



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κομνηνού Σοφία



Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Μαρία Ταξιάρχου

Αθήνα, Οκτώβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κομνηνού Σοφία

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Μαρία Ταξιάρχου

Τριμελής επιτροπή:

Μαρία Ταξιάρχου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Μαρία Περράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Ευστράτιος Μπαδογιάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Οκτώβριος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Διερεύνηση Παραγωγής Μετακαολίνη με Μηχανική Ενεργοποίηση» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, κατά την περίοδο Μαΐου – Οκτωβρίου 2021.

Τα τελευταία χρόνια, η βελτιστοποίηση της μηχανικής ενεργοποίησης βιομηχανικών ορυκτών απασχολεί ιδιαίτερος την ερευνητική κοινότητα, καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων, ενώ δεν υπάρχουν ακόμα δεδομένα από δοκιμές σε βιομηχανική κλίμακα. Η βελτιστοποίηση της μεθόδου για την παραγωγή μετακαολίνη αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας, αλλά υπήρξε και κίνητρο για την εκπόνησή της.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια της διπλωματικής μου, κα Μαρία Ταξιάρχου, για την ανάθεσή μου σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Θα ήθελα, επίσης, να την ευχαριστήσω για την καθοδήγησή της και την πολύτιμη βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια Διδάκτορα Δήμητρα Κοσμίδη για τη συνεχή στήριξη και την καταλυτική βοήθεια που μου παρείχε. Ακόμα, θέλω να την ευχαριστήσω για την αφοσίωσή της στην επίβλεψη της εργασίας σε εργαστηριακό και θεωρητικό επίπεδο.

Θερμές ευχαριστίες, επίσης, θέλω να εκφράσω στον κο Πασχάλη Ουσταδάκη για τη βοήθειά του στον χειρισμό και την ανάλυση των αποτελεσμάτων του περιθλασίμετρου XRD και την κα Χρύσα Παναγιωτοπούλου, η οποία επιβλέπει το ερευνητικό έργο.

Τέλος, ένα ευχαριστώ οφείλω στους φίλους μου για την ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας, καθώς και σε όσους με βοήθησαν στην ολοκλήρωσή της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής μετακαολίνη με μηχανική ενεργοποίηση.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση σε σχέση με τη δομή και τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του καολίνη και του μετακαολίνη και με το μηχανισμό σχηματισμού του δεύτερου, με σκοπό τον κατάλληλο σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας και την καλύτερη κατανόηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Στη συνέχεια, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Το αρχικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι καολίνης υψηλής καθαρότητας (Supreme Kaolin). Η διαδικασία της μηχανικής του ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκε με λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας, σε διαφορετικές ταχύτητες και χρόνους. Όλα τα παραγόμενα δείγματα χαρακτηρίστηκαν πλήρως με τις ακόλουθες μεθόδους:

- α) Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης,
- β) Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) για την παρατήρηση των δεσμών μεταξύ των ατόμων του υλικού και
- γ) Δοκιμή Chapelle για τον υπολογισμό της ποζολανικότητας του εκάστοτε υλικού.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, καθώς και συγκρίσεις μεταξύ τους, ώστε να πραγματοποιηθεί η αξιολόγησή τους. Συμπερασματικά, τόσο ο χρόνος, όσο και η ταχύτητα άλεσης, αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την ποζολανική ικανότητα του παραγόμενου μετακαολίνη.

ABSTRACT

This thesis presents a study regarding the development and optimization of a process for metakaolin production through mechanical activation.

At first, a literature review took place regarding kaolin and metakaolin structure and mineralogical characteristics and metakaolin production, in order to design the experimental process and better understand the obtained results.

Then, followed experimental procedure is described. The raw material that was examined in this study is a high purity kaolin (Supreme Kaolin). For the mechanical activation process, a high energy ball mill was used for the grinding of the kaolin at different durations and speeds. All the produced samples were fully characterized using the following methods:

- a) X-ray diffraction (XRD), in order to determine the mineral composition and the degree of amorphization,
- b) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) to observe the changes in the atomic bonds of each material and
- c) Chapelle test for the definition of pozzolanic activity of the activated samples.

Finally, the results of the experimental process are presented and compared with each other in order to be evaluated. In conclusion, both the milling duration and speed seem to have a crucial role in the reactivity of the produced metakaolin.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ	11
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
2.1 Καολίνης	13
2.1.1 Γενικές πληροφορίες	13
2.1.2 Σχηματισμός και Ορυκτολογική δομή	14
2.1.3 Ιδιότητες και εφαρμογές του καολίνη.....	16
2.1.4 Κοιτάσματα καολινών στην Ελλάδα και στο εξωτερικό	19
2.2 Μετακαολίνης	24
2.2.1 Μηχανισμός σχηματισμού.....	24
2.2.2 Μέθοδοι παραγωγής μετακαολίνη	24
2.2.3 Παραγωγή μετακαολίνη με θερμική ενεργοποίηση	25
2.2.4 Παραγωγή μετακαολίνη με μηχανική ενεργοποίηση	27
2.2.5 Ιδιότητες και Εφαρμογές του μετακαολίνη.....	28
2.2.6 Ζήτηση και αγορά.....	30
2.3 Ποζολάνες	31
2.3.1. Ποζολανικά Υλικά	32
2.3.2 Πλεονεκτήματα της χρήσης των ποζολανών.....	33
2.3.3 Ο μετακαολίνης ως φυσική ποζολάνη	34
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
3.1 Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης	36
3.1.1 Χημική ανάλυση	36
3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση	37
3.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	38
3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	38
3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)	40
3.2.3 Δοκιμή Chapelle.....	43
3.3 Πειραματική διαδικασία παραγωγής – Συνθήκες ενεργοποίησης	47
3.4 Αποτελέσματα δοκιμών – Ανάλυση αποτελεσμάτων	51
3.4.1 Διαγράμματα XRD μηχανικά ενεργοποιημένων δειγμάτων	52

3.4.2 Διαγράμματα FT-IR μηχανικά ενεργοποιημένων δειγμάτων.....	59
3.4.3 Αποτελέσματα δοκιμής Charpelle	65
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	69
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Καολίνης.....	13
Εικόνα 2: Μοναδιαία κυψελίδα του καολινίτη.....	15
Εικόνα 3: Πιάτο από κινέζικη πορσελάνη (30)	17
Εικόνα 4: Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής καολίνη (7).....	20
Εικόνα 5: Παλιό ορυχείο καολίνη στη Μήλο (17)	22
Εικόνα 6: Τοποθεσίες εξόρυξης στη Μήλο (11)	23
Εικόνα 7: Εικόνα από ανάλυση SEM καλά κρυσταλλωμένου καολινίτη (31).....	25
Εικόνα 8: Εικόνα από ανάλυση SEM μετακαολίνη έπειτα από θερμική επεξεργασία (31).....	26
Εικόνα 9: Σφαιρόμυλος (24).....	28
Εικόνα 10: Οι μεγαλύτερες αγορές μετακαολίνη (14).....	31
Εικόνα 11: Ιπτάμενη τέφρα.....	33
Εικόνα 12: Υδροξείδιο του ασβεστίου (32).....	34
Εικόνα 13: Καολίνης Supreme προ επεξεργασίας.....	37
Εικόνα 14: Διάγραμμα XRD από τον αρχικό καολίνη υψηλής καθαρότητας (Supreme).....	38
Εικόνα 15: Περιθλασίμετρο ακτίνων X (20)	40
Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου Fourier με συμβολόμετρο (21).....	42
Εικόνα 17: Φασματοφωτόμετρο PerkinElmer precisely, Sectrum 100, FT-IR Spectrometer	43
Εικόνα 18: Διάταξη δοκιμής Charpelle με σφαιρική φιάλη και θερμαινόμενη φωλιά (1).....	44
Εικόνα 19: Διηθημένο διάλυμα πριν από την τιτλοδότηση και δείκτης φαινολοφθαλεΐνης.....	44
Εικόνα 20: Διήθηση υπό κενό.....	45
Εικόνα 21: Τιτλοδότηση- Αποχρωματισμός διαλύματος- Κρίσιμο σημείο.....	46
Εικόνα 22: Διάταξη δοκιμής Charpelle με αντιδραστήρα σε λειτουργία.....	47
Εικόνα 23: Μύλος άλεσης υψηλής ενέργειας.....	48
Εικόνα 24: Γουδί με 8 αχάτινες σφαίρες	49

Εικόνα 25: Γουδί με 74 αλεστικά σφαιρίδια διαφορετικής διαμέτρου.....	50
Εικόνα 26: Καολίνης Supreme μετά από λειοτρίβηση.....	50
Εικόνα 27: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 1 ώρας σε 200 rpm.	52
Εικόνα 28: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 2 ωρών σε 200 rpm..	53
Εικόνα 29: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 3 ωρών σε 200 rpm	53
Εικόνα 30: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 4 ωρών σε 200 rpm	54
Εικόνα 31: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 5 ωρών σε 200 rpm	54
Εικόνα 32: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 6 ωρών σε 200 rpm	55
Εικόνα 33: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 7 ωρών σε 200 rpm	55
Εικόνα 34: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 30 λεπτών σε 520 rpm	56
Εικόνα 35: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 1 ώρας σε 520 rpm	57
Εικόνα 36: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 2 ωρών σε 520 rpm	57
Εικόνα 37: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 30 λεπτών σε 650 rpm	58
Εικόνα 38: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 1 ώρας σε 650 rpm	59
Εικόνα 39: Δειγματοφορέας FT-IR	60
Εικόνα 40: Διάγραμμα FT-IR εμπορικού προϊόντος metastar.....	61
Εικόνα 41: Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR από αλέσεις στα 200 rpm από 1 έως 7 ώρες	61
Εικόνα 42: Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR από αλέσεις στα 520 rpm για 30 λεπτά , 1 και 2 ώρες	62
Εικόνα 43: Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR από αλέσεις στα 650 rpm για 30 λεπτά και 1 ώρα.....	63

Εικόνα 44: Διάγραμμα που απεικονίζει την κατανάλωση υδρασβέστου από λειοτριβημένο καολίνη σε 200 gpm, σε συνάρτηση με την ώρα	65
Εικόνα 45: Διάγραμμα που απεικονίζει την κατανάλωση υδρασβέστου από λειοτριβημένο καολίνη σε 520 gpm, σε συνάρτηση με την ώρα	66
Εικόνα 46: Διάγραμμα που απεικονίζει την κατανάλωση υδρασβέστου από λειοτριβημένο καολίνη σε 650gpm, σε συνάρτηση με την ώρα	67

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύσταση και ιδιότητες καολινών για διάφορες χρήσεις (1).....	19
Πίνακας 2: Σύγκριση ποζολανικότητας τεσσάρων (4) υλικών, γνωστών για την ποζολανική τους ιδιότητα (1).....	29
Πίνακας 3: Χημική σύσταση καολίνη	36
Πίνακας 4: Μετρήσεις άλεσης.....	51
Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών δεσμών του καολίνη Supreme και των παραγόμενων δειγμάτων (33, 34).....	64
Πίνακας 6: Αποτελέσματα – μετρήσεις δοκιμής Chapelle.....	68

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση μιας νέας μεθόδου παραγωγής μετακαολίνη με μηχανική ενεργοποίηση. Η μελέτη επικεντρώνεται στο ποσοστό μετατροπής του κρυσταλλικού καολίνη σε άμορφο υλικό, αλλά και στον υπολογισμό της ποζολανικής δραστικότητάς του, συγκριτικά με μετακαολίνη ο οποίος έχει παραχθεί με έμψηση.

Ο καολίνης και ο μετακαολίνης υπάρχουν στην αγορά εδώ και αρκετά χρόνια, με τη ζήτησή τους να αυξάνεται συνεχώς και οι προβλέψεις να δείχνουν πως η τάση θα παραμείνει αυξητική για τα επόμενα έτη. Η παραγωγή και χρήση του μετακαολίνης, όμως, είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, με αποτέλεσμα πολλές βιομηχανίες να προσπαθούν να τον υποκαταστήσουν. Γι' αυτό το λόγο, η ανάπτυξη μιας νέας, πιο οικονομικής μεθόδου παραγωγής μετακαολίνης είναι απαραίτητη. Έτσι, ξεκίνησε η μελέτη της παραγωγής του μέσω μηχανικής ενεργοποίησης του καολίνης, ωστόσο η μέθοδος δεν έχει δοκιμαστεί ακόμη σε βιομηχανική κλίμακα.

Σε αυτήν την εργασία, γίνεται προσπάθεια εύρεσης του βέλτιστου συνδυασμού μεταξύ διάρκειας και ταχύτητας άλεσης, ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Πιο συγκεκριμένα, καολίνης υψηλής καθαρότητας (supreme kaolin), με ποσοστό σε καολινίτη πάνω από 95%, υπόκειται σε αλέσεις διαφορετικών χρόνων και διαφορετικών ταχυτήτων. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τα 200 rpm για 1 έως 7 ώρες, τα 520 rpm για 30 λεπτά, 1 και 2 ώρες και τέλος, τα 650 rpm για 30 λεπτά και 1 ώρα.

Τα παραγόμενα δείγματα μετακαολίνης εξετάζονται με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και Δοκιμή Chapelle. Ο χαρακτηρισμός μέσω του XRD υποδεικνύει τις υπάρχουσες ορυκτολογικές φάσεις και πώς αυτές μεταβάλλονται κατά τη διαδικασία της ενεργοποίησης. Αντίστοιχα, με το FT-IR ελέγχεται η ύπαρξη, η ένταση αλλά και το είδος των δεσμών στο πλέγμα του εκάστοτε υλικού. Τέλος, με τη δοκιμή Chapelle προσδιορίζεται η ποζολανικότητα, δηλαδή η ικανότητα του ενεργοποιημένου καολίνης να αντιδρά με υδροξείδιο του ασβεστίου στα τσιμεντοειδή.

Τα αποτελέσματα όλων των δειγμάτων της πειραματικής διαδικασίας, συγκρίνονται, αρχικά, μεταξύ τους, αλλά και με τον εμπορικό μετακαολίνη, ο οποίος έχει προκύψει από θερμική ενεργοποίηση, και έχει αναλυθεί με τις ίδιες μεθόδους. Το βασικότερο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η βελτιστοποίηση της μηχανικής ενεργοποίησης προϋποθέτει τον κατάλληλο συνδυασμό χρόνου και ταχύτητας λειοτρίβησης.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Καολίνης

2.1.1 Γενικές πληροφορίες

Ο καολίνης είναι ένα πέτρωμα που έχει ως δομικό του συστατικό τον καολινίτη και πήρε το όνομά του από το χωριό Kao-Ling μιας κινέζικης επαρχίας, το οποίο μεταφράζεται ως “υψηλή κορυφογραμμή”. Εκεί ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τον 3^ο αιώνα π. Χ. (1). Ακόμη και σήμερα, συχνά γίνεται αναφορά στον καολίνη χρησιμοποιώντας τον όρο “China Clay”, δηλαδή κινέζικη άργιλος, λόγω της προέλευσής του (2).



Εικόνα 1: Καολίνης

Ο καολίνης είναι πέτρωμα με ειδικό βάρος που κυμαίνεται μεταξύ 2.2 και 2.6 gr/cm³ και είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκος. Αποτελείται κυρίως από καολινίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζία, μαρμαρυγία και αστρίους. Σε μικρότερες ποσότητες μπορούν να απαντηθούν, επίσης, ιλλίτης και μοντμοριλλονίτης. Το χρώμα του είναι κατά κανόνα λευκό, αλλά παρουσία διαφόρων προσμίξεων αποκτά υποκίτρινες έως και καστανωπές αποχρώσεις. Για παράδειγμα, σε περιπτώσεις που ο καολίνης περιέχει σίδηρο ή μαγγάνιο, τότε από λευκός παίρνει μια πιο κίτρινη/ μπεζ απόχρωση (1). Ο καολίνης έχει λιπαρή υφή και όταν υγρανθεί, αποκτά πλαστικότητα.

Όταν ο καολινίτης είναι καλά κρυσταλλωμένος παρουσιάζει μαργαριτώδη λάμψη, η οποία, όμως, χάνεται όταν βρίσκεται σε συσσωματώματα. Έχει μικρή σκληρότητα,

περίπου 2-2,5 στην κλίμακα Mohs και είναι φυλλοπυριτικό ορυκτό, το οποίο ανήκει στο τρικλινές σύστημα κρυστάλλωσης (3).

2.1.2 Σχηματισμός και Ορυκτολογική δομή

Ο κύριος μηχανισμός γένεσης των εδαφικών σχηματισμών είναι μέσω των διεργασιών διάβρωσης και αποσάθρωσης. Κατά τη διάρκεια αυτών των διεργασιών, διαταράσσεται η συνοχή των πετρωμάτων και αλλάζουν οι μηχανικές τους ιδιότητες. Τα αίτια που τις προκαλούν μπορεί να είναι μηχανικά, χημικά ή βιολογικά.

Βασικός παράγοντας που προκαλεί τη χημική αποσάθρωση είναι το νερό. Η θερμοκρασία, επίσης, παίζει σημαντικό ρόλο στην κινητική των αντιδράσεων, όπως και οι κλιματικές συνθήκες. Παραδείγματος χάριν, ο καολίνης συνήθως συναντάται σε εύκρατα κλίματα με πολλές βροχές (όπως στην Αγγλία), διότι ο σχηματισμός του ευνοείται σε όξινο περιβάλλον.

Λόγω της χημικής αποσάθρωσης πραγματοποιείται μια ακόμη διεργασία, η υδρόλυση, η οποία χαρακτηρίζεται από την επίδραση του νερού στα ορυκτά, σχηματίζοντας υδροξυλιόντα. Με την αλλαγή της χημικής σύστασης, αλλάζουν και οι ιδιότητες του εκάστοτε πετρώματος.

Για παράδειγμα, πυριτικά ορυκτά, όπως τα ορθόκλαστα και οι μαρμαρυγίες, υπόκεινται σε μια υδρολυτική διεργασία, την εξαλλοίωση ή καολινιτίωση, και μετατρέπονται σε καολινίτη. Στην παρακάτω αντίδραση φαίνεται η μετατροπή του ορθόκλαστου σε καολινίτη:



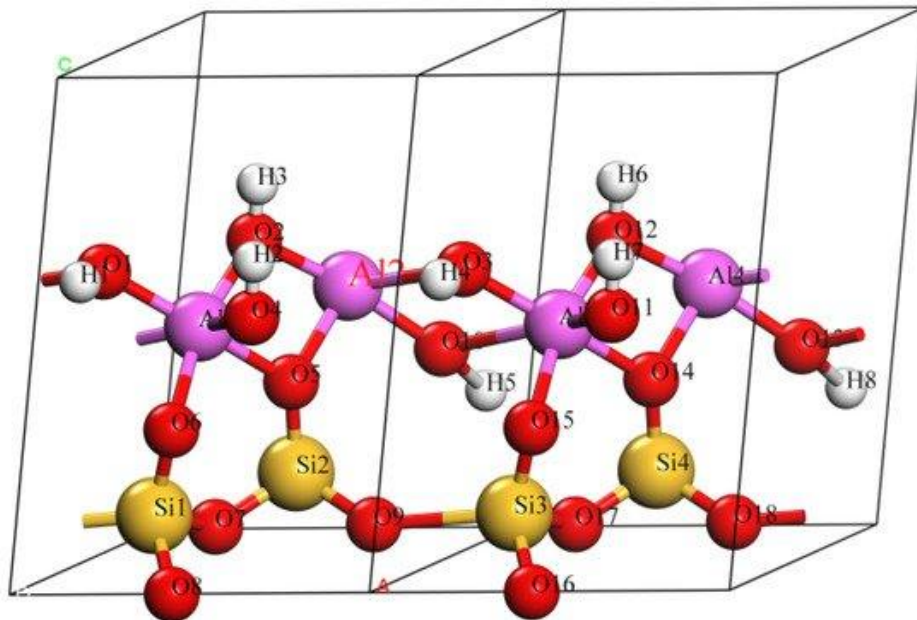
Σπανιότερα, ο καολινίτης μπορεί να σχηματιστεί, υπό τις κατάλληλες κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες, και από χημική αποσάθρωση (λατεριτίωση) βασικών πετρωμάτων (1,5).

Ως προς τη γένεση, οι καολίνες μπορούν να διαιρεθούν σε 4 ομάδες:

1. Πρωτογενείς ή υπολειμματικοί καολίνες που έχουν σχηματιστεί μέσω εξωγενούς αποσάθρωσης. Ο υπολειμματικός καολίνης αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος και καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις.
2. Δευτερογενείς καολίνες, όπως οι ιζηματογενείς, τα κοιτάσματα των οποίων δημιουργήθηκαν από τη μεταφορά και απόθεση προϋπαρχόντων καολινιτών και βρίσκονται συχνά πάνω στη ζώνη της αποσάθρωσης.
3. Υδροθερμικοί καολίνες, οι οποίοι δημιουργήθηκαν μέσω υδροθερμικής εξαλλοίωσης και τα κοιτάσματά τους καταλαμβάνουν πολύ περιορισμένες εκτάσεις.
4. Πνευματολυτικοί καολίνες που σχηματίστηκαν μέσα σε γρανίτη ως αποτέλεσμα πνευματολυτικής επίδρασης μέσω ρωγμών. Καολίνες τέτοιου είδους περιέχουν χαλαζία και διατηρούν τον ιστό του γρανίτη. Κοιτάσματα πνευματολογικών καολινών εμφανίζονται στην Κορνουάλλη (23).

Ο καολίνης είναι αργιλικό ορυκτό, μέρος της ομάδας των βιομηχανικών ορυκτών. Τα αργιλικά ορυκτά υποδιαιρούνται στις παρακάτω ομάδες:

- στην ομάδα του καολινίτη με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη,
- στην ομάδα του ιλλίτη με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον ιλλίτη
- και τέλος, την ομάδα του μοντμοριλλονίτη.



Εικόνα 2: Μοναδιαία κυψελίδα του καολινίτη

Πρόκειται για ένα μεταλλικό πυριτικό στρώμα, με ένα τετραεδρικό φύλλο πυριτικών ριζών (SiO_4) που συνδέονται μέσω ατόμων οξυγόνου σε οκταεδρικό φύλλο αργιλικής ρίζας (AlO_6).

Πιο συγκεκριμένα, ο καολινίτης είναι υδρο-αργιλοπυριτικό ορυκτό που ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών, στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο πυριτίου (SiO_4)⁴.

Τα τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν εξαμελείς δακτυλίους. Η διάταξή τους στο χώρο, δηλαδή, είναι εξαγωνική. Με τη διάταξη αυτή δημιουργούνται οκταεδρικά κενά, το κέντρο των οποίων καταλαμβάνεται, συνήθως, από Al^{3+} ή Mg^{2+} ή Fe^{2+} , ενώ οι κορυφές καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια. Ο καολινίτης έχει δομή 1:1, δηλαδή το κάθε φύλλο τετραέδρων πυριτίου εναλλάσσεται με ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Τα οκταεδρικά Al^{3+} ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν φύλλα οκταέδρων Al^{3+} ή φύλλα Mg^{2+} ή Fe^{2+} αντιστοίχως (1,6).

2.1.3 Ιδιότητες και εφαρμογές του καολίνη

Ο καολίνης, λόγω των ιδιοτήτων του, όπως το λευκό του χρώμα και η λεπτόκοκκη υφή του, αλλά και λόγω του μικρού κόστους παραγωγής του, θεωρείται ιδιαίτερα ελκυστικός στη βιομηχανία. Μάλιστα, είναι γνωστός στην αγορά και ως «λευκός χρυσός».

Η κοκκομετρία του υλικού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητά του και κατά συνέπεια, στην τιμή του τελικού προϊόντος, ιδίως στις βιομηχανίες κεραμικών και τσιμέντου. Η κοκκομετρική διασπορά του καολίνη σχετίζεται άμεσα και με το ιξώδες των αιωρημάτων του. Σύμφωνα με εργαστηριακές μελέτες, όσο αυξάνεται η κοκκομετρική διασπορά του υλικού, τόσο αυξάνεται και το ιξώδες του (1).

Ο καολίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε φυσική μορφή, είτε επεξεργασμένος και έτσι βρίσκει αναρίθμητες εφαρμογές. Είναι κυρίως γνωστός για την εφαρμογή του στην κατασκευή πορσελάνης και κεραμικών ειδών. Το μυστικό των περίφημων αντικειμένων από πορσελάνη στην Κίνα φαίνεται πως οφείλεται στον εξαιρετικής ποιότητας καολίνη που περιέχουν. Η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και του τιτανίου

στην πρώτη ύλη μπορούν να προκαλέσουν επιβλαβείς έγχρωμες τοπικές κηλίδες που καταστρέφουν την ποιότητα των ειδών πορσελάνης.



Εικόνα 3: Πιάτο από κινέζικη πορσελάνη (30)

Οι καολίνες που είναι κατάλληλοι για τη συγκεκριμένη βιομηχανία είναι πλαστικοί καολίνες, που απαντώνται κυρίως σε περιοχές της Κίνας. Η κατηγοριοποίηση αυτή γίνεται βάσει των τεχνολογικών ιδιοτήτων των καολινών και χωρίζονται σε πλαστικούς και ισχνούς. Οι δεύτεροι χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία κεραμικών και παρασκευής πυρίμαχων ειδών.

Ακόμη, ο καολίνης που χρησιμοποιείται για κεραμικά, ιδίως λεπτά κεραμικά, πέρα από ελαχίστη περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου, πρέπει να είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκος, με κλάσμα $d < 63 \mu\text{m}$ σε ποσοστό τουλάχιστον 98%, σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα. Επίσης, επειδή ορισμένα κεραμικά ψήνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πρέπει να αποφεύγεται καολίνης που εμπεριέχει εύτηκτα συστατικά, όπως οξείδια του καλίου και του νατρίου.

Μια διαφορετική βιομηχανία, στην οποία είναι διαδεδομένη πλέον η χρήση του καολίνης (και του μετακαολίνης) είναι η τσιμεντοβιομηχανία. Ο καολίνης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παράγωγή του τσιμέντου, κυρίως του λευκού,

όταν έχει μικρή περιεκτικότητα σε τριοξείδιο του σιδήρου. Ο λεπτόκοκκος καολίνης χρησιμοποιείται ως υλικό επικάλυψης (coating), ενώ για πληρωτικό (filler) απαιτείται καολίνης με πιο χονδρούς κόκκους (1).

Γνωστός είναι ο καολίνης και στη βιομηχανία χαρτικών, η οποία επωφελείται από το χρώμα και την υφή των καολινών με μικρή ποσότητα σιδήρου. Οι βεδουίνοι μοναχοί χρησιμοποιούσαν τον καολίνη για την παρασκευή ειδικού «μεταξωτού» χαρτιού, στο οποίο έγραφαν τους διάφορους ιερούς κανόνες (4).

Επιπροσθέτως, κατάλληλα επεξεργασμένος καολίνης (πλυμένος, λειοτριβημένος, ταξινομημένος, έπειτα από επίπλευση, φυγοκέντρηση, κροκίδωση, ηλεκτρομαγνητικό διαχωρισμό ή/και λεύκανση) βρίσκει εφαρμογή στα πλαστικά και τα ελαστικά, (1) σε χρωστικές και στο μελάνι, σε καταλύτες, στα καλλυντικά, σε είδη υγιεινής, στις κεραμικές ίνες, ενώ είναι πολύτιμος σύμμαχος των αγροτών και των κτηνοτρόφων, αφού συναντάται σε πολλές ζωοτροφές και φυτοφάρμακα. Ακόμη και στην ιατρική χρησιμοποιείται ως αντιδιαρροϊκό, ανθιδρωτικό και στην αντιμετώπιση της χολέρας. Τέλος, έπειτα από έρευνες, αποδείχτηκε πως ο καολίνης μπορεί να απορροφήσει ποσότητες καδμίου, συμβάλλοντας, έτσι, στη μείωση της συγκέντρωσης του στοιχείου στην ατμόσφαιρα, καθώς είναι ιδιαίτερα τοξικό (4).

Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται οι διαφορετικές εφαρμογές και τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά του κατάλληλου τύπου καολίνης για κάθε εφαρμογή.

Πίνακας 1: Σύσταση και ιδιότητες καολινών για διάφορες χρήσεις (1)

	πληρωτικό (filler)	υλικό επικάλυψης (coating)	κεραμικά (ceramics)
ορυκτολ. σύσταση	%	%	%
Καολινίτης	90-95	93-99	-
Μαρμαρυγίας	5-10	7-10	-
άλλες προσμίξεις	ίχνη	ίχνη	-
χημική σύσταση			
SiO ₂	46-48	45-47	48-49
Al ₂ O ₃	37-38	37-38	36.1-37
Fe ₂ O ₃	0.5-1.0	0.5-1.0	0.6-1.0
TiO ₂	0.004-1.5	0.5-1.3	0.02-0.10
Α.Π.	2.3-13.7	13.9-14.3	11.2-12.5
κοκκομ. σύσταση			
υλικό < 2 μm	60-80	89-92	40-70
υλικό <10 μm	85-97	100	80-96
υλικό <53 μm	3-15	-	100
φυσικές ιδιότητες			
φωτεινότητα	82-85	90-92	75-90
Ιξώδες	-	74	
πλαστικότητα 110°C (Kgr/cm ²)	-		10-31

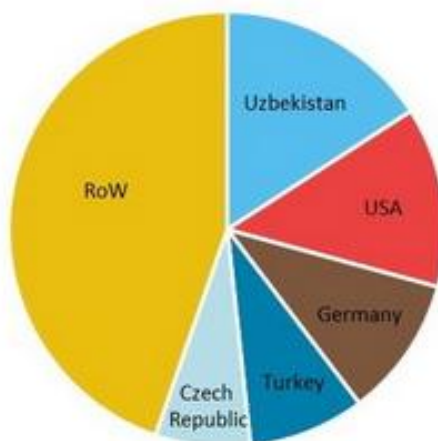
2.1.4 Κοιτάσματα καολινών στην Ελλάδα και στο εξωτερικό

Κοιτάσματα καολίνη στο εξωτερικό

Κοιτάσματα καολίνη βρίσκονται σχεδόν σε όλον τον κόσμο, χωρίς, βέβαια, να είναι όλα εκμεταλλεύσιμα. Ηγετική θέση στην παραγωγή καολίνη κατέχουν οι ΗΠΑ και το Ουζμπεκιστάν, με παραγωγή που το 2019 έφτασε περίπου τους 5 εκατομμύρια τόνους η κάθε μία (16). Στην Ευρώπη, οι χώρες που παράγουν τη μεγαλύτερη ποσότητα καολίνη είναι η Γερμανία, η Τσεχία, καθώς και η Αγγλία, με την Ελλάδα να τις

ακολουθεί (7). Η ετήσια Ευρωπαϊκή παραγωγή σε καολίνη είναι περίπου 7 εκατομμύρια τόνοι. Άλλες χώρες που συμβάλλουν σημαντικά στην παραγωγή είναι η Αυστραλία, η Βραζιλία, η Τουρκία, ενώ πρόσφατα ανακαλύφθηκαν κοιτάσματα και στην Ανγκόλα, στη Νότια Αφρική.

Πριν από μερικά χρόνια, η ζήτηση για καολίνη είχε πτωτική τάση με αποκορύφωμα το 2016, που η αμερικάνικη -κυρίως- παραγωγή είχε μειωθεί κατά 30%. Από το 2017 και μετά, όμως, η ζήτηση άρχισε να αυξάνεται ξανά, αγγίζοντας περίπου τους 37 εκατομμύρια τόνους (συνολική παγκόσμια ετήσια παραγωγή 2017) και προβλέπεται η τάση να παραμείνει αυξητική (16). Αυτό οφείλεται, κυρίως, στην αύξηση της δυναμικότητας της αγοράς της νοτιοανατολικής Ασίας (Κίνα, Ινδία, Μαλαισία). Οι περιοχές που κατέχουν τη δεύτερη και τρίτη θέση στη ζήτηση καολίνη είναι η Δυτική Ευρώπη και η Βόρεια Αμερική, αντίστοιχα. Ακόμη, τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί και η ζήτηση του καολίνη για προϊόντα, όπως πλαστικά και φαρμακευτικά, για τα οποία παλαιότερα δεν ήταν γνωστή η χρήση του (7,1).



Εικόνα 4: Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής καολίνη (7)

Τα χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων καολίνη διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή και έτσι, οι ενδιαφερόμενες εταιρείες αγοράζουν καολίνη από συγκεκριμένες χώρες, ανάλογα με τις ανάγκες και τις απαιτήσεις των παραγόμενων προϊόντων.

Για παράδειγμα, τα κοιτάσματα που υπάρχουν στη Georgia της Αμερικής, έχουν ποικιλομορφία και έτσι, είναι κατάλληλα για μεγάλη γκάμα χρήσεων, ενώ στα

κοιτάσματα στο Carim της ανατολικής Βραζιλίας συναντώνται μαλακοί καολίνες που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε χρωστικές ουσίες. Στην Αυστραλία υπάρχουν κοιτάσματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλαζία, που τα καθιστά ακατάλληλα για σχεδόν όλες τις γνωστές εφαρμογές καολίνη, εκτός από τα τούβλα, αλλά υπάρχουν και κοιτάσματα με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χαλαζία. Τα περισσότερα από τα κοιτάσματα καολίνη βρίσκονται στη Victoria, στη Νότια Αυστραλία, και χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες χαρτιού, χρωμάτων, πλαστικών και κεραμικών που ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες (8).

Κοιτάσματα καολίνη στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα υπάρχουν περί τα 22 ορυχεία που παράγουν καολίνη, ενώ καολίνης υπάρχει σε πολλές ακόμη περιοχές, χωρίς, όμως, να είναι εκμεταλλεύσιμος. Η πιο γνωστή περιοχή παραγωγής καολίνη στην Ελλάδα είναι το νησί της Μήλου, το οποίο ήταν γνωστό από την αρχαιότητα για την εξόρυξη καολίνης. Το «μήλινον», όπως ονομάζονταν ο καολίνης, ήταν περιζήτητο από τους ζωγράφους της Ρωμαϊκής εποχής.

Άλλες αποθέσεις καολίνη συναντώνται στη Λέσβο, στην Κίμωλο, στην Κω, στη Θήρα, στη Ροδόπη, στο Κιλκίς και στη Δράμα. Ο καολίνης εξορύσσεται σταδιακά μόνο από τα κοιτάσματα της Μήλου και της Δράμας. Η ποιότητά του, όμως στις δύο αυτές περιοχές, είναι χαμηλή. Ο μεν καολίνης της Μήλου (με 15-30% Al_2O_3 και 0,03-0,6% Fe_2O_3) περιέχει οπαλιοειδή πυριτία (SiO_2) και αλουνίτη (θειούχο ορυκτό), ο δε καολίνης της Δράμας (με 13-23% Al_2O_3 και 1-2,5% Fe_2O_3) περιέχει χαλαζία, αστρίους και μαρμαρυγίες. Οι περιεκτικότητες αυτές σε προσμίξεις, καθιστούν και τους δύο τύπους καολίνης ακατάλληλους για χρήση σε υψηλής ποιότητας επικαλυπτικά και πληρωτικά υλικά (1, 6, 9, 23).

Μήλος

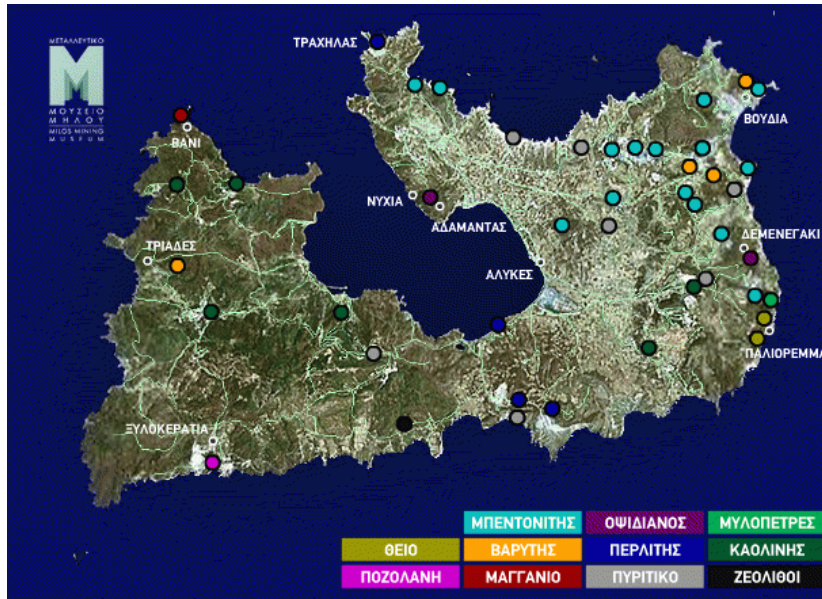
Στη Μήλο υπάρχουν τα περισσότερα αποθέματα καολίνης, από τα οποία, όμως, λίγα είναι εκμεταλλεύσιμα, λόγω της χαμηλής τους ποιότητας ή της μικρής τους ποσότητας. Η ποιότητα εξαρτάται, κυρίως, από το πέτρωμα από το οποίο προέκυψαν τα κοιτάσματα. Επίσης, σημασία έχει και η έκταση της εξαλλοίωσης.



Εικόνα 5: Παλιό ορυχείο καολίνη στη Μήλο (17)

Ο καολίνης της Μήλου δημιουργήθηκε από υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων κάτω από όξινες συνθήκες και τα περιβάλλοντα πετρώματα είναι δακίτης και ανδεσίτης (9). Καλής ποιότητας καολίνης απαντάται μέσα σε ανδεσίτες στα κοιτάσματα «Καλάμου» και «Παλαιοχώρας». Τα αποθέματα υπολογίζονται σε μερικές χιλιάδες τόνους. Κοιτάσματα καολίνη συναντώνται και στο «Εμποριό», στον «Κόνταρο», στο «Ραλάκι» και στα «Τρία Πηγάδια». Αυτά τα αποθέματα ανέρχονται, επίσης, σε εκατοντάδες χιλιάδες τόνους (1, 23).

Στη Μήλο λειτουργούν οι εταιρίες IMERYS (πρώην S&B Βιομηχανικά Ορυκτά) και η INTERMPIETON ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, η οποία είναι θυγατρική της TITAN. Το μεγαλύτερο ποσοστό (80%) της παραγωγής της Μήλου καταναλώνεται, σε ακατέργαστη μορφή, στην τσιμεντοβιομηχανία της χώρας. Μόνο ένα ποσοστό, της τάξεως του 10%, εξάγεται για την παραγωγή λευκού τσιμέντου.



Εικόνα 6: Τοποθεσίες εξόρυξης στη Μήλο (11)

Τα τελευταία χρόνια, πολλά από τα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα καολίνη έχουν μειωθεί σε μεγάλο βαθμό. Συνέπεια αυτού ήταν, η συνολική παραγωγή της ΙΝΤΕΡΜΠΕΤΟΝ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε. να φτάσει περίπου τους 25.000 τόνους ετησίως, όταν στις αρχές της χιλιετίας εξόρυσσε 44.000 τόνους. Το μεγαλύτερο μέρος χρησιμοποιείται για την παραγωγή λευκού τσιμέντου (18) και το υπόλοιπο ως πληρωτικό στις βιομηχανίες ελαστικών, χρωμάτων, φυτοφαρμάκων κ.ά.. Μικρή παραγωγή, της τάξεως των 3.500 τόνων πραγματοποιούσε παλαιότερα και η S&B Βιομηχανικά Ορυκτά (6), ενώ πιο πρόσφατα, η ποσότητα έχει μειωθεί.

Δράμα

Ο καολίνης της Δράμας συναντάται κυρίως στα Λευκόγεια και είναι υπολειμματικού τύπου. Τα κοιτάσματα έχουν σχηματιστεί από αποσάθρωση μοσχοβιτικών γνευσίων και σχιστογνευσίων και γι' αυτό το λόγο, η δομή του καολίνης σε αυτά χαρακτηρίζεται ως γνευσιακή. Τα κοιτάσματα καολίνης στα Λευκόγεια εκτείνονται σε μία περιοχή 20 km² και το βάθος τους κυμαίνεται από 1 ως 50 μέτρα, ανάλογα με την τοπογραφία (10, 23). Άλλα σημεία, στα οποία υπάρχουν κοιτάσματα καολίνης είναι το ορυχείο «Αγίου Πάυλου» και «Μαγκούρκα», το γήπεδο και το φυλάκιο «Εξοχής», το γήπεδο «Χρυσοκεφάλου» και η τομή του δρόμου στα «Σαρπάλια» (9,10).

Ενδεικτικά, τα αποθέματα καολίνη των δύο περιοχών (Μήλου και Δράμας) είναι 50 εκατ. τόνοι και η ακαθάριστη αξία τους 750 εκατ. €.

Μυτιλήνη

Στο βόρειο τμήμα της Μυτιλήνης, στα χωριά «Πέτρα» και «Μεσότοπος», συναντώνται κοιτάσματα καολίνη μέσα σε δακτινικά πετρώματα. Τα κοιτάσματα έχουν ακανόνιστη μορφή και δημιουργήθηκαν από μετεκρηξιγενή υδροθερμική δραστηριότητα. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας που παρουσιάζουν σε καολίνη (>65%) και της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε Fe_2O_3 , τα κοιτάσματα των δύο χωριών θεωρούνται καλής ποιότητας (1).

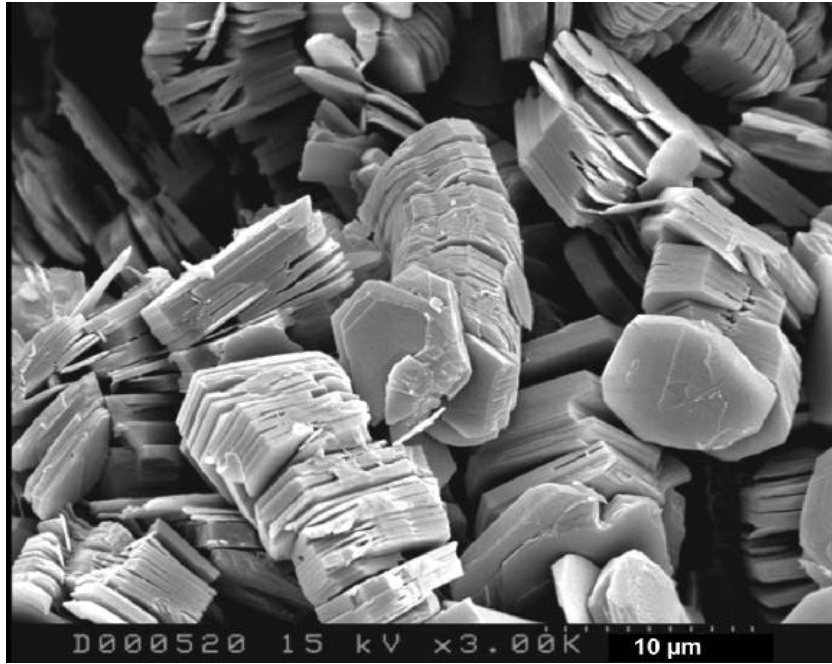
2.2 Μετακαολίνης

2.2.1 Μηχανισμός σχηματισμού

Μετακαολίνης ονομάζεται ο καολίνης που έχει μετατραπεί σε ένα άμορφο, ποζολανικό υλικό. Για να γίνει αυτή η μετατροπή, πρέπει να πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση του καολίνης, δηλαδή να υποστεί θερμική ή μηχανική επεξεργασία. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, οι δεσμοί των ορυκτών που αποτελούν τον καολίνη αρχίζουν να χαλαρώνουν. Όταν, τελικά, οι περισσότεροι δεσμοί σπάσουν, η κρυσταλλικότητα του καολίνης χάνεται και προκύπτει ένα άμορφο υλικό. Σημαντικό σημείο στο μετασχηματισμό αποτελεί η αφυδροξυλίωση του καολίνης.

2.2.2 Μέθοδοι παραγωγής μετακαολίνης

Ο μετασχηματισμός του καολίνης σε μετακαολίνη επιτυγχάνεται μέσω δύο διαφορετικών μεθόδων. Η πρώτη μέθοδος αφορά τη θερμική του ενεργοποίηση και πραγματοποιείται μέσω της έψησης του σε κατάλληλες συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας. Η δεύτερη μέθοδος παραγωγής αφορά τη μηχανική του ενεργοποίηση, κατά την οποία λειοτριβείται σε μύλο άλεσης υψηλής ενέργειας. Για βέλτιστα αποτελέσματα, πολλές φορές επιλέγεται να συνδυαστούν και οι δύο τεχνικές.



Εικόνα 7: Εικόνα από ανάλυση SEM καλά κρυσταλλωμένου καολίνιτη (31)

2.2.3 Παραγωγή μετακαολίνη με θερμική ενεργοποίηση

Ο καολίνης δεν περιέχει νερό μεταξύ των στρωμάτων του, αλλά υδροξύλια (OH^-) ενδομημένα στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Με την έψηση του καολίνης ξεκινά μια διαδικασία αφυδροξυλίωσης, που είναι ενδόθερμη, και η θερμοκρασία της οποίας εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας του αρχικού υλικού. Καολίνης με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας μπορεί να μετασχηματιστεί -θεωρητικά- σε μετακαολίνη από τη θερμοκρασία των $450\text{ }^\circ\text{C}$. Γενικά, το προτεινόμενο θερμοκρασιακό εύρος για καλύτερα αποτελέσματα κυμαίνεται από 550 ως $850\text{ }^\circ\text{C}$. Παράλληλα με την αφυδροξυλίωση, το οκταεδρικό αργίλιο μετατρέπεται σε πενταεδρικό και τελικά, σε τετραεδρικό.

Κατά τη θερμική ενεργοποίηση, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις θερμοκρασιακές συνθήκες, καθώς ενέχεται ο κίνδυνος καταστροφής του υλικού. Πρέπει, δηλαδή, να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης αφυδροξυλίωση, χωρίς υπερθέρμανση. Ο μετακαολίνης, συγκριτικά με άλλα ορυκτά, έχει μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ αφυδροξυλίωσης και ανακρυστάλλωσης και παραμένει αναλλοίωτος μέχρι σχεδόν τους $950\text{ }^\circ\text{C}$.



Εικόνα 8: Εικόνα από ανάλυση SEM μετακαολίνη έπειτα από θερμική επεξεργασία (31)

Μετά τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης του μετακαολίνη δημιουργείται ένα είδος σπινέλιου. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης, σχηματίζεται, αρχικά, ψευδο-μουλλίτης και στη συνέχεια, παρατηρείται σχηματισμός κρυστάλλων μουλλίτη.

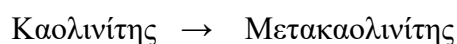
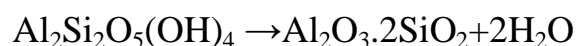
Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

$\leq T 100$ °C: απελευθέρωση του υδροσκοπικού νερού

$100 < T \leq 400$ °C: αφυδροξυλίωση - απομάκρυνση των OH⁻

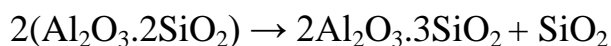
$400 < T \leq 800$ °C: διάσπαση του πλέγματος του καολινίτη και σχηματισμός του μετακαολινίτη

Ο σχηματισμός του μετακαολίνη λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση:

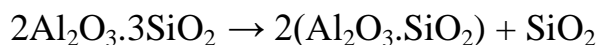


$T > 800$ °C: απομάκρυνση και των υπόλοιπων υδροξυλίων του μετακαολίνη και σχηματισμός άμορφης πυριτίας, σπινελίου και των πρώτων κρυστάλλων μουλλίτη.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος είναι οι παρακάτω:



Μετακαολινίτης → Σπινέλιος



Σπινέλιος → Ψευδο-μουλλίτης



Ψευδο-μουλλίτης → Μουλλίτης

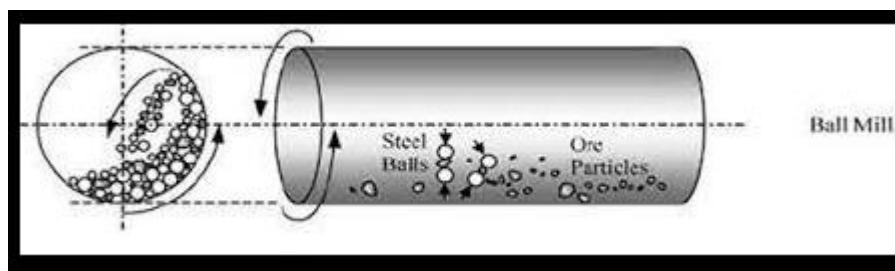
Για να πραγματοποιηθεί η τελευταία αντίδραση, η θερμοκρασία πρέπει να έχει φτάσει περίπου τους 1400 °C (1, 12).

2.2.4 Παραγωγή μετακαολίνη με μηχανική ενεργοποίηση

Η μηχανική ενεργοποίηση του καολίνη αποτελεί αντικείμενο ερευνών τα τελευταία χρόνια, καθώς, μέχρι πρόσφατα, η μόνη διαδικασία παραγωγής μετακαολίνη ήταν μέσω θερμικής ενεργοποίησης. Η μηχανική ενεργοποίηση πραγματοποιείται με άλεση του υλικού σε διαφορετικούς χρόνους και ταχύτητες. Σημαντικό ρόλο, επίσης, διαδραματίζει η επιλογή των αλεστικών και συγκεκριμένα, το πλήθος, το σχήμα, το μέγεθος και το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένα.

Σε αυτή τη μέθοδο, η ενεργοποίηση του καολίνη επιτυγχάνεται μέσω των συνθηκών που αναπτύσσονται στο μύλο. Κατά τη διάρκεια της λειοτρίβησης, το υλικό υπόκειται σε δυνάμεις τριβής, κρούσης και θλίψης, ενώ για πολύ υψηλές ταχύτητες παράγεται και θερμότητα. Οι συνθήκες αυτές επιτρέπουν τη χαλάρωση και την καταστροφή των δεσμών του καολίνη και τελικά, οδηγούν στη δημιουργία ενός άμορφου προϊόντος, του μετακαολίνη (24). Η μοναδική διαφορά που εμφανίζει ο μηχανικά ενεργοποιημένος καολίνης, σε σχέση με τον θερμικά ενεργοποιημένο, είναι η παρουσία νερού συνδεδεμένου στο άμορφο προϊόν, λόγω της μηχανικής αφυδροξυλίωσης. Η χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα της μεθόδου, καθώς και το μικρό

μέγεθος των κόκκων του παραγόμενου υλικού θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική σε μερικές εφαρμογές του μετακαολίνης, όπως στα τσιμέντα (25, 26).



Εικόνα 9: Σφαιρόμυλος (24)

Τα αποτελέσματα της θερμικής ενεργοποίησης, όπως αφυδροξυλίωση, δομική και μορφολογική αλλαγή, επιτυγχάνονται σχεδόν στον ίδιο βαθμό με τη μηχανική ενεργοποίηση. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη δεύτερη μέθοδο είναι αρκετά, ανάμεσά τους η απλότητα της μεθόδου, η εξοικονόμηση ενέργειας, η μείωση του κόστους και συνεπώς, η φιλικότητα προς το περιβάλλον. Παρά τα οφέλη, όμως, η μηχανική ενεργοποίηση δεν έχει εξεταστεί ακόμα σε βιομηχανική κλίμακα και δεν υπάρχουν καταγεγραμμένα στοιχεία, παρά μόνο εργαστηριακές δοκιμές. Οι έρευνες δείχνουν πως η βελτιστοποίηση της μεθόδου και η εφαρμογή της στη βιομηχανία θα έχει μεγάλο όφελος στη βιωσιμότητα των διαφόρων εφαρμογών του μετακαολίνης και θα είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στη διάθεση των εταιριών (25).

2.2.5 Ιδιότητες και Εφαρμογές του μετακαολίνης

Ο σχηματιζόμενος μετακαολίνης έχει διαφορετικές ιδιότητες από τον καολίνη, οι οποίες τον καθιστούν χρήσιμο σε άλλες εφαρμογές και αυξάνουν την αξία του, κυρίως λόγω της ποζολανικότητας του. Σε σχέση με τον καολίνη, όμως, έχει και πιο αυξημένο κόστος, λόγω των διαδικασιών που απαιτούνται για την παραγωγή και τη μεταφορά του. Γι' αυτό το λόγο, τα τελευταία χρόνια, η χρήση του είναι περιορισμένη, με την ιπτάμενη τέφρα να έχει λάβει τη θέση του σε πολλές εφαρμογές, λόγω του χαμηλότερου κόστους της.

Παρ' όλα αυτά, ο μετακαολίνης συνεχίζει να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις βιομηχανίες τσιμέντου και σκυροδέματος και πιο συγκεκριμένα, στην παραγωγή

σκυροδέματος υψηλών αποδόσεων, υψηλών αντοχών, χαμηλού βάρους, ενισχυμένου με ίνες υάλου, προκατασκευασμένου και χυμένου σε εκμαγείο, προϊόντων από σίδηρο-τσιμέντο και τσιμέντο-ινών, στόκων και ασβεστοκονιαμάτων ειδικών απαιτήσεων και γλυπτών. Τέτοιου είδους αυξημένες απαιτήσεις για τσιμέντο και σκυρόδεμα με ενισχυμένα χαρακτηριστικά έχουν, κυρίως, οι οδικές ή θαλάσσιες κατασκευές που εκτίθενται σε διαβρωτικές καταστάσεις και άλατα (12).

Πίνακας 2: Σύγκριση ποζολανικότητας τεσσάρων (4) υλικών, γνωστών για την ποζολανική τους ιδιότητα (1)

ΥΛΙΚΟ	ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ (mgCa(OH) ₂ ανά γραμμάριο υλικού)
Πυριτική παιπάλη	430
Σκωρία	300
Ιπτάμενη τέφρα	875
Μετακαολίνης	1000

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, ο μετακαολίνης είναι δύσκολο να αντικατασταθεί από άλλα υλικά σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων, αφού η δραστηκότητά του είναι αρκετά μεγαλύτερη. Σύμφωνα με έρευνες, μάλιστα, για να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή ποζολανική δραστηκότητα, ο μετακαολίνης δεν πρέπει να προέρχεται από καλά κρυσταλλωμένο καολίνη (15).

Η εφαρμογή του μετακαολίνης στο τσιμέντο Portland οφείλεται στην αυξημένη ποζολανικότητά του. Γενικότερα, η χρήση ποζολανικών υλικών, ως μερική αντικατάσταση του τσιμέντου (συνήθως 5-15%), οδηγεί σε ευνοϊκές μηχανικές ιδιότητες, όπως αυξημένη τελική αντοχή σε θλίψη και κάμψη (έπειτα από διάστημα 28 ημερών), βελτιωμένη εργασιμότητα, καλύτερη πλήρωση (άμεσα αποτελέσματα) και γρηγορότερη ενυδάτωση (13).

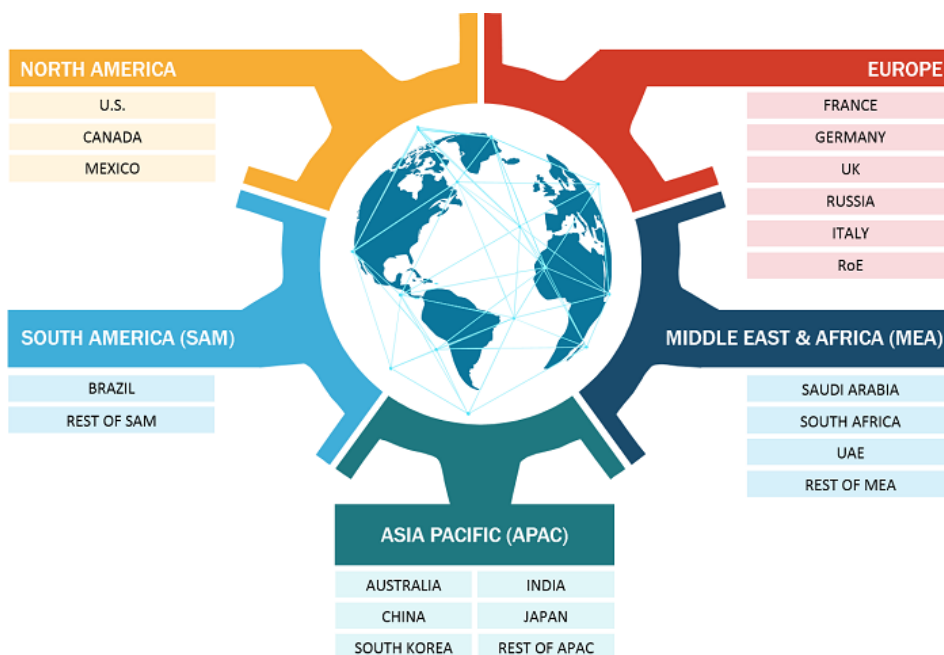
Κατά την αντίδραση του τσιμέντου με το νερό, δημιουργείται υδροξείδιο του ασβεστίου [Ca(OH)₂] και C-S-H, που συνεισφέρουν στην αντοχή και την αδιαπερατότητα του τσιμέντου. Κατά την ποζολανική αντίδραση, το CH

μετατρέπεται σε άλλες μορφές C-S-H και με αυτόν τον τρόπο, μειώνεται σημαντικά το πορώδες του τσιμέντου/ σκυροδέματος. Με την πλήρωση των πόρων, μειώνεται και η διαπερατότητά του, με αποτέλεσμα να αυξάνεται αισθητά η αντοχή του. Πιο αναλυτικά, η δράση του μετακαολίνης και άλλων ποζολανικών υλικών θα συζητηθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Σημαντικό βήμα στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου ή σκυροδέματος με μετακαολίνη, αποτελεί ο σωστός υπολογισμός του ποσοστού αντικατάστασης του τσιμέντου, δεδομένου ότι η υπερβολική ποσότητα μετακαολίνης δε φέρνει πάντα τα επιθυμητά αποτελέσματα.

2.2.6 Ζήτηση και αγορά

Η παγκόσμια αγορά του μετακαολίνης παρουσιάζει σημαντική ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια, λόγω της αύξησης του κατασκευαστικού κλάδου στην νοτιοανατολική Ασία και ειδικότερα στην Κίνα, την Ινδία και την Ιαπωνία, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Σημαντικό, επίσης, ρόλο διαδραματίζει και η αύξηση των κρατικών δαπανών που αφορούν τις εξορυκτικές διαδικασίες του καολίνης στις αναπτυσσόμενες χώρες της Ασίας, συγκριτικά με τα προηγούμενα έτη.

Ωστόσο, η περαιτέρω ανάπτυξη της αγοράς του μετακαολίνης παρεμποδίζεται από τη διακύμανση των τιμών του προϊόντος και τη διαθεσιμότητα εναλλακτικών υλικών (π.χ. τέφρα, πυριτική παιπάλη). Άλλοι παράγοντες που δυσχεραίνουν το εν λόγω εγχείρημα είναι πολιτικοί, τεχνολογικοί, ακόμη και κοινωνικοί, που επηρεάζουν τις συγκεκριμένες περιοχές.



Εικόνα 10: Οι μεγαλύτερες αγορές μετακαολίνη (14)

Παρά τα εμπόδια, οι προβλέψεις είναι πολύ αισιόδοξες για τα ερχόμενα έτη, τουλάχιστον ως το 2030, για την ευρύτερη χρήση του μετακαολίνη. Οι σχετιζόμενες εταιρείες παγκοσμίως εστιάζουν σε στρατηγικές ανάπτυξης, ενώ, επιπλέον, παρατηρήθηκαν εξαγορές, συγχωνεύσεις και συνεργασία εταιρειών του κλάδου. Αυτές οι δραστηριότητες άνοιξαν το δρόμο για την επέκταση των επιχειρήσεων και της πελατειακής τους βάσης. Τα κέρδη στην αγορά μετακαολίνη αναμένεται να είναι μεγαλύτερα στο μέλλον, μιας και η ζήτηση θα συνεχίσει να αυξάνεται.

Εταιρεία - σταθμός στην Ελλάδα που έχει εισχωρήσει στην αγορά του μετακαολίνη είναι η Imerys (14).

2.3 Ποζολάνες

Ως ποζολανικό χαρακτηρίζεται το αργιλοπυριτικό υλικό, το οποίο, ενώ δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες από μόνο του, όταν βρεθεί υπό κατάλληλες συνθήκες, τις αποκτά. Υδραυλική ιδιότητα ονομάζεται η ικανότητα ενός υλικού σε λεπτόκοκκο διαμερισμό, να πήζει και να σκληρύνεται στον αέρα ή εντός νερού. Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά αυτά για να αντιδράσουν πρέπει να είναι αλεσμένα σε πολύ

μικρό μέγεθος κόκκων και αναμεμειγμένα με το τσιμέντο, παρουσία νερού και να βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υπό αυτές τις συνθήκες, αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου και σχηματίζουν ένυδρες ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις (C-S-H), που παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες.

Οι ιδιότητες της ποζολάνης ανακαλύφθηκαν κατά της διάρκεια της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας, στην Ιταλία. Έτσι, το όνομα «ποζολάνη» προήλθε από το χωριό Ποζουόλι (Pozzuoli), το οποίο βρίσκεται στην περιοχή του Βεζούβιου. Από εκεί εξορύχθησαν οι πρώτες μεγάλες ποσότητες ποζολάνης από τους Ρωμαίους (1,27, 28).

2.3.1. Ποζολανικά Υλικά

Για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως ποζολανικό, αρχικά, θα πρέπει να μην εμφανίζει υδραυλικές ιδιότητες, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ακόμη, θα πρέπει να αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκα τεμαχίδια, μικρότερα από $\leq 35 \mu\text{m}$, και να περιέχει οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) σε ποσοστό τουλάχιστον 25%. Το υπόλοιπο υλικό συνίσταται κυρίως από Al_2O_3 , ενώ συχνά συνυπάρχουν Fe_2O_3 και άλλα οξείδια. Το μικρό μέγεθος κόκκων συμβάλλει στο να δημιουργείται μεγάλη ειδική επιφάνεια αντίδρασης του υλικού με την υδράσβεστο.

Τα ποζολανικά υλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις φυσικές ποζολάνες και τις τεχνητές. Φυσικές ποζολάνες θεωρούνται κυρίως υλικά ορυκτής προέλευσης, όπως οι ηφαιστειακές τέφρες και τόφφοι, η ελαφρόπετρα, η θηραϊκή γη και ο μετακαολίνης. Στην κατηγορία των τεχνητών ποζολανών ανήκουν τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως σκωρία υψικαμίνων, πυριτική παιπάλη, ιπτάμενη τέφρα και άλλα ανόργανα βιομηχανικά κατάλοιπα καύσης υλικών. Τεχνητές ποζολάνες παρασκευάζονται, επίσης, από αργίλους και σχιστόλιθους με θερμική επεξεργασία, δηλαδή έψηση σε θερμοκρασίες μεταξύ 770 - 900°C. Για να θεωρηθούν ποζολάνες, τα παραπάνω υλικά πρέπει να έχουν παρεμφερή ορυκτολογική σύσταση με τις φυσικές ποζολάνες, λεπτομερείς κόκκους (μπορεί να έχουν υποστεί άλεση) και να μην περιέχουν υπολειπόμενο άνθρακα (27, 28).



Εικόνα 11: Ιπτάμενη τέφρα

Ορυχεία ποζολανικών υλικών βρίσκονται διάσπαρτα στον Ελλαδικό χώρο, στη Δράμα, στη Μήλο, στην Κίμωλο, στο Γυαλί και στην ευρύτερη περιοχή του νομού Πέλλας (28).

2.3.2 Πλεονεκτήματα της χρήσης των ποζολανών

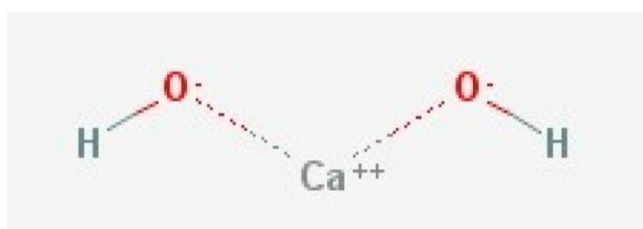
Η σημαντικότερη μέχρι τώρα χρήση των ποζολανικών υλικών είναι ως πρόσμικτα στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Στην πρώτη περίπτωση, το ποζολανικό υλικό αντικαθιστά ποσότητα ασβεστόλιθου κατά την παραγωγή κλίνκερ, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, αντικαθιστά ποσοστό του τσιμέντου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή σκυροδέματος, όπως έχει περιγραφεί αναλυτικότερα σε προηγούμενο κεφάλαιο (1, 28).

Οι αιτίες για την ευρύτατη χρήση τους δεν είναι μόνο οι βελτιωμένες ιδιότητες των παραγόμενων υλικών, αλλά και τα περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα που προκύπτουν. Πιο συγκεκριμένα, οι ποζολάνες, αντικαθιστώντας μέρος του τσιμέντου, μειώνουν το κόστος παραγωγής του σκυροδέματος. Το τσιμέντο που θα μπορούσε να ανταπεξέρθει στις απαιτήσεις που καλύπτουν τα ποζολανικά υλικά, δεν είναι το συνηθισμένο και έτσι, είναι πολύ πιο δαπανηρή η παραγωγή του, σε σχέση με τις ποζολάνες που βρίσκονται σε αφθονία. Σε ορισμένες περιπτώσεις, επίσης, η

ποσότητα τσιμέντου που αντικαθιστούν οι ποζολάνες είναι τετραπλάσια από τη μάζα τους, οπότε και προκύπτουν λιγότερο ογκώδεις κατασκευές, που διατηρούν τις επιθυμητές ιδιότητες. Χρησιμοποιώντας τα άφθονα ποζολανικά υλικά, οι βιομηχανίες συμβάλλουν στη διαχείριση απορριμμάτων άλλων βιομηχανικών διεργασιών, όπως σκωρία και τέφρα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν θετικές επιπτώσεις και στο περιβάλλον.

Από πλευράς ιδιοτήτων, οι κατασκευές που περιέχουν ποζολανικά υλικά σε ορισμένη ποσότητα έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε βάθος χρόνου, συγκριτικά με κατασκευές από απλό σκυρόδεμα. Αυτό συμβαίνει επειδή η υδράσβεστος συνεχίζει να αντιδρά με τις ποζολάνες, ακόμη και μετά την ενυδάτωση και τη σκλήρυνση του σκυροδέματος. Έτσι, προκύπτει το φαινόμενο της «αυτοίασης» ρωγματώσεων, μέσω της αργής διόγκωσης. Ακόμη, η πυκνότερη δομή και η μειωμένη διαπερατότητα συμβάλλουν στην αύξηση της αντίστασης των κατασκευών σε θαλασσινό νερό και στην αυξημένη αντοχή σε τριβή και θλίψη, η οποία παραμένει, παρά το πέρασμα του χρόνου.

Τα σκυροδέματα που περιέχουν ποζολανικά υλικά παρουσιάζουν και μειωμένο ιξώδες, το οποίο συμβάλλει στη μείωση της κάθισης και της απόμειξής του, καθώς και στην καλύτερη εργασιμότητα και αντλησιμότητά του. Τέλος, βοηθά και στην επίτευξη της βέλτιστης εξωτερικής εμφάνισης της επιφάνειας (27).



Εικόνα 12: Υδροξείδιο του ασβεστίου (32)

2.3.3 Ο μετακαολίνης ως φυσική ποζολάνη

Ο μετακαολίνης έχει όλα εκείνα τα στοιχεία που χρειάζεται ένα υλικό για να χαρακτηριστεί ποζολανικό. Αρχικά, αποτελεί δραστικό αργιλοπυριτικό υλικό. Η ενεργοποίησή του πραγματοποιείται έπειτα από θερμική ή μηχανική επεξεργασία, η οποία συνεπάγεται διάσπαση των δεσμών του καολίνη. Επίσης, παρουσία νερού, ο μετακαολίνης αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και σχηματίζονται

ενυδατωμένες ενώσεις ασβεστίου, πυριτίου και αργιλίου, τύπου γέλης (gel) (27). Η ποζολανικότητα του μετακαολίνη έχει δοκιμαστεί και επιβεβαιωθεί από πολλά πειράματα και εξαρτάται άμεσα από την κρυσταλλικότητα του καολίνη που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, αλλά και από τις συνθήκες ενεργοποίησής του (1).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

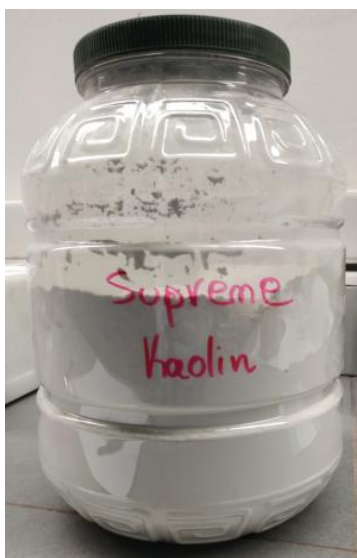
3.1.1 Χημική ανάλυση

Το αρχικό υλικό που εξετάζεται είναι ο εμπορικός καολίνης Supreme, υψηλής καθαρότητας (>95% περιεκτικότητα σε καολινίτη), ενώ η χημική του σύσταση φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Ο καολίνης που μελετήθηκε αποτελείται κυρίως από οξείδια του αργιλίου, καθώς και οξείδια του πυριτίου, τα οποία συναντώνται τόσο στον χημικό τύπο του καολινίτη, όσο και στον χαλαζία που εμπεριέχεται.. Σε μικρότερα ποσοστά συναντώνται οξείδια του νατρίου, μαγνησίου, καλίου, ασβεστίου και σιδήρου λόγω των ακαθαρσιών που ανήκουν στην ομάδα των μαρμαρυγιακών ορυκτών.

Πίνακας 3: Χημική σύσταση καολίνη

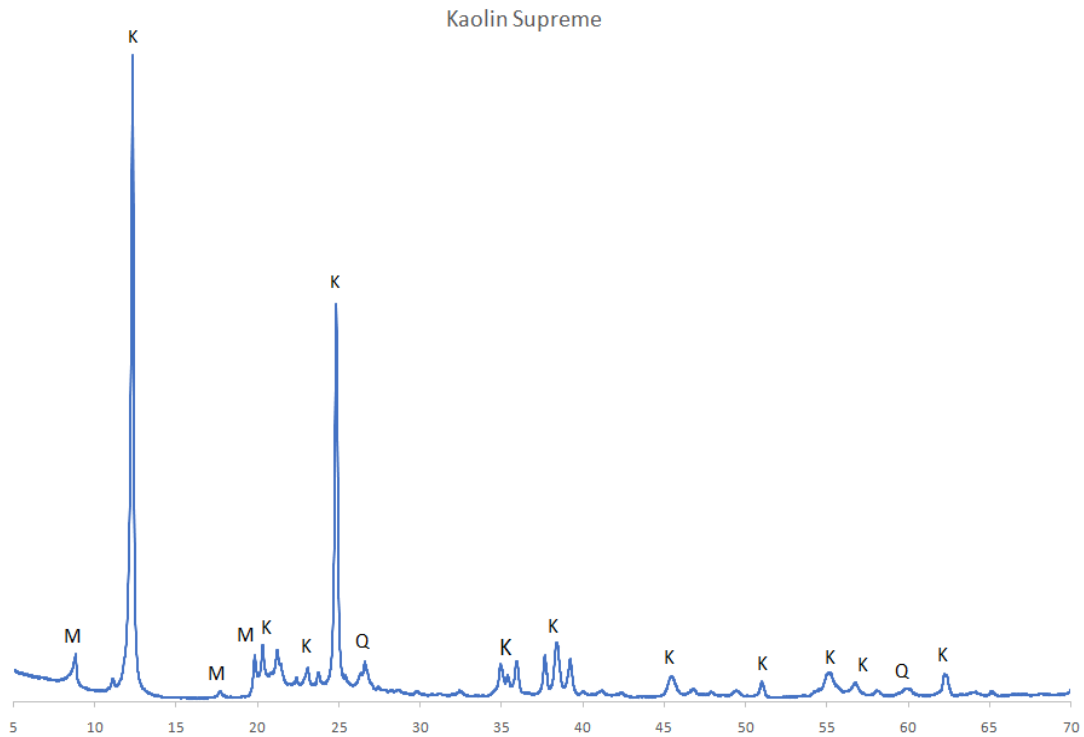
Ενώσεις	Ποσοστό (%)
Na ₂ O	0,10
MgO	0,22
Al ₂ O ₃	37,52
SiO ₂	46,80
K ₂ O	1,76
CaO	0,06
Fe ₂ O ₃	0,77
LOI	12,77
SUM	100



Εικόνα 13: Καολίνης Supreme προ επεξεργασίας

3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Στην εικόνα 14 παρουσιάζεται το διάγραμμα που έχει προέλθει από την εφαρμογή περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) στον μελετώμενο καολίνη. Όπως φαίνεται, το ορυκτό που περιέχεται στον καολίνη είναι κυρίως καολινίτης. Σε μικρότερη περιεκτικότητα υπάρχουν χαλαζίας και ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγίων, ενώ ενδέχεται να υπάρχει και μια μικρή ποσότητα από ορυκτά της ομάδας των αστρίων.



Εικόνα 14: Διάγραμμα XRD από τον αρχικό καολίνη υψηλής καθαρότητας (Supreme)

K: Καολινίτης M: Μαρμαρυγίες Q: Χαλαζίας

3.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Για τη μελέτη του αρχικού υλικού, αλλά και των υλικών που παρήχθησαν μετά από κάθε στάδιο επεξεργασίας, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι χαρακτηρισμού.

3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Μια από τις πιο κλασικές μεθόδους ανάλυσης για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής ενός ορυκτού ή/ και τον προσδιορισμό των κύριων ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος είναι η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών X. Αν και χρησιμοποιείται για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον προσδιορισμό φάσεων που συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό.

Περίθλαση ορίζεται το κυματικό φαινόμενο, κατά το οποίο παρατηρείται μια φαινομενική κάμψη και διάδοση σε νέα διεύθυνση των κυμάτων, όταν αυτά συναντούν ή διέρχονται από ένα αντικείμενο.

Οι ακτίνες X που χρησιμοποιούνται για ανάλυση δειγμάτων έχουν μήκος κύματος σε εύρος από 0,5 ως 2,5 Å (1 Å= 0,1 nm).

Για την παραγωγή ακτινών X απαιτείται μία πηγή ηλεκτρονίων, καθώς και ένας τρόπος επιτάχυνσής τους. Επίσης είναι απαραίτητο ένα υλικό στόχος (συνήθως με μεγάλο ατομικό αριθμό), ο οποίος παράγει τις ακτίνες X. Είναι σύνηθες, η παραγωγή τους να λαμβάνει χώρα εντός κενού, ανάμεσα σε μία κάθοδο και μία άνοδο, με ανάπτυξη τάσης ηλεκτρικού ρεύματος 30-50 kV.

Η διαδικασία που ακολουθείται για την πραγματοποίηση της ανάλυσης έχει ως εξής: Αρχικά, εισάγουμε το δείγμα στο μηχάνημα στους ειδικούς υποδοχείς, συνήθως σε μορφή κόνεως, αλλά υπάρχουν περιθλασίμετρα που εκτελούν αναλύσεις και σε άλλες μορφές δείγματος. Έπειτα, μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος προσπίπτει πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των προς εξέταση δειγμάτων. Η μέθοδος στηρίζεται στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, τα οποία είναι χαρακτηριστικά του κάθε ορυκτού. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτει ένα ακτινοδιάγραμμα. Για την περαιτέρω κατανόηση του διαγράμματος ως προς τις ορυκτολογικές φάσεις που απεικονίζει, πραγματοποιείται αναζήτηση σε πίνακες με πρότυπα ορυκτά. Πλέον, υπάρχουν βάσεις δεδομένων σε λογισμικά που μπορεί κανείς να ανατρέξει (19).

Για την ανάλυση των προς εξέταση δειγμάτων αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε συσκευή περίθλασης ακτίνων X, Brucker D8 Focus, για εύρος γωνιών από 5° έως 70° και βήμα αύξησης 0,02 ° ανά δευτερόλεπτο.



Εικόνα 15: Περιθλασίμετρο ακτίνων X (20)

3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασηματισμού Fourier (FT-IR)

Γενικά, η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα διεγερμένα -λόγω δόνησης ή περιστροφής- μόρια μιας ένωσης. Οι αλληλεπιδράσεις της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου είναι εκείνες που προκαλούν τις απορροφήσεις στο υπέρυθρο φάσμα.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,7 μm έως 300 μm και διακρίνεται σε τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή αποτελεί το εγγύς υπέρυθρο φάσμα (NIR) και επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού. Η δεύτερη περιοχή ονομάζεται μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) και εκεί παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων

λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας. Η τελευταία περιοχή είναι η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR), η οποία παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (21, 22).

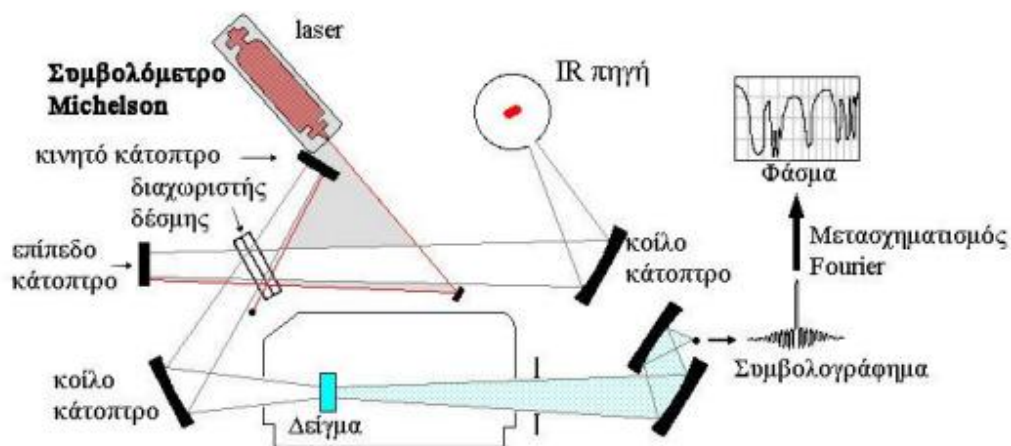
Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε μορίου. Γι' αυτό το λόγο, είναι χρήσιμο για τη φασματοσκοπική ανάλυση, δεδομένου ότι παρέχει πληροφορίες για τη μοριακή δομή, τη φύση και τη διάταξη των ατόμων του μορίου στο χώρο. Τα πιο απλά μόρια δημιουργούν διαγράμματα φασμάτων που είναι εύκολο να ερμηνευτούν, ενώ μόρια με αυξημένο αριθμό ατόμων παρουσιάζουν περισσότερες απορροφήσεις και δημιουργούν πιο περίπλοκα και δυσνόητα διαγράμματα. Η ερμηνεία των διαγραμμάτων πραγματοποιείται μέσω ταινιών πρότυπων φασμάτων, δηλαδή εύρος υπέρυθρης ακτινοβολίας που αναμένεται να απορροφούν χαρακτηριστικές ομάδες μορίων μιας ένωσης (22). Ανάλογα με το είδος του κάθε χημικού δεσμού, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα πραγματοποιηθεί στην αντίστοιχη περιοχή συχνοτήτων (μήκος κύματος), δηλαδή διαφορετικοί χημικοί δεσμοί απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Αν από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες ακτινοβολίας, τότε εμφανίζονται ζώνες δόνησης (1). Οι βασικοί τύποι δόνησης που εμφανίζονται συνήθως στα μόρια είναι οι εξής:

- Δονήσεις τάσης και
- Δονήσεις κάμψης, οι οποίες χωρίζονται περαιτέρω σε δονήσεις παραμόρφωσης/ ψαλιδιού, δονήσεις αιώρησης, δονήσεις σείσης και δονήσεις συστροφής.

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρης ακτινοβολίας χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα διασποράς και τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο. Ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τα εξής τμήματα:

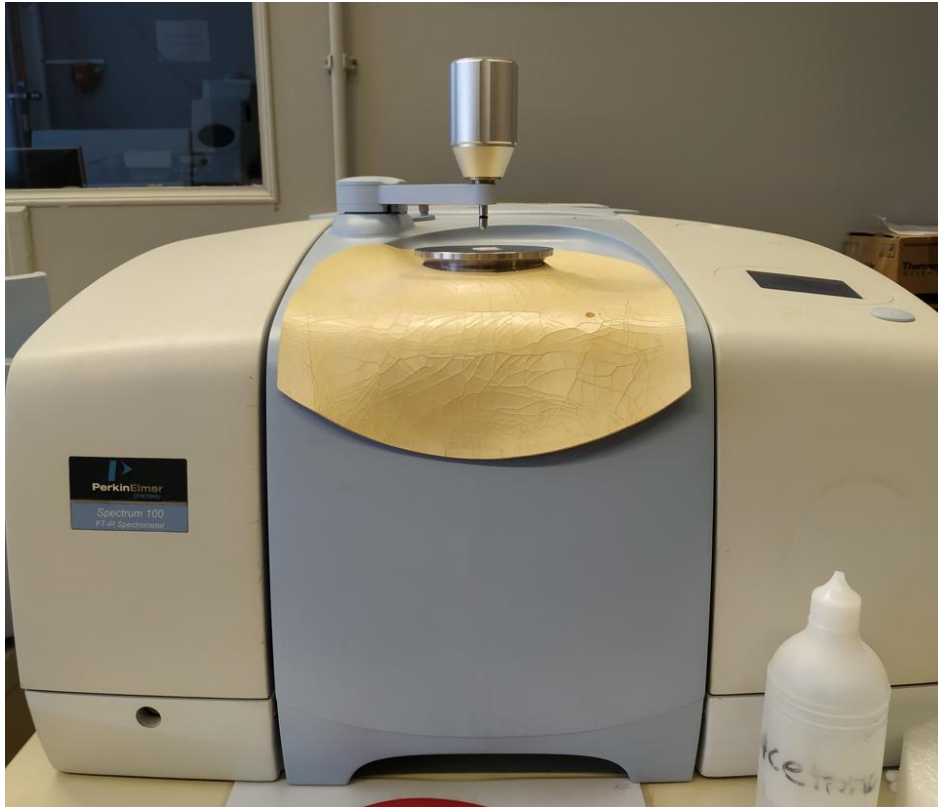
1. μία λυχνία, η οποία διαδραματίζει το ρόλο της πηγής ακτινοβολίας,
2. έναν μονοχρωμάτορα ή ένα συμβολόμετρο, ανάλογα το μηχάνημα, το στοιχείο διασποράς του οποίου είναι ένα πρίσμα ή ένα φράγμα περίθλασης,
3. έναν (θερμικό ή φωτοαγωγίμο) ανιχνευτή υπέρυθρου και
4. ένα οπτικό σύστημα κάτοπτρων (στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα).



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρον Fourier με συμβολόμετρο (21)

Η τυπική διαδικασία που ακολουθείται για την ανάλυση με φασματοφωτόμετρο Fourier, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τα εν λόγω πειράματα έχει ως εξής: η υπέρυθη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή και διαχωρίζεται, λόγω της ανάκλασής της από ένα σύστημα κατόπτρων. Η ανάκλαση γίνεται σε δύο δέσμες, η πρώτη διέρχεται μέσω του συστήματος αναφοράς (blind) και η δεύτερη διέρχεται μέσω του δείγματος. Η ανάκλαση πραγματοποιείται από το σύστημα περιστρεφόμενων κατόπτρων, το οποίο εναλλάσσεται για να προκαλέσει την διέλευση μέσω του δείγματος και του τυφλού δείγματος. Τελικά, οι δέσμες προσπέφτουν στον μονοχρωμάτορα. Καθώς γίνονται οι εναλλαγές, το κάτοπτρο περιστρέφεται αργά και διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας καταλήγουν στον ανιχνευτή. Το συμβολόμετρο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, όπως γινόταν με τον μονοχρωμάτορα. Η χρησιμότητα του ανιχνευτή είναι να μετατρέπει την ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα, καταγράφοντας το φάσμα (22).

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι το PerkinElmer precisely, Sectrum 100, FT-IR Spectrometer.

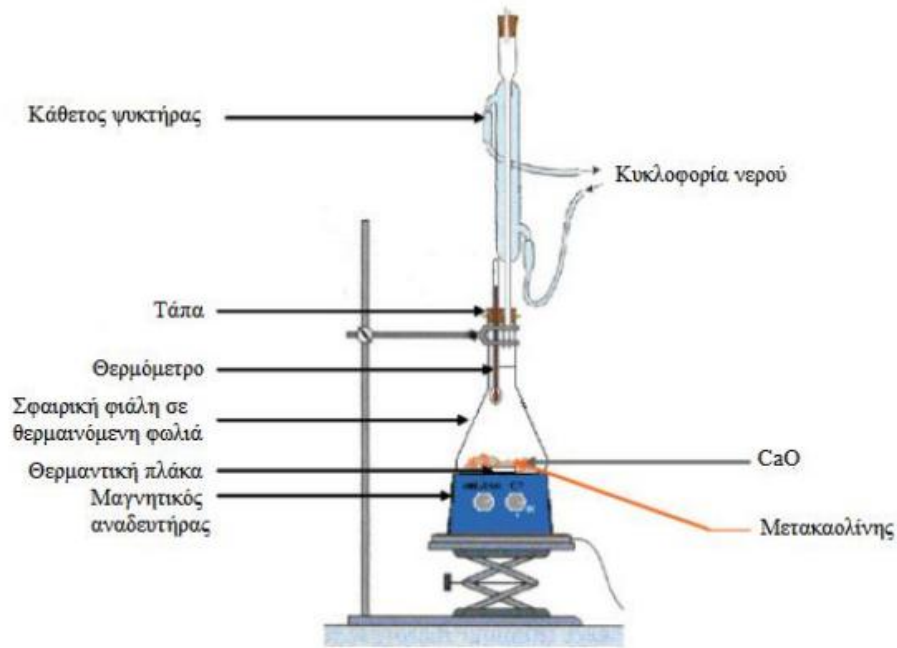


Εικόνα 17: Φασματοφωτόμετρο PerkinElmer precisely, Sctrum 100, FT-IR Spectrometer

3.2.3 Δοκιμή Chapelle

Η δοκιμή Chapelle είναι η μέθοδος που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της ποζολανικότητας ενός υλικού, μέσω του υπολογισμού της υδρασβέστου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ που καταναλώνεται κατά την ποζολανική αντίδραση.

Η αρχή λειτουργίας της δοκιμής έχει ως εξής: Αρχικά, ζυγίζονται 1 g του υπό εξέταση μετακαολίνη και 2 g CaO και τοποθετούνται σε θερμαινόμενο αντιδραστήρα, μαζί με 250 ml απιονισμένου νερού. Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται στους 90 °C (85 ± 5) για 16 ώρες. Το μείγμα πρέπει να αναδεύεται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Ο αντιδραστήρας συνδέεται με ψυκτήρες, ώστε να μην υπερθερμανθεί και να αποφευχθούν οι απώλειες. Μετά την πάροδο των 16 ωρών, το μείγμα αφήνεται να ψυχθεί μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 18: Διάταξη δοκιμής Charrelle με σφαιρική φιάλη και θερμαινόμενη φωλιά (1)

Έπειτα, προστίθεται στο μείγμα ένα διάλυμα αποτελούμενο από 250 ml απιονισμένου νερού και 60 g σακχαρόζης. Το διάλυμα πρέπει να έχει αναδευτεί και ομογενοποιηθεί πλήρως. Ακολουθεί ανάδευση του νέου μείγματος για 15 λεπτά..



Εικόνα 19: Διηθημένο διάλυμα πριν από την τιτροδότηση και δείκτης φαινολοφθαλεΐνης

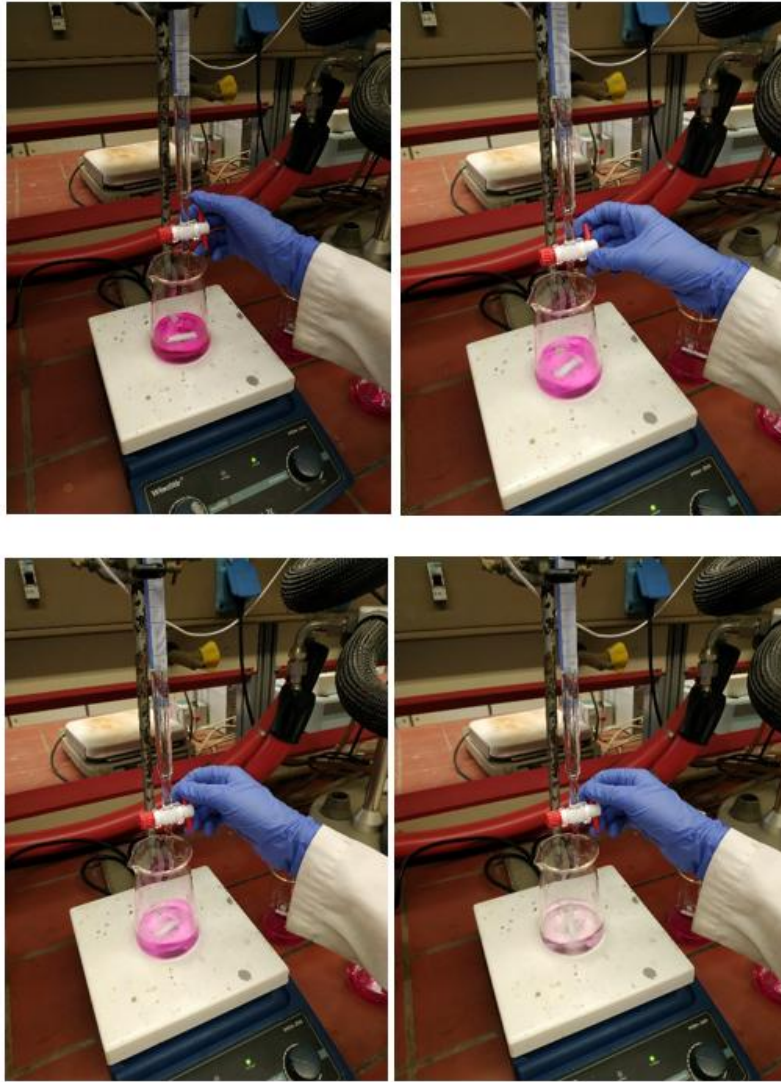


Εικόνα 20: Διήθηση υπό κενό

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια σιφονιού και πιπέτας, συλλέγονται 200 ml του μείγματος και οδηγούνται σε διήθηση υπό κενό. Όταν ολοκληρωθεί η διήθηση, λαμβάνονται 25 ml του διηθήματος.

Σε αυτά προστίθενται λίγες σταγόνες δείκτη, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι φαινολοφθαλεΐνη, και το διάλυμα, από άχρωμο, γίνεται έντονο ροζ. Το διάλυμα των 25 ml τιτλοδοτείται με HCl συγκέντρωσης 0,1 N, το οποίο βρίσκεται σε προχοΐδα 50 ml, που έχει τοποθετηθεί πάνω από το διάλυμα. Κατά την τιτλοδότηση, καταγράφεται ο όγκος υδροχλωρίου που απαιτείται μέχρι το διάλυμα να γίνει άχρωμο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται άλλες δύο φορές, ώστε να αποφευχθούν πιθανά σφάλματα.

Η διαδικασία πρέπει πρώτα να έχει πραγματοποιηθεί με διάλυμα «αναφοράς» (blank), δηλαδή διάλυμα που δεν περιέχει μετακαολίνη, για να έχει μετρηθεί ο όγκος υδροχλωρίου που απαιτείται μέχρι να αποχρωματιστεί το διάλυμα «αναφοράς».



Εικόνα 21: Τιτλοδότηση- Αποχρωματισμός διαλύματος- Κρίσιμο σημείο

Τα αποτελέσματα μεταφέρονται στον παρακάτω τύπο, ώστε να υπολογιστεί τελικά η ποσότητα υδρασβέστου που μπορεί να καταναλωθεί από τον εκάστοτε μετακαολίνη (29).

$$\text{mg Ca(OH)}_2 = 2 \times \frac{V1-V2}{V1} \times \frac{74}{56} \times 1000$$

όπου

V1: ο όγκος HCl που χρειάστηκε για να αποχρωματιστεί το διάλυμα «αναφοράς» και

V2: ο όγκος HCl που χρειάστηκε για να αποχρωματιστεί το διάλυμα με μετακαολίνη

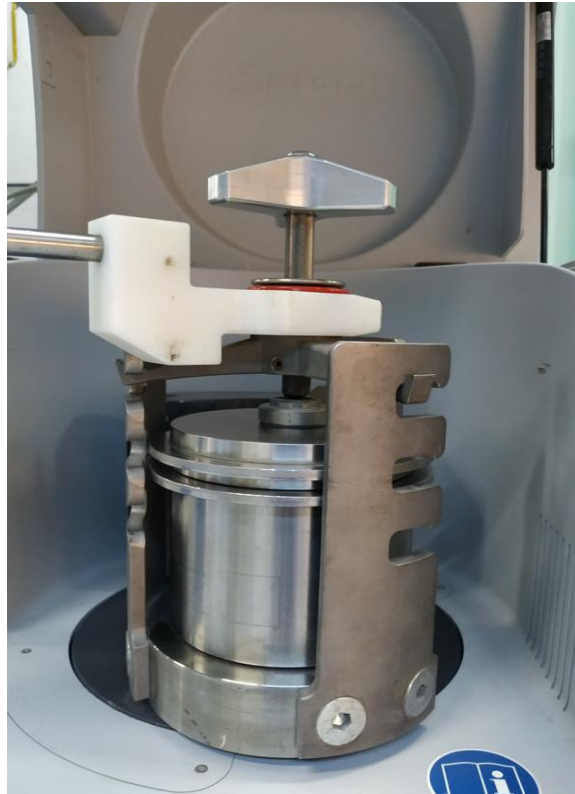


Εικόνα 22: Διάταξη δοκιμής Chapelle με αντιδραστήρα σε λειτουργία

3.3 Πειραματική διαδικασία παραγωγής – Συνθήκες ενεργοποίησης

Η άλεση λαμβάνει χώρα σε σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας (high energy ball milling) και συγκεκριμένα, σε σφαιρόμυλο RETSCH PM 100. Μέσα στο μύλο εφαρμόζεται αχάτινο γουδί χωρητικότητας 500 ml, με αχάτινες σφαίρες λειοτρίβησης και το ειδικό καπάκι του.

Αρχικά, ζυγίζονται 100 ml από το προς εξέταση υλικό, δηλαδή τον καολίνη υψηλής καθαρότητας και καταγράφεται το βάρος του σε γραμμάρια. Τα 100 ml του δείγματος τοποθετούνται μέσα στο γουδί, μαζί με τα αλεστικά και σφραγίζονται με το καπάκι.



Εικόνα 23: Μύλος άλεσης υψηλής ενέργειας

Έπειτα, ζυγίζεται το συνολικό βάρος του γουδιού και τοποθετείται στη βάση του οργάνου. Μέσα στο όργανο, το γουδί ασφαρίζεται με ειδικό σφιγκτήρα. Με βάση το συνολικό βάρος του γουδιού μαζί με το δείγμα, ρυθμίζεται το αντίβαρο που βρίσκεται απέναντι από το γουδί.

Στη συνέχεια, η πόρτα του οργάνου κλείνει και ορίζεται η επιθυμητή διάρκεια και ταχύτητα της άλεσης. Ακόμη, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που δημιουργούνται μέσα στο μηχάνημα, υπάρχει ρύθμιση για διαλλείματα κατά τη διάρκεια της άλεσης, ώστε το μηχάνημα να μην υπερθερμαίνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ανάλογα με τη διάρκεια της άλεσης και τις στροφές, επιλέγονται και τα κατάλληλα διαλλείματα.



Εικόνα 24: Γουδί με 8 αχάτινες σφαίρες

Για το συγκεκριμένο υλικό, επιλέχθηκε:

- Άλεση σε 200 rpm για 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 7 ώρες. Σε αυτή την ταχύτητα τα αλεστικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 8 αχάτινες σφαίρες διαμέτρου 30 mm.
- Άλεση σε 520 rpm για 30 λεπτά, 1 και 2 ώρες και συνολικά 74 αλεστικά σφαιρίδια (59 σφαιρίδια διαμέτρου 10 mm, 13 σφαιρίδια με διάμετρο 15 mm και 2 σφαίρες των 20 mm).
- Άλεση σε 650 rpm για 30 λεπτά και 1 ώρα, με τα 74 αλεστικά σφαιρίδια που χρησιμοποιήθηκαν και στα 520 rpm.



Εικόνα 25: Γουδί με 74 αλεστικά σφαιρίδια διαφορετικής διαμέτρου

Μετά το τέλος της άλεσης, το μηχάνημα δεν ανοίγεται απευθείας, αλλά αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Το γουδί ανοίγεται, αφαιρούνται προσεκτικά τα αλεστικά και συλλέγεται το λειοτριβημένο προϊόν. Αυτό πρέπει να ζυγιστεί ξανά, ώστε να είναι βέβαιο πως δεν υπάρχουν σημαντικές απώλειες.

Το γουδί, το καπάκι και τα αλεστικά πρέπει να πλένονται σχολαστικά, ώστε να απομακρύνεται το αλεσμένο προϊόν που έχει προσκολληθεί επάνω τους.



Εικόνα 26: Καολίνης Supreme μετά από λειοτρίβηση

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν και οι ποσότητες των αρχικών και τελικών δειγμάτων.

Πίνακας 4: Μετρήσεις άλεσης

Όγκος δείγματος (ml)	Αρχική μάζα (gr)	Τελική μάζα (gr)	Ταχύτητα (rpm)	Διάρκεια άλεσης
100	42	39,6	200	1 h
100	42,3	42,1	200	2 h
100	42,7	41,4	200	3 h
100	42,9	41	200	4 h
100	41,8	39,8	200	5 h
100	41	40	200	6 h
100	41,4	40	200	7 h
100	32,8	31	520	30 min
100	31,9	28,6	520	1 h
100	33,9	31,4	520	2 h
100	34,2	33	650	30 min
100	34,7	32,2	650	1 h

3.4 Αποτελέσματα δοκιμών – Ανάλυση αποτελεσμάτων

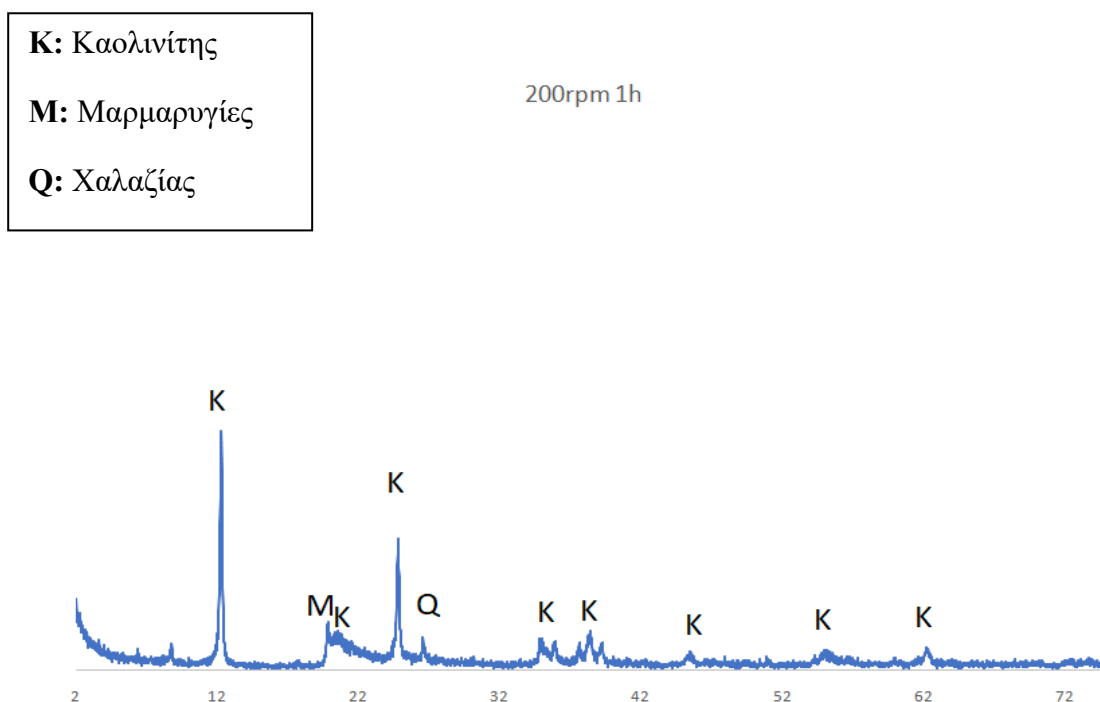
Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται όλα τα διαγράμματα που προκύπτουν από τις αναλύσεις XRD και FT-IR και τα αποτελέσματα της δοκιμής Charpelle, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται και ανάλυση αυτών των αποτελεσμάτων.

3.4.1 Διαγράμματα XRD μηχανικά ενεργοποιημένων δειγμάτων

Μετά την άλεση, το υλικό είναι έτοιμο για περιθλασιμετρία ακτινών X. Η ποσότητα που απαιτείται για την ανάλυση αντιστοιχεί περίπου σε 2-3 gr του κάθε υλικού, τα οποία τοποθετούνται σε ειδικό δειγματοφορέα και έπειτα, στο μηχάνημα XRD. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε ένα δείγμα κάθε φορά και διαρκεί περίπου 1 ώρα. Η ανάλυση των διαγραμμάτων που προκύπτουν γίνεται με τη χρήση του λογισμικού Profex.

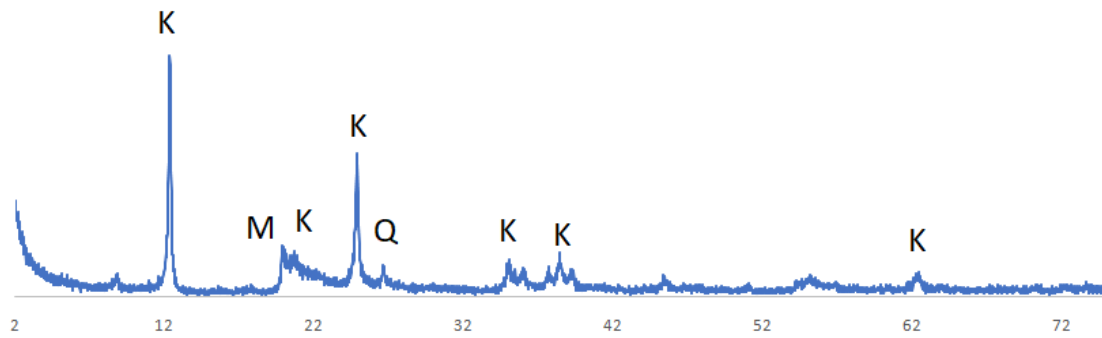
200 rpm

Στις εικόνες 27 – 33 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τις ορυκτολογικές φάσεις του καολίνη και το πώς αυτές μεταβάλλονται μετά την άλεση στα 200 rpm για 1 έως 7 ώρες.



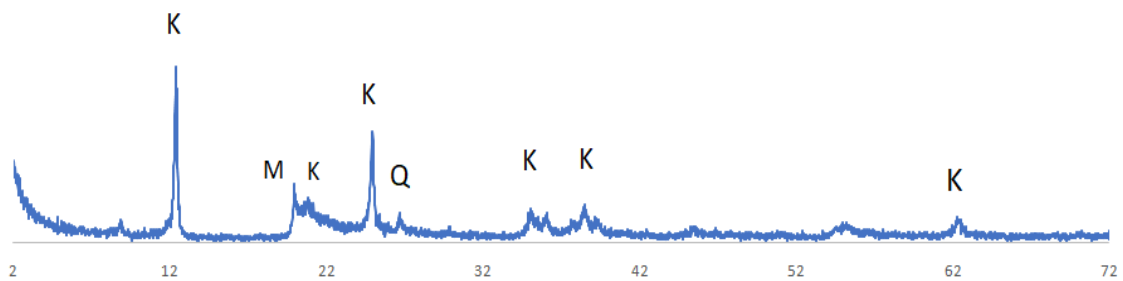
Εικόνα 27: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 1 ώρας σε 200 rpm

200rpm 2h



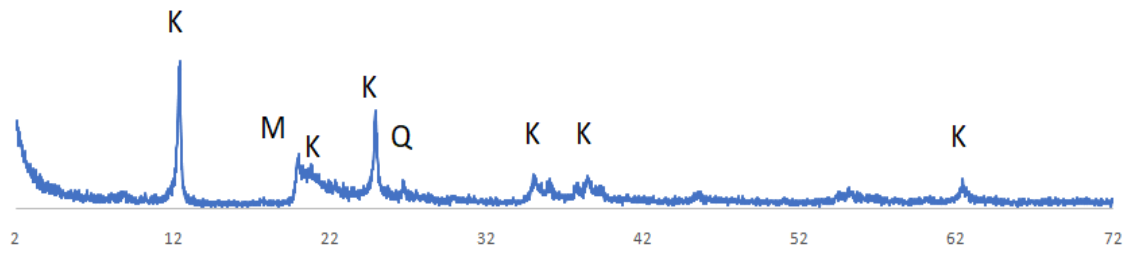
Εικόνα 28: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 2 ωρών σε 200 rpm

200rpm 3h



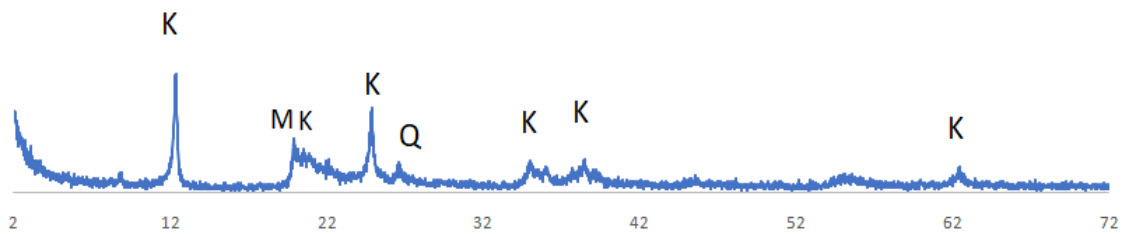
Εικόνα 29: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 3 ωρών σε 200 rpm

200rpm 4h



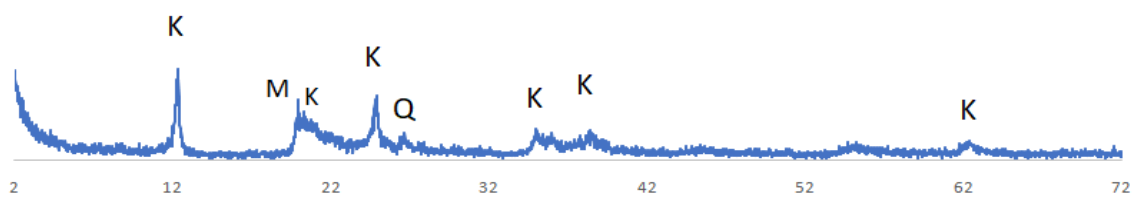
Εικόνα 30: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 4 ωρών σε 200 rpm

200rpm 5h



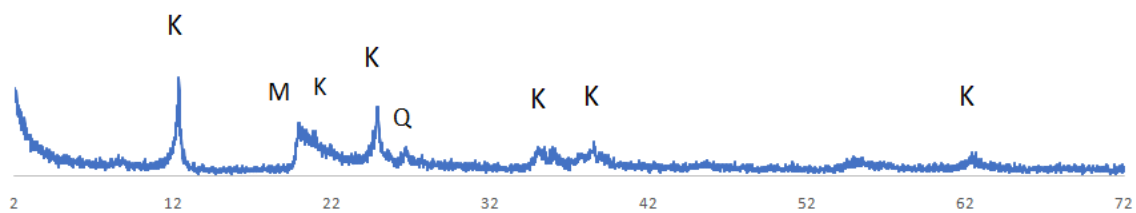
Εικόνα 31: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 5 ωρών σε 200 rpm

200rpm 6h



Εικόνα 32: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 6 ωρών σε 200 rpm

200rpm 7h

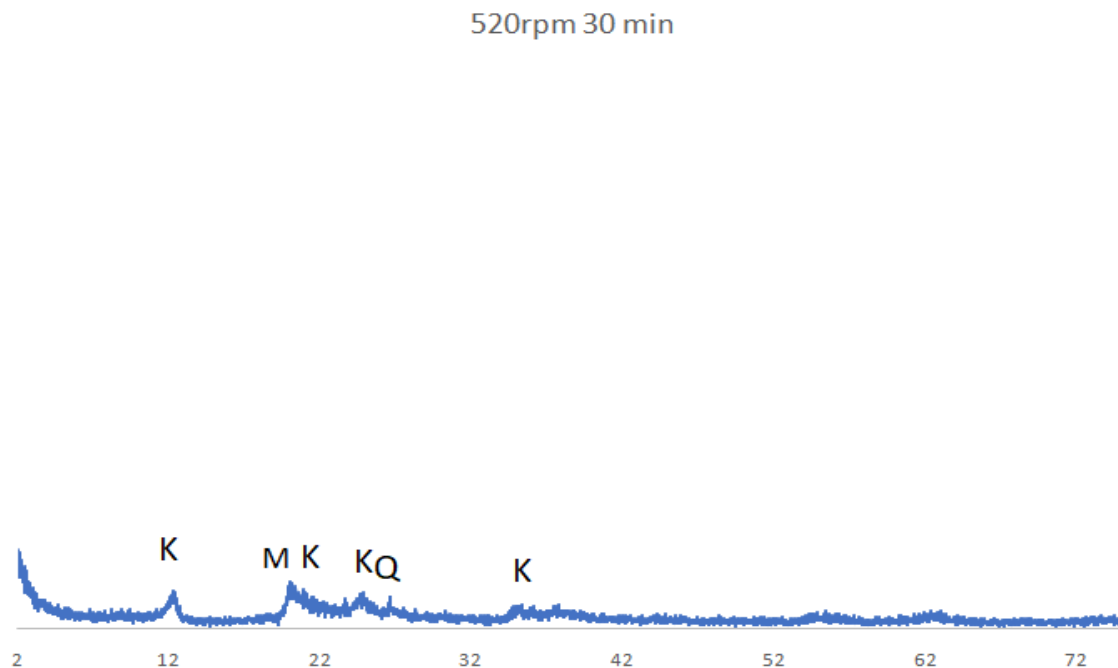


Εικόνα 33: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 7 ωρών σε 200 rpm

Όπως παρατηρείται, αυξάνοντας τη διάρκεια λειοτριβήσης, οι κορυφές των ορυκτών που υπάρχουν στο αρχικό υλικό μειώνονται όλο και περισσότερο. Ωστόσο, η συγκεκριμένη ταχύτητα (200 rpm), δεν είναι αρκετή ώστε να ενεργοποιήσει πλήρως τον καολίνη και να τον μετατρέψει σε άμορφο υλικό. Συνεπώς, η ταχύτητα των 200 rpm, παρά την παρατεταμένη άλεση (έως και 7 ώρες) οδηγεί σε μερική αμορφοποίηση του καολίνη.

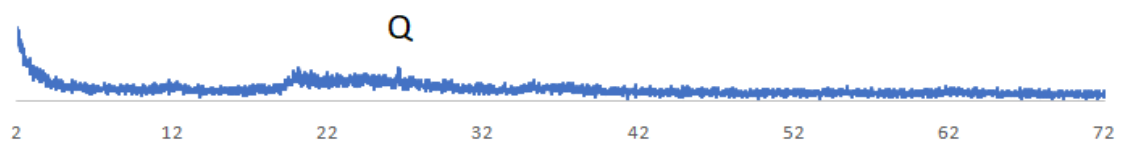
520 rpm

Στις εικόνες 34 – 36 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τις ορυκτολογικές φάσεις του καολίνη και το πώς αυτές μεταβάλλονται μετά την άλεση στα 520 rpm για 30 λεπτά έως 2 ώρες.



Εικόνα 34: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 30 λεπτών σε 520 rpm

520rpm 1h



Εικόνα 35: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 1 ώρας σε 520 rpm

520rpm 2h



Εικόνα 36: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 2 ωρών σε 520 rpm

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, η άλεση στα 520 rpm είναι πολύ πιο αποτελεσματική, σε σχέση με την άλεση στα 200 rpm. Η μετατροπή του καολίνης ξεκινά ακόμη και από τα 30 λεπτά λειοτριβήσεως, ενώ μετά από 2 ώρες έχει ενεργοποιηθεί πλήρως. Για το χρονικό διάστημα της 1 ώρας, η ύπαρξη του χαλαζία είναι αυτή που καθιστά την αμορφοποίηση δυσκολότερη, λόγω της υψηλής του σκληρότητας, συγκριτικά με τα υπόλοιπα περιεχόμενα ορυκτά.

650 rpm

Στις εικόνες 37 και 38 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τις ορυκτολογικές φάσεις του καολίνης και το πώς αυτές μεταβάλλονται μετά την άλεση στα 650 rpm για 30 λεπτά και 1 ώρα.

Supreme 30min 650rpm



Εικόνα 37: Διάγραμμα XRD καολίνης Supreme μετά από άλεση 30 λεπτών σε 650 rpm

650rpm 1h



Εικόνα 38: Διάγραμμα XRD καολίνη Supreme μετά από άλεση 1 ώρας σε 650 rpm

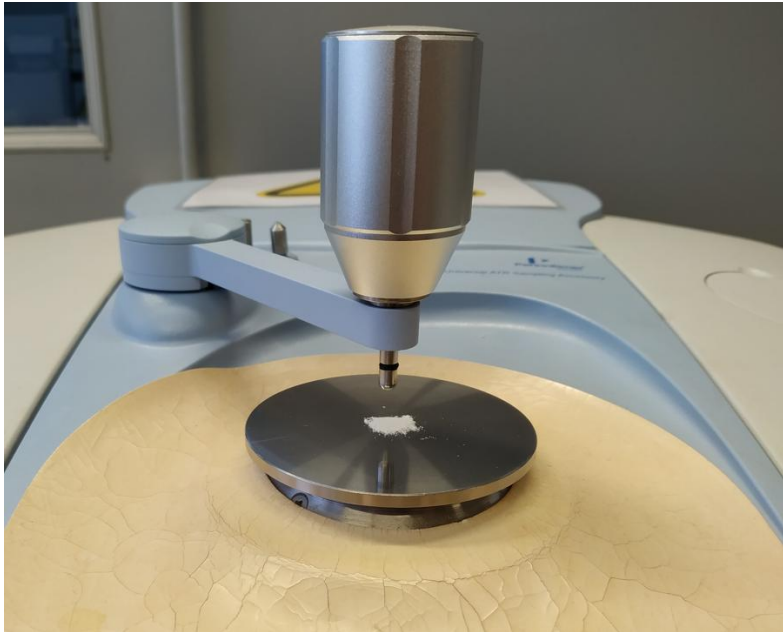
Συγκριτικά με τα διαγράμματα που προηγήθηκαν, η άλεση στα 650 rpm δίνει το καλύτερο αποτελέσματα σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Η διαφορά μεταξύ μισής και μίας ώρας άλεσης είναι ελάχιστη, ενώ η ενεργοποίηση του καολίνη πιθανό να είχε επιτευχθεί και σε ακόμη μικρότερο χρόνο.

3.4.2 Διαγράμματα FT-IR μηχανικά ενεργοποιημένων δειγμάτων

Για την ανάλυση FT-IR συλλέγονται περίπου 1-2 gr του εκάστοτε δείγματος. Πριν τα δείγματα να οδηγηθούν στο φασματοφωτόμετρο, προηγείται 24ώρη ξήρανση σε φούρνο στους 40 °C. Στη συνέχεια, το κάθε ένα τοποθετείται στο δειγματοφορέα για μετρήσεις ATR, ο οποίος λειτουργεί με κρύσταλλο ZnSe σε διαμάντι. Η περιοχή ανίχνευσης του συγκεκριμένου κρυστάλλου είναι $650-4000\text{cm}^{-1}$.

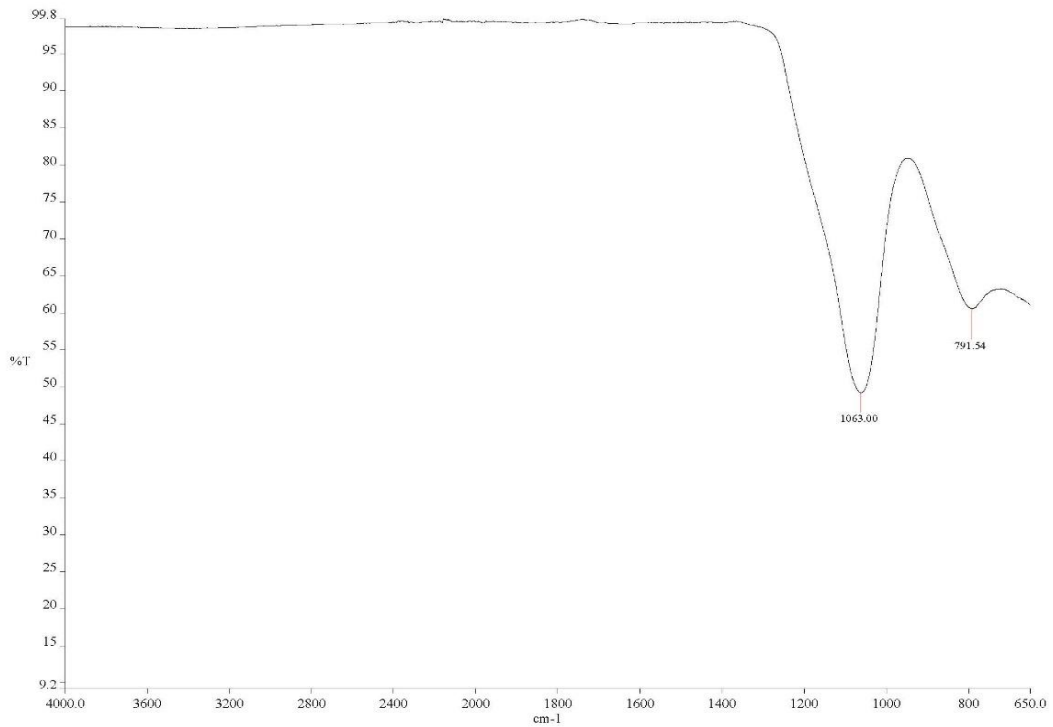
Με την ανάλυση FT-IR διακρίνονται οι υπάρχοντες δεσμοί των συστατικών του καολίνη και οι αλλαγές που υφίστανται σε συνδυασμό με την ταχύτητα και τη διάρκεια της άλεσης. Κάθε μήκος κύματος που λαμβάνεται αντιστοιχεί σε συγκεκριμένα είδη/ φάσεις δεσμών, τα οποία αναγνωρίζονται με βάση τη

βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί δεσμοί που αντιστοιχούν σε κάθε μήκος κύματος.



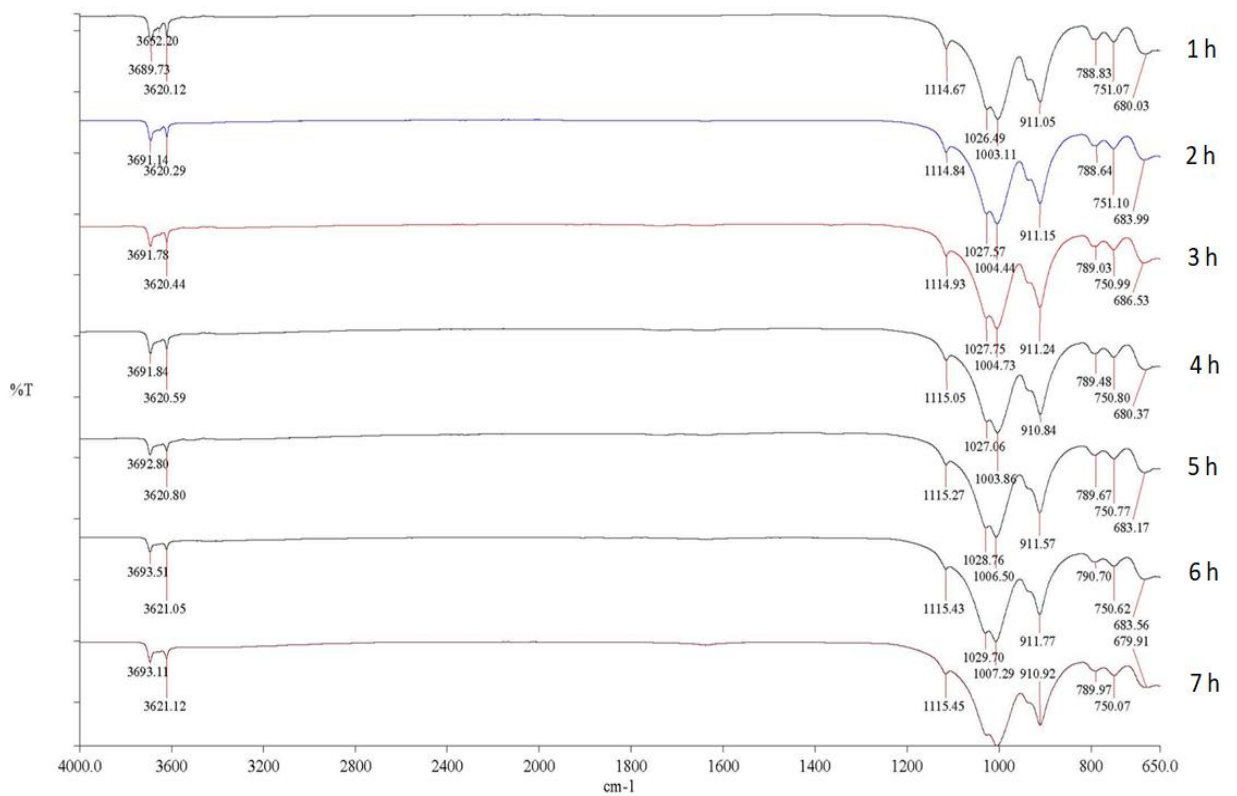
Εικόνα 39: Δειγματοφορέας FT-IR

Στην εικόνα 40 παρουσιάζεται το FT-IR διάγραμμα του εμπορικού προϊόντος metastar, ενώ στην εικόνα 41 παρουσιάζονται συγκριτικά τα FT-IR διαγράμματα για τις αλέσεις στα 200 rpm σε χρόνους από 1 έως 7 ώρες.



Εικόνα 40: Διάγραμμα FT-IR εμπορικού προϊόντος metastar

200 rpm

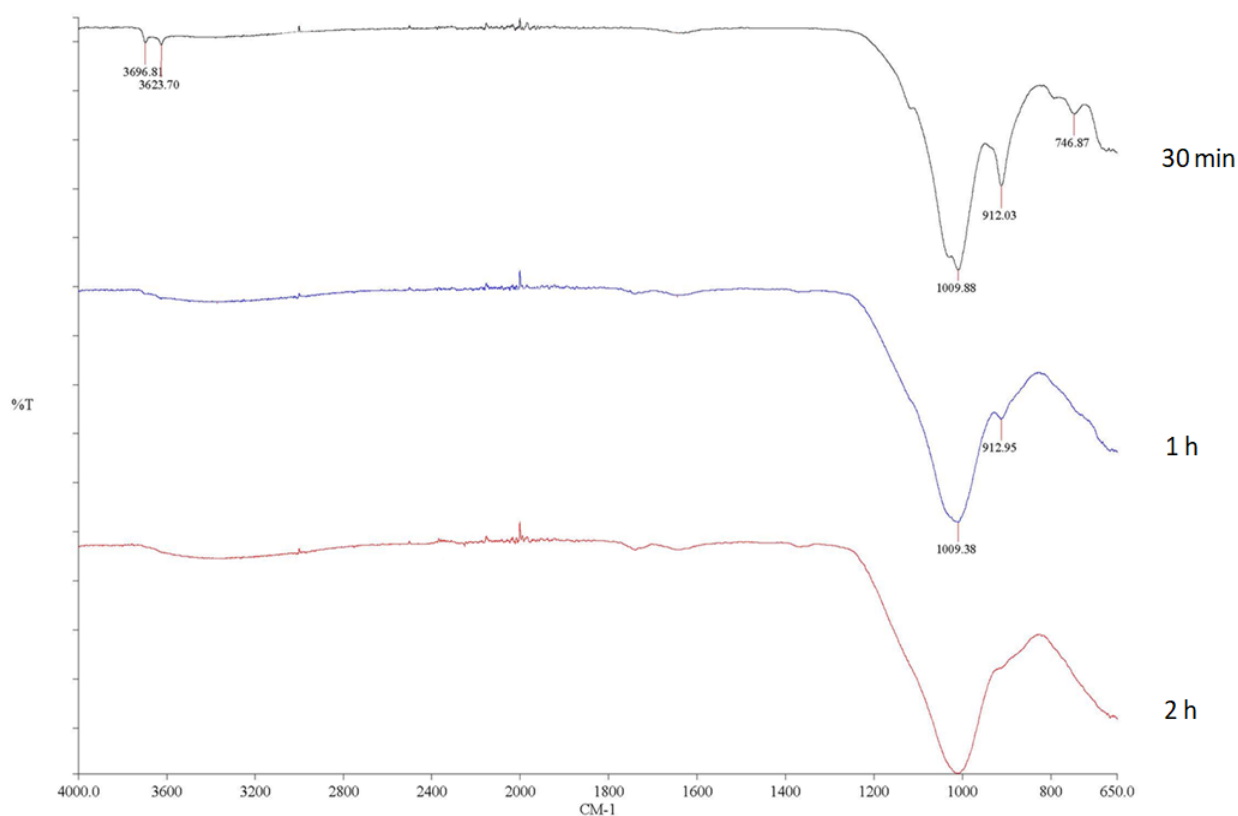


Εικόνα 41: Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR από αλέσεις στα 200 rpm από 1 έως 7 ώρες

Όπως διαπιστώνεται από το παραπάνω συγκριτικό διάγραμμα για τις αλέσεις στα 200 rpm, οι κορυφές με την αύξηση της διάρκειας της λειοτρίβησης γίνονται πιο ήπιες. Αυτό υποδεικνύει τη χαλάρωση των δεσμών μεταξύ των στοιχείων. Στις 7 ώρες, το αποτέλεσμα δεν είναι το επιθυμητό, εφόσον διακρίνονται ακόμη όλοι οι χαρακτηριστικοί δεσμοί του υλικού, χωρίς ιδιαίτερες μεταβολές. Συνεπώς, δεν έχει πραγματοποιηθεί αμορφοποίηση του υλικού.

Στις εικόνες 42 και 43 δίνονται τα διαγράμματα FT-IR για άλεση στα 520 και 650 rpm, αντίστοιχα.

520 rpm

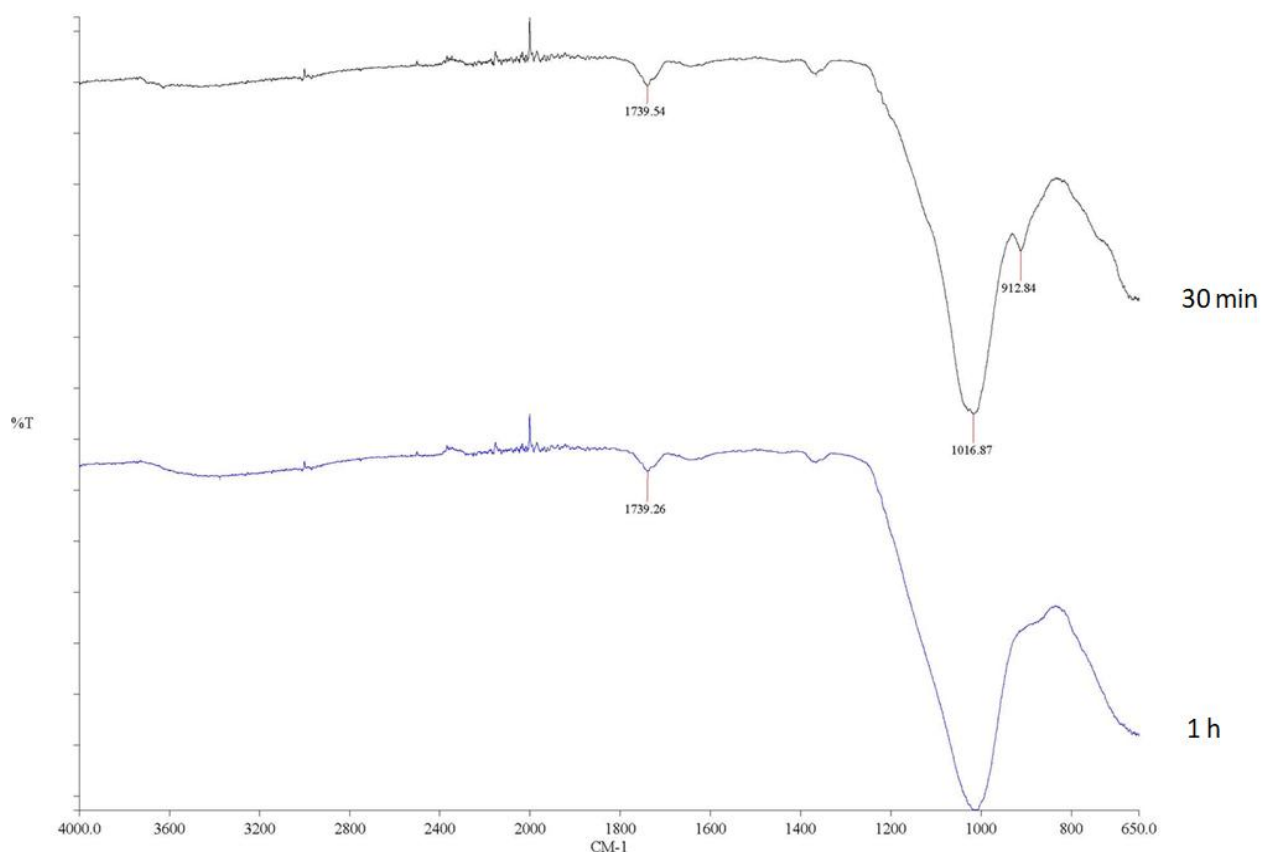


Εικόνα 42: Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR από αλέσεις στα 520 rpm για 30 λεπτά , 1 και 2 ώρες

Η άλεση σε μεγαλύτερη ταχύτητα (520 rpm) δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα, μιας και οι χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών του καολίνη έχουν μειωθεί αισθητά ενώ κάποιες έχουν εξαφανιστεί. Συγκεκριμένα, μετά από 2 ώρες λειοτρίβησης, το

υλικό φαίνεται να έχει χάσει όλους τους κύριους δεσμούς του και να έχει ενεργοποιηθεί πλήρως.

650 rpm



Εικόνα 43: Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR από αλέσεις στα 650 rpm για 30 λεπτά και 1 ώρα

Η άλεση στα 650 rpm δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη παρουσίας και έντασης δεσμών για μικρότερο χρόνο. Πιο συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές κορυφές, έπειτα από λειοτρίβηση 1 ώρας σε 650 rpm και 2 ωρών σε 520 rpm είναι παρόμοιες. Η διαφορά έγκειται στη διάρκεια της λειοτρίβησης. Σε κάθε περίπτωση, το υλικό που προκύπτει είναι μετακαολίνη.

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών δεσμών του καολίνη Supreme και των παραγόμενων δειγμάτων (33, 34)

Μήκος κύματος (cm-1)	Δείγμα														Δεσμοί
	Καολίνης Supreme	Metastar	200rpm 1ώρα	200rpm 2 ώρες	200rpm 3 ώρες	200rpm 4 ώρες	200rpm 5 ώρες	200rpm 6 ώρες	200rpm 7 ώρες	520rpm 30λεπτά	520rpm 1ώρα	520rpm 2ώρες	650rpm 30λεπτά	650rpm 1ώρα	
	3686		3689	3691	3691	3691	3692	3693	3693	3696					Δονήσεις τάσης του δεσμού Al – O-H
	3651		3652												
	3619		3620	3620	3620	3620	3620	3621	3621	3623					Δονήσεις τάσης εσωτερικών και εξωτερικών υδροξυλίων H-O-H
													1740	1740	Δονήσεις κάμψης εσωτερικών και εξωτερικών υδροξυλίων H-O-H
	1114		1114	1115	1115	1115	1115	1115	1115						Δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O
		1063													
	1023		1026	1028	1028	1027	1028	1029							
	995				1004	1004	1006	1007	1004	1010	1010	1010	1016	1010	
	910		911	911	911	911	911	911	911	912	913		913		Παραμόρφωση των εξωτερικών και εσωτερικών υδροξυλίων
	788	791	789	789	789	789	790	790	790						Δεσμός χαλαζία Si-O
	750		751	751	751	751	751	751	750	747					Δονήσεις κάμψης Si – O – Si
			680	683	686	680	683	683	680						Δεσμός χαλαζία Si-O

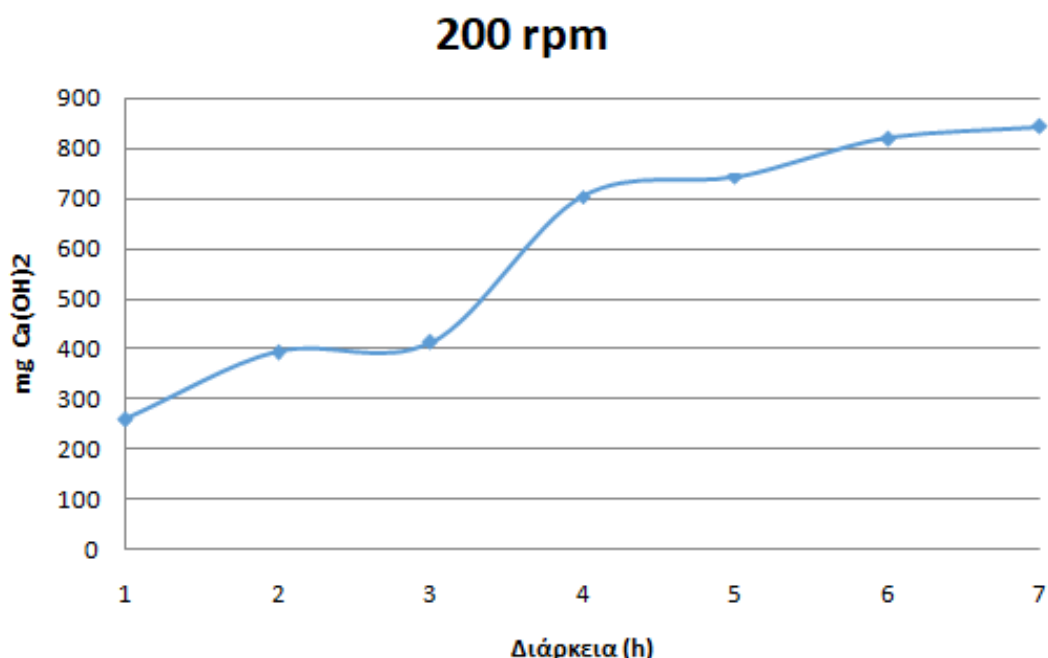
3.4.3 Αποτελέσματα δοκιμής Chapelle

Η τελευταία μέθοδος χαρακτηρισμού στην οποία υποβάλλεται το υλικό είναι η δοκιμή Chapelle. Κατά τη μέθοδο αυτή, λαμβάνεται ένα γραμμάριο από κάθε υλικό και ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Πραγματοποιείται τιτλοδότηση 3 φορές για το κάθε δείγμα, υπολογίζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων και έπειτα, από τον τύπο (που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.2.3) προκύπτει η δραστηριότητα κάθε προϊόντος. Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 6.

Στις εικόνες 44 - 46 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν την κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου από τον καολίνη που έχει υποστεί άλεση σε 200 rpm για 1 έως 7 ώρες, σε 520 rpm για 30 λεπτά έως 2 ώρες και σε 650 rpm για 30 λεπτά και 1 ώρα, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στις εικόνες, η κατανάλωση αυξάνεται, όσο αυξάνεται και η διάρκεια λειοτριβήσης. Η αύξηση δεν είναι αναλογική.

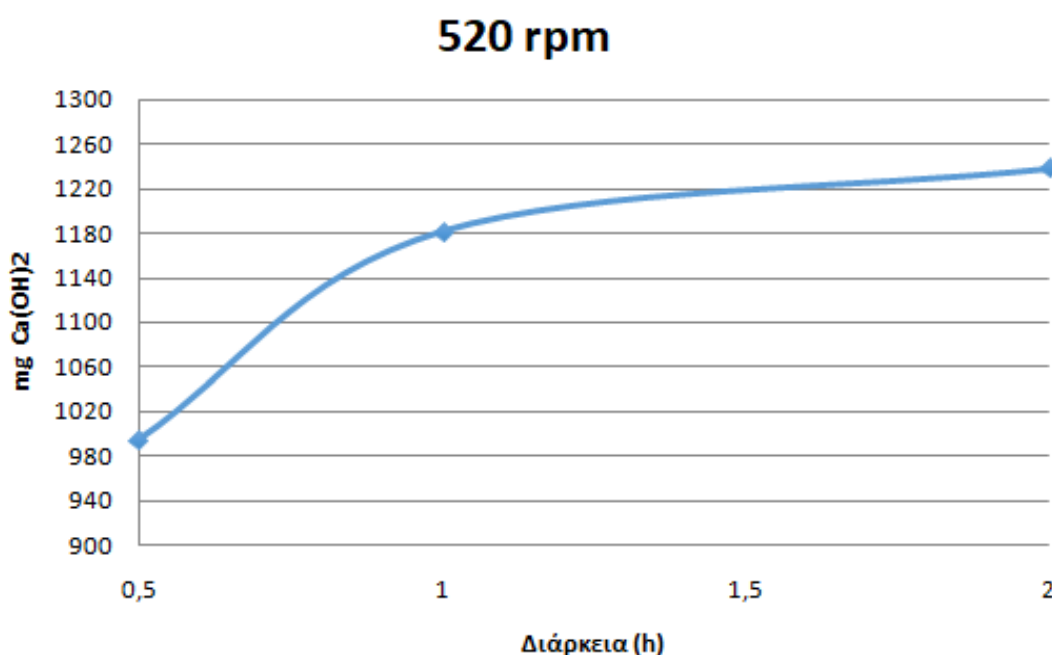
200 rpm



Εικόνα 44: Διάγραμμα που απεικονίζει την κατανάλωση υδρασβέστου από λειοτριβημένο καολίνη σε 200 rpm, σε συνάρτηση με την ώρα

Η κατανάλωση είναι εκείνη που προσδιορίζει την ποζολανικότητα του κάθε δείγματος. Η μεγαλύτερη κατανάλωση (844,20 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$) στα 200 rpm επιτυγχάνεται έπειτα από 7 ώρες λειοτριβήσης. Το αποτέλεσμα αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόλογο, δεδομένου ότι η αντίστοιχη κατανάλωση του εμπορικού μετακαολίνη metastar αγγίζει τα 1882,28 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

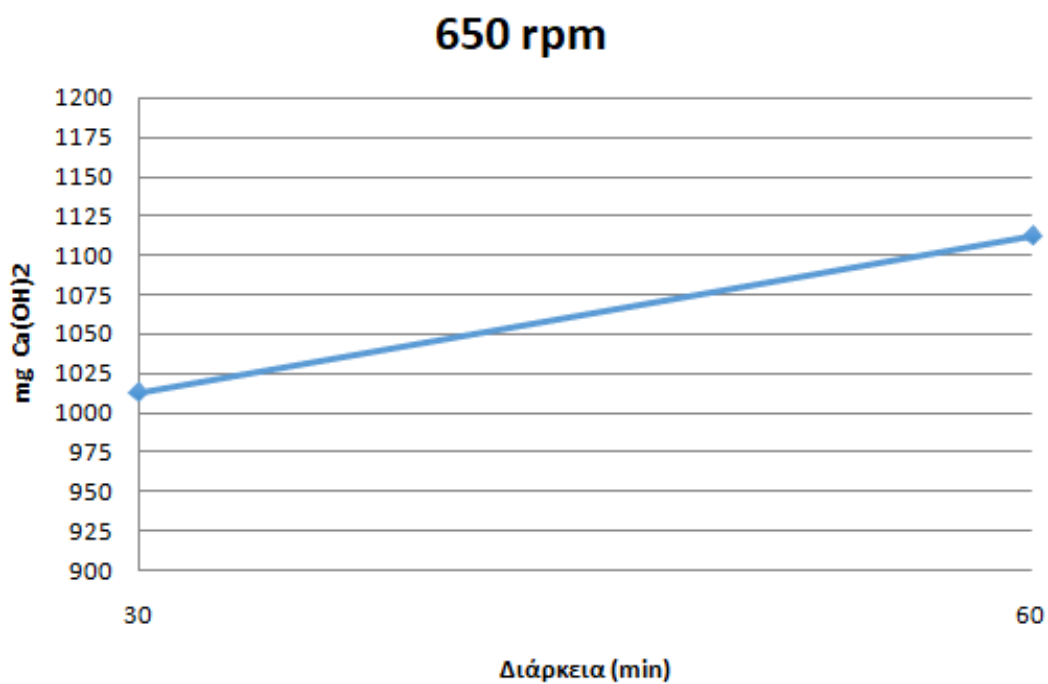
520 rpm



Εικόνα 45: Διάγραμμα που απεικονίζει την κατανάλωση υδρασβέστου από λειοτριβημένο καολίνη σε 520 rpm, σε συνάρτηση με την ώρα

Όπως φαίνεται από το συγκεκριμένο διάγραμμα, η δραστηκότητα των δειγμάτων έχει αυξηθεί, σε σχέση με τα δείγματα που έχουν υποστεί άλεση στα 200 rpm. Η κατανάλωση υδρασβέστου είναι μεγαλύτερη στα 30 λεπτά λειοτριβήσης στα 520 rpm, ακόμη και από εκείνη των 7 ωρών στα 200 rpm. Η μεγαλύτερη τιμή σε αυτήν την ταχύτητα είναι ίση με 1237,95 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$, η οποία πλησιάζει περισσότερο την τιμή του εμπορικού προϊόντος.

650 rpm



Εικόνα 46: Διάγραμμα που απεικονίζει την κατανάλωση υδρασβέστου από λειοτριβημένο καολίνη σε 650 rpm, σε συνάρτηση με την ώρα

Σε συνδυασμό με τον πίνακα 6 και το διάγραμμα διαπιστώνεται πως, στα 650 rpm επιτυγχάνονται υψηλές τιμές ποζολανικότητας.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα – μετρήσεις δοκιμής Chapelle

Δείγμα	Αρχικός όγκος (ml)	Τελικός όγκος (ml)	Όγκος που καταναλώθηκε (ml)		mgCa(OH) ₂
Αναφοράς (Α)	0	27,5	27,5	27,57	771,87
	14,2	41,7	27,5		
	7,3	35	27,7		
Αναφοράς (Β)	0	28	28	27,97	783,07
	2,3	30,3	28		
	15,7	43,6	27,9		
Metastar	0	8,2	8,2	7,93	1882,28
	8,2	16	7,8		
	16	23,8	7,8		
Καολίνης Supreme	0	26	26	25,80	169,37
	18	43,7	25,7		
	12	37,7	25,7		
Supreme 200rpm 1 ώρα	0	24,7	24,7	24,87	258,85
	17	41,9	24,9		
	9,8	34,8	25		
Supreme 200rpm 2 ώρες	0	23,8	23,8	23,47	393,07
	23,8	47,2	23,4		
	18,1	41,3	23,2		
Supreme 200rpm 3 ώρες	0	23,2	23,2	23,27	412,2474
	23,3	46,7	23,4		
	20,3	43,5	23,2		
Supreme 200rpm 4 ώρες	0	24,3	24,3	20,23	703,38
	15,2	39,2	24		
	20,3	44	23,7		
Supreme 200rpm 5 ώρες	0	20,1	20,1	20,10	743,40
	20,5	40,6	20,1		
	6,5	26,6	20,1		
Supreme 200rpm 6 ώρες	0	19,3	19,3	19,30	819,00
	19,3	38,7	19,4		
	19,7	38,9	19,2		
Supreme 200rpm 7 ώρες	0	19,1	19,1	19,03	844,20
	19,1	38,1	19		
	28,1	47,1	19		
Supreme 520rpm 2 ώρες	0	14,8	14,8	14,87	1237,95
	14,9	29,8	14,9		
	29,8	44,7	14,9		
Supreme 520rpm 1 ώρα	0	15,6	15,6	15,47	1181,25
	15,6	31	15,4		
	31	46,4	15,4		
Supreme 520rpm 30 λεπτά	0	17,4	17,4	17,43	995,40
	17,4	35	17,6		
	21,1	38,4	17,3		
Supreme 650rpm 1 ώρα	0	16,1	16,1	15,97	1112,11
	16,1	32	15,9		
	32	47,9	15,9		
Supreme 650rpm 30 λεπτά	0	17,2	17,2	17,00	1013,04
	17,2	34,1	16,9		
	26,8	43,7	16,9		

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία, καθώς και οι χαρακτηριστικές αναλύσεις που ακολούθησαν, πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη της εφαρμογής της μηχανικής ενεργοποίησης για την μετατροπή ενός καολίνη υψηλής καθαρότητας σε μετακαολίνη και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς της.

Η επιτυχημένη μηχανική ενεργοποίηση του καολίνη αποτελεί μία διαδικασία, η οποία τείνει να συμβάλλει στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και συνεπώς, στη μείωση του κόστους παραγωγής μετακαολίνη. Οι βιομηχανίες ετησίως καταβάλλουν υπέρογκα ποσά στην αγορά ηλεκτρικής ενέργειας, το μεγαλύτερο ποσοστό της οποίας μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια για την ολοκλήρωση διεργασιών που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες. Μέχρι τώρα, η παραγωγή μετακαολίνη μέσω θερμικής ενεργοποίησης είναι μια δαπανηρή και ενεργοβόρα μέθοδος, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που είναι απαραίτητες για την έψηση του καολίνη. Γι' αυτό το λόγο, σύνθετες είναι οι βιομηχανίες να χρησιμοποιούν φθηνότερα υποκατάστατα του μετακαολίνη για την κάλυψη των αναγκών τους.

Τον πιο σημαντικό ρόλο για την επίτευξη της ενεργοποίησης του καολίνη με μηχανικά μέσα, τον διαδραματίζει η διάρκεια και η ταχύτητα άλεσης. Η αύξηση του χρόνου και ταχύτητας λειοτρίβησης οδηγούν σε καλύτερα αποτελέσματα. Ο κατάλληλος συνδυασμός των δύο αυτών παραμέτρων επιτρέπει την παραγωγή μετακαολίνη στο λιγότερο δυνατό χρόνο με τη μικρότερη δυνατή ταχύτητα.

Επιπλέον, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η ποζολανική δραστηριότητα του μετακαολίνη εξαρτάται άμεσα από την κρυσταλλικότητα του αρχικού καολίνη.

Όπως παρατηρήθηκε από τις αναλύσεις χαρακτηρισμού στις οποίες υποβλήθηκαν τα μηχανικά ενεργοποιημένα δείγματα, η ταχύτητα των 200 rpm δεν ήταν αρκετή για να μετασχηματίσει πλήρως τον καολίνη. Ακόμα και έπειτα από 7 ώρες άλεσης, οι περισσότεροι δεσμοί των στοιχείων δεν είχαν σπάσει και η ποζολανικότητα του υλικού δεν είχε φτάσει τα επιθυμητά επίπεδα, ώστε να χαρακτηριστεί μετακαολίνης.

Αντιθέτως, τα αποτελέσματα στην ταχύτητα των 520 rpm ήταν πολύ ενθαρρυντικά, δεδομένου ότι μερική μετατροπή του καολίνη είχε πραγματοποιηθεί ακόμα και από

τα πρώτα 30 λεπτά λειοτριβήσης. Έπειτα από 2 ώρες, το υλικό έχει γίνει άμορφο, χωρίς την παρουσία των χαρακτηριστικών δεσμών του αρχικού καολίνη και η ποζολανικότητά του έχει φτάσει σε ικανοποιητικά επίπεδα.

Στα 650 grm υπάρχει μία μικρή βελτίωση, σε σχέση με τα 520 grm. Και σε αυτήν την περίπτωση, ο μετασχηματισμός του καολίνη έχει ξεκινήσει στα 30 λεπτά λειοτριβήσης. Οι δεσμοί, επίσης, έχουν καταστραφεί και η ποζολανικότητα έχει αυξηθεί στη μισή ώρα. Συγκριτικά με τα 520 grm, έπειτα από άλεση 1 ώρας, η ποζολανικότητα του δείγματος εμφανίζεται παρόμοια. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία. Το αναμενόμενο είναι η ποζολανική δραστηριότητα να αυξάνεται, όσο πιο μεγάλη είναι και η ταχύτητα άλεσης. Το συγκεκριμένο σημείο χρειάζεται περαιτέρω μελέτη για την κατανόηση του λόγου για τον οποίο συμβαίνει αυτή η μεταβολή.

Συμπερασματικά, με την άλεση, οι δεσμοί των στοιχείων του καολίνη αρχίζουν να χαλαρώνουν και το υλικό τείνει να γίνει άμορφο.

Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Λόγω των θετικών αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τις αλέσεις στα 520 και 650 grm, αξίζει να μελετηθεί το ποσοστό μετατροπής του καολίνη σε μικρότερους χρόνους λειοτριβήσης στις αντίστοιχες ταχύτητες. Για παράδειγμα, τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε άλεση 30 λεπτών στα 650 grm, αλλά και εκείνα που λειοτριβήθηκαν για 2 ώρες στα 520 grm, παρουσιάζουν ικανοποιητική μετατροπή. Γι' αυτό το λόγο αξίζει η περαιτέρω διερεύνηση των αποτελεσμάτων με άλεση για 15 και 90 λεπτών, αντίστοιχα.

Τέλος, αρκετά χρήσιμη κρίνεται η μεταφορά των πειραμάτων σε πιλοτική κλίμακα. Ανάλογα με τις ανάγκες, την μετέπειτα χρήση, αλλά και τις προδιαγραφές του μετακαολίνη που απαιτούνται για κάθε εφαρμογή, μπορεί να επιλεγεί ο κατάλληλος συνδυασμός χρόνου και ταχύτητας λειοτριβήσης που να συνδυάζει την επιθυμητή ποιότητα προϊόντος και την οικονομικότερη κατεργασία παραγωγής.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Φίτος Μ. (2014), Ποζολανική δραστικότητα Μηχανικά Ενεργοποιημένων Μετακαολινών και Εφαρμογή τους στην Τεχνολογία Σκυροδέματος, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών
2. [Καολίνης - Βικιπαίδεια \(wikipedia.org\)](https://el.wikipedia.org/wiki/Καολίνη)
3. Ηλεκτρονικό Βιβλίο, Καολινίτης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας [Καολίνης \(auth.gr\)](https://www.auth.gr)
4. [Ο καολίνης | Χανιώτικα Νέα \(haniotika-nea.gr\)](https://www.haniotika-nea.gr)
5. Ηλεκτρονικό Βιβλίο, Μαθήματα Φυσικής Γεωγραφίας, Αποσάθρωση, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας [Κωνσταντίνος Βουβαλίδης - Προσωπική σελίδα \(auth.gr\)](https://www.auth.gr)
6. [Καολινίτης \(orykta.gr\)](https://www.orykta.gr)
7. [Kaolin: 2021 World Market Review and Forecast to 2030 \(mcgroup.co.uk\)](https://www.mcgroup.co.uk)
8. [Kaolin - EarthResources](https://www.earthresources.com)
9. Τσιραμπίδης Α. & Φιλίππιδης Α. (2013), Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
10. Παπούλης Δ. (2003), Ορυκτολογική Μελέτη: Διεργασίες Καολινιτίωσης και Ιδιότητες Καολινών των Λευκογείων Δράμας και της Νήσου Κω, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας
11. Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου, [Ο ορυκτός πλούτος της Μήλου \(milosminingmuseum.com\)](https://www.milosminingmuseum.com)
12. Τεκίδης Σ. (2013), Ανθεκτικότητα Κονιαμάτων και Γεωπολυμερών από Μετακαολίνη και Ασβεστολιθική Άμμο, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών (Δ.Π.Μ.Σ.)
13. Kakali G., Perraki T., Tsvivilis S., Badogiannis E. (2001), Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
14. [Metakaolin Market 2028 by Types, Application, Technology, Opportunities, End Users and Regions | The Insight Partners](https://www.insightpartners.com)

15. Μπαδογιάννης Ε. (2004), Αξιοποίηση Καολινών στην Τεχνολογία Σκυροδέματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
16. [Kaolin Market Size, Share | Industry Report, 2020-2027 \(grandviewresearch.com\)](#)
17. Εικόνα, Ηλεκτρονικό Βιβλίο, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας [MILOSISLAND \(auth.gr\)](#)
18. [Ορυχεία \(interbeton.gr\)](#)
19. Κανελλόπουλος Χ. (2017), Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ – Οδηγός εκτέλεσης και αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων με χρήση του λογισμικού EVA της Bruker, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος
20. Εικόνα [D8-Discover-bruker.jpg \(475×600\) \(d32ogogmya1dw8.cloudfront.net\)](#)
21. Διάλεξη, Φασματοσκοπία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών [PowerPointPresentation \(uoc.gr\)](#)
22. [FT-IR 01_chapter_7 \(1\).pdf](#)
23. Θωμάδης Ε. (2015), Σύνθεση Μουλλιτικών, Σπινελικών και Κορδιεριτικών μαζών από Ελληνικές Ορυκτές Πρώτες Ύλες, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
24. Τσακαλάκης Κ., Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2018) [ΚΑΤΑΤΜΗΣΗ - ΘΠΑΥΣΗ \(Sizereduction\) \(ntua.gr\)](#)
25. Ilic B., Radonjanin V., Malešev M., Zdujic M., Mitrovic A. (2017), Study on the addition effect of metakaolin and mechanically activated kaolin on cement strength and microstructure under different curing conditions
26. Ilic B., Mitrovic A., Zdujic M., Milicic L. (2018), Compressive strength and microstructure of ordinary cured and autoclaved cement-based composites with mechanically activated kaolins
27. Τσακαλάκης Κ. (2019), Θεωρία και Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών
28. [Ποζολάνες \(orykta.gr\)](#)
29. [Metakaolin - measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide \(Chapelle test modified\) Referring to the French norm NF P 18-513, Annexe A](#)

30. Εικόνα [Κινεζική πορσελάνη - κομψότητα και κομψότητα \(erch2014.com\)](http://erch2014.com)
31. Εικόνα [SEMs showing \(A\) authigenic pore-filling illite from the Magnus... | Download Scientific Diagram \(researchgate.net\)](#)
32. Εικόνα [Ca\(OH\)₂ \(Calcium hydroxide\) \(uest.gr\)](http://uest.gr)
33. Bukalo N., Ekosse G., Odiyo J., Ogola J. (2017), Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Clay Size Fraction of Cretaceous-Tertiary Kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon, School of Environmental Sciences, University of Venda
34. B. J. Saikia (2010)