



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



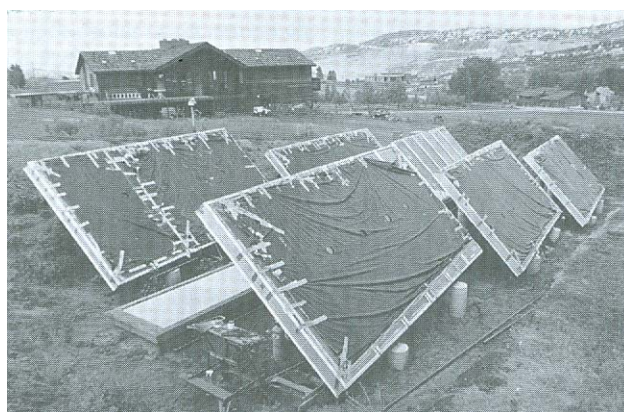
ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α. ΒΑΒΛΑΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΧΑΡΙΣΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΣΤΗΝ ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2016

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α. ΒΑΒΛΑΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΧΑΡΙΣΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΣΤΗΝ ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης

© Νικόλαος Ν. Βαβλάς & Κωνσταντίνος Ν. Χαρίσης

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

NATURAL ZEOLITES AND ENERGY SAVING APPLICATIONS

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 τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται στον συγγραφέα.

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

Περιεχόμενα

1. Πρόλογος	2
2. Εισαγωγή.....	3
2.1 Φυσικοί ζεόλιθοι (Ζεολιθικοί τόφοι).....	3
2.2 Δομή.....	4
2.3 Προδιαγραφές και χρήσεις ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU	8
2.4. Οι ζεολιθικοί τόφοι της Ελλάδας.....	12
3. Εφαρμογές στην εξοικονόμηση ενέργειας	14
3.1 Εισαγωγή.....	14
3.2 Οι ζεόλιθοι στα ηλιακά συστήματα	15
3.3. Συστήματα ψύξης με απορρόφηση	19
3.4. Βασικές αρχές λειτουργίας	21
3.5. Αντλίες θερμότητας με ανατροφοδότηση ενέργειας.....	26
4. Συμπεράσματα	30
5. Βιβλιογραφία	33

1. Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή εργασία συντάχτηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών (Σ.Θ.Ε.) του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) και του υποχρεωτικού μαθήματος Η' εξαμήνου με κωδικό GGN 873Y «Διπλωματική Εργασία» 6 Διδακτικές Μονάδες και 16 Ευρωπαϊκές Μονάδες – E.C.T.S.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάδειξη χρήσης των ζεολιθικών τόφων (φυσικών ζεολίθων) σε θέματα ενέργειας και ιδιαίτερα στην εξοικονόμηση ενέργειας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μας, για την υπομονή, την αγάπη και γενικά για όλα που με πρόσφεραν αυτά τα χρόνια.

Επίσης, ευχαριστούμε τον κ. Ανέστη Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας (Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ.), για την στήριξή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μας εργασίας.

Θεσσαλονίκη Ιούνιος 2016.

Νικόλαος Α. Βαβλάς (4869)

Κωνσταντίνος Ν. Χαρίσης (4938)

2. Εισαγωγή

2.1 Φυσικοί ζεόλιθοι (Ζεολιθικοί τόφφοι)

Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια σημαντική ομάδα αργιλοπυριτικών κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών περιλαμβάνοντας φυσικά και συνθετικά είδη. Με τον όρο φυσικός ζεόλιθος χαρακτηρίζεται το πέτρωμα (συνήθως ζεολιθικός τόφφος) που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεολίθων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ορυκτά που σχηματίζονται από την αντίδραση διαλυμάτων ή ρευστών με ηφαιστειακό γυαλί και διάφορα πετρογενετικά ορυκτά σε μια ποικιλία γεωχημικών περιβαλλόντων. Εξαιτίας της μοναδικής δομής τους, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες και έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανική, γεωργική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ανάμεσα σε αυτούς που απαντώνται φυσικώς ο τύπος-HEU (κλινοπτινόλιθος-εουλανδίτης) είναι οι πιο άφθονοι και συνήθως βρίσκονται σε συγκεκριμένους ιζηματογενείς σχηματισμούς και συγκροτούν μεγάλες αποθέσεις σε ορισμένες περιοχές του κόσμου. Αυτοί οι σχηματισμοί (ζεολιθοφόρα πετρώματα / τόφφοι) είναι σπουδαία υλικά για βιομηχανικές, γεωργικές και περιβαλλοντικές χρήσεις. Η ανακάλυψη μεγάλων αποθέσεων από ζεόλιθους ιζηματογενής προέλευσης σε συνδυασμό με μικρότερο κόστος σε σχέση με τους συνθετικούς και την παγκόσμια κατανομή, έκανε τους ορισμένους ζεολιθικούς τόφφους χρησιμοποιήσιμα σε μεγάλη κλίμακα. Οι μοναδικές ιδιότητες τους έκανε την πιο ενδιαφέρουσα ομάδα ορυκτών για τους επιστήμονες μετά την πρώτη περιγραφή τους. Το όνομα ζεόλιθος προέρχεται από το ζέω και από το λίθος περιγράφοντας την συμπεριφορά τους κάτω από συνθήκες γρήγορης θέρμανσης όπου οι ζεόλιθοι φαίνεται να βράζουν από την ραγδαία απώλεια νερού (Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Gottardi & Galli 1985, Garcia et al. 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Kesraoui-Quki et al. 1994, Misaelides et al. 1995, Baykal & Guven 1997, Haidouti 1997, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001, Godelitsas et al. 2001, Tchernev 2001, Filippidis et al. 2008, Filippidis 2010, 2013, 2016, Mitchell et al. 2012, Tsirambides & Filippidis 2012).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι εμφανίζονται σε παραπάνω από 65 είδη και συνεχώς ανακαλύπτονται νέα είδη (Πίνακας 2.1). Για όλες τις χρήσεις, ο ζεολιθικός τόφφος πρέπει να είναι χωρίς ίνες και κατά συνέπεια χωρίς ινώδεις ζεόλιθους και άλλα ινώδη ορυκτά (μικροσκοπικές βελόνες). Η παρουσία ινωδών ζεολίθων

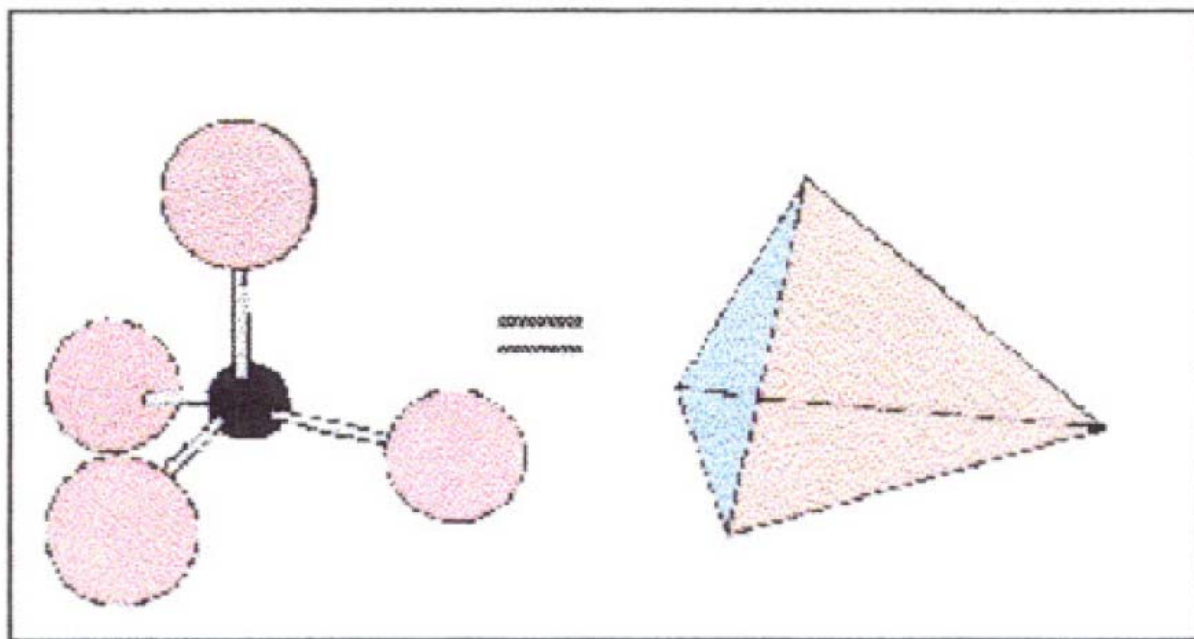
(π.χ., εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, σκολεσίτη, μεσόλιθο, νατρόλιθο, φερριερίτη) και άλλων ινωδών ορυκτών (π.χ., ορυκτά του αμιάντου, ακτινολίτης-ακτινόλιθος, γρουνερίτης-αμοσίτης, ανθόφυλλος-ανθοφυλλίτης, κροκιδόλιθος-ριμπεκίτης, τρεμολίτης-τρεμόλιθος, χρυσότιλος-χρυσοτίλης) είναι απαγορευτική για κάθε χρήση των ζεολιθικών τόφων. Παρακάτω αναφέρονται οι προδιαγραφές χρήσεις των ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU (Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016).

Πίνακας 2.1. Χρονοδιάγραμμα ανακάλυψης κάποιων σημαντικών ζεόλιθων.

Zeolite	Year
Stilbite	1756
Natrolite	1758
Chabazite	1772
Analcime	1784
Heulandite	1801
Phillipsite	1824
Faujasite	1842
Mordenite	1864
Clinoptilolite	1890
Erionite	1890
Ferrierite	1918

2.2 Δομή

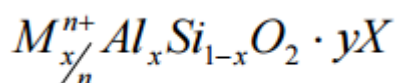
Το κρυσταλλικό πλέγμα των ζεολίθων βασίζεται σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο από τετράεδρα $(\text{Si,Al})\text{O}_4$, και από κατιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών τα οποία είναι χαλαρά δεσμευμένα από ανιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος και μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα συμπεριλαμβανομένου και το H^+ . Τα τετράεδρα αυτά πολυμερίζονται μεταξύ τους και σχηματίζουν δευτερεύουσες δομές (Σχήματα 2.1 και 2.2). Ο πολυμερισμός αυτός οδηγεί όλα τα οξυγόνα να ανήκουν σε δύο τετράεδρα και κατατάσσει τους ζεόλιθους στα τεκτοπυριτικά ορυκτά. Αυτές οι δομές μπορεί έχουν μορφή απλών πολυέδρων όπως κύβοι, εξαγωνικά πρίσματα ή οκτάεδρα. Οι δευτερεύουσες αυτές δομές διαμορφώνουν την τελική μορφή του ζεόλιθου.



Σχήμα 2.1. Θεμελιώδη δομικά οικοδομήματα των ζεολίθων, τετράεδρα $[AlO_4]$ ή $[SiO_4]$. Το κέντρο κάθε τετράεδρου καταλαμβάνει το Si^{4+} ή το Al^{3+} ενώ τις κορυφές τέσσερα οξυγόνα O^- (Baerlocher et al. 2001).

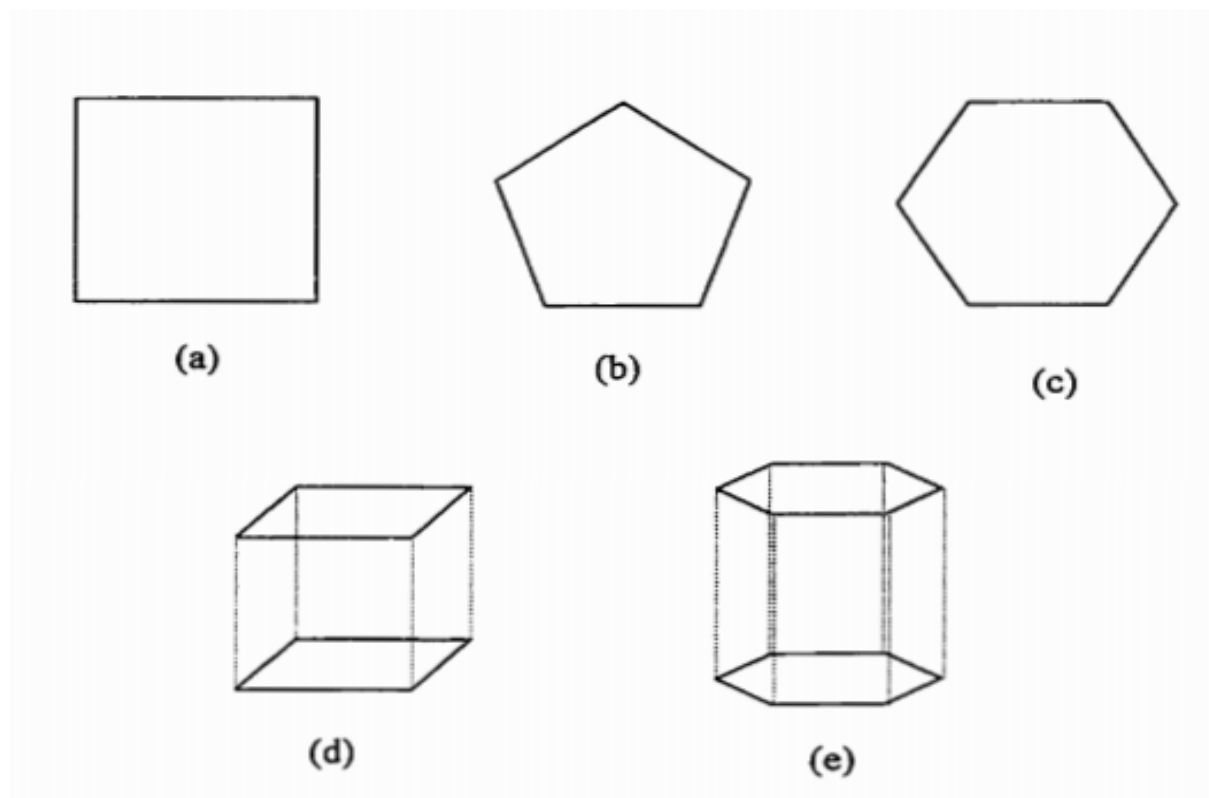
Έτσι στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου στο κέντρο του τετράεδρου βρίσκεται το Si^{4+} ενώ κάποιες φορές αντικαθίσταται από το Al^{3+} , και αυτή η αντικατάσταση οδηγεί σε ένα αρνητικό φορτίο. Το φορτίο αυτό ισορροπείται από ανταλλάξιμα κατιόντα τα οποία είναι κυρίως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Αυτά τα κατιόντα συγκρατούνται χαλαρά εντός των κεντρικών κοιλοτήτων και περιβάλλονται από μόρια νερού. Τα μόρια νερού συγκρατούνται χαλαρά στους πόρους και οι περισσότεροι ζεόλιθοι μπορούν αφυδατωθούν αναστρέψιμα ενώ τα κατιόντα τους ανταλλάσσονται πρόθυμα.

Ένας απλοποιημένος εμπειρικός τύπος ενός αργιλοπυριτικού ζεόλιθου είναι:



όπου το x μπορεί να ποικίλει από 0-0.5 και το M^{n+} αντιπροσωπεύει ανόργανα ή οργανικά κατιόντα. Το X αντιπροσωπεύει ουδέτερα φιλοξενούμενα μόρια ή είδη που συμπεριλαμβάνονται (Gottardi & Galli 1985).

Το αργιλοπυριτικό πλέγμα είναι το πιο συχνά παρατηρούμενο και πιο σταθερό, και ορίζει την κρυσταλλική δομή. Η τοπολογία του πλέγματος περιγράφει την συνδεσιμότητα των ατόμων στα τετράεδρα του πλέγματος, αγνοώντας την σύσταση του πλέγματος, την παρατηρούμενη συμμετρία και τις διαστάσεις της μικρότερης ομάδας ατόμων που συνθέτουν τον κρύσταλλο. Ως εκ τούτου, πολλά διαφορετικά ζεολιθικά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε μία ονομασία τοπολογίας πλέγματος. Τοπολογικές αναλύσεις των πιθανών τρόπων διάταξης των τετραέδρων που προσπαθούν να δώσουν υποθετικές δομές ζεόλιθων, υποδεικνύουν ότι ο αριθμός τους είναι σχεδόν απεριόριστος, ακόμη και αν ο περιορισμός της διαρθρωτικής σταθερότητας λαμβάνεται υπόψη τις δομές του πυριτίου, 143 κρυσταλλικές δομές έχουν αναφερθεί. Ο αριθμός αυξάνεται στις 197 για τετράεδρα όλων των συστάσεων.



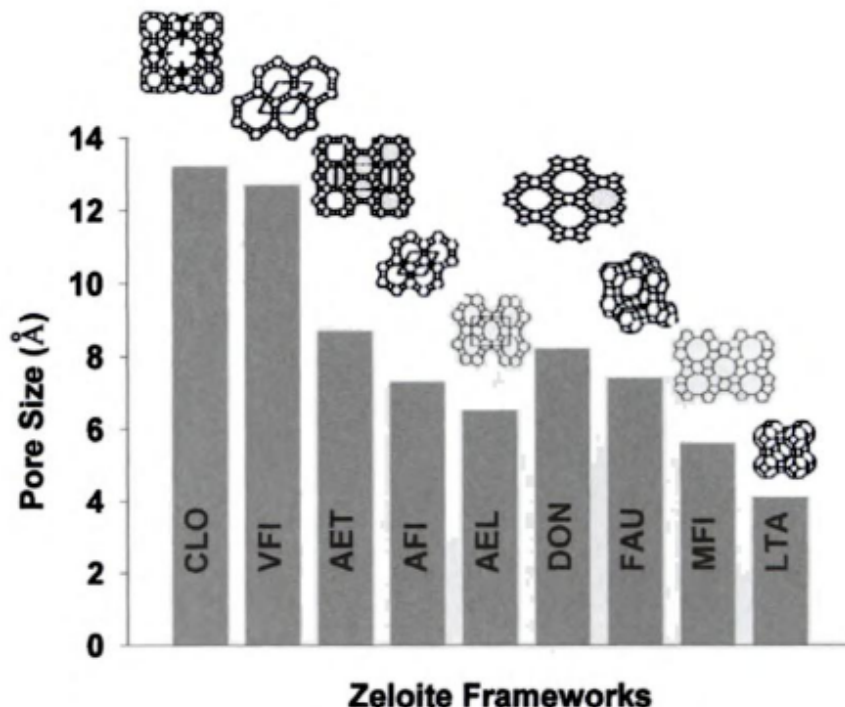
Σχήμα 2.2. Κάποιες επιλεγμένες δευτερεύουσες δομές ζεολιθικών πλεγμάτων (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001).

Σε αντίθεση με τα περισσότερα τεκτοπυριτικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι έχουν μεγάλους κενούς χώρους στην δομή τους που αφήνουν χώρο εκτός από μεγάλα κατιόντα, ακόμα και σχετικά μεγάλα μόρια ή ομάδες κατιόντων όπως νερό,

αμμωνία, ανθρακικά και νιτρικά ιόντα. Στους πιο χρήσιμους ζεόλιθους τα κενά είναι διασυνδεδεμένα και δημιουργούν ένα μακρύς και φαρδύς διάυλους διαφορετικών μεγεθών, ανάλογα με το ορυκτό. Οι διάυλοι αυτοί επιτρέπουν την εύκολη κυκλοφορία στα φιλοξενούνται ιόντα και μόρια μέσα και έξω από το οικοδόμημα. Το κύριο χαρακτηριστικό των ζεολίθων είναι η ικανότητα τους να χάνουν και να απορροφούν νερό χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική τους δομή. Τα μεγάλα αυτά κανάλια εξηγούν το χαμηλό ειδικό βάρος αυτών των ορυκτών.

Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής των ζεολίθων, επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως: το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των κατιόντων στο διάλυμα, τα δομικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη ζεόλιθου. Ο τελευταίος παράγοντας είναι αυτός που καθορίζει και την κατιοντική επιλεκτικότητα του κάθε ζεόλιθου.

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ του μεγέθους των πόρων σε μονάδες ångström ($1\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$), και διάφορων ζεολιθικών πλεγμάτων.



Σχήμα 2.3. Σύγκριση του μεγέθους των πόρων με διάφορα πλέγματα (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001).

2.3 Προδιαγραφές και χρήσεις ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU

Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων, βιομορίων ή μορίων από αέρια, υγρών, ή διαλυμένων στερεών σε μία επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί μια μεμβράνη προσροφήματος (τα μόρια ή άτομα συσσωρεύονται) επί της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Διαφέρει από την απορρόφηση, στην οποία ένα ρευστό διαπερνά ή διαλύεται από ένα υγρό ή στερεό. Ο όρος ρόφηση περικλείει και τις δύο διαδικασίες, ενώ εκρόφηση είναι η αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης. Οι ζεόλιθοι έχουν ομοιόμορφα μεγέθη πόρων που κυμαίνονται από 3 έως 10 Å και η ομαλή δομή των πόρων τους καθιστά κατάλληλους για εφαρμογές προσρόφησης. Έχουν υψηλή εσωτερική επιφάνεια που φθάνει τα 800-1000 m²/gm. Μπορούν να προσροφήσουν πολικά και μη πολικά μόρια κάτω από κατάλληλες προϋποθέσεις. Μπορούν να προσροφήσουν υδρατμούς με υψηλή θερμότητα προσρόφησης, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι ζεόλιθοι έχουν ασυνήθιστες ιδιότητες ρόφησης (απορρόφησης και προσρόφησης). Είναι ικανοί να προσροφήσουν μεγάλες ποσότητες από μια ποικιλία ψυκτικών αερίων, όπως υδρατμοί, αμμωνία, οξείδια του άνθρακα και φρέον. Αρκετά ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η ποσότητα ρόφησης αυτών των αερίων είναι περίπου η ίδια-30 wt %. Οι ζεόλιθοι επίσης έχουν την μοναδική ιδιότητα, η οποία είναι μεγάλης σημασίας στα συστήματα ψύξης, ότι η ισόθερμη απορρόφησης τους έχει μια εξαιρετικά μη γραμμική εξάρτηση με την πίεση (Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Godelitsas et al. 2001, Filippidis & Kantiranis 2007, Kantiranis et al. 2010, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Φιλιππίδης 2016).

Είναι πολύ σημαντικό να δοθεί έμφαση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ζεολιθικών τόφφων διότι αυτά καθορίζουν την απόδοση και το τελικό κόστος σε όλους τους τύπους των χρήσεων. Οι προδιαγραφές για τις διάφορες εφαρμογές-χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθου-εουλανδίτη) είναι (Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016):

- 1ον) Για όλες τις χρήσεις, ο ζεολιθικός τόφφος πρέπει να είναι χωρίς ίνες και κατά συνέπεια χωρίς ινώδεις ζεόλιθους και άλλα ινώδη ορυκτά (μικροσκοπικές βελόνες). Η παρουσία ινωδών ζεολίθων (π.χ., εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, σκολεσίτη, μεσόλιθο, νατρόλιθο, φερριερίτη) και άλλων ινωδών ορυκτών (π.χ., ορυκτά του αμιάντου,

- ακτινολίτης-ακτινόλιθος, γρουνερίτης-αμοσίτης, ανθόφυλλος-ανθοφυλλίτης, κροκιδόλιθος-ριμπεκίτης, τρεμολίτης-τρεμόλιθος, χρυσότιλος-χρυσοτίλης) είναι απαγορευτική για κάθε χρήση των ζεολιθικών τόφων.
- 2ον) Ο ζεολιθικός τόφος πρέπει να είναι χωρίς χαλαζία για χρήση (σε μορφή σκόνης) ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη. Ο ζεολιθικός τόφος πρέπει να είναι χωρίς χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη (κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 , μικροσκοπικά αδιάλυτα τσεκούρια) για χρήση ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο. Το ίδιο ισχύει και για τη χρήση ως υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων, στην περίπτωση που τα ζώα συνηθίζουν να καταναλώνουν υλικά από το δάπεδο.
- 3ον) Για όλες τις χρήσεις, η περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου στον ζεολιθικό τόφο πρέπει να είναι ≥ 80 %κβ.
- 4ον) Η περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών στον ζεολιθικό τόφο, πρέπει να είναι ≤ 20 %κβ. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται (μηδενική ή πολύ χαμηλή περιεκτικότητα) για τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά με ποζολανική δράση (περίπου ισοδύναμο σε δράση με το τσιμέντο), με εξαίρεση για τις χρήσεις που αφορούν τη βιομηχανία κατασκευών και την παραγωγή τσιμέντου.
- 5ον) Ο ζεολιθικός τόφος δεν πρέπει να είναι επιβαρυνμένος με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια) και οι συγκεντρώσεις τους, σύμφωνα με την Παγκόσμια, Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία, δεν πρέπει να υπερβαίνουν τις οριακές τιμές σε γεωργικά εδάφη, την παγκόσμια μέση ετήσια αποτελεσματική δόση ακτινοβολίας από φυσικές πηγές (2,4 mSv/έτος) και γενικά δεν πρέπει να είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τις μέσες τιμές των πετρωμάτων και του φλοιού της Γης. Για κατανάλωση από τα ζώα και τον άνθρωπο, προσοχή απαιτείται στις οριακές τιμές ιχνοστοιχείων και στην ολική ενδεικτική δόση ραδιενέργειας (0,10 mSv/έτος) στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης.
- 6ον) Η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων του ζεολιθικού τόφου, πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή. Τα μέταλλα και ιχνοστοιχεία θα πρέπει να βρίσκονται εντός της κρυσταλλικής δομής του ζεόλιθου (απορρόφηση) και όχι στην επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου

(προσρόφηση, επιφανειακή επικάθιση), δηλαδή προσροφημένα στους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφφου. Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος, επιλεκτικά δεσμεύει και καθηλώνει τα επικίνδυνα-επιβλαβή μέταλλα-ιχνοστοιχεία με ισχυρούς χημικούς δεσμούς και δεν τα επιτρέπει να μεταφερθούν π.χ. στα φυτά, ενώ τα ωφέλιμα χημικά στοιχεία είναι στη διάθεση του φυτού, διότι αυτά επιλεκτικά δεσμεύονται με χαλαρούς χημικούς δεσμούς στους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφφου.

- 7ον) Τα βασικά ανταλλάξιμα κατιόντα του ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθου-εουλανδίτη) του ζεολιθικού τόφφου, πρέπει να είναι K, Ca, Mg και Na.
- 8ον) Η δεσμευτική ικανότητα (ικανότητα ανταλλαγής ιόντων) του ζεολιθικού τόφφου, θα πρέπει να είναι $>170 \text{ meq}/100\text{g}$.
- 9ον) Η κοκκομετρία του ζεολιθικού τόφφου για τις διαφορετικές χρήσεις, θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της εφαρμογής.
- 10ον) Η Συσχέτιση του κόστους, του οικονομικού και περιβαλλοντικού οφέλους, θα πρέπει πάντα να εξετάζεται σοβαρά.

Οι προδιαγραφές για τη χρήση των ζεολιθικών τόφφων, ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για τα ζώα και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο, είναι πολύ αυστηροί, αλλά δυστυχώς, οι εταιρείες δεν παρέχουν τις παραπάνω πληροφορίες σχετικά με τα υλικά που πωλούν. Η μεγάλη πλειοψηφία ($>99\%$) των ζεολιθικών τόφφων είναι ακατάλληλα ή/και επικίνδυνα υλικά για κατανάλωση από τα ζώα και τον άνθρωπο, κυρίως επειδή: α) περιέχουν ινώδη ζεόλιθο (μικροσκοπικές βελόνες), β) περιέχουν ορυκτά του SiO_2 (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης) τα οποία είναι μικροσκοπικά αδιάλυτα τσεκούρια, γ) περιέχουν αργιλικά ορυκτά με ποζολανική δράση (περίπου ισοδύναμο σε δράση με το τσιμέντο), δ) είναι επιβαρυμένοι με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια), ε) περιέχουν χαμηλές ποσότητες του ζεόλιθου και στ) η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και ραδιονουκλιδίων είναι υψηλή, επειδή αυτά δεν βρίσκονται στην κρυσταλλική δομή του ζεόλιθου (απορρόφηση), αλλά στην επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου (προσρόφηση, επιφανειακή επικάθιση), δηλαδή προσροφημένα στους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφφου. Δυστυχώς, τα συμπληρώματα διατροφής και τα πρόσθετα

ζωοτροφών στην αγορά, δεν αναφέρονται και δεν αναγράφουν τις περιεκτικότητες των παραπάνω ποιοτικών χαρακτηριστικών.

Ακόμη και αν ο ζεολιθικός τόφος πληρεί όλες τις παραπάνω ορυκτολογικές, χημικές, μορφολογικές και ραδιολογικές προδιαγραφές, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για όσους παίρνουν φάρμακα, επειδή ο ζεολιθικός τόφος ως ένα υλικό με υψηλή δεσμευτική ικανότητα, μπορεί να δεσμεύσει, να αδρανοποιήσει και να απομακρύνει το ευεργετικό φάρμακο από το ανθρώπινο οργανισμό, με επακόλουθη τη βλάβη.

Οι χρήσεις των ζεολιθικών τόφων μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες όπως, οικοδομική, βελτιωτικά εδαφών, υλικά καθαρισμού αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, αποξηραντικά και απορροφητικά υλικά, αποθήκευση ηλιακής ενέργειας, κ.α. (Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Tchernev 2001, Kantiranis et al. 2004, 2006, 2010, 2011, Φιλιππίδης 2007, 2009, 2015, Φιλιππίδης κ.α. 2007, 2011, Filippidis 2008, 2010, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008, 2010, 2015a,b, 2016, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2015).

Στην οικοδομή χρησιμοποιούνται ως δομικοί λίθοι και στην κατασκευή δομικών προϊόντων. Επίσης, στην παραγωγή σκυροδεμάτων ως υποκατάστατες του περλίτη και της κίσσηρης, καθώς και στην κατασκευή ελαφρών τούβλων και συμπιεσμένων σκυροδεμάτων.

Η χρήση των ζεολιθικών τόφων ως εδαφοβελτιωτικά, αυξάνει την απόδοση διαφόρων καλλιεργειών, αναβαθμίζει τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών με δυνατότητα μεγαλύτερης απορρόφησης νερού, κάνει ευκολότερη την μεταφοράς μεταλλικών ιόντων, ελαττώνει την τοξικότητα της αμμωνίας και μειώνει τις απώλειες του αζώτου των λιπασμάτων.

Οι ζεολιθικοί τόφοι χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για τον καθαρισμό διαφόρων τύπων αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων όπως π.χ. αφαίρεση της αμμωνίας από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, εξαιτίας της μεγάλης εκλεκτικότητας του κλινοπτινόλιθου και φιλλιψίτη για δέσμευση της. Η αφαίρεση ραδιενεργών ισοτόπων από απόβλητα διάφορων πυρηνικών κέντρων, καθώς και βαριών μετάλλων από άλλες βιομηχανικές κατεργασίες είναι ένα άλλο σημαντικό πεδίο εφαρμογών.

Περισσότεροι από 3.000 τόνοι ζεόλιθων το μήνα χρησιμοποιούνται στην Ιαπωνία ως υλικά πλήρωσης στη χαρτοβιομηχανία σε αντικατάσταση των αργίλων.

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή φθηνών οξυγονούχων ρευμάτων σε περιβάλλοντα έλλειψης οξυγόνου όπως ποτάμια και λίμνες, όπου η έλλειψη οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει σε ραγδαία εξαφάνιση των ψαριών και της φυτικής ζωής.

Η χρήση των ζεολιθικών τόφφων ως υλικών συγκράτησης οσμών σε στάβλους είναι αρκετά διαδεδομένη. Χρησιμοποιούνται επίσης στον καθαρισμό των φυσικών αερίων, καθώς και ως στιλβωτικά υλικά σε οδοντόπαστες φθορίου.

Τέλος, τελευταία έχει σημειωθεί μεγάλη επιτυχία στη χρήση κλινοπτινόλιθου και χαμπαζίτη στη δέσμευση και απελευθέρωση θερμοκρασίας από ηλιακή ακτινοβολία σε εγκαταστάσεις κλιματισμού και θέρμανσης νερού. Η χρήση τους αυτή θα αναλυθεί εκτενώς σε ξεχωριστό κεφάλαιο παρακάτω.

2.4. Οι ζεολιθικοί τόφφοι της Ελλάδας

Τα ζεολιθικά πετρώματα της Θράκης (32 θέσεις: 29 της ΠΕ Έβρου και 3 της ΠΕ Ροδόπης) κατά μέσο όρο περιέχουν, 23-89% κ.β. ζεόλιθο τύπου- HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη), 8-45% κ.β. μορντενίτη (δέκα θέσεις), 24% κ.β. ανάλκιμο (μία θέση), 1-11% κ.β. μαρμαρυγία, 1-11% κ.β. αργιλικά ορυκτά, 3-37% κ.β. χαλαζία, 2-29% κ.β. χριστοβαλίτη, 3-34% κ.β. αστρίους και 0-22% κ.β. άμορφα υλικά. Μόνο μία θέση περιέχει 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη), 2% κ.β. αργιλικά ορυκτά, είναι χωρίς ίνες, αλλά δυστυχώς περιέχει 3% κ.β. χαλαζία και 2% κ.β. χριστοβαλίτη. Λαμβάνοντας υπόψη την ορυκτολογική σύσταση, τα ζεολιθικά πετρώματα της Θράκης δεν πληρούν τις απαιτήσεις του νόμου, και γι' αυτό δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και επομένως ως συμπληρώματα διατροφής, επειδή τα ζεολιθικά πετρώματα όλων των θέσεων, περιέχουν κατά μέσο όρο 3-37% κ.β. χαλαζία, 2-29% κ.β. χριστοβαλίτη, 8-45% κ.β. μορντενίτη (ινώδη ζεόλιθο) σε 10 θέσεις, 24-65% κ.β. ζεόλιθους (τύπου-HEU ± μορντενίτη ± ανάλκιμο) σε 28 θέσεις, 74% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU σε 2 θέσεις και 77% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU σε 1 θέση (Tsirambides et al. 1989, 1993, Kirov et al. 1990, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Filippidis 1993, Stamatakis et al. 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Perraki & Orfanoudaki 2004, Filippidis et al. 2007, 2016, Φιλιππίδης 2007, Tzamos et al. 2011, Tsirambides & Filippidis 2012, Vogiatzis et al. 2012).

Εμφανίσεις ζεολιθικών πετρωμάτων χωρίς οικονομικό ενδιαφέρον (χαμηλό ποσοστό ζεόλιθου, ινώδεις ζεόλιθοι ή άγνωστα αποθέματα) εμφανίζονται επίσης νομούς Σάμου και Κυκλάδων. Στην ΠΕ Σάμου (λεκάνη Καρλοβασίου-Μαραθόκαμπου) οι ζεολιθικοί τόφοι περιέχουν ζεόλιθο τύπου-HEU, μορντενίτη, ανάλκιμο, χαμπαζίτη, φιλλιψίτη. Στην ΠΕ Κυκλάδων (Παναγιά-Κήποι Μήλου, Όρμος Συκιάς-Άγιος Ανδρέας Κιμώλου, ΒΔ τμήμα Πολυαίγου, Ακρωτήρι και Όρμος Μπάλου Θήρας) οι ζεόλιθοι περιέχουν ζεόλιθο τύπου-HEU και μορντενίτη. Ζεόλιθος τύπου HEU εντοπίστηκε σε πορσελανίτες των νησιών Ζακύνθου, Λευκάδος, Λέσβου και Λήμνου. Στιλβίτης σε φλέβες εντοπίστηκε στη Βάθη Κιλκίς, στον Κατσαμπά Σαμοθράκης και στο Κιζάρι Ροδόπης. Σήμερα δεν γίνεται εκμετάλλευση ζεολιθικών τόφων στην Ελλάδα. Τα ενδεικτικά αποθέματα των ζεόλιθων της Θράκης είναι 600 εκατ. τόνοι και η ακαθάριστη αξία τους 18 δισεκ. €. (Tsolis-Katagas & Katagas 1989, Stamatakis 1989, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Hall & Stamatakis 1992, 1994, Stamatakis et al. 1996, Fragoulis et al. 1997, Kantiranis et al. 2004, 2010, 2014, Filippidis et al. 2007, Tsirambides & Filippidis 2012, Μυτιγλάκη κ.α. 2015).

3. Εφαρμογές στην εξοικονόμηση ενέργειας

3.1 Εισαγωγή

Η ενέργεια αποτελεί αναγκαίο αγαθό για την επιβίωση του ανθρώπου. Παρ' όλα αυτά οι συμβατικές μορφές της όπως τα ορυκτά καύσιμα δεν είναι αρκετές για να καλύψουν τις συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις. Η ενέργεια μπορεί να εμφανιστεί με διάφορους μορφές. Μπορεί επίσης να αποθηκευτεί με διάφορους μορφές αλλά η χημική, η μηχανική, η ηλεκτρική και η θερμική είναι οι πιο συνηθισμένες. Μεταξύ των μεθόδων αποθήκευσης ενέργειας, αυτή της αποθήκευσης θερμικής ενέργειας είναι η πιο ελκυστική. Έχει μεγάλο εύρος βιομηχανικών χρήσεων και μπορεί να αποθηκευτεί με ποικίλους τρόπους. Από τα αρχαία χρόνια ο άνθρωπος προσπάθησε να διερευνήσει την χρήση της ηλιακής ενέργειας που αποτελεί μεγάλη και πλούσια πηγή ενέργειας. Αυτή είναι στο σύνολο της πρακτικά ανεξάντλητη αφού προέρχεται από τον ήλιο και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν περιορισμοί χώρου και χρόνου για την εκμετάλλευσή της. Έτσι η ηλιακή ενέργεια φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη ανανεώσιμη μορφή ενέργειας και η χρήση της μια πολύ συναρπαστική πτυχή της επιστήμης.

Καθ' όλη την διάρκεια της ιστορίας πολιτισμοί που κατοικούσαν σε θερμά και ξηρά κλίματα χρησιμοποιούσαν την εξάτμιση του νερού για να μειώσουν την θερμοκρασία του περιβάλλοντος αέρα. Κεραμικά πορώδη αγγεία που περιείχαν νερό αποθηκεύονταν μέσα σε δωμάτια σπιτιών. Το νερό έσταζε μέσα από τους πόρους και εξατμιζόταν ψύχοντας το αγγείο αλλά και τον αέρα γύρω του. Ακόμα και σήμερα άνθρωποι που κατοικούν στην έρημο νοτιοδυτικά από τις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιούν συσκευές που ψύχουν τον αέρα μέσω της εξάτμισης του νερού. Ο θερμός και ξηρός αέρας της ερήμου περνάει μέσα από την συσκευή ψύξης και ψύχεται από την εξάτμιση του νερού καθώς και αυξάνεται η υγρασία του.

Συστήματα που εκμεταλλεύονται την ηλιακή ενέργεια για ψύξη είναι και τα συστήματα ψύξης με απορρόφηση. Οι βασικές αρχές λειτουργίας τους περιγράφονται παρακάτω αλλά αναφέρεται ότι λειτουργούν μέσω κύκλων οι οποίοι ξεκινούν με την απορρόφηση του νερού και τελειώνουν με την εξάτμιση του. Όλα αυτά επιτυγχάνονται μέσω της αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας.

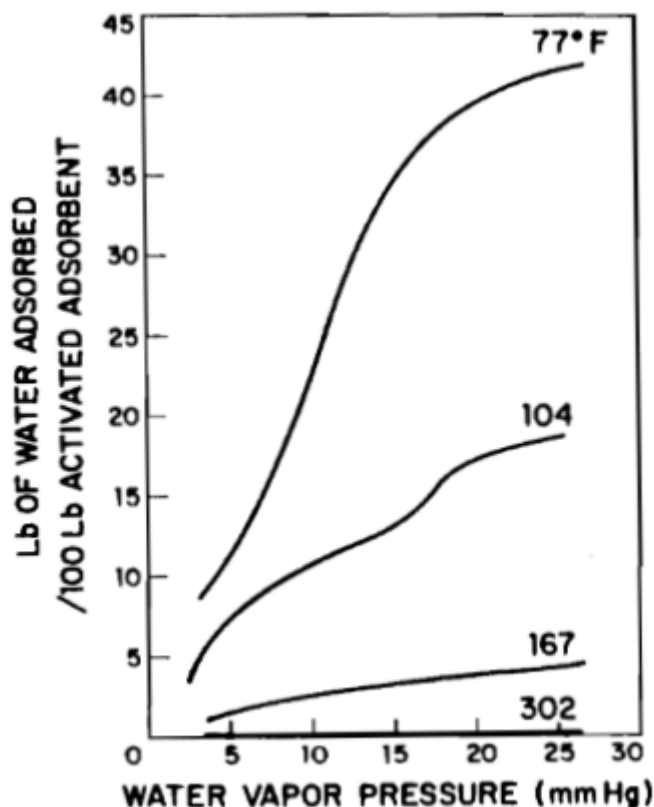
Σε αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν εκτός των άλλων και φυσικοί ζεόλιθοι ως προσροφητικό υλικό. Έτσι μια σημαντική αλλά ασυνήθιστη χρήση των ζεόλιθων είναι στην αποθήκευση αυτού του είδους ενέργειας. Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ανάλογα με την ικανότητα προσρόφησης τους και την ικανότητα ιοντοαναλλαγής. Ανάλογα με την θερμοκρασία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ο κλινοπτιλόλιθος και ο χαμπαζίτης για θέρμανση και ψύξη μικρών οικοδομημάτων. Επίσης οι ζεόλιθοι μπορούν να κρατήσουν την αποθηκευμένη ενέργεια για αρκετό χρόνο και έχουν την δυνατότητα να την μεταβιβάσουν (Tsitsishvili et al. 1992, Bish & Ming 2001, Tchernev 2001).

3.2 Οι ζεόλιθοι στα ηλιακά συστήματα

Έρευνες έχουν δημοσιευθεί όσον αφορά τη χρησιμοποίηση των φυσικών ζεόλιθων σε συστήματα ηλιακής ενέργειας, ιδίως εκείνων που αφορούν το κλιματισμό. Οι ζεόλιθοι σε αντίθεση με άλλα προσροφητικά υλικά, διαφέρουν ως προς τις μοναδικές προσροφητικές ικανότητες οι οποίες σχετίζονται με μια αξιοσημείωτη μη γραμμική ισόθερμη απορρόφησης. Πλήρης προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε συγκριτικά χαμηλές πιέσεις, ενώ περαιτέρω αύξηση της πίεσης δεν επηρεάζει τη διαδικασία. Ταυτόχρονα όταν ο ζεόλιθος θερμαίνεται η εκρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας νερού γίνεται μόνο σε υψηλές μερικές πιέσεις. Κατά συνέπεια η διαφορά στην ικανότητα προσρόφησης σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ μεγάλη, και αυτό επιτρέπει αποτελεσματική χρήση ζεολιθικών συστημάτων αξιοποίησης ηλιακής ενέργειας. Δοκιμές πάνω σε φυσικούς ζεόλιθους από αποθέσεις στην Αμερική οι οποίες περιείχαν κλινοπτιλόλιθο και χαμπαζίτη-μορντενίτη έδειξαν ότι τα ζεολιθικά αυτά συστήματα μπορούν να θερμάνουν νερό στο 75% και να το ψύξουν στο 50% των απαιτήσεων. Η αφυδάτωση των ζεόλιθων κατά τη διάρκεια της ημέρας και η απορρόφηση νερού την νύχτα οδηγεί σε διαφορές θερμοκρασίας ικανές για την ψύξη (ή θέρμανση) μικρών δωματίων. Σύμφωνα με υπολογισμούς ένας τόνος ζεόλιθου εκτεθειμένος σε οροφή έκτασης 19.6 m² μπορεί να ψύξει ένα τόνο αέρα. Μερικές εκατοντάδες χιλιάδες τόνοι φυσικού ζεόλιθου ωστόσο θα ήταν απαραίτητοι για την ψύξη ή θέρμανση κτηρίων μέσω ηλιακής ενέργειας κάθε χρόνο (Tsitsishvili et al. 1992, Bish & Ming 2001, Tchernev 2001).

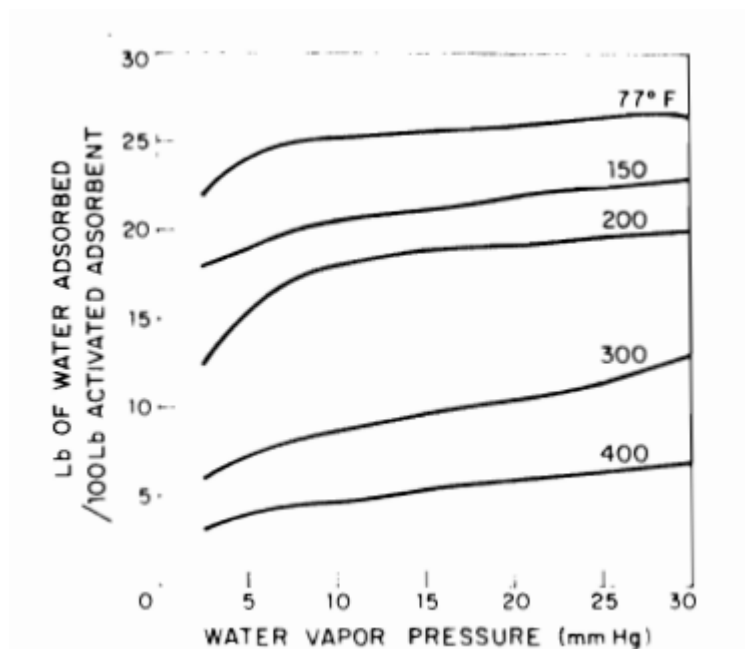
Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, άλλα προσροφητικά υλικά έχουν σχεδόν γραμμικές ισόθερμες πίεσης. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 3.1 φαίνεται μια

ομάδα από ισόθερμες προσρόφησης που αφορά τους υδρατμούς και την πυριτική γέλη. Αυτές είναι παρόμοιες με αυτές από τα περισσότερα συστήματα στερεού-αερίου και υγρού-αερίου. Φαίνεται ότι η ποσότητα των προσροφημένων υδρατμών είναι μονοτονική, σχεδόν γραμμική συνάρτηση της μερικής πίεσης. Για αυτό το λόγο στους κύκλους ψύξης, από την ρόφηση σε χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλή μερική πίεση μέχρι την εκρόφηση σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλή μερική πίεση, υπάρχει μόνο μια μικρή αλλαγή στην ποσότητα του προσροφημένου αερίου. Για αυτό τον λόγο στους κύκλους ψύξης, από την ρόφηση σε χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλή μερική πίεση μέχρι την εκρόφηση σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλή μερική πίεση, υπάρχει μόνο μια μικρή αλλαγή στην ποσότητα του εκροφημένου αερίου. Αυτό αντιπροσωπεύει την χαμηλή αποδοτικότητα των συστημάτων ψύξης με ηλιακή ενέργεια που χρησιμοποιούν συμβατικά προσροφητικά (Tsitsishvili et al. 1992, Bish & Ming 2001, Tchernev 2001).



Σχήμα 3.1. Ισόθερμες προσρόφησης για υδρατμούς σε πυριτική γέλη, δείχνοντας την ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε ως συνάρτηση της μερικής πίεσης των υδρατμών.

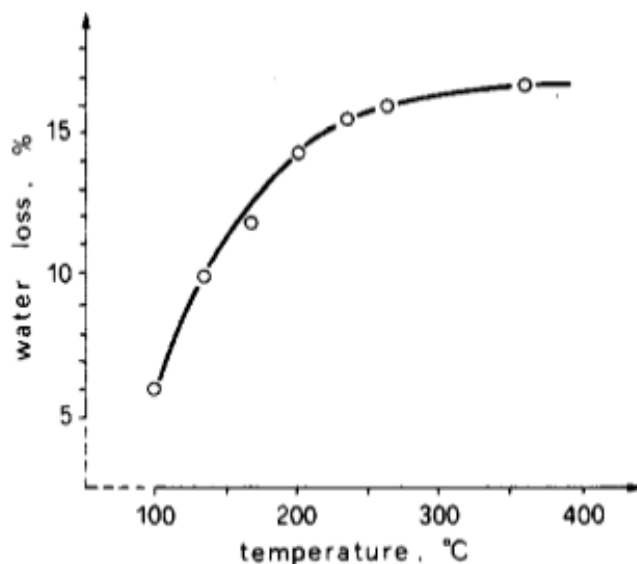
Αντίθετα με αυτή την συμπεριφορά οι ισόθερμες του ζεόλιθου φαίνονται στο Σχήμα 3.2. Ο ζεόλιθος εμφανίζει μια ακραία μη γραμμική συμπεριφορά την προσροφημένης ποσότητας σε συνάρτηση με την μερική πίεση. Επομένως, όταν ο ζεόλιθος είναι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να προσροφήσει μεγάλες ποσότητες υδρατμών ακόμα και σε χαμηλές μερικές πιέσεις. Από την άλλη μεριά, όταν ο ζεόλιθος θερμαίνεται εκροφά την περισσότερη ποσότητα υδρατμών ακόμα και σε υψηλές μερικές πιέσεις, οι οποίες αντιστοιχούν σε υψηλές θερμοκρασίες συμπτυκνωτή. Επομένως, η διαφορά στην προσρόφηση του αερίου ανάμεσα σε υψηλή και χαμηλή θερμοκρασία είναι μεγάλη και εξαρτάται μόνο ελαφρώς από την πίεση του συμπτυκνωτή. Αυτό δίνει την δυνατότητα να επιτευχθούν μεγάλες αποδόσεις κάτω από τυπικές συνθήκες ηλιακών εφαρμογών. Έτσι, η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης είναι κρίσιμη για την υπεροχή του συστήματος ζεόλιθου έναντι συμβατικών κύκλων ρόφησης-ψύξης (Tsitsishvili et al. 1992, Bish & Ming 2001, Tchernev 2001).



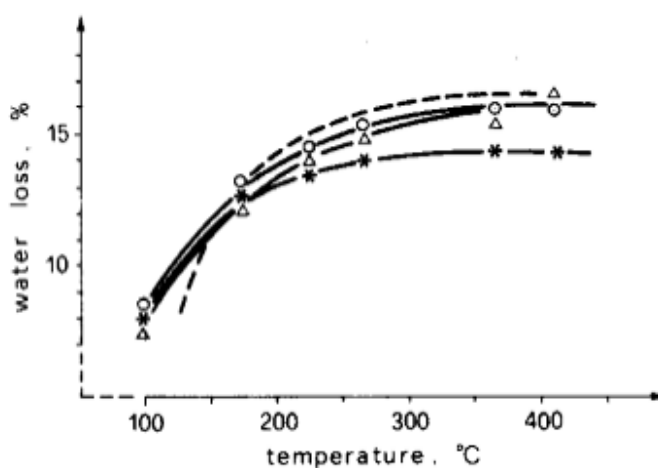
Σχήμα 3.2. Ισοθέρμες προσρόφησης για υδρατμούς σε ζεόλιθο.

Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται η κλίση της ισόθερμης της απώλειας νερού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με ρυθμό θέρμανσης $100^\circ \text{C min}^{-1}$. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται οι ισόθερμες απώλειας νερού σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα στοιχεία Na (0), K (*) και Ca (Δ) για μορφές ανταλλαγής

χαμπαζιτικού τόφφου. Η καμπύλη του Σχήματος 3.3 παρουσιάζεται για σύγκριση. Ο ρυθμός θέρμανσης και πάλι είναι $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Σχήμα 3.3. Ισόθερμες απώλειες νερού στην περίπτωση τόφφου χαμπαζίτη σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Ρυθμός θέρμανσης $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Σχήμα 3.4. Ισόθερμες απώλειες νερού σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα στοιχεία Na (O), K (*) και Ca (Δ) για μορφές ανταλλαγής χαμπαζιτικού τόφφου. Η καμπύλη του σχήματος 3.3 παρουσιάζεται για σύγκριση. Ο ρυθμός θέρμανσης και πάλι είναι $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.3. Συστήματα ψύξης με απορρόφηση

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση ηλιακής ενέργειας με την μορφή θερμότητας μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες σύμφωνα με την θερμοκρασία που χρειάζεται για την λειτουργία τους. Συνήθως η θερμοκρασία των 300° C λαμβάνεται ως οριοθέτηση ανάμεσα στις δύο μεθόδους. Κάτω από αυτή την τιμή δύο άλλες μέθοδοι αποθήκευσης χρησιμοποιούνται συνήθως, αποθήκευση αισθητής θερμότητας μέσω της θερμικής ικανότητας του υλικού που χρησιμοποιείται, και αποθήκευση με την μορφή θερμότητας που σχετίζεται με την αλλαγή φάσης ή διαδικασία διάλυσης. Λόγω των προβλημάτων που συνήθως εμφανίζονται στην τελευταία μέθοδο, λειτουργικά συστήματα έχουν μέχρι σήμερα στηριχθεί περισσότερο στην πρώτη, η οποία παρά τη χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, απαιτεί μόνο φθηνά υλικά και απλότητα σχεδιασμού.

Η αποθήκευση αισθητής θερμότητας είναι απλή τόσο στην θεωρία όσο και στην πράξη. Το κόστος των υλικών στην περίπτωση του νερού είναι ελάχιστο αν και πολύ ψυχρά κλίματα απαιτούν αντιψυκτικά νερού τα οποία προσθέτει σημαντικά στο κόστος.

Μέθοδοι αποθήκευσης ενέργειας που βασίζονται σε διαδικασίες ρόφησης έχουν προταθεί έχοντας πολλά υποσχόμενες προοπτικές. Παρουσιάζουν στην πραγματικότητα, υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας, χαμηλά κόστη και απλότητα σχεδιασμού για τα υλικά συστήματα μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων και βοηθητικού, που απαιτούνται για την παροχή ενέργειας προς και από τη μονάδα αποθήκευσης, χαμηλό κόστος και τη μη τοξικότητα των υλικών, και την ελάχιστη υποβάθμιση της απόδοσης ή της υποβάθμισης των υλικών με επαναλαμβανόμενους κύκλους.

Η αποθήκευση ενέργειας χρησιμοποιώντας αυτούς τους κύκλους βασίζεται στην αρχή ότι η ρόφηση ενός αερίου από ένα στερεό ή ένα υγρό είναι μια αυθόρμητη διαδικασία στην οποία η εντροπία του συστήματός μειώνεται εξαιτίας της απώλειας της ελευθερίας των μορίων στην προσροφούμενη φάση. Από τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής ισχύει ότι $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ και αφού τα ΔG και ΔH είναι <0 . Η ρόφηση ως εκ τούτου, συνοδεύεται από την απελευθέρωση της θερμότητας ρόφησης ενώ η αντίστροφη διαδικασία, η εκρόφηση είναι ενδόθερμη. Γενικά, η χρησιμοποίηση του κύκλου ρόφησης-

εκρόφησης ως μέσο αποθήκευσης θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας, όπου η ουσία που ροφάται είναι οι υδρατμοί, αρχικά περιλαμβάνει μια φάση ενεργοποίησης κατά την οποία το νερό εκροφάται από τον εκροφητή μέσω θέρμανσης από ηλιακή ενέργεια. Για την εξαγωγή θερμότητας, υγρός περιβάλλον αέρας οδηγείται μέσω του ζεστού ροφημένου στρώματος, το οποίο αρχικά παρέχει αισθητή θερμότητα. Όταν το στρώμα έχει ψυχθεί σημαντικά, η εκρόφηση των υδρατμών από το ρεύμα αέρα απελευθερώνει την θερμότητα της ρόφησης. Το αποτέλεσμα είναι παροχή ζεστού σχετικά ξηρού αέρα. Το περιεχόμενο αισθητής θερμότητας στο στρώμα εξαρτάται κατά βάση στην θερμοκρασία του κύκλου και κανονικά αντιπροσωπεύει μόνο μια μικρή ποσότητα της αποθηκευμένης ενέργειας. Ακόμα και αν δεν χρησιμοποιείται, η ενεργειακή πυκνότητα συγκρίνεται ευνοϊκά με συστήματα αλλαγής φάσης αφού η θερμότητα της εκρόφησης είναι της ίδιας τάξης με την λανθάνουσα θερμότητα. Το εκροφούμενο στρώμα μπορεί επομένως να ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς μεγάλες απώλειες στην απόδοση, να αποθηκεύει ενέργεια επ' αόριστον με την προϋπόθεση οι υδρατμοί να αποκλείονται. Αυτό δίνει ένα αναμφισβήτητο πλεονέκτημα έναντι άλλων αποθηκευτικών υλικών τα οποία απαιτούν επαρκή θερμομόνωση.

Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται για την ρόφηση, μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στους ζεόλιθους. Το νερό το οποίο ροφάται από αυτούς μπορεί συνεχώς και αναστρέψιμα να αφαιρεθεί μέσω της παροχής θερμότητας. Εκτός από αυτή την θεμελιώδη ιδιότητα, την οποία έχουν και άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν το μοναδικό και σημαντικό πλεονέκτημα της ρόφησης υδρατμών, σχεδόν ανεξάρτητα της πίεσης. Άλλα υλικά παρουσιάζουν πρακτικά μια άμεση αναλογικότητα μεταξύ της ποσότητας του νερού που έχει ροφηθεί και της μερικής πίεσης των υδρατμών. Οι ζεόλιθοι ωστόσο, ραγδαία φτάνουν σε επίπεδα κορεσμού σε πιέσεις χαμηλότερες από τις κανονικές της περιβαλλοντικής υγρασίας, μετά την οποία οι ποσότητα του νερού που έχει ροφηθεί παραμένει σταθερή με την μεταβολή της σχετικής υγρασίας, όπως φαίνεται από τις ισόθερμες ρόφησης που θα περιγράψουν παρακάτω.

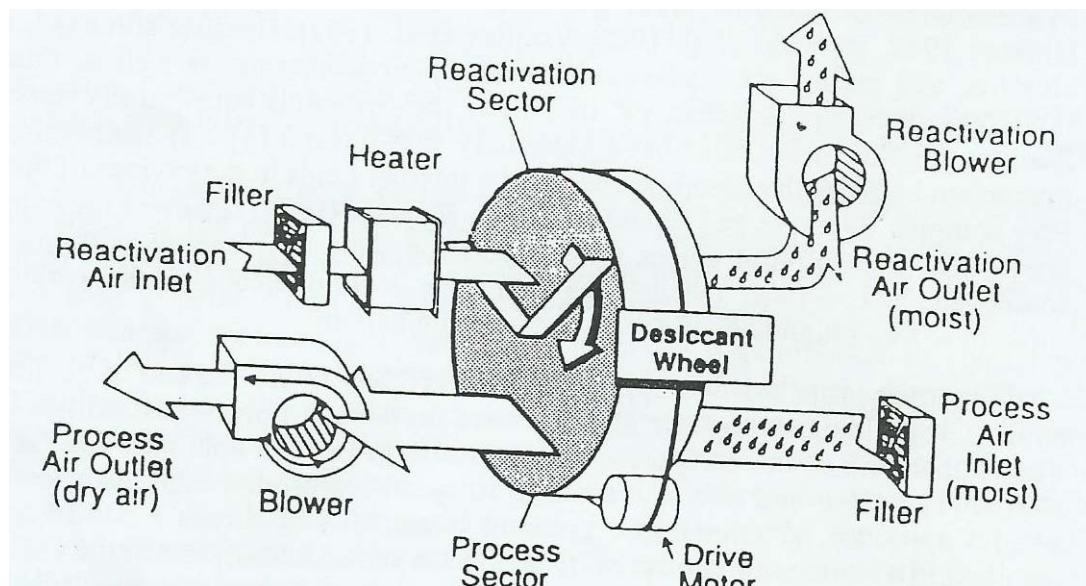
3.4. Βασικές αρχές λειτουργίας

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τρόποι για να επιτύχουμε τη ψύξη χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια. Για παράδειγμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και στη συνέχεια χρήση συνηθισμένων ψυγείων. Ένα τέτοιο σύστημα εκτός του ότι είναι δαπανηρό θα έχει μια συνολικά μικρή αποτελεσματικότητα μικρότερη από 15%. Ένας άλλος τρόπος είναι η μετατροπή της ενέργειας από τον ήλιο σε μηχανική μέσω ενός από τους πολυάριθμους κύκλους που είναι διαθέσιμοι, και κατόπιν την κίνηση του συμπιεστή σε εξοπλισμό ψύξης. Ωστόσο ο βαθμός απόδοσης Carnot σε όλους αυτούς τους κύκλους είναι χαμηλός εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών που είναι εφικτές από τις ηλιακές ακτίνες χωρίς τη χρησιμοποίηση εκτεταμένης συγκέντρωσης ή τεχνικών παρακολούθησης του ηλίου. Ο απλούστερος και ενδεχομένως πιο αποδοτικός τρόπος είναι η χρήση του κύκλου απορρόφησης-ψύξης.

Ο ακριβής μηχανισμός λειτουργίας αυτών των κύκλων βασίζεται στις παρακάτω αρχές. Κάποια αέρια όπως η αμμωνία απορροφούνται από ρευστά ή στερεά σε χαμηλές θερμοκρασίες και αποπροσροφούνται σε υψηλές. Πολυάριθμα συστήματα που λειτουργούν σύμφωνα με αυτό τον κύκλο εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες ενώσεων αλκαλίων με το χλώριο σε συνδυασμό με αμμωνία σε αέρια μορφή, ενώ άλλα χρησιμοποιούν το νερό σε συνδυασμό με την αμμωνία ή το νερό σε συνδυασμό με βρομιούχο λίθιο. Πολλά από αυτά τα συστήματα έχουν επανέλθει για τον σκοπό της χρήσης ηλιακής ενέργειας για ψύξη.

Στους κύκλους αυτούς το υλικό που χρησιμοποιείται ως προσροφητικό θερμαίνεται και εκροφά τα αέρια που προηγουμένως έχει απορροφήσει. Η μερική πίεση του αερίου έτσι αυξάνεται και μπορεί να υγροποιηθεί σε ένα συμπυκνωτή απελευθερώνοντας ενέργεια. Το υγροποιημένο αέριο εξατμίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και μερική πίεση, ενώ παράλληλα απορροφάει θερμότητα από τον όγκο που θέλουμε να ψυχθεί. Αφού το απεμπλουτισμένο προσροφητικό υλικό ψυχθεί απορροφά και πάλι το εξατμισμένο αέριο σε χαμηλότερες μερικές πιέσεις. Έτσι σε κάθε κύκλο από τον όγκο που ψύχεται αποσύρεται ενέργεια μέσω της ουσίας που εξατμίζεται και απελευθερώνεται από το συμπυκνωτή.

Το Σχήμα 3.5 παρουσιάζει την γενική αρχή λειτουργίας ενός ζεολιθικού συστήματος ψύξης με ηλιακή ενέργεια. Ο ζεόλιθος είναι σφραγισμένος σε ένα αεροστεγές δοχείο που ακτινοβολείται από τον ήλιο.



Σχήμα 3.5. Ο βασικός κύκλος των συστημάτων ηλιακής ενέργειας με ζεόλιθους (Tchernev 2001).

Κατά την διάρκεια του κύκλου της ημέρας, ο οποίος φαίνεται στο αριστερό μέρος του σχήματος, ο ζεόλιθος και το δοχείο μέσα στο οποίο περιέχεται θερμαίνονται μέχρι την μέγιστη θερμοκρασία των 121 °C περίπου. Στους περίπου 37 °C οι υδρατμοί αρχίζουν να εκροφούνται από τον ζεόλιθο, και η μερική του πίεση ξεκινάει να ανεβαίνει. Όταν η μερική πίεση φτάσει την τιμή που καθορίζεται από τη θερμοκρασία του συμπυκνωτή, για παράδειγμα 1 psi για 37 °C, ο ατμός αρχίζει να υγροποιείται, θερμότητα αρχίζει να αποβάλλεται προς τα έξω, και νερό σε υγρή μορφή αποθηκεύεται στην δεξαμενή.

Κατά την διάρκεια του νυχτερινού κύκλου, στην δεξιά μεριά του σχήματος ο ζεόλιθος ψύχεται με μεταγωγή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και είναι έτοιμος να απορροφήσει υδρατμούς ακόμη και σε χαμηλές μερικές πιέσεις. Νερό σε υγρή μορφή από την δεξαμενή αποθήκευσης εισάγεται στον αποστακτήρα, όπου απορροφά θερμότητα από τον χώρο που πρέπει να ψυχθεί και μετατρέπεται σε υδρατμούς. Αν η μερική πίεση μπορεί να διατηρηθεί στα 0,1 psi, οι υδρατμοί στον αποστακτήρα θα βράσει στους 1,6 °C. Η λειτουργία του ζεόλιθου είναι να προσροφήσει τους υδρατμούς που παράγονται από τον

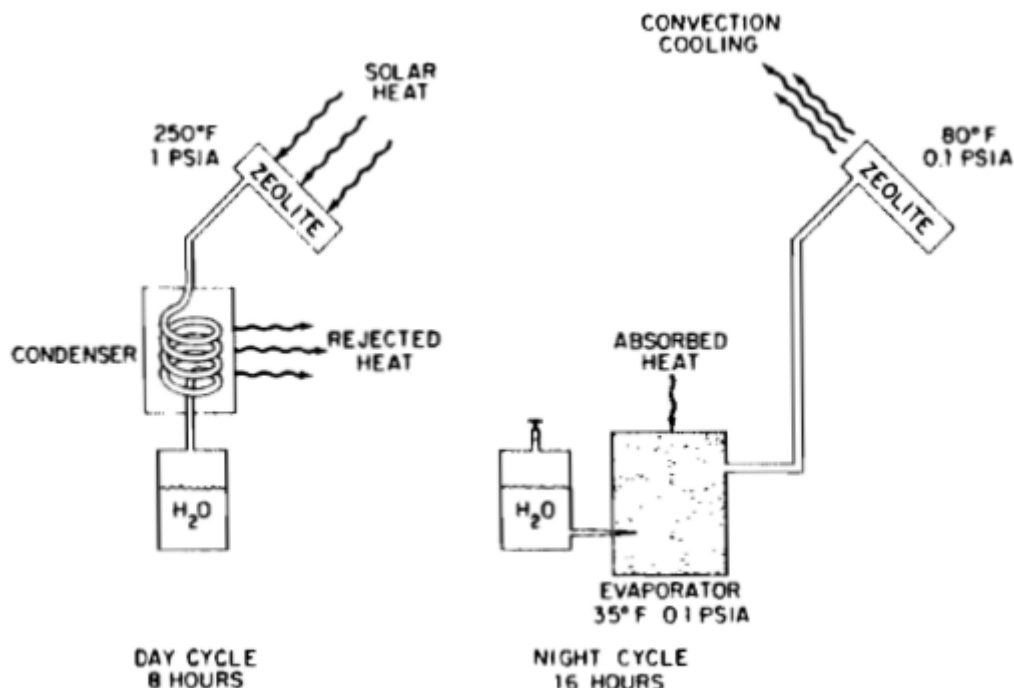
αποστακτήρα, διατηρώντας την μερική πίεση κάτω από 0,1 psi και να αποβάλει την θερμότητα της προσρόφησης στην ατμόσφαιρα. Στο τέλος του νυχτερινού κύκλου ο ζεόλιθος φορτώνεται με όλο το νερό και θα προσροφήσει στα 0,1 psi κάνοντας τον έτοιμο για το ξεκίνημα ενός νέου ημερήσιου κύκλου. Το ζεολιθικό σύστημα όπως και όλα τα συστήματα ψύξης, πρέπει να μην περιέχει αέρα.

Ως εκ τούτου, ο ζεόλιθος τοποθετείται σε ερμητικά σφραγισμένα μεταλλικά πάνελ. Αυτά τα πάνελ, τα οποία είναι βαμμένα με μαύρο χρώμα για μέγιστη ηλιακή προσρόφηση, είναι συνδεδεμένα μέσω απλών υδραυλικών σωληνώσεων στον συμπυκνωτή, στην δεξαμενή αποθήκευσης νερού, και στον αποστακτήρα. Αφού ο ζεόλιθος φορτίζεται με υδρατμούς, το όλο σύστημα απαλλάσσεται από αέρια, εκκενώνεται και σφραγίζεται.

Κατά την λειτουργία του συστήματος στο Σχήμα 3.5, η ψύξη παράγεται κατά την διάρκεια της νύχτας. Αν και αυτό είναι αρκετά ικανοποιητικό για πολλές εφαρμογές, όπως στην παραγωγή πάγου και στην κατάψυξη φαγητού, στον κλιματισμό κτηρίων η ανάγκη για ψύξη λαμβάνει χώρα κυρίως την μέρα. Για αυτό τον λόγο είναι απαραίτητο να παρέχουμε κάποια μορφή αποθήκευσης, χαρακτηριστικό όλων των ηλιακών συστημάτων.

Ένας τρόπος αποθήκευσης φαίνεται στο σχήμα 3.6. Σε αυτό το σύστημα η ψύξη παράγεται κατά την διάρκεια της μέρας λειτουργώντας τον αποστακτήρα, και μετά οι υδρατμοί συγκρατούνται σε μια προσωρινή αποθήκη μέχρι το απόγευμα, όπου ο ζεόλιθος είναι αρκετά δροσερός για να επαναφορτιστεί.

Η προσωρινή αποθήκη θα μπορούσε στην πράξη να είναι απλώς ένα άδειο δοχείο με επαρκή όγκο για να κρατήσει την μερική πίεση του νερού κάτω από 0,1 psi μέχρι ο ζεόλιθος να μπορεί να αρχίσει ξανά την προσρόφηση. Για ένα σύστημα μεγάλης ικανότητας ψύξης ωστόσο, το μέγεθος μια τέτοιας δεξαμενής αποθήκευσης θα ήταν μη πρακτικό. Προκειμένου να μειωθεί το μέγεθός του, η δεξαμενή μπορεί να γεμίσει με ένα ροφητή, όπως γέλη πυριτίου, της οποίας η έλξη με τους υδρατμούς είναι μικρότερη από αυτή με του ζεόλιθου.

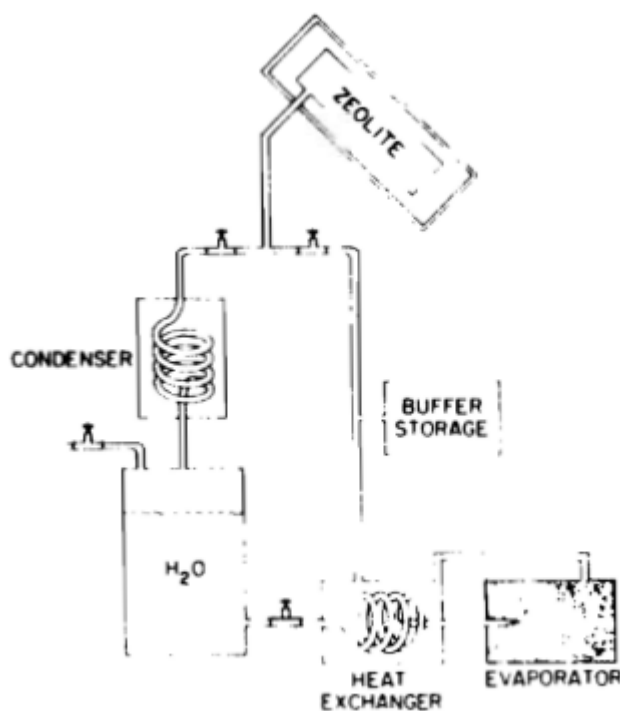


Σχήμα 3.6. Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τους κύκλους ημέρας και νύχτας για το σύστημα ζεόλιθου-νερού (Tchernev 2001).

Μια άλλη μέθοδος που παρέχει προσωρινή αποθήκευση είναι κατάλληλη για ολοκληρωμένα συστήματα τα οποία αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια και για ψύξη αλλά και για θέρμανση. Ένα τέτοιο σύστημα φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Εδώ ο συμπυκνωτής και ο αποστακτήρας έχουν ενωθεί σε μια μία ενιαία μονάδα που ψύχεται από ένα εξωτερικό βρόχο νερού. Κατά την διάρκεια της ημέρας υδρατμοί που εκροφούνται από τον ηλιακά θερμαινόμενο ζεόλιθο συμπυκνώνονται σε αυτή την μονάδα, και το νερό που προκύπτει αποθηκεύεται κάτω από τον συμπυκνωτή στην συνηθισμένη αποθήκη συμπύκνωσης μέχρι το απόγευμα. Η θερμότητα από την συμπύκνωση αποβάλλεται στον εξωτερικό βρόχο νερού. Αυτή η θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παροχή ζεστού νερού και κατά την διάρκεια του χειμώνα για θέρμανση χώρων επίσης.

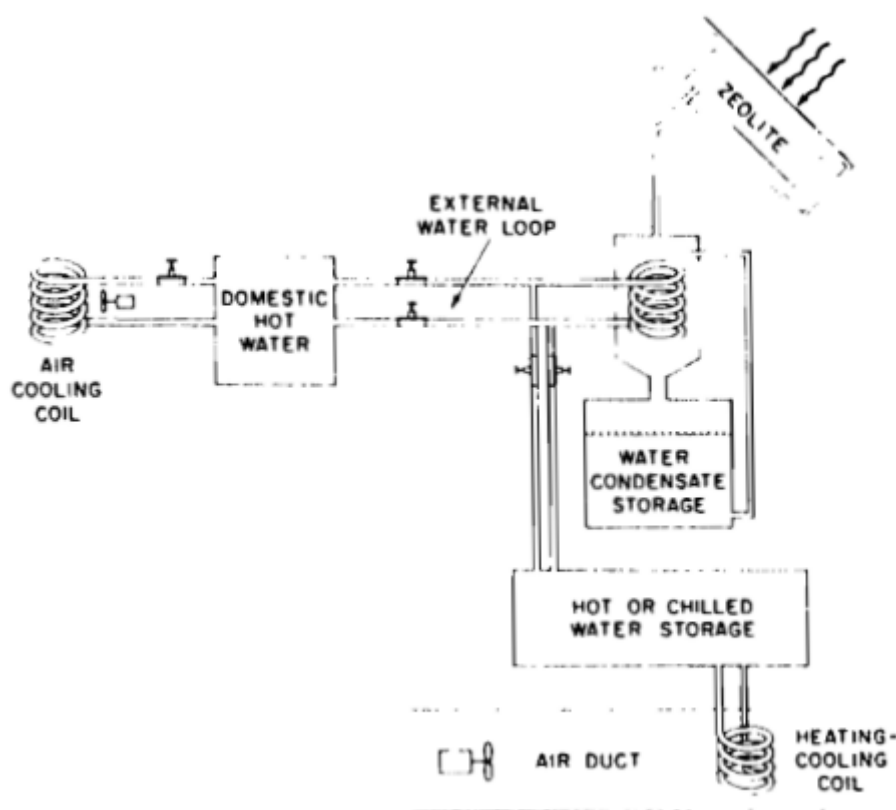
Κατά την διάρκεια της περιόδου θέρμανσης το ζεστό νερό αποθηκεύεται κατά την διάρκεια της ημέρας για να για την παροχή θερμότητας κατά την διάρκεια της νύχτας, όπως και σε ένα συμβατικό ηλιακό σύστημα. Οποτεδήποτε υπάρχει ζήτηση για θερμότητα, ζεστό νερό από την δεξαμενή αποθήκευσης κυκλοφορεί μέσω ενός πηνίου που βρίσκεται στους αεραγωγούς του

εξαναγκαστικού συστήματος αερισμού, και ο θερμός αέρας διανέμεται σε όλο το κτήριο. Εάν πάρα πολύ θερμότητα απελευθερώνεται στον συμπυκνωτή, όπως για παράδειγμα κατά την διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού, η περισσευούμενη θερμότητα μπορεί να αποβληθεί προς τα έξω δια μέσου ένα αερόψυκτου πηνίου.



Σχήμα 3.7. Σχηματική απεικόνιση ζεολιθικού συστήματος με προσωρινή αποθήκευση υδρατμών (Tchernev 2001).

Κατά την διάρκεια της νύχτας, νερό από την αποθηκευτική δεξαμενή συμπύκνωσης κυκλοφορεί πίσω στην μονάδα συμπυκνωτή-αποστακτήρα, όπου εξατμίζεται από τις ίδιες επιφάνειες στις οποίες αρχικά είχε συμπυκνωθεί. Ο ατμός στην συνέχεια προσροφάτε στον κρύο ζεόλιθο. Δεδομένου ότι η εξατμηση λαμβάνει χώρα τη νύχτα, το σύστημα δεν χρειάζεται προσωρινή αποθήκευση των υδρατμών. Ο εξωτερικός βρόχος νερού παρέχει την απαραίτητη θερμότητα εξατμησης, παράγοντας κρύο νερό για χρήση σε κλιματισμό. Το κρύο νερό μπορεί να αποθηκευτεί κατά την διάρκεια του καλοκαιριού στην ίδια δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε για το ζεστό νερό κατά την διάρκεια της περιόδου θέρμανσης. Η μετάβαση από τη μία εποχή στην άλλη επιτυγχάνεται με απλή χρήση βαλβίδων (Σχήμα 3.8).



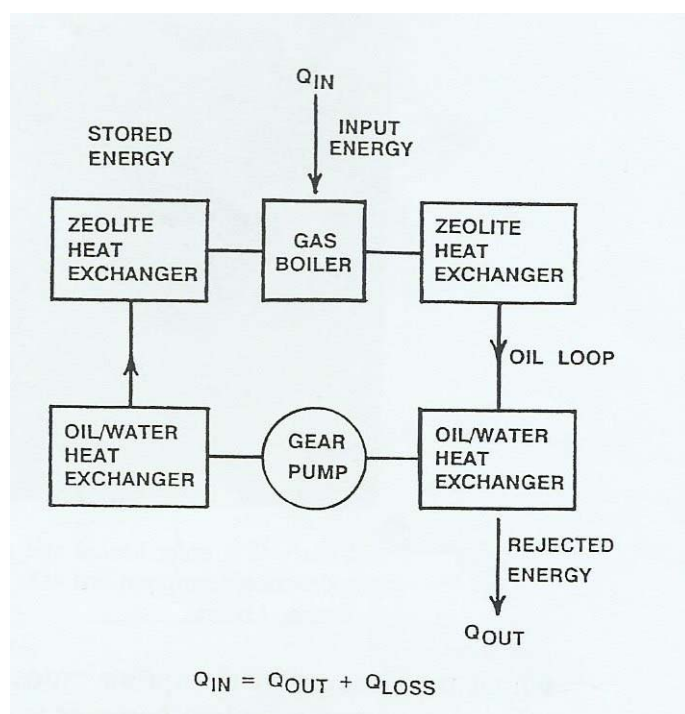
Σχήμα 3.8. Σχηματική απεικόνιση ενιαίου ζεολιθικού συστήματος θέρμανσης / ψύξης (Tchernev 2001).

3.5. Αντλίες θερμότητας με ανατροφοδότηση ενέργειας

Ενσωματώνοντας τον ζεόλιθο στον ηλιακό συλλέκτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός απλού συστήματος με ημερήσια περιοδικότητα στο οποίο η διαδικασία προσρόφησης-εκρόφησης ελέγχεται από την εναλλαγή μέρας-νύχτας. Ωστόσο η αποτελεσματικότητα ενός τέτοιου συστήματος ελέγχεται από την δυνατότητα συλλογής του προσροφητικού υλικού (ζεόλιθου) που είναι συνήθως μεταξύ 50-80%. Οι εσωτερικές απώλειες της διαδικασίας προσρόφησης στην οποία η θερμότητα προσρόφησης εκχύνεται στον περιβάλλοντα χώρο έχει ως αποτέλεσμα οι συνολικές αποδόσεις να έχουν τιμές περίπου 30% στην ψύξη και 60% στην θέρμανση. Αισθητά μεγαλύτερες αποδόσεις μπορούν να επιτευχθούν με μία ανατροφοδοτούμενη αντλία θερμότητας ανεβάζοντας όμως έτσι αισθητά την πολυπλοκότητα του συστήματος. Επειδή ο ζεολιθικός κύκλος εκ φύσεως διακόπτεται, και ώστε να

παρέχει συνεχής λειτουργία, ο ζεόλιθος διαχωρίζεται σε τουλάχιστον δύο ξεχωριστά σφραγισμένα δοχεία τα οποία θερμαίνονται έμμεσα από κάποιο καύσιμο. Σε αυτή την διάταξη ένα από τα δοχεία είναι πάντα στο εκροφητικό μέρος του κύκλου και το άλλο δοχείο είναι στο προσροφητικό μέρος. Αυτή η διάταξη επιτρέπει μια σημαντική ανταλλαγή θερμικής ενέργειας από το ζεόλιθο που ψύχεται στον ζεόλιθο που θερμαίνεται μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την συνολική κατανάλωση ενέργειας σχεδόν στο μισό.

Η έννοια της ανατροφοδότησης ενέργειας φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 3.9. Το καύσιμο μέσα στο βρόχο καθώς φεύγει από την αναστρέψιμη αντλία προθερμαίνεται από τον προσρόφηση που λαμβάνει χώρο στον ζεόλιθο, ο οποίος ψύχεται από την προηγούμενη λειτουργία εκρόφησης. Το προσροφητικό υλικό ψύχεται αργά ενώ συνεχώς προσροφά ψυκτικό ατμό από τον αποστακτήρα σε χαμηλή πίεση. Η παραγόμενη ενέργεια από την προσρόφηση μαζί με την ειδική θερμότητα του ζεόλιθου και του δοχείου προθερμαίνει το καύσιμο μεταφοράς θερμότητας σε θερμοκρασία που μειώνεται με τον χρόνο από τους 200 °C μέχρι περίπου τους 50 °C.



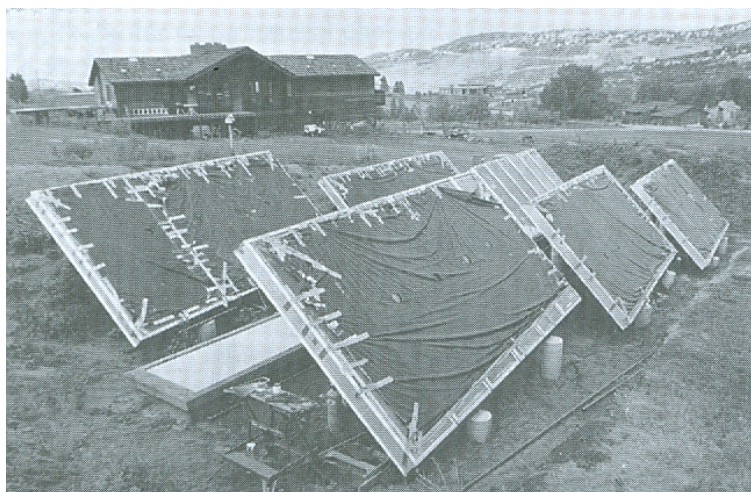
Σχήμα 3.9. Διάγραμμα ισορροπίας της ενέργειας και η έννοια της ανατροφοδότησης ενέργειας. Η απαιτούμενη ενέργεια εισόδου Q_{in} ισούται με την ενέργεια που απορρίπτεται προς τα έξω Q_{out} συν την απώλεια ενέργειας Q_{loss} (Tchernev 2001).

Το προ θερμαινόμενο καύσιμο φεύγοντας την προσροφητή θερμαίνεται από ένα μέσο θέρμανσης (λέβητα καυσίμου, ή ένα συγκεντρωτικό ηλιακό συλλέκτη) περίπου στους 200 °C πριν εισέλθει το δοχείο με ζεόλιθο στην λειτουργία προσρόφησης. Εδώ ο ζεόλιθος θερμαίνεται από περίπου 50 °C μέχρι περίπου τους 200 °C καθώς το ψυκτικό εκροφάται σε επαρκώς υψηλή πίεση για να υγροποιηθεί στην θερμοκρασία του συμπυκνωτή. Το καύσιμο φεύγει από τον ζεόλιθο αρκετά ψυχρότερο από ότι την αρχή του κύκλου εκρόφησης, και η θερμοκρασία του αυξάνεται σε περίπου 200 °C στο τέλος του κύκλου. Ψύχεται περαιτέρω στους 40 °C περίπου σε έναν εναλλάκτη θερμότητας καυσίμου λίγο πριν ολοκληρώσει το βρόχο της αναστρέψιμης αντλίας. Αφού αυτό το μέρος του κύκλου ολοκληρωθεί, η κατεύθυνση της αντλίας αντιστρέφεται. Ο προσροφούμενος ζεόλιθος μετατρέπεται σε εκροφούμενο, η κατεύθυνση της ροής του καυσίμου αντιστρέφεται, και ο προσροφούμενος ζεόλιθος αρχίζει να εκροφά το ψυκτικό. Ο κύκλος επαναλαμβάνεται ξανά και ξανά κατά την διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος.

Ένα απλό ενεργειακό ισοζύγιο υποδεικνύει ότι το μέσο θέρμανσης οφείλει να παρέχει την ενέργεια που απελευθερώνεται από τον εναλλάκτη ενέργειας και επιπρόσθετες απώλειες από το σύστημα. Η ενέργεια που αποθηκεύεται στον ζεόλιθο, ωστόσο, ανακυκλώνεται από τον προσροφητή στον εκροφητή, εμπρός και πίσω, και αυτή η ανατροφοδότηση ενέργειας αυξάνει την απόδοση του κύκλου από 35% σε περίπου 65%. Αν ο ζεόλιθος και ο εναλλάκτης ενέργειας καυσίμου είναι κατασκευασμένοι με τέτοιο τρόπο ώστε η μεταφορά θερμότητας από το καύσιμο στο ζεόλιθο είναι ταχύτερη από την από την μεταφορά κατά μήκος της διαδρομής του καυσίμου ένα μέτωπο θερμοκρασίας θα δημιουργηθεί στον ζεόλιθο. Αυτό το μέτωπο θα αρχίσει να διαδίδεται αργά κατά μήκος του εναλλάκτη θερμότητας προς την κατεύθυνση της κίνησης του καυσίμου. Τέτοιος εναλλάκτης θερμότητας με διαδιδόμενο μέτωπο θερμοκρασίας μπορεί να ανατροφοδοτήσει >80% της θερμότητας από τον προσροφητή στον εκροφητή, και η αποδοτικότητα του κύκλου φτάνει πιο κοντά στις θεωρητικές αποδόσεις. Τέτοιου είδους εναλλάκτης θερμότητας έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να φτάσει αποδόσεις από 75% μέχρι 80%.

Για να κρατηθεί το αρχικό κόστος της αντλίας θερμότητας συγκρίσιμο με τις ανταγωνιστικές ηλεκτρικές μονάδες, μικροί, ανατροφοδοτικοί εναλλάκτες ενέργειας από ζεόλιθο με γρήγορα δυναμικά χαρακτηριστικά αναπτύχθηκαν. Τόσο γρήγορης μεταφοράς θερμότητας (μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας) και

μαζικής μεταφοράς (γρήγορης διάχυσης ατμού) επιτεύχθηκαν ελέγχοντας τις φυσικές ιδιότητες του (υψηλή πυκνότητα και πορώδες) κατά την διάρκεια της προετοιμασίας του στερεού ζεολιθικού σώματος. Πορώδες πλάκες ζεολίθου από χαμπαζίτη από αποθέσεις κοντά στην Αριζόνα με θερμική αγωγιμότητα $0,17 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ και συντελεστή διάχυσης $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ στους 40°C (Σχήμα 3.10). Η υψηλή θερμική αγωγιμότητα είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερο αποτέλεσμα ψύξης, μειώνοντας το κόστος παρασκευής της αντλίας θερμότητας. Το κόστος που προέκυψε ήταν ανταγωνιστικό με αυτά των ηλεκτρικών αντλιών θερμότητας συμπίεσης ατμού. Ωστόσο περαιτέρω μείωση του βάρους και του μεγέθους είναι δυνατή αν ο χρόνος του κύκλου μειωθεί ή το σύστημα γίνει μικρότερο.



Σχήμα 3.10. Σπίτι στο Denver του Colorado που χρησιμοποιεί χαμπαζίτη για την ψύξη και θέρμανση του (Tchernev 2001).

4. Συμπεράσματα

Δεν θα ήταν υπερβολικό να πούμε ότι σήμερα δεν υπάρχει τομέας της ανθρώπινης δραστηριότητας που να μην χρησιμοποιεί σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό πρώτες ύλες οι οποίες βασίζονται στα βιομηχανικά ορυκτά. Στην παγκόσμια αγορά, ο ανταγωνισμός έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής τους σε πολλές τρίτες χώρες, μια τάση που αναμένεται να συνεχιστεί. Τα βιομηχανικά ορυκτά αποτελούν ένα σημαντικό μέρος του ελληνικού ορυκτού πλούτου, που θα μπορούσαν να έχουν σημαντική συμβολή στην εξαγωγική δραστηριότητα του κλάδου. Στην περίπτωση των φυσικών ζεόλιθων (ζεολιθικών τόφφων) και συγκεκριμένα στην εφαρμογή τους στην εξοικονόμηση ενέργειας θεωρείται απαραίτητη περαιτέρω έρευνα πάνω στις ιδιότητες προσρόφησης και εκρόφησης τους. Συνήθως οι αποθέσεις φυσικών ζεόλιθων μελετώνται με μεθόδους περίθλασης ακτινών Χ για ορυκτολογική αναγνώριση και καθαρότητα. Οι ιδιότητες προσρόφησης φυσικών ζεόλιθων με την ίδια κρυσταλλική δομή διαφέρουν μεταξύ κοιτασμάτων διαφορετικών τοποθεσιών περισσότερο από ότι ζεόλιθων με διαφορετικές δομές, και έτσι ο χαρακτηρισμός κάθε ζεολιθικού τόφφου ξεχωριστά κρίνεται απαραίτητος. Επειδή η προσρόφηση του νερού είναι το κύριο φαινόμενο που χρησιμοποιείται στις εφαρμογές ηλιακής ενέργειας είναι σημαντικό τα κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων να χαρακτηριστούν σίγουρα για την ικανότητα προσρόφησης του νερού. Υπάρχουν επιπλέον και άλλα αέρια των οποίων οι ιδιότητες προσρόφησης από τους ζεόλιθους εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα έχουν μελετηθεί το H_2S , N_2 , CO , CO_2 σε ένα κοίτασμα χαμπαζίτη και σε συνθετικούς ζεόλιθους 5A, NaY, 13X.

Το ερώτημα για το αν υπάρχει μακροχρόνια χημική ισορροπία στο προσροφημένο αέριο κάτω από επαναλαμβανόμενους θερμικούς κύκλους, δεν έχει ακόμα ικανοποιητική απάντηση. Επειδή οι ζεόλιθοι είναι καλοί φυσικοί καταλύτες, πολλά προσροφημένα αέρια όπως οι χλωροφθοράνθρακες και η μεθανόλη αποσυντίθενται κατά την διάρκεια της εκρόφησης και μερικές φορές καταστρέφουν και τον ζεόλιθο κατά την διαδικασία. Άρα περισσότερα πειραματικά στοιχεία για την προσρόφηση σε φυσικούς ζεόλιθους πρέπει να παραχθούν σε μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές.

Όταν πλέον η ισορροπία στις ιδιότητες προσρόφησης έχει διευκρινιστεί η δυναμική μεταξύ της προσρόφησης και της εκρόφησης πρέπει να αποσαφηνιστεί. Υπάρχει μεγάλη ανάγκη για μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας, για το πορώδες και για τις σταθερές διάχυσης, σε διαφορετικά αέρια σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους. Τέτοιων ειδών πληροφορίες πρέπει να είναι ευκολότερο να αποκτηθούν μέσω των νέων πειραματικών τεχνικών με βάση την πίεση και τον όγκο ή την απόκριση συχνότητας. Αυτά τα δεδομένα είναι υποχρεωτικά να υπάρχουν έτσι ώστε να διευκρινιστεί αν υπάρχουν οποιαδήποτε εμπόδια στην διάχυση αερίων και αν οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γρήγορους εναλλάκτες θερμότητας για εφαρμογές θέρμανσης.

Έχει αποδειχθεί ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για θέρμανση και ψύξη με βάση την ηλιακή ενέργεια. Οι αποδόσεις που έχουν ήδη εξασφαλιστεί είναι τουλάχιστον όσο καλές όσο άλλα ηλιακά συστήματα που υπάρχουν τώρα διαθέσιμα. Μπορούν να βελτιωθούν περισσότερο χρησιμοποιώντας ζεόλιθους οι οποίοι έχουν μικρότερες θερμότητες προσρόφησης, όπως ο μορντενίτης, ιδίως αν οι ισόθερμες προσρόφησης τους πλησιάζουν αρκετά μια συγκεκριμένη βαθμίδα λειτουργίας. Θα χρειαστούν ένας τόνος ζεόλιθου κατανεμημένος σε 61 m^2 για να παραχθεί ένας τόνος κλιματισμού. Για ένα τυπικό σπίτι με ανάγκες 3,5 τόνων κλιματισμού θα χρειαστεί να καλυφθεί λιγότερο από την μισή στέγη με ζεολιθικά πάνελ. Προβλέπεται σε μία μεγάλη παραγωγή αυτά τα πάνελ να κοστίζουν 1 με 1,5 ευρώ περισσότερο ανά m^2 από τις παραδοσιακές μεθόδους συλλογής ηλιακής ενέργειας. Ωστόσο με την προσθήκη ενός συστήματος συμπυκνωτή αποστακτήρα, θα προσφέρει παράλληλα ψύξη, θέρμανση και ζεστό νερό. Λόγω της επιπλέον αυτής δυνατότητας το σύστημα αυτό θα κάνει απόσβεση των χρημάτων που δαπανήθηκαν μέσα σε 10-12 χρόνια σε αντίθεση με τα κοινά συστήματα ηλιακής ενέργειας. Πιστεύεται λοιπόν ότι με κάποια επιπλέον έρευνα στους τομείς της τεχνογνωσίας και της μαζικής παραγωγής, οικονομικά συστήματα ζεόλιθων θα είναι διαθέσιμα σε μερικά χρόνια.

Τα κοιτάσματα μορντενίτη του οποίου ινώδης μορφή καθιστά μάλλον απαγορευτικό να χρησιμοποιηθεί σε τομείς της παραγωγής όπως η κτηνοτροφία, η γεωργία και η οικοδομική κυρίως λόγω του κινδύνου εισπνοής του που έχει ως συνέπεια προβλήματα στην ανθρώπινή υγεία. Παρότι τα συστήματα

απορρόφησης ηλιακής ενέργειας με φυσικούς ζεόλιθους είναι κλειστά, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την διαχείριση-κατεργασία των ζεολιθικών τόφφων με ινώδη ζεόλιθο (π.χ. μορντενίτη, εριονίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, κ.α.), διότι σε ανθρώπους και ζώα (εισπνοή ή ένεση ή κατάποση), οι ινώδεις ζεόλιθοι είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι.

5. Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Σταματάκης Μ. (2015). Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπιτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 103, 51-54.
- Φιλιππίδης Α. (2007). Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα «Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο», 4/08/2007, Πετρωτά Έβρου, 89-107.
- Φιλιππίδης Α. (2009). Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Συνέδριο, Ολοκληρωμένη Διαχείριση Υδατικών Πόρων σε Συνθήκες Κλιματικών Αλλαγών, 27-30/05/2009, Βόλος, II, 829-836.
- Φιλιππίδης Α. (2015). Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α. (2016). Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 105, 81-87.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. (2016). Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 105, 89-95.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α. (2015). Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά – Αποθέματα και αξία – Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ, 5/05/2015, Δράμα, 12σ.

- Φιλίππιδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. (2007). Φιλίππιδης Σ., Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συνέδριο Jean Monnet: Βιώσιμη ανάπτυξη στην Ευρώπη, 30/11-1/12/2007, Βέροια, 557-569.
- Φιλίππιδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ., Φιλίππιδης Σ. (2011). Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, 18-20/03/2011, Θεσσαλονίκη, 9σ.

Ξενόγλωσση

- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. (2001). Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Amsterdam.
- Baykal B.B. & Guven D.A. (1997). Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for removal of ammonia peaks from domestic wastewater. Water Sci. Technol., 35, 47-54.
- Bish D.L. & Ming D.W. (2001) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45.
- Colella C. & Mumpton F. (2000). Natural zeolites for the third millennium. De Frede-Editore, Napoli.
- Filippidis A. (2008). Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite: A Review. AQUA, 3rd International Conference on Water Science and Technology with emphasis on water and climate, 16-19/10/2008, Athens, Greece, 5p.
- Filippidis A. (1993). New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace county, Greece. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 11, 521-527.
- 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, Jan., 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, 12p.

- Filippidis A. & Kantiranis N. (2007). Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. *Desalination*, 213, 47-55.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A., 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., Philippidis S. (2008). Zeolites clean up. *Industrial Minerals*, 487(April), 68-71.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D., Philippidis S. (2010). Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. *Third International Conference on Small and Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants*, 14-16/05/2010, Skiathos, Greece, 383-387.
- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G., 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., 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., Tsirambides A. (2016). 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, 9p.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. (1997). Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean sea, Greece and their industrial potential. *Cement and Concrete Research*, 27(6), 889-905.
- Garcia J.E., Gonzales M.M., Notario J.S. & Arbelo C.D. (1992). Treatment of wastewater effluents with phillipsite-rich tuffs. *Environmental Pollution*, 76, 219-223.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Philippidis A., Triantafyllidis C., Manos G., Siapkis 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.
- Gottardi G. & Galli E. (1985). *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlin.
- Haidouti C. (1997). Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *The Science of the Total Environment*, 208, 105-109.
- Hall A. & Stamatakis M.G. (1992). Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece. *Canadian Mineralogist*, 30, 423-430.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. (1994). Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. *Chemical Geology*, 118, 173-183.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A., Squires C. (2004). The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. (2006). Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *European Journal of Mineralogy*, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A. (2010). Continuous extra-framework Na^+ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH_4^+ . *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University*, 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A. (2011). Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *Journal of Environmental Management*, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A., 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.
- Kesraoui-Quki S., Cheeseman C.R., Pery R. (1994). Natural zeolite utilization in pollution control: A review to applications to metal effluents. *J. Tech. Biotechnol.*, 59, 121-126.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G., Kassoli-Fournaraki A. (1990). Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.

- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D., Anousis I. (1995). Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 237-246.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J. (2012). Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chemistry*, 4, 825-831.
- Pe-Piper G. & Tsolis-Katagas P. (1991). K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 39(3), 239-247.
- Perraki Th. & Orfanoudaki A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentelofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25, 9-16.
- Pond W.G. & Mumpton F.A. (1984). *Zeo-Agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, I.C.N.Z., Brockport, New York.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. (1978). *Natural Zeolites: Occurrence, properties, use*, Pergamon, Oxford.
- Stamatakis M.G. (1989). A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *American Mineralogist*, 74, 230-235.
- Stamatakis M.G., Hall A. & Hein J.R. (1996). The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31, 473-481.
- Tchernev D.I. (2001). Natural zeolites in solar energy heating, cooling and energy storage. In: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, 589-617.
- Tsirambides A. & Filippidis A. (2012). Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533(Feb), 44-47.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., Soldatos K. (1989). Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 23(2), 451-460.
- Tsirambides A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. (1993). Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. & Filizova L.D. (1992). *Natural zeolites*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK.

- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1989). Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean sea, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 37(6), 497-510.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1990). Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Tzamos E., Kantiranis N., Papastergios G., Vogiatzis D., Filippidis A., Sikalidis C. (2011). Ammonium exchange capacity of the Xerovouni zeolitic tuffs, Avdella area, Evros Prefecture, Greece. *Clay Minerals*, 46, 179-187.
- 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.