ποσοστό 3%-8% σε όλα τα πειράματα.

Ο ανυδρίτης (Σχήμα 54, Πίνακας 9) φαίνεται να παρουσιάζει μια σταθερή (μικρή) μείωση. Από 7% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, το ποσοστό στο οποίο εμφανίζεται στα πειράματα παρουσιάζει μια διακύμανση μεταξύ 3%-5%. Λόγω και της διακριτικής ικανότητας ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου την οποία χρησιμοποιούμε, μπορούμε να θεωρήσουμε πως μετά την αρχική μείωση (από το πρώτο πείραμα) παραμένει περίπου σταθερός.



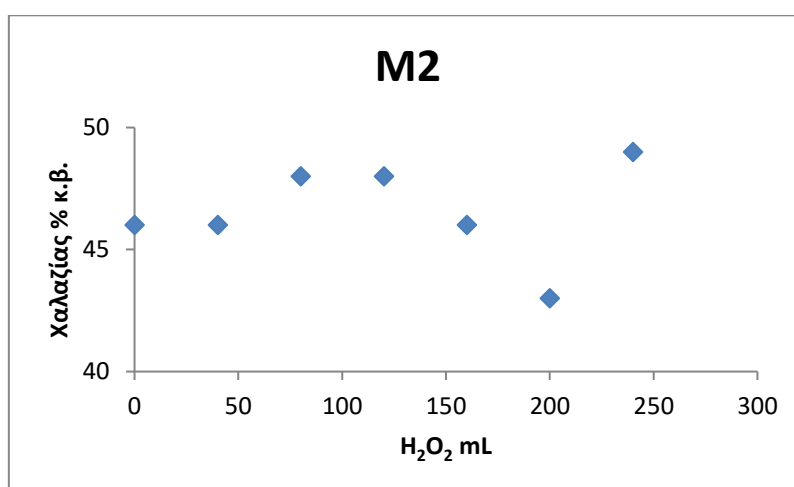
Σχήμα 53. Διακύμανση της γύψου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



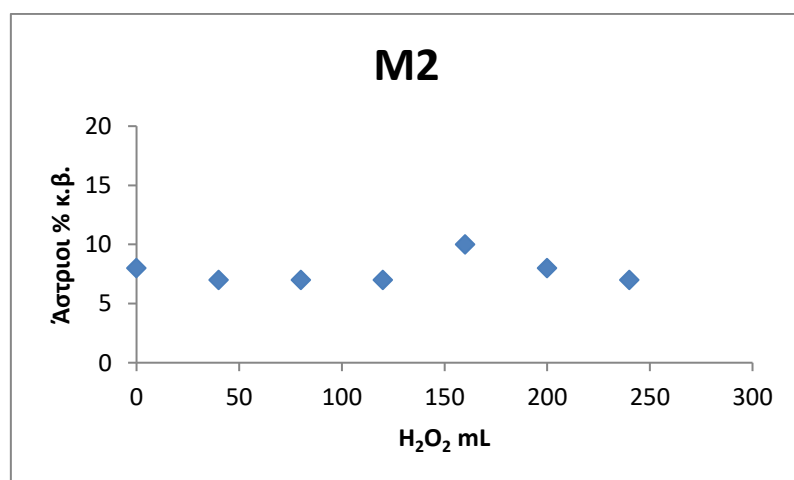
Σχήμα 54. Διακύμανση του ανυδρίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο χαλαζίας έχει το υψηλότερο ποσοστό από όλα τα ορυκτά της αρχικής ιπτάμενης τέφρας (46%). Υψηλό ποσοστό διατηρεί σε όλα τα πειραματικά προϊόντα, 43%-49%. Το χαμηλότερο ποσοστό του είναι 43%, δηλαδή 3% μονάδες χαμηλότερα από την αρχική

ιπτάμενη τέφρα. Το Υψηλότερο ποσοστό του είναι 49%, δηλαδή 3% μονάδες υψηλότερα από την αρχική ιπτάμενη τέφρα (Πίνακας 9). Λαμβάνοντας υπ' όψη και τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της μεθόδου, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι ο χαλαζίας δεν μεταβάλλεται και παραμένει σταθερός (Σχήμα 55). Οι άστριοι παρουσιάζουν μικρή διακύμανση του ποσοστού τους. Στην αρχική ιπτάμενη τέφρα εμφανίζουν 8%. Στο πείραμα με το μεγαλύτερο ποσοστό 10% και στο πείραμα με το μικρότερο ποσοστό 7% (Πίνακας 9). Λαμβάνοντας υπ' όψη και τη διακριτική ικανότητα ($\pm 2\%$) της μεθόδου, μπορούμε να δεχθούμε ότι οι άστριοι παραμένουν περίπου σταθεροί, από την αρχική ιπτάμενη τέφρα και σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων (Σχήμα 56).



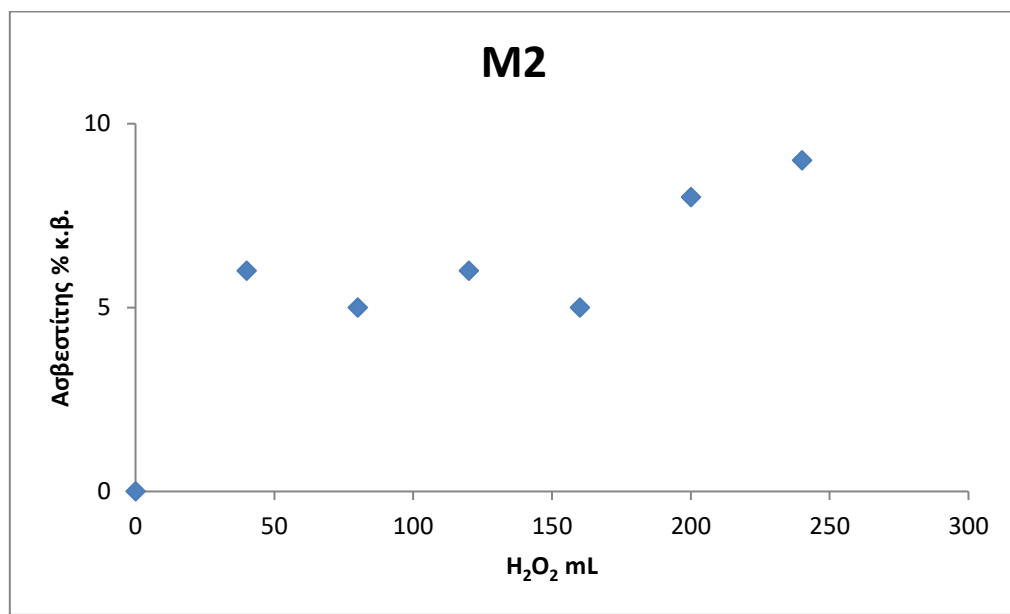
Σχήμα 55. Διακύμανση του χαλαζία (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



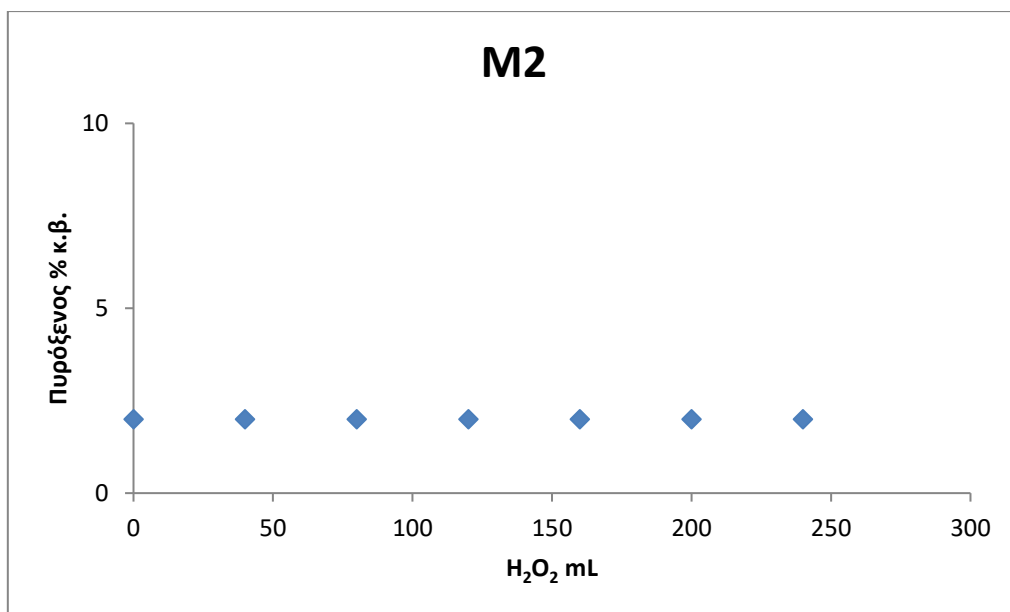
Σχήμα 56. Διακύμανση των αστρίων (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Ο ασβεστίτης (Σχήμα 57, Πίνακας 9) δεν υπάρχει στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, παράγεται σε όλα τα πειράματα και παρουσιάζει μια ελαφρά ανοδική πορεία. Η διακύμανση

του ποσοστού παραγωγής του όμως παρουσιάζεται μικρή, μεταξύ 5% και 9%. Τα υλικά από τα οποία συντίθεται φαίνονται να προέρχονται κυρίως από τα άμορφα υλικά, αλλά και εν μέρει (ίσως) από την άσβεστο. Ο πυρόξενος (Σχήμα 58, Πίνακας 9) παραμένει σταθερός με ποσοστό 2%, τόσο στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, όσο και σε όλα τα πειραματικά προϊόντα, φαίνεται ούτε να παράγεται αλλά ούτε και να καταναλώνεται.



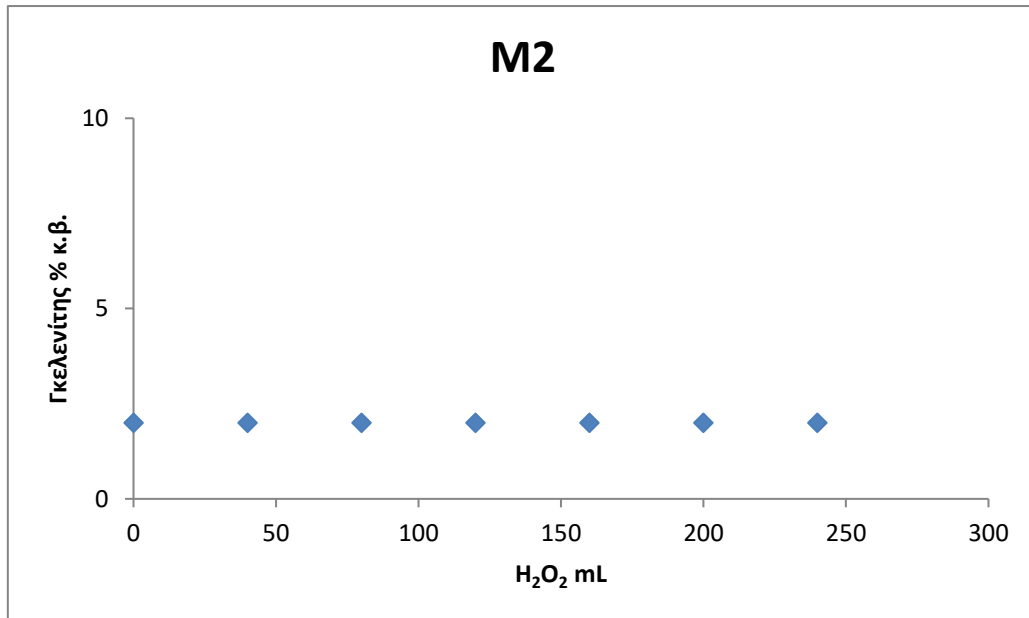
Σχήμα 57. Διακύμανση του ασβεστίτη (%κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα 30% H_2O_2 (mL).



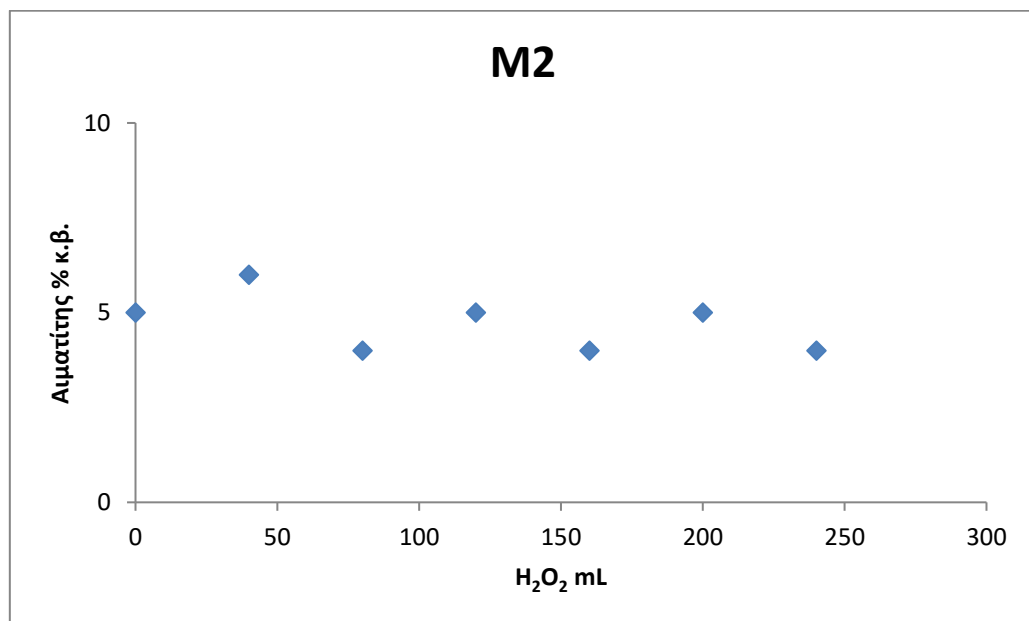
Σχήμα 58. Διακύμανση του πυροξένου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H_2O_2 (mL).

Ο γκελενίτης (Σχήμα 59, Πίνακας 9) παραμένει σταθερός με ποσοστό 2%, τόσο στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, όσο και σε όλα τα πειραματικά προϊόντα. Δεν φαίνεται ούτε να

παράγεται ούτε να καταναλώνεται. Ο αιματίτης (Σχήμα 60) φαίνεται να παρουσιάζει μια μικρή διακύμανση, εν τούτοις, λόγω και της διακριτικής ικανότητας ($\pm 2\%$) της ημιποσοτικής μεθόδου, μπορούμε να θεωρήσουμε πως τόσο στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, όσο και σε όλα τα πειραματικά προϊόντα παραμένει περίπου σταθερός. Δεν φαίνεται ούτε να παράγεται ούτε να καταναλώνεται.



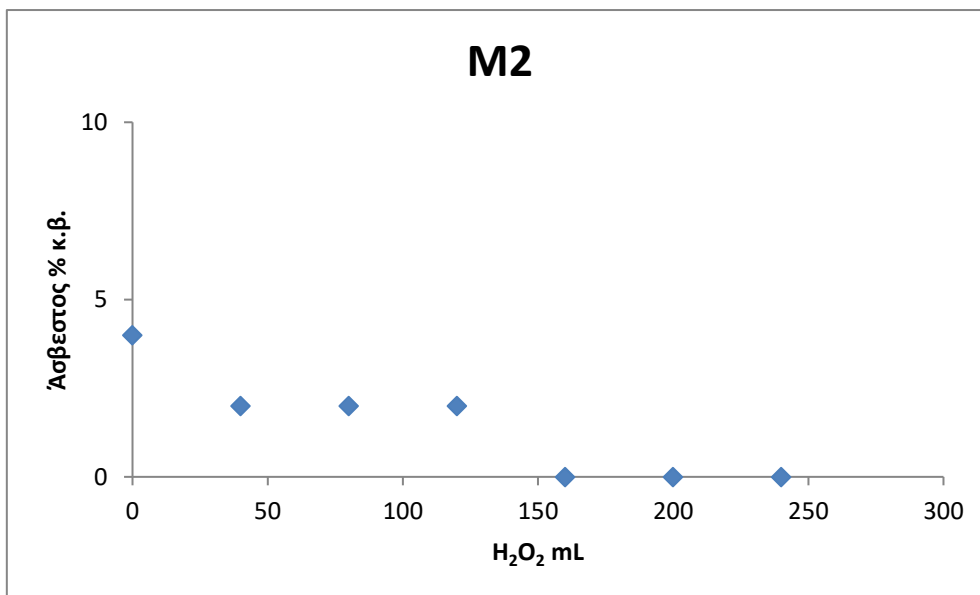
Σχήμα 59. Διακύμανση του γκελενίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



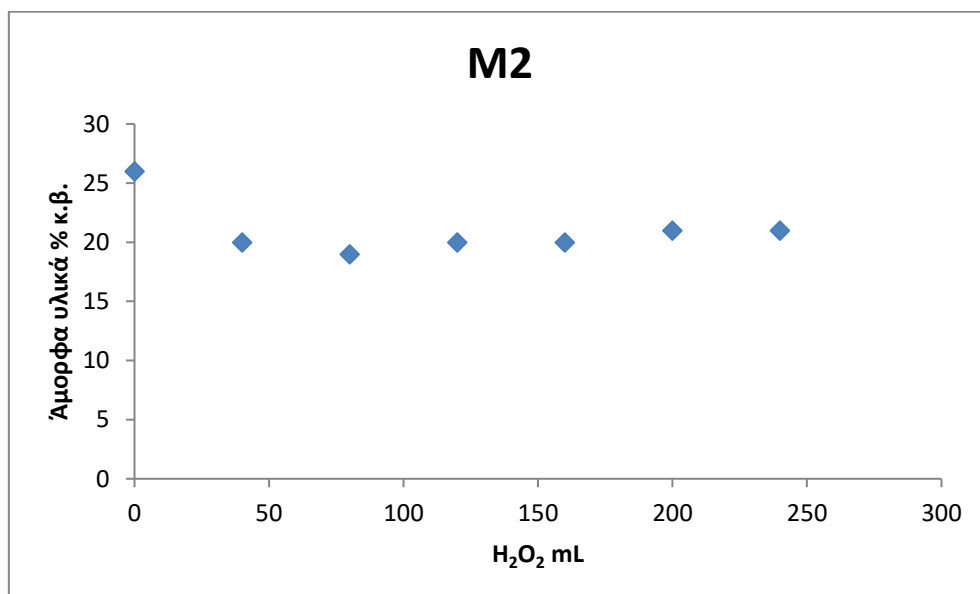
Σχήμα 60. Διακύμανση του αιματίτη (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

Η άσβεστος (Σχήμα 61, Πίνακας 9) συμμετέχει με 4% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα, μειώνεται κατά 2% στα τρία πρώτα πειράματα και μειώνεται μέχρι τιμής 0% στα τελευταία

τρία πειράματα. Φαίνεται να καταναλώνεται προς παραγωγή ασβεσίτη. Το ποσοστό των αμόρφων υλικών (Σχήμα 62, Πίνακας 9) μετά την αρχική μείωση από 26% στην αρχική ιπτάμενη τέφρα σε 20% στο πρώτο πείραμα, δεν φαίνεται να παρουσιάζουν περαιτέρω μείωση. Από το 2^ο μέχρι και το 6^ο πείραμα διατηρούνται περίπου σταθερά 19%-21% (λαμβάνοντας υπόψη και την διακριτική ικανότητα $\pm 2\%$, της μεθόδου).



Σχήμα 61. Διακύμανση της ασβέστου (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).



Σχήμα 62. Διακύμανση των αμόρφων υλικών (% κ.β.) σε σχέση με την ποσότητα του 30% H₂O₂ (mL).

4.6 Μηχανισμός σχηματισμού του επιστιλβίτη

Από την αξιολόγηση της χημικής (Πίνακας 2) και ορυκτολογικής σύστασης (Πίνακας 4) των αρχικών ιπταμένων τεφρών που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών προσδιορισμών στα παραγόμενα προϊόντα (Πίνακες 5-9) μετά τα πειράματα ζεολιθοποίησης και το χημικό τύπο του παραγόμενου επιστιλβίτη (Πίνακας 10), προκύπτουν ορισμένες βασικές παρατηρήσεις που μπορεί να βοηθήσουν στην διατύπωση ενός μηχανισμού σχηματισμού του ζεολίθου. Προκειμένου να είναι δυνατή η παρακολούθηση αυτών των παρατηρήσεων δίνεται ο Πίνακας 11 στον οποίο παρουσιάζονται οι λόγοι Si/Al, Si/Ca, Al/Ca και Ca/Fe των αρχικών υλικών, όπως υπολογίστηκαν από τον Πίνακα 2, καθώς το μέγιστο ποσοστό επιστιλβίτη που παρήχθη στα πειράματα των διαφορετικών μεταξύ τους αρχικών ιπταμένων τεφρών.

Πίνακας 11. Αναλογία βασικών κατιόντων στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες και μέγιστο ποσοστό σχηματισμού επιστιλβίτη κατά τη ζεολιθοποίηση αυτών.

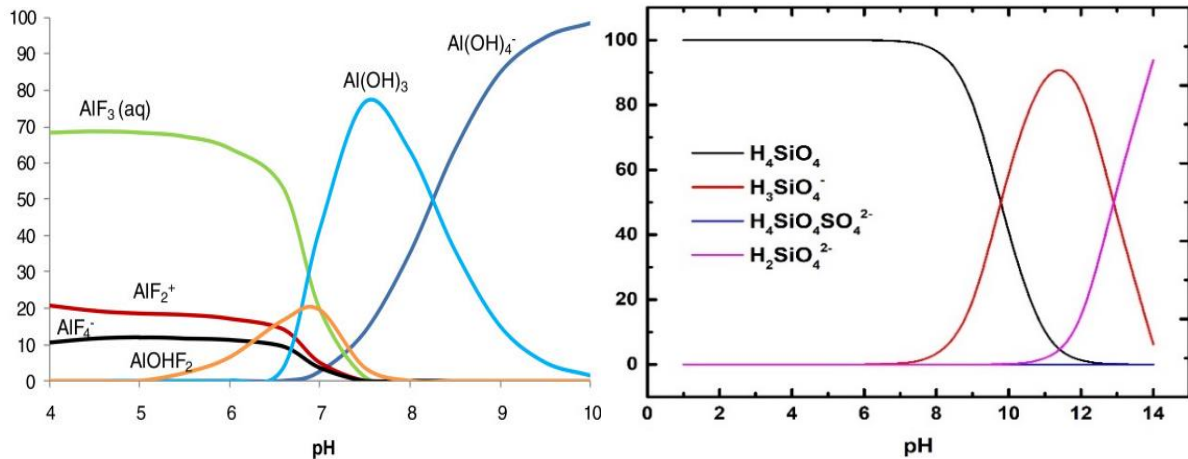
Α.Η.Σ.	Καρδιάς	Λιπτόλ	Πτολεμαΐδας	Μεγαλόπολης 1	Μεγαλόπολης 2
Δείγμα	KR3	L2	PT2	M1	M2
Si/Al	2,16	1,76	2,02	2,36	2,51
Si/Ca	0,60	0,70	1,29	1,58	2,42
Al/Ca	0,28	0,40	0,64	0,67	0,96
Ca/Fe	6,47	4,03	3,19	2,00	1,71
Επιστιλβίτης	40	10	20	0	0

Όλες οι προσπάθειες ζεολιθοποίησης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον με προσθήκη NaOH ή KOH στις περισσότερες περιπτώσεις και τη συνδρομή υψηλής θερμοκρασίας ή/και πίεσης. Στα πειράματα ζεολιθοποίησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής δεν έγινε προσθήκη βάσης αφού τον ρόλο αυτόν διαδραματίζει η ύπαρξη στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες των CaCO_3 ή/και CaO ή/και Ca(OH)_2 τα οποία με την προσθήκη υδατικού διαλύματος 30% H_2O_2 δημιουργούν αιωρήματα με συνθήκες πολύ αλκαλικές. Δεν ασκήθηκε πίεση σε κανένα πείραμα, ενώ η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 80 °C.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 11, οι ιπτάμενες τέφρες, τα πειράματα των οποίων ήταν επιτυχή και έδωσαν επιστιλβίτη (Α.Η.Σ. Καρδιάς, Λιπτόλ, Πτολεμαΐδας), εμφανίζουν ορισμένα ιδιαίτερα χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά που, σε σύγκριση με τις άλλες δύο ιπτάμενες τέφρες που δεν έδωσαν ζεόλιθο, είναι:

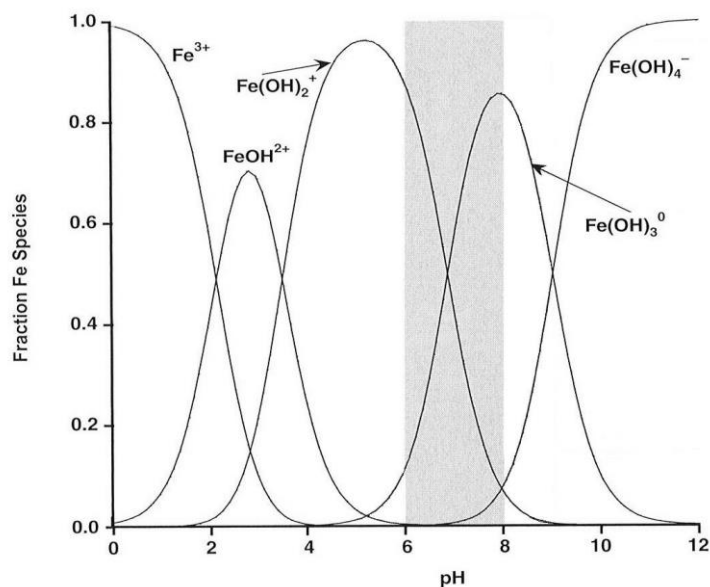
1. Υψηλή παραγωγή επισιλιβίτη επιτεύχθηκε στα δείγματα που εμφανίζουν λόγο Si/Al >2. Πιο συγκεκριμένα η ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς με λόγο Si/Al 2,16 έδωσε μέχρι 40% κ.β. επισιλιβίτη, η ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας με λόγο Si/Al 2,02 έδωσε μέχρι 20% κ.β. επισιλιβίτη, ενώ η ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Λιπτόλ με λόγο Si/Al 1,76 έδωσε μόνο μέχρι 10% κ.β. επισιλιβίτη. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι η μείωση του λόγου Si/Al δεν ευνοεί τη ζεολιθοποίηση. Οι ιπτάμενες τέφρες από τους Α.Η.Σ. Μεγαλόπολη 1 και 2 παρόλο που εμφανίζουν λόγους Si/Al 2,36 και 2,51, αντιστοίχως, δεν έδωσαν ζεόλιθο γιατί το πυρίτιο που περιέχουν προέρχεται σχεδόν αποκλειστικώς από τον χαλαζία (Πίνακας 5). Ο χαλαζίας ως κρυσταλλικό συστατικό του αρχικού λιγνίτη που κληρονομείται κατά την καύση του στην ιπτάμενη τέφρα είναι σταθερός στις ήπιες συνθήκες των πειραμάτων που διεξήχθησαν και δεν συμμετέχει σε αντιδράσεις ζεολιθοποίησης. Αντιθέτως, από τη σύγκριση του Πίνακα 3 και του Πίνακα 5 των αρχικών δειγμάτων προκύπτει ότι το πυρίτιο, αλλά και το αργίλιο των ιπταμένων τεφρών των Α.Η.Σ. Καρδιάς, Λιπτόλ και Πτολεμαΐδας δεν δικαιολογείται μόνο από τις αρχικές κρυσταλλικές φάσεις, αλλά σε ένα σημαντικό βαθμό προέρχεται και από τις άμορφες φάσεις. Επιπλέον, η σημαντική μείωση των αμόρφων υλικών κατά τη ζεολιθοποίηση, δείχνει ότι ένα σημαντικό μέρος τους καταναλώνεται για το σχηματισμό του επισιλιβίτη. Συμφώνως με Mouhtaridis et al. (2003) και Kantiranis et al. (2006) τα άμορφα πυριτικά πολυμερή (ύαλοι) και οι ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις αποτελούν ενδιάμεσες φάσεις κατά τη ζεολιθοποίηση ιπταμένων τεφρών.
2. Μεταξύ των ιπταμένων τεφρών από τους Α.Η.Σ. Καρδιάς και Πτολεμαΐδας, ευνοείται η ζεολιθοποίηση και ο σχηματισμός επισιλιβίτη σε υψηλότερο ποσοστό στην τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς γιατί εμφανίζει χαμηλότερο λόγο Si/Ca και Al/Ca. Αυτό σημαίνει ότι η ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς είναι πολύ περισσότερο ασβεστιούχα. Επιπλέον, το περιεχόμενο CaO (Πίνακας 3) στη συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα αποδίδεται κυρίως στην παρουσία ασβέστου (CaO) και πορτλανδίτη [Ca(OH)₂] που περιέχονται σε ποσοστά 13 %κ.β. και 14 %κ.β., αντίστοιχα. Ο πορτλανδίτης απουσιάζει από όλες τις άλλες ιπτάμενες τέφρες, ενώ η άσβεστος περιέχεται σε χαμηλά ποσοστά, μεταξύ 4 και 5% κ.β., σε αυτές.
3. Η ύπαρξη σημαντικού ποσοστού CaO+Ca(OH)₂ στην ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς, με την προσθήκη υδατικού διαλύματος H₂O₂ κατά τη διαδικασία των πειραμάτων ζεολιθοποίησης δημιουργεί ένα πολύ αλκαλικό περιβάλλον με τιμές pH μεγαλύτερες από 11. Οι αλκαλικές αυτές συνθήκες είναι ιδιαίτερα ευνοϊκές για τον σχηματισμό ζεολίθου. Πιο συγκεκριμένα, σε pH μεγαλύτερο του 11 το αργίλιο διαλύεται

σε μορφή $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ και το πυρίτιο ως H_3SiO_4^- (Σχήμα 63). Ταυτοχρόνως η υψηλή παρουσία $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε λεπτομερή μορφή ευνοεί ως καταλύτης την επαφή της αλκαλικής μορφής του αργιλίου με την αντίστοιχη όξινη του πυριτίου που καταλήγει στον σχηματισμό του πλούσιου σε ασβέστιο ζεολίθου (επιστιλβίτη) σύμφωνα με τον Πίνακα 10.



Σχήμα 63. Φάσεις Al (αριστερά) και Si (δεξιά) σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος.

4. Επίσης, από τον Πίνακα 11 προκύπτει ότι ο υψηλότερος λόγος Ca/Fe ευνοεί το σχηματισμό επιστιλβίτη. Συγκεκριμένα, σχηματισμός επιστιλβίτη παρατηρείται μόνο στα πειράματα με τις ιπτάμενες τέφρες από τους Α.Η.Σ. Καρδιάς, Λιπτόλ και Πτολεμαΐδας όπου ο λόγος Ca/Fe είναι μεγαλύτερος από 3, ενώ στους Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης 1 και 2 ο λόγος αυτός είναι 2,00 και 1,71 αντιστοίχως. Επιπλέον, μεταξύ των τριών Α.Η.Σ. που δίνουν ζεολίθο, στον Α.Η.Σ. Λιπτόλ ο σίδηρος εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή αιματίτη (4% κ.β.) που είναι κρυσταλλικό Fe_2O_3 , ενώ στις ιπτάμενες τέφρες των άλλων δύο Α.Η.Σ. ο σίδηρος είναι πιθανόν τμήμα των αμόρφων φάσεων. Και στις δύο περιπτώσεις ο σίδηρος βρίσκεται στην τρισθενή του μορφή ως αποτέλεσμα του έντονα οξειδωτικού περιβάλλοντος κατά την καύση του λιγνίτη και την παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας. Η παραμονή του σιδήρου στην τρισθενή του μορφή και η μη αναγωγή του στη δισθενή μορφή είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη ζεολιθοποίηση. Σύμφωνα με τους Kan et al. (1991) η αναγωγή του δομικού Fe(III) στις σιδηροπυριτικές φάσεις, αναφέρεται ότι έχει ως αποτέλεσμα, τη διάσπαση της δομής του ζεολίθου. Η συμπεριφορά του τρισθενούς σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον (Σχήμα 64) είναι αντίστοιχη με του αργιλίου (Σχήμα 63) με τη διαφορά ότι η διαλυτοποίησή του αρχίζει σε υψηλότερο pH και πιθανόν να συμμετέχει ως ένας επιπλέον καταλύτης στο σχηματισμό ζεολίθου μόνο στην ιπτάμενη τέφρα με υψηλή περιεκτικότητα αλκαλικών φάσεων, δηλαδή στην τέφρα του Α.Η.Σ. Καρδιάς που εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση $\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$.



Σχήμα 64. Μορφές τρισθενούς Fe σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος.

Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2006) το βασικό περιβάλλον του επεξεργασμένου μίγματος ευνοεί τον σχηματισμό της ομάδας Fe–O–Al σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{Fe–OH} + \text{HO–Al} \rightarrow \text{Fe–O–Al}$ και τον οκταεδρικό προσανατολισμό του 6-coordinated Fe(III), συνδεδεμένου με τα ανιόντα οξειδίου ως δότες. Προτείνεται ότι ο Fe(III) συμμετέχει στην αντίδραση μεταξύ των ομάδων Si–OH ή των ομάδων Si–OH και HO–Al στα προκαταρκτικά βήματα, ως εξής: Η αντίδραση της ομάδας Fe–O–Al με μια ομάδα Si–OH μπορεί να οδηγήσει στην ενδιάμεση ομάδα $[\text{Fe–(H}^+)\text{O(–O–Si)–Al}]$, η οποία με τη σειρά της δίνει την ομάδα Fe–OH και Si–O–Al, ως τα πιο ευνοϊκά προϊόντα και τις ομάδες HO–Al και Si–O–Fe ως τα λιγότερο ευνοϊκά προϊόντα. Η τελευταία αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία Fe(III) στην κρυσταλλική δομή του ζεολίθου, κάτι που παρατηρήθηκε και στη δομή του επιστιλβίτη που σχηματίζεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή (Πίνακας 10).

5. Στις τέφρες περιέχονται εκτός από ανόργανα και οργανικά συστατικά τα οποία είναι τεμαχίδια άκαυστου λιγνίτη. Τα ποσοστά αυτά στους Α.Η.Σ. του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας φτάνουν το 4 %κ.β. για τις ιπτάμενες τέφρες (Filippidis and Georgakopoulos 1992) και έως το 42% κ.β. για τις τέφρες εσχάρας (Kantiranis et al. 2004), με τις τελευταίες να αποτελούν το 2% της συνολικής τέφρας που παράγεται. Με την προσθήκη υδατικού διαλύματος H_2O_2 , καταστρέφονται τα οργανικά μακρομόρια, τα οποία παρέμειναν στην ιπτάμενη τέφρα ευνοώντας την παρουσία στο διάλυμα αμόρφων φάσεων οργανικών, αλλά και ανόργανων φάσεων πλούσιων σε αργίλιο, πυρίτιο και σίδηρο που

περιέχονται στον αρχικό λιγνίτη. Η απελευθέρωση αυτών των πλούσιων σε αργίλιο, πυρίτιο και σίδηρο ανόργανων αμόρφων φάσεων έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίησή τους στο υψηλής αλκαλικότητας διάλυμα CaO και Ca(OH)_2 συμφώνως με τα παραπάνω, λειτουργώντας αθροιστικά στην όλη διαδικασία της ζεολιθοποίησης.

6. Ο περιγραφόμενος παραπάνω μηχανισμός σχηματισμού του επιστιλβίτη επιβεβαιώνεται, από την αναλογική μείωση της άμορφης φάσης, των συνθετικών ενώσεων αργιλίου ασβεστίου ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) καθώς και των CaO και Ca(OH)_2 . Προφανώς τα πρωτογενή κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά δεν συμμετέχουν στις «ήπιες» αντιδράσεις σχηματισμού του ζεολίθου. Η συμμετοχή του ένυδρου ασβεστιοαργιλικού ανθρακικού άλατος ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) ως ενδιάμεση φάση στη διαδικασία της ζεολιθοποίησης είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρη στα πειράματα με την ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς και όχι τόσο εμφανής στις άλλες δύο ιπτάμενες τέφρες που έδωσαν επιστιλβίτη, παρατήρηση που μπορεί να αποδοθεί στο ρόλο των CaO και Ca(OH)_2 , όπως παραπάνω αναφέρεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σχηματισμός ζεολίθου EPI-type (επιστιλβίτη) με την επίδραση υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε έξι (6) πειράματα (προσθήκη 10g ιπτάμενης τέφρας σε 40, 80, 120, 160, 200, 240 mL 30% H_2O_2 , σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C) και σε ανοιχτό σύστημα, ήταν εφικτή με τη χρήση των θειοασβεστιτικών ιπταμένων τεφρών του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.), και συγκεκριμένα των Α.Η.Σ. Καρδιάς, Λιπτόλ και Πτολεμαΐδας, ενώ η ίδια κατεργασία με τις αργιλοπυριτικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης δεν παρήγαγε ζεόλιθο.

Ο επιστιλβίτης $[(\text{Ca},\text{Na})_3\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}\cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ ως νέα φάση, σχηματίστηκε σε όλα τα πειράματα (40-240 mL 30% H_2O_2) με την αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Καρδιάς σε ποσοστά 17-40 %κ.β., και του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας σε ποσοστά 2-20 %κ.β., καθώς και σε δύο πειράματα (200 και 240 mL 30% H_2O_2) με την αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Λιπτόλ σε ποσοστά 8 %κ.β. και 10 %κ.β.

Η δεσμευτική ικανότητα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Καρδιάς, μετρήθηκε σε 92 meq/100g, ενώ σε δείγμα του ζεολιθοποιημένου στερεού προϊόντος με 34 %κ.β. επιστιλβίτη μετρήθηκε σε 136 meq/100g. Η τιμή της δεσμευτικής ικανότητας του ζεολιθοποιημένου στερεού προϊόντος, παρουσιάζει μία αύξηση της τάξης του 48% σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα.

Ως νέες φάσεις, εκτός του επιστιλβίτη, σχηματίστηκαν το ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) (Cm) και η γύψος ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Σχηματίστηκαν σε όλα τα πειράματα και με τις τρεις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ., ενώ δεν υπήρχαν στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες.

Το ένυδρο Cm ως νέα φάση, σχηματίστηκε σε όλα τα πειράματα (40-240 mL 30% H_2O_2) με αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Καρδιάς σε ποσοστά 2-14 %κ.β., σ' αυτά του Α.Η.Σ. Λιπτόλ σε ποσοστά 11-20 %κ.β. και στα πειράματα του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας σε ποσοστά 2-3 %κ.β.

Η γύψος ως νέα φάση, σχηματίστηκε σε όλα τα πειράματα (40-240 mL 30% H_2O_2) και με τις τρεις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ., σε ποσοστά 2-5 %κ.β. για τον Α.Η.Σ. Καρδιάς, 9-15 %κ.β. για τον Α.Η.Σ. Λιπτόλ και 6-7 %κ.β. για τον Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας.

Τα άμορφα υλικά, ο ανυδρίτης (CaSO_4), η άσβεστος (CaO) και ο πορτλανδίτης $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, που περιέχονται στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ., μειώθηκαν ή

εξαφανίστηκαν στα πειράματα επίδρασης υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (40, 80, 120, 160, 200 και 240 mL 30% H_2O_2).

Η αρχική περιεκτικότητα των αμόρφων υλικών στις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ. (28 %κ.β. Α.Η.Σ. Καρδιάς, 42 %κ.β. Α.Η.Σ. Λιπτόλ, 27 %κ.β. Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας), μειώθηκε κατά 13-14 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Καρδιάς, κατά 20-24 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Λιπτόλ και κατά 13-16 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας.

Η αρχική περιεκτικότητα του ανυδρίτη στις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ. (9 %κ.β. Α.Η.Σ. Καρδιάς, 16 %κ.β. Α.Η.Σ. Λιπτόλ, 12 %κ.β. Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας), μειώθηκε κατά 3-5 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Καρδιάς, κατά 5-7 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Λιπτόλ και κατά 3-6 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας.

Η αρχική περιεκτικότητα της ασβέστου (CaO) στις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ. (14 %κ.β. Α.Η.Σ. Καρδιάς, 4 %κ.β. Α.Η.Σ. Λιπτόλ, 5 %κ.β. Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας), μειώθηκε/μηδενίστηκε κατά 11-14 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Καρδιάς, κατά 2-4 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Λιπτόλ και κατά 3 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας.

Η αρχική περιεκτικότητα του πορτλανδίτη [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] (13 %κ.β.) της αρχικής ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Καρδιάς, μειώθηκε/μηδενίστηκε κατά 7-13 %κ.β., ήδη στο δεύτερο πείραμα (80 mL 30% H_2O_2).

Η αρχική περιεκτικότητα του ασβεστίτη (CaCO_3) στις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ. (6 %κ.β. Α.Η.Σ. Καρδιάς, 15 %κ.β. Α.Η.Σ. Λιπτόλ, 19 %κ.β. Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας), αυξήθηκε κατά 2-4 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Καρδιάς, κατά 1-4 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Λιπτόλ και κατά 1-7 %κ.β. στην περίπτωση του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας.

Με την επίδραση σε ανοιχτό σύστημα, υδατικού διαλύματος (40, 80, 120, 160, 200 και 240 mL 30% H_2O_2 , σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C), στις θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ.:

- α) ο ανυδρίτης (CaSO_4) ως αρχικό συστατικό, καταναλώνεται μερικώς για τον σχηματισμό της νέας φάσης της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- β) Η άσβεστος (CaO) και ο πορτλανδίτης [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], ως αρχικά συστατικά, καταναλώνονται για τον σχηματισμό του ασβεστίτη (CaCO_3), της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), του επισιλβίτη [$(\text{Ca},\text{Na})_3\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$] και του Cm ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

γ) Τα άμορφα υλικά καταλαμβάνονται μερικώς για τον σχηματισμό του επισιλιβίτη $[(Ca,Na)_3Al_6Si_{18}O_{48} \cdot 16H_2O]$, του Cm ($Ca_8Al_4O_{14}CO_2 \cdot 24 H_2O$) και πιθανώς της γύψου και του ασβεστίτη. Ο ρόλος των αμόρφων υλικών (ασβεστιτικά, πυριτικά, αργιλικά υαλώδη σφαιρικά-ωοειδή κενοσφαιρίδια και πλεροσφαιρίδια) είναι σημαντικός για τον σχηματισμό του ένυδρου ασβεστιοαργιλικού ανθρακικού άλατος (Cm), το οποίο σχηματίζεται ως ενδιάμεση φάση για τον σχηματισμό του επισιλιβίτη, με το ποσοστό του επισιλιβίτη (2-40 %κ.β.) να αυξάνεται με την μείωση του ποσοστού του Cm (20-2 %κ.β.).

Η περιεκτικότητα σε CaO , SiO_2 και Al_2O_3 και οι σχετικές αναλογίες μεταξύ τους, στις αρχικές θειοασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ., είναι σημαντικοί παράγοντες για την παραγωγή του επισιλιβίτη και του ένυδρου ασβεστιοαργιλικού ανθρακικού άλατος (Cm). Η αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Καρδιάς περιέχει CaO 34,52 %κ.β., SiO_2 31,93 %κ.β. και Al_2O_3 13,05 %κ.β. και σε όλα τα πειράματά της σχηματίστηκε επισιλιβίτης (17-40 %κ.β.) και Cm (14-2 %κ.β.). Η αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Λιπτόλ περιέχει CaO 27,82 %κ.β., SiO_2 29,88 %κ.β. και Al_2O_3 14,97 %κ.β., και ο επισιλιβίτης σχηματίστηκε στα δύο τελευταία πειράματα (10 %κ.β. και 8 %κ.β.), ταυτοχρόνως όμως σε όλα τα πειράματα σχηματίστηκε το Cm (20-11 %κ.β.). Η αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας περιέχει CaO 19,82 %κ.β., SiO_2 38,95 %κ.β. και Al_2O_3 17,01 %κ.β. και σε όλα τα πειράματά της σχηματίστηκε επισιλιβίτης (2-20 %κ.β.) και Cm (3-2 %κ.β.).

Με την επίδραση σε ανοιχτό σύστημα, υδατικού διαλύματος (40, 80, 120, 160, 200 και 240 mL 30% H_2O_2 , σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C), στις αργιλιόπυριτικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης (M1 και M2), που περιέχουν χαλαζία (41 και 46 %κ.β.), άμορφα υλικά (30 και 26 %κ.β.), ανυδρίτη (10 και 7 %κ.β.), άσβεστο (4 %κ.β.), SiO_2 (42,24 και 48,15 %κ.β.), CaO (17,50 και 13,00 %κ.β.) και Al_2O_3 (15,82 και 16,94 %κ.β.) δεν σχηματίστηκε ούτε ζεόλιθος, αλλά ούτε και το Cm ($Ca_8Al_4O_{14}CO_2 \cdot 24 H_2O$). Οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν είναι: 5-13 %κ.β. ασβεστίτης ($CaCO_3$), 3-8 %κ.β. γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) και 2-3 %κ.β. μπασανίτης ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$). Ο ανυδρίτης ($CaSO_4$) ως αρχικό συστατικό, καταναλώνεται μερικώς για τον σχηματισμό του μπασανίτη και της γύψου. Η άσβεστος (CaO) και τα άμορφα υλικά, ως αρχικά συστατικά, καταναλώνονται μερικώς για τον σχηματισμό του ασβεστίτη.

Όπου υπήρξε παρουσία σημαντικού ποσοστού CaO και $Ca(OH)_2$ στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες, με την προσθήκη υδατικού διαλύματος 30% H_2O_2 σε θερμοκρασία 80 °C, δημιουργήθηκε ένα πολύ αλκαλικό περιβάλλον ($pH > 11$). Στο περιβάλλον αυτό το αργίλιο διαλύεται σε μορφή $[Al(OH)_4]^-$ και το πυρίτιο ως $H_3SiO_4^-$, και με την ταυτόχρονη παρουσία $CaOH_2$ σε λεπτομερή μορφή το οποίο δρα ως καταλύτης για την σύνδεση των εν διαλύσει

μορφών Si και Al καταλήγουμε στον σχηματισμό του ζεολίθου πλούσιου σε ασβέστιο (επιστιλβίτη). Υψηλά ποσοστά επιστιλβίτη σχηματίζονται όπου ο λόγος του πυριτίου προς το αργίλιο παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες του 2 ($\text{Si}/\text{Al} > 2$). Το Si και το Al σε ένα σημαντικό βαθμό προέρχονται και από τα άμορφα υλικά, από την καταστροφή των οργανικών μακρομορίων τα οποία είχαν παραμείνει από τον αρχικό λιγνίτη ως άκαυστο υλικό, με αποτέλεσμα να προκύπτουν εντός του διαλύματος πρόσθετες ανόργανες άμορφες φάσεις πλούσιες σε αργίλιο, πυρίτιο και σίδηρο οι οποίες λειτουργούν αθροιστικά στη διαδικασία της ζεολιθοποίησης. Ο σχηματισμός του επιστιλβίτη ευνοείται με τον χαμηλότερο λόγο Si/Ca και Al/Ca, τον υψηλότερο λόγο Ca/Fe, καθώς και την σημαντική παρουσία ασβέστου (CaO) και πορτλανδίτη $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ στην ιπτάμενη τέφρα. Η παραμονή του σιδήρου σε τρισθενή μορφή και η μη αναγωγή του στη δισθενή μορφή είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη ζεολιθοποίηση. Ο παραπάνω μηχανισμός σχηματισμού του επιστιλβίτη επιβεβαιώνεται, από την αναλογική μείωση των αμόρφων υλικών, των συνθετικών ενώσεων αργιλίου ασβεστίου ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) καθώς και των CaO και $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Τα άμορφα υλικά και το ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) το οποίο προκύπτει, αποτελούν κατά κάποιο τρόπο ενδιάμεσες φάσεις προς τον σχηματισμό του επιστιλβίτη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατεργασία σε ανοιχτό σύστημα, 10g ιπτάμενης τέφρας των θειοασβεστιτικών ιπταμένων τεφρών του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ.), και συγκεκριμένα των Α.Η.Σ. Καρδιάς, Λιπτόλ και Πτολεμαΐδας, με υδατικό διάλυμα 40, 80, 120, 160, 200, 240 mL 30% H_2O_2 , είχε ως αποτέλεσμα, σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C, τον σχηματισμό 2-40 %κ.β. ζεολίθου EPI-type (επιστιλβίτη). Με τις αργιλοπυριτικές ιπτάμενες τέφρες του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός ζεολίθου. Το μεγαλύτερο ποσοστό επιστιλβίτη (40 %κ.β.) σχηματίστηκε στο πείραμα με 240 mL 30% H_2O_2 , με αρχική ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Καρδιάς.

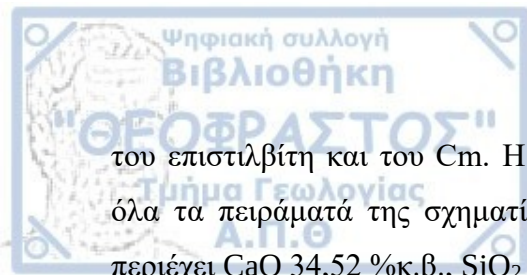
Η δεσμευτική ικανότητα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας Α.Η.Σ. Καρδιάς μετρήθηκε σε 92 meq/100g, ενώ του ζεολιθοποιημένου στερεού προϊόντος με 34 %κ.β. επιστιλβίτη (πείραμα με 120 mL 30% H_2O_2) μετρήθηκε σε 136 meq/100g, δηλαδή παρατηρήθηκε αύξηση της δεσμευτικής ικανότητας κατά 48%.

Στα πειράματα των ιπταμένων τεφρών του Λ.Κ.Δ.Μ., εκτός του επιστιλβίτη, ως νέες φάσεις σχηματίστηκαν το ένυδρο ασβεστιοαργιλικό ανθρακικό άλας (Cm) σε ποσοστά 2-20 %κ.β. και η γύψος σε 2-15 %κ.β.

Με την επίδραση των υδατικών διαλυμάτων 30% H_2O_2 , η περιεκτικότητα των αμόρφων υλικών σε σχέση με τις αρχικές ιπτάμενες τέφρες μειώθηκε στα πειράματα σε 13-22 %κ.β. (από 27-42 %κ.β.), του ανυδρίτη μειώθηκε σε 4-11 %κ.β. (από 9-16 %κ.β.), της ασβέστου μειώθηκε σε 0-3 %κ.β. (από 4-14 %κ.β.) και του πορτλανδίτη μειώθηκε σε 0-6 %κ.β. (από 13 %κ.β.), ενώ η αρχική περιεκτικότητα του ασβεστίτη αυξήθηκε σε 8-26 %κ.β. (από 6-19 %κ.β.).

Ο ανυδρίτης ($CaSO_4$), ως αρχικό συστατικό, καταναλώνεται μερικώς για τον σχηματισμό της νέας φάσης της γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Η άσβεστος (CaO) και ο πορτλανδίτης [$Ca(OH)_2$], ως αρχικά συστατικά, καταναλώνονται για τον σχηματισμό του ασβεστίτη ($CaCO_3$), της γύψου, του επιστιλβίτη [$(Ca,Na)_3Al_6Si_{18}O_{48} \cdot 16H_2O$] και του Cm ($Ca_8Al_4O_{14}CO_2 \cdot 24 H_2O$). Τα άμορφα υλικά καταναλώνονται μερικώς για τον σχηματισμό του επιστιλβίτη, του Cm και πιθανώς της γύψου και του ασβεστίτη. Ο ρόλος των ασβεστιτικών, πυριτικών και αργιλικών αμόρφων υλικών, είναι σημαντικός για τον σχηματισμό του Cm, το οποίο θεωρείται ενδιάμεση φάση στον σχηματισμό του επιστιλβίτη. Το ποσοστό του επιστιλβίτη αυξάνεται με την μείωση του Cm.

Η περιεκτικότητα σε CaO , SiO_2 και Al_2O_3 και οι σχετικές αναλογίες μεταξύ τους, στις αρχικές ιπτάμενες τέφρες του Λ.Κ.Δ.Μ., είναι σημαντικοί παράγοντες για τον σχηματισμό



του επισιλιβίτη και του Cm. Η αρχική ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Καρδιάς στην οποία σε όλα τα πειράματά της σχηματίστηκαν τα υψηλότερα ποσοστά επισιλιβίτη (17-40 %κ.β.), περιέχει CaO 34,52 %κ.β., SiO₂ 31,93 %κ.β. και Al₂O₃ 13,05 %κ.β.

Η προσθήκη του 30%H₂O₂, σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C, με την ταυτόχρονη παρουσία σημαντικού ποσοστού των ορυκτών άσβεστος (CaO) και πορτλανδίτης (CaOH₂), δημιουργούν περιβάλλον υψηλής αλκαλικότητας (pH>11), δηλαδή συνθήκες κατάλληλες για να προχωρήσει η ζεολιθοποίηση με αρχικά υλικά τόσο από τις προϋπάρχουσες κρυσταλλικές ορυκτολογικές φάσεις όσο και από υλικά τα οποία προκύπτουν από την καταστροφή των οργανικών μακρομορίων τα οποία είχαν παραμείνει ως άκαυστο υλικό από τον αρχικό λιγνίτη. Με την καταστροφή – αποδόμησή των μακρομορίων αυτών προκύπτουν εντός του διαλύματος και πρόσθετες ανόργανες άμορφες φάσεις, πλούσιες σε αργίλιο, πυρίτιο και σίδηρο, οι οποίες συμβάλλουν - λειτουργούν αθροιστικά στη διαδικασία της ζεολιθοποίησης.

ABSTRACT

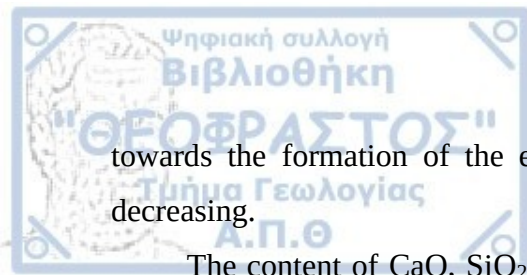
The treatment in open system of 10g of fly ash of the sulphocalcic fly ashes of the Lignite Center of Western Macedonia (L.C.W.M.), power plants of Kardias, Liptol and Ptolemais, with aqueous solutions of 40, 80, 120, 160, 200, 240 mL 30% H_2O_2 , under constant temperature of 80 °C, resulted in the formation of 2-40 wt% of EPI-type zeolite (epistilbite), while in the experiments with the aluminosiliceous fly ashes of the Lignite Center of Megalopolis experiments, no zeolite formation was observed. The highest epistilbite yield (40 wt%) occurred in the 240 mL, 30% H_2O_2 , KR6 experiment (initial fly ash from Kardias power plant).

There was a 48% increase in sorption ability between the 92 meq/100g value measured in the initial Kardias power plant fly ash and that of 136 meq/100g value measured in the KR3 zeolite-containing solid product (experiment in which 120 mL 30% H_2O_2 was used and the epistilbite yield reached 34 wt%).

Apart from the formation of epistilbite zeolite, new mineralogical phases occurred in the experiments where the starting fly ashes used were from the Lignite Center of Western Macedonia (LCWM), namely, the hydrated calcium-aluminum carbonate (Cm) at a rate of 2-20 wt% and gypsum at 2-15 wt%.

Under the treatment with 30% H_2O_2 aqueous solutions, the content of the amorphous materials contained in the initial fly ashes decreased to 13-22 wt% (from 27-42 wt%), anhydrite decreased to 4-11 wt% (from 9-16 wt%), lime decreased to 0-3 wt% (from 4-14 wt%) and portlandite decreased to 0-6 wt% (from 13 wt%), while the initial content of calcite increased to 8-26 wt% (from 6-19 wt%).

Anhydrite (CaSO_4), a constituent of the initial fly ashes, is partially consumed leading to the formation of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as a new phase. Lime (CaO) and portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], being constituents of the initial fly ashes, are also consumed leading to the formation of calcite (CaCO_3), gypsum, epistilbite zeolite [$(\text{Ca},\text{Na})_3\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$] and Cm ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). The amorphous materials are partially consumed for the formation of epistilbite zeolite, of Cm, and possibly of gypsum and of calcite. The role of Ca-Si-Al amorphous materials is important for Cm formation. Cm is formed as an intermediate phase



towards the formation of the epistilbite zeolite, whose percentage increases while Cm is decreasing.

The content of CaO, SiO₂ and Al₂O₃ and their relative ratios in the initial fly ashes of the L.C.W.M., are important factors for the formation of epistilbite zeolite and Cm. The initial fly ash of the power plant of Kardias, which formed the highest percentages of epistilbite (17-40 wt%) in all its experiments, contained CaO 34,52 wt%, SiO₂ 31,93 wt% and Al₂O₃ 13,05 wt%.

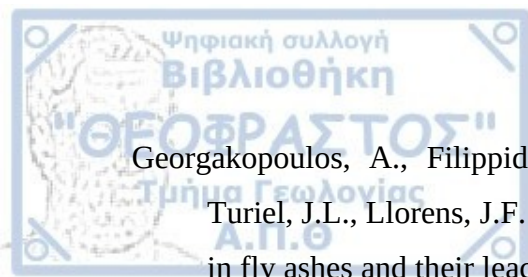
The addition of 30% H₂O₂ in 80 °C constant temperature with the simultaneous presence of considerable amounts of lime (CaO) and portlandite (Ca(OH)₂), create high alkalinity conditions (pH>11), favourable for the zeolitization, which occurs using materials from the initial stable crystalline mineral phases and also materials that resulted from the deconstruction of the organic polymers which were in the initial lignite and remained unburned and which contained both organic and inorganic materials. The deconstruction of those polymers resulted in additional inorganic amorphous phases rich in aluminum, silicon and iron which contributed to the zeolitization process and to the formation of the final product.

- Adamidou, K., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A., Christanis, K., Amanatidou, E., Tsikritzis, L. and Patrikaki, O., 2007. Chemical investigation of lignite samples and their ashing products from Kardias lignite field of Ptolemais, Northern Greece. *Fuel*, 86, 2502-2508.
- Aiello, R., Nastro, A., Crea, F. and Colella, C., 1982. Use of natural products for zeolite synthesis. V. Self-bonded zeolite pellets from rhyolitic pumice. *Zeolites*, 2(4), 290-294.
- Amrhein, C., Haghnia, G.H., Kim, T.S., Mosher, P.A., Gagajena, R.C., Amanios, T. and Torre de la, L., 1996. Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 30(3), 735-742.
- Anuwattana, R. and Khummongkol, P., 2009. Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 227-232.
- Asl Hosseini, S.M., Javadian, H., Khavarpour, M., Belviso, C., Taghavi, M. and Maghusi, M. 2019. Porous Adsorbents derived from coal fly ash as cost-effective and environmentally-friendly sources of aluminosilicate for sequestration of aqueous and gaseous pollutants: A review. *Journal of Cleaner Production*. 208, 1131-1147.
- Baccouche, A., Srasra, E. and Maaoui, M.E., 1998. Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite-smectite. *Applied Clay Science*, 13, 255-273.
- Baerlocher, Ch., McCusker, L., B. and Olson, D., H., 2007. Atlas of Zeolite Framework Types. 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam.
- Belardi, G., Massimila, S. and Piga, L., 1998. Crystallization of K-I and K-W zeolites from fly-ash. *Resources, Conservation and Recycling*, 24, 167-181.
- Bish, D.L. and Ming, D.W., 2001. Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America (MSA), Geochemical Society, Reviews in Mineralogy and geochemistry, vol. 45, MSA, Washington DC.
- Bosi, P., Creston, D. and Casini, L., 2002. Production performance of dairy cows after the dietary addition of clinoptilolite. *Italian J. Anim. Sci.*, 1, 187-195.
- Buema, G., Noli, F., Misaelides, P., Sutiman, D.M. and Cretescu Harja, M., 2014. Uranium removal from aqueous solutions by raw and modified thermal power plant ash. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 381-386.

- Chareonpanich, M., Jullaphan, O., and Tang, C., 2011. Bench-scale synthesis of zeolite A from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content. *Journal of Cleaner Production*, 19, 58-63.
- Charistos, D., Godelitsas, A., Tsipis, C., Sofoniou, M., Dwyer, J., Manos, G., Filippidis, A. and 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.
- Chen, J., Kong, H., Wu, D., Hu, Z., Wang, Z. and Wang, Y., 2006. Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 491-497.
- Colella, C. and Mumpton, F.A., 2000. Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli.
- Davis, J.M.G., 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. In: Guthrie and Mossman (eds) *Health Effects of Mineral Dusts*. Miner. Soc. Amer., Washington DC, Reviews in Mineralogy, 28, 471-487.
- Deligiannis, K., Lainas, Th., Arsenos, G., Papadopoulos, E., Fortomaris, P., Kufidis, D., Stamataris, C. and Zygoiannis, D., 2005. The effect of feeding clinoptilolite on food intake and performance of growing lambs infected or not with gastrointestinal nematodes. *Livestock Production Science*, 96, 195-203.
- Driscoll, K.E., 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. In: Guthrie and Mossman (eds) *Health Effects of Mineral Dusts*. Miner. Soc. Amer., Washington DC, Reviews in Mineralogy, 28, 489-511.
- Du, Y., Shi, S. and Dai, H., 2011. Water-bathing synthesis of high-surface-area zeolite P from diatomite. *Particuology*, 9, 174-178.
- Eye, J.D. and Basu, T.K., 1970. The use of fly ash in wastewater treatment and sludge conditioning. *J. Water Poll. Control Fed.*, 42, R125-145.
- Filippidis, A., 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 91-100.
- Filippidis, A., 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today*, V(X), 34-38.
- Filippidis, A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENZA) and specifications of zeolitic tuffs. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 1809-1819.

- Filippidis, A. and Georgakopoulos, A., 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *Fuel*, 71(4), 373-376.
- Filippidis, A. and 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., Georgakopoulos, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 1992. Mineralogical components from ashing at 600°C to 1000°C of the Ptolemais lignite, Greece. *Trends in Mineral.*, 1, 295-300.
- Filippidis, A., Georgakopoulos, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 1996a. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, 30, 303-314.
- Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., Misaelides, P., Yiakkoupis, P. and Broussoulis, J., 1996b. Trace element contents in composited samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. *International Journal of Coal Geology*, 29, 219-234.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. and Kassoli-Fournaraki, A., 1996c. 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 Sci.*, 11, 199-209.
- Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., Blondin, J. and Fernandez-Turiel, J.L., 1997. The sulphocalcic coal fly ashes of Ptolemais (Macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France). *European Seminar on Coal Fly Ash: A Secondary Raw Material, Marseilles, France, 18 April 1997, Proc.*, 149-158.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A. and Tzamos, E., 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), 723-735.
- Filippidis, A., Apostolidis, N., Paragios, I. and Filippidis, S., 2008. Zeolites clean up. *Industrial Minerals*, 487, 68-71.
- Filippidis, A., Papastergios, G., Apostolidis, N., Filippidis, S., Paragios, I. and Sikalidis, C., 2010. Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43(5), 2597-2605.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Kantiranis, N., Gamaletsos, P., Tzamos, E. and Filippidis, S., 2013. Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial

- area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47(2), 920-926.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Papastergios, G. and Philippidis, S., 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. *Journal of Basic and Applied Research International*, 7(1), 1-8.
- Filippidis, A., Papastergios, G., Kantiranis, N. and Philippidis, 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. and Tsirambides, A., 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 1820-1828.
- Filippidis, A., Tziritis, E., Kantiranis, N., Tzamos, E., Gamaletsos, P., Papastergios, G. and Philippidis, S., 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19702-19712.
- Filippidis, A., Mytilaki, C., Kantiranis, N. and Tsirambides, A., 2020. The mineralogical composition of Samos zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 56(1), 84-99.
- Floros, G.D., Kokkari, A.I., Kouloussis, N.A., Kantiranis, N.A., Damos, P., Philippidis, A.A. and 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.
- Gay, A.J., Littlejohn, R.F. and Van Duin, P.J., 1983. Formation of carbonaceous cenospheres during fluidized-bed combustion of bituminous coals. *Fuel*, 62, 1224-1226.
- Gay, A.J., Littlejohn, R.F. and Van Duin, P.J., 1984. Studies of carbonaceous cenospheres from fluidized-bed combustors. *The Science of the Total Environment*, 36, 239-246.
- Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A. and Philippidis, A., 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. *Trends in Mineralogy*, 1, 301-305.
- Georgakopoulos, A., Philippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 1994. Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel*, 73(11), 1802-1804.



- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Iordanidis, A., Fernandez-Turiel, J.L., Llorens, J.F. and Gimeno, D., 2002a. Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece. *Energy Sources*, 24(1), 83-91.
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Fernandez-Turiel, J.L., Llorens, J.F. and Mousty, F., 2002b. Leachability of major and trace elements of fly ash from Ptolemais power station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24(2), 103-113.
- Ghorbakar, H. and Schaef, O., 1999. Synthesis of gismondine type zeolites by the hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.*, 34, 517-525.
- Giannatou, S., Vasilatos, C., Mitsis, I. and Koukoulas, N. 2018. Utilization of natural and synthetic zeolitic materials as soil amendments in abandoned mine sites. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 53(1), 78-98.
- Godelitsas, A., Misaelides, P., Charistos, D., Filippidis, A. and Anousis, I., 1996a. Interaction of HEU-type zeolite crystals with Thorium aqueous solutions. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 56, 143-156.
- Godelitsas, A., Misaelides, P., Filippidis, A., Charistos, D. and Anousis, I., 1996b. Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 208(2), 393-402.
- Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tshipis, C., Filippidis, A., Hatzidimitriou, A. and 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., Tshipis, A., Tshipis, C., Filippidis, A., Triantafyllidis, C., Manos, G. and Siapkias, 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., Tshipis, C., Misaelides, P., Filippidis, A. and Schindler, M., 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69-77.
- Gottardi, G. and Galli, D., 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Gupta, G.S., Prasad, G., Panday, K.K. and Singh, V.N., 1988. Removal of chrome dye from aqueous solution by fly ash. *Water, Air and Soil Poll.*, 37, 13-24.

Harben, P.W., 1992. The Industrial Minerals HandyBook. Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, London.

Harja, M., Ciobanu, G., Favier, L., Bulgariu, L. and Rusu, L., 2016. Adsorption of crystal violet dye onto modified ash. *Buletinul Institutului Politehnic din Iași. Publicat de Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi" din Iași. Volumul 62 (66), Numărul 1, 2016. Secția Chimie și Inginerie Chimica*. 27-37.

Harja, M., Kotova, O., Ciobanu. G. and Litu, L., 2017a. New adsorbent materials on the base of ash and lime for lead removal. International Symposium "The Environment and the Industry". Simi 2017, Proc. 69-76.

Harja, M., Kotova, O., Samuil, C., Ciocinta, R. and Ciobanu. G., 2017b. Adsorption of direct green 6 dye onto modified ash. *Lucrări Științifice, seria Agronomie*, 60(2), 15-20.

Hatzigiannakis, E., Kantiranis, N., Tziritis, E., Filippidis, A., Arampatzis, G. and 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. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 2145-2154.

Höller, H. and Wirsching, U., 1985. Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Miner.*, 63(1), 21-43.

Hollman, G.G., Steenbruggen, G. and Jannsen-Jurkovičová, M., 1999. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel*, 78, 1225-1230.

Hui, K.S. and Chao, C.Y.H., 2006. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. *Journal of Hazardous Materials*, B 137, 401–409.

Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N. and Hojo, J., 2005. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel*, 84, 1482–1486.

Itskos, G., Moutsatsou, A., Rohatgi, P.K., Koukouzas, N., Vasilatos, C. and Katsika, E., 2011. Compaction of high-Ca fly ash-Al and Al-alloy-composites: Evaluation of their microstructure and tribological performance. *Coal Combustion and Gasification Products*, 3, 75-82.

Itskos, G., Rohatgi, P.K., Moutsatsou, A., DeFouw, J.D., Koukouzas, N., Vasilatos, C. and Schultz, B.F., 2012. *J. Mater. Sci.*, 47, 4042-4052.

Itskos, G., Koutsianos, A., Koukouzas, N. And Vasilatos, C., 2015. Zeolite development from fly ash and utilization in lignite mine-water treatment. *International Journal of Mineral Processing*, 139, 43-50.

Izquierdo, M., Koukouzas, N., Toulou, S., Panopoulos, K.D., Querol, X. and Itskos, G., 2011. Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece. *Applied Geochemistry*, 26, 1599-1606.

JCPDS-ICDD, 2003. PCPDFWIN. CD-ROM, Ver. 2.4, June 2003.

Jha, B. and Singh, D.N., 2011. A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. *Journal of Materials Education*, 33(1-2), 65-132.

Juan, R., Hernández, S., Andrés, J.M. and Ruiz, C., 2009. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a Sewage Treatment Plant by zeolitic materials from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 781–786.

Kalaitzis, A., Stoulos, S., Melfos, V., Kantiranis, N. and Filippidis, A. 2019. Application of zeolitic rocks in the environment: assessment of radiation due to natural radioactivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319, 975-985.

Kan, G., Wu, Z., Xu, R., Wei, Q., Peng, S., Xiong, G., Sheng, S. and Huang, J. (1991). State of iron and catalytic properties of alkali-metal-exchanged ferrisilicate zeolite molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 69, 241-249.

Kang, S.J., Egashira, K. and Yoshida, A., 1998. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 13, 117-135.

Kantiranis, N., Tsirambides, A., Filippidis, A. and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials & Structures*, 32, 546-551.

Kantiranis, N., Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Drakoulis, A., 2004. Mineralogy and organic matter content of bottom ash samples from Agios Dimitrios power plant, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(1), 320-326.

Kantiranis, N., Filippidis, A. and Georgakopoulos, A., 2005. Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. *Journal of Environmental Management*, 76, 119-123.

Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtar, Th., Paraskevopoulos, K.M., Zorba, T., Squires, C. and Charistos, D., 2006. EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H₂O₂ solutions. *Fuel*, 85, 360–366.

Kantiranis, N., Sikolidis, C., Papastergios, G., Squires, C. and Filippidis, A., 2010. Continuous extra-framework Na⁺ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH₄⁺. *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki*, 100, 81-87.

- Kantiranis, N., Sikalidis, K., Godelitsas, A., Squires, C., Papastergios, G. and Filippidis, A., 2011. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *Journal of Environmental Management*, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki, A., Georgakopoulos, A. and Filippidis, A., 1992. Heating experiments of the Ptolemais lignite in the temperature range from 100°C to 500°C. *N. Jb. Miner. Mh.*, 11, 487-493.
- Kassoli-Fournaraki, A., Stamatakis, M., Hall, A., Filippidis, A., Michailidis, K., Tsirambides, A. and Koutles, Th., 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* (C. Colella & F.A. Mumpton, eds), De Frede Editore, Napoli, 193-202.
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Kalaitzidou, K., Kaprara, M., Mitrakas, M., Frei, R., Vargemezis, G., Tsourlos, P., Zouboulis, A. and Filippidis, A., 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol basin, Northern Greece. *Science of the Total Environment*, 593/594, 552-566.
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Kalaitzidou, K., Kaprara, E., Mitrakas, M., Frei, R., Vargemezis, G., Vogiatzis, D., Zouboulis, A. and Filippidis, A., 2018. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece). *Environmental Pollution*, 235, 632-641.
- Kim, J.K. and Lee, H.D., 2009. Effects of step change of heating source on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 736-742.
- Kolovos, N., Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Kavouridis, C., 2002a. Environmental effects of lignite and intermediate steriles coexcavation in the Southern lignite field mine of Ptolemais, Northern Greece. *Energy Sources*, 24(6), 561-573.
- Kolovos, N., Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Kavouridis, C., 2002b. The effects on the mined lignite quality characteristics by the intercalated thin layers of carbonates in Ptolemais mines, Northern Greece. *Energy Sources*, 24(8), 761-772.
- Kolovos, N., Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Kavouridis, C., 2002c. Utilization of lignite reserves and simultaneous improvement of dust emissions and operation efficiency of a power plant by controlling the calcium (total and free) content of the fed lignite. Application on the Agios Dimitrios power plant, Ptolemais, Greece. *Energy and Fuels*, 16(6), 1516-1522.

- Koukouzas, N., Zeng, R., Perdikatsis, V., Xu, W. and Kakaras E.K., 2006. Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash. *Fuel*, 85, 2301-2309.
- Koukouzas, N., Hämäläinen, J., Papanikolaou D., Tourunen, A. and Jäntti, T., 2007. Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidized bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. *Fuel*, 86, 2186-2193.
- Koukouzas, N., Ward, C.R., Papanikolaou, D., Li, Z. and Ketikidis, C., 2009. Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidized bed combustion technology. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 100-107.
- Koukouzas, N., Kalaitzidis, S.P. and Ward, C.R., 2010a. Organic petrographical, mineralogical and geochemical features of the Achlada and Mavropigi lignite deposits. NW Macedonia, Greece. *International Journal of Coal Geology*, 83, 387-395.
- Koukouzas, N., Vasilatos, C., Itskos, G., Mitsis, I. and Moutsatsou, A., 2010b. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 581-588.
- Koukouzas, N., Ketikidis, C. and Itskos, G., 2011. Heavy metal characterization of CFB-derived coal fly ash. *Fuel Processing Technology*, 92, 441-446.
- Lin, C.F. and Shi, H.C., 1995. Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials. *Environ. Sci. Technol.*, 29(4), 1109-1117.
- Lin, C.F., Lo, S.S., Lin, H.Y. and Lee, Y., 1998. Stabilization of Cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 60, 217-226.
- Long, V.P.J., 1977. Electron probe microanalysis. In: Zussman J. (Ed) *Physical Methods in determinative mineralogy*. Academic Press, New York, 273-341.
- Marin, E., Lekka, M., Andreatta, F., Fedrizzi, L., Itskos, G., Moutsatsou, A., Koukouzas, N. and Kouloumbi, N., 2012. Electrochemical study of aluminum-fly ash composites obtained by powder metallurgy. *Materials Characterization*, 69, 16-30.
- Megalovasilis, P., Papastergios, G. and Filippidis, A., 2013. Behavior study of trace elements in pulverized lignite, bottom ash and fly ash of Amyntaio power station, Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 6071-6076.
- Megalovasilis, P., Papastergios, G. and Filippidis, A., 2016. Mineralogy, geochemistry and leachability of ashes produced after lignite combustion in Amyntaio Power Station, northern Greece. *Energy Sources*, 38 (10), 1385-1392.

- Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N. and Srasra, E., 2011. Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied Clay Science*, 52, 209–218.
- Meier, W.M. and Olson, D.H., 1992. Atlas of zeolite structure types. Butterworth-Heinemann, London.
- Misaelides, P., 2011. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1-3), 15-18.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Haristos, D., Noli, F., Filippidis, A. and Sikalidis, C. 1993. Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica-Series Clays*, 44(2), 115-119.
- Misaelides, P., Godelitsas, A. and 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. and Anousis, I., 1995b. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *Sci. Total Environ.*, 173/174, 237-246.
- Misaelides, P., Zamboulis, D., Sarridis, P., Warchol, J. and Godelitsas, A., 2008. Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-quanidine-modified natural zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 108, 162-167.
- Misaelides, P., Fellhauer, D., Gaona X., Altmaier M. and Geckeis, H., 2017. Thorium(IV) and neptunium(V) uptake from carbonate containing aqueous solutions by HDTMA-modified natural zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311(3), 1665-1671.
- Misaelides, P., Sarri, S., Kantiranis, N., Noli, F., Filippidis, A., de Blochouse, B., Maes, A. and Breynaert E., 2018. Investigation of chabazitic materials as Cs-137 sorbents from cementitious aqueous solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 266, 183-188.
- Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, J., Ramirez, J. and Fernandez, J., 1990. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel*, 69, 263-266.
- Moreno, N., Querol, X., Andres, J.M., Stanton, K.T., Towler, M., Nugteren, H., Janssen-Jurkovicova, M. and Jones, R., 2005. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 84, 1351-1363.

- Moriyama, R., Takeda, S., Onozaki, M., Katayama, Y., Shiota, K., Fukuda, T., Sugihara, H. and Tani, Y., 2005. Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution. *Fuel*, 84, 1455–1461.
- Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kantiranis, N., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A. and Tsirambidis, A., 2003. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61 (1-3), 57-67.
- Mumpton F.A. 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America, vol. 4, Virginia Blacksburg.
- Murayama, N., Yamamoto, H. and Shibata, J., 2002. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process.*, 64, 1–17.
- Murayama, N., Takahashi, T., Shuku, K., Lee, H. and Shibata, J., 2008. Effect of reaction temperature on hydrothermal syntheses of potassium type zeolites from coal fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, 87, 129-133.
- Mytilglaki C., Kantiranis N., Misaelides P., Noli F., Filippidis A. (2020). Comparative study of the Cesium uptake ability between HEU-type (clinoptilolite-heulandite) zeolitic tuff and pure heulandite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 56(1), 56-69.
- Nagy, J.B., Bodart, P., Hannus, I. and Kirisci, I., 1998. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. DecaGen Ltd., Szeged, Hungary.
- Nascimento, M., Soares, P.S.M. and De Souza, V.P., 2009. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel* 88, 1714–1719.
- Nikolaidou, P., Triantafyllou, A., Kantiranis, N. and Filippidis, A. 2016. Mineralogical composition of suspended particles PM10 in the Ptolemais-Kozani area, Macedonia, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(2), 1046-1051.
- Noli, F. and Tsamos, P. 2016. Concentration of heavy metals and trace elements in soils, waters and vegetables and assessment of health risk in the vicinity of a lignite-fired power plant. *Science of the Total Environment*. 563-564, 377-385.
- Noli, F., Buema, G., Misaelides, P. and Harja, M., 2015. New materials synthesized from ash under moderate conditions for removal of toxic and radioactive metals. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 2303-2311.
- Noli, F., Buema, G., Misaelides, P. and Harja, M., 2016a. Retention of cesium from aqueous solutions using synthetic zeolites produced from power plant ash. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 309, 589-596.

- Noli, F., Kapnisti, M., Buema, G. and Harja, M., 2016b. Retention of barium and europium from aqueous solutions on ash – based sorbents by application of radiochemical techniques. *Applied Radiation and Isotopes*, 116, 102-109.
- Ottana, R., Saija, L.M., Burriesci, N. and Giordano, N., 1982. Hydrothermal synthesis of zeolites from pumice in alkaline and saline enviroment. *Zeolites*, 2, 295-298.
- Panday, K.K., Prasad, G. and Singh, V.N., 1985. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res.*, 19, 869-873.
- Papaioannou, D., Katsoulos, P.D., Panousis, N. and Karatzias, H., 2005. The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 161-170.
- 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.
- Petrotou, A., Skordas, K., Papastergios, G. and Filippidis, A., 2010. Concentrations and bioavailability of potentially toxic elements in soils of an industrialised area of Northwestern Greece. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(12), 2769-2776.
- Petrotou, A., Skordas, K., Papastergios, G., Filippidis, A., 2012. Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece. *Environmental Earth Sciences*, 65(3), 823-833.
- Pond, W.G. and Mumpton, F.A., 1984. Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Intern. Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York.
- Qiu, W. and Zheng, Y., 2009. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 145 (2009) 483–488.
- Querol, X., Alastuey, A., Fernández-Turiel, J.L. and López-Soler, A., 1995a. Synthesis of Zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, 74(8), 1226-1231.
- Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A. and Plana, F., 1997a. A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2527-2533.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C. and Simón, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by

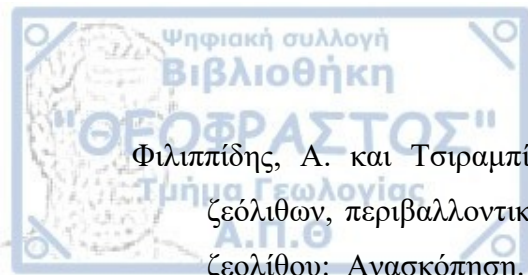
- the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, 62, 171–180.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Fernández-Turiel, J.L. and López-Soler, A., 1995b. Synthesis of industrial minerals from fly ash. In: *Coal Science (Pajares & Tascon, Eds) Elsevier, Coal Science and Technology*, 24, 1979-1982.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A. and López-Soler, A., 1997b. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, 76(8), 793-799.
- Rios, C.A.R., Williams, C.D. and Roberts, C.L., 2009. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. *Fuel*, 88, 1403-1416.
- Ross, M., Nolan, R.P., Langer, A.M. and Cooper, W.C., 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: Guthrie and Mossman (eds) *Health Effects of Mineral Dusts*. Miner. Soc. Amer., Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 361-407.
- Sakorafa, V., Michailidis, K. and Burragato, F., 1996. Mineralogy, geochemistry and physical properties of the fly ash from Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece. *Fuel*, 75(4), 419-423.
- Sand, L.B. and Mumpton, F.A., 1978. Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use. Pergamon Press, New York.
- Shih, W.H. and Chang, H.L., 1996. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. *Materials Letters*, 28, 263-268.
- Shigemoto, N., Hayashi, H. and Miyaura, K., 1993. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Materials Sci.*, 29, 4781-4786.
- Shushkov, D.A., Shutkomova, I.I., Rachkova, N.G. and Harja, M., 2018. Porosity and Sorption Properties of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash. *Arctic vector of geological research, Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 3, 32-37.
- Singer, A. and Bergkaut, V., 1995. Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 29(7), 1748-1753.
- Steenbruggen, G. and Hollman, G.G., 1998. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *J. Geochem. Explor.*, 62, 305-309.
- Tanaka, H., Fujii, A., Fujimoto, S., and Tanaka, Y., 2008. Microwave-Assisted Two-Step Process for the Synthesis of a Single-Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash. *Advanced Powder Technology*, 19, 83–94.

- Tanaka, H. and Fujii, A., 2009. Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Advanced Powder Technology*, 20, 473–479.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Sahu, K.C. and Powell, M., 1989. Observations on the nature of fly ash particles. *Fuel*, 68, 727-734.
- Terzano, R., Spagnuolo, M., Medici, L., Tateo, F. and Ruggiero, P., 2005. Zeolite synthesis from pre-treated coal fly ash in presence of soil as a tool for soil remediation. *Applied Clay Science*, 29, 99–110.
- Tserveni-Gousi, A.S., Yannakopoulos, A.L., Katsaounis, N.K., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 1997. Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. *Archiv fur Geflugelkunde*, 61(6), 291-296.
- Tsirambides, A. and Filippidis, A., 2012. Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533, 44-47.
- Tsitsishvili, G.N., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D., 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood, New York.
- 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.
- Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito, K., Nishiyama, T., Downs, R.T. and Rakovan, J.F., 2006. Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, B 132, 244–252.
- Wang, C.F., Li, J.S., Wang, L.J. and Sun, X.Y., 2008. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 58–64.
- Wang, C. F., Li, J. S., Sun, X., Wang L.J. and Sun, X.Y., 2009. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 127–136.
- Wang, H.P., Lin, K.S., Huang, Y.J., Li, M.C. and Tsaur, L.K., 1998. Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 58, 147–152.
- Warchol, J., Matlok, M., Misaelides, P., Noli, F., Zamboulis, D. and Godelitsas, A., 2012. Interaction of UVIaq with CHA-type zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 63-69.

- Wu, D., Sui, Y., He, S., Wang, X., Li, C. and Kong, H., 2008. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 415–423.
- Yang, G.C.C. and Yang, T.T., 1998. Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 62, 75-89.
- Yannakopoulos, A., Tserveni-Gousi, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Michailidis, K., Filippidis, A. and Lutat, U., 2000. Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. In: Collella and Mumpton (eds) *Natural Zeolites for the Third Millennium*. De Frede Editore, Napoli, 471-481.
- Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q. and Mingwen, W., 2008. Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel*, 87, 1880–1886.
- Zhang, B., Wu, D., Wang, C., He S., Zhang, Z. and Kong, H., 2007. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 540–545.
- Zhang, M., Zhang, H., Xu, D., Han, L., Niu, D., Tian, B., Zhang, J., Zhang, L. and Wu, W., 2011a. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *Desalination*, 271, 111–121.
- Zhang, M., Zhang, H., Xu, D., Han, L., Niu, D., Zhang, L., Wu, W. and Tian, B., 2011b. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes. *Desalination*, 277, 46–53.
- Zouboulis, A.I and Goultonas, A., 1995. Use of Fly ash as conditioning agent for improving biological sludge dewaterability by filter press. *Fres. Envir. Bull.*, 4: 387-392.
- Zouboulis, A.I. and Mavros, P., 1992. Use of fly ash for the removal of nickel ions from wastewaters. *Fres. Envir. Bull.*, 1(6), 457-462.
- Zouboulis, A.I., Papadoyannis, I.N. and Matis, K.A., 1989. Possibility of germanium recovery from fly ash. *Chim. Chronika N.S.*, 18, 85-97.
- Zouboulis, A.I and Tzimou-Tsitouridou, R., 1990. Fly ash utilization in environmental engineering: The case of Geece. In: *Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes* (A.K.M. Rainbow, Editor), A.A. Balkema Publ. Rotterdam, Netherlands, pp. 493-499.
- Zussman, J., 1977. Physical Methods in determinative mineralogy. Academic Press, New York.

- Βουτά, Ν.Σ., 2018. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (Κλινοπτιλόλιθος-Ευλανδίτης). *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 102 σελ.*
- Δ.Ε.Η., 1988. Η εκμετάλλευση του λιγνίτη στη λιγνιτοφόρο λεκάνη Πτολεμαΐδας. *Εσωτ. Έκθεση, Λιγνιτικό κέντρο Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Πτολεμαΐδα, 19 σελ.*
- Δ.Ε.Η., 1997. Στοιχεία για τη διαχείριση της τέφρας και της ιλύος των λιγνιτικών Α.Η.Σ. της Δ.Ε.Η.. *Εσωτ. έκθεση, Δ.Ε.Η., Αθήνα, 63 σελ.*
- Δ.Ε.Η., 1998. Η ποιότητα του λιγνίτη των ορυχείων του ΛΚΠ-Α. *Εσωτ. Έκθεση, Ομάδα ποιοτικού ελέγχου ορυχείου κυρίου πεδίου, ΛΚΠ-Α, Πτολεμαΐδα, 30 σελ.*
- Δ.Ε.Η., 2018. Απολογισμός Εταιρικής Κοινωνικής Ευθύνης και Βιώσιμης Ανάπτυξης '18. *Αρχείο στο Site της Δ.Ε.Η. (<https://dei.gr/el/i-dei/etairiki-koinwniki-euthuni/entupagias-etairiki-koinwniki-euthuni/apologismos-etairikis-kinonikis-efthinis-2018>), 194 σελ.*
- 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.
- Ίτσκος, Σ., 2000. Ιπτάμενη τέφρα, οι δύο όψεις, βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν. *Πτολεμαΐδα, Τυπογρ. Γ. Τσαβδαρίδη, σελ. 169.*
- Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Α., Φιλιππίδης, Α. και Δρακούλης, Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. 10^ο Διεθνές Συνέδριο Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 36, 1, 446-453.
- Κατσάρα Δ. Α., 2019. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων απο μίγματα ιπτάμενης τέφρας – μαργαϊκού ασβεστόλιθου – ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος – ευλανδίτης). *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 51 σελ.*
- Μισαηλίδης, Π., Γκοντελίτσας, Α. και Φιλιππίδης, Α., 1994. Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Θεσσαλονίκη, 6-10 Δεκ. 1994, *Πρακτ., Τόμ. Α*, 218-221.
- Μουχτάρης, Θ., 1999. Μετατροπή της ιπτάμενης τέφρας του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου σε Ζεόλιθο με την επίδραση διαλυμάτων NaOH. *Διατριβή Ειδίκευσης, Α.Π.Θ., 47 σελ.*

- Μουχτάρης, Θ., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α. και Χαριστός, Δ., 1999. Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Αμυνταίου - Φιλώτα με επίδραση NaOH 0,5 M. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXIII, 69-74.
- Μουχτάρης, Θ., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α. και Χαριστός, Δ., 2000. Σύνθεση Ζεολίθου από Ιπτάμενη Τέφρα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου με Επίδραση Διαλυμάτων NaOH. 1^ο Συνέδρ. Επιτρ. Οικον. Γεωλ., Ορυκτολ. & Γεωχ., *Ελλην. Γεωλ. Εταιρ. (Kozani, 12-13/2), Πρακτ.*, 308-318.
- Τριανταφύλλου, Α., Φιλιππίδης, Α., Πάτρα Α., Παυλίδης, Α. και Καντηράνης, Ν., 2000. Συγκεντρώσεις, ορυκτολογία και μορφολογία αιωρούμενων σωματιδίων PM10 στην πόλη της Κοζάνης. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της ΕΓΕ, *Κοζάνη, Πρακτ.*, 452-462.
- Φιλιππίδης, Α., 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. *Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ.*, 89-107.
- Φιλιππίδης, Α., 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU. *Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α. 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. *Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης, Α., 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO₃⁻) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεολίθου (ΕΛΦΥΖΕ). *Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 105, 81-87.
- Φιλιππίδης, Α., 2019. Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωχημεία. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, 153 σελ.
- Φιλιππίδης, Α. and Καντηράνης, Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. *Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 105, 89-95.
- Φιλιππίδης, Α. και Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολίθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας Αμυνταίου. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της ΕΓΕ, *Κοζάνη, Πρακτ.*, 506-515.
- Φιλιππίδης, Α. και Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολίθων. 12^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, *Θεσσαλονίκη, Πρακτ.*, 75-82.



Φιλίππιδης, Α. και Τσιραμπίδης, Α., 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεόλιθων, περιβαλλοντικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. *Επιστημονική Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 101, 125-133.

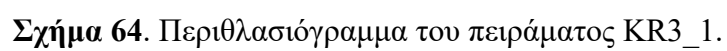
Φιλίππιδης, Α. και Τσιραμπίδης, Α., 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά – Αποθέματα και αξία – Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. *Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ, Δράμα, 12 σελ.*

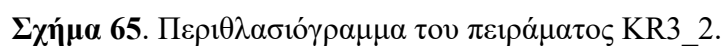


**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ
ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ
ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ.**

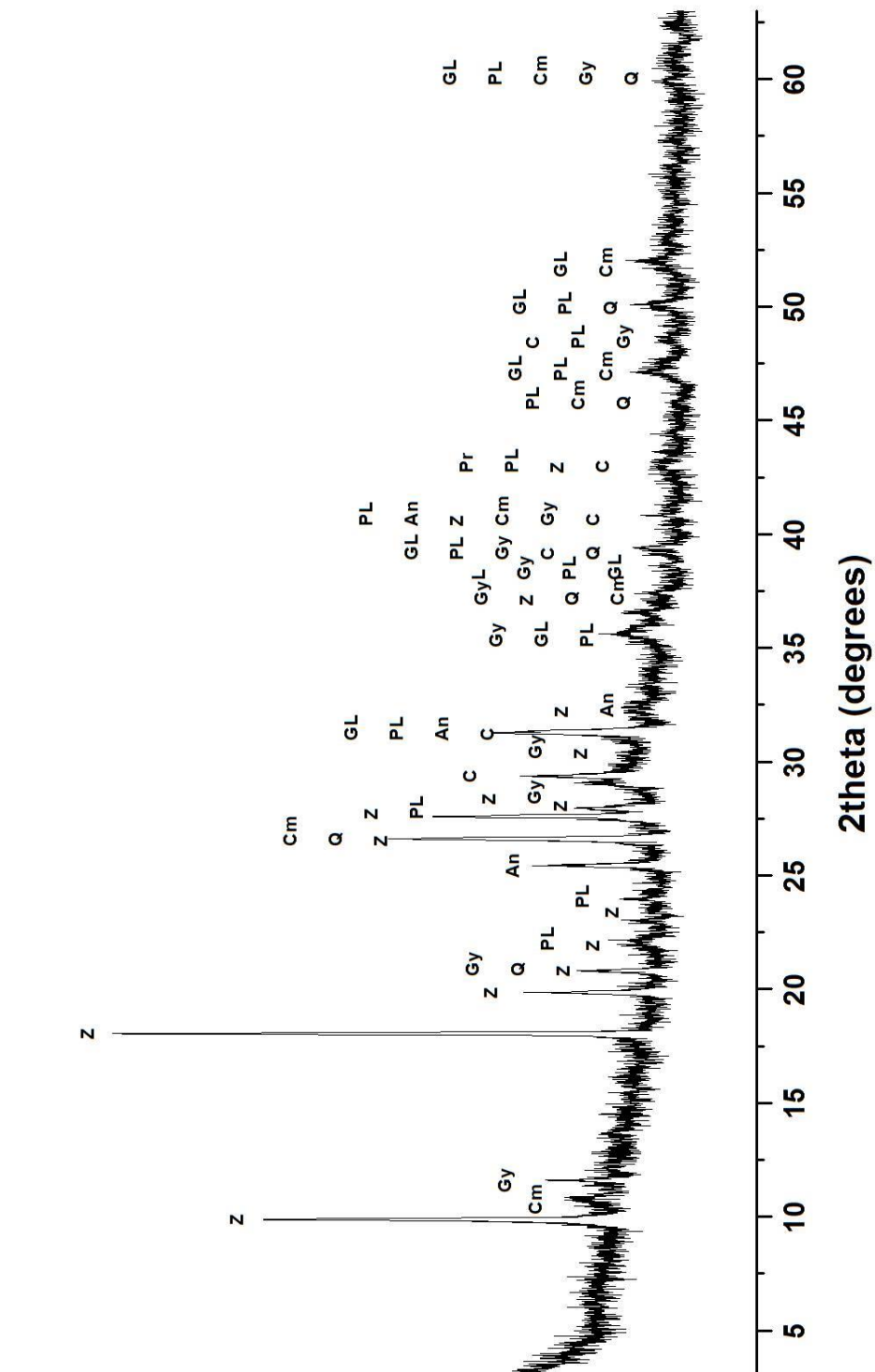


Σχήμα 63. Περιθλασιόγραμμα της Αρχικής Ιπτάμενης Τέφρας KR3.



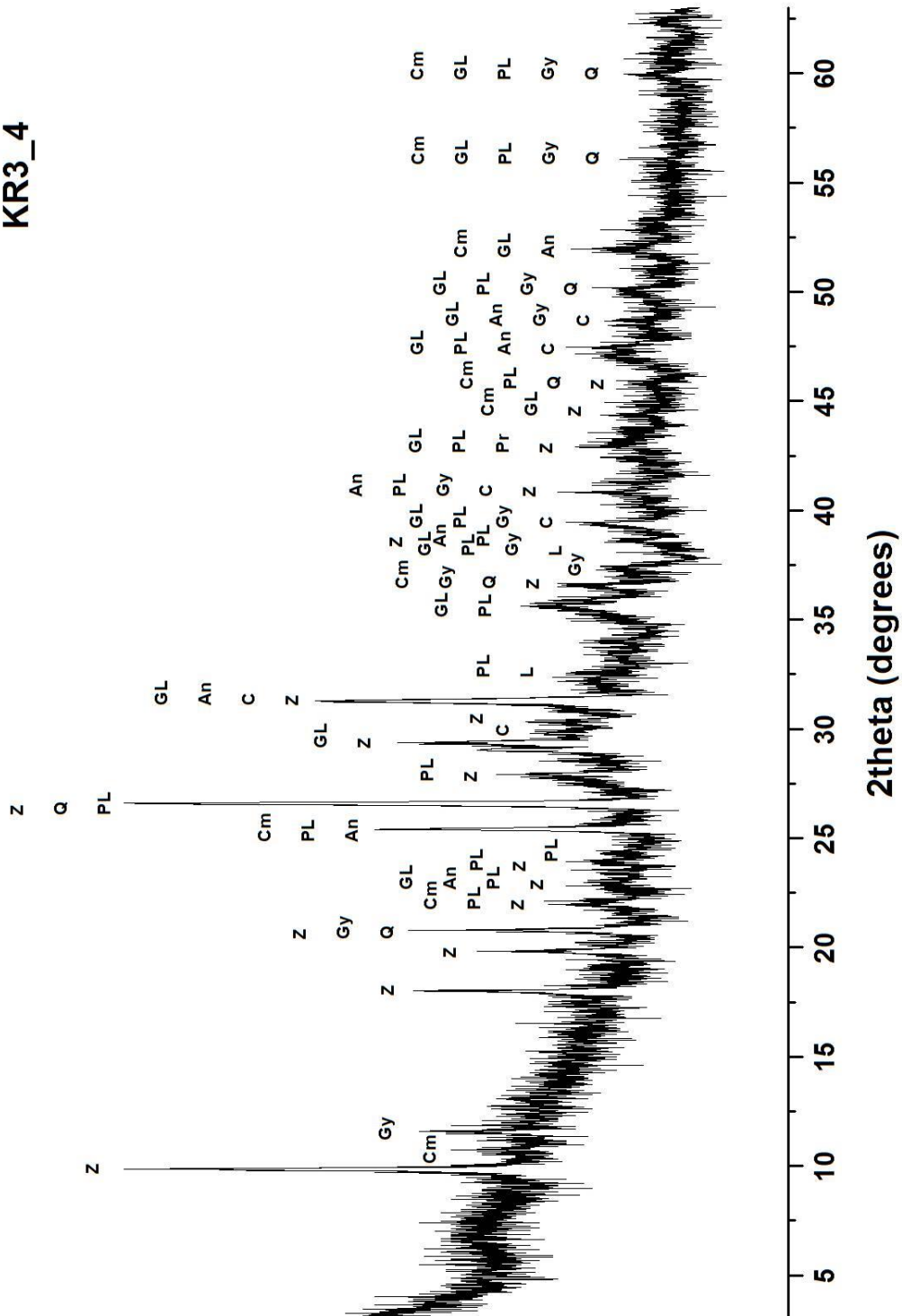


KR3_3



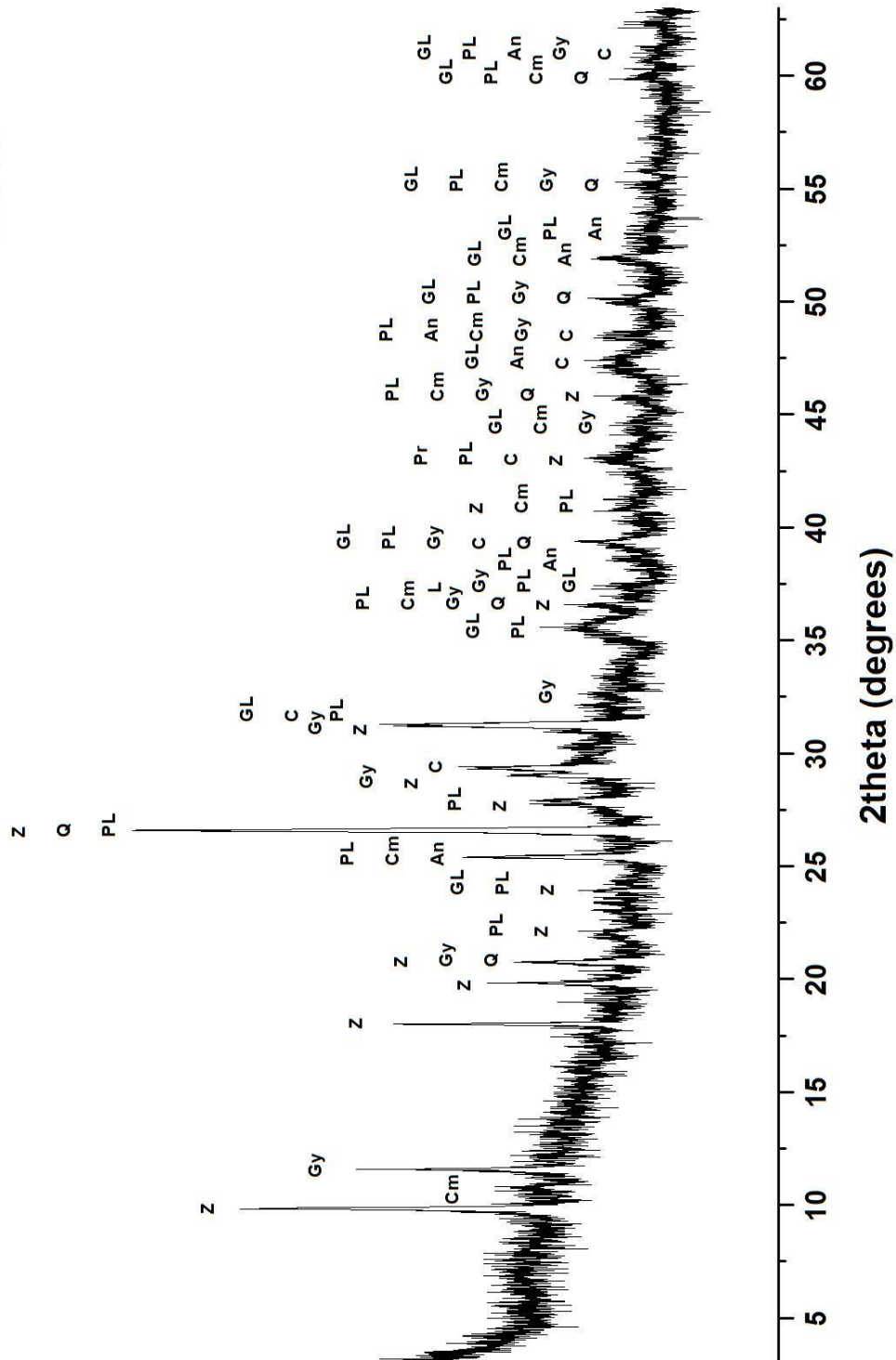
Σχήμα 66. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος KR3_3.

KR3_4



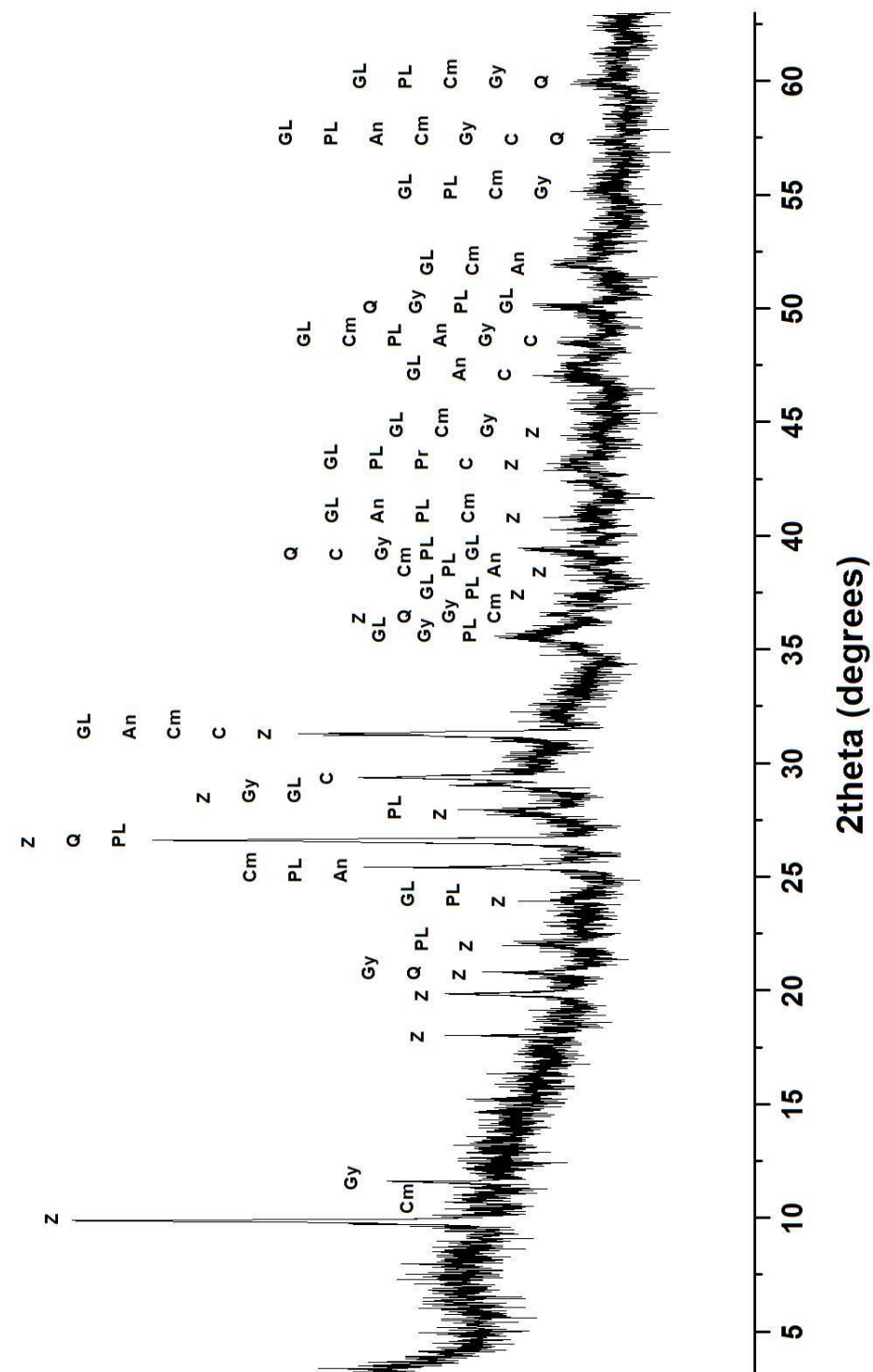
Σχήμα 67. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος KR3_4.

KR3_5



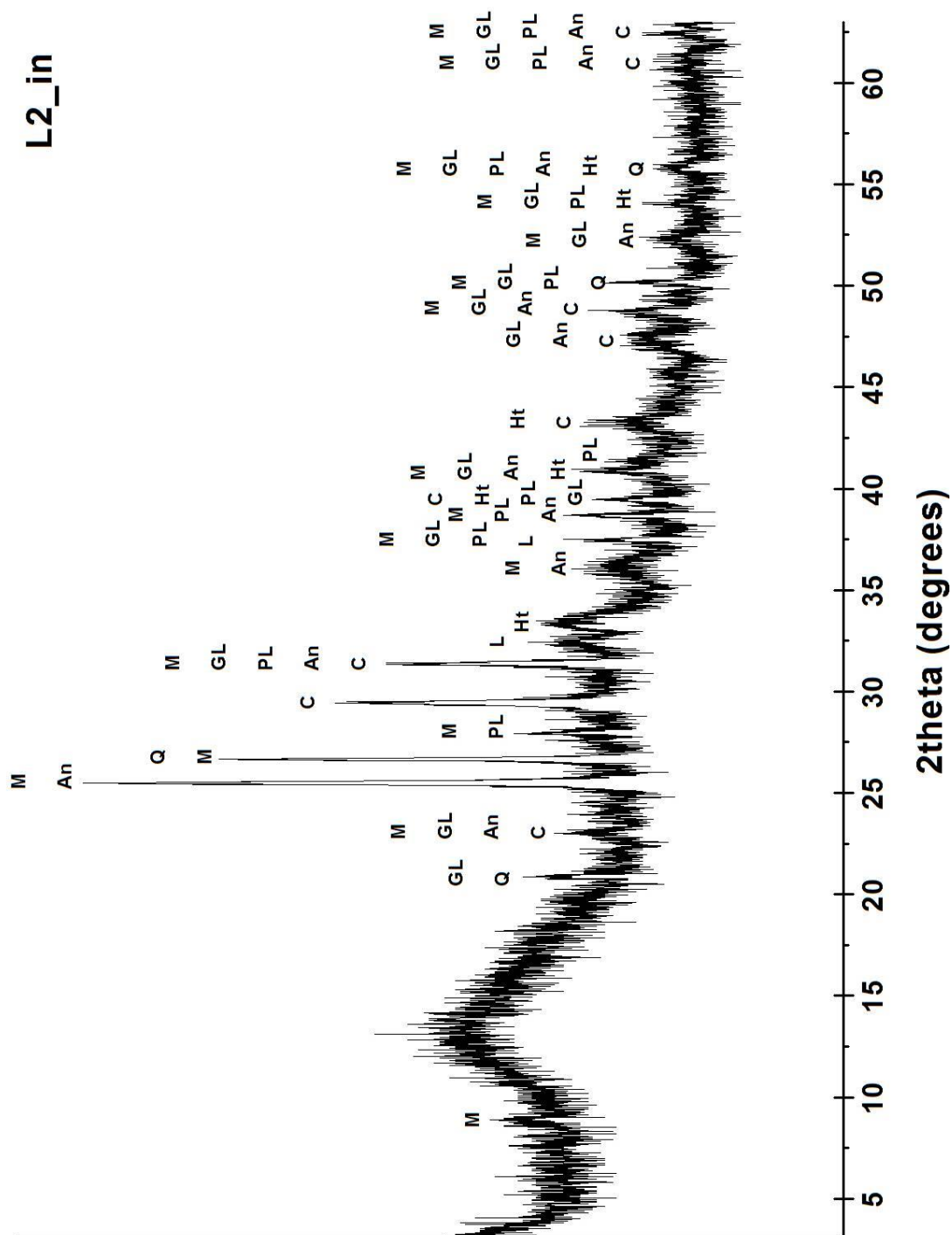
Σχήμα 68. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος KR3_5.

KR3_6



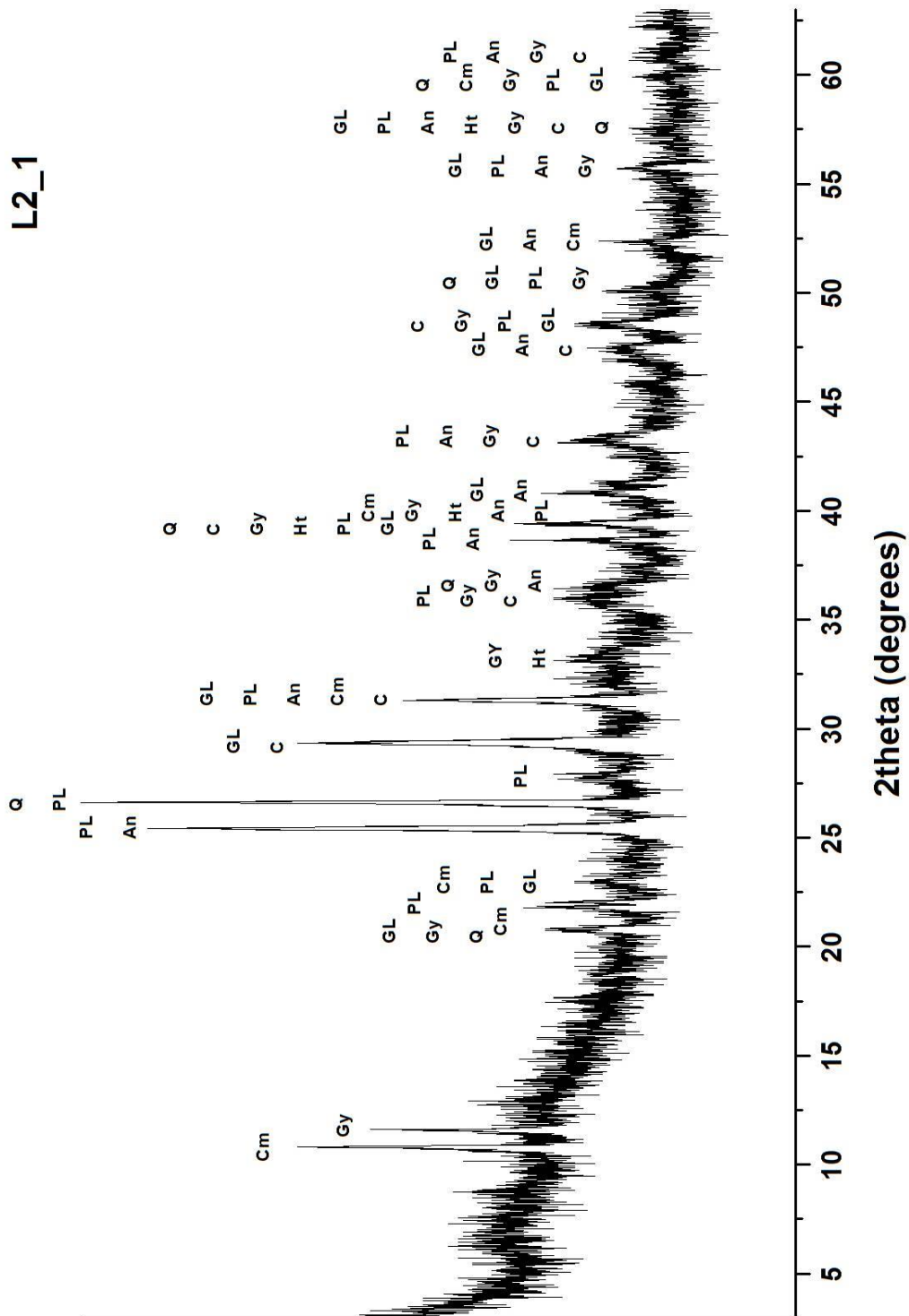
Σχήμα 69. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος KR3_6.

Περιθλασιογράμματα της αρχικής υπτάμενης τέφρας L2 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.

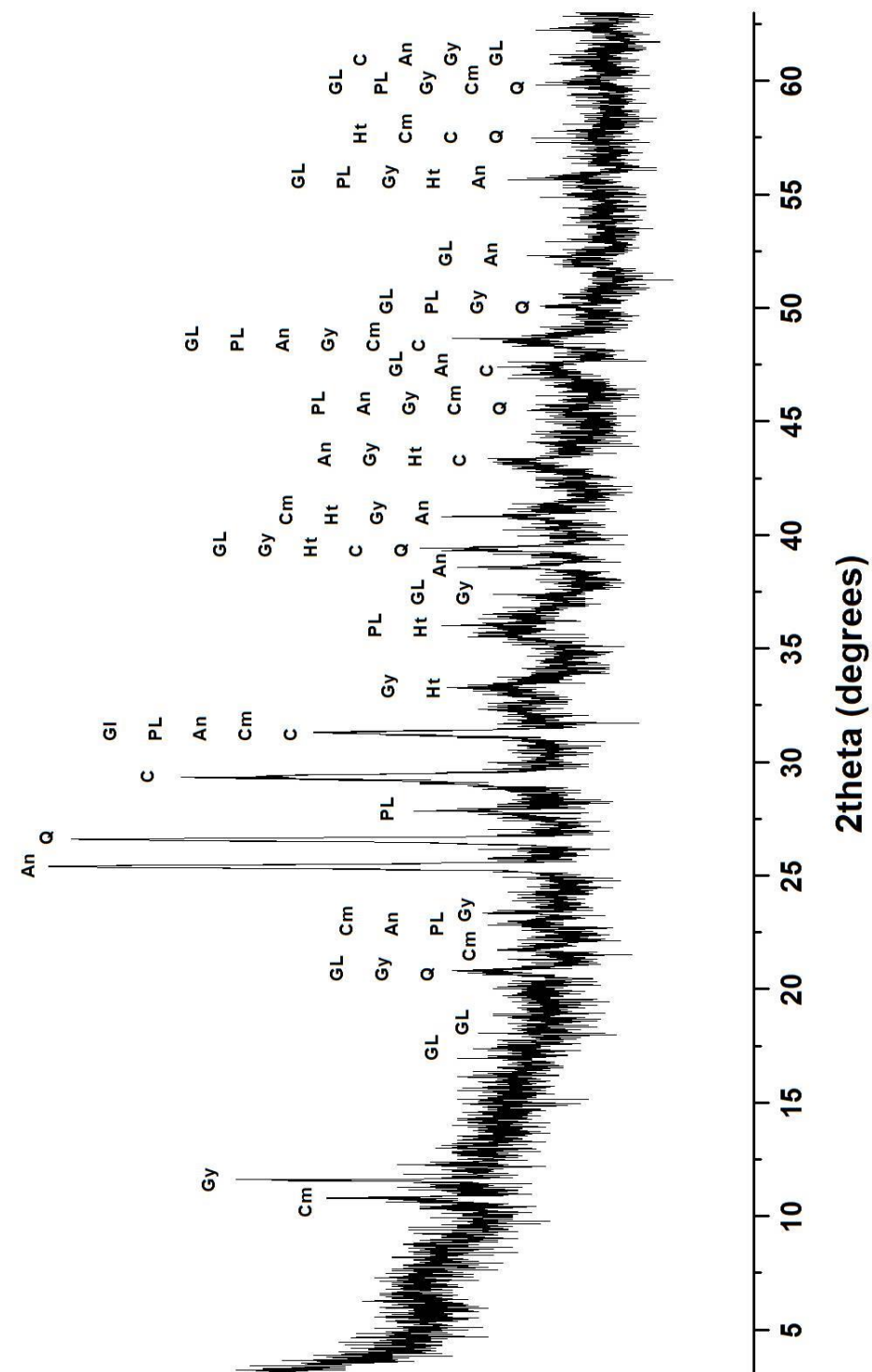


Σχήμα 70. Περιθλασιόγραμμα της αρχικής υπτάμενης τέφρας L2.

L2_1

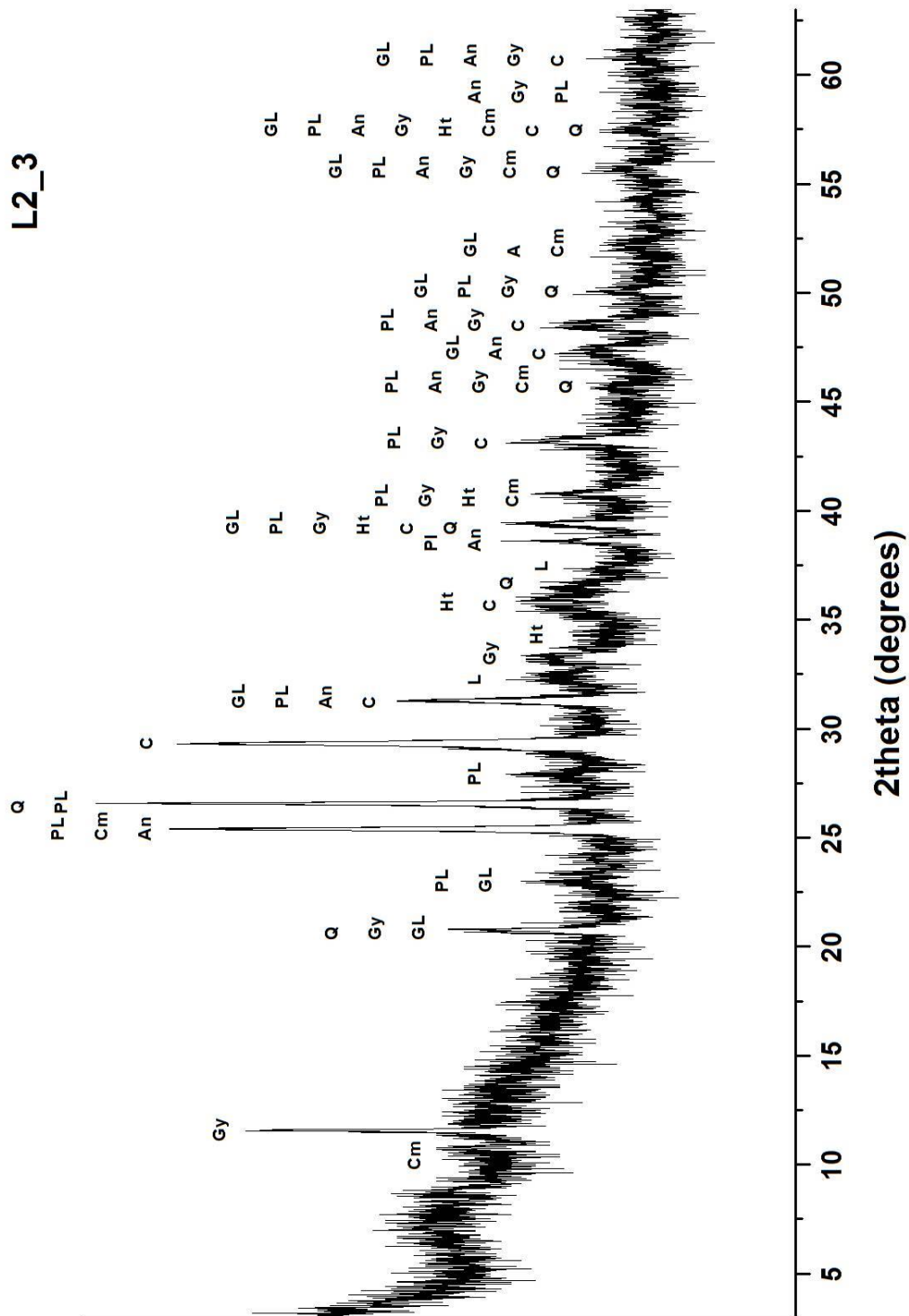


Σχήμα 71. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος L2_1.



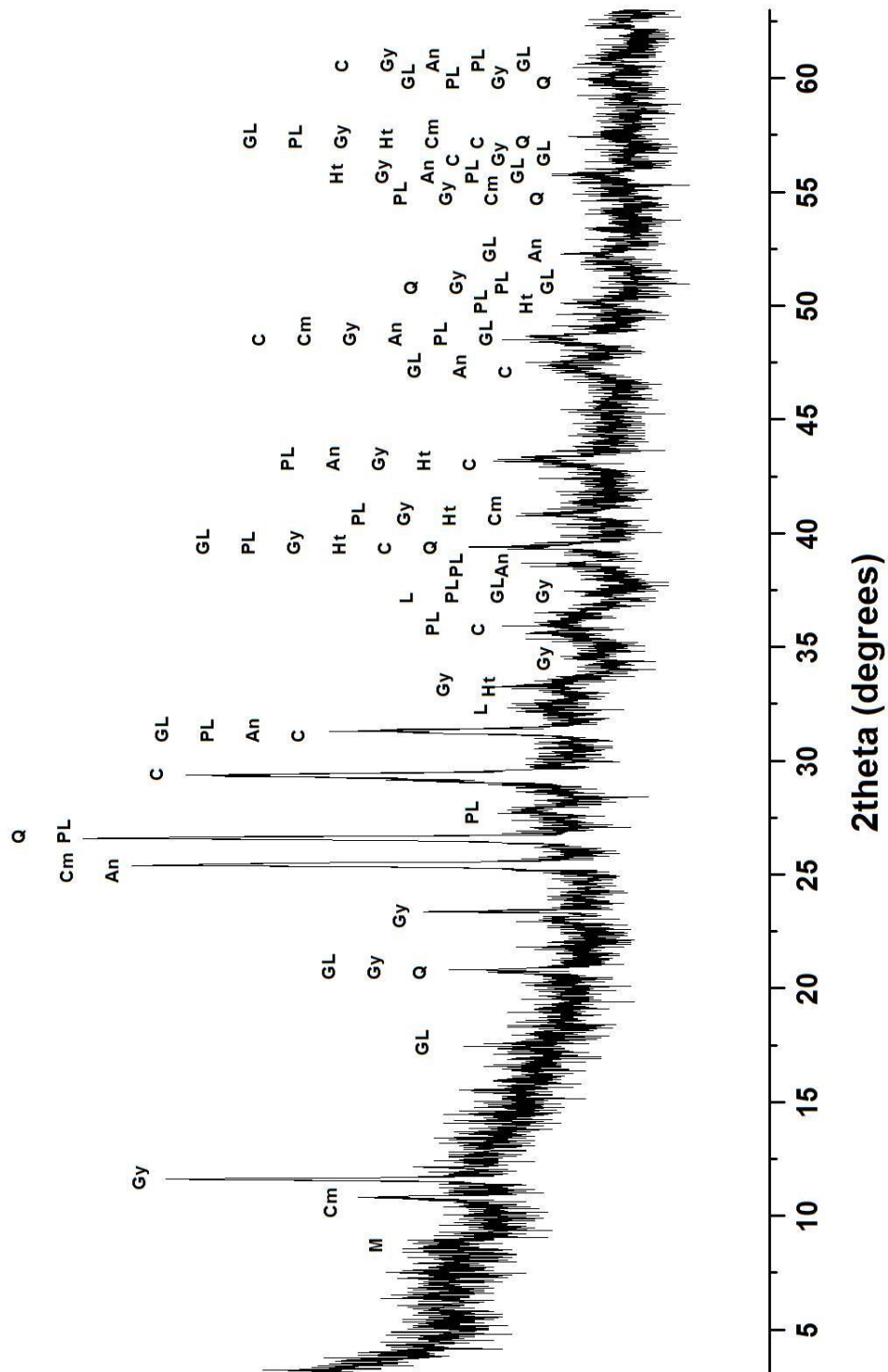
126

L2_3



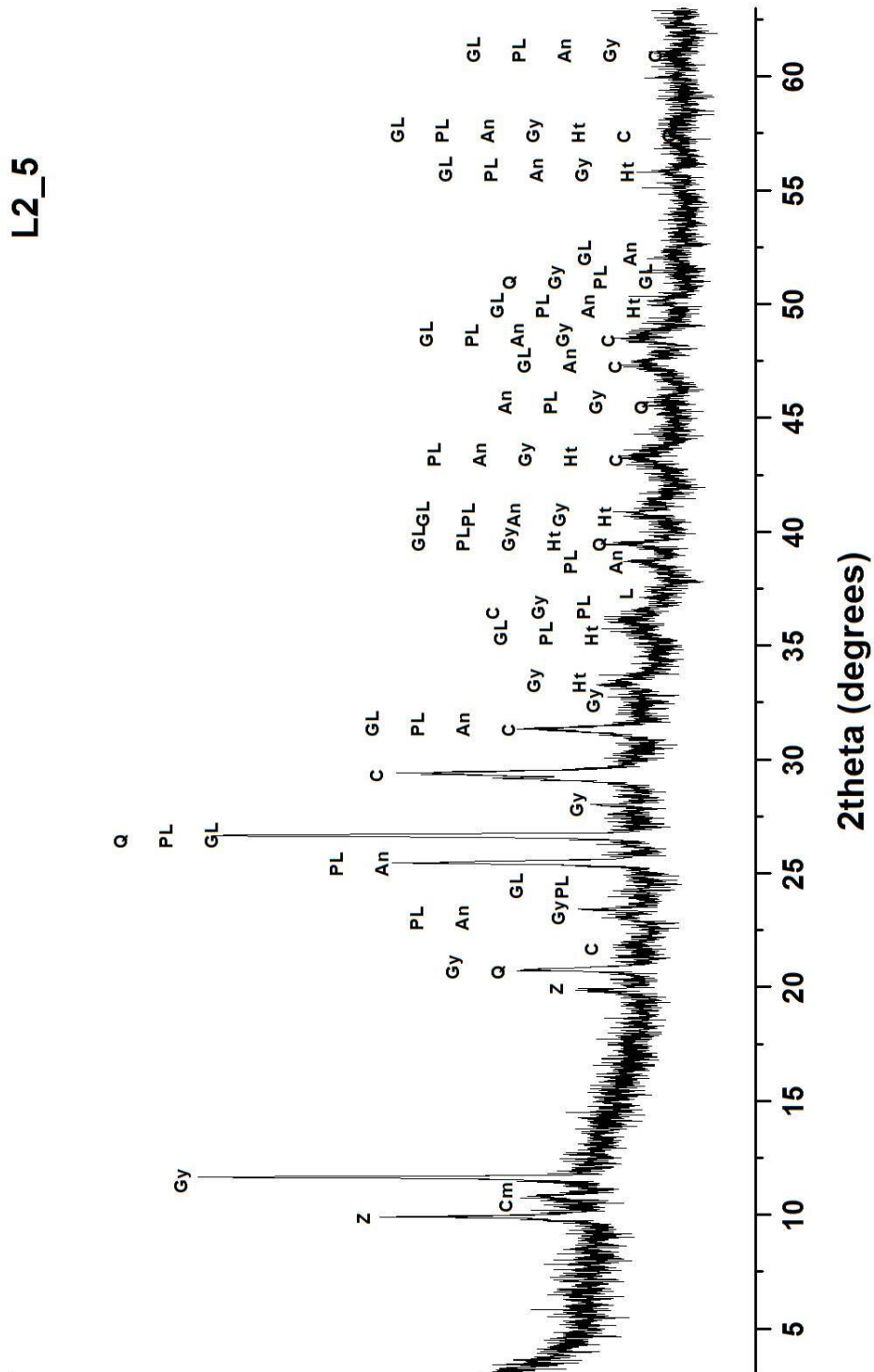
Σχήμα 73. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος L2_3.

L2_4

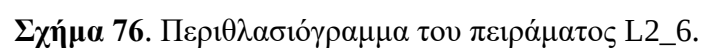


Σχήμα 74. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος L2_4.

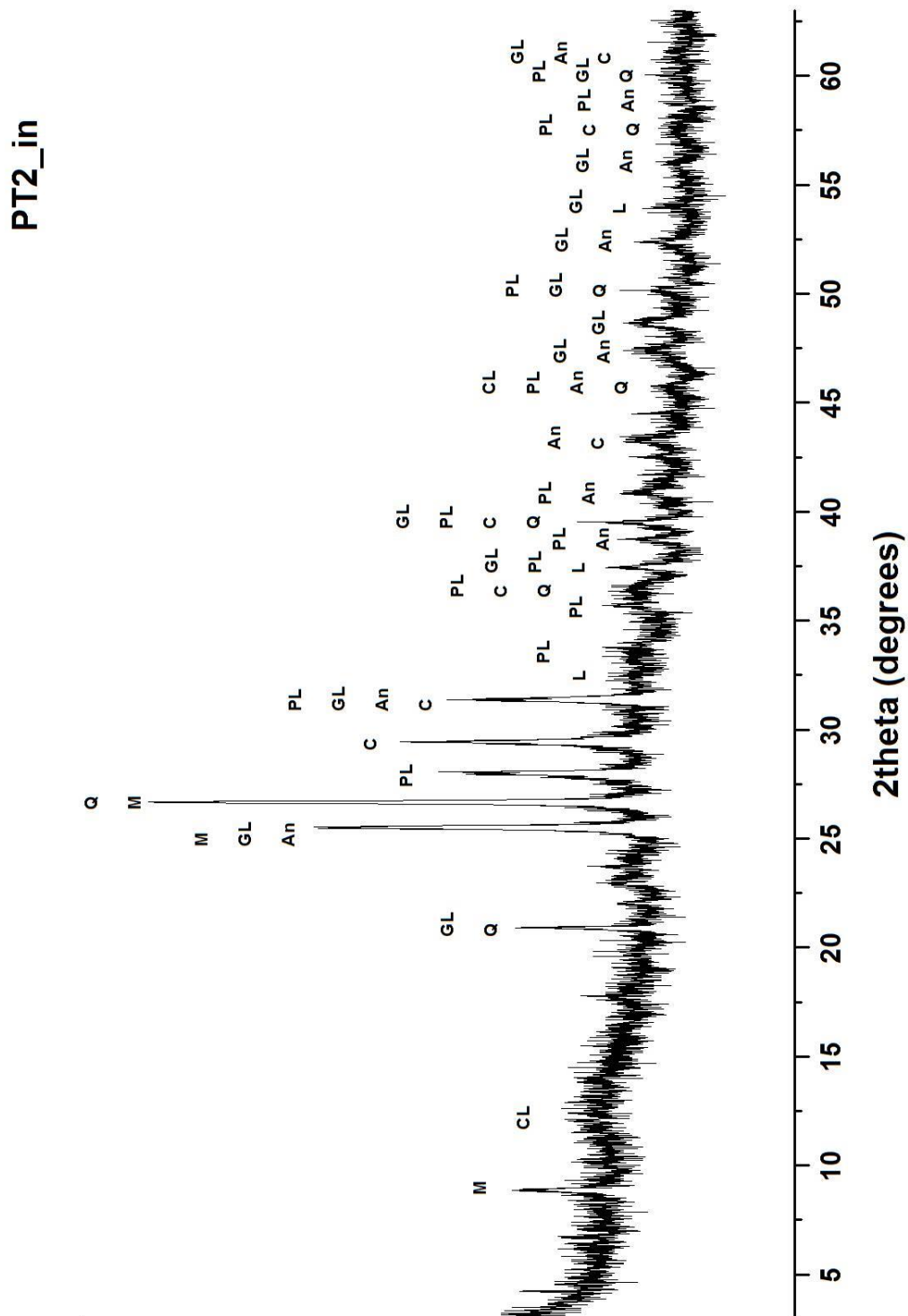
L2_5



Σχήμα 75. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος L2_5.

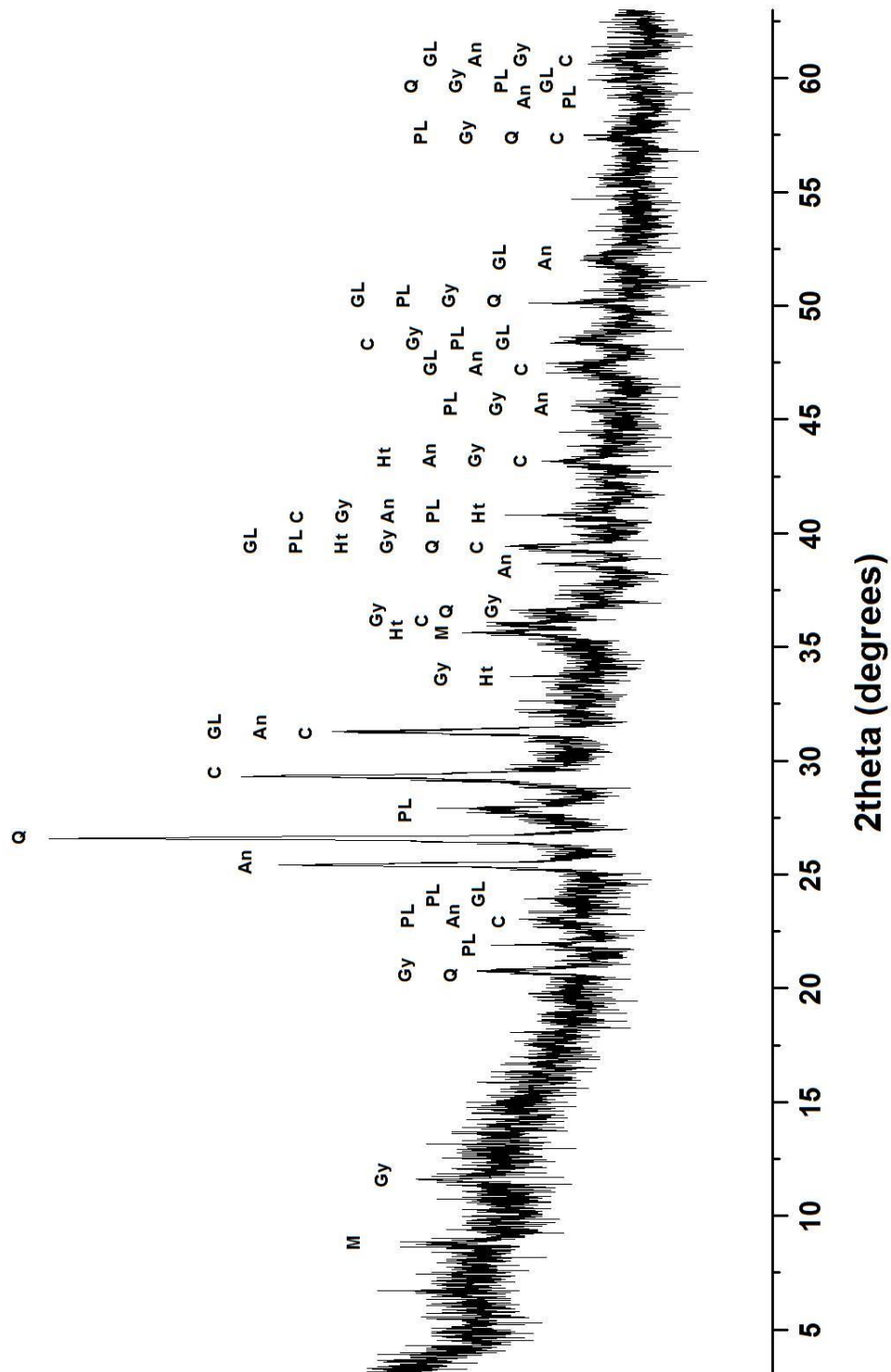


Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας PT2 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.



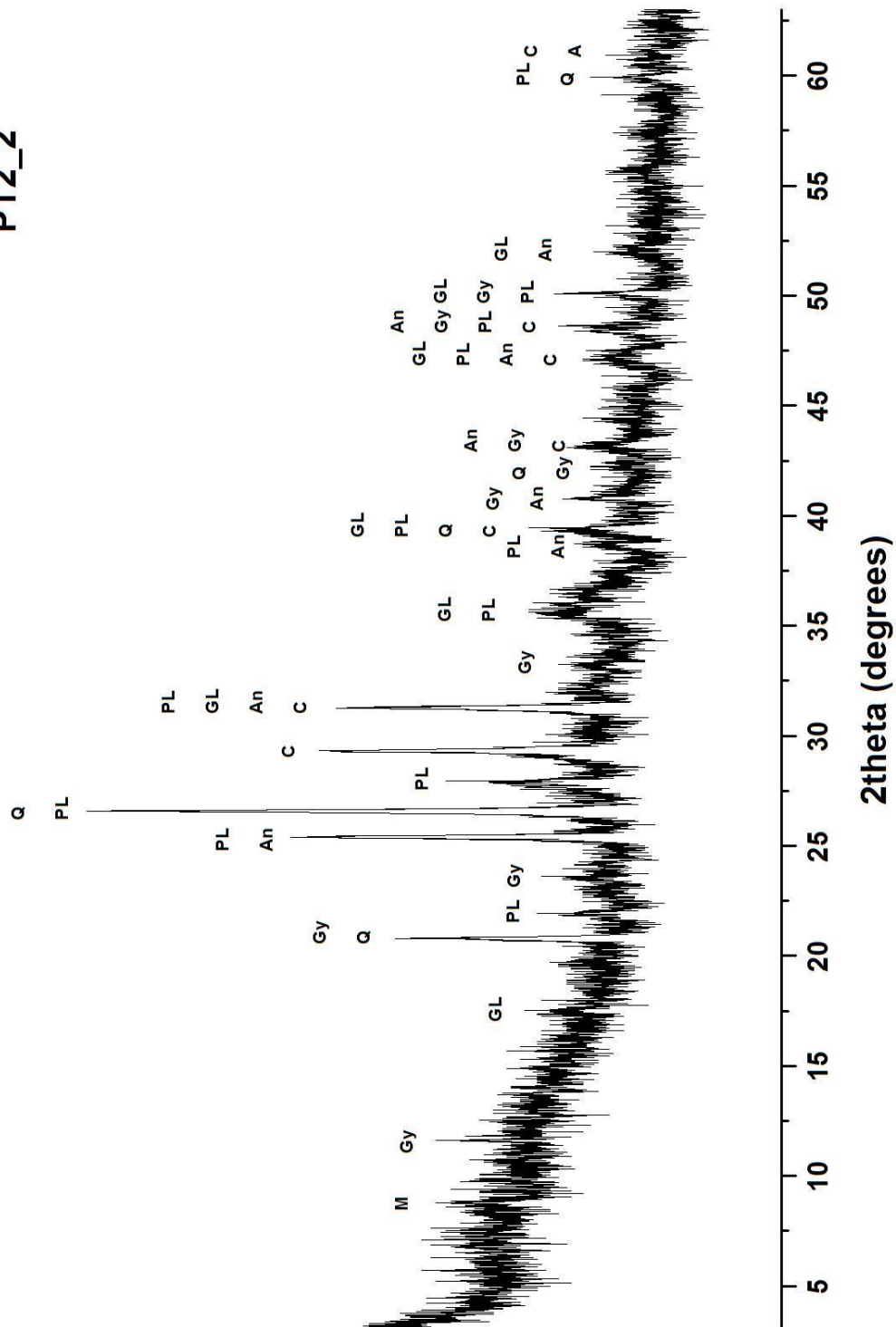
Σχήμα 77. Περιθλασιόγραμμα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας PT2.

PT2_1

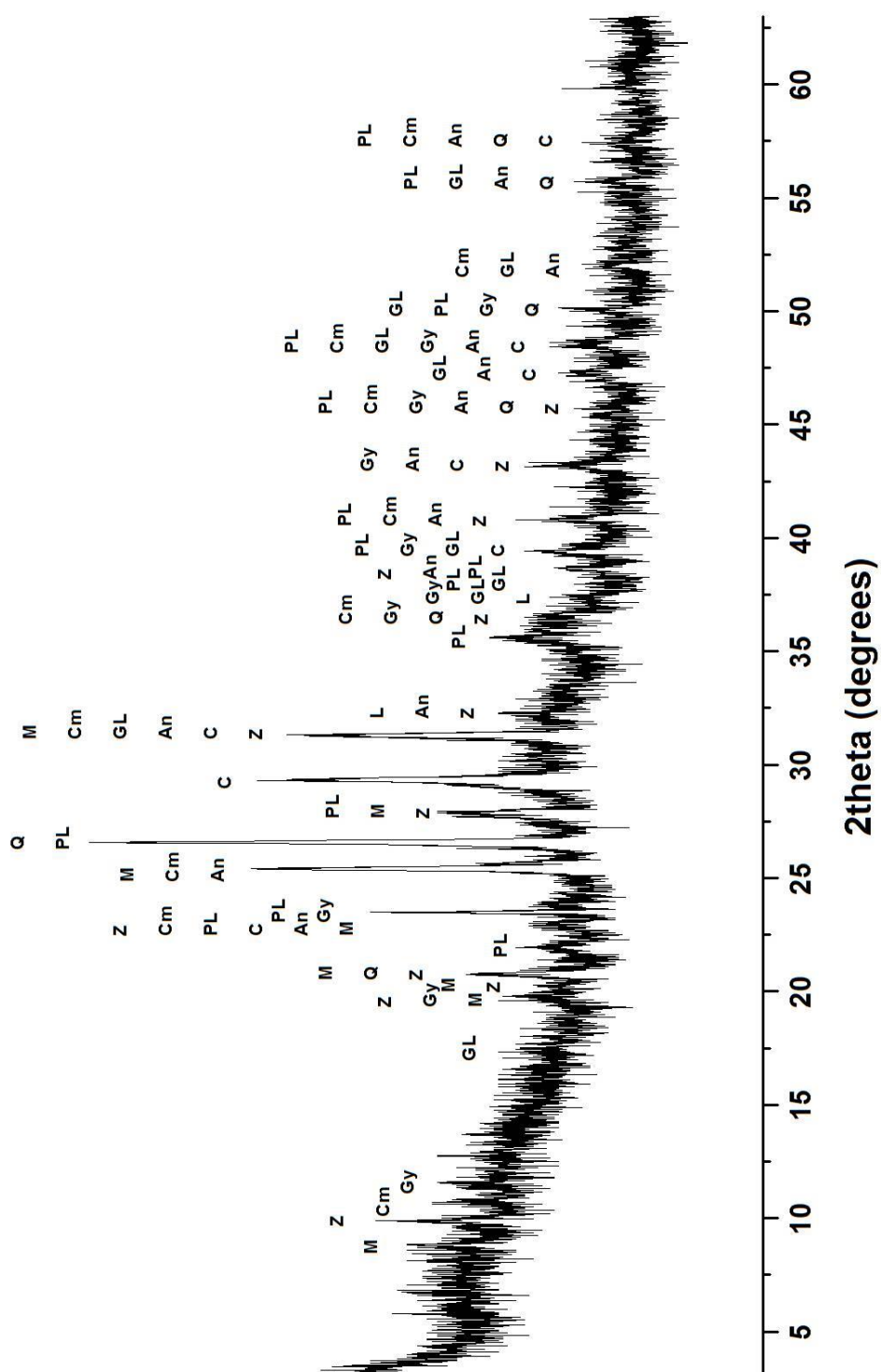


Σχήμα 78. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος PT2_1.

PT2_2

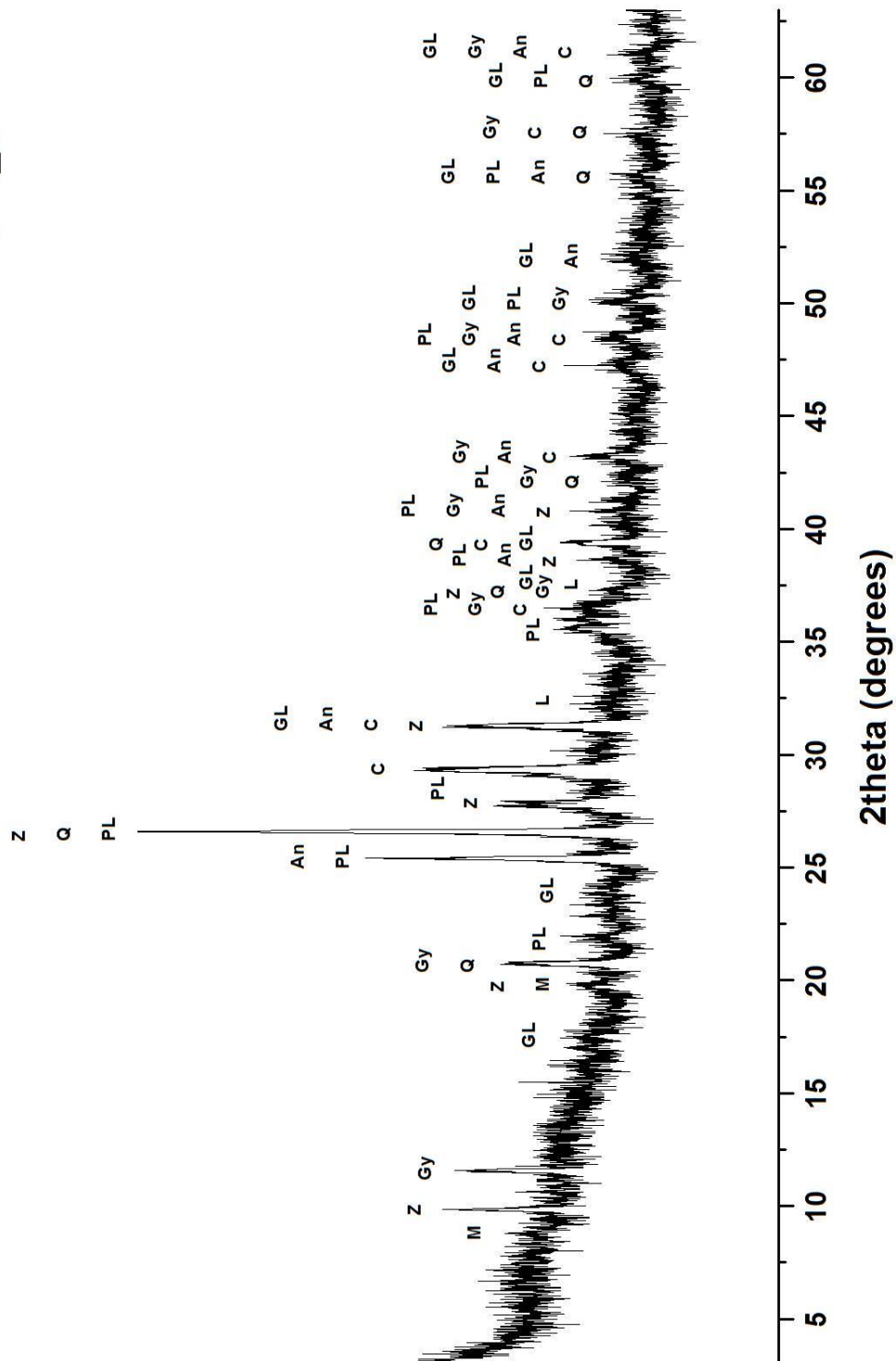


Σχήμα 79. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος PT2_2.



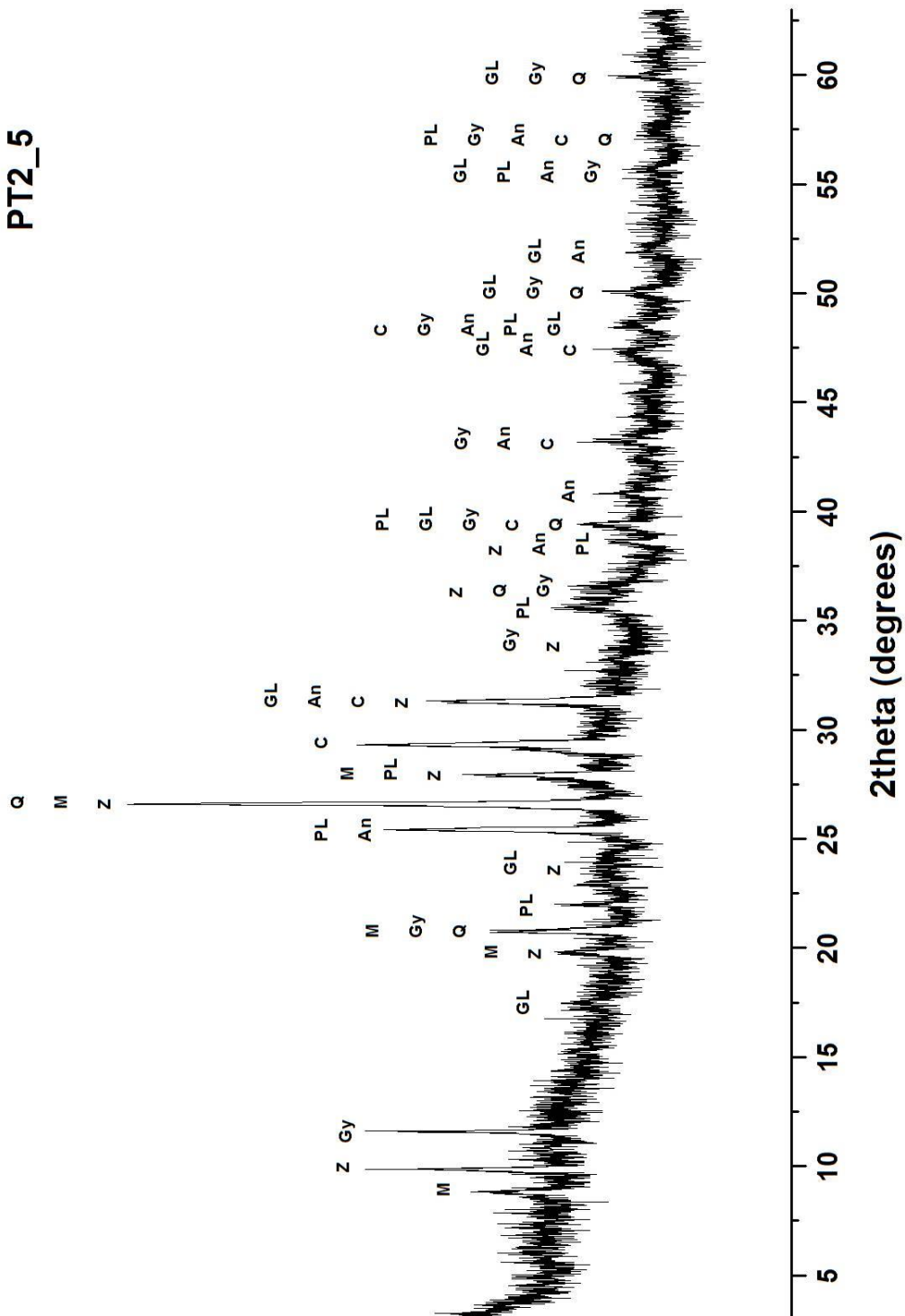
Σχήμα 80. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος PT2_3.

PT2_4



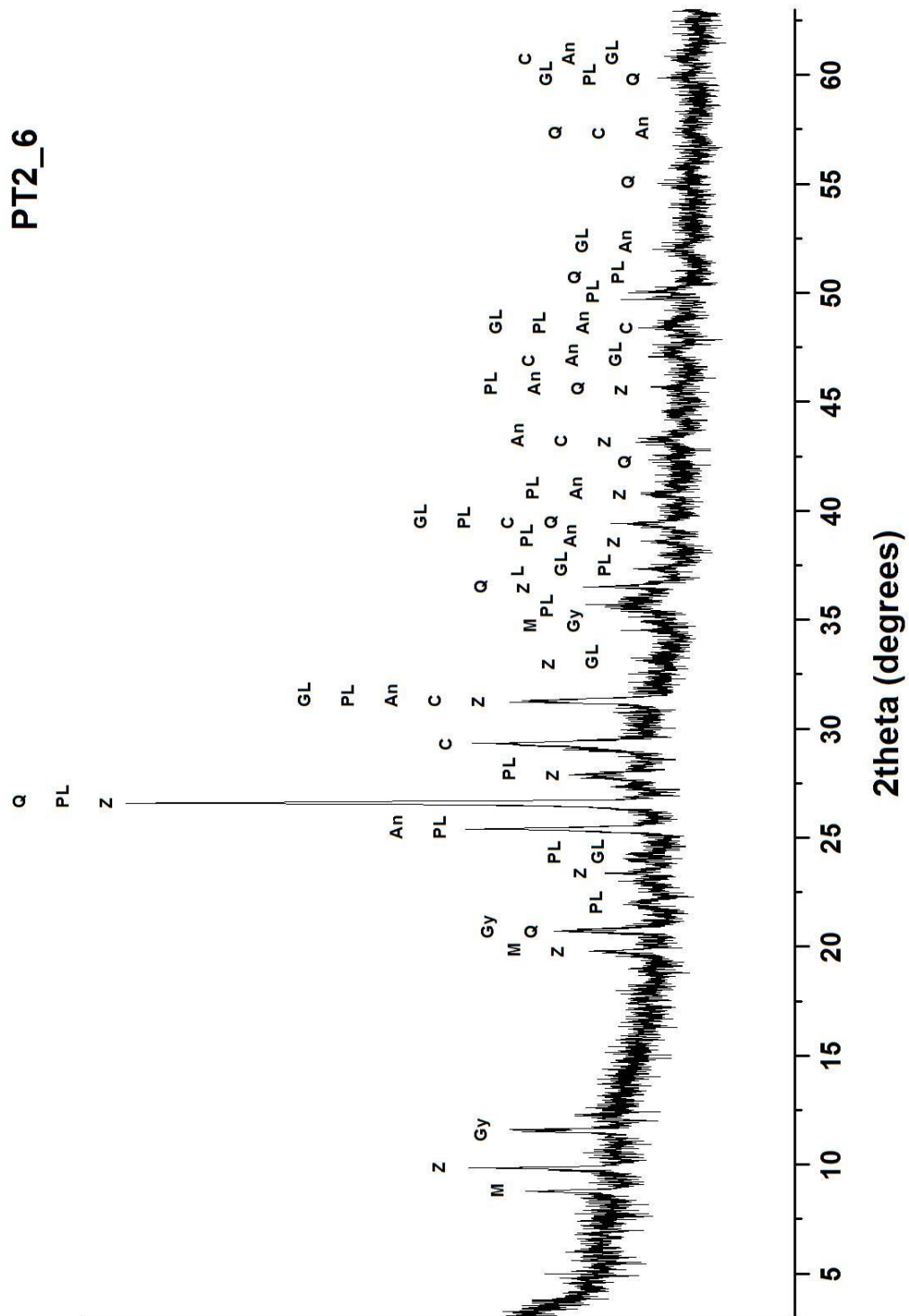
Σχήμα 81. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος PT2_4.

PT2_5



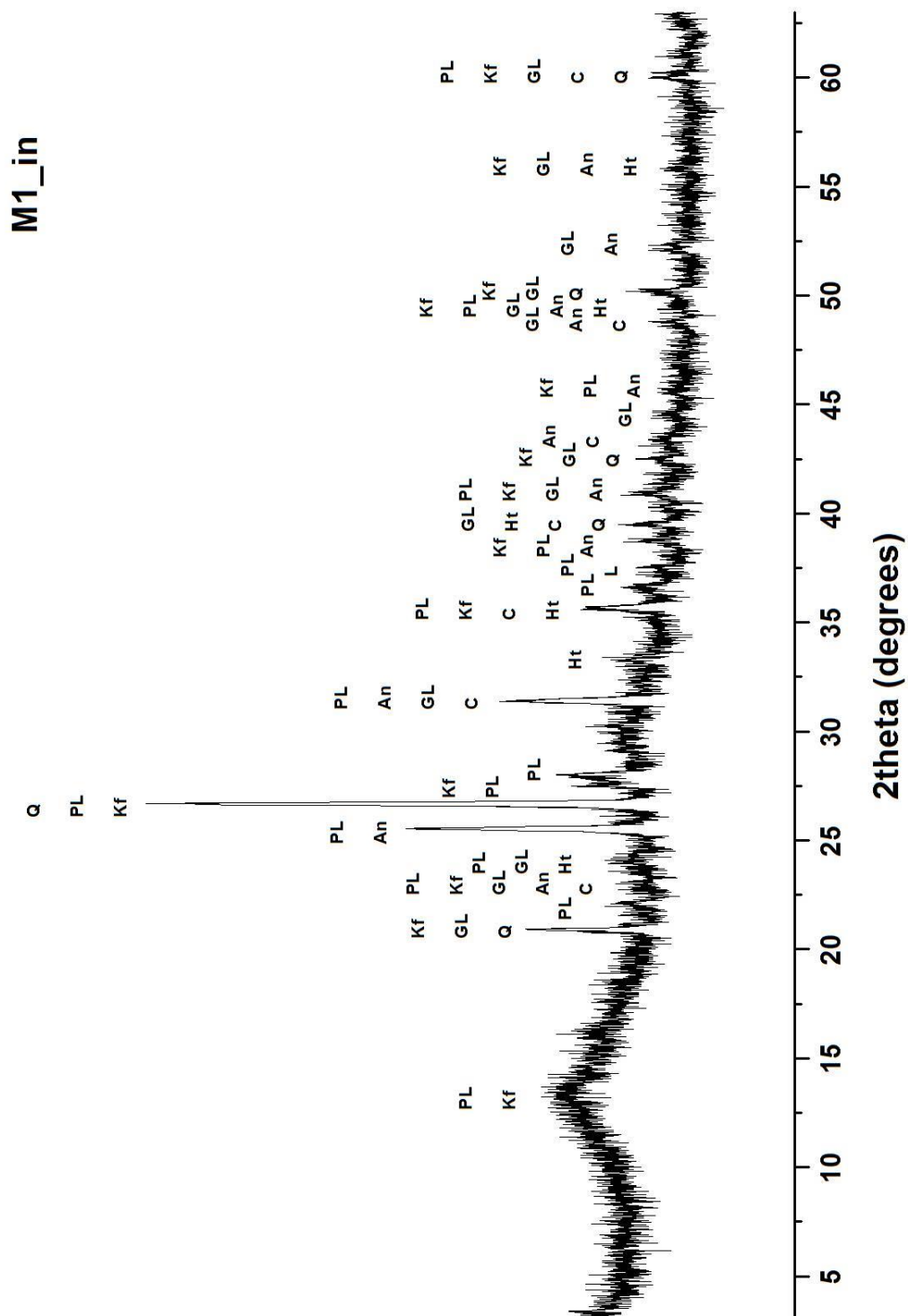
Σχήμα 82. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος PT2_5.

PT2_6



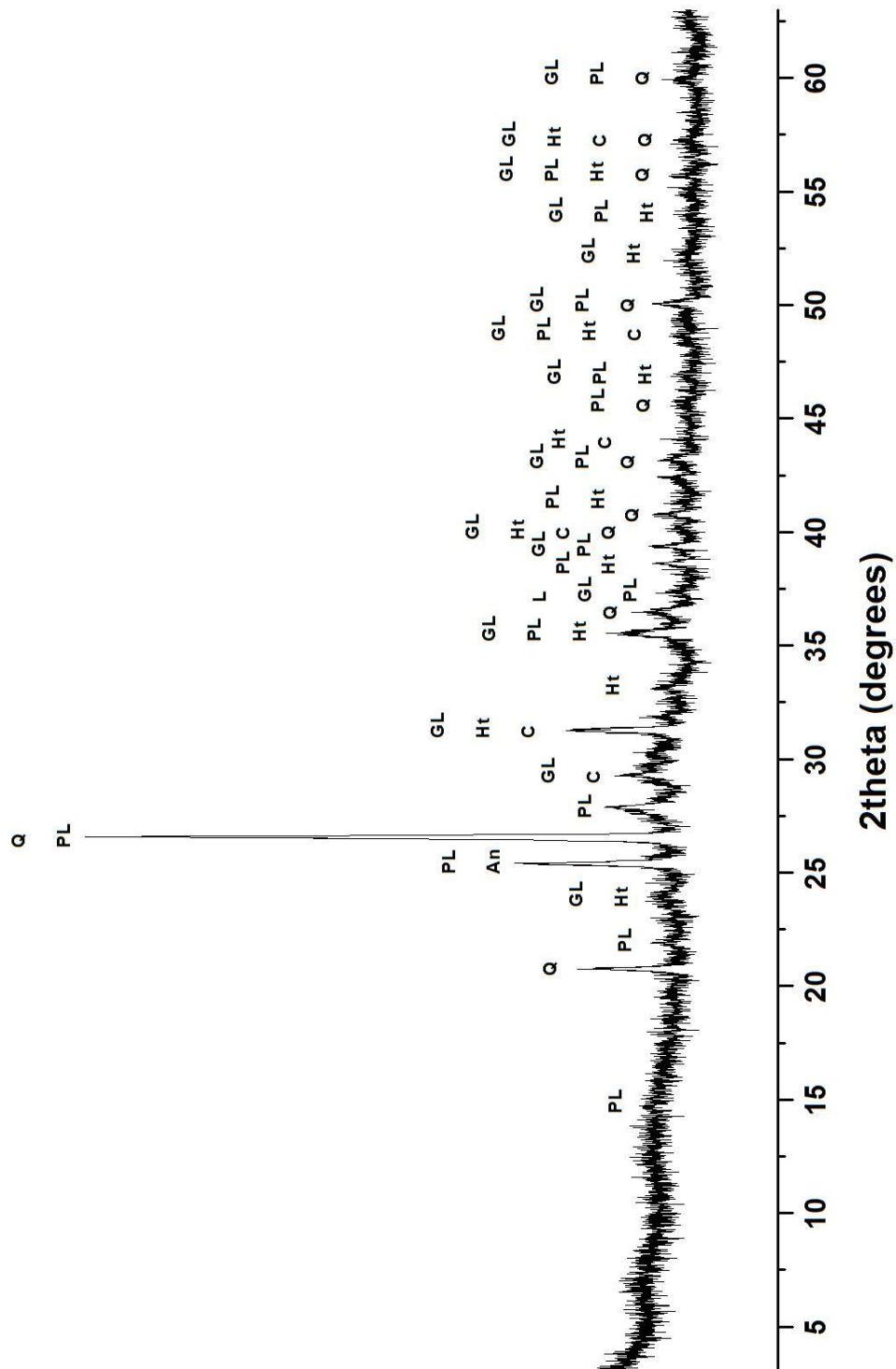
Σχήμα 83. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος PT2_6.

Περιθλασιογράμματα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας M1 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.



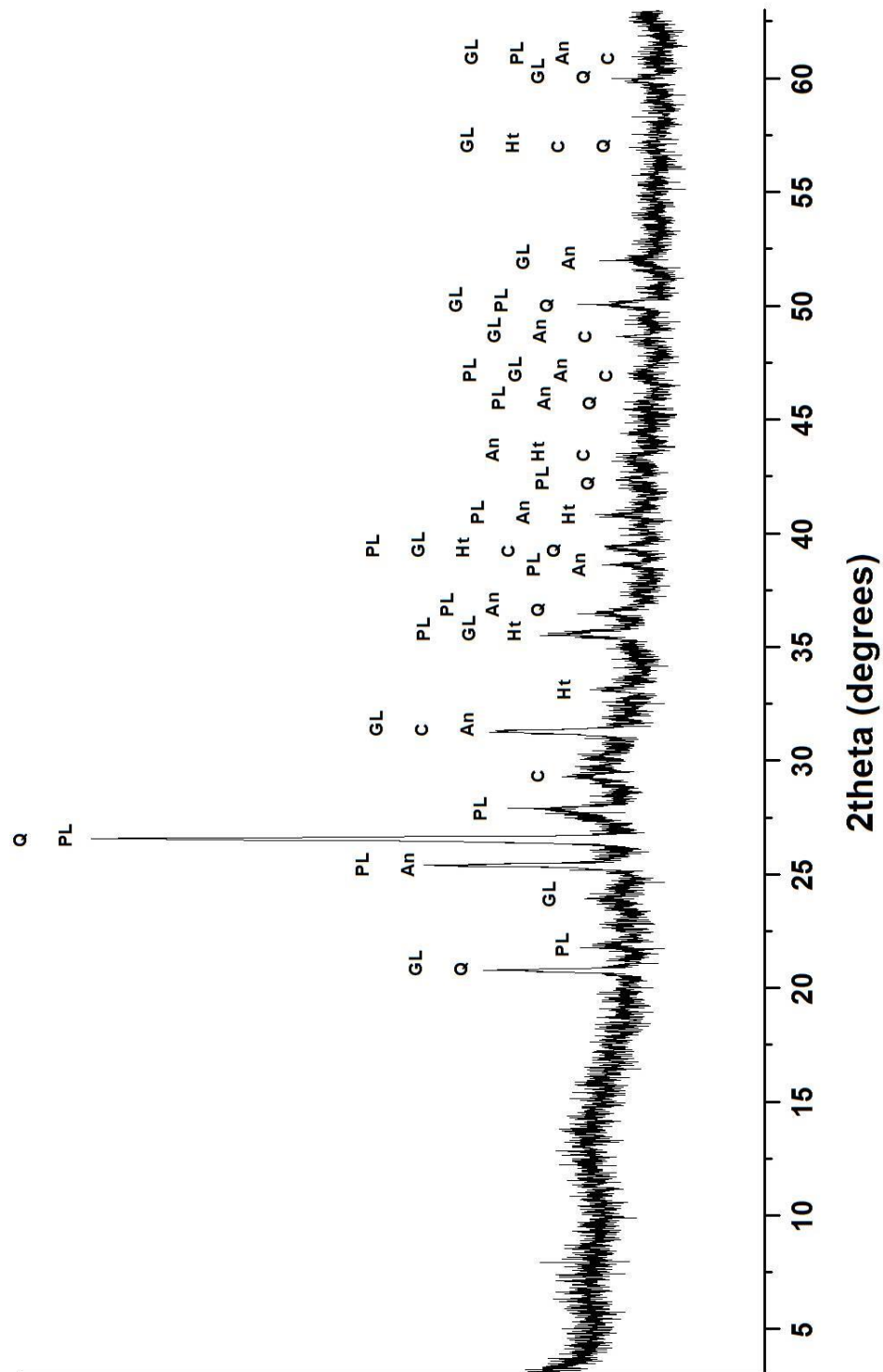
Σχήμα 84. Περιθλασιόγραμμα της αρχικής ιπτάμενης τέφρας M1.

M1_1

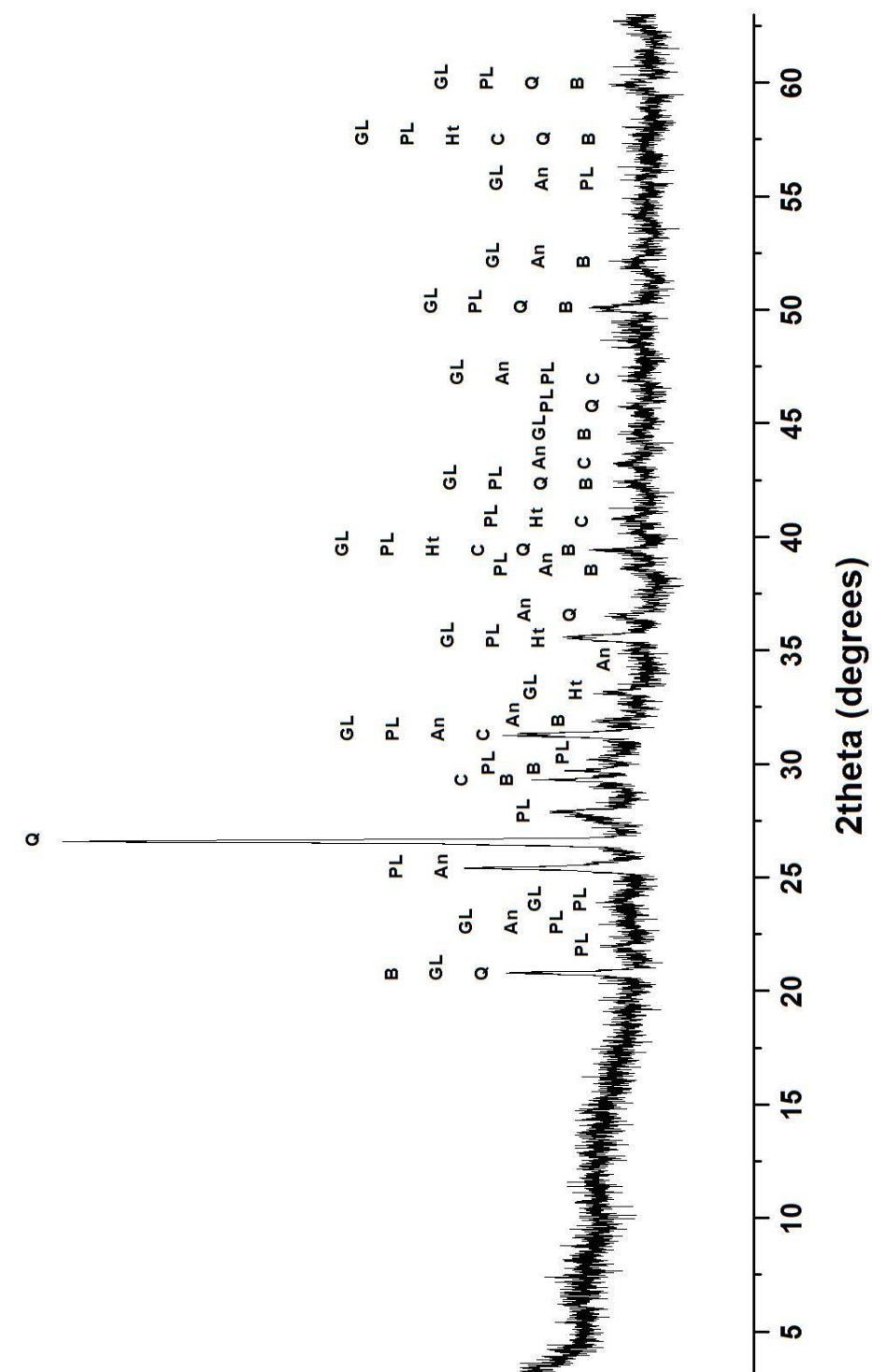


Σχήμα 85. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M1_1.

M1_2

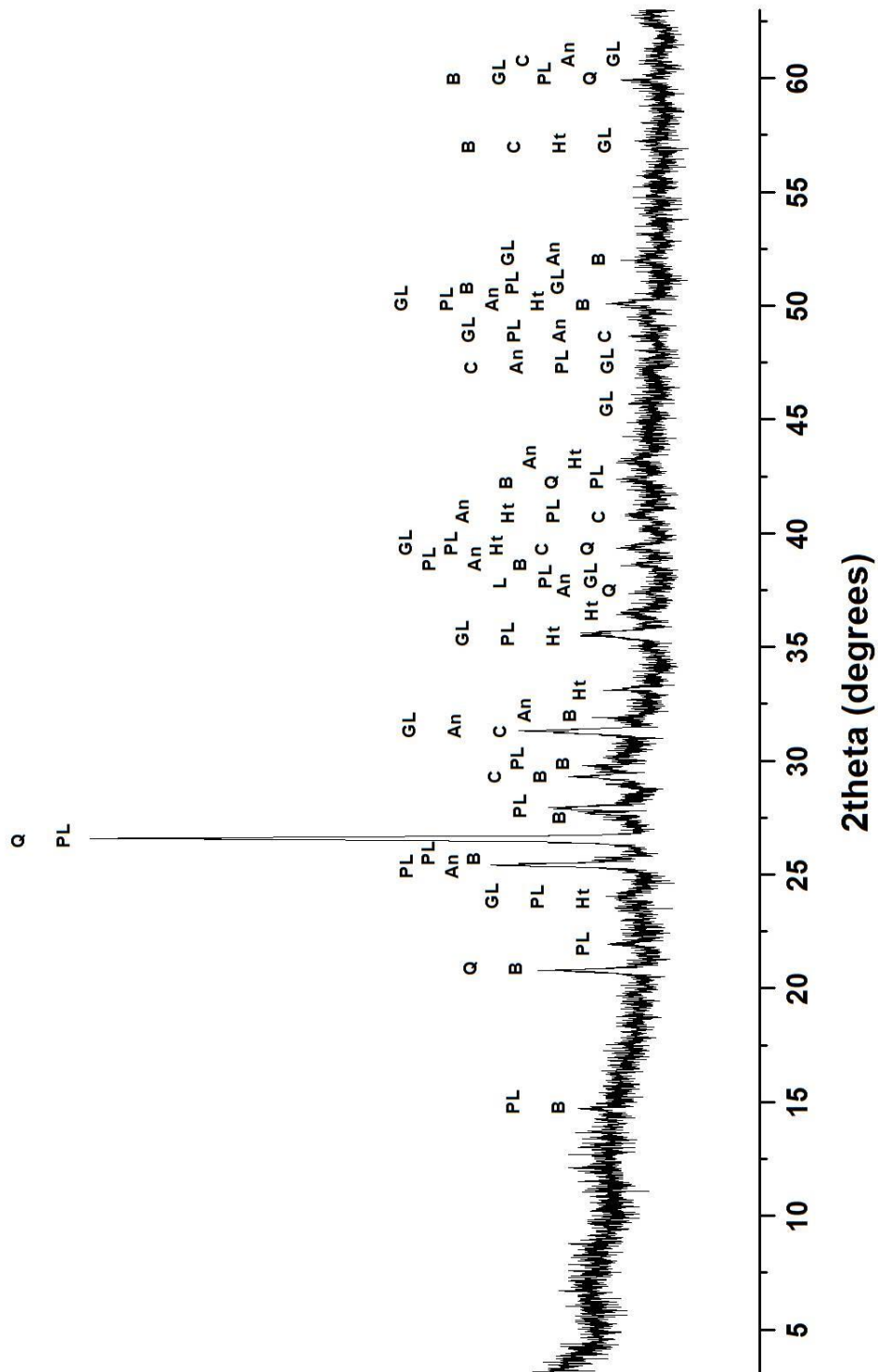


Σχήμα 86. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M1_2.



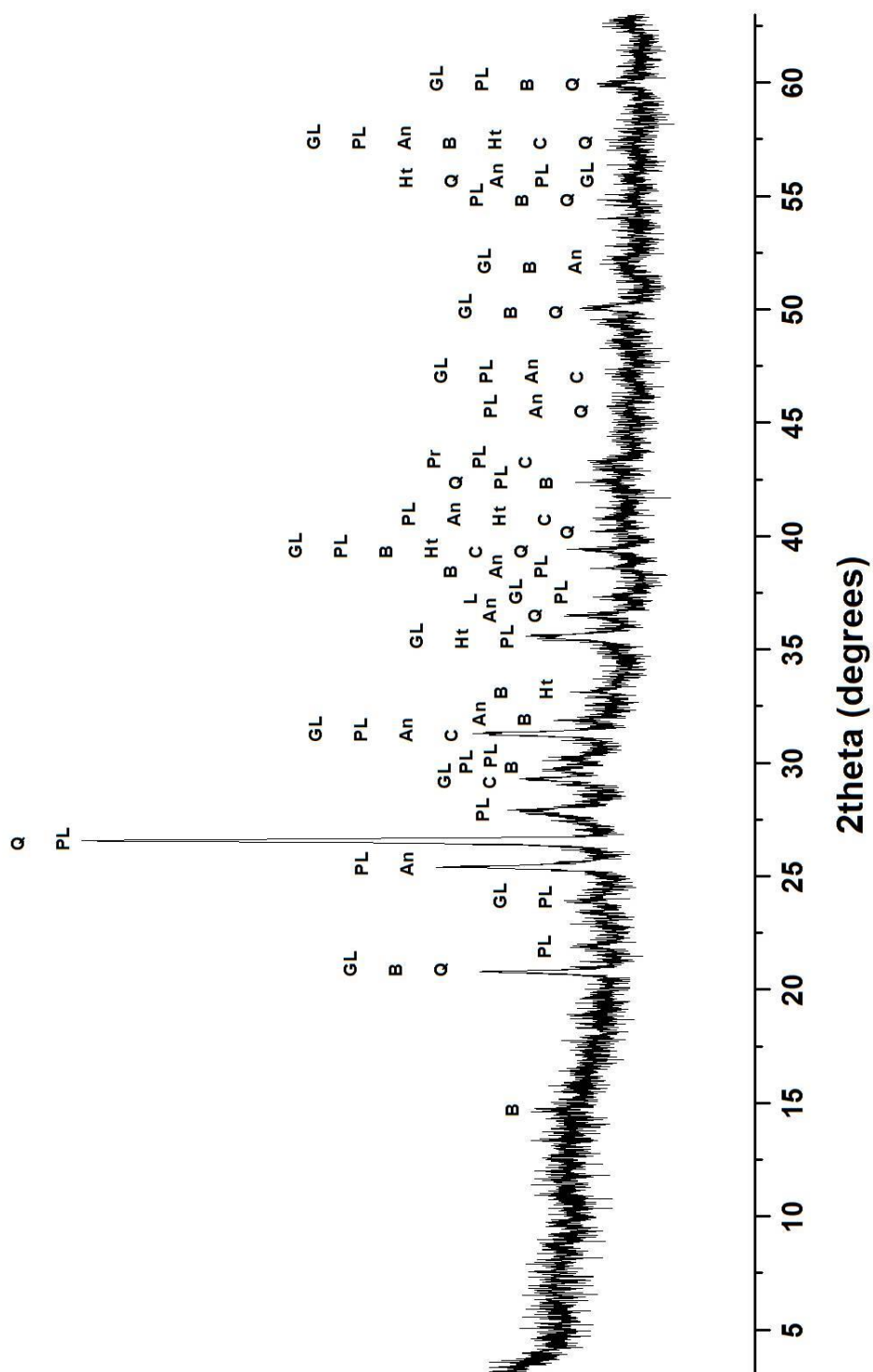
Σχήμα 87. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M1_3.

M1_4



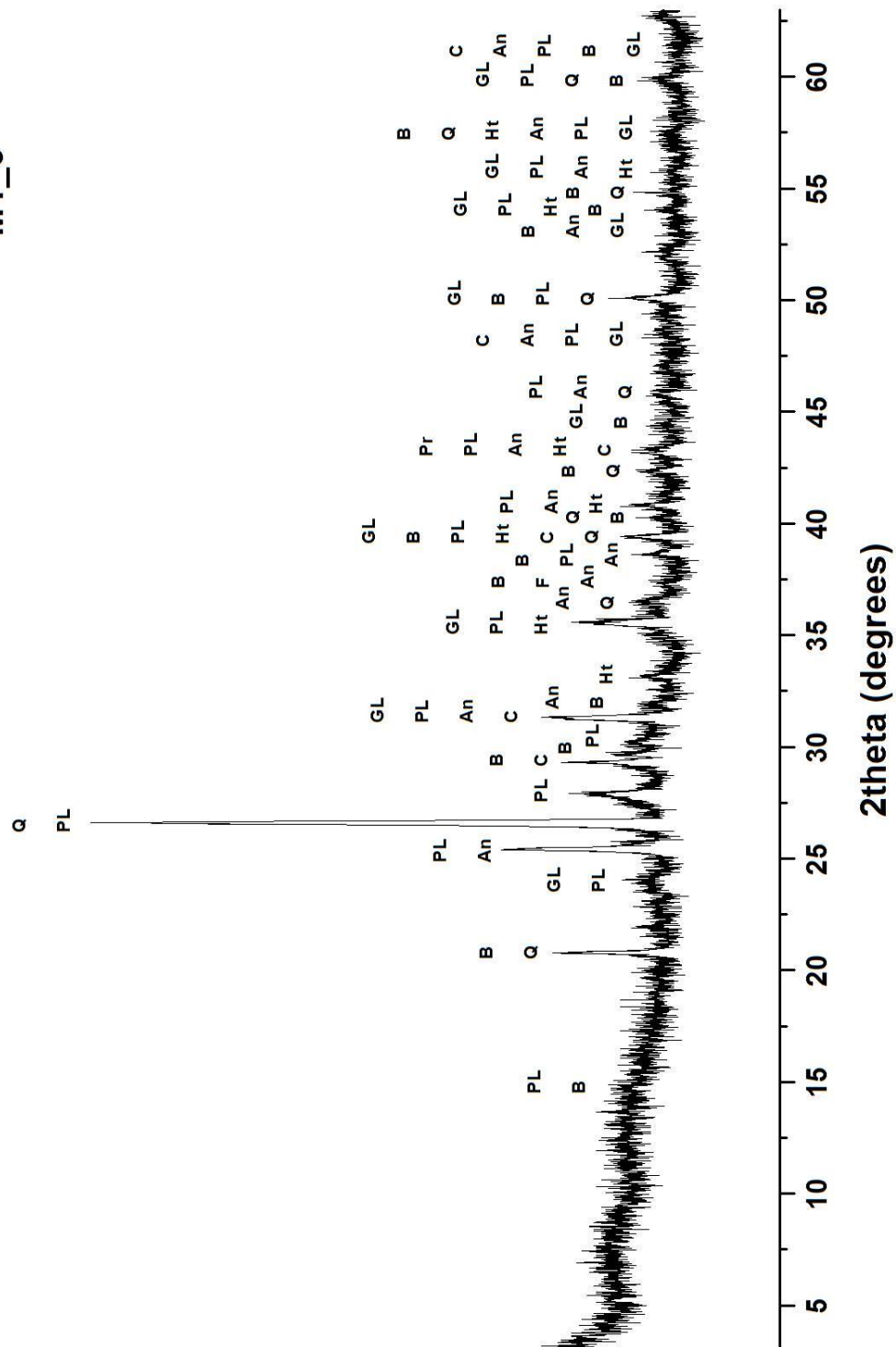
Σχήμα 88. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M1_4.

M1_5



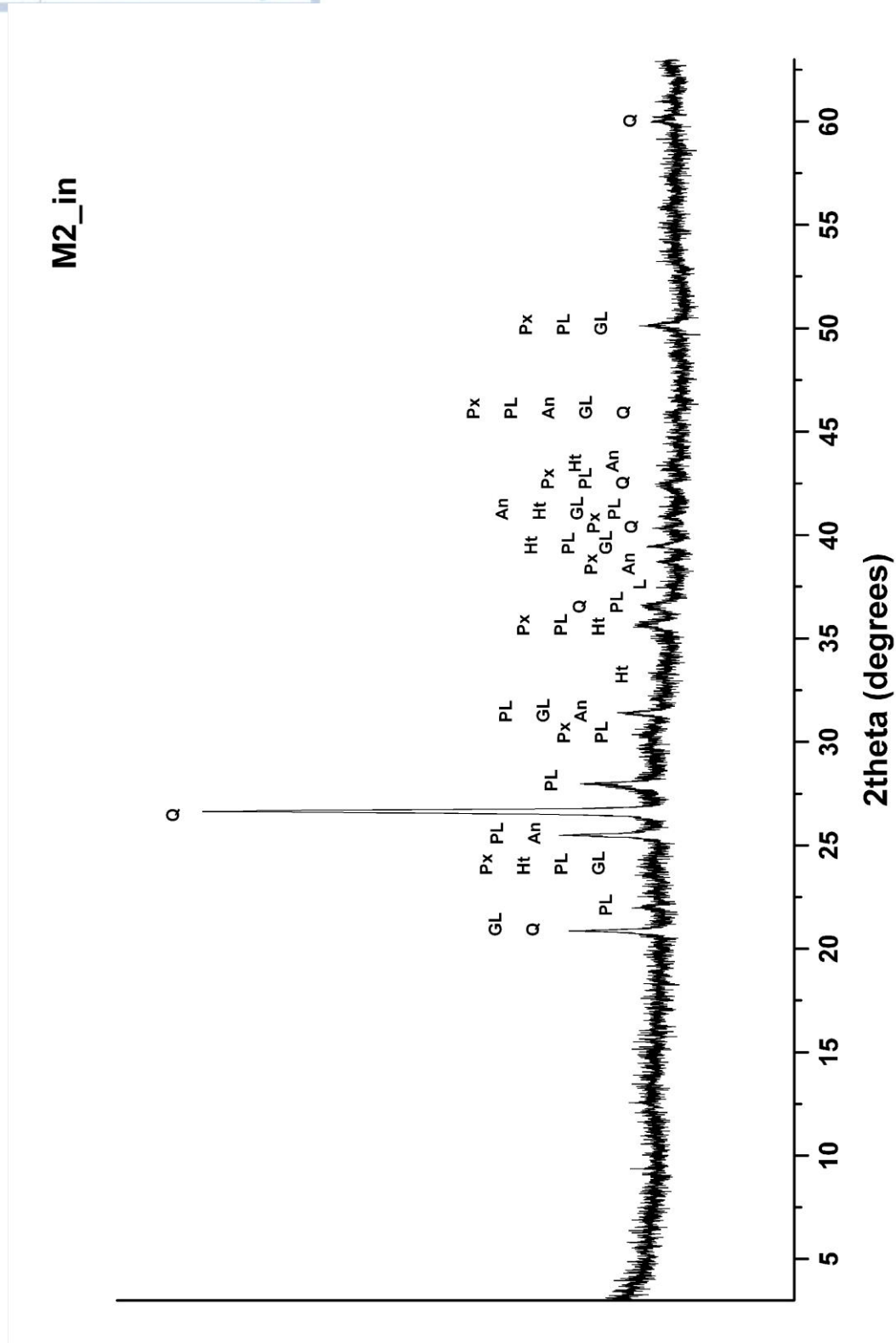
Σχήμα 89. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M1_5.

M1_6



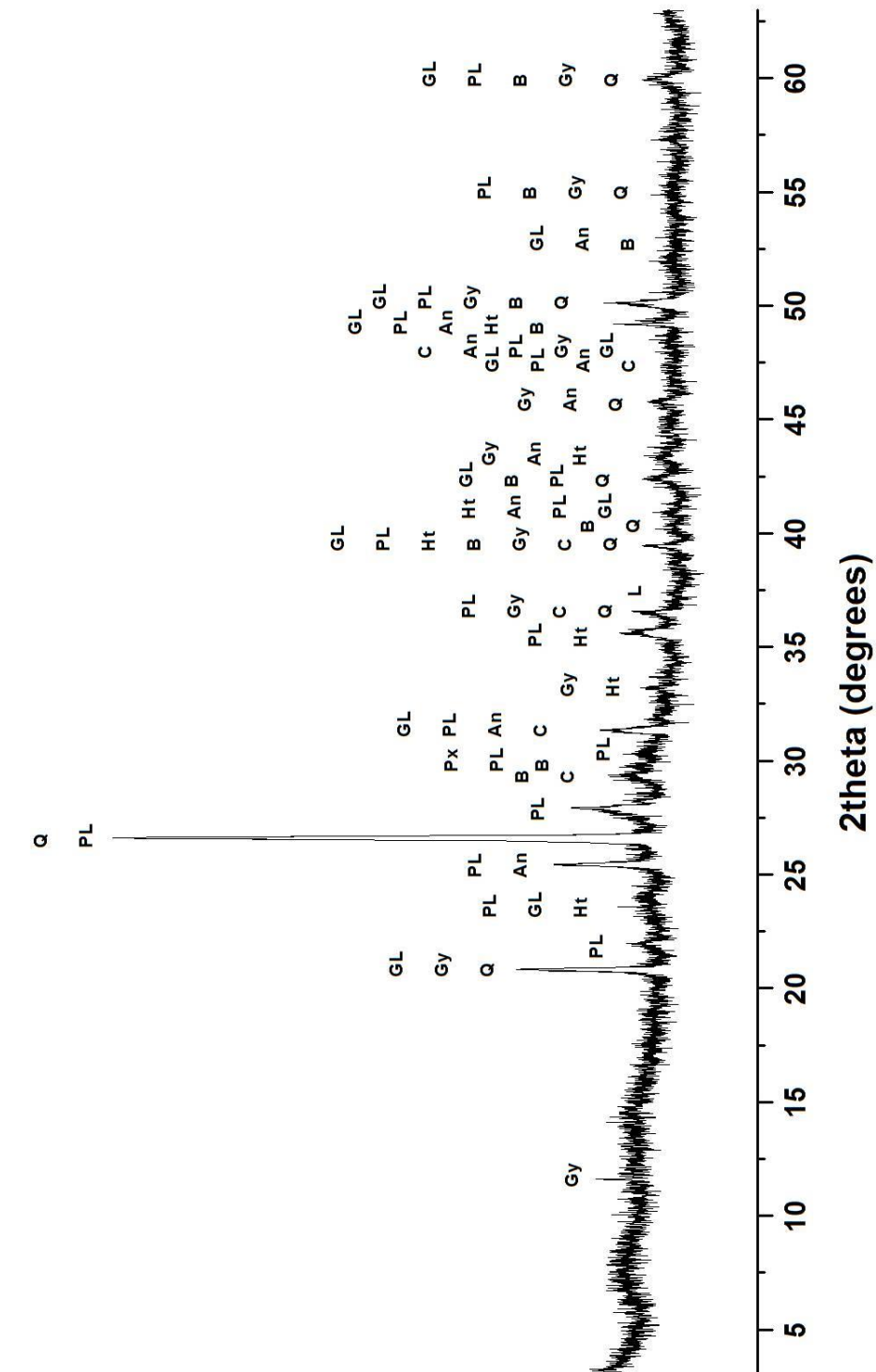
Σχήμα 90. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M1_6.

Περιθλασιογράμματα της αρχικής υπτάμενης τέφρας M2 και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων της.



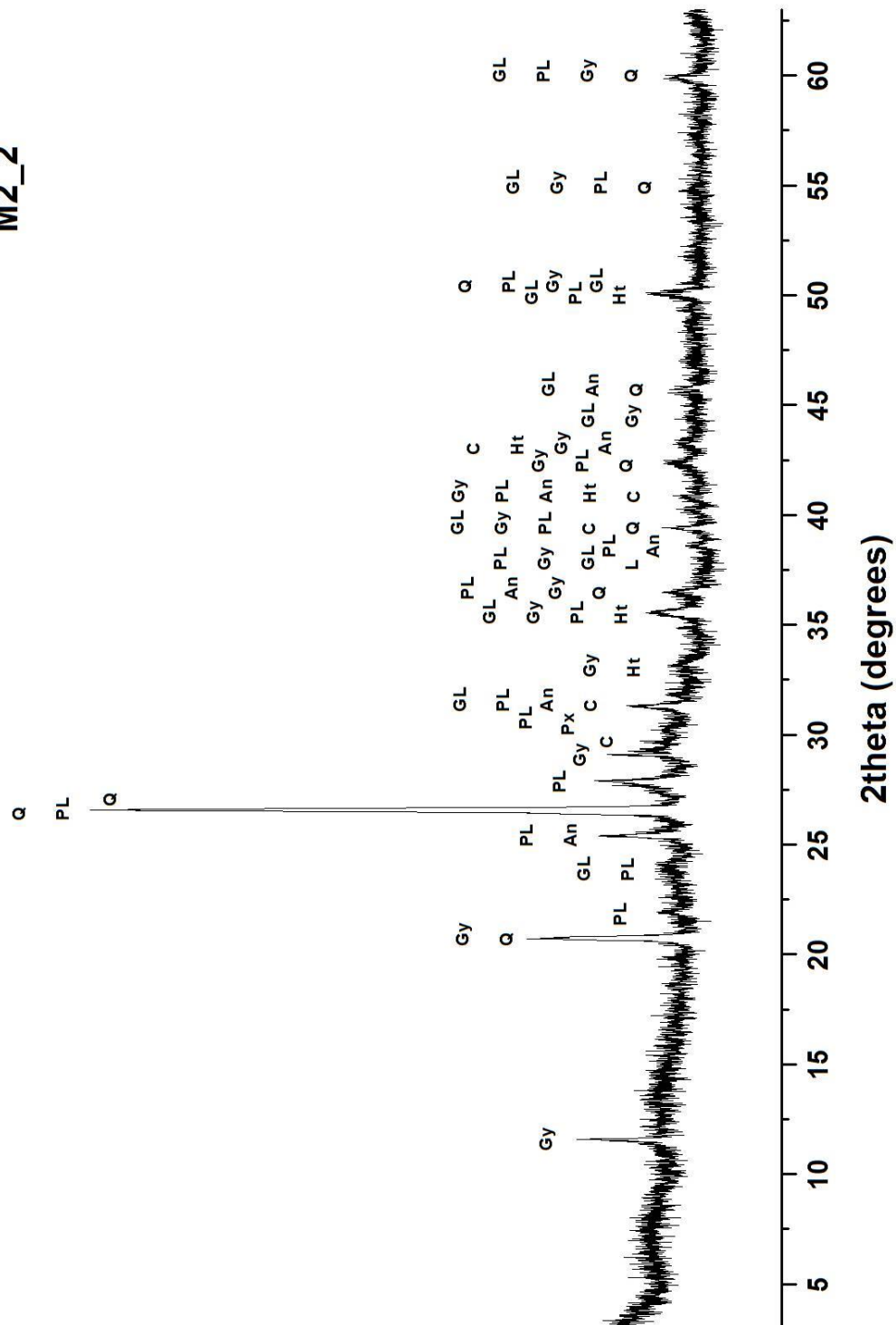
Σχήμα 91. Περιθλασιόγραμμα της αρχικής υπτάμενης τέφρας M2.

M2_1



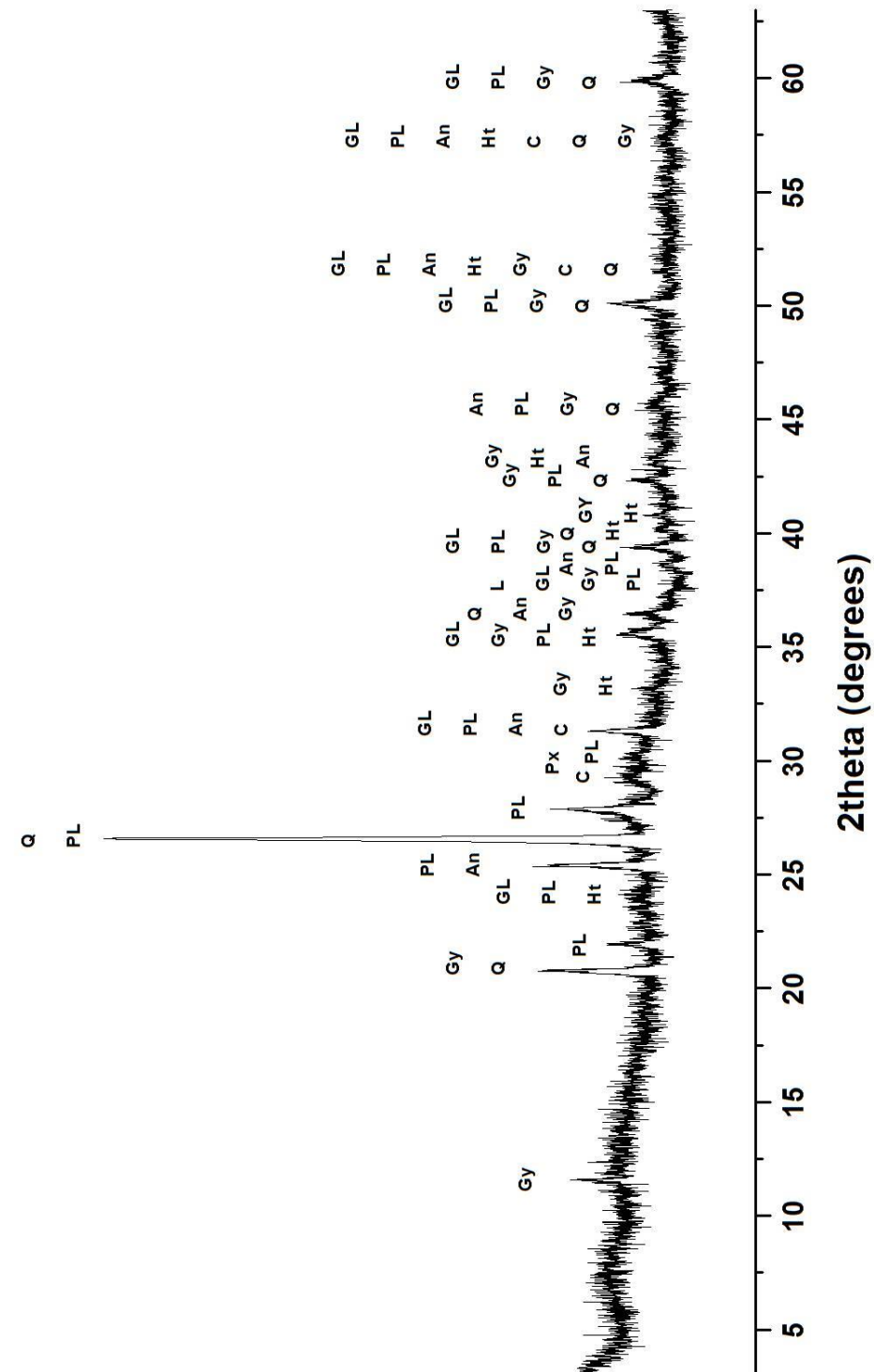
Σχήμα 92. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M2_1.

M2_2



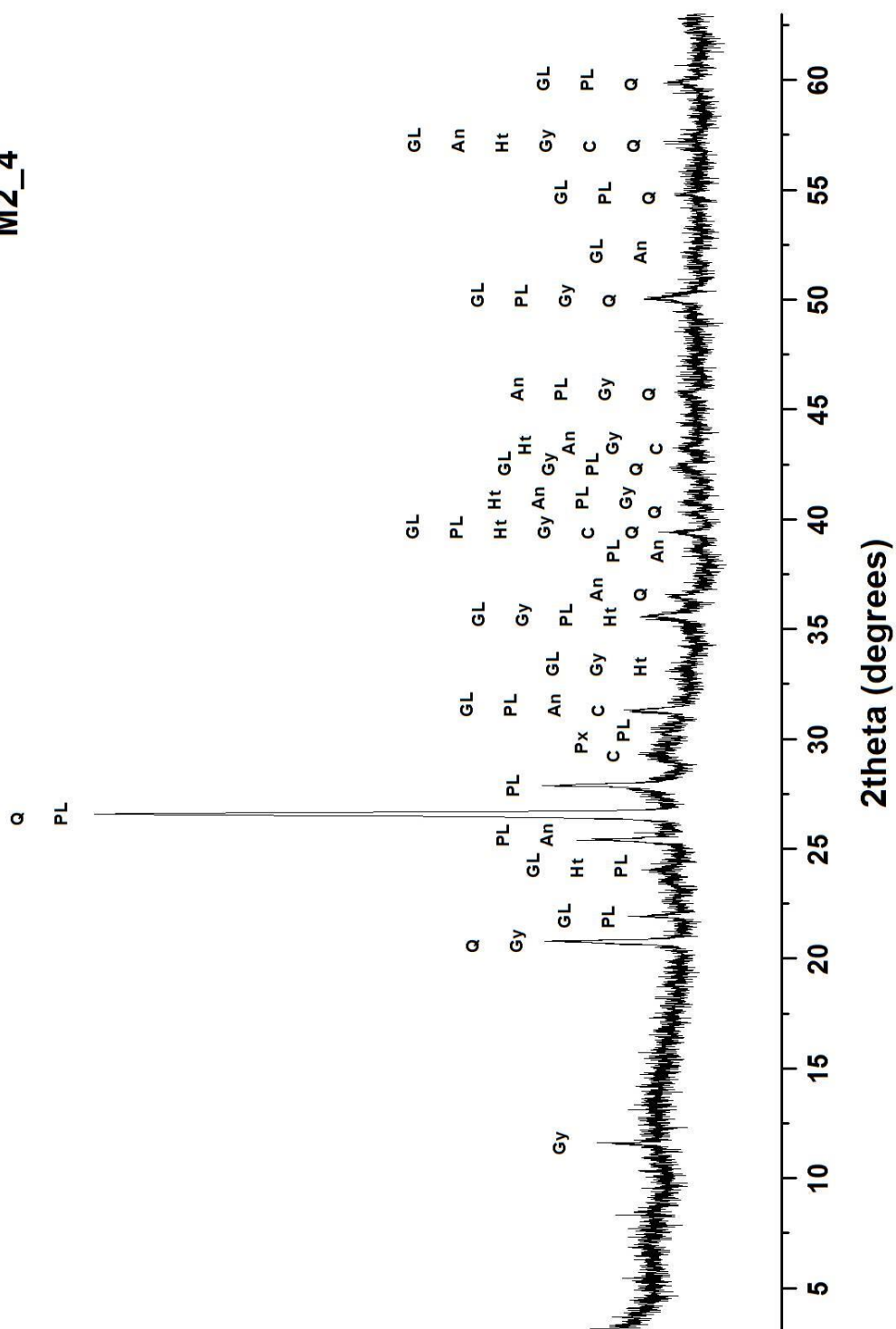
Σχήμα 93. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M2_2.

M2_3



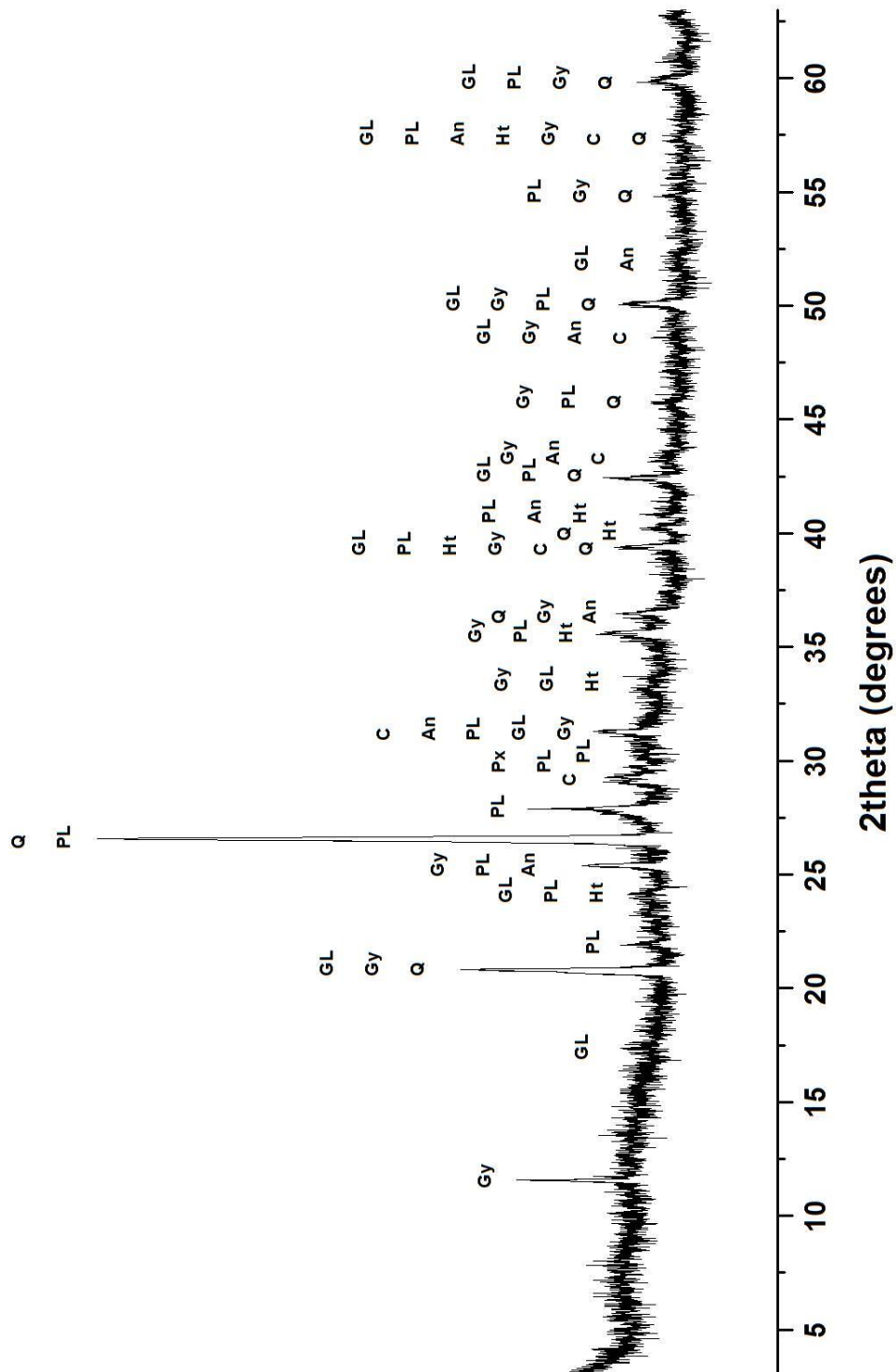
Σχήμα 94. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M2_3.

M2_4



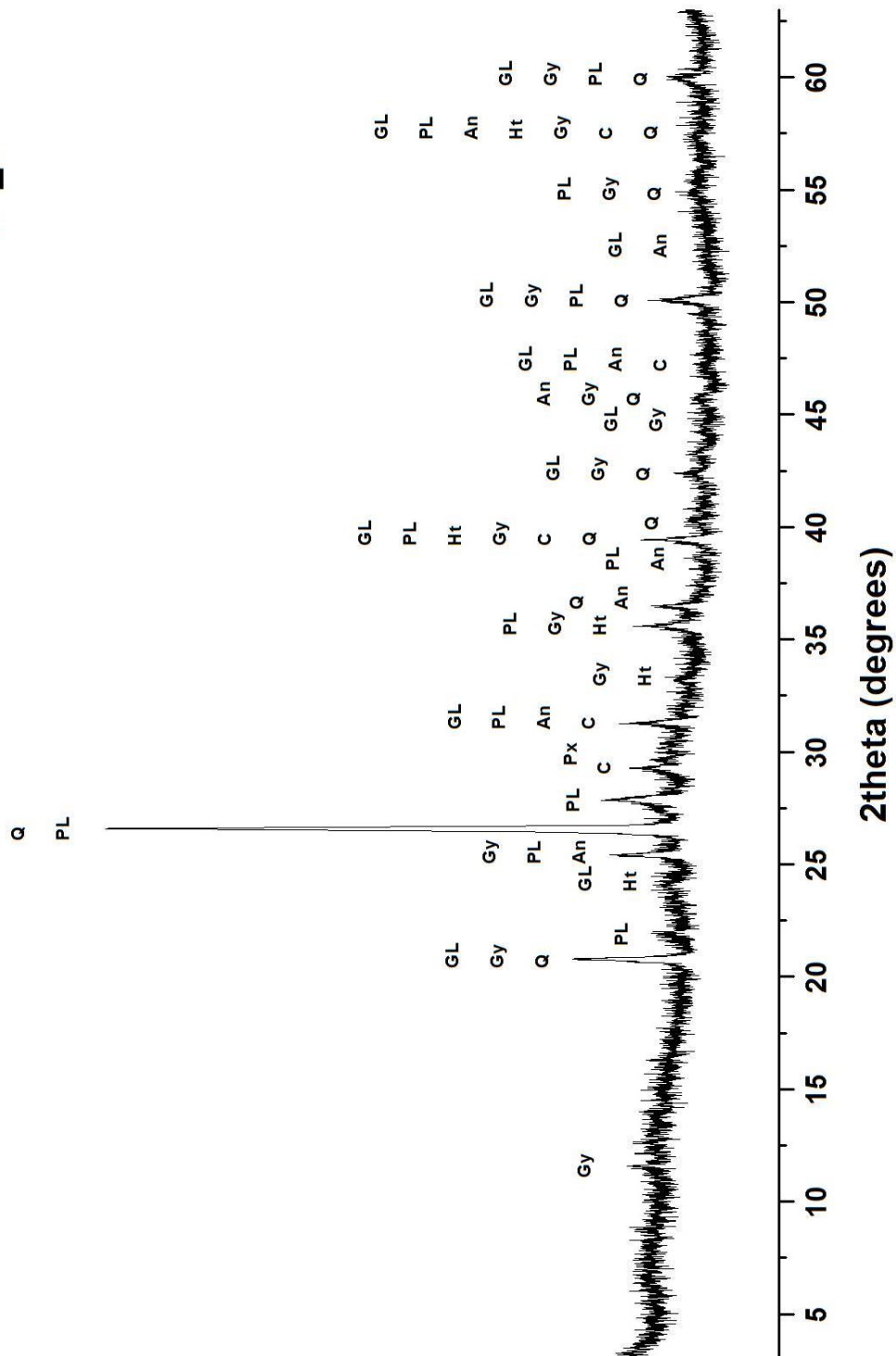
Σχήμα 95. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M2_4.

M2_5



Σχήμα 96. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M2_5.

M2_6



Σχήμα 97. Περιθλασιόγραμμα του πειράματος M2_6.