



*Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Τομέας Χημικών Επιστημών
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εργαστήριο Ανόργανης Και Αναλυτικής Χημείας*

ΧΡΗΣΗ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΩΣ ΠΗΓΗ ΠΥΡΙΤΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ZSM-5

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κουκής Σταύρος

*Επίβλεψη: Κορδάτος Κών/νος
Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ*

Αθήνα, Φεβρουάριος 2011

Για την εκπόνηση της παρούσης διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Βασιλεία Φηγοπούλου – Κασελούρη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την ανάθεση αυτής, και τον κ. Κων/νο Κορδάτο, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, για την επίβλεψη αλλά και την βοήθεια του για την διεκπαιρέωση αυτής.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στην υποψήφια διδάκτορα Αφροδίτη Ντζιούνη η οποία ήταν δίπλα μου βοηθώντας με καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων αλλά και συμβουλεύοντας με κατά την συγγραφή της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα διπλωματική εργασία στον πατέρα μου Γεώργιο Κουκή, διότι ολοκληρώνοντας την εργασία αυτή εκπληρώνεται μία υπόσχεση την οποία είχα δώσει.

10/02/2011

Κουκής Σταύρος

Περιεχόμενα

<u>Περίληψη</u>	<u>5</u>
-----------------	----------

<u>Synopsis</u>	<u>7</u>
-----------------	----------

<u>Μέρος Α:</u>	<u>9</u>
-----------------	----------

<u>Εισαγωγή</u>	<u>11</u>
-----------------	-----------

<u>Κεφάλαιο 1: Ύαλοι</u>	<u>13</u>
--------------------------	-----------

1.1	Τρόπος παρασκευής	14
1.2	Είδη υάλων	15
1.3	Ανακύκλωση και επανάχρηση	19
1.3.1	Πλεονεκτήματα και οφέλη από την ανακύκλωση	20
1.3.2	Μονάδες ανακύκλωσης σε Ελλάδα και εξωτερικό	21
1.3.3	Ποσοστά ανακύκλωσης και διαγράμματα	21

<u>Κεφάλαιο 2: Ζεόλιθοι</u>	<u>24</u>
-----------------------------	-----------

2.1	Σύνθεση και δομή	25
2.2	Ιδιότητες	28
2.3	Εφαρμογές και χρήσεις ζεολίθων	30

Κεφάλαιο 3: Ζεόλιθος ZSM-5 και Ανάλκιμο 32

- 3.1 Ζεόλιθος ZSM-5 32
- 3.2 Ανάλκιμο 36

Μέρος Β: 41

Κεφάλαιο 1: Παρασκευή Ζεολίθων 43

- 1.1 Αρχικές Αναλογίες Αντιδρώντων 44
- 1.2 Πειραματική Διαδικασία 50
 - 1.2.1 Πρώτη Σειρά Αντιδράσεων 50
 - i. Αντίδραση Χωρίς Προσθήκη Αλ.Νατρίου 50
 - ii. Αντίδραση Με Προσθήκη Αλ.Νατρίου 51
 - 1.2.2 Δεύτερη Σειρά Αντιδράσεων 53
 - i. Αντίδραση Χωρίς Προσθήκη Αλ.Νατρίου 53
 - ii. Αντίδραση Με Προσθήκη Αλ.Νατρίου 55

Κεφάλαιο 2: Χαρακτηρισμός Προϊόντων 57

- 2.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) 57
- 2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR) 58
- 2.3 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης 60
- 2.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) 62

<u>Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα</u>	<u>64</u>	
3.1	Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	64
3.1.1	Πρώτη σειρά ασκήσεων	64
3.1.2	Δεύτερη σειρά ασκήσεων	68
3.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR)	72
3.2.1	Πρώτη σειρά ασκήσεων	72
3.2.2	Δεύτερη σειρά ασκήσεων	76
3.3	Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης	80
3.3.1	Πρώτη σειρά ασκήσεων	80
3.3.2	Δεύτερη σειρά ασκήσεων	84
3.4	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	88
3.4.1	Πρώτη σειρά ασκήσεων	88
3.4.2	Δεύτερη σειρά ασκήσεων	96
<u>Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και Προτάσεις</u>	<u>105</u>	
4.1	Συμπεράσματα	105
4.2	Προτάσεις	106
<u>Βιβλιογραφία</u>	<u>107</u>	

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας και των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν η παραγωγή ζεόλιθου ZSM-5 χρησιμοποιώντας υαλόθραυσμα ως πηγή πυριτίας. Το υαλόθραυσμα που χρησιμοποιήθηκε κατά την διαδικασία των πειραμάτων προήλθε από φιάλες καθημερινής χρήσης χρώματος πράσινου και καφέ.

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων μεταβάλλοντας σε κάθε πείραμα τις αναλογίες των αντιδρώντων. Αποτέλεσμα ήταν η σύνθεση ζεόλιθου ανάλογης ποιότητας σε κάθε περίπτωση. Στόχος ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων αναλογιών για την σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5.

Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση ήταν, υαλόθραυσμα (εκάστοτε χρώματος), μορφοποιητής πλέγματος και αλουμινικό νάτριο (σε μερικές περιπτώσεις). Παρατηρήθηκε ότι μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα του αντιδρώντος μίγματος σε νάτριο και αργίλιο, με την προσθήκη αλουμινικού νατρίου, αλλάζει η ποιότητα των τελικών προϊόντων.

Από τα αποτελέσματα των τεχνικών αναλύσεων προκύπτει ότι χωρίς την προσθήκη αλουμινικού νατρίου στο αρχικό μίγμα παρελήφθη ζεόλιθος τύπου ZSM-5 βέλτιστης ποιότητας.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε μέσα σε αυτόκλειστο με ή χωρίς προεργασία των αντιδρώντων με φούρνο μικροκυμάτων. Ο χαρακτηρισμός και ποιοτικός έλεγχος των τελικών προϊόντων έγινε με βάση τις παρακάτω μεθόδους:

- Περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG)

Synopsis

Main objective of this dissertation was the production of ZSM-5 zeolite using glass cullet as a source of silicon. The raw materials used in all experiments, were common green and brown daily used bottles.

In all experiments performed the ratio of the reactants altered. As a result zeolites of different qualities were isolated. Main target was to allocate the optimum ratio of the reactants so that a ZSM-5 zeolite is composed.

The reactants that were used in the reaction are glass cullet (of each colour), complex stabilizer and Sodium Aluminate. It was observed that changing the content of the reactant mixture in Sodium and Aluminium, by adding Sodium Aluminate, the quality of the products was affected.

From the results emerge that carrying out the reaction without adding Sodium Aluminate in the reactant mixture, an optimum quality of ZSM-5 zeolite is being produced.

The reaction took place in an autoclave and the final products were characterized with the following methods:

- X-ray diffraction (XRD)
- Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
- Scanning electron microscope (SEM)
- Thermogravimetric analysis (TG)

Μέρος Α

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσης εργασίας και των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών για την σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 χρησιμοποιώντας υαλόθραυσμα ως πηγή πυριτίας.

Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι ένας ζεόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτία και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην οργανική σύνθεση, στον καθαρισμό πετρελαίου και τις πετροχημικές βιομηχανίες. Είναι ταξινομημένος στη κατηγορία των ζεόλιθων με μέσο μέγεθος πόρων. Το σύστημα καναλιών του έχει μέγεθος πόρων μεταξύ 4,5 Å και 6,5 Å. Οι καταλυτικές ιδιότητες του οφείλονται στην οξυτήτά του ενώ τα μοναδικά συστήματα πόρων δίνουν στον καταλύτη τον εκλεκτικό του χαρακτήρα.

Λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων και της χρήσης του σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην βελτίωση των μεθόδων σύνθεσης για να μειωθεί το κόστος παραγωγής και να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα του προϊόντος.

Οι εμπορικοί ζεόλιθοι ZSM-5 παράγονται από εμπορικές πηγές πυριτίας. Εναλλακτικές πηγές πυριτίας για τη σύνθεση ζεόλιθων που μπορεί να μειώσουν το συνολικό κόστος παραγωγής είναι κάποια βιομηχανικά απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτία, όπως η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA) και η ιπτάμενη τέφρα.

Έμμεσος στόχος της εργασίας ήταν η ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής ενός προϊόντος υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως αποτελεί ο ζεόλιθος ZSM-5. Για το λόγο αυτό, ως πρώτη ύλη πυριτίας χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα προερχόμενο από φιάλες καθημερινής χρήσης. Εκτός από τα οικονομικά οφέλη, η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει περιβαλλοντολογικό ενδιαφέρον καθώς η διαδικασία παρασκευής αποτελεί ταυτόχρονα μία έμμεση διαδικασία επανάχρησης του γυαλιού.

Στο πρώτο μέρος της διπλωματικής εργασίας αναλύονται διεξοδικά τα διάφορα είδη υάλων, οι τρόποι παραγωγής τους καθώς επίσης και στοιχεία σχετικά με την ανακύκλωση και την επανάχρηση τους, τόσο στην Ελλάδα όσο και στη Ευρωπαϊκή Ένωση. Στη συνέχεια, αναλύονται τόσο οι φυσικοί όσο και οι συνθετικοί ζεόλιθοι, μεταξύ των οποίων και ο ζεόλιθος ZSM-5, οι τρόποι σύνθεσης των συνθετικών καθώς επίσης και οι διάφορες εφαρμογές τους. Τέλος, στο δεύτερο μέρος της εργασίας παρατίθενται τα πειράματα σύνθεσης που πραγματοποιήθηκαν, ο χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων καθώς επίσης και τα γενικά συμπεράσματα.

Κεφάλαιο 1: Υαλοι



Το γυαλί είναι ένα υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε πάρα πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής. Είναι ένα υλικό στερεό και άμορφο, δηλαδή ένα υλικό το οποίο δεν παρουσιάζει κρυσταλλική δομή. Είναι ημιδιάφανο ή διάφανο, εύθραυστο, άκαμπτο και σκληρό. Λόγω της μη κρυσταλλικότητας του, ο όρος «ύαλος» (γυαλί) ή «υαλώδης» έχει επεκταθεί σημαίνοντας όλα τα άμορφα στερεά. Η διαφάνεια του οφείλεται στο ορατό φως, διότι το κοινό γυαλί είναι αδιάφανο για την υπεριώδη ακτινοβολία. Ως υλικό είναι χημικά και βιολογικά αδρανές, πλήρως ανακυκλώσιμο και κατά συνέπεια, ιδιαίτερα κατάλληλο για χρήση στην κατασκευή συσκευασιών τροφίμων και ποτών. Τα γυαλιά που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος προήρθαν από φιάλες καθημερινής χρήσης τα οποία πρώτα μετατράπηκαν σε υαλόθραυσμα.

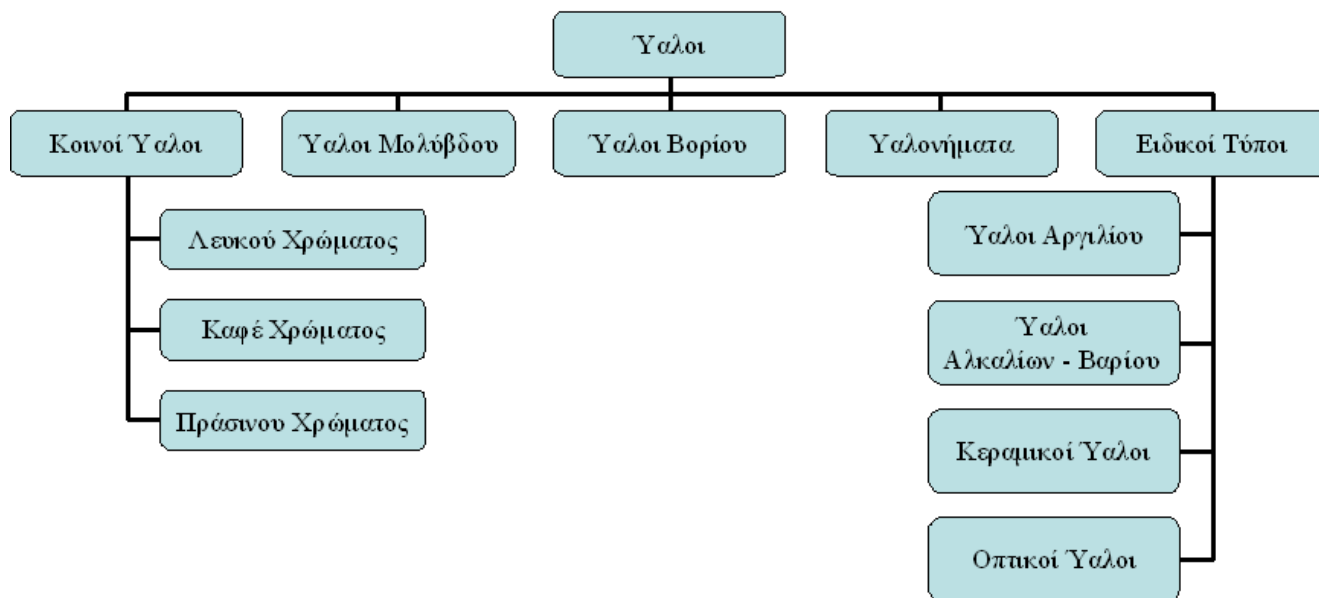
1.1 Τρόπος παρασκευής

Το γυαλί παρασκευάζεται με σύντηξη χαλαζιακής άμμου, η οποία αποτελεί το βασικό συστατικό του (διαμορφωτή), ενός ή περισσότερων συλλιπασμάτων και ενός ή περισσότερων σταθεροποιητών. Αν δεν χρησιμοποιηθεί σταθεροποιητής, τότε το γυαλί γίνεται εύθρυπτο και αποσαθρώνεται στο νερό. Ανάλογα με τον τύπο και το ποσοστό των συλλιπασμάτων και των σταθεροποιητών λαμβάνονται οι διάφοροι τύποι υάλων. Τα παραπάνω συστατικά ανακατεύονται σε μεγάλα σιλό και μετά την ανάδευση οδηγούνται στον κλίβανο τήξης όπου και γίνονται υαλόμαζα (γυαλί σε υγρή κατάσταση). Η διαδικασία της τήξης του γυαλιού γίνεται σε θερμοκρασίες από 1.100 - 1.500 βαθμούς °C.

Η υαλόμαζα αργότερα οδηγείται σε ειδικές μηχανές από τις οποίες χύνεται σε καλούπια για να πάρει το σχήμα του δοχείου που θέλουμε. Μετά τον σχηματισμό, τα δοχεία περνάνε από τον φυσητήρα όπου δημιουργείται ο ωφέλιμος χώρος για την αποθήκευση του εκάστοτε προϊόντος, και τα δοχεία διαμορφώνουν το τελικό τους σχήμα (φιάλη). Τέλος οι γυάλινες φιάλες ψύχονται και, αφού περάσουν τον έλεγχο για τυχών αστοχίες κατά την παρασκευή, είναι έτοιμα για χρήση. Όσα δοχεία έχουν κάποια ατέλεια ανακυκλώνονται και επαναχρησιμοποιούνται.

1.2 Είδη υάλων

Υπάρχουν αρκετά είδη υάλων τα οποία διαφέρουν σύμφωνα με τα οξειδία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή τους. Η χρήση διαφόρων οξειδίων οφείλεται στις εκάστοτε ιδιότητες που θέλουμε να έχει ο κάθε υάλος, π.χ. αντοχές σε μεγάλες θερμοκρασίες, αντίσταση στην θραύση κ.ο.κ. Στο παρακάτω σχήμα μπορούμε να δούμε μερικούς τύπους υάλων.



Σχήμα 1.1: Τύποι Υάλων

Κοινός Υάλων:

Οι κοινός υάλων παρασκευάζονται από συλλίπασμα οξειδίου του νατρίου (12-18%) και σταθεροποιητή οξειδίου του ασβεστίου (5-12%). Επίσης κατά την παρασκευή των κοινών υάλων μπορεί να συμμετέχουν ορισμένα άλλα οξειδία για λόγους απόδοσης χρωματισμών. Λόγω του χρωματισμού οι κοινός υάλων χωρίζονται σε υάλους λευκού, καφέ και πράσινου χρώματος.

Μερικά πλεονεκτήματα των κοινών υάλων είναι ότι, είναι φθηνοί στην κατασκευή τους και παρουσιάζουν οπτικές και φυσικές ιδιότητες κατάλληλες για την κατασκευή κοινών αντικειμένων, όπως υαλοπίνακες και οικιακά σκεύη (ποτήρια, φιάλες, δοχεία τροφίμων). Επειδή δεν είναι πορώδεις, δεν συγκρατούν κανένα συστατικό και καθαρίζονται εύκολα. Δεν αντιδρούν με υδατικά διαλύματα, έλαια και λίπη, και έτσι δεν αλλοιώνουν τη σύσταση των τροφίμων, τη γεύση και την οσμή τους. Είναι, επίσης, βιολογικά αδρανείς και δεν επηρεάζονται από την ύπαρξη βακτηρίων ή μυκήτων. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι, ότι οι κοινοί υάλοι είναι αδιαφανείς στην φωτεινή ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα των 400 nm. Αυτό τους κάνει κατάλληλους για χρήση σε υαλοπίνακες παραθύρων. Έχουν όμως, το μειονέκτημα ότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε απότομες μεταβολές θερμοκρασίας, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν τη θραύση τους.

Υάλοι Μολύβδου:

Οι υάλοι μολύβδου παρασκευάζονται με αντικατάσταση, του οξειδίου του νατρίου από οξείδιο του καλίου και του οξειδίου του ασβεστίου από οξείδιο του μολύβδου (PbO). Η περιεκτικότητα του PbO μπορεί να φθάνει και το 30%, αλλά μόνο οι υάλοι με περιεκτικότητα μέχρι 24% χαρακτηρίζονται ως κρύσταλλοι. Έχουν υψηλή ανθεκτικότητα, τα αντικείμενα που δίνουν είναι εξαιρετικά στιλπνά και παρουσιάζουν υψηλό δείκτη διάθλασης. Οι δύο τελευταίες ιδιότητες, τους κάνουν υλικό ιδιαίτερα κατάλληλο για την κατασκευή διακοσμητικών αντικειμένων αλλά και ακριβών ειδών οικιακής χρήσεως, όπως ποτήρια, ανθοδοχεία κτλ. Ο μολύβδος είναι δηλητηριώδες υλικό, αλλά επειδή τα άτομα του είναι ολοσχερώς εγκλωβισμένα στη μοριακή δομή του υάλου, δεν επιφέρει καμία απολύτως βλάβη στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, εξακολουθούν να είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές θερμοκρασίας και να θραύονται εύκολα από αυτές. Λόγω της υψηλής τους διαθλαστικότητας χρησιμοποιούνται στην κατασκευή οπτικών οργάνων (π.χ. φακών). Μια ειδική μορφή αυτού του τύπου υάλων, με περιεκτικότητα σε PbO περίπου στο 65%, χρησιμοποιείται για την κατασκευή ειδικών προστατευτικών υαλοπινάκων επειδή ο μολύβδος απορροφά τις επικίνδυνες υπεριώδης ακτινοβολίες που περιέχονται στο ηλιακό φως.

Υαλοι Βορίου:

Οι ύαλοι βορίου είναι ευρέως γνωστοί με την εμπορική ονομασία «Pyrex». Η σύστασή τους αποτελείται από οξειδίο του πυριτίου (70-80%), οξειδίο του βορίου B_2O_3 (7-13%) και μικρά ποσοστά οξειδίων των αλκαλίων (4-8% Na_2O και K_2O , και 2-7% οξειδίο του αργιλίου (Al_2O_3)). Η παρουσία βορίου και του μικρού ποσοστού αλκαλίων δίνουν την ιδιότητα στους υάλους να είναι ανθεκτικοί στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίας και περισσότερο δύστηκτοι. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εργαστηριακών οργάνων και συσκευών, συσκευασίες φαρμακευτικών προϊόντων, λαμπτήρες υψηλών αποδόσεων (π.χ. προβολέων) αλλά και για οικιακές εφαρμογές (σκεύη Pyrex, τα οποία δεν θραύονται κατά το μαγείρεμα). Παρουσιάζουν επίσης, χαμηλό συντελεστή διαστολής, γεγονός που δίνει μεγαλύτερη ακρίβεια μετρήσεων στα πειράματα.

Υαλονήματα:

Τα υαλονήματα κατασκευάζονται από ποικίλους τύπους γυαλιού σε μορφή νήματος με πολλαπλές χρήσεις. Το κοινό γυαλί παρέχει νήματα κατάλληλα για κατασκευή μονώσεων (υαλόμαλλο), ενώ το γυαλί βορίου δίνει υαλονήματα από τα οποία κατασκευάζονται υφαντικές δομές που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση κατασκευών από πλαστικό, όπως κράνη, μικρά σκάφη, σασί αυτοκινήτων, σωληνώσεις κτλ. Στην αγορά είναι γνωστά με το όνομα Fiberglass[®]. Μια πιο πρόσφατη εφαρμογή των υαλονημάτων είναι η κατασκευή οπτικών ινών, που χρησιμοποιούνται για τη μετάδοση φωτεινών σημάτων, παρακάμπτοντας το ευθύγραμμο της διάδοσης του φωτός. Χρησιμοποιούνται για ενδοσκοπήσεις οργάνων σε ζωντανούς οργανισμούς, στη διαχείριση σημάτων οδικής και σιδηροδρομικής κυκλοφορίας και στην κατασκευή ειδικών οργάνων, όπως σόναρ, υδροφώνων κτλ. Οι οπτικές ίνες χρησιμοποιούνται επίσης, στην τεχνολογία των τηλεπικοινωνιών. Χάρη στη χρήση τους αναπτύχθηκαν σε μεγάλο βαθμό η τηλεφωνία, τα δίκτυα υπολογιστών και το διαδίκτυο.

Ειδικοί Τύποι Υάλων:

Υαλοι Αργιλίου:

Οι ύαλοι αργιλίου περιέχουν περίπου 20% οξειδίου του αργιλίου, μικρά ποσοστά οξειδίων του βορίου και μαγνησίου καθώς επίσης πολύ μικρό ποσοστό οξειδίων των αλκαλίων. Οι ύαλοι τέτοιου τύπου είναι ιδιαίτερα θερμοανθεκτικοί και χρησιμοποιούνται σε θαλάμους καύσεων, σε γυαλιά οργάνων μέτρησης υψηλών θερμοκρασιών και σε λαμπτήρες αλογόνου, στους οποίους η θερμοκρασία του γυαλιού μπορεί να φθάσει και τους 750°C.

Υαλοι Αλκαλίων - Βαρίου:

Χωρίς αυτό τον τύπο υάλων, η χρήση οθονών για υπολογιστές και τηλεοράσεις θα ήταν πολύ επικίνδυνη. Αυτό συμβαίνει διότι η οθόνη καθοδικών ακτίνων, από τον τρόπο λειτουργίας της, παράγει ιδιαίτερα επικίνδυνες ακτινοβολίες (Ακτίνες X), οι οποίες αντί να περνάνε στο περιβάλλον, απορροφώνται από αυτόν τον τύπο υάλου που περιέχει σε χαμηλό ποσοστό εκτός από οξείδιο του μολύβδου, οξείδιο του βαρίου (BaO) και οξείδιο του στροντίου (SrO).

Κεραμικοί Υαλοι:

Οι κεραμικοί ύαλοι περιέχουν στη σύστασή τους οξείδια του αργιλίου και του λιθίου. Η βασική τους ιδιότητα είναι η ανθεκτικότητα σε μεγάλες θερμοκρασίες, και για αυτό το λόγο έχουν βρει εφαρμογή ως πυρίμαχα διάφανα υλικά σε θύρες κλιβάνων, κατόπτρων τηλεσκοπίων, υαλοποίησης πλακιδίων διαστημοπλοίων, αλλά και σε οικιακές συσκευές (υαλοκεραμικές εστίες μαγειρέματος κτλ.).

Οπτικοί Ύαλοι:

Οι οπτικοί ύαλοι δεν έχουν σταθερή σύσταση. Η σύσταση τους ποικίλει ανάλογα με τον τύπο που απαιτείται κάθε φορά. Τους συναντάμε στην κατασκευή γυαλιών οράσεως και ηλίου, σε συσκευές όπως φωτογραφικές μηχανές, βιντεοκάμερες, μικροσκόπια (κατασκευή φακών) και σε συσκευές ακριβείας (οπτικά όργανα πλοήγησης, κάτοπτρα, τηλεσκόπια κτλ.).

1.3 Ανακύκλωση και επανάχρηση υάλου

Σήμερα, όπως γνωρίζουμε, περιβάλλον και ανακύκλωση είναι έννοιες απόλυτα ταυτόσημες. Η ανακύκλωση, όπως φανερώνει και η λέξη από μόνη της, είναι μια διαδικασία κυκλικής μορφής. Υπάρχουν δύο τρόποι ανακύκλωσης:

- Ο πρώτος είναι η επαναχρησιμοποίηση των γυάλινων συσκευασιών από τις βιομηχανίες, αφού προηγηθούν οι διαδικασίες διαλογής και αποστείρωσής τους.
- Ο δεύτερος έχει να κάνει με τα γυάλινα αντικείμενα τα οποία δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Πιο συγκεκριμένα η γυάλινη συσκευασία, ξεκινώντας από τα σημεία πώλησής της, φθάνει στα χέρια του καταναλωτή, ο οποίος με τη σειρά του προσθέτει ένα κρίκο σε αυτή την αλυσίδα τοποθετώντας τις φιάλες ή άλλα γυάλινα αντικείμενα στους γνωστούς κάδους ανακύκλωσης, από όπου οι συσκευασίες συλλέγονται, καθαρίζονται από ξένα σώματα και διαχωρίζονται ανάλογα με το χρώμα τους (λευκό, καφέ, πράσινο), για να μετατραπούν αργότερα σε υαλόθραυσμα, το οποίο χρησιμοποιείται από τις υαλουργικές βιομηχανίες σε συνδυασμό με άλλες πρώτες ύλες για την δημιουργία ξανά γυάλινων συσκευασιών, οι οποίες προωθούνται στις διάφορες βιομηχανίες τροφίμων και ποτών. Αυτές, με την σειρά τους, αφού συσκευάσουν τα προϊόντα τους, τα διανέμουν στα διάφορα σημεία πώλησης από όπου η κυκλική διαδικασία ξεκινά και πάλι. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει ξανά και

ξανά, αφού δεν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό που μπορεί να ανακυκλωθεί μια γυάλινη συσκευασία.

1.3.1 Πλεονεκτήματα και οφέλη από την ανακύκλωση

Οι λόγοι-κίνητρα που καθιστούν πλέον, επιτακτική την ανακύκλωση γυαλιού, είναι πολλοί και έχουν έντονο κοινωνικοοικονομικό και κυρίως περιβαλλοντολογικό ενδιαφέρον. Όχι άδικα, πρώτα αναφερόμαστε στα οφέλη που έχουν σχέση με το περιβάλλον, αν και τα οφέλη που προκύπτουν από την ανακύκλωση μπορεί να αφορούν ακόμα και τον οικονομικό τομέα ή τον κοινωνικό τομέα μίας χώρας.

Η ανακύκλωση γυαλιού εξοικονομεί μεγάλο αριθμό πρώτων υλών. Με αυτή την εξοικονόμηση μειώνεται αυτομάτως ο όγκος των απορριμμάτων που μεταφέρονται και συσσωρεύονται στις χωματερές, τις θάλασσες και τα ποτάμια, με αποτέλεσμα αφενός να περιορίζεται σε σημαντικό βαθμό η ρύπανση του περιβάλλοντος και αφετέρου να επιμηκύνεται η διάρκεια ζωής των χωματερών.

Η εξοικονόμηση ενέργειας είναι άλλο ένα όφελος με οικολογικό και οικονομικό χαρακτήρα. Όταν χρησιμοποιείται υαλόθραυσμα ως πρώτη ύλη, η τήξη του γυαλιού γίνεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να εξοικονομείται ενέργεια, η οποία αποτελεί έναν τεράστιο παράγοντα περιβαλλοντολογικής ρύπανσης. Από την άλλη πλευρά, εξοικονόμηση ενέργειας συνεπάγεται και μείωση του κόστους σε συνάλλαγμα, αφού τα καύσιμα, ως γνωστόν, είναι εισαγόμενα. Έτσι, από την ανακύκλωση ωφελείται και η εθνική οικονομία. Η ανακύκλωση όμως, μπορεί να επιδείξει και ένα έντονο κοινωνικό πρόσωπο αφού δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας που απαιτούνται τόσο για την περισυλλογή και τη μεταφορά φιαλών από τους κάδους όσο και για το καθάρισμα, το διαχωρισμό, το πλύσιμο και το θρυμματίσμα του γυαλιού.[1]

1.3.2 Μονάδες ανακύκλωσης σε Ελλάδα και εξωτερικό

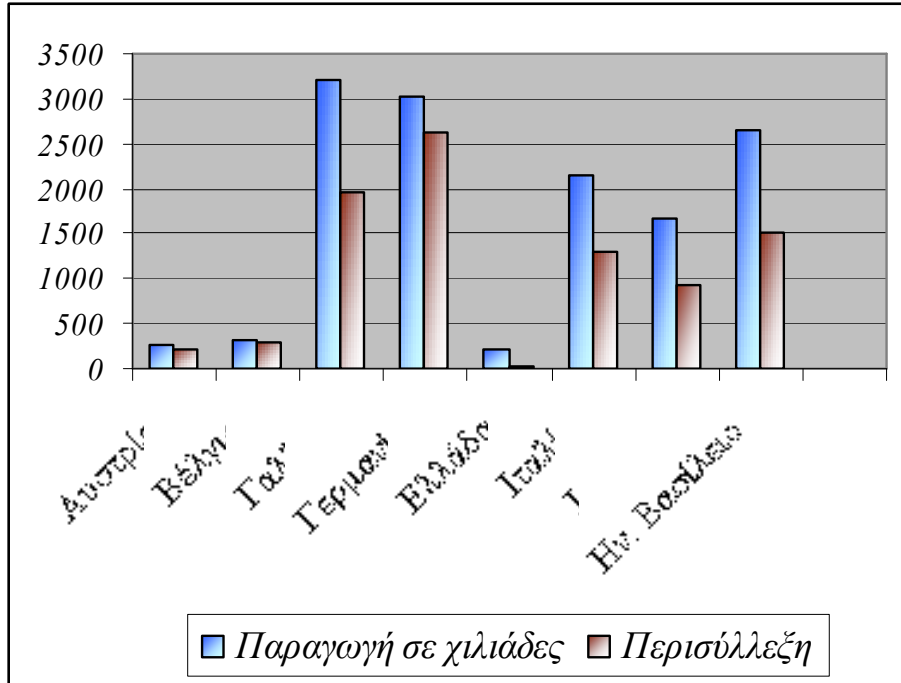
Η μέθοδος ανακύκλωσης γυαλιού στη χώρα μας δεν είναι αρκετά ανεπτυγμένη. Όπως θα δείτε παρακάτω, σε σχέση με άλλες χώρες το ποσοστό ανακύκλωσης της χώρας μας είναι από τα μικρότερα στην Ευρώπη. Στην Ελλάδα λειτουργούν μόνο δύο μεγάλα κέντρα ανακύκλωσης γυαλιού, στην Αθήνα και στη Λάρισα, καθώς υπάρχουν και ελάχιστες μικρές μονάδες. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι η Υαλουργική Βιομηχανία ΠΙΟΥΛΛΑ Α.Ε. στην Αθήνα και η Βιομηχανία Ανακύκλωσης Γυαλιού Αφοί Βαλαβάνη στην Λάρισα. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στην Γαλλία και στην Γερμανία λειτουργούν οκτώ βιομηχανίες ανακύκλωσης γυαλιού, στην Ισπανία επτά, στην Ιταλία έξι και τέλος στο Ην. Βασίλειο πέντε.[1]

1.3.3 Ποσοστά ανακύκλωσης και διαγράμματα

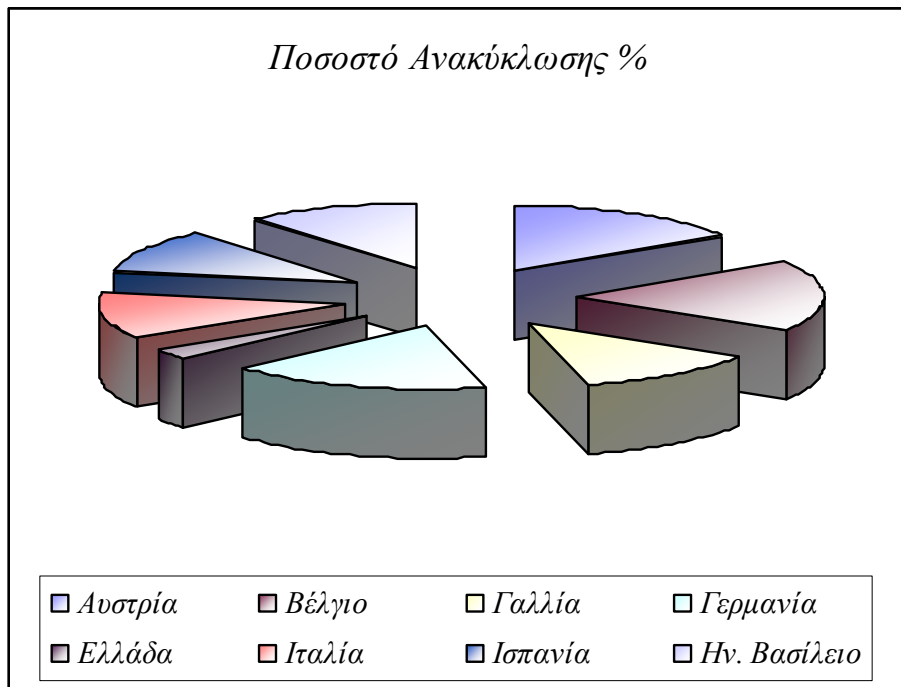
Στον παρακάτω πίνακα και στα διαγράμματα απεικονίζεται η εθνική κατανάλωση γυάλινων αντικειμένων (σε χιλιάδες), η εθνική περισυλλογή (σε χιλιάδες) και το ποσοστό ανακύκλωσης (%) των κυριότερων χωρών της Ευρώπης. Όπως αναφέραμε και πρίν η χώρα μας κατέχει ένα από τα μικρότερα ποσοστά ανακύκλωσης γυαλιού, μόνο 13 %, όταν χώρες όπως το Βέλγιο, η Σουηδία και η Ελβετία ξεπερνούν το 90 %. Τα ποσοστά που ακολουθούν είναι σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες στατιστικές της FEVE (European Container Glass Federation).[2]

Πίνακας 1.2: Ποσοστά Κατανάλωσης, Περισυλλογής Και Ανακύκλωσης Ανά Χώρα

Χώρα	Εθνική Κατανάλωση (χιλιάδες)	Εθνική Περισυλλογή (χιλιάδες)	Ποσοστό Ανακύκλωσης (%)
Αυστρία	276	221	80
Βέλγιο	314	289	92
Βουλγαρία	150	48	32
Τσεχία	264	133	50
Δανία	143	121	84
Εσθονία	25	12	47
Φιλανδία	88	54	61
Γαλλία	3.200	1.950	61
Γερμανία	3.033	2.635	87
Ελλάδα	200	26	13
Ουγγαρία	170	34	20
Ιρλανδία	170	124	73
Ιταλία	2.157	1.303	60
Ολλανδία	572	461	81
Πολωνία	1.100	290	26
Πορτογαλία	405	186	46
Ρουμανία	176	15	9
Σλοβακία	128	43	34
Ισπανία	1.672	936	56
Σουηδία	181	171	94
Ελβετία	336	320	95
Ην. Βασίλειο	2.650	1.520	57
Σύνολο	17.835	10.973	62



Διάγραμμα 1.3: Παραγωγή, Περισύλλεξη Ανά Χώρα



Διάγραμμα 1.4: Ποσοστά Ανακύκλωσης Ανά Χώρα

Κεφάλαιο 2: Ζεόλιθοι



Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια ομάδα αργιλοτεκτοπυριτικών ορυκτών των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, με κύρια μεταλλικά στοιχεία το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο. Ανακαλύφθηκαν το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Frederick Cronstedt και το όνομα τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις “ζέω” και λίθος”. Η ονομασία τους αποδίδεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν.[3]

Προέρχονται από την χρόνια αλλοίωση, μέσω υδροθερμικής διεργασίας, διάφορων αργιλοπυριτικών ορυκτών και συναντώνται σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από ηφαιστιογενείς δραστηριότητες. Συγκεκριμένα στη χώρα μας αξιοσημείωτα κοιτάσματα ζεολίθων συναντώνται σε περιοχές της Θράκης, στο νησί Πολέγιος και σε ορισμένα νησιά του Αιγαίου και Ιόνιου πελάγους.

Η μεγάλη ζήτηση λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, παράλληλα με τη μείωση της συγκέντρωσης τους στα φυσικά κοιτάσματα, οδήγησαν τους επιστήμονες στην αναζήτηση τεχνοτροπιών παρασκευής συνθετικών ζεολίθων (οι οποίοι θα παρουσίαζαν ανάλογες φυσικοχημικές ιδιότητες με αυτές των φυσικών). Στη φύση απαντώνται περισσότερα από 40 είδη ζεολίθων, με περισσότερο διαδεδομένα τον ανάλκιμο, τον κλινοπιλόλιθο, το μορδενίτη, τον ευλανδίτη, τον εριονίτη, το χαβαζίτη και τον λωμονίτη. Ακόμα υπάρχουν 100 είδη ζεολίθων τα οποία έχουν παρασκευαστεί εργαστηριακά.

2.1 Σύνθεση και δομή

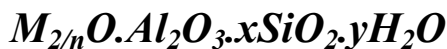
Οι ζεόλιθοι στη δομή τους σχηματίζουν ένυδρους κρυστάλλους, οι οποίοι αποτελούνται από τρισδιάστατα πλαίσια τετραέδρων $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{4-,5-}$ (πρωτογενείς δομικές μονάδες). Οι πρωτογενείς δομικές μονάδες ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μία κρυσταλλική δομή μοναδική για κάθε ζεόλιθο, διαφοροποιώντας τον από τους υπολοίπους. Από την σύνδεση των πρωτογενών δομικών μονάδων προκύπτουν οι δευτερογενείς δομικές μονάδες, οι οποίες διαμορφώνουν τις τελικές μικροπορώδεις κρυσταλλικές δομές των ζεολίθων, στις οποίες οφείλονται οι ιδιότητες τους.

Πιο αναλυτικά τα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{4-,5-}$ διατάσσονται με τέτοιο τρόπο στο χώρο ώστε τα άτομα οξυγόνου που υπάρχουν στις κορυφές τους, να είναι διαθέσιμα ταυτόχρονα και στα γειτονικά τετράεδρα. Αποτέλεσμα της διάταξης αυτής είναι ο σχηματισμός κενών χώρων (κοιλοτήτων) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου, οι οποίοι επικοινωνούν μέσω διαύλων με την εξωτερική του επιφάνεια. Η διάμετρος των διαύλων κυμαίνεται από 3 έως 10 Å, και έχει καθοριστική σημασία για τις ιδιότητες του ζεόλιθου. Το σύστημα διαύλων και κοιλοτήτων είναι μοναδικό για κάθε ζεόλιθο και λειτουργεί σαν ένα μοριακό κόσκινο, επιτρέποντας την προσρόφηση και στη συνέχεια τη δέσμευση διαφόρων μοριακών ενώσεων στους ενδοκρυσταλλικούς του χώρους.

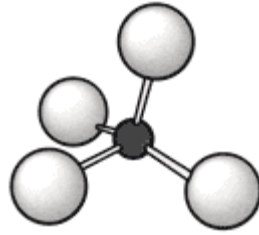
Ένα ακόμα χαρακτηριστικό γνώρισμα των ζεολίθων είναι ότι οι διάλυτοι και οι κοιλότητες τους πληρούνται από χαλαρά συνδεδεμένα μόρια νερού που περιβάλλουν τα ελεύθερα κατιόντα. Σημαντικό ρόλο στην πρακτική εφαρμογή των ζεολίθων κατέχει η διαδικασία της αφυδάτωσης, διότι μόνον αφυδατωμένοι οι ζεόλιθοι αποκτούν τις καταλυτικές και προσροφητικές τους ιδιότητες. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με θέρμανση του ζεόλιθου σε θερμοκρασίες άνω των 100°C, ενώ αντιθέτως η επαναπλήρωση του γίνεται με ψύξη σε θερμοκρασίες δωματίου.

Τέλος επιστρέφοντας στην κρυσταλλική δομή παρατηρείται ότι στα περισσότερα είδη ζεολίθων τα ιόντα αργιλίου (Al) αντικαθιστούν τα ιόντα πυριτίου (Si). Ο βαθμός αντικατάστασης ιόντων πυριτίου (Si) από ιόντα αργιλίου (Al) είναι χαρακτηριστικός για κάθε ζεόλιθο, διότι όσο μεγαλύτερος είναι, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί στα κρυσταλλικά του πλέγματα (οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), καθώς επίσης τόσο αυξάνεται και η δραστικότητα του. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι το κρυσταλλικό πλέγμα να φορτίζεται αρνητικά (πρέπει να σημειωθεί ότι σε κανένα είδος ζεόλιθου η μοριακή αναλογία SiO₂/Al₂O₃ δεν είναι μικρότερη του λόγου 2/1). Το αρνητικά φορτισμένο τετράεδρο εξισορροπείται ηλεκτρικά με την παρουσία μεταλλικών ιόντων μαγνησίου (Mg), καλίου (K), ασβεστίου (Ca) και νατρίου (Na), τα οποία έχουν την δυνατότητα να ανταλλάσσονται με τα κατιόντα του περιβάλλοντος χωρίς να μεταβάλουν την κρυσταλλική δομή του ζεόλιθου.

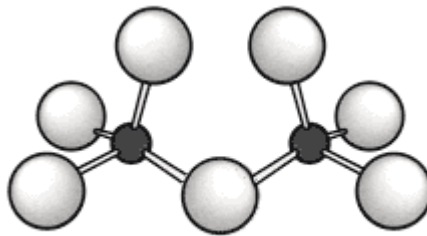
Ο γενικός χημικός τύπος των ζεολίθων είναι ο εξής:



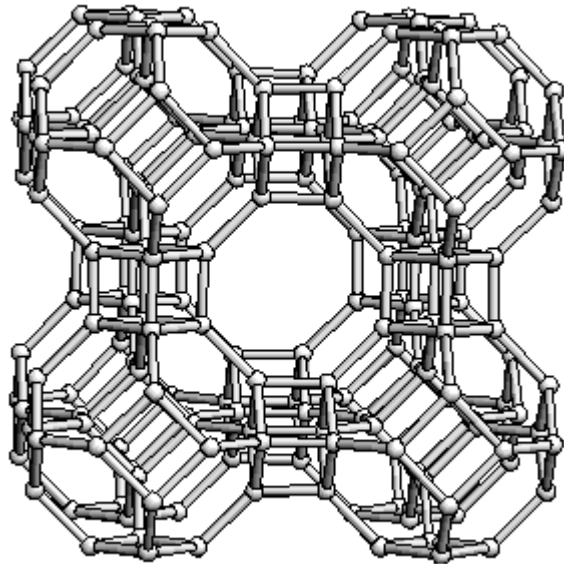
Όπου M = ένα αλκάλιο ή μία αλκαλική γαία, n = το σθένος του κατιόντος, x και y συντελεστές οι οποίοι παίρνουν τιμές από 2 μέχρι 10 και 2 μέχρι 8 αντίστοιχα.[4]



Σχήμα 2.1 : Απλό τετράεδρο $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{4-,5-}$



Σχήμα 2.2 : Δύο τετράεδρα με σύνδεσμο ένα κοινό άτομο O



Σχήμα 2.3 : Τρισδιάστατα πλαίσια αποτελούμενα από πολυάριθμα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{4-,5-}$

2.2 Ιδιότητες

Η αύξηση της ζήτησης αλλά και της χρήσης των ζεολίθων τα τελευταία χρόνια οφείλεται στις ιδιαίτερες φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι κυριότερες από αυτές είναι η προσροφητική ικανότητα, η ιδιότητα της αποβολής και επαναπροσρόφησης νερού, η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και η σταθερότητα στην επίδραση οξέων λόγω της κρυσταλλικής τους δομής.

Προσροφητική ικανότητα: Η προσροφητική ικανότητα των ζεολίθων εξαρτάται από παράγοντες οι οποίοι αφορούν είτε τους ζεόλιθους, είτε τις ουσίες οι οποίες προσροφούνται. Οι παράγοντες που αφορούν το ζεόλιθο είναι ο αριθμός και το εύρος των διαύλων καθώς επίσης ο αριθμός αλλά και το σχήμα των κοιλοτήτων. Τέλος ένας ακόμα παράγοντας που αφορά τους ζεόλιθους είναι η αναλογία πυριτίου/αργιλίου στο κρυσταλλικό τους πλέγμα μαζί με το είδος και τη θέση των κατιόντων στη δομή τους.

Οι παράγοντες που αφορούν τις ουσίες που προσροφούνται είναι η χημική σύνθεση και κυρίως το μοριακό τους μέγεθος. Οι ουσίες μεταφέρονται μέσω των διαύλων στο εσωτερικό του ζεόλιθου. Είναι εύκολα αντιληπτό ότι η μεταφορά ουσιών με μεγάλο μοριακό βάρος καθίσταται πιο δύσκολη από αυτών με μέσο ή μικρό μοριακό βάρος. Έτσι λοιπόν οι ζεόλιθοι λειτουργούν ουσιαστικά σαν μοριακά κόσκινα συγκρατώντας ή όχι τις διάφορες ουσίες στο εσωτερικό τους. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι η προσροφητική ικανότητα είναι μέγεθος χαρακτηριστικό για κάθε ζεόλιθο.

Αποβολή/Επαναπροσρόφηση νερού: Οι διάλυτοι και οι κοιλοότητες που σχηματίζονται στην κρυσταλλική δομή του ζεόλιθου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πληρούνται με νερό. Ο παράγοντας που επηρεάζει την ιδιότητα αυτή είναι η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αποβολή του νερού από τις κοιλοότητες και τους διαύλους, ενώ αντιθέτως η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί στην επαναπροσρόφηση του. Η συμπεριφορά που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι κατά την αφυδάτωση, τους διακρίνει σε δύο κατηγορίες, τους σταθερούς και τους ασταθείς (λιγότερο σταθερούς). Σταθεροί θεωρούνται οι ζεόλιθοι των οποίων η πλεγματική δομή

παραμένει σταθερή κατά την αφυδάτωση. Ασταθείς θεωρούνται οι ζεόλιθοι στους οποίους κατά την αφυδάτωση επιβάλλονται μεγάλες αλλαγές στην πλεγματική τους δομή. Οι σταθεροί ζεόλιθοι αποτελούνται κυρίως από φυσικούς ζεόλιθους ενώ οι ασταθείς από τους συνθετικούς.

Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων: Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων στους ζεόλιθους ουσιαστικά αναφέρεται στον αριθμό των διαθέσιμων για ανταλλαγή κατιόντων ανά μονάδα βάρους ή όγκου του ζεόλιθου. Η επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ιόντων του πλέγματος και των θετικά φορτισμένων ιόντων των ελεύθερων μεταλλικών στοιχείων του ζεολιθικού κρυστάλλου φέρει ως αποτέλεσμα, την αιώρηση των τελευταίων στο εσωτερικό του πλέγματος του ζεόλιθου. Κατά την αιώρηση αυτή, τα κατιόντα των ελεύθερων μεταλλικών στοιχείων ανταλλάσσονται με άλλα διαλυμένα κατιόντα τα οποία δεν ανήκουν στον ζεολιθικό κρύσταλλο. Δεν παρατηρείται καμία αξιοσημείωτη μεταβολή στις διαστάσεις του πλέγματος κατά την ανταλλαγή. Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την ανταλλαγή ιόντων στους ζεόλιθους είναι η αναλογία πυριτίου/αργιλίου. Όσο μειώνεται η αναλογία αυτή, αυξάνεται ο αριθμός των κατιόντων που απαιτούνται για την ηλεκτρική ουδετερότητα του πλέγματος. Επίσης ένας παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα της ιοντοανταλλαγής είναι η θερμοκρασία. Τέλος το μέγεθος και το σθένος των κατιόντων είναι αυτά που επιτρέπουν αν θα υπάρξει διάχυση ή όχι στις κοιλότητες του πλέγματος. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι κάθε ζεόλιθος είναι εκλεκτικός ως προς συγκεκριμένα κατιόντα.

Σταθερότητα στην επίδραση οξέων: Η σταθερότητα του ζεόλιθου στην επίδραση οξέων συνδέεται άμεσα με την ανθεκτικότητα του κρυσταλλικού του πλέγματος. Όπως είναι φυσικό κάθε ζεόλιθος παρουσιάζει διαφορετική ανθεκτικότητα από τους άλλους. Για ακόμα μια φορά παράγοντας για την σταθερότητα του ζεόλιθου είναι η αναλογία πυριτίου/αργιλίου του κρυστάλλου. Όσο αυξάνεται η αναλογία αυτή τόσο σταθερότερος είναι ο ζεόλιθος και ανθεκτικότερος στην επίδραση των οξέων.

2.3 Εφαρμογές και χρήσεις ζεολίθων

Οι χρήσεις και οι εφαρμογές των ζεολίθων έχουν αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια. Αυτή η αύξηση οφείλεται κυρίως στην ιδιότητα των ζεολίθων να λειτουργούν ως μοριακά κόσκινα για διάφορες ουσίες. Ως αποτέλεσμα λοιπόν έχουμε την εφαρμογή των ζεολίθων σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, στη γεωργία, στην κτηνοτροφία, στις ιχθυοκαλλιέργειες, στην ιατρική, στην οικοδομική ακόμα και στην προστασία του περιβάλλοντος

Στον τομέα της βιομηχανίας οι ζεόλιθοι έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Στις πετρελαιοβιομηχανίες χρησιμοποιούνται ως καταλυτικά μέσα για τον εμπλουτισμό του πετρελαίου και ως μέσα καθαρισμού των πετροχημικών αγωγών. Σε βιομηχανίες παραγωγής χαρτιού, πλαστικού και πολυμερών χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης για αντικατάσταση των αργίλων. Στη βιομηχανία αερίων χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό διάφορων αερίων. Ειδικότερα για το φυσικό αέριο μετά από κατάλληλη επεξεργασία με ζεολιθικά προϊόντα, εμπλουτίζεται και αποκτά μεγαλύτερη ενεργειακή αξία. Στη βιομηχανία των απορρυπαντικών χρησιμοποιούνται αντικαθιστώντας τις φωσφορικές ενώσεις και γενικότερα στις περισσότερες βιομηχανίες χρησιμοποιούνται ως απορροφητικά μέσα.

Στον κλάδο της γεωργίας οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την εξυγίανση της γης από βαρέα μέταλλα και ως συστατικά σε πολλά γεωργικά λιπάσματα. Χρησιμοποιώντας δηλαδή ζεόλιθους οι ιδιότητες των εδαφών καλυτερεύουν και η απόδοση των καλλιεργειών αυξάνεται.

Στην κτηνοτροφία οι ζεόλιθοι εφαρμόζονται στους στάβλους μειώνοντας τα ποσοστά αμμωνίας που προέρχονται από τα περιττώματα των ζώων καθώς επίσης και στην επεξεργασία των κτηνοτροφικών λυμάτων βελτιστοποιώντας τον διαχωρισμό των συστατικών τους. Ακόμα ζεόλιθοι συναντώνται συχνά ως συστατικά στις τροφές των παραγωγικών ζώων.

Στις ιχθυοκαλλιέργειες οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίας από το νερό που χρησιμοποιείται. Μια ακόμα εφαρμογή τους είναι η δέσμευση των βαρέων μετάλλων και η αύξηση των επιπέδων του οξυγόνου στα ενυδρεία.

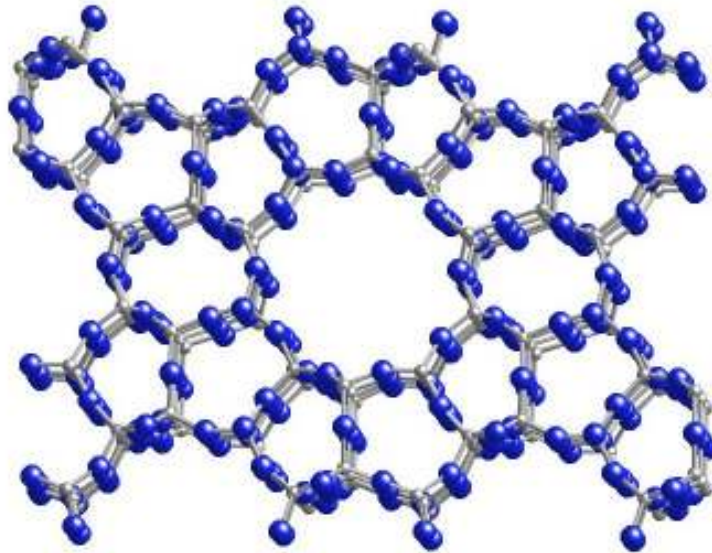
Στην ιατρική οι ζεόλιθοι παρατηρούνται σε πολλούς κλάδους. Στην οδοντιατρική, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή εμφρακτικών υλικών. Στην αναισθησιολογία, ως φίλτρα στις αναισθητικές συσκευές. Στη νεφρολογία, στις συσκευές αιμοκάθαρσης δεσμεύοντας την αμμωνία και της τοξικές ουσίες που υπάρχουν στο αίμα. Στην φαρμακολογία, για την παρασκευή φαρμάκων με αντιχοληστερινικές ιδιότητες και συπτικών φαρμάκων σε μορφή σκόνης.

Στην οικοδομική, χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τούβλων, συμπιεσμένων σανίδων και στις τσιμεντοβιομηχανίες αντικαθιστώντας τον περλίτη και την κίσηρη. Η προσθήκη ζεολίθων στα παραπάνω οικοδομικά υλικά συντελεί στην αύξηση των φυσικοχημικών τους αντοχών.

Στο περιβάλλον χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και στην κατεργασία βιομηχανικών, αγροτικών και αστικών λυμάτων δεσμεύοντας τα βαρέα μέταλλα. Επίσης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του πόσιμου νερού δεσμεύοντας τα ποσοστά αμμωνίας και των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στο νερό. Τέλος συναντώνται στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο απορροφώντας το άζωτο από αυτήν, του οποίου παράλληλο αποτέλεσμα είναι και η βελτίωση της απορρόφησης της ηλιακής ενέργειας.[4]

Κεφάλαιο 3: Ζεόλιθος ZSM-5 και Ανάλκιμο

3.1 Ζεόλιθος ZSM-5



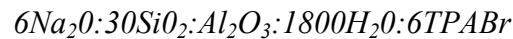
Ο Zeolite Socony Mobil – 5, ο οποίος είναι ευρέως γνωστός και ως ζεόλιθος ZSM-5, παράχθηκε πρώτη φορά το 1972 από τους R.J.Argauer και G.R.Landolt. Το όνομα αυτό, δόθηκε διότι οι R.J.Argauer και G.R.Landolt εκείνη την περίοδο δούλευαν για την εταιρεία Socony Mobil Oil η οποία καθιέρωσε και την πατέντα παρασκευής του.

Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι ένας ζεόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτία και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην οργανική σύνθεση, στον καθαρισμό πετρελαίου και τις πετροχημικές βιομηχανίες. Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι ταξινομημένος στη κατηγορία των ζεόλιθων με μέσο μέγεθος πόρων. Το σύστημα καναλιών του έχει μέγεθος πόρων μεταξύ 4,5Å και 6,5 Å. Οι καταλυτικές ιδιότητες του οφείλονται στην οξύτητά του ενώ τα μοναδικά συστήματα πόρων δίνουν στον καταλύτη τον εκλεκτικό του χαρακτήρα.

Η αναλογία Si/Al σε ένα ζεόλιθο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τις μετέπειτα εφαρμογές του. Το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλίου που έχει βρεθεί σε φυσικό ζεόλιθο είναι $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 11,7\%$, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλίου που έχει επιτευχθεί μέχρι τώρα σε συνθετικό ζεόλιθο είναι $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 9,9\%$. [5]

Οι Ramli και Bahruji [6] παρασκεύασαν ζεόλιθους με έντεκα διαφορετικές μοριακές αναλογίες πρώτων υλών, χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτίας τέφρα από φλοιό ρυζιού. Οι χαρακτηρισμοί αυτών των ζεόλιθων έδειξαν ότι:

- η βέλτιστη μοριακή αναλογία πρώτων υλών για τη σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 με κρυσταλλικότητα 100% ήταν:



- Τα μίγματα με αναλογία $SiO_2/Al_2O_3 \sim 30$ έδωσαν καθαρούς ζεόλιθους με υψηλή κρυσταλλικότητα. Όταν αυτή η αναλογία ξεπερνούσε το τριάντα, στο διάγραμμα ακτίνων X, εμφανιζόταν μία ακόμα κορυφή ($2\theta = 22,070^\circ$) η οποία αντιστοιχούσε στον χριστοβαλίτη της τέφρας.
- Στα μίγματα όπου η ποσότητα του TPABr μειώθηκε από αρχική αναλογία 6 mole σε 5 και 3 moles με ταυτόχρονη διατήρηση της αναλογίας των moles των άλλων αντιδραστηρίων, η κρυσταλλικότητα του ZSM-5 μειώθηκε σε ποσοστά 32,9% και 29,4%, αντίστοιχα.
- Όταν η ποσότητα του Al_2O_3 στο μίγμα μειώθηκε, καθώς όλοι οι άλλοι παράγοντες έμειναν ίδιοι, τότε η ανάπτυξη των κρυστάλλων του ζεόλιθου έγινε με πολύ αργό ρυθμό. Στην περίπτωση που στο μίγμα πρώτων υλών δεν υπήρχε καθόλου οξείδιο του αργιλίου τότε σχηματίστηκε μια φάση παρόμοια με αυτήν του ζεόλιθου ZSM-5 η οποία ονομάζεται σιλικαλίτης.

Μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στην βελτίωση των μεθόδων σύνθεσης του ζεόλιθου ZSM-5 για να μειωθεί το κόστος παραγωγής και να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα του προϊόντος. Ο ζεόλιθος ZSM-5 κρυσταλλώνεται κανονικά σε θερμοκρασία υψηλότερη των 100 °C, εντός δοχείων πίεσης και παρουσία πρότυπων οργανικών βάσεων και ιδιαίτερα παρουσία τετραπροπυλαμμωνιακών αλάτων.

Εντούτοις, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου έχει παραχθεί ζεόλιθος τύπου ZSM-5 ελλείψει οργανικής βάσης. Οι Wha Jung Kim μελέτησαν τη δυνατότητα σύνθεσης του ZSM-5 σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο οι 100°C. Η κρυσταλλική μορφολογία και η κατανομή των ατόμων αργιλίου στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι συνάρτηση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και των συγκεκριμένων επικρατούντων συνθηκών. Οι παράμετροι αυτοί είναι εξέχουσας σημασίας για την καταλυτική δραστηριότητα των ζεόλιθων τύπου ZSM-5.[7]

Οι εμπορικοί ζεόλιθοι ZSM-5 παράγονται από εμπορικές πηγές πυριτίας. Επίσης πιθανές πηγές πυριτίας για τη σύνθεση ζεόλιθων είναι κάποια απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτία, η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA) και η ιπτάμενη τέφρα. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι με τη χρησιμοποίηση RHA έχουν παραχθεί επιτυχώς ζεόλιθοι A, Y, ZSM-5, μοντερνίτης και ζεόλιθος B. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το πυρίτιο της τέφρας φλοιού ρυζιού ήταν άμορφο και λήφθηκε είτε με την εξαγωγή του πυριτίου από το κρυσταλλικό RHA είτε με ελεγχόμενη καύση του φλοιού ρυζιού.

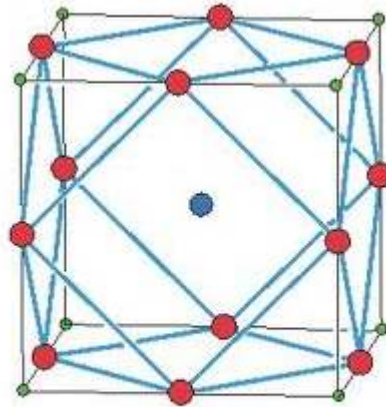
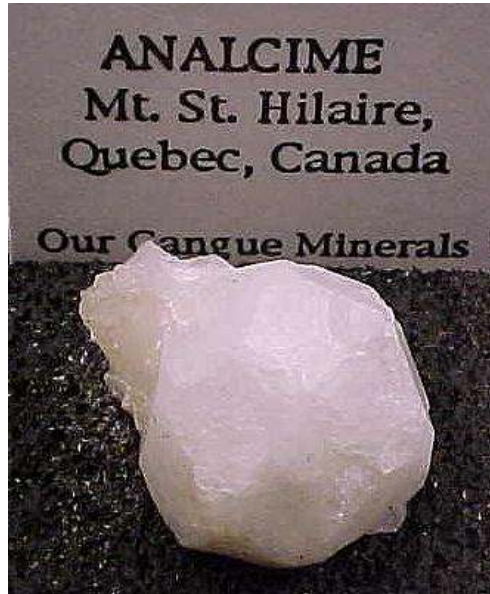
Οι ζεόλιθοι τύπου ZSM-5, λόγω των μοναδικών συστημάτων πόρων που διαθέτουν, έχουν άριστο εκλεκτικό χαρακτήρα και την ικανότητα καταστροφής και αφαίρεσης των επικίνδυνων οργανικών ουσιών από τα παραπροϊόντα, όπως η 2-χλωροφαινόλη, στις καταλυτικές αντιδράσεις.

Οι πετρελαϊκές εταιρίες EXXON, Mobil και Gulf, για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης, χρησιμοποιούν τον ζεόλιθο ZSM-5 ως καταλύτη στην καταλυτική πυρόλυση FCC. Ζεόλιθοι τύπου Y εμπλουτισμένοι με ιόντα σπάνιων γαιών μαζί με καταλύτη, πυρολύουν συστατικά της βενζίνης που δίδουν χαμηλό αριθμό οκτανίων σε C₃ και C₄ ολεφίνες, αλλά εμφανίζεται και μείωση της παραγόμενης βενζίνης. Η αύξηση του αριθμού οκτανίων, οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων στην βενζίνη που παράγεται από μονάδες FCC.[8]

Επιπλέον, οι ζεόλιθοι τύπου ZSM-5 έχουν χρησιμοποιηθεί σε εμπορικά σημαντικές διαδικασίες [8], όπως:

- Απόσταξη αποκύρωση (distillate dewaxing),
- σύνθεση αιθυλοβενζολίου και
- αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής τολουολίου

3.2 Ανάλκιμο



Ο ανάλκιμος είναι ένας ζεόλιθος διαφανής, λευκός ακόμα και άχρωμος, ο οποίος σχηματίζεται κάτω από ιζηματογενής, μαγματικές και υδροθερμικές συνθήκες. Καθιερώθηκε, με αυτή την ονομασία, το 1801 από τον ορυκτολόγο René Just Haüy ο οποίος ανακάλυψε το συγκεκριμένο ζεόλιθο στους Κυκλωπικούς νήσους νότια της Ιταλίας. Η ονομασία του, δόθηκε από την αρχαία ελληνική λέξη “αν-άλκιμος” που σημαίνει “αδύναμος” και οφείλεται στις αδύναμες ηλεκτροστατικές ιδιότητές που εμφανίζει ο ζεόλιθος κατά το φαινόμενο της τριβής.

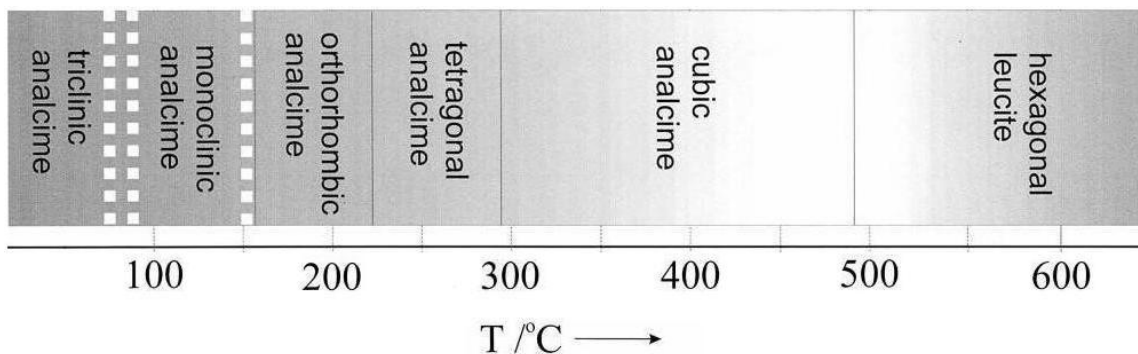
Ο καθορισμός της δομής του ανάλκιμου από τον Taylor το 1930 αποτέλεσε ορόσημο για την ορυκτολογία των ζεολίθων. Αποτελώντας την πρώτη δομή ζεόλιθου η οποία διατυπώθηκε, ήταν και η ανακάλυψη της θεωρίας του κρυσταλλικού πλέγματος αποτελούμενου από συνδεδεμένα τετράεδρα $[(\text{Si,Al})\text{O}_4]^{4-,5-}$, η οποία καθιέρωσε μια νέα βάση για τον ορισμό των ζεολίθων από τον Hey το 1930.[9]

Τα πλέγματα του ανάλκιμου αποτελούνται από τέσσερις ατομικά συνδεδεμένους δακτυλίους, οι οποίοι δημιουργούν αλυσίδες διατεταγμένες γύρω από τετραεδρικούς άξονες. Κάθε τετραδακτύλιος αποτελεί μέρος τριών κάθετα συνδεδεμένων αλυσίδων, όπου κάθε αλυσίδα είναι παράλληλη προς το κρυσταλλογραφικό πλέγμα. Στα σημεία όπου οι αλυσίδες διασταυρώνονται δημιουργούνται κελιά τα οποία περιέχουν κατιόντα νατρίου και μόρια νερού.

Στην κυβική συμμετρία τα ιόντα πυριτίου και αργιλίου κατανέμονται τυχαία στο πλέγμα. Ακόμα, τα κατιόντα νατρίου τα οποία ποικίλουν από 12 μέχρι 17, βρίσκονται στο κέντρο κάθε κελιού και κατανέμονται επίσης τυχαία δεδομένου ότι υπάρχουν 24 κελιά σε κάθε δομική μονάδα. Τα μόρια του νερού διατάσσονται στα κελιά με βάση τα ελεύθερα κατιόντα νατρίου.

Το 1955 ο Coombs μετά από ορισμένες αναλύσεις ανάκλασης ακτίνων X απέδειξε ότι υπάρχουν κρύσταλλοι ανάλκιμου οι οποίοι δεν έχουν κυβική συμμετρία. Επιπροσθέτως το 1978 οι Mazzi και Galli ερευνώντας την κρυσταλλική σύνθεση εφτά διαφορετικών ανάλκιμων, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι πέντε από αυτούς είχαν τετραγωνική συμμετρία ενώ, οι άλλοι δύο είχαν ορθογωνική. Τέλος το 1979 οι Hazen και Finger ερευνώντας την κρυσταλλική δομή 15 διαφορετικών ανάλκιμων κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι εκτός από την κυβική, τετραγωνική και ορθογωνική συμμετρία υπάρχουν ακόμα και η μονοκλινής και τρικλινής συμμετρία. Επειδή η θεωρία για την δομή των μονοκλινών και τρικλινών κρυστάλλων ανάλκιμου δεν έχει ακόμα τελειοποιηθεί, περισσότερες πληροφορίες για την κατανομή των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα δεν μπορούν να δοθούν.[9]

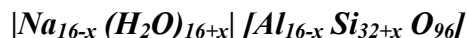
Η συμμετρία των κρυστάλλων του ανάλκιμου είναι πλήρως εξαρτημένη από την θερμοκρασία σύνθεσης του ζεόλιθου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται κρύσταλλοι ορθογωνικού σχήματος, στους οποίους τα κατιόντα είναι αυστηρώς διατεταγμένα στο πλέγμα. Σε μεσαίες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται τετραγωνική συμμετρία κρυστάλλων, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης συναντάτε κυβική συμμετρία κατά την οποία υπάρχει μέγιστη αταξία μεταξύ των κατιόντων του πλέγματος.



Εικόνα 3.1: Η εξάρτηση της κρυσταλλικής συμμετρίας του ανάλκιμου, συναρτήση της θερμοκρασίας.

Πειραματικά ο ανάλκιμος μπορεί να παρασκευαστεί μέσω υδροθερμικών διεργασιών ή μέσω της διαδικασίας sol-gel. Κατά τις πειραματικές διαδικασίες εκτός από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, και η μεταβολή της πίεσης μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην κρυσταλλική συμμετρία του ανάλκιμου. [10]

Ο γενικό μοριακός τύπος του ανάλκιμου είναι:



Όπου το x μπορεί να πάρει τιμές από -3,4 μέχρι +4,3. Οι διάφορες συνθετικές διαφορές που μπορεί να παρουσιαστούν στο κρυσταλλικό πλέγμα, οφείλονται στην μεταβολή της αναλογίας Si/Al η οποία ακολουθάτε από την προσαρμογή των απαραίτητων κατιόντων νατρίου, ώστε να επέλθει ισορροπία στο πλέγμα. Η ποσότητα πυριτίου κυμαίνεται από 28,6 έως 36,3 και επηρεάζεται από τις περιβαλλοντολογικές συνθήκες όπου πραγματοποιείται η σύνθεση του ζεόλιθου. Σε ανάλκιμους όπου έχουν σχηματιστεί σε κοιλότητες βασαλτικών λίθων ο αριθμός του πυριτίου είναι συνήθως 32, αλλά μπορεί να μεταβάλεται από 31 μέχρι 33. Η ποσότητα πυριτίου σε ανάλκιμους, προερχόμενους από επίγειες συσσωρεύσεις ηφαιστειακής τέφρας σε ανοιχτά ή κλειστά υδρολογικά συστήματα, κυμαίνεται από 34 έως 35.[9]

Η ομοιότητα που παρουσιάζουν τα κρυσταλλικά πλέγματα του ανάλκιμου με αυτά του λευκίτη, θα είχαν ως αποτέλεσμα την ύπαρξη κατιόντων ασβεστίου, κέσιου και καλίου σε μεγάλο ποσοστό. Αυτό όμως δεν ισχύει παρά μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις.

Η χρήση του ανάλκιμου ως μικροπορώδες υλικό και ουσιαστικά ως μοριακό κόσκινο δεν συνιστάται λόγω της συμπαγής του δομής και της αυξημένης αντίστασης που παρουσιάζει στην διάχυση άλλων μορίων ή κατιόντων μέσα από τους πόρους του. Παρόλα αυτά ο ανάλκιμος βρίσκει χρήση σε οικοδομικά υλικά, καθώς χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο τσιμέντο και στο μπετό.

Μέρος Β

Κεφάλαιο 1: Παρασκευή Ζεολίθων

Στόχος της μελέτης είναι η παρασκευή ζεολίθου ZSM-5 με τη χρήση αυτόκλειστου αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υαλόθραυσμα χρώματος πράσινου και καφέ προερχόμενο από γυάλινες χρησιμοποιημένες φιάλες καθημερινής χρήσης.

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές αντιδράσεων. Στην πρώτη σειρά, η αντίδραση έλαβε μέρος χωρίς να προστεθεί καμία ουσία στα αρχικά αντιδρώντα πέραν του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος (TPABr). Στη δεύτερη σειρά, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε αφού προστέθηκε ποσότητα αλουμινικού νατρίου στα αντιδρώντα. Περισσότερες πληροφορίες δίνονται στα επόμενα υποκεφάλαια.

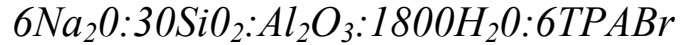
Η χημική σύσταση του υαλοθραύσματος (% κ.β.) δίνεται στον παρακάτω πίνακα.[11]

Πίνακας 1. Χημική σύσταση υαλοθραύσματος

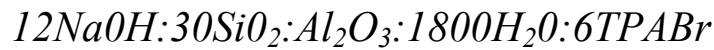
<i>Χημ. Ένωση</i>	<i>Τύπος Υαλοθραύσματος</i>	
	<i>Πράσινο</i>	<i>Καφέ</i>
<i>SiO₂</i>	70,5	71,2
<i>Al₂O₃</i>	1,8	1,9
<i>Fe₂O₃</i>	0,45	0,4
<i>CaO</i>	10,2	10,7
<i>MgO</i>	2,8	2,6
<i>SO₃</i>	0,2	0,3
<i>Na₂O</i>	13,0	13,2
<i>K₂O</i>	0,5	0,6
<i>Cr₂O₃</i>	0,3	0,1

1.1 Αρχικές Αναλογίες Αντιδρώντων

Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η βέλτιστη μοριακή αναλογία πρώτων υλών για τη σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 με κρυσταλλικότητα 100% είναι [12]:



ή



Έχοντας ως δεδομένο ότι για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 50 mL νερού υπολογίζεται η σύσταση κάθε αντιδρώντος ως εξής:

$$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}$$

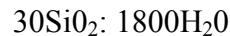
$$[\text{ξέρουμε ότι } V_{H_2O} = 50ml \text{ και } \rho_{H_2O} = 0,9965g/ml]$$

$$m_{H_2O} = 49,82 \text{ g}$$

Τα moles του νερού υπολογίζονται από τον τύπο:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{Mr_{H_2O}} = \frac{49,82}{18} = 2,768moles$$

Από τις βέλτιστες μοριακές αναλογίες προκύπτει ότι:



άρα

$$n_{SiO_2} = \frac{n_{H_2O} \cdot 30}{1800} = 0.046moles$$

και

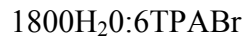
$$m_{SiO_2} = n_{SiO_2} \cdot Mr_{SiO_2} = 0,046 \cdot 60 = 2,768g$$

Από τον πίνακα 1 η περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος σε SiO₂ είναι 70,5% και 71,2% για το πράσινο και το καφέ, αντίστοιχα. Άρα η αρχική ποσότητα υαλοθραύσματος που χρειάζεται για την αντίδραση είναι:

- Για το πράσινο υαλόθραυσμα $m_{\text{πρ.υαλ}} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{0,705} = 3,954\text{g}$

- Για το καφέ υαλόθραυσμα $m_{\text{καφ.υαλ}} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{0,712} = 3,887\text{g}$

Αντίστοιχα για το TPABr από τις βέλτιστες μοριακές αναλογίες ισχύει ότι:



άρα

$$n_{\text{TPABr}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 6}{1800} = 0,0092\text{moles}$$

και

$$m_{\text{TPABr}} = n_{\text{TPABr}} \cdot Mr_{\text{TPABr}} = 0,0092 \cdot 266,27 = 2,456\text{g}$$

Άρα η αρχική ποσότητα TPABr που χρειάζεται για την αντίδραση είναι:

$$m_{\text{TPABr}} = 2,456\text{g}$$

Για το Al₂O₃ στο πράσινο υαλόθραυσμα από τον πίνακα 1 ισχύει:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{πρ.υαλ}} = m_{\text{πρ.υαλ}} \cdot 1,8\% = 0,071\text{g}$$

άρα

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{πρ.υαλ}} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{πρ.υαλ}}}{Mr_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{πρ.υαλ}}} = \frac{0,071}{101,96} = 0,0006963515\text{moles}$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα moles Al_2O_3 που βρέθηκαν παραπάνω προκύπτει ότι:

$$\frac{1800}{n_{H_2O}} = \frac{x_{Al_2O_3\text{πρ.υαλ}}}{n_{Al_2O_3\text{πρ.υαλ}}} \rightarrow x_{Al_2O_3\text{πρ.υαλ}} = 0,45$$

Αντίστοιχα για το Na_2O στο πράσινο υαλόθραυσμα από τον πίνακα 1 ισχύει:

$$m_{Na_2O\text{πρ.υαλ}} = m_{\text{πρ.υαλ}} \cdot 13\% = 0,514g$$

άρα

$$n_{Na_2O\text{πρ.υαλ}} = \frac{m_{Na_2O\text{πρ.υαλ}}}{Mr_{Na_2O\text{πρ.υαλ}}} = \frac{0,514}{61,98} = 0,0082929moles$$

Ακόμα ισχύει ότι:

$$n_{NaOH\text{πρ.υαλ}} = 2 \cdot n_{Na_2O\text{πρ.υαλ}} = 0,016585995moles$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα moles $NaOH$ που βρέθηκαν παραπάνω προκύπτει:

$$\frac{1800}{n_{H_2O}} = \frac{x_{NaOH\text{πρ.υαλ}}}{n_{NaOH\text{πρ.υαλ}}} \rightarrow x_{NaOH\text{πρ.υαλ}} = 10,78$$

Από τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτει ότι η μοριακή αναλογία του Al_2O_3 είναι ίση με 0,45 και του $NaOH$ ίση με 10,78. Άρα για να υπάρξει στην αντίδραση η βέλτιστη αναλογία Al_2O_3 (ίση με 1), $NaOH$ (ίση με 12) πρέπει να προστεθεί ποσότητα αλουμινικού νατρίου στα αντιδρώντα. Για να υπολογισθεί η ποσότητα αλουμινικού νατρίου που πρέπει να προστεθεί ακολουθήθηκε ο εξής συλλογισμός:

Η ποσότητα Al_2O_3 η οποία πρέπει να προστεθεί για να φτάσει η μοριακή του αναλογία 1 είναι ίση με:

$$\frac{0,45}{0,0006963515} = \frac{0,55}{n_{Al_2O_3\text{προσθ.}}} \rightarrow n_{Al_2O_3\text{προσθ.}} = 0,00085109moles$$

και

$$m_{Al_2O_3\text{προσθ.}} = n_{Al_2O_3\text{προσθ.}} \cdot Mr_{Al_2O_3\text{προσθ.}} = 0,086g$$

Το αλουμινικό νάτριο αποτελείται κατά 55% από Al_2O_3 και κατά 45% από Na_2O .
 Άρα η ποσότητα αλουμινικού νατρίου που πρέπει να προστεθεί στα αντιδρώντα είναι:

$$m_{\text{Αλ.Νατρ.πρ.υαλ}} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{προσθ.}}}{55\%} = 0,1575\text{g}$$

Το Na_2O στο αλουμινικό νάτριο είναι:

$$m_{\text{Na}_2\text{OΑλ.Νατρ.}} = 0,1575 \cdot 45\% = 0,0709\text{g}$$

άρα

$$n_{\text{Na}_2\text{OΑλ.Νατρ.}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{OΑλ.Νατρ.}}}{Mr_{\text{Na}_2\text{OΑλ.Νατρ.}}} = 1,1439 \cdot 10^{-3}\text{ moles}$$

Από προηγούμενους υπολογισμούς είχε προκύψει ότι τα moles Na_2O στο πράσινο υαλόθραυσμα είναι ίσα με 0,0082929. Άρα τα ολικά moles Na_2O είναι ίσα με:

$$n_{\text{Na}_2\text{Oολικό}} = 1,1439 \cdot 10^{-3} + 0,0082929 = 9,4368 \cdot 10^{-3}\text{ moles}$$

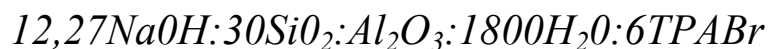
Δηλαδή προκύπτει ότι τα συνολικά moles $NaOH$ στο πράσινο υαλόθραυσμα είναι ίσα με:

$$n_{\text{NaOHολικό}} = 2 \cdot n_{\text{Na}_2\text{Oολικό}} = 0,0188736\text{ moles}$$

Εφόσον ξέρουμε τα moles του $NaOH$ μπορεί να βρεθεί και η αναλογία από τον τύπο:

$$\frac{1800}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{NaOHολικό}}}{n_{\text{NaOHολικό}}} \rightarrow x_{\text{NaOHολικό}} = 12,27$$

Τέλος για το πράσινο υαλόθραυσμα μετά την προσθήκη αλουμινικού νατρίου οι αρχικές αναλογίες αντιδρώντων είναι οι εξής:



Οι οποίες είναι αποδεκτές, διότι είναι πολύ κοντά στις βέλτιστες αναλογίες.

Ομοίως για το Al_2O_3 στο καφέ υαλόθραυσμα από τον πίνακα 1 ισχύει:

$$m_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}} = m_{\text{καφέ.υαλ}} \cdot 1,9\% = 0,073\text{g}$$

άρα

$$n_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}} = \frac{m_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}}}{Mr_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}}} = \frac{0,073}{101,96} = 0,000724333\text{moles}$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα moles Al_2O_3 που βρέθηκαν παραπάνω προκύπτει ότι:

$$\frac{1800}{n_{H_2O}} = \frac{x_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}}}{n_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}}} \rightarrow x_{Al_2O_3\text{καφέ.υαλ}} = 0,47$$

Αντίστοιχα για το Na_2O στο πράσινο υαλόθραυσμα από τον πίνακα 1 ισχύει:

$$m_{Na_2O\text{καφέ.υαλ}} = m_{\text{καφέ.υαλ}} \cdot 13,2\% = 0,513\text{g}$$

άρα

$$n_{Na_2O\text{καφέ.υαλ}} = \frac{m_{Na_2O\text{καφέ.υαλ}}}{Mr_{Na_2O\text{καφέ.υαλ}}} = \frac{0,513}{61,98} = 0,00827821\text{moles}$$

Επίσης ισχύει ότι:

$$n_{NaOH\text{καφέ.υαλ}} = 2 \cdot n_{Na_2O\text{καφέ.υαλ}} = 0,016556437\text{moles}$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα moles $NaOH$ που βρέθηκαν παραπάνω προκύπτει:

$$\frac{1800}{n_{H_2O}} = \frac{x_{NaOH\text{καφέ.υαλ}}}{n_{NaOH\text{καφέ.υαλ}}} \rightarrow x_{NaOH\text{καφέ.υαλ}} = 10,76$$

Από τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτει ότι η μοριακή αναλογία του Al_2O_3 είναι ίση με 0,47 και του $NaOH$ ίση με 10,76. Άρα για να υπάρξει στην αντίδραση η βέλτιστη αναλογία Al_2O_3 (ίση με 1), $NaOH$ (ίση με 12) πρέπει να προστεθεί ποσότητα αλουμινικού νατρίου στα αντιδρώντα. Για να υπολογισθεί η ποσότητα αλουμινικού νατρίου που πρέπει να προστεθεί ακολουθήθηκε ο εξής συλλογισμός:

Η ποσότητα Al_2O_3 η οποία πρέπει να προστεθεί για να φτάσει η μοριακή του αναλογία 1 είναι ίση με:

$$\frac{0,47}{0,000724333} = \frac{0,53}{n_{Al_2O_3,προσθ.}} \rightarrow n_{Al_2O_3,προσθ.} = 0,00081680 \text{ moles}$$

και

$$m_{Al_2O_3,προσθ.} = n_{Al_2O_3,προσθ.} \cdot Mr_{Al_2O_3,προσθ.} = 0,083 \text{ g}$$

Το αλουμινικό νάτριο αποτελείται κατά 55% από Al_2O_3 και κατά 45% από Na_2O . Άρα η ποσότητα αλουμινικού νατρίου που πρέπει να προστεθεί στα αντιδρώντα είναι:

$$m_{\text{Αλ.Νατρ.καφέ.υαλ}} = \frac{m_{Al_2O_3,προσθ.}}{55\%} = 0,1514 \text{ g}$$

Το Na_2O στο αλουμινικό νάτριο είναι:

$$m_{Na_2O \text{ Αλ.Νατρ.}} = 0,1514 \cdot 45\% = 0,0681 \text{ g}$$

άρα

$$n_{Na_2O \text{ Αλ.Νατρ.}} = \frac{m_{Na_2O \text{ Αλ.Νατρ.}}}{Mr_{Na_2O \text{ Αλ.Νατρ.}}} = 1,0993 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Από προηγούμενους υπολογισμούς είχε προκύψει ότι τα moles Na_2O στο πράσινο υαλόθραυσμα είναι ίσα με 0,0082782. Άρα τα ολικά moles Na_2O είναι ίσα με:

$$n_{Na_2O \text{ ολικό}} = 1,0993 \cdot 10^{-3} + 0,0082782 = 9,3775 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

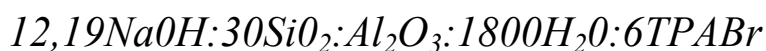
Δηλαδή προκύπτει ότι τα συνολικά moles $NaOH$ στο πράσινο υαλόθραυσμα είναι ίσα με:

$$n_{NaOH \text{ ολικό}} = 2 \cdot n_{Na_2O \text{ ολικό}} = 0,0187551 \text{ moles}$$

Εφόσον ξέρουμε τα moles του $NaOH$ μπορεί να βρεθεί και η αναλογία από τον τύπο:

$$\frac{1800}{n_{H_2O}} = \frac{x_{NaOH \text{ ολικό}}}{n_{NaOH \text{ ολικό}}} \rightarrow x_{NaOH \text{ ολικό}} = 12,19$$

Τέλος για το πράσινο υαλόθραυσμα μετά την προσθήκη αλουμινικού νατρίου οι αρχικές αναλογίες αντιδρώντων είναι οι εξής:



Οι οποίες είναι αποδεκτές, διότι είναι πολύ κοντά στις βέλτιστες αναλογίες.

1.2 Πειραματική Διαδικασία

Για τη σύνθεση του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 χρησιμοποιήθηκαν υαλοθραύσματα χρώματος καφέ ή πράσινου ως πηγή πυριτίας, αλουμινικό νάτριο ως πηγή αλούμινας και καυστικού νατρίου, άλας βρωμιούχου τετραπρότυλο αμμωνίου (TPABr) ως οργανική επιφανειοδραστική ένωση για τον σχηματισμό της μικροπορώδους δομής, και απιονισμένο νερό.

1.2.1 Πρώτη Σειρά Ασκήσεων

i. Αντίδραση Χωρίς Προσθήκη Αλουμινικού Νατρίου

Σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ζυγίσθηκαν οι αντίστοιχες ποσότητες 2,456 g TPABr και 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος. Σε 20 mL νερό διαλύθηκαν υπό ανάδευση 2,456 g TPABr. Στη συνέχεια σε 30 mL νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος. Τα παραπάνω διαλύματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο από τεφλόν του αυτόκλειστου αντιδραστήρα και σφραγίσθηκαν αεροστεγώς.

Έπειτα η συσκευή του αυτόκλειστου τοποθετήθηκε σε εστία θέρμανσης και ταυτόχρονα ανάδευσης σε θερμοκρασία 150 °C και διάρκεια επτά ημερών ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Μετά το πέρας των επτά ημερών ακολούθησε απότομη ψύξη, η συσκευή του αυτόκλειστου αποσφραγίσθηκε και περισυλλέχθηκε το δείγμα με τη βοήθεια λαβίδας.

Στη συνέχεια, το δείγμα απομονώθηκε σε καθαρή μορφή με χρήση φυγοκέντρησης (τέσσερις φυγοκεντρήσεις διάρκειας επτά λεπτών και ταχύτητας των 3500 στροφών ανά λεπτό), χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό.

Μετά το τέλος των φυγοκεντρήσεων το δείγμα-ίζημα παραλείφθηκε από το σωλήνα φυγοκέντρησης και τοποθετήθηκε σε κάψα, η οποία παρέμεινε στο πυριαντήριο για διάρκεια μίας ημέρας σε θερμοκρασία 110 °C. Όταν παρελείφθει το δείγμα από το πυριαντήριο, μικρή ποσότητα περισυλλέχθει ως δοκίμιο για τη θερμική ανάλυση ενώ το υπόλοιπο τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για διάρκεια έξι ωρών. Μετά την καύση, το δείγμα απομακρύνθηκε από το φούρνο και ακολούθησαν αναλύσεις με σκοπό τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα θερμαίνεται στους 550 °C, διότι σε αυτή τη θερμοκρασία το TPABr καίγεται και έτσι απελευθερώνονται τα κανάλια που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του προκύπτοντος ζεόλιθου.

Στην περίπτωση του καφέ υαλοθραύσματος η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια, με μόνη διαφορά την αρχική ποσότητα υαλοθραύσματος. Έτσι λοιπόν σε αυτή την περίπτωση ζυγίσθηκαν 3,887 g καφέ υαλοθραύσματος, και στην συνέχεια ακολούθησε η πειραματική διαδικασία που προαναφέρθηκε.

ii. Αντίδραση Με Προσθήκη Αλουμινικού Νατρίου

Σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ζυγίσθηκαν οι αντίστοιχες ποσότητες 2,456 g TPABr, 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος και 0,086 g αλουμινικού νατρίου. Σε 20 mL νερό διαλύθηκαν υπό ανάδευση 0,086 g αλουμινικού νατρίου και 2,456 g TPABr. Στη συνέχεια σε 30 mL νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος. Τα παραπάνω διαλύματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο από τεφλόν του αυτόκλειστου αντιδραστήρα και σφραγίσθηκαν αεροστεγώς.

Κατόπιν η συσκευή του αυτοκλείστου τοποθετήθηκε σε εστία θέρμανσης και ταυτόχρονα ανάδευσης σε θερμοκρασία 150 °C και διάρκεια επτά ημερών ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Μετά το πέρας των επτά ημερών παραλήφθηκε η συσκευή του αυτοκλείστου και αφού ψύχθηκε, αποσφραγίσθηκε και περισυλλέχθηκε το δείγμα με τη βοήθεια λαβίδας.

Στη συνέχεια, το δείγμα απομονώθηκε σε καθαρή μορφή με χρήση φυγοκέντρησης (τέσσερις φυγοκεντρήσεις διάρκειας επτά λεπτών και ταχύτητας των 3500 στροφών ανά λεπτό), χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό.

Μετά το τέλος των φυγοκεντρήσεων το δείγμα-ίζημα παραλείφθηκε από το γυάλινο δοχείο και τοποθετήθηκε σε κάψα, η οποία παρέμεινε στο πυριαντήριο για διάρκεια μίας ημέρας σε θερμοκρασία 110 °C. Όταν παρελείφθει το δείγμα από το πυριαντήριο, μικρή ποσότητα περισυλλεχθεί ως δοκίμιο για τη θερμική ανάλυση ενώ το υπόλοιπο τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για διάρκεια έξι ωρών. Μετά την καύση, το δείγμα απομακρύνθηκε από το φούρνο και ακολούθησαν αναλύσεις με σκοπό τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα θερμαίνεται στους 550 °C, διότι σε αυτή τη θερμοκρασία το TPABr καίγεται και έτσι απελευθερώνονται τα κανάλια που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του προκύπτοντος ζεόλιθου.

Στην περίπτωση του καφέ υαλοθραύσματος η διαδικασία που ακολούθηθηκε ήταν παρόμοια, με μόνες διαφορές της αρχικές ποσότητες του υαλοθραύσματος και του αλουμινικού νατρίου. Έτσι λοιπόν σε αυτή την περίπτωση ζυγίσθηκαν 3,887 g καφέ υαλοθραύσματος και 0,083 g αλουμινικού νατρίου, αντίστοιχα. Στην συνέχεια ακολούθησε η πειραματική διαδικασία που προαναφέρθηκε.

1.2.2 Δεύτερη Σειρά Ασκήσεων

Στη δεύτερη σειρά ασκήσεων έγινε προκατεργασία των αντιδρώντων με φούρνο μικροκυμάτων πριν την χρήση του αυτοκλείστου. Η μέθοδος του φούρνου μικροκυμάτων για την σύνθεση ανόργανων υλικών και ζεολίθων ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Ο φούρνος μικροκυμάτων είναι μια γρήγορη και ενεργειακά επαρκής μέθοδος, η οποία επιταχύνει τον ρυθμό της αντίδρασης μέσω διηλεκτρικών θερμαινόμενων επιδράσεων. Η ταχεία θέρμανση και η καλύτερη μεταφορά θερμότητας συντελούν ώστε αυτή η μέθοδος να προκαλεί ταυτόχρονα πυρήνωση σε μεγάλο βαθμό και διαλυτοποίηση του gel, όταν αυτό παρουσιάζεται στο αρχικό διάλυμα. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι με την μέθοδο του φούρνου μικροκυμάτων παρασκευάζονται ζεόλιθοι με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας [13].

i. Αντίδραση Χωρίς Προσθήκη Αλουμινικού Νατρίου

Σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ζυγίσθηκαν οι αντίστοιχες ποσότητες 2,456 g TPABr και 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος. Σε 20 mL νερό διαλύθηκαν υπό ανάδευση 2,456 g TPABr. Στη συνέχεια σε 30 mL νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος. Τα παραπάνω διαλύματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο από τεφλόν του φούρνου μικροκυμάτων και σφραγίσθηκαν.

Στο πάνω μέρος του δοχείου υπήρχε μία οπή, πάνω στην οποία τοποθετήθηκε λεπτή πλαστική μεμβράνη. Πάνω από την μεμβράνη συνδέθηκε ένα σύστημα με σωλήνα μικρής διατομής, ο οποίος στην άλλη άκρη του επικοινωνούσε με ένα στρογγυλό πλαστικό δοχείο. Το σύστημα αυτό μεμβράνης-σωλήνα υπάρχει για να καθορίζει τη στεγανότητα του δοχείου και για θέμα ασφάλειας. Όταν μέσα στο σωλήνα και αντίστοιχα στο στρογγυλό πλαστικό δοχείο που βρίσκεται στη μία άκρη του υπάρχουν υγρά σημαίνει ότι η μεμβράνη έχει σπάσει και το σύστημα δεν είναι πλέον στεγανό. Το παραπάνω πρόβλημα επιλύεται με μία απλή αντικατάσταση της μεμβράνης.

Αργότερα η συσκευή τοποθετήθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων όπου πραγματοποιήθηκαν εννέα αντιδράσεις των πέντε λεπτών σε ισχύ low, η οποία μεταφράζεται σύμφωνα με το εγχειρίδιο του φούρνου μικροκυμάτων σε ισχύ 200 Watt. Μετά από κάθε πάροδο των πέντε λεπτών η συσκευή απομακρυνόταν από το φούρνο και αφηνόταν να ψυχθεί για περίπου δέκα λεπτά όπου ακολουθούσε η επόμενη αντίδραση. Ύστερα από το τέλος και των εννέα επαναλήψεων το δοχείο απεσφραγίσθηκε και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ειδικό δοχείο από τeflόν του αυτόκλειστου αντιδραστήρα το οποίο σφραγίσθηκε αεροστεγώς.

Στη συνέχεια η συσκευή του αυτοκλείστου τοποθετήθηκε σε εστία θέρμανσης και ταυτόχρονα ανάδευσης σε θερμοκρασία 150 °C για διάρκεια μίας ημέρας. Μετά το πέρας της ημέρας παραλήφθηκε η συσκευή του αυτοκλείστου και αφού ψύχθηκε, απεσφραγίσθηκε και περισυλλέχθηκε το δείγμα με τη βοήθεια λαβίδας.

Στη συνέχεια, το δείγμα απομονώθηκε σε καθαρή μορφή με χρήση φυγοκέντρωσης (τέσσερις φυγοκεντρήσεις διάρκειας επτά λεπτών και ταχύτητας των 3500 στροφών ανά λεπτό), χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό.

Μετά το τέλος των φυγοκεντρήσεων το δείγμα-ίζημα παραλείφθηκε από το γυάλινο δοχείο και τοποθετήθηκε σε κάψα, η οποία παρέμεινε στο πυριαντήριο για διάρκεια μίας ημέρας σε θερμοκρασία 110 °C. Όταν παρελείφθει το δείγμα από το πυριαντήριο, μικρή ποσότητα περισυλλεχθεί ως δοκίμιο για τη θερμική ανάλυση ενώ το υπόλοιπο τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για διάρκεια έξι ωρών. Μετά την καύση, το δείγμα απομακρύνθηκε από το φούρνο και ακολούθησαν αναλύσεις με σκοπό τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του.

Στην περίπτωση του καφέ υαλοθραύσματος η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια, με μόνη διαφορά την αρχική ποσότητα υαλοθραύσματος. Έτσι λοιπόν σε αυτή την περίπτωση ζυγίσθηκαν 3,887 g καφέ υαλοθραύσματος, και στην συνέχεια ακολούθησε η πειραματική διαδικασία που προαναφέρθηκε.

ii. Αντίδραση Με Προσθήκη Αλουμινικού Νατρίου

Σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ζυγίσθηκαν οι αντίστοιχες ποσότητες 2,456 g TPABr, 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος και 0,086 g αλουμινικού νατρίου. Σε 20 mL νερό διαλύθηκαν υπό ανάδευση 0,086 g αλουμινικού νατρίου και 2,456 g TPABr. Στη συνέχεια σε 30 mL νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 3,954 g πράσινου υαλοθραύσματος. Τα παραπάνω διαλύματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο από τεφλόν του φούρνου μικροκυμάτων και σφραγίσθηκαν.

Αργότερα η συσκευή τοποθετήθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων όπου πραγματοποιήθηκαν εννέα αντιδράσεις των πέντε λεπτών σε ισχύ low, η οποία μεταφράζεται σύμφωνα με το εγχειρίδιο του φούρνου μικροκυμάτων σε ισχύ 200 Watt. Μετά από κάθε πάροδο των πέντε λεπτών η συσκευή απομακρυνόταν από το φούρνο και αφήνόταν να ψυχθεί για περίπου δέκα λεπτά όπου ακολουθούσε η επόμενη αντίδραση. Ύστερα από το τέλος και των εννέα επαναλήψεων το δοχείο απεσφραγίσθηκε και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ειδικό δοχείο από τεφλόν του αυτόκλειστου αντιδραστήρα το οποίο σφραγίσθηκε αεροστεγός.

Στη συνέχεια η συσκευή του αυτοκλείστου τοποθετήθηκε σε εστία θέρμανσης και ταυτόχρονα ανάδευσης σε θερμοκρασία 150 °C για διάρκεια μίας ημέρας. Μετά το πέρας της ημέρας παραλήφθηκε η συσκευή του αυτοκλείστου και αφού ψύχθηκε, απεσφραγίσθηκε και περισυλλέχθηκε το δείγμα με τη βοήθεια λαβίδας.

Στη συνέχεια, το δείγμα απομονώθηκε σε καθαρή μορφή με χρήση φυγοκέντρησης (τέσσερις φυγοκεντρήσεις διάρκειας επτά λεπτών και ταχύτητας των 3500 στροφών ανά λεπτό), χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό.

Έπειτα, μετά το τέλος των φυγοκεντρήσεων το δείγμα-ίζημα παραλείφθηκε από το γυάλινο δοχείο και τοποθετήθηκε σε κάψα, η οποία παρέμεινε στο πυριαντήριο για διάρκεια μίας ημέρας σε θερμοκρασία 110 °C. Όταν παρελείφθει το δείγμα από το πυριαντήριο, μικρή ποσότητα περισυλλεχθεί ως δοκίμιο για τη θερμική ανάλυση ενώ το

υπόλοιπο τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για διάρκεια έξι ωρών. Μετά την έψηση, το δείγμα απομακρύνθηκε από το φούρνο και ακολούθησαν αναλύσεις με σκοπό τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του.

Στην περίπτωση του καφέ υαλοθραύσματος η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια, με μόνες διαφορές της αρχικές ποσότητες του υαλοθραύσματος και του αλουμινικού νατρίου. Έτσι λοιπόν σε αυτή την περίπτωση ζυγίσθηκαν 3,887 g καφέ υαλοθραύσματος και 0,083 g αλουμινικού νατρίου, αντίστοιχα. Στην συνέχεια ακολούθησε η πειραματική διαδικασία που προαναφέρθηκε.

Κεφάλαιο 2: Χαρακτηρισμός Προϊόντων

2.1 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό αλλά και ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων καθώς επίσης για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του υλικού. Είναι μία διαδικασία μερικής σκέδασης ακτίνων X από την κρυσταλλική επιφάνεια κατά την οποία έχουμε αλληλεπιδράσεις ύλης και ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση των κρυσταλλικών υλικών, η απόσταση μεταξύ των πλεγμάτων d είναι μέγεθος ίδιας τάξης με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X. Κατά την ανάλυση του κρυσταλλικού στερεού με ακτίνες X συγκεκριμένου μήκους κύματος, υπάρχουν δύο περιπτώσεις:

1. Οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες ακτίνων X να μην είναι ομοφασικές, οπότε δεν παρατηρείται ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας και
2. Οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες ακτίνων X να είναι ομοφασικές για κάποια συγκεκριμένη γωνία περίθλασης θ (γωνία Bragg), με αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας και την καταγραφή ενισχυμένης κορυφής στο διάγραμμα της ανάλυσης.

Η συσκευή XRD που χρησιμοποιήθηκε για της αναλύσεις είναι η D5000 της εταιρίας Siemens. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω H/Y και η αξιολόγηση τους μέσω του λογισμικού DiffractPlus. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε σε γωνίες σάρωσης 5 έως 60 2 θ . [14]

2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR)

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από την περιοχή του ορατού μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή από 0.8 μέχρι 1000 μm , και υποδιαιρείται στις παρακάτω τρεις περιοχές:

- Εγγύς IR (near IR) από 0.8 μέχρι 2.5 μm
- Μέσο IR (middle IR) από 2.5 μέχρι 25 μm
- Άπω IR (far IR) από 25 μέχρι 1000 μm

Η κύρια περιοχή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το μέσο IR, από 4.000 έως 400 κυματαριθμούς, cm^{-1} . Στην περιοχή του μέσου και του εγγύς IR παρατηρούνται μεταβολές, λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, στην δόνηση των μορίων ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους.

Η υπέρυθη φασματομετρία είναι μία οπτική μέθοδος ανάλυσης και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθη φασματομετρία διερευνά τις μοριακές δονήσεις (τάσης και κάμψεις) και όχι τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις και μπορεί να δώσει πληροφορίες για την δομή της ουσίας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μεταβολής στο μέγεθος και την διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Έτσι στο IR διακρίνονται οι ενώσεις σε ενεργές και ανενεργές.[14]

Ενεργά υπέρυθρα ενώσεις είναι αυτές των οποίων οι δονήσεις και περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα (CO, HCl, NO), ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά την διάρκεια των δονήσεων και των περιστροφών. Η μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου επιτυγχάνεται με ακτινοβολία συγκεκριμένων συχνοτήτων. Έτσι απορρόφηση υπάρχει μόνο όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με την συχνότητα του διπόλου.

Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο και εκτός από τον ποιοτικό προσδιορισμό μιας ένωσης συντελεί και στον ποσοτικό προσδιορισμό συγκρίνοντας το εμβαδό της κορυφής που περιέχει την ένωση στο φάσμα, με το εμβαδό της ίδιας κορυφής ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση της ίδιας ένωσης.

Το φασματοσκοπόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Spectrum One της εταιρίας Perkin Elmer.

2.3 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

Η αρχή των θερμικών μεθόδων ανάλυσης βασίζεται στην εκμετάλλευση της αλλαγής των θερμικών περιεχομένων της ύλης ή και των μεταβολών βάρους της σε συνάρτηση με την θερμική κατεργασία που υφίσταται. Η έκλυση ή η απορρόφηση της θερμότητας της ύλης συνεπάγεται χημική αντίδραση που γίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία (π.χ. η αλλαγή της φυσικής κατάστασης).

Η ανάλυση με θερμοζυγό (Thermogravimetry-TG) ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των θερμικών μεθόδων ανάλυσης και εφαρμόζεται σε αναλύσεις στερεών δειγμάτων, τα οποία θερμαινόμενα εμφανίζουν φυσικά ή χημικά φαινόμενα που συνοδεύονται με μείωση ή αύξηση μάζας. Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς η μάζα του, η θερμοκρασία και ο χρόνος της ανάλυσης.

Τα εμπορικά όργανα θερμικής ανάλυσης αποτελούνται από έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, το φούρνο, μια πηγή της φέροντος αερίου που δημιουργεί αδρανή ατμόσφαιρα πάνω από το δοκίμιο και έναν H/Y για τον έλεγχο του αναλυτικού οργάνου καθώς επίσης για την επεξεργασία των μετρήσεων και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μία αντίδραση (δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μία αντίδραση (ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), της ποσότητας των ουσιών που αντέδρασαν. Από τις δύο πρώτες παρατηρήσεις εξάγονται ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα ενώ από την τελευταία μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Η συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε είναι η TGA/SDTA 851 της εταιρίας Mettler Toledo. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία από 25 °C έως 1000 °C με ρυθμό 10 °C /min σε ατμόσφαιρα αζώτου 50 mL/min.[15]

2.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί μια πολύ σημαντική μέθοδο παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών. Το SEM δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων η οποία διέρχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Η επιφάνεια του δοκιμίου εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία συλλέγονται και ενισχύονται για να δημιουργήσουν κατάλληλο οπτικό σήμα. Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού (ηλεκτρόνια Auger, δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισσοκεδαζόμενα ηλεκτρόνια).

Επειδή το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για το σχηματισμό της εικόνας αυτά πρέπει διαρκώς να απομακρύνονται από την επιφάνεια του δοκιμίου ούτως ώστε να αποφεύγονται οι διάφοροι φθορισμοί που καθιστούν την εικόνα δυσδιάκριτη. Για να πραγματοποιηθεί αυτό προϋποθέτει ότι το δοκίμιο, ή η επιφάνειά του, είναι αγώγιμο και ότι έχει προβλεφθεί γέφυρα μεταξύ δοκιμίου και γείωσης, για τη συνεχή απομάκρυνση των ηλεκτρονίων.

Υπάρχουν επίσης μικροσκόπια που μπορούν να λειτουργήσουν και με μη αγώγιμα, ακόμα και με υγρά δοκίμια, αλλά η χρήση τους δεν έχει γενικευτεί. Η παρατήρηση μη αγώγιμων υλικών, όπως είναι οι ζεόλιθοι, πραγματοποιείται αφού πρώτα η επιφάνεια του δοκιμίου έχει καλυφθεί με ένα στρώμα αγώγιμου υλικού (γραφίτης, χρυσός).

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα επιχρυσώθηκαν. Για την επιχρυσώση χρησιμοποιήθηκε συσκευή ατομικής διασκόρπισης. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε μέσα σε θάλαμο κενού στον οποίο εισάχθηκε στην συνέχεια αργό. Ένα ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί την απόσπαση ηλεκτρονίων από τα άτομα του αργού, τα οποία ως θετικά ιόντα πλέον επιταχύνονται και προσκρούουν σε ένα φύλλο χρυσού, με αποτέλεσμα ορισμένα άτομα χρυσού να αποσπώνται, να εκτινάσσονται και να εγκαθίστανται στην επιφάνεια

του δοκιμίου δημιουργώντας ένα πολύ λεπτό στρώμα χρυσού. Η τεχνική αυτή δεν χρησιμεύει μόνο στην πρόσδοση αγωγιμότητας του δοκιμίου αλλά αυξάνει και την αντίθεση κατά την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.[16]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Quanta 200 της εταιρίας FEI εφοδιασμένο με φασματόμετρο ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς. Η επιχρύσωση έγινε με τη συσκευή SCD 004 της εταιρίας Bal-Tec.

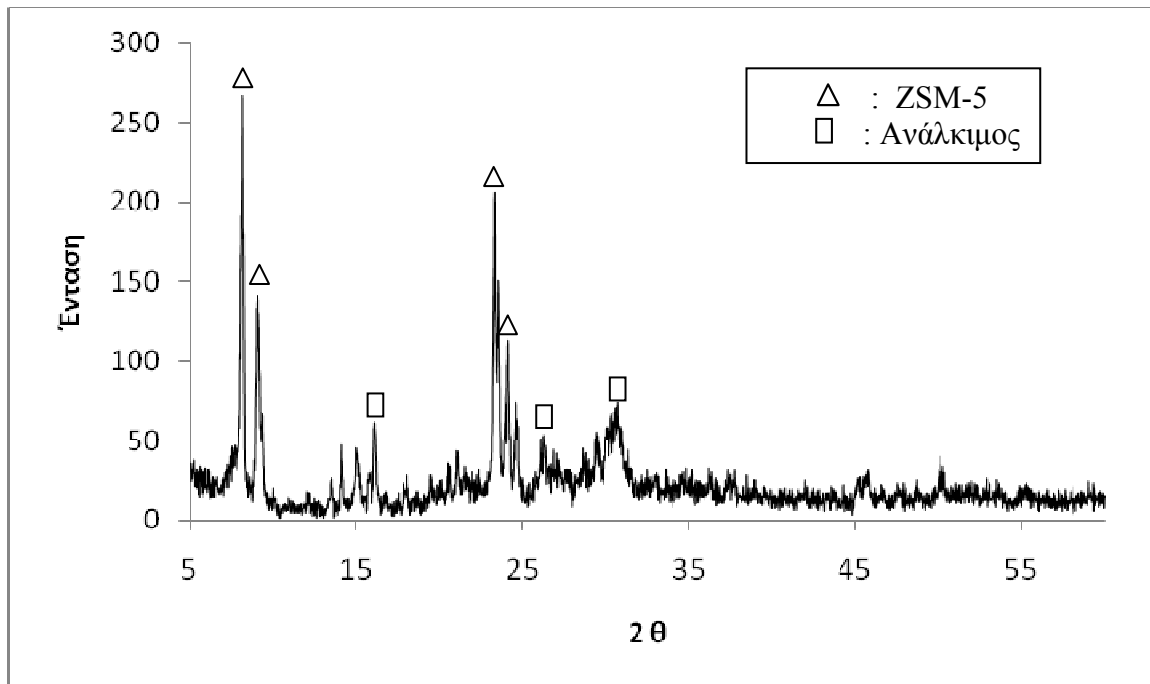
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα

3.1 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

3.1.1 Πρώτη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα:

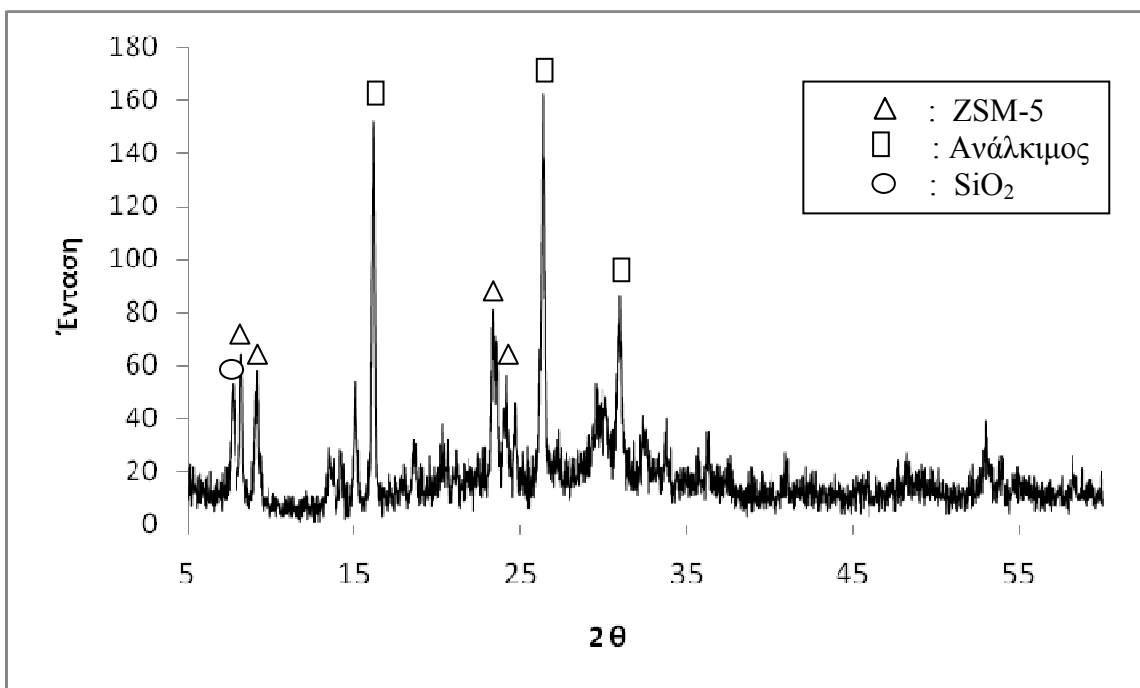
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 1.1: XRD Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Στο παραπάνω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 στις γωνίες 2θ : 8.2° , 9.2° , 23.3° , 24.2° , καθώς επίσης και η ύπαρξη ανάλκιμου στις γωνίες 2θ : 16.3° , 26.5° , 30.8° , σε μικρότερο ποσοστό.[17]

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

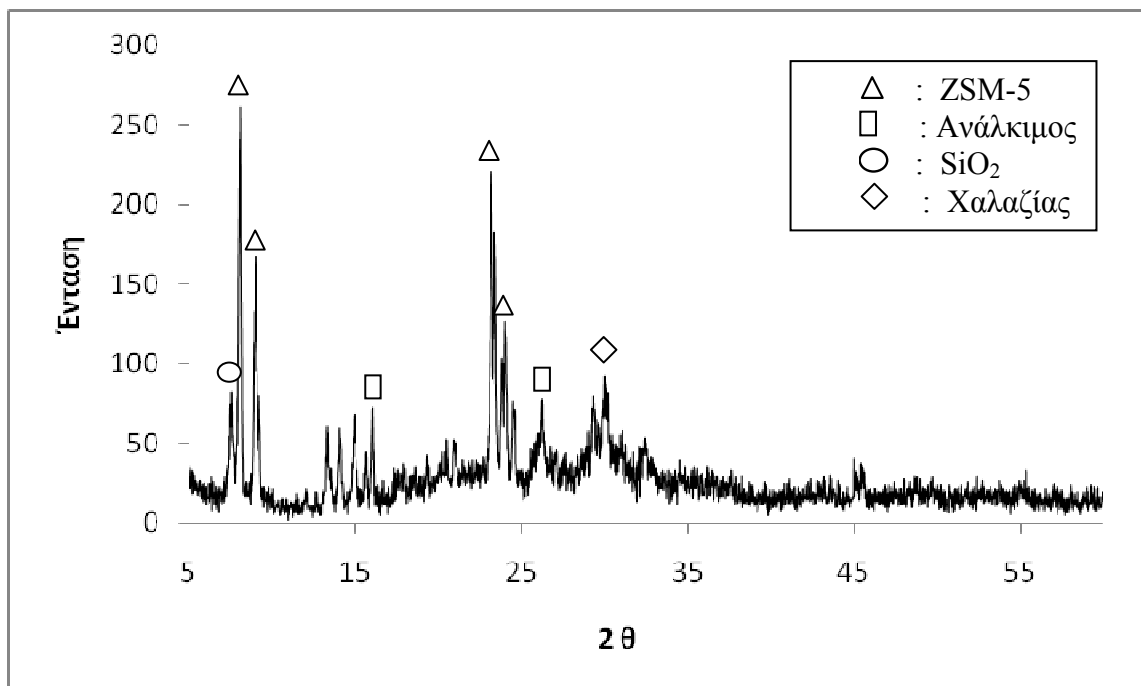


Διάγραμμα 1.2: XRD Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Σύμφωνα με το παραπάνω ακτινοδιάγραμμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 στις γωνίες 2θ : 8.2° , 9.2° , 23.3° , 24.2° . Επίσης διακρίνεται η ύπαρξη σε μεγαλύτερο ποσοστό ανάλκιμου στις γωνίες 2θ : 16.3° , 26.5° , 30.8° . Επιπροσθέτως διαπιστώνεται η ύπαρξη διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) στη γωνία 2θ : 7.8° , γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του πυριτίου δεν αντέδρασε πλήρως με το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3).

Για το καφέ υαλόθραυσμα:

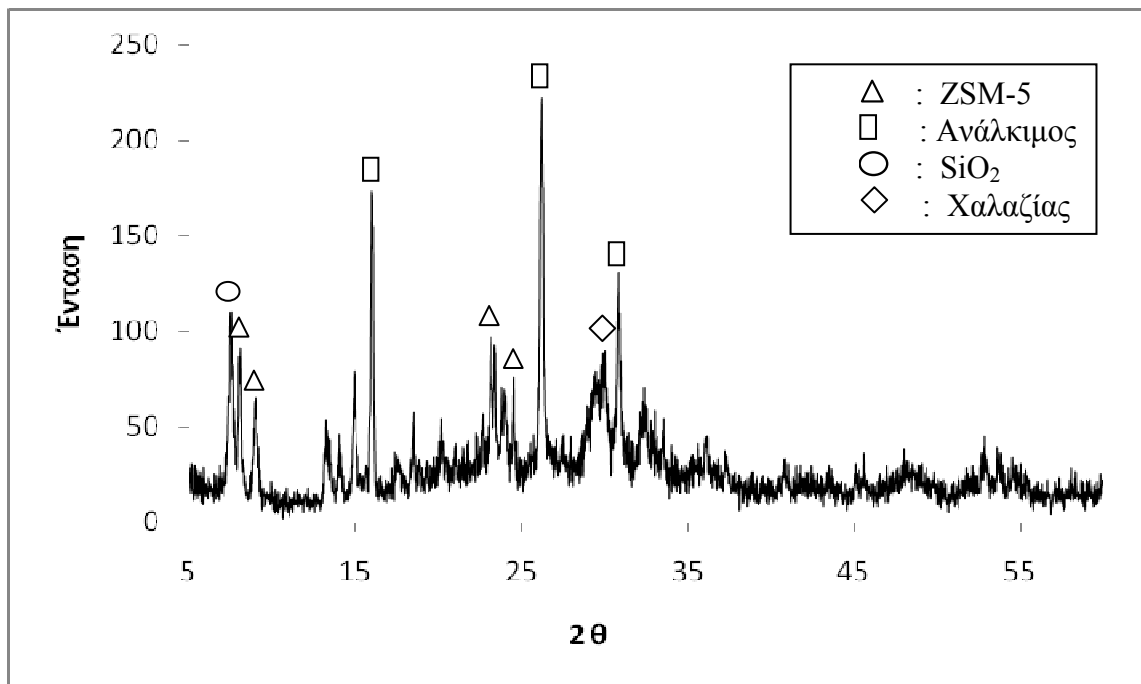
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 1.3: XRD Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Στο παραπάνω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 στις γωνίες 2θ : 8.2° , 9.2° , 23.3° , 24.2° . Επίσης διακρίνεται σε μικρότερο ποσοστό η ύπαρξη ανάλκιμου στις γωνίες 2θ : 16° , 26.3° . Επιπροσθέτως διαπιστώνεται η ύπαρξη διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και χαλαζία στις γωνίες 2θ : 7.8° και 29.2° αντίστοιχα, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του πυριτίου δεν αντέδρασε πλήρως με το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), αλλά ένα μέρος του μετατράπηκε σε χαλαζία.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



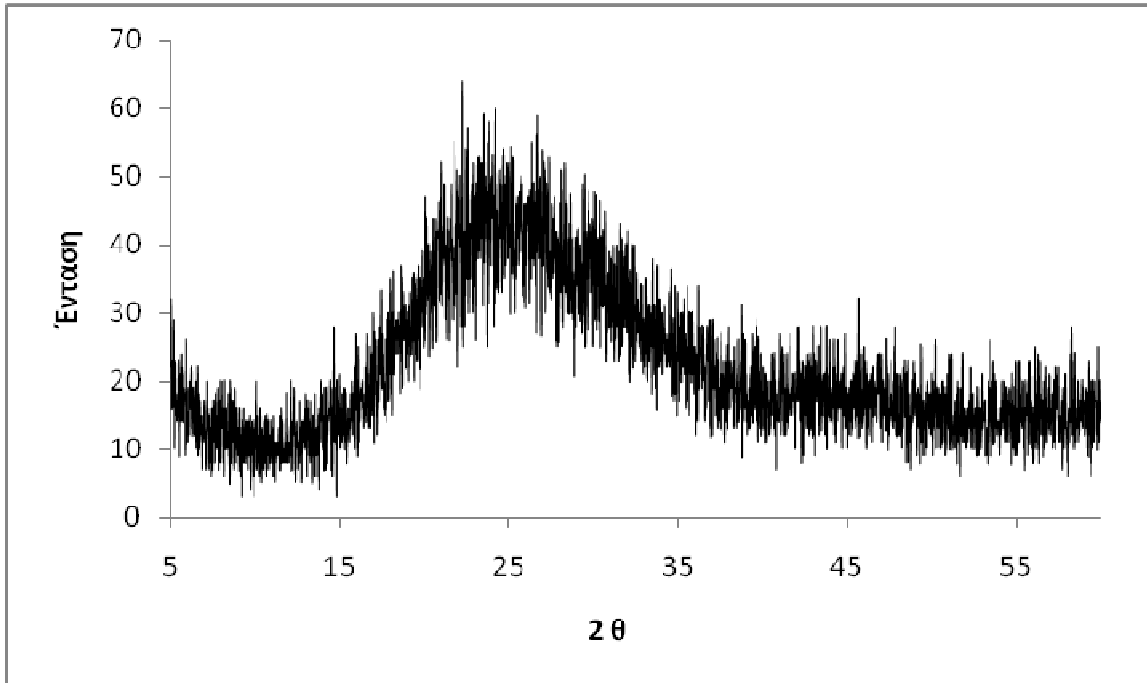
Διάγραμμα 1.4: XRD Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Σύμφωνα με το παραπάνω ακτινοδιάγραμμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 στις γωνίες 2θ : 8.2° , 9.2° , 23.3° , 24° . Επίσης διακρίνεται σε μεγάλο ποσοστό η ύπαρξη ανάλκιμου στις γωνίες 2θ : 16.1° , 26.2° , 30.8° . Επιπροσθέτως διαπιστώνεται η ύπαρξη διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και χαλαζία στις γωνίες 2θ : 7.4° και 29.2° αντίστοιχα, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του πυριτίου δεν αντέδρασε πλήρως με το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), αλλά ένα μέρος του μετατράπηκε σε χαλαζία.

3.1.2 Δεύτερη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο ναλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων :

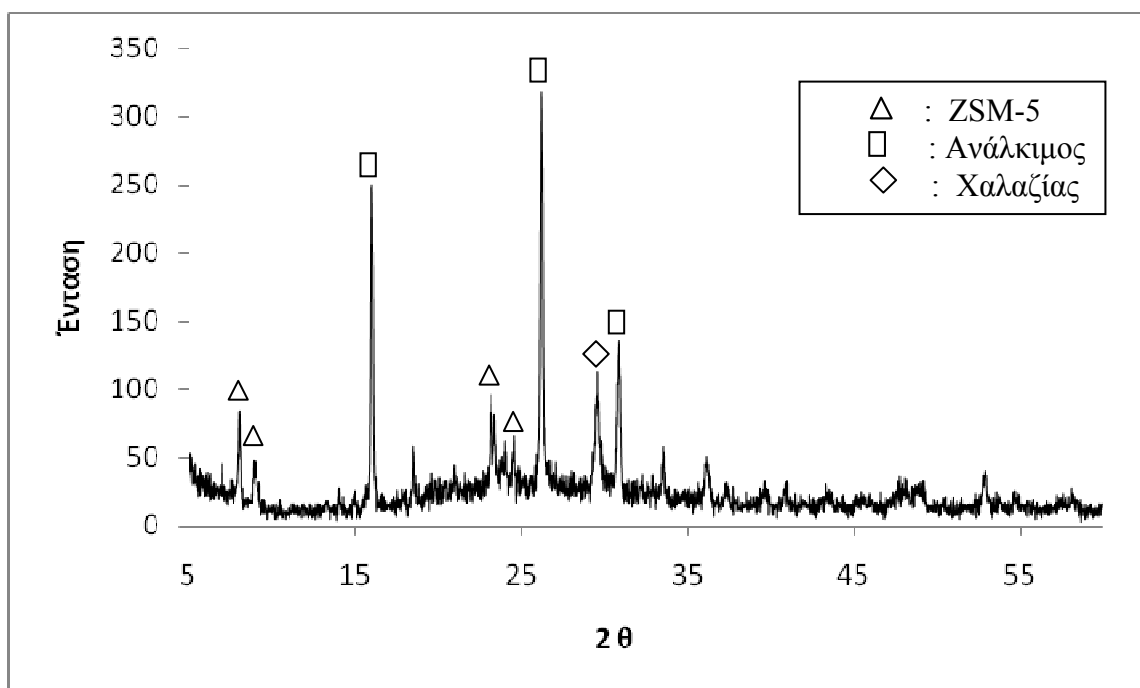
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 1.5: XRD Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X παρατηρείται ότι το δείγμα είναι άμορφο και δεν παρουσιάζει καμία κρυσταλλική φάση.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

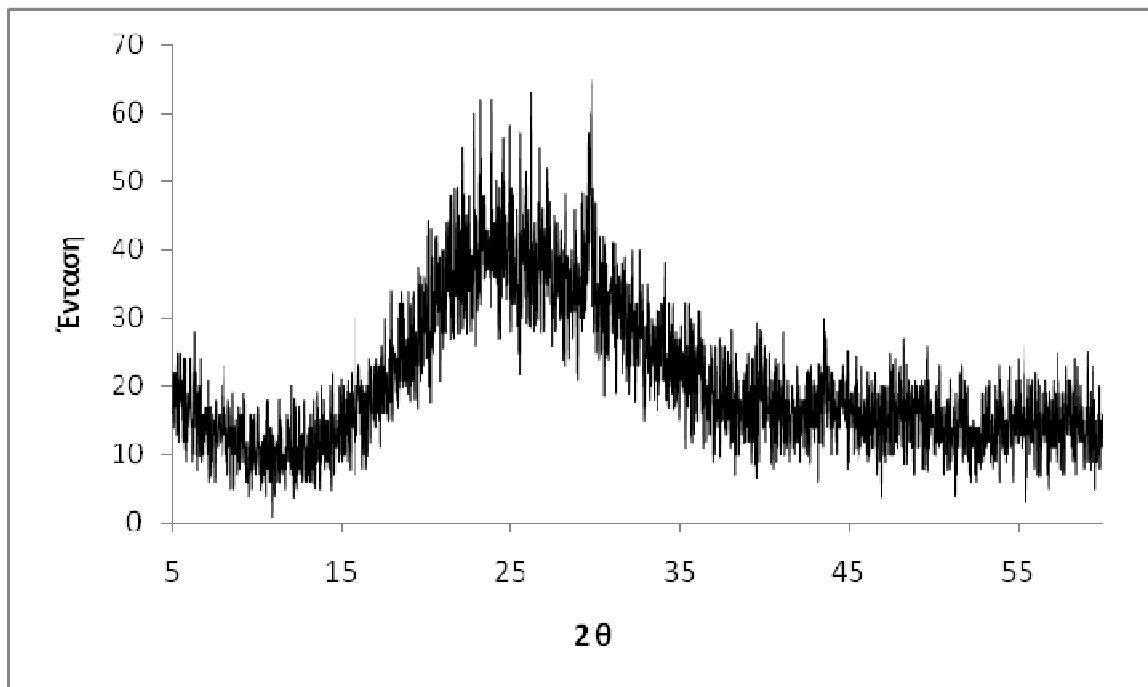


Διάγραμμα 1.6: XRD Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Σύμφωνα με το παραπάνω ακτινοδιάγραμμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 στις γωνίες 2θ : 8.1° , 9.2° , 23.3° , 24° . Επίσης διακρίνεται σε μεγάλο ποσοστό η ύπαρξη ανάλκιμου στις γωνίες 2θ : 16.2° , 26.2° , 30.8° . Επιπροσθέτως διαπιστώνεται η ύπαρξη χαλαζία στη γωνία 2θ : 29.2° , γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του πυριτίου δεν αντέδρασε με το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), αλλά ένα μέρος του μετατράπηκε σε χαλαζία.

Για το καφέ υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

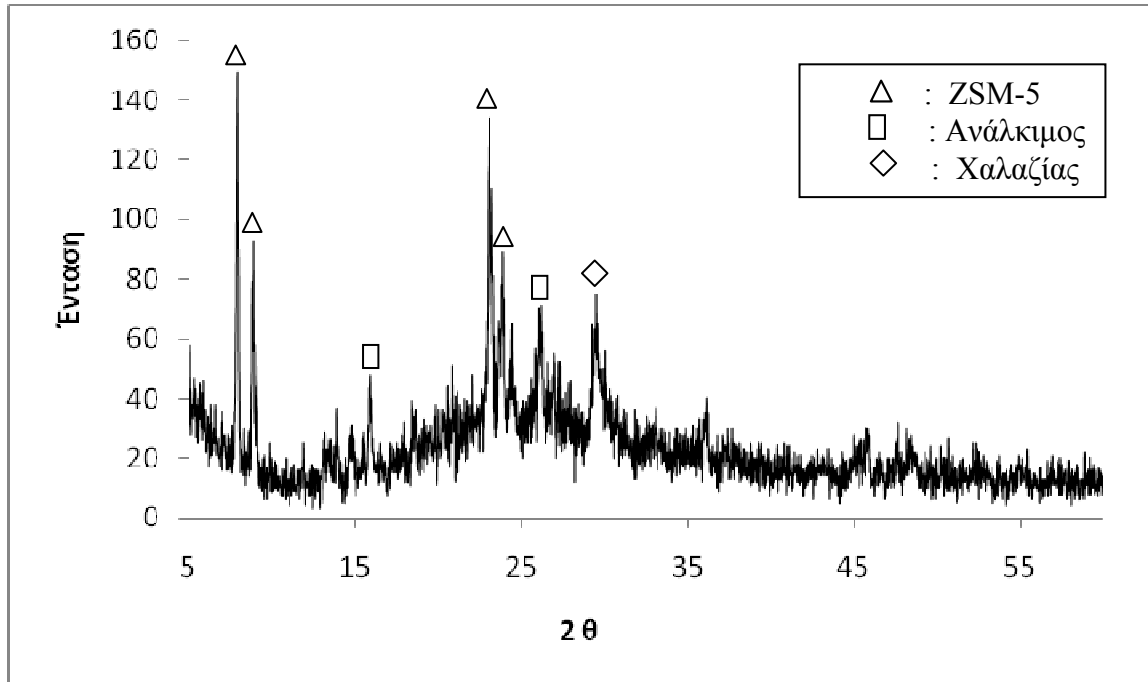
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 1.7: XRD Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X παρατηρείται ότι το δείγμα είναι άμορφο και δεν παρουσιάζει καμία κρυσταλλική φάση.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 1.8: XRD Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

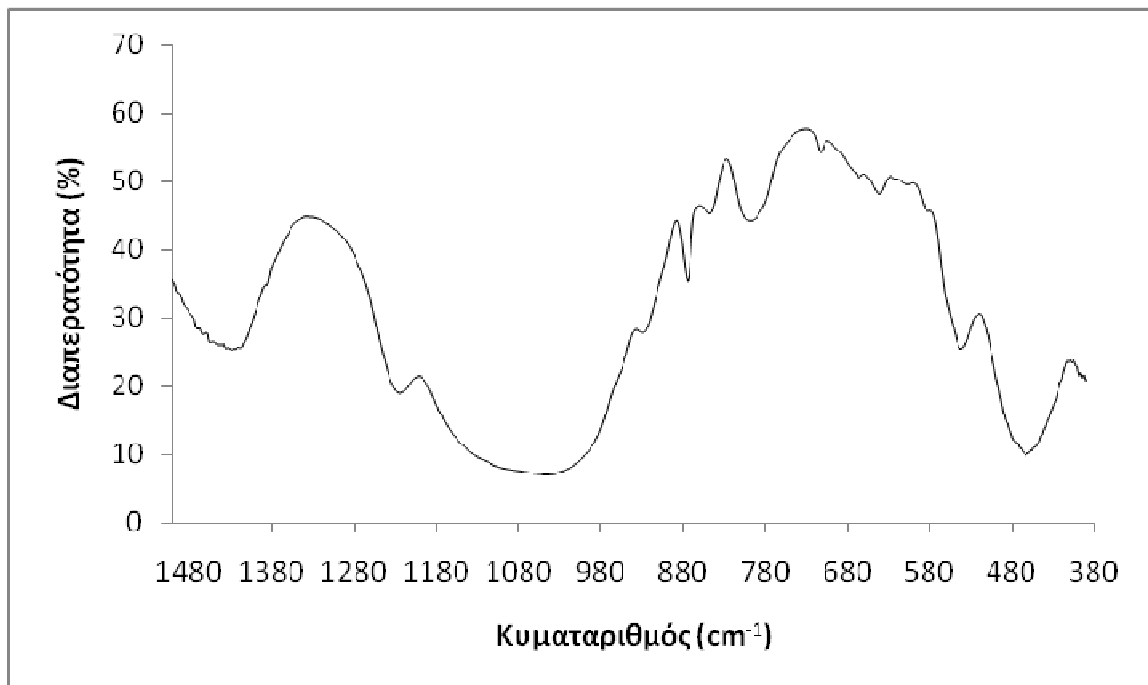
Σύμφωνα με το παραπάνω ακτινοδιάγραμμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου τύπου ZSM-5 στις γωνίες 2θ : 8.1° , 9.1° , 23.3° , 24° . Επίσης διακρίνεται σε μικρότερο ποσοστό η ύπαρξη ανάλκιμου στις γωνίες 2θ : 16.1° και 26.2° . Επιπροσθέτως διαπιστώνεται η ύπαρξη χαλαζία στη γωνία 2θ : 29.2° , γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του πυριτίου δεν αντέδρασε με το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), αλλά ένα μέρος του μετατράπηκε σε χαλαζία.

3.2 Υπέρυθη Φασματοσκοπία (IR)

3.2.1 Πρώτη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα:

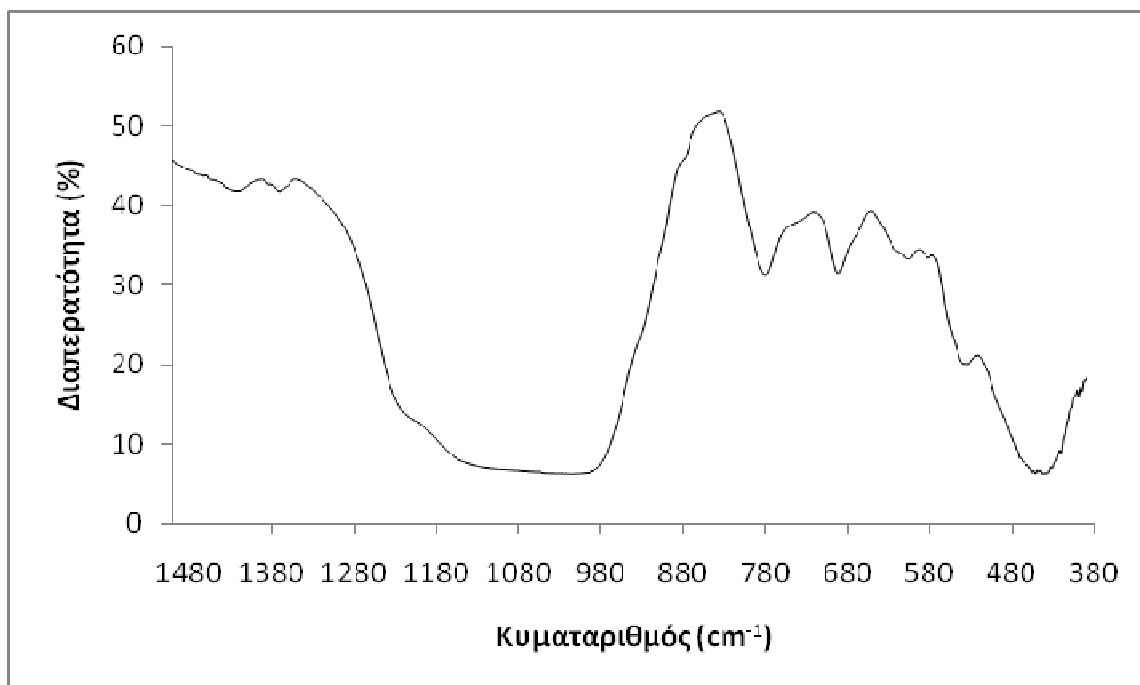
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 2.1: FT-IR Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Στο παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας εμφανίζονται οι κύριες κορυφές με κυματαριθμούς 550 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην ύπαρξη του ζεόλιθου ZSM-5 [18], καθώς επίσης οι κορυφές με κυματαριθμούς 460 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} αντιστοιχούν στην παρουσία ανάκμιμου [19]. Τέλος η κορυφή που εμφανίζεται στους κυματαριθμούς 800 cm^{-1} αντιστοιχεί στον χαλαζία που υπάρχει στο δείγμα.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

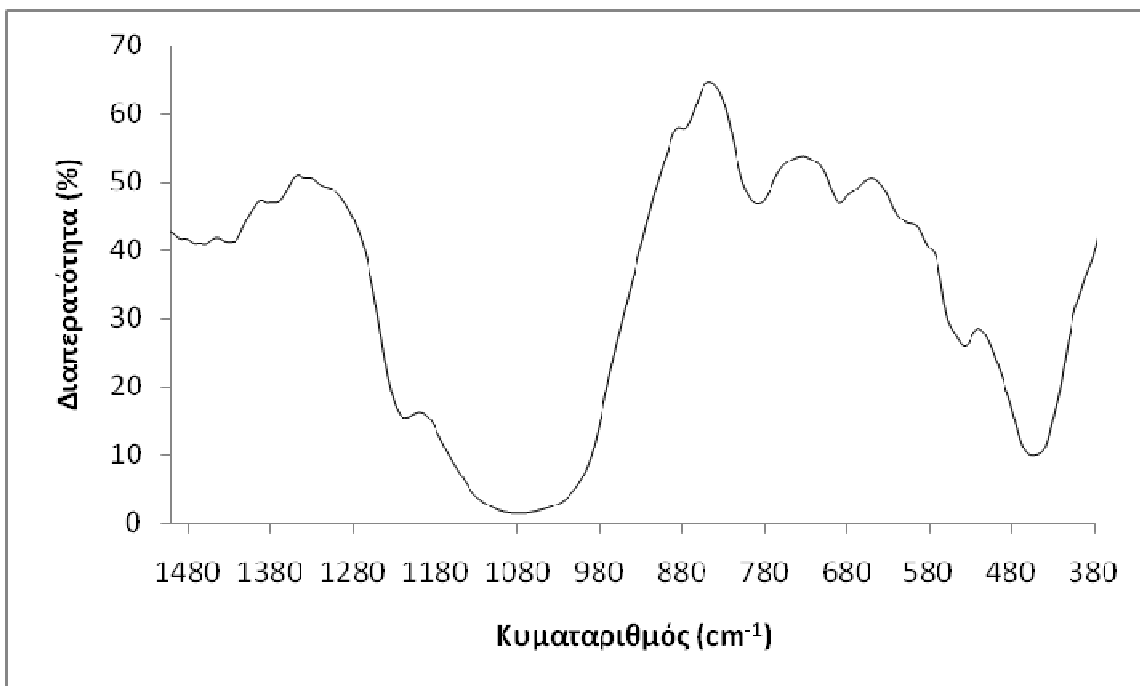


Διάγραμμα 2.2: FT-IR Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Στο παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας εμφανίζονται οι κύριες κορυφές με κυματαριθμούς 550 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην ύπαρξη του ζεόλιθου ZSM-5. Επιπροσθέτως οι κορυφές με κυματαριθμούς 460 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} αντιστοιχούν στην παρουσία ανάλκιμου. Τέλος οι κορυφές που εμφανίζονται στους κυματαριθμούς 700 cm^{-1} , 800 cm^{-1} αντιστοιχούν στον χαλαζία που υπάρχει στο δείγμα.

Για το καφέ υαλόθραυσμα:

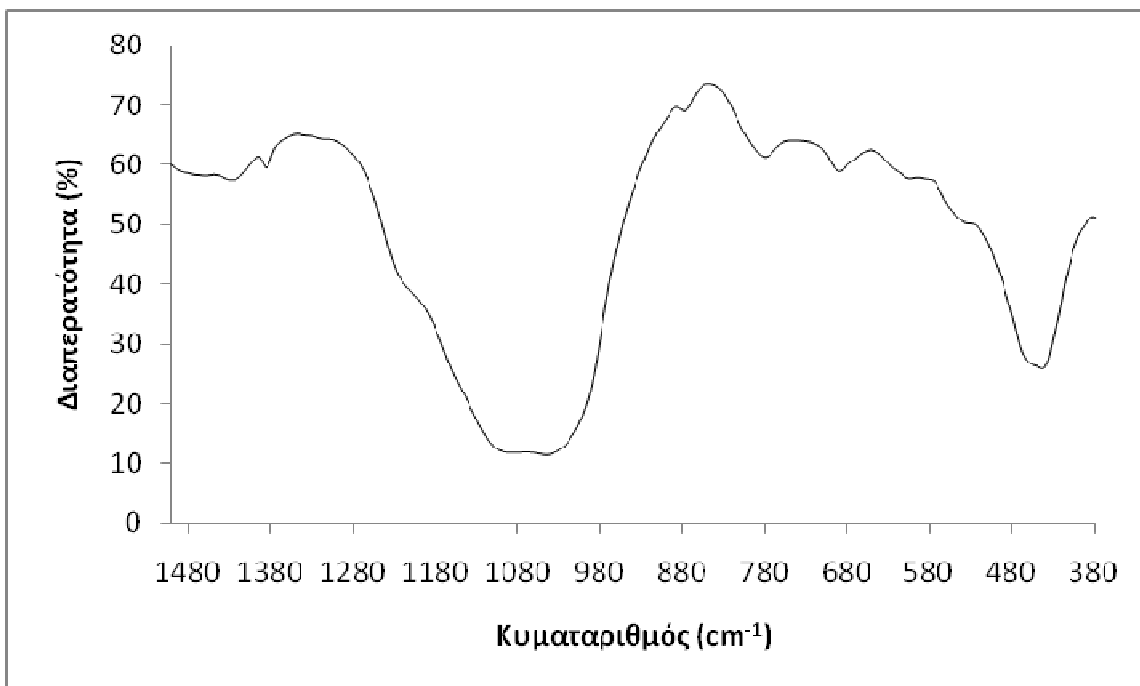
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 2.3: FT-IR Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Στο παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας εμφανίζονται οι κύριες κορυφές με κυματαριθμούς 550 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην ύπαρξη του ζεόλιθου ZSM-5 στο δείγμα. Επίσης οι κορυφές με κυματαριθμούς 450 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} αντιστοιχούν στην παρουσία του ανάλκιμου, ενώ τέλος οι κορυφές που εμφανίζονται στους κυματαριθμούς 700 cm^{-1} , 800 cm^{-1} αντιστοιχούν στον χαλαζία που υπάρχει στο δείγμα.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



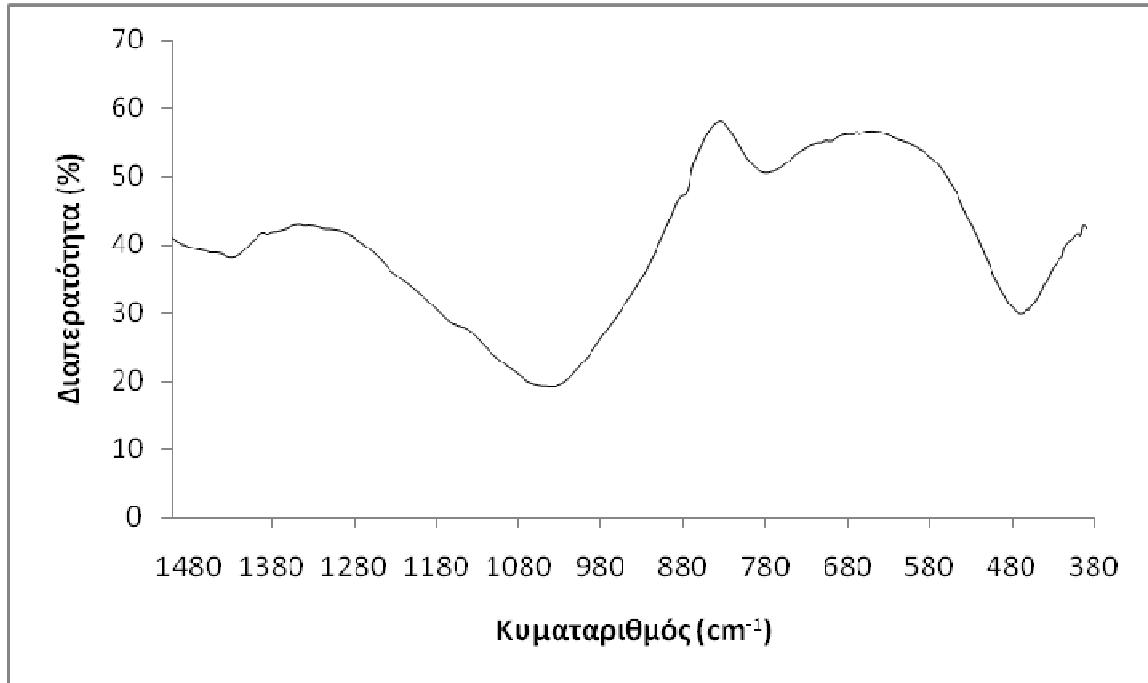
Διάγραμμα 2.4: FT-IR Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Στο παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας η κορυφή με κυματαριθμό 570 cm^{-1} , καθώς επίσης η κορυφή σε κυματαριθμό 1220 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ύπαρξη του ζεόλιθου ZSM-5 στο δείγμα. Επιπροσθέτως οι κορυφές με κυματαριθμούς 450 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} αντιστοιχούν στην παρουσία ανάλκιμου. Τέλος οι κορυφές που σχηματίζονται στους κυματαριθμούς 700 cm^{-1} , 800 cm^{-1} αντιστοιχούν στον χαλαζία που υπάρχει στο δείγμα.

3.2.2 Δεύτερη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

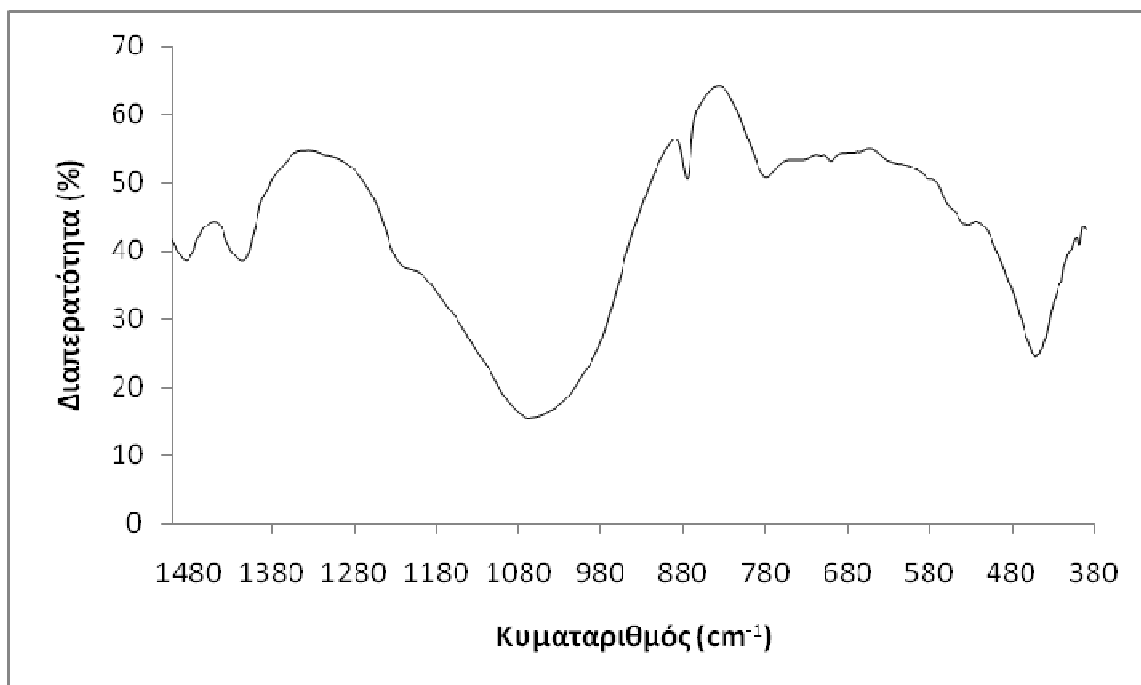
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου



Διάγραμμα 2.5: FT-IR Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν υπάρχουν κύριες κορυφές που να μας υποδηλώνουν το σχηματισμό κάποιου ζεόλιθου. Εμφανίζονται μόνο οι κορυφές δόνησης κοντά στους 1000, 800 και 450 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε εσωτερικές δονήσεις των τετραέδρων SiO_4 που υπάρχουν στην πυριτία.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

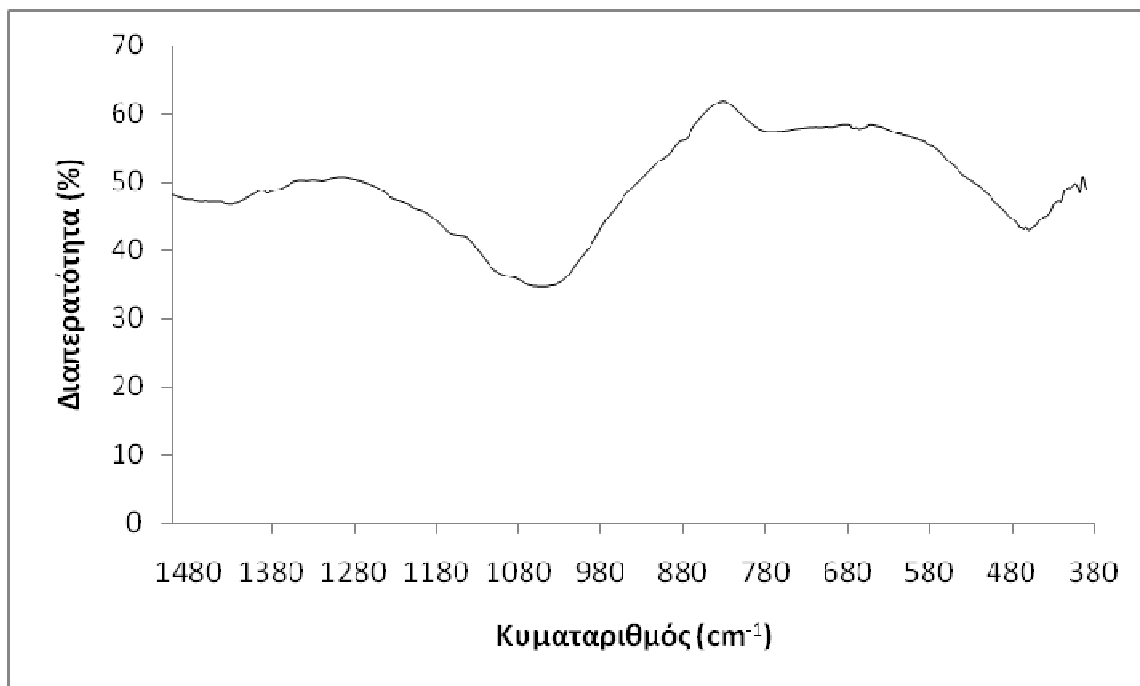


Διάγραμμα 2.6: FT-IR Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας οι κορυφές με κυματαριθμούς 570 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} αντιστοιχούν στο ζεόλιθο ZSM-5. Επίσης οι κορυφές με κυματαριθμούς 450 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ύπαρξη ανάλκιμου, ενώ τέλος οι κορυφές που σχηματίζονται στους κυματαριθμούς 700 cm^{-1} , 800 cm^{-1} αντιστοιχούν στον χαλαζία που υπάρχει στο δείγμα.

Για το καφέ υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 2.7: FT-IR Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν υπάρχουν κύριες κορυφές που να μας υποδηλώνουν το σχηματισμό κάποιου ζεόλιθου. Εμφανίζονται μόνο οι κορυφές δόνησης κοντά στους 1000, 800 και 450 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε εσωτερικές δονήσεις των τετραέδρων SiO_4 που υπάρχουν στην πυριτία.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 2.8: FT-IR Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

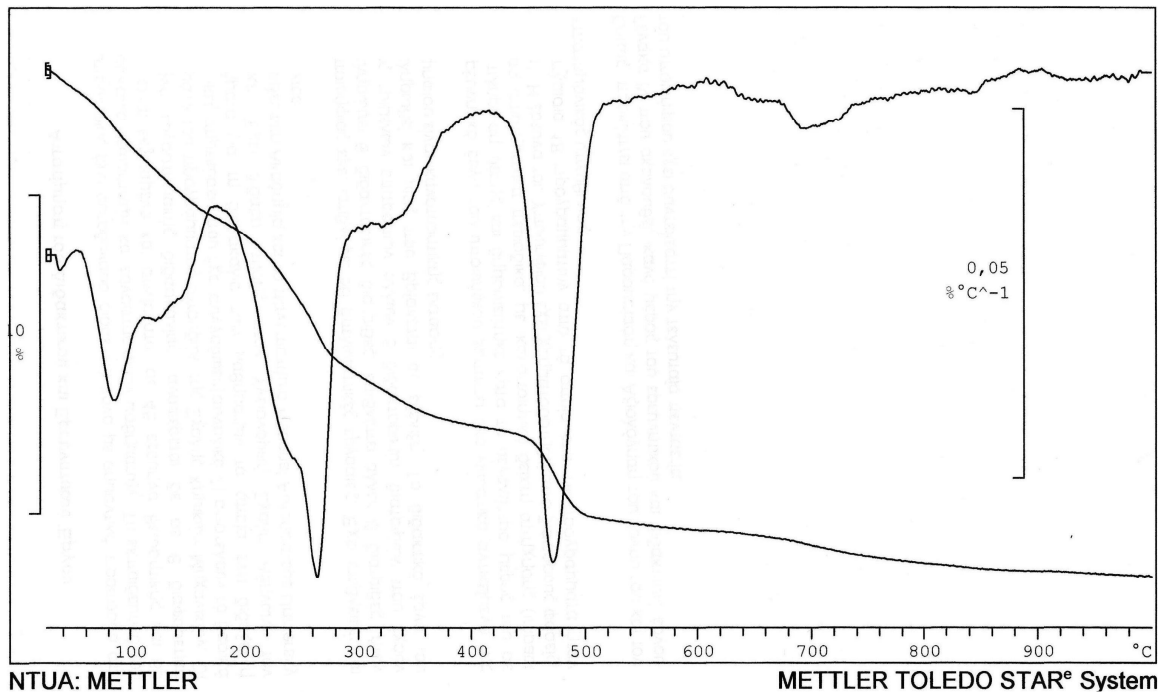
Στο παραπάνω φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας εμφανίζονται οι κύριες κορυφές με κυματαριθμούς 550 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην ύπαρξη του ζεόλιθου ZSM-5 στο δείγμα. Επίσης οι κορυφές με κυματαριθμούς 450 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ύπαρξη ανάλκιμου. Τέλος η κορυφή που σχηματίζεται στους κυματαριθμούς 800 cm^{-1} αντιστοιχεί στον χαλαζία που υπάρχει στο δείγμα.

3.3 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

3.3.1 Πρώτη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα:

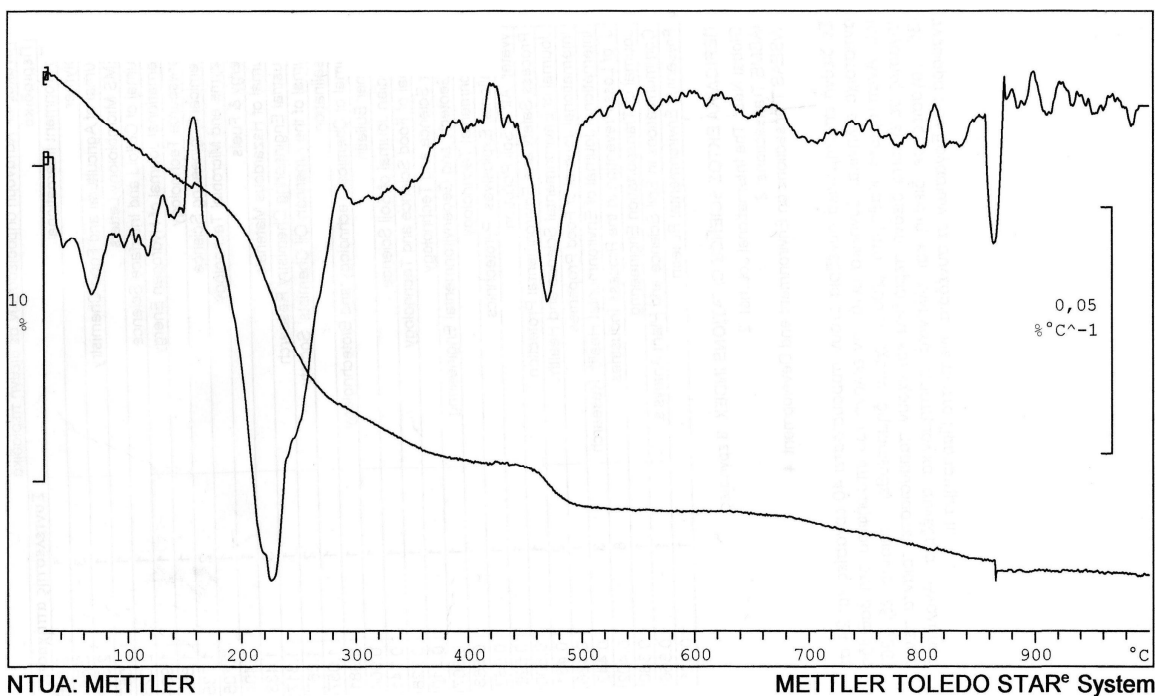
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου



Διάγραμμα 3.1: TG Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω σχήμα θερμικής ανάλυσης παρατηρείται αρχικά μία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 90-130 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Επίσης στους 260 °C παρατηρείται η διάσπαση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TRABr και η απομάκρυνση του εγκλωβισμένου νερού στον ανάκτιμο[19], ενώ στους 470 °C η διάσπαση των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TRABr στο ζεολιθικό πλέγμα.[18][20]

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

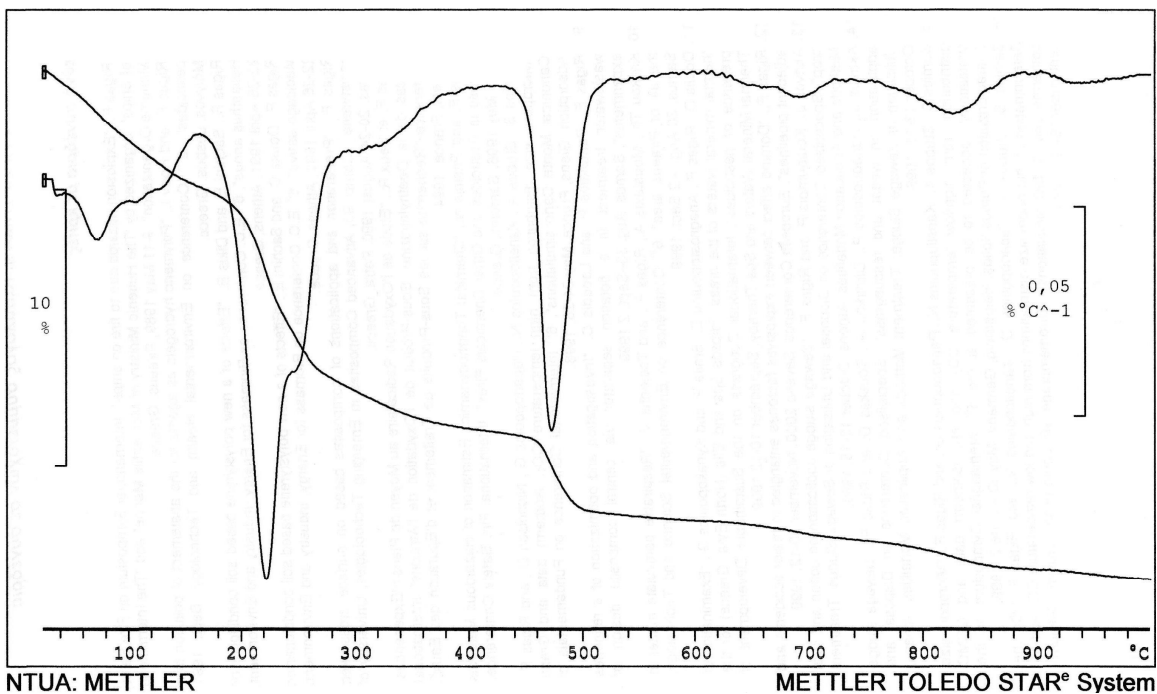


Διάγραμμα 3.2: TG Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω σχήμα θερμικής ανάλυσης παρατηρείται αρχικά μία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 90-130 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Επίσης στους 220 °C παρατηρείται η διάσπαση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr καθώς επίσης η απομάκρυνση του εγκλωβισμένου νερού στον ανάλκιμο, ενώ τέλος στους 470 °C η διάσπαση των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr στο ζεολιθικό πλέγμα.

Για το καφέ υαλόθραυσμα:

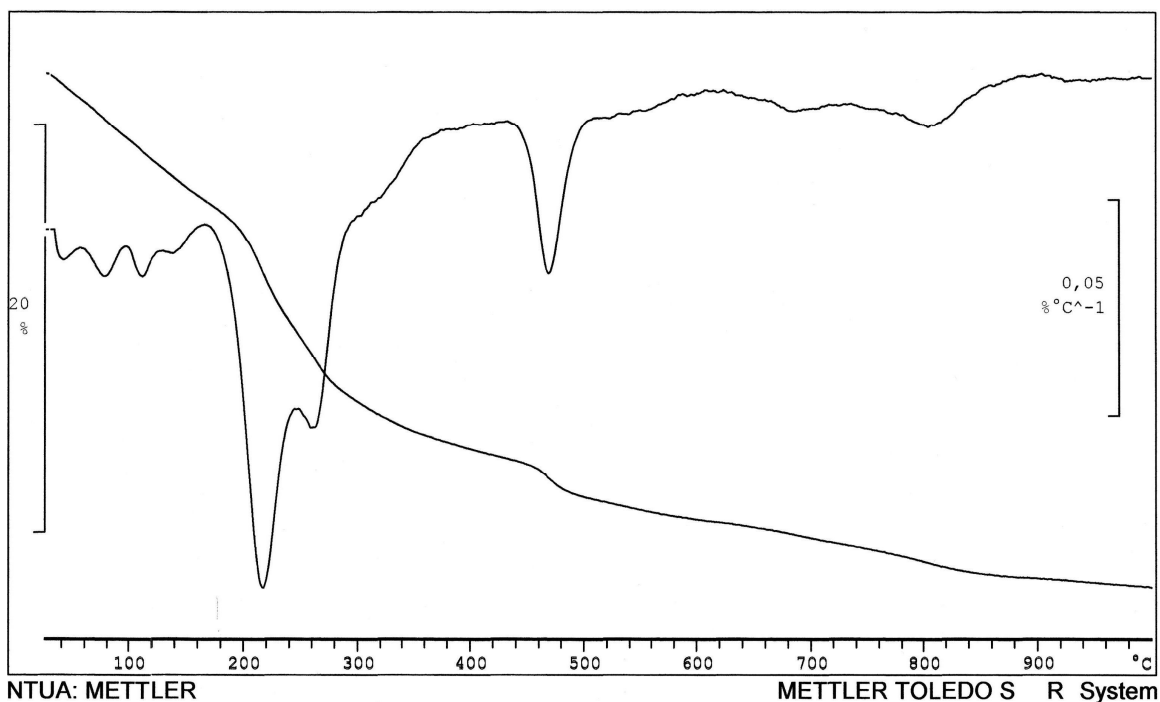
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 3.3: TG Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω σχήμα θερμικής ανάλυσης παρατηρείται αρχικά μία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 70-100 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Επίσης στους 220 °C παρατηρείται η διάσπαση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr καθώς επίσης η απομάκρυνση του εγκλωβισμένου νερού στον ανάλκιμο, ενώ τέλος στους 470 °C η διάσπαση των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr στο ζεολιθικό πλέγμα.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



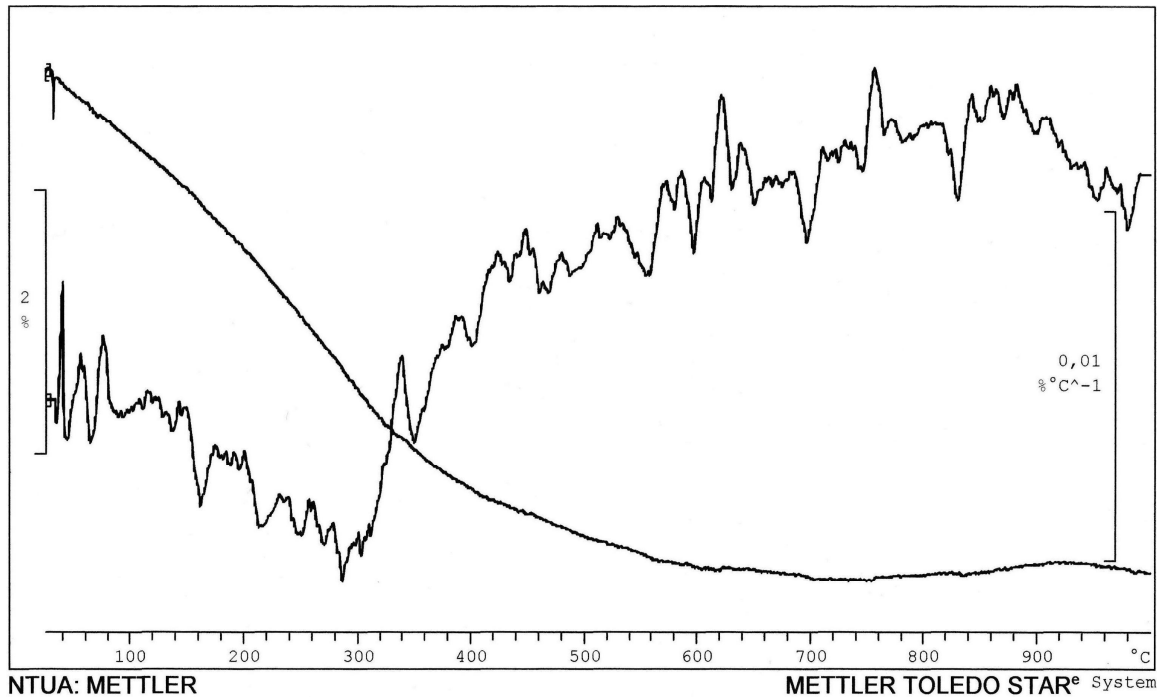
Διάγραμμα 3.4: TG Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω σχήμα θερμικής ανάλυσης παρατηρείται αρχικά μία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 80-130 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Επίσης στους 220 °C παρατηρείται η διάσπαση των χαλαρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr καθώς επίσης η απομάκρυνση του εγκλωβισμένου νερού στον ανάλκιμο, ενώ τέλος στους 470 °C η διάσπαση των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr στο ζεολιθικό πλέγμα.

3.3.2 Δεύτερη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

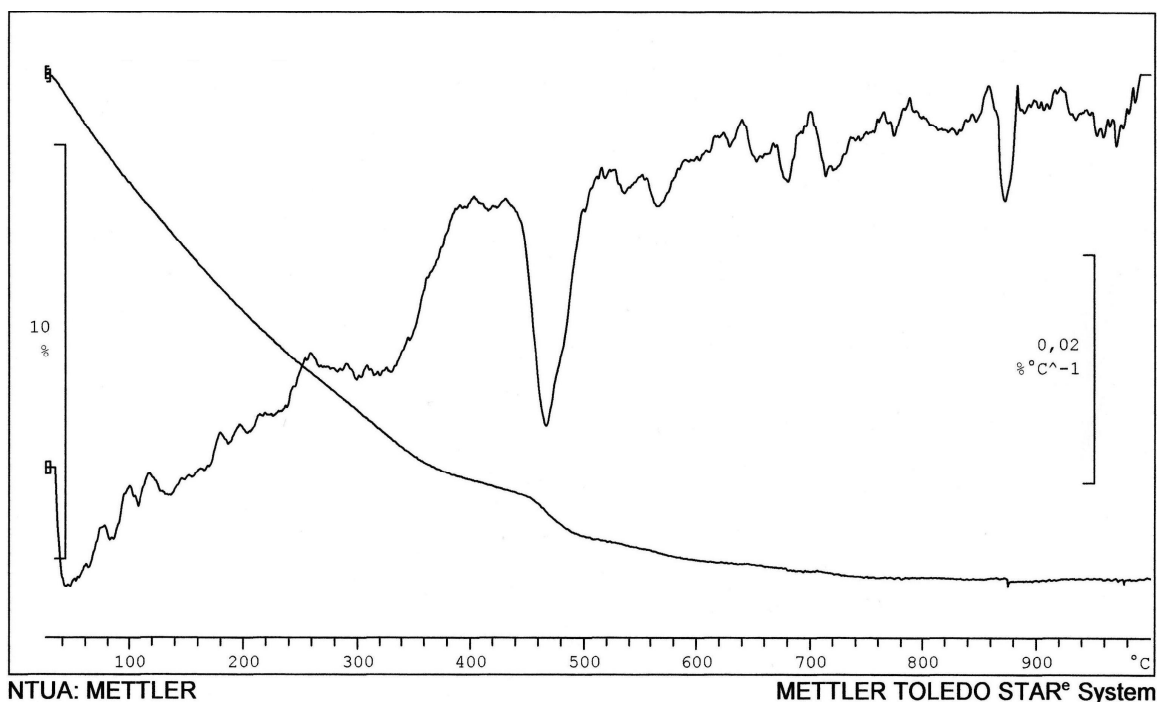
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου



Διάγραμμα 3.5: TG Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι δεν υπάρχει κάποια ξεκάθαρη μεταβολή, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο δείγμα δεν υπάρχει σχηματισμός ζεόλιθων ZSM-5 ή ανάλκιμου, κάτι που είναι σε συμφωνία με τα άλλα πειραματικά δεδομένα.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

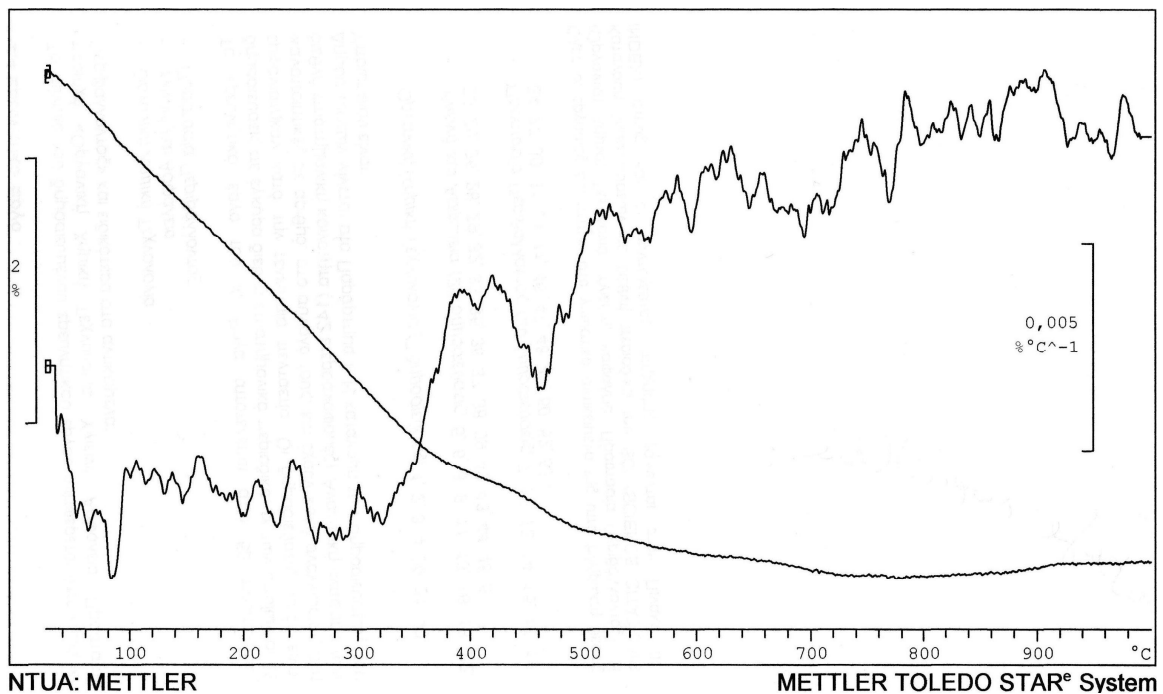


Διάγραμμα 3.6: TG Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω σχήμα θερμικής ανάλυσης παρατηρείται μία απώλεια μάζας στη θερμοκρασία 470 °C, η οποία οφείλεται στη διάσπαση των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr στο ζεολιθικό πλέγμα.

Για το καφέ υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

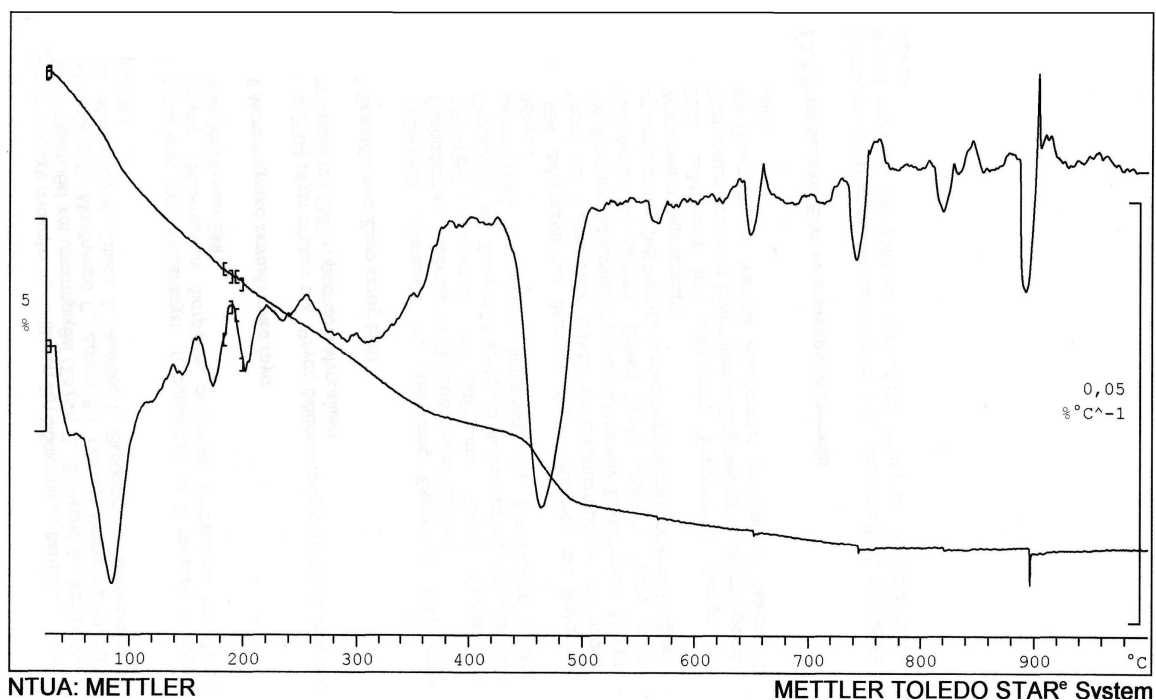
- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 3.7: TG Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω φάσμα παρατηρείται ότι δεν υπάρχει κάποια ξεκάθαρη μεταβολή, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο δείγμα δεν υπάρχει σχηματισμός ζεόλιθων ZSM-5 ή ανάλκιμου, κάτι που είναι σε συμφωνία με τα άλλα πειραματικά δεδομένα.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.



Διάγραμμα 3.8: TG Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

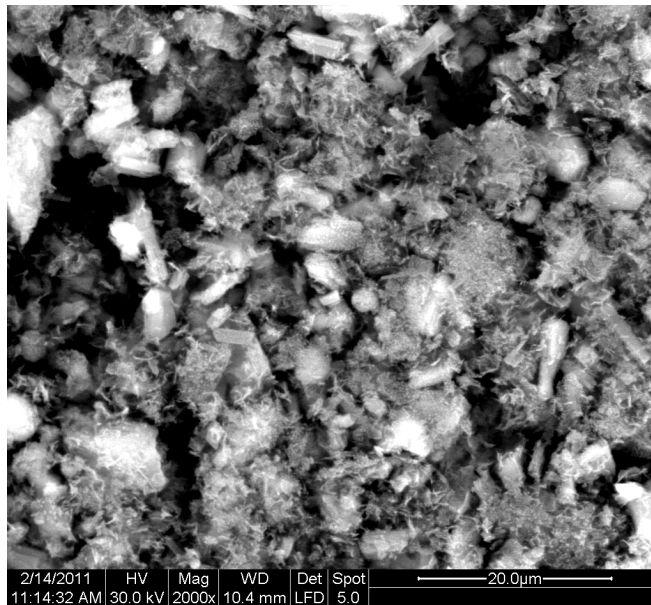
Από το παραπάνω σχήμα θερμικής ανάλυσης παρατηρείται αρχικά μία απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 80-100 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Επίσης στους 470 °C η διάσπαση των ισχυρά συνδεδεμένων κατιόντων TPABr στο ζεολιθικό πλέγμα.

3.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

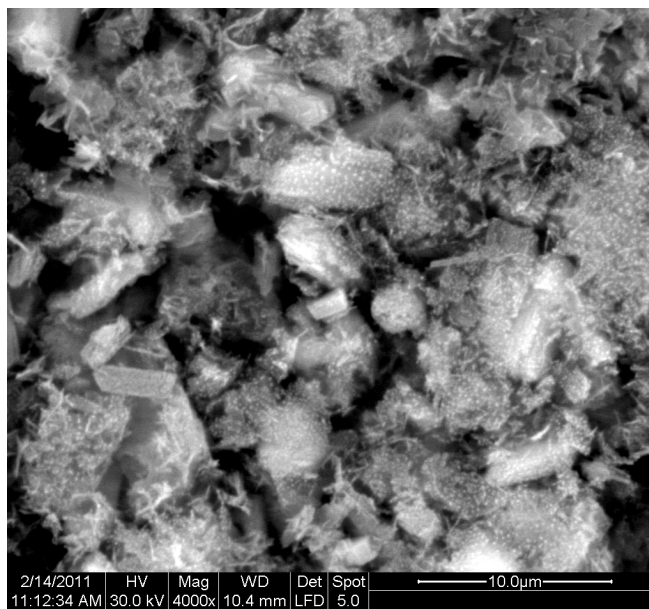
3.4.1 Πρώτη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα:

- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου

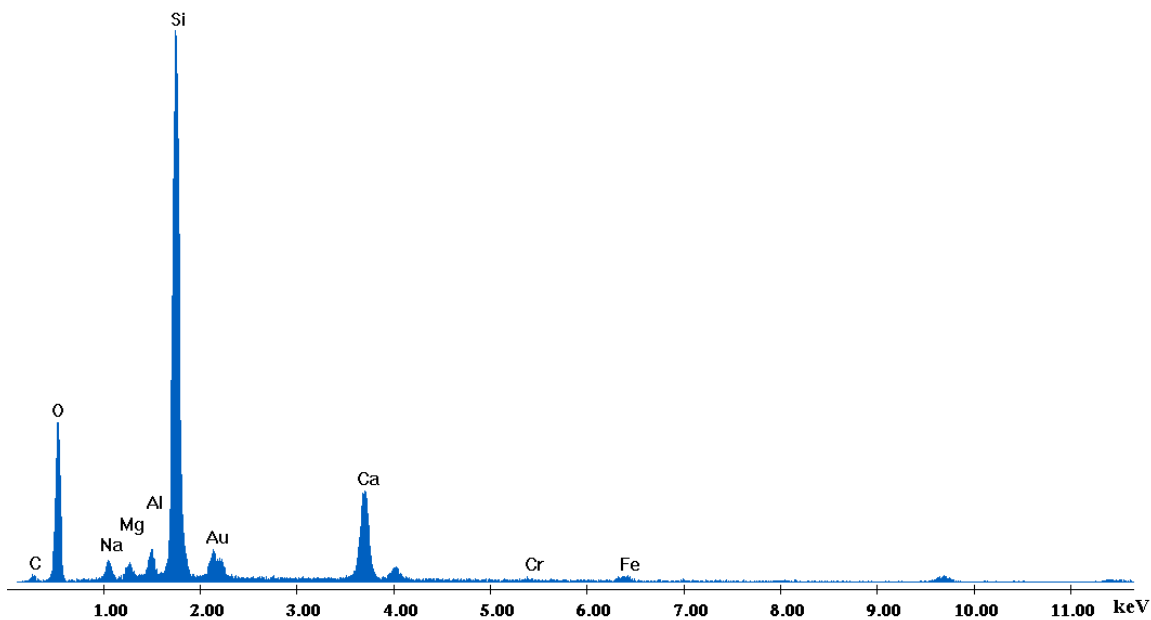


Εικόνα 4.1: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο (x2000)



Εικόνα 4.2: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο (x4000)

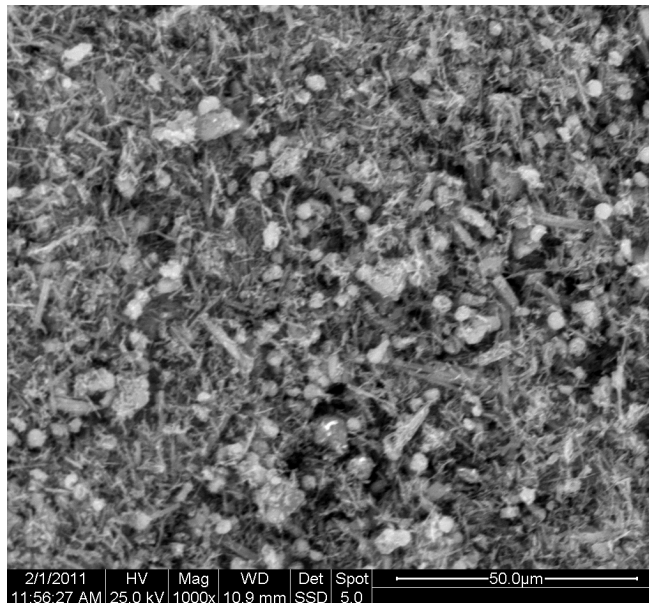
Από τις εικόνες 4.1 και 4.2 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 2000 και 4000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα έχει σχηματιστεί ζεόλιθος ZSM-5 ενώ υπάρχει επίσης σε μεγάλο ποσοστό άμορφο υλικό. Ο ζεόλιθος ZSM-5 ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε πρισματική μορφή, και έχει μέσο μέγεθος 4 μm.



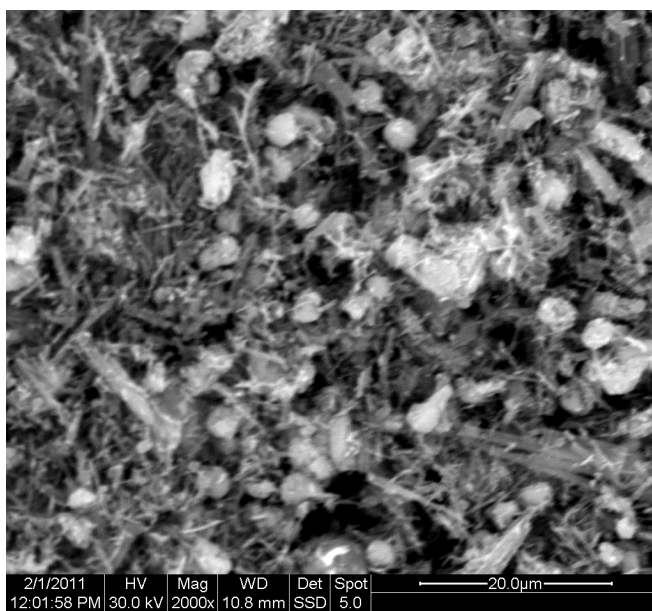
Εικόνα 4.3: EDAX Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφιτικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρύσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το χρώμιο και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών. Το χρώμιο προέρχεται από την αρχική περιεκτικότητα του πράσινου υαλόθραυσματος ως χρωμοφόρα ουσία.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

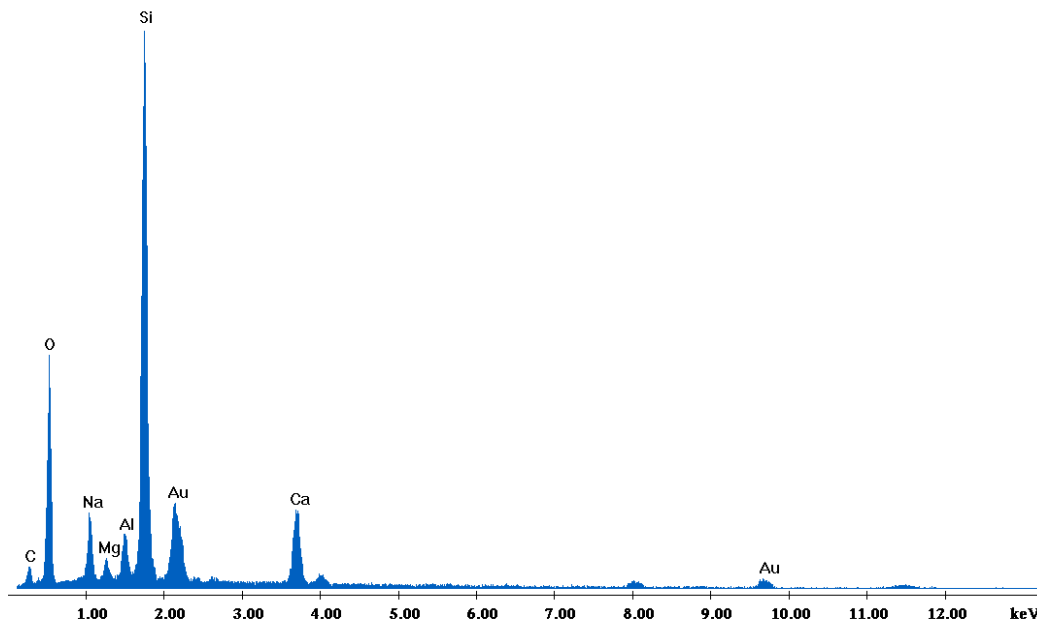


Εικόνα 4.4: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο (x1000)



Εικόνα 4.5: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο (x2000)

Από τις εικόνες 4.4 και 4.5 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 1000 και 2000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα έχει σχηματιστεί σε μεγάλο ποσοστό ανάλκιμος ενώ υπάρχει επίσης άμορφο υλικό. Ο ανάλκιμος ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε σχήμα βελόνας, και έχει μέσο μέγεθος 2 μm.

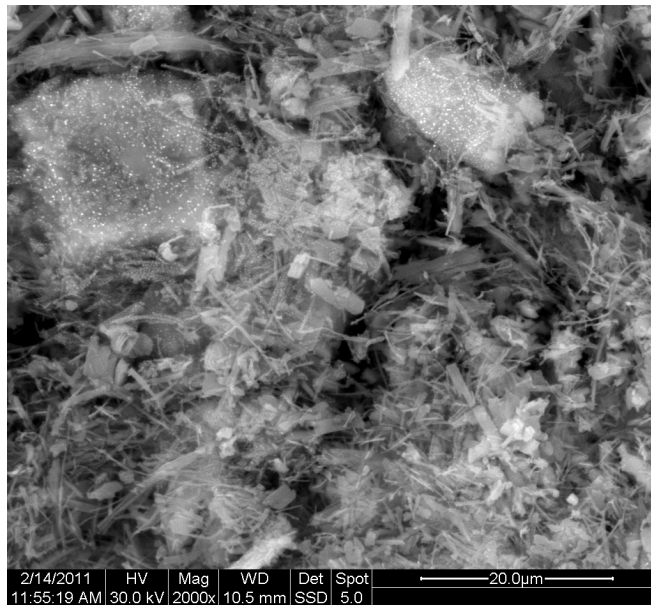


Εικόνα 4.6: EDAX Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

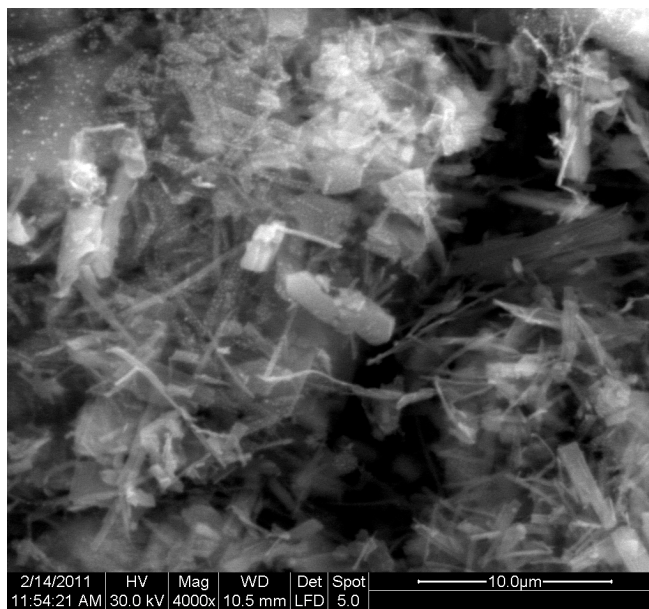
Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρύσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών. Η παρουσία του νατρίου και του αργιλίου επίσης οφείλεται στην προσθήκη αλουμινικού νατρίου στα αρχικά αντιδρώντα.

Για το καφέ υαλόθραυσμα:

- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

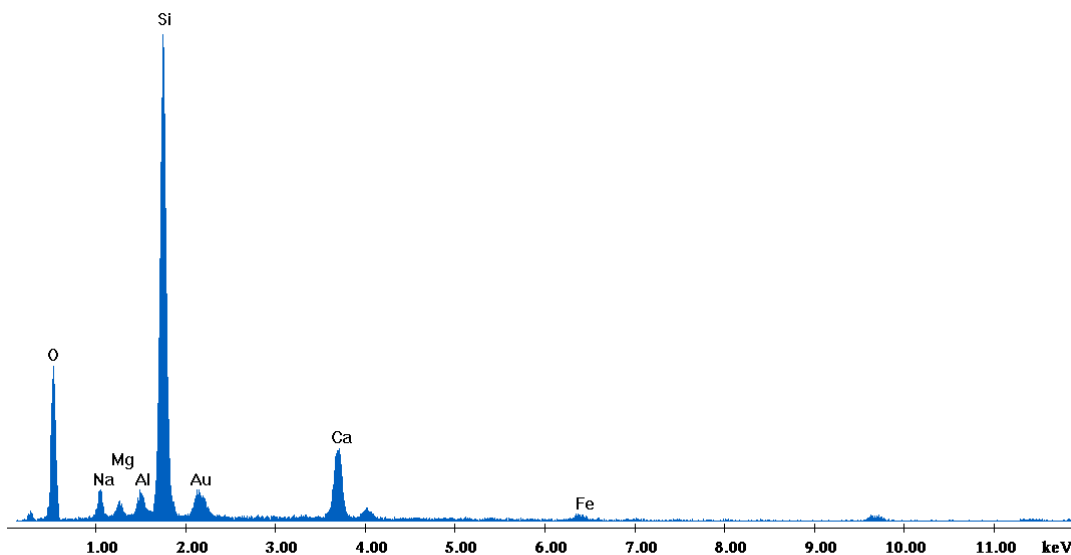


Εικόνα 4.7: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο (x2000)



Εικόνα 4.8: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο (x4000)

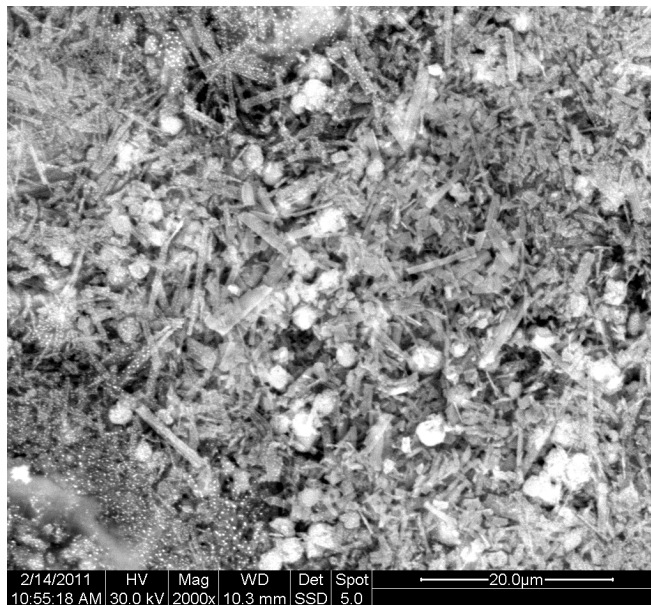
Από τις εικόνες 4.7 και 4.8 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 2000 και 4000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα έχει σχηματιστεί ζεόλιθος ZSM-5 μαζί με ανάλκιμο και άμορφο υλικό. Ο ζεόλιθος ZSM-5 ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε πρισματική μορφή, και έχει μέσο μέγεθος 4 μm. Ο ανάλκιμος ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε σχήμα βελόνας, και έχει μέσο μέγεθος 2 μm.



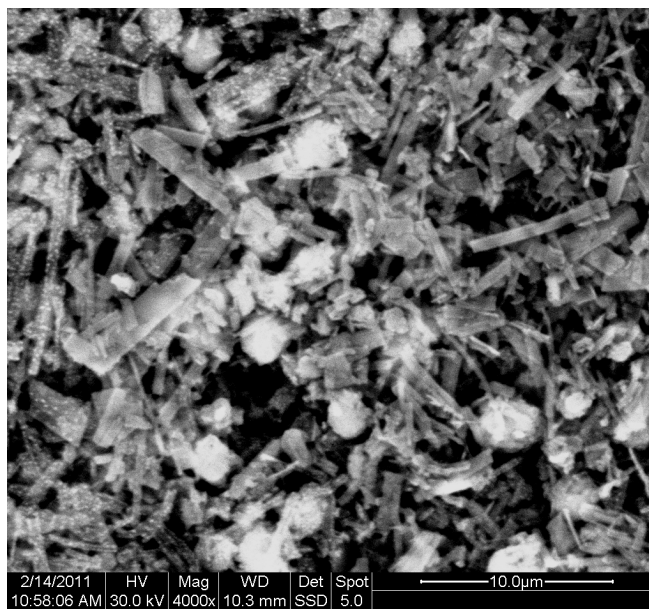
Εικόνα 4.9: EDAX Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφιτικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρύσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών. Ο σίδηρος προέρχεται από την αρχική περιεκτικότητα του καφέ υαλόθραυσματος ως χρωμοφόρα ουσία.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

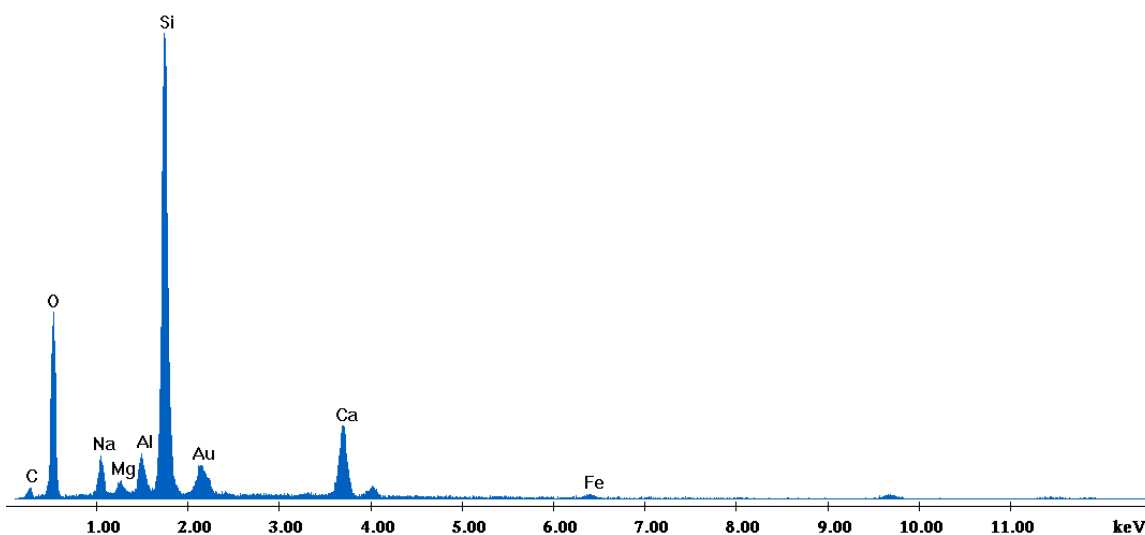


Εικόνα 4.10: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο (x2000)



Εικόνα 4.11: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο (x4000)

Από τις εικόνες 4.10 και 4.11 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 2000 και 4000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα έχει σχηματιστεί σε μεγάλο ποσοστό ανάλκιμος ενώ υπάρχει επίσης άμορφο υλικό. Ο ανάλκιμος ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε σχήμα βελόνας, και έχει μέσο μέγεθος 2 μm.



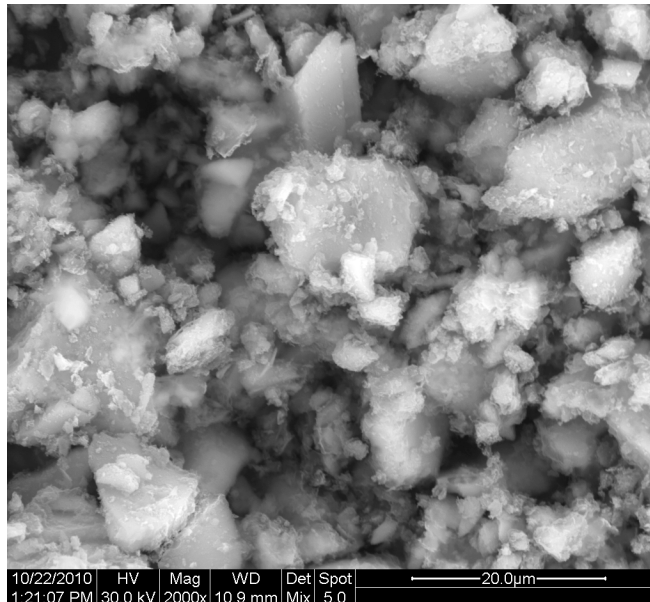
Εικόνα 4.12: EDAX Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφιτικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρύσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών. Ο σίδηρος προέρχεται από την αρχική περιεκτικότητα του καφέ υαλοθραύσματος ως χρωμοφόρα ουσία.

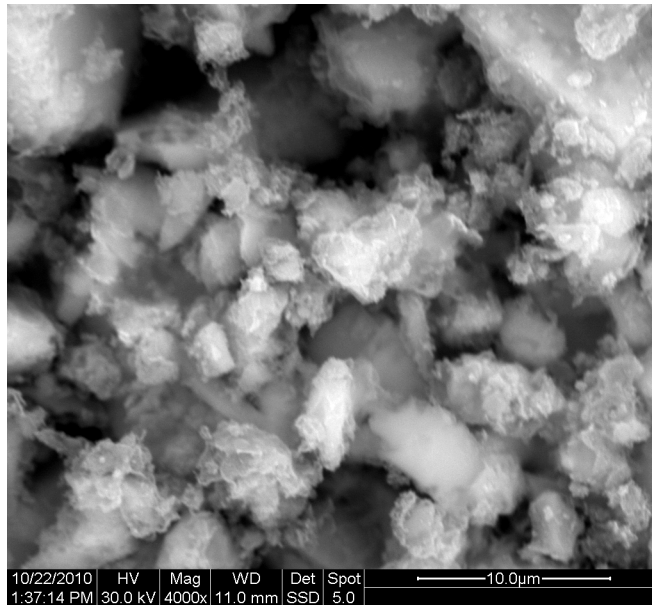
3.4.2 Δεύτερη σειρά ασκήσεων

Για το πράσινο υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου

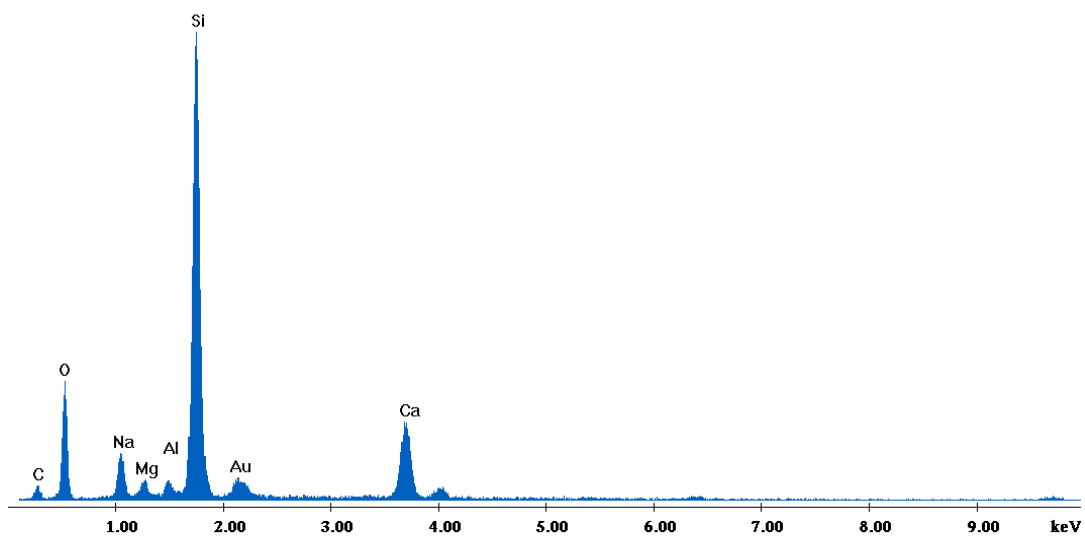


Εικόνα 4.13: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x2000)



Εικόνα 4.14: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x4000)

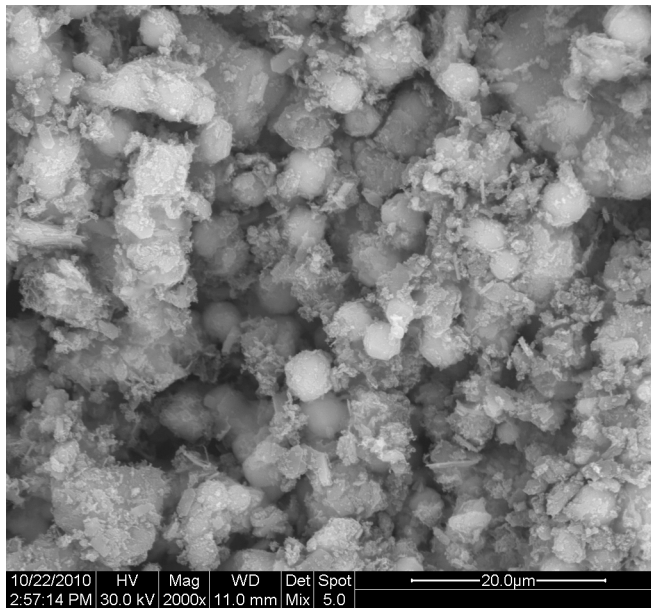
Από τις εικόνες 4.13 και 4.14 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 2000 και 4000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα δεν έχουν σχηματιστεί καθαρά κρυσταλλικά πλέγματα, καθώς επίσης το μεγαλύτερο μέρος του υλικού είναι άμορφο.



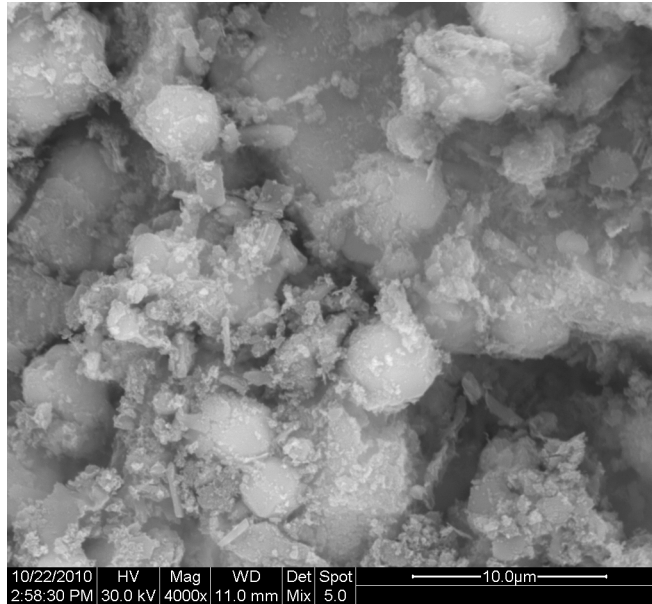
Εικόνα 4.15: EDAX Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφιτικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρύσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

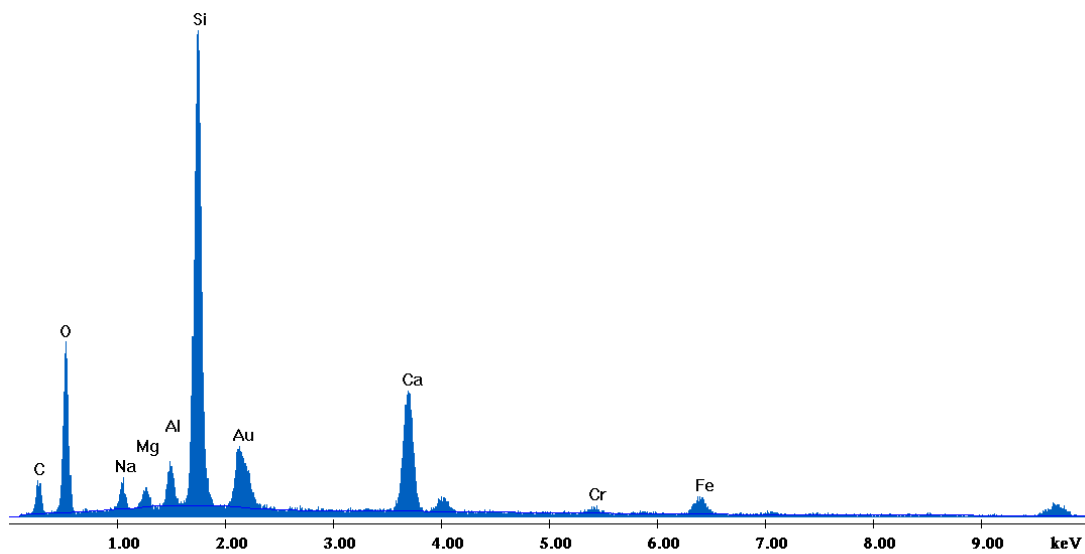


Εικόνα 4.16: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x2000)



Εικόνα 4.17: SEM Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x4000)

Από τις εικόνες 4.16 και 4.17 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγένθυσης 2000 και 4000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα έχει σχηματιστεί ανάλκιμος ενώ υπάρχει επίσης σε μεγάλο ποσοστό άμορφο υλικό. Ο ανάλκιμος ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε σχήμα βελόνας, και έχει μέσο μέγεθος 2 μm.

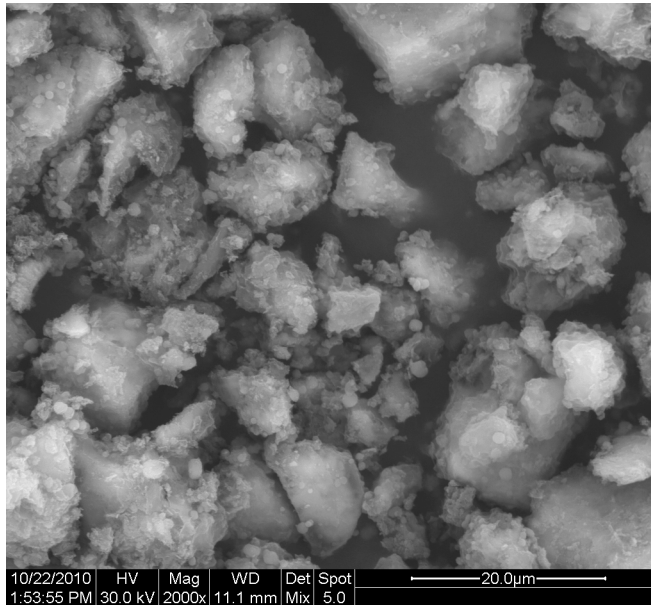


Εικόνα 4.18: EDAX Ανάλυση Πράσινου Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο
Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

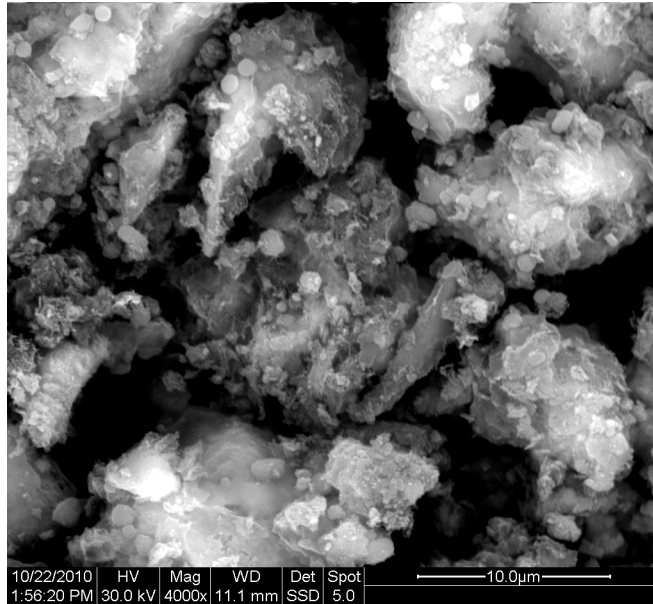
Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφιτικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρυσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το χρώμιο και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών. Η παρουσία του νατρίου και του αργιλίου επίσης οφείλεται στην προσθήκη αλουμινικού νατρίου στα αρχικά αντιδρώντα. Το χρώμιο προέρχεται από την αρχική περιεκτικότητα του πράσινου υαλόθραυσματος ως χρωμοφόρα ουσία.

Για το καφέ υαλόθραυσμα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων:

- Αντίδραση χωρίς προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

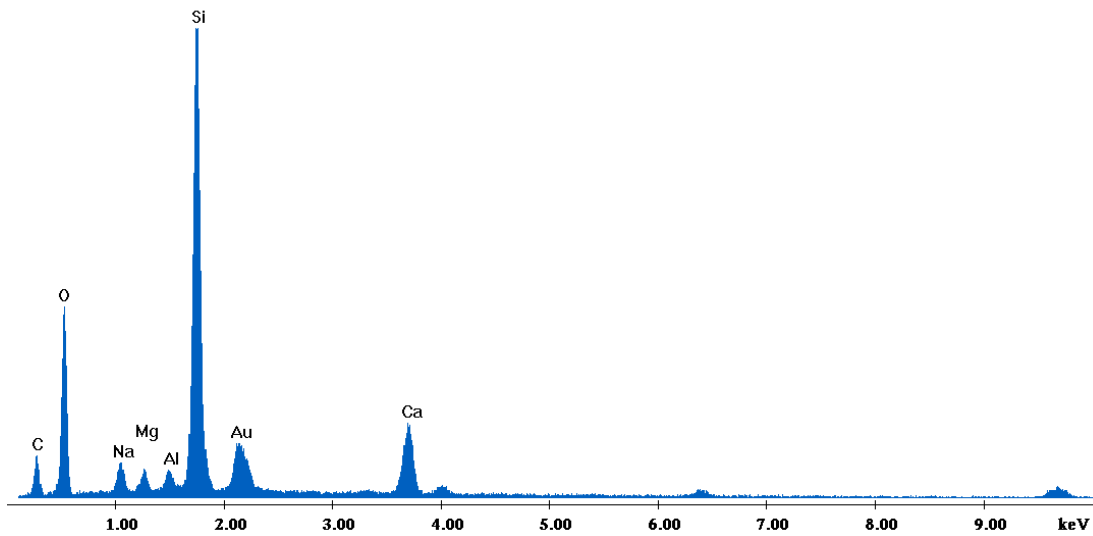


Εικόνα 4.19: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x2000)



Εικόνα 4.20: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x4000)

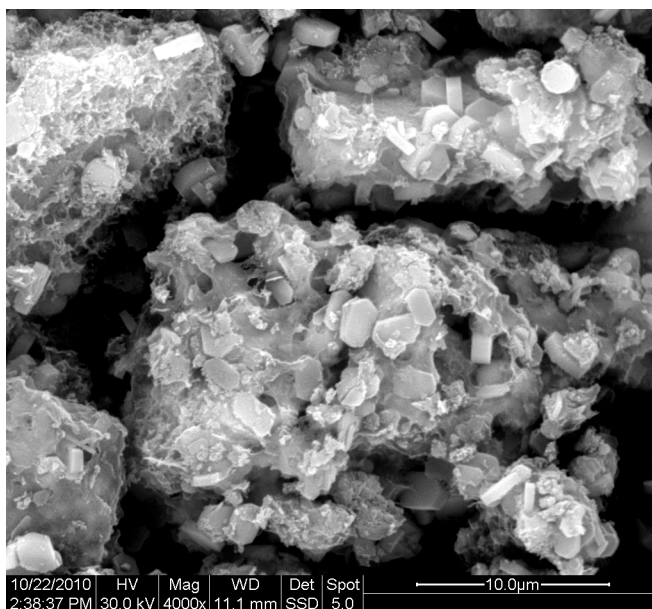
Από τις εικόνες 4.19 και 4.20 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 2000 και 4000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα δεν έχουν σχηματιστεί καθαροί κρύσταλλοι, καθώς επίσης το μεγαλύτερο μέρος του υλικού είναι άμορφο.



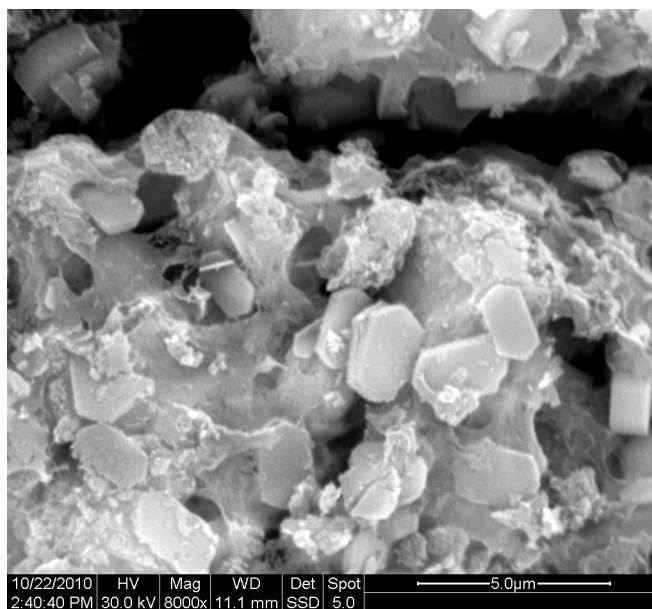
Εικόνα 4.21: EDAX Ανάλυση Καφέ Δείγματος Χωρίς Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφιτικής ταινίας διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρυσώση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών.

- Αντίδραση με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.

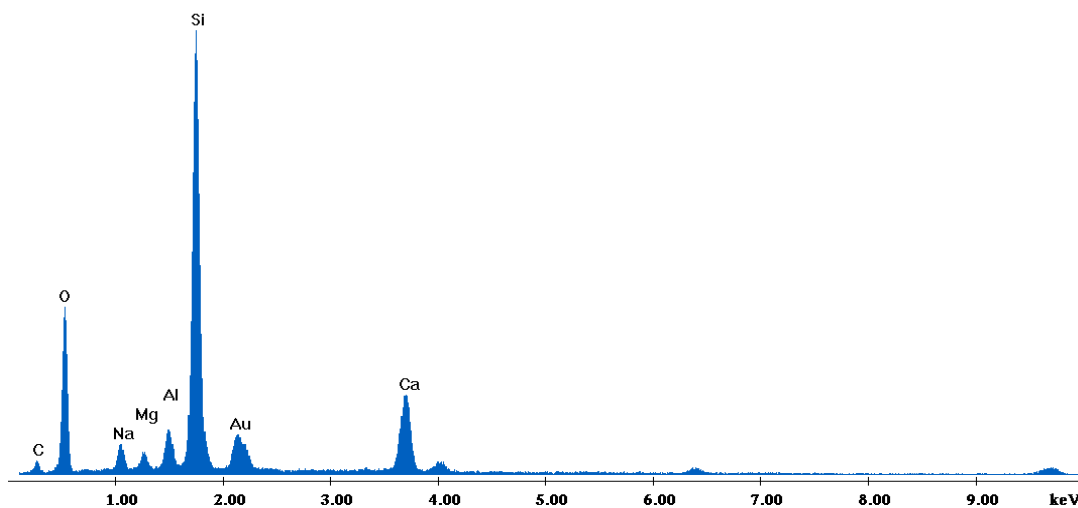


Εικόνα 4.22: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x4000)



Εικόνα 4.23: SEM Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων (x8000)

Από τις εικόνες 4.22 και 4.23 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνσης 4000 και 8000 αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο δείγμα έχει σχηματιστεί κατά το πλείστον ζεόλιθος ZSM-5 ενώ υπάρχει επίσης σε μικρό ποσοστό άμορφο υλικό. Ο ζεόλιθος ZSM-5 ξεχωρίζει λόγω της κρυσταλλικής του μορφής, σε πρισματική μορφή, και έχει μέσο μέγεθος 4 μm.



Εικόνα 4.24: EDAX Ανάλυση Καφέ Δείγματος Με Αλουμινικό Νάτριο Με Χρήση Φούρνου Μικροκυμάτων

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX) προκύπτει η ύπαρξη διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Η παρουσία άνθρακα οφείλεται στην διαδικασία επικόλλησης της γραφικής ταινία διπλής επιστρώσεως (carbon tape), καθώς επίσης η παρουσία χρυσού οφείλεται στην επιχρύσωση που υπόκειται το δείγμα προς ανάλυση. Το οξυγόνο, το νάτριο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το χρώμιο και το ασβέστιο προκύπτουν από την αρχική περιεκτικότητα του υαλοθραύσματος προς τα οξείδια των στοιχείων αυτών. Η παρουσία του νατρίου και του αργιλίου επίσης οφείλεται στην προσθήκη αλουμινικού νατρίου στα αρχικά αντιδρώντα.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και Προτάσεις

4.1 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5, χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτίας υαλόθραυσμα χρώματος πράσινου και καφέ προερχόμενο από γυάλινες φιάλες καθημερινής χρήσης. Τα αποτελέσματα της μελέτης οδήγησαν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 πραγματοποιείται σε ικανοποιητικό βαθμό όταν στο αρχικό μείγμα υαλοθραύσματος δεν προστεθεί ποσότητα αλουμινικού νατρίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την περίπτωση ικανοποιητικά αποτελέσματα έδωσαν και τα δύο είδη υαλοθραυσμάτων.
- Η σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 πραγματοποιείται, όχι όμως σε ικανοποιητικό βαθμό όταν στο αρχικό μείγμα υαλοθραύσματος προστεθεί ποσότητα αλουμινικού νατρίου. Στην περίπτωση αυτή και τα δύο είδη υαλοθραυσμάτων παρουσιάζουν μεγάλο ποσοστό ανάκλιμου ζεόλιθου.
- Η χρήση φούρνου μικροκυμάτων πριν από την αντίδραση δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα στο σχηματισμό ζεόλιθου τύπου ZSM-5. Εξαίρεση στην προηγούμενη πρόταση αποτελεί το καφέ υαλόθραυσμα με προσθήκη αλουμινικού νατρίου.
- Επιπροσθέτως σε αντίθεση με την βιβλιογραφία, όπου η χρήση φούρνου μικροκυμάτων αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και την κρυσταλλικότητα του δείγματος, από τη μελέτη αποδείχθηκε ότι τα δείγματα που προεπεξεργάστηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων περιείχαν σε μεγάλο ποσοστό άμορφο υλικό. Είναι απαραίτητο όμως να σημειωθεί ότι μετά την επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε αντίδραση μίας μόνο ημέρας, σε αντίθεση με τα άλλα πειράματα όπου πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις 7 ημερών.

- Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να λεχθεί ότι σε όλες τις σειρές πειραμάτων δεν κατέστη δυνατή η σύνθεση αποκλειστικά ζεόλιθου τύπου ZSM-5, χωρίς την συνύπαρξη ανάλκιμου ζεόλιθου.

4.2 Προτάσεις

Προτάσεις με τις οποίες θα μπορούσαν να βελτιστοποιηθούν τα αποτελέσματα σε μελλοντικές μελέτες είναι οι εξής:

- Μεγαλύτερη έμφαση και ανάλυση στα περιεχόμενα χρωμοφόρα στοιχεία, σίδηρος για το καφέ – χρώμιο για το πράσινο υαλόθραυσμα, καθώς επίσης και τον προσδιορισμό του πιθανού τους ρόλου στη σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5.
- Σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 με την διαδικασία sol-gel, ώστε να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης πυριτίου – αργιλίου σε ηπιότερες συνθήκες. Επεξεργασία των δειγμάτων με τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων πριν από την διαδικασία sol-gel.
- Αύξηση του χρόνου επεξεργασίας των δειγμάτων με τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων, καθώς επίσης αύξηση του χρόνου αντίδρασης στο αυτόκλειστο από μία σε επτά ημέρες.

Βιβλιογραφία

1. <http://www.plant-management.gr/index.php>
2. http://www.feve.org/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=11
3. Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Αθήνα, 2000
4. Κ.Πουρλιώτης, Μελέτη Της Επίδρασης Του Ζεόλιθου Στην Απορρόφηση Των Αντισωμάτων Κατά Την Escherichia Coli, Θεσσαλονίκη, 2009.
5. Yvonne Traa – Barbara Gehring, X-Ray mapping as a tool to characterize mixtures of large Zeolite ZSM-5 crystals with amorphous impurities , Microporous and Mesoporous Materials, Stuttgart , Germany, 2004.
6. Zainab Ramli and Hasliza Bahruji, Synthesis of ZSM-5-Type Zeolite using Crystalline Silica of Rice Husk Ash, Malaysian Journal of Chemistry, 2003, Vol. 5, No. 1, 048-055
7. Παπανικολάου Δ. , Συνθετικοί Ζεόλιθοι – Σύνθεση, Δομή, Χρήσεις, Αθήνα, 1998.
8. Μπολόσης Ε. , Συνθετικοί Ζεόλιθοι – Ιδιότητες, Χρήσεις, Αθήνα, 2000.
9. <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Analcime/analcime.html>
10. H.Ghobarkar and O.Schaf, Effect of temperature on hydrothermal synthesis of Analcime And Viseite, Germany, Materials Science an Engineering B60 (1999) 163-67.
11. A.Karamberi and A.Moutsatsou, Participation of coloured glass cullet in cementitious materials, Greece, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 319-327.
12. Α.Ντζιούνη , Χρήση τέφρας φλοιού ρυζιού για τη σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 και ανάπτυξη νανασολήνων άνθρακα πάνω σε υπόστρωμα ζεόλιθου τύπου ZSM-5, Αθήνα, 2007.
13. M.Tatlier, K. Baris- Cigizoglu, B.Tokay, A.Erdem-Senatalar, Microwave vs. conventional synthesis of analcime from clear solutions, Turkey, Journal of Crystal Growth 306 (2007) 146–151.

14. Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Αθήνα, 2003
15. Ν.Τζαμτζής-Πιλάλης, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Σημειώσεις, Αθήνα, 2000.
16. Γ.Παπαδημητρίου, Μέθοδοι Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης, Αθήνα, 1999.
17. M.Treacy and J.Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Structure Commission of the International Zeolite Association, Fourth Revised Edition, 2001.
18. K.Kordatos, S.Gavela, A.Ntziouni, K.Pistiolas, A.Kyritsi, V.Kasselouri-Rigopoulou, Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash, Greece, Microporous and Mesoporous Materials 115 (2008) 189-196.
19. M.Sandoval, J.Henao, C.Rios, C.Williams, D.Apperley, Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker, Fuel 88 (2009) 272-281.
20. B.Liu, D.Tang, C.Au, Fabrication of analcime zeolite fibers by hydrothermal synthesis, Microporous and Mesoporous Materials 86 (2005) 106-111.