



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΟ
ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΑΣ ΜΠΑΝΤΟΥΝΑ

Διπλωματούχου Γεωλόγου Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2013

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΑΣ ΜΠΑΝΤΟΥΝΑ

Διπλωματούχου Γεωλόγου Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΤΣΑΚΑΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της μερικής εκπλήρωσης των απαιτήσεων για το Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών". Πραγματεύεται τη μεθοδολογία επικάλυψης της λιγνιτικής τέφρας με οξειδίο του τιτανίου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με τη βοήθειά τους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω:

- Την Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αγγελική Μουτσάτσου, επιβλέποντα καθηγήτρια, γιατί μου ανέθεσε την εκπόνηση της εργασίας αυτής αλλά και γιατί με βοήθησε με την καθοδήγηση της, την εμπειρία και τις πολύτιμες γνώσεις της.
- Τον κύριο Κ. Κορδάτο, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην εξεταστική επιτροπή.
- Τον κύριο Κ. Τσακαλάκη, Καθηγητή Ε.Μ.Π., επίσης για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην εξεταστική επιτροπή.
- Την υποψήφια διδάκτορα του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Ελένη Κατσικά η οποία με βοήθησε, τόσο μεταδίδοντας μου τις γνώσεις της πάνω στο γνωστικό αντικείμενο με το οποίο ασχολήθηκα όσο και σε πρακτικά ζητήματα που αφορούσαν την ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων.
- Τους φίλους μου Σπύρο και Ελένη για την συμπαράσταση και την θετική τους ενέργεια που υπήρξαν καθοριστικά για την περάτωση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα, τέλος, να ευχαριστήσω ολόψυχα την αδερφή μου Μαρία, για την συνεχή ενθάρρυνση και υποστήριξή της τόσο κατά τη διάρκεια των σπουδών μου όσο και σε κάθε βήμα της ζωής μου.

Μπαντούνα Ιωάννα
Αθήνα, 27 Ιουνίου 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της μελέτης αυτής είναι η συμβολή στην αξιοποίηση της λιγνιτικής τέφρας, παραπροϊόν των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία προκύπτει σε σημαντικές ποσότητες και το μεγαλύτερο ποσοστό της (10% χρήση στον τομέα των δομικών υλικών) συνήθως αποτίθεται στις γύρω από τα εργοστάσια περιοχές.

Στην προσπάθεια αυτή επιχειρήθηκε η επικάλυψη της λιγνιτικής τέφρας με έναν ημιαγωγό, το TiO_2 , με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός φωτοκαταλυτικού υλικού. Η λιγνιτική τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα καταλύτη λόγω της αυξημένης θερμικής σταθερότητας των αργιλοπυριτικών ενώσεων, ενώ το TiO_2 παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς. Είναι μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, βιολογικά και χημικά αδρανές, φθινό, ευρέως διαθέσιμο και αναγεννήσιμο.

Για την επικάλυψη Ελληνικών Λιγνικών Τεφρών με TiO_2 , χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία της υδρόλυσης του TiCl_4 και της καταβύθισης, των οποίων πλεονέκτημα είναι η απλότητα και η οικονομικότητα. Ακόμη ένας λόγος που επιλέχθηκε αυτή η διαδικασία είναι ότι σκοπός ήταν η μερική επικάλυψη της επιφάνειας της τέφρας, ούτως ώστε να γίνει εκμετάλλευση και των ιδιοτήτων της τέφρας στην απορρόπηση υγρών αποβλήτων.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε: i) την ανάμιξη των πρώτων υλών (ιπτάμενης και υγρής τέφρας) και των διαλυμάτων του HCl , του TiCl_4 και του NH_4HCO_3 ii) τη διήθηση και την ξήρανση των ιζημάτων τους και την πυροσυσσωμάτωση τους για 2 ώρες στους 300 και τους 700°C και iii) μελέτη της δομής των τελικών προϊόντων με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), στοιχειακή ανάλυση (EDX) και θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG).

Ως διαδικασία αναφοράς, το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε χωρίς την προσθήκη διαλύματος TiCl_4 , για να διαπιστωθεί το ποσοστό του TiO_2 που επικάθισε στην τέφρα, ενώ στην περίπτωση της υγρής τέφρας Μεγαλόπολης και Αγ. Δημητρίου, για να διερευνηθεί το κατά πόσο το ποσοστό υγρασίας επηρεάζει τα αποτελέσματα της διαδικασίας, το πείραμα επαναλήφθηκε με προηγούμενη ξήρανση των δειγμάτων στους 100°C για 24 ώρες.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας η παρουσία του CaO_f των τεφρών επηρεάζει την ποσοτική επικάλυψη της επιφανείας των τεφρών με TiO_2 καθόσον αντιδρά δίδοντας την κρυσταλλική φάση του περοβσκίτη. Χαρακτηριστικό που παρατηρήθηκε αλλά αναφέρεται και στη βιβλιογραφία είναι ότι οι προσμείξεις των τεφρών εμποδίζουν σε υψηλές θερμοκρασίες την μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο, γεγονός που ευνοεί το φαινόμενης της φωτοκατάλυσης. Η Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου, παρά τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε CaO_f , δείχνει να υπερισχύει αυτής της Μεγαλόπολης λόγω της αρκετά έντονης παρουσίας αιματίτη, παρόλο που η τελευταία παρουσιάζει καλύτερη επικάλυψη οφειλόμενη στο μεγάλο ποσοστό κενοσφαιρών.

ABSTRACT

The purpose of this study is to use coal ash, a by-product come up in thermal power plants, in important quantities and usually stored around the factory region (only 10% is used in the construction sector).

In this effort, coal ash was coated with TiO_2 , resulting in the production of a photocatalytic material. Coal ash can be used as catalyst support due to the increased thermal stability of aluminosilicate compounds, while the TiO_2 presents many advantages compared to the other semiconductors.

The methods of TiCl_4 hydrolysis and precipitation were used in order to succeed TiO_2 coating on greek coal ash. Their advantage is simplicity, cost effectiveness and easy application.

The experimental process included: i) mixing the raw materials (fly and bottom ash) with solutions of HCl , TiCl_4 and NH_4HCO_3 ii) filtering and their dried sediment sintered for 2 hours at 300 and 700°C iii) study of the structure of the products with X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy and finally study of their thermal behaviour by Thermogravimetric Analysis.

As reference procedure, the same experiment was repeated without the addition of TiCl_4 solution, in order to determine the percentage of TiO_2 loaded on coal ash. In case of bottom ash of Agios Dimitrios and Megalopolis, the experiment was repeated with pre-drying the samples at 100°C for 24h, to explore whether their moisture content affects the study results.

The presence in lignite ash of CaO_f affects the quantity of coating by appearing with the form of perovskite. Impurities in the ash inhibit the conversion of anatase to rutile at high temperatures, which favors the phenomenon of photocatalysis. Due to the presence of hematite, the sample of fly ash Agios Dimitrios prevails that of Megalopolis, despite its high cenospheres content.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	6

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

1.1 Λιγνιτική τέφρα	14
1.2 Ιπτάμενη τέφρα	15
1.3 Υγρή τέφρα	15

Κεφάλαιο 2

Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO_2	22
2.2 Παρασκευή εμπορικού TiO_2	26

Κεφάλαιο 3

Μέθοδοι παρασκευής λεπτών υμενίων TiO_2

3.1 Εισαγωγή	28
3.1.1 Βομβαρδισμός με σωματίδια (Sputtering).....	29
3.1.2 Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition)	30
3.1.3 Χημική Απόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)	31
3.1.4 Εναπόθεση κolloειδούς γέλης (sol-gel).....	33
3.1.5 Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin coating)	33
3.1.6 Εναπόθεση μέσω ψεκασμού (Spray Pyrolysis, SP).....	38
3.1.7 Εναπόθεση ψεκασμού με χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis USP).....	41
3.1.8 Χημική σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth, ASG)	42
3.1.9 Η τεχνική Doctor blade	44
3.1.10 Τεχνική των διάτρητων μητρών (screen printing)	45
3.1.11 Εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing).....	46
3.1.12 Χημική συγκαταβύθιση	47
3.2 Μελέτες τεχνικών επικάλυψης TiO_2	49

Κεφάλαιο 4

Υλικά που έχουν επικαλυφθεί με TiO_2	60
---	----

Κεφάλαιο 5

ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	65
---------------------------------	----

Κεφάλαιο 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	71
6.1 Εισαγωγή	71
6.2 Πειραματικά δεδομένα Λιγνιτικών τεφρών Αγ. Δημητρίου.....	71
6.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Ιπτάμενης τέφρας.....	71

6.2.1.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία	73
6.2.1.2 Ειδικό βάρος	74
6.2.1.3 Μετρήσεις pH	75
6.2.1.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος ιπτάμενης τέφρας.....	76
6.2.1.5 Πειραματικά δεδομένα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	79
6.2.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Υγρής τέφρας.....	86
6.2.2.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία	88
6.2.2.2 Ειδικό βάρος	91
6.2.2.3 Μετρήσεις pH.....	92
6.2.2.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος υγρής τέφρας.....	93
6.2.2.5 Πειραματικά δεδομένα από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	98
6.3 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων	110

Κεφάλαιο 7

Πειραματικά δεδομένα Λιγνιτικών τεφρών Μεγαλόπολης

7.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Ιπτάμενης τέφρας.....	112
7.1.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία	114
7.1.2 Ειδικό βάρος	115
7.1.3 Μετρήσεις pH	116
7.1.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος ιπτάμενης τέφρας.....	117
7.1.5 Πειραματικά δεδομένα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	119
7.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Υγρής τέφρας.....	126
7.2.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία	128
7.2.2 Ειδικό βάρος	130
7.2.3 Μετρήσεις pH	132
7.2.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος υγρής τέφρας.....	133
7.2.5 Πειραματικά δεδομένα από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	138
7.3 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων.....	150

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα..... 152

Βιβλιογραφία

Παράρτημα.....

Βιογραφικό Σημείωμα

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 5.1: Κωδικοποίηση των δειγμάτων της πειραματικής διαδικασίας	66
Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση (%) ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου.....	71
Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα κοκκομετρίας Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου.....	72
Πίνακας 6.3: Μεταβολές βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία.....	74
Πίνακας 6.4: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την έψηση του δείγματος ΙΤΑΔΤi1	74
Πίνακας 6.5: Μετρήσεις ειδικού βάρους	74

Πίνακας 6.6: Τιμές pH διαλυμάτων	75
Πίνακας 6.7: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση με XRD.....	76
Πίνακας 6.8: Κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD	78
Πίνακας 6.9: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΙΤΑΔΤi1	82
Πίνακας 6.10: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΙΤΑΔΤi2.....	84
Πίνακας 6.11: Χημική σύσταση (%) υγρής τέφρας.....	86
Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα κοκκομετρίας Malvern	86
Πίνακας 6.13: Μετρήσεις βάρους υγρής τέφρας κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας	88
Πίνακας 6.14: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία	89
Πίνακας 6.15: Μεταβολές βάρους υλικού πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1	90
Πίνακας 6.16: Μετρήσεις ειδικού βάρους.....	91
Πίνακας 6.17: Μετρήσεις pH.....	92
Πίνακας 6.18: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	93
Πίνακας 6.19: Κρυσταλλικές ενώσεις δειγμάτων αναφοράς.....	94
Πίνακας 6.20: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	95
Πίνακας 6.21: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	96
Πίνακας 6.22: Κρυσταλλικές ενώσεις πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων	97
Πίνακας 6.23: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1	101
Πίνακας 6.24: Σημειακή σύσταση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1	104
Πίνακας 6.25: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΥΤΑΔΤi2 και του δείγματος ΥΤΑΔΤi3	109
Πίνακας 7.1: Χημική σύσταση (%) ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης	112
Πίνακας 7.2: Κοκκομετρική κατανομή Ι.Τ. Μεγαλόπολης	112
Πίνακας 7.2: Κοκκομετρική κατανομή Ι.Τ. Μεγαλόπολης	112
Πίνακας 7.3: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία	115
Πίνακας 7.4: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την έψηση του δείγματος ΙΤΜΤi1115	115
Πίνακας 7.5: Μετρήσεις ειδικού βάρους	116
Πίνακας 7.6: Μετρήσεις pH.....	117
Πίνακας 7.7: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	117
Πίνακας 7.8: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	118
Πίνακας 7.9: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΙΤΜΤi2.....	124
Πίνακας 7.10: Χημική σύσταση (%) υγρής τέφρας.....	126
Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα κοκκομετρίας Malvern	126
Πίνακας 7.12: Μετρήσεις βάρους υγρής τέφρας, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας	128
Πίνακας 7.13: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία	129
Πίνακας 7.14: Μεταβολές βάρους υλικού πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος ΥΤΜΤi1	130
Πίνακας 7.15: Μετρήσεις ειδικού βάρους.....	131
Πίνακας 7.16: Μετρήσεις pH.....	132
Πίνακας 7.17: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	133
Πίνακας 7.18: Χημικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD	134

Πίνακας 7.19: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	135
Πίνακας 7.20: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.....	136
Πίνακας 7.21: Κρυσταλλικές ενώσεις πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων.....	137
Πίνακας 7.22: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος YTMΤi1	142
Πίνακας 7.23: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος YTMΤi2	146
Πίνακας 7.24: Σημειακή σύσταση του δείγματος YTMΤi3	148

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 6.1: Ειδικό βάρος Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου.....	75
Γράφημα 6.2: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΙΤΑΔΤi1.....	81
Γράφημα 6.3: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΙΤΑΔΤi2.....	84
Γράφημα 6.4: Μεταβολή μάζας Ι.Τ. και Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου μετά την πειραματική διαδικασία.....	89
Γράφημα 6.5: Μεταβολή βάρους Ι.Τ. και Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1 στους 300°C και 700°C.....	90
Γράφημα 6.6: Ειδικό βάρος Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου κατά την πειραματική διαδικασία.....	91
Γράφημα 6.7: Ειδικό βάρος Ι.Τ. και Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου κατά την πειραματική διαδικασία.....	92
Γράφημα 6.8: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi1, Σημείο 1	100
Γράφημα 6.9: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi1, Σημείο 2	100
Γράφημα 6.10: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi1.....	104
Γράφημα 6.11: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi2.....	108
Γράφημα 6.12: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi3.....	108
Γράφημα 7.1: Ειδικό βάρος Ι.Τ. Μεγαλόπολης.....	116
Γράφημα 7.2: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΙΤΜΤi2.....	124
Γράφημα 7.3: Μεταβολή μάζας (%) των Ι.Τ. και Υ.Τ. Μεγαλόπολης μετά την πειραματική διαδικασία.....	129
Γράφημα 7.4: Μεταβολή βάρους Ι.Τ. και Υ.Τ. Μεγαλόπολης μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος ΥΤΜΤi1 στους 300°C και 700°C.....	130
Γράφημα 7.5: Ειδικό βάρος Υ.Τ. Μεγαλόπολης κατά την πειραματική διαδικασία.....	131
Γράφημα 7.6: Ειδικό βάρος Ι.Τ. και Υ.Τ. Μεγαλ. κατά την πειραματική διαδικασία.....	132
Γράφημα 7.7: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi1.....	142
Γράφημα 7.8: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi2, Σημείο 1	145
Γράφημα 7.9: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi2, Σημείο 2.....	145
Γράφημα 7.10: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi3.....	148

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.....	68
Διάγραμμα 5.2: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας αναφοράς.....	69
Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου..	72
Διάγραμμα 6.2: Κρυσταλλικές φάσεις Ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου (ΙΤΑΔ).....	73

Διάγραμμα 6.3: Διαγράμματα XRD ΙΤΑΔ, ΙΤΑΔΤi1, και ΙΤΑΔαναφοράς.....	76
Διάγραμμα 6.4: Διαγράμματα XRD ΙΤΑΔΤi1, ΙΤΑΔΤi2 και ΙΤΑΔΤi3.....	77
Διάγραμμα 6.5: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής υγρής τέφρας Αγ. Δημητρίου.....	87
Διάγραμμα 6.6: Κρυσταλλικές φάσεις Υγρής τέφρας Αγ. Δημητρίου.....	88
Διάγραμμα 6.7: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων Ι.Τ. και Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου.....	93
Διάγραμμα 6.8: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΙΤΑΔαναφοράς και ΥΤΑΔαναφοράς.....	94
Διάγραμμα 6.9: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΥΤΑΔΤi1 και ΥΤΑΔΤiξη.....	95
Διάγραμμα 6.10: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΥΤΑΔ, ΥΤΑΔαναφοράς, ΥΤΑΔΤi1 και ΥΤΑΔΤiξη.....	96
Διάγραμμα 6.11: Διαγράμματα XRD δειγμάτων μετά την πυροσυσσωμάτωση.....	97
Διάγραμμα 7.1: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής Ι.Τ. Μεγαλόπολης.....	113
Διάγραμμα 7.2: Κρυσταλλικές φάσεις Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (ΙΤΜ).....	114
Διάγραμμα 7.3: Κρυσταλλικές ενώσεις ΙΤΜ, ΙΤΜαναφοράς και ΙΤΜΤi1.....	117
Διάγραμμα 7.4: Κρυσταλλικές φάσεις Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλ. σε όλες τις φάσεις της πειραματικής διαδικασίας.....	118
Διάγραμμα 7.5: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής υγρής τέφρας Μεγαλόπολης.....	127
Διάγραμμα 7.6: Διάγραμμα XRD Υγρής τέφρας Μεγαλόπολης.....	128
Διάγραμμα 7.7: Διαγράμματα XRD Ιπτάμενης τέφρας και Υγρής τέφρας Μεγαλόπολης.....	133
Διάγραμμα 7.8: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΙΤΜαναφοράς και ΥΤΜαναφοράς.....	134
Διάγραμμα 7.9: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΥΤΜΤi1 και ΥΤΜΤiξη.....	135
Διάγραμμα 7.10: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΥΤΜ, ΥΤΜαναφοράς, ΥΤΜΤi1 και ΥΤΜΤiξη.....	136
Διάγραμμα 7.11: Διαγράμματα XRD δειγμάτων μετά την πυροσυσσωμάτωση.....	137

ΚΑΤΑΛΟΓΩΝ ΕΙΚΟΝΩΝ SEM

Εικόνα 6.1: Μικροδομή δείγματος ΙΤΑΔ (α): Μεγέθυνση x 100, (β): Μεγέθυνση x 1000, (γ): Μεγέθυνση x 2000.....	79
Εικόνα 6.2: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ΙΤΑΔΤi1 (β): ΙΤΑΔαναφοράς.....	80
Εικόνα 6.3 (α): Μικροδομή ΙΤΑΔαναφοράς, Μεγέθυνση x 2000.....	80
Εικόνα 6.4: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ΙΤΑΔΤi1, (β): ΙΤΑΔαναφοράς.....	81
Εικόνα 6.5: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ΙΤΑΔΤi2, (β): ΙΤΑΔΤi3.....	83
Εικόνα 6.6: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ΙΤΑΔΤi2, (β): ΙΤΑΔΤi3.....	83
Εικόνα 6.7: Μικροδομή ΥΤΑΔ (α): Μεγ. x 100, (β): Μεγ. x 2000, (γ): Μεγ. x 4000.....	98
Εικόνα 6.8: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): ΥΤΑΔαναφοράς, (β): ΥΤΑΔΤi1, (γ): ΥΤΑΔΤiξη.....	99
Εικόνα 6.9: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 200 (α): ΥΤΑΔαναφοράς, (β): ΥΤΑΔΤiξη.....	102
Εικόνες 6.10: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ΥΤΑΔαναφοράς, (β): ΥΤΑΔΤi1, (γ): ΥΤΑΔΤiξη.....	103

Εικόνα 6.11: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ΥΤΑΔΤi2, (β): ΥΤΑΔΤi3.....	105
Εικόνα 6.12: Μικροδομή ΥΤΑΔΤi2, Μεγέθυνση x 2000.....	106
Εικόνα 6.13: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α), (β): ΥΤΑΔΤi2, (γ): ΥΤΑΔΤi3.....	107
Εικόνα 7.1: Μικροδομή δείγματος ΙΤΜ (α): Μεγέθυνση x 100, (β): Μεγέθυνση x 2000, (γ): Μεγέθυνση x 4000.....	119
Εικόνα 7.2: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): ΙΤΜΤi1, (β): ΙΤΜαναφοράς.....	120
Εικόνα 7.3: Μικροδομή ΙΤΜαναφοράς, Μεγέθυνση x 2000.....	120
Εικόνα 7.4: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 4000 (α): ΙΤΜΤi1, (β): ΙΤΜαναφοράς.....	121
Εικόνα 7.5: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ΙΤΜΤi2, (β): ΙΤΜΤi3.....	122
Εικόνες 7.6: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 1000 (α): ΙΤΜΤi2, (β): ΙΤΜΤi3.....	122
Εικόνα 7.7: (α): Μικροδομή δείγματος ΙΤΜΤi2, Μεγέθυνση x 2000	123
Εικόνα 7.8: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ΙΤΜΤi2, (β): ΙΤΜΤi3.....	125
Εικόνα 7.9: Μικροδομή ΥΤΜ (α): Μεγ. x 100, (β): Μεγ. x 2000, (γ): Μεγ. x 4000.....	138
Εικόνα 7.10: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): ΥΤΜαναφοράς, (β): ΥΤΜΤi1, (γ): ΥΤΜΤiξη.....	139
Εικόνα 7.11: Μικροδομή δείγματος ΥΤΜΤiξη, Μεγέθυνση x 1000	140
Εικόνα 7.12: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 2000 (α): ΥΤΜαναφοράς, (β): ΥΤΜΤi1, (γ): ΥΤΜΤiξη.....	141
Εικόνα 7.13: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 4000 (α): ΥΤΜαναφοράς (β): ΥΤΜΤi1.....	143
Εικόνα 7.14: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): ΥΤΜΤi2, (β): ΥΤΜΤi3.....	144
Εικόνα 7.15: Μικροδομή δείγματος ΥΤΜΤi2, Μεγέθυνση x 400.....	144
Εικόνα 7.16: Μικροδομή δείγματος ΥΤΜΤi3, Μεγέθυνση x 1000.....	147
Εικόνα 7.17: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 2000 (α): ΥΤΜΤi2, (β): ΥΤΜΤi3 ...	147
Εικόνα 7.18: Μικροδομή δείγματος ΥΤΜΤi3, Μεγέθυνση x 4000	149

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου→ ΙΤΑΔ

Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους 100 °C→ ΙΤΑΔαναφοράς

Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl₄ και ξήρανση στους 100 °C→ ΙΤΑΔΤi1

Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl₄ και ξήρανση στους 300 °C→ ΙΤΑΔΤi2

Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl₄ και ξήρανση στους 700 °C→ ΙΤΑΔΤi3

Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου→ ΥΤΑΔ

Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους 100 °C→ ΥΤΑΔαναφοράς

Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl₄ και ξήρανση στους 100 °C→ ΥΤΑΔΤi1

Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΥΤΑΔΤi2

Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΥΤΑΔΤi3

Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου επεξεργασμένη στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, μετά την κατεργασία με
 TiCl_4 και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ → ΥΤΑΔΤiξη

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης→ ΙΤΜ

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΙΤΜαναφοράς

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΙΤΜΤi1

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΙΤΜΤi2

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΙΤΜΤi3

Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης→ ΥΤΜ

Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΥΤΜαναφοράς

Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΥΤΜΤi1

Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΥΤΜΤi2

Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ →
ΥΤΜΤi3

Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης επεξεργασμένη στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, μετά την κατεργασία με TiCl_4
και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ → ΥΤΜΤiξη

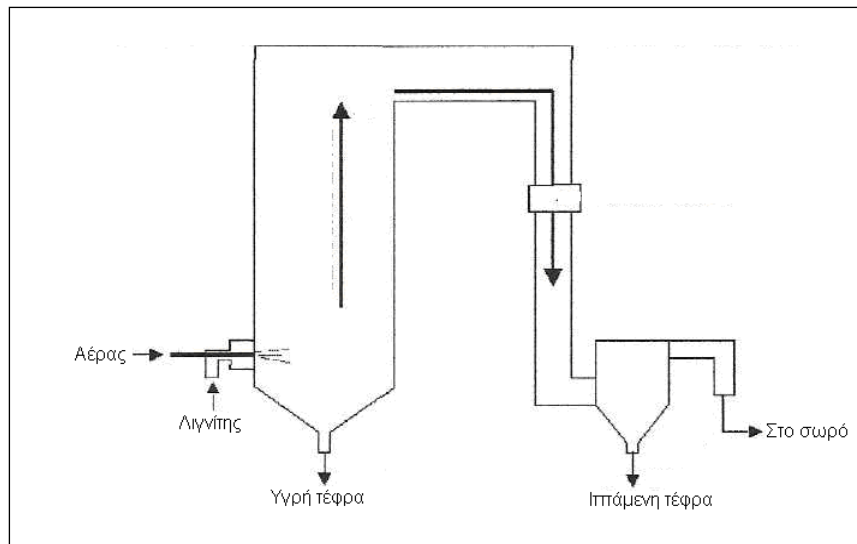
Κεφάλαιο 1- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΛΙΓΝΙΤΙΚΗ ΤΕΦΡΑ

Ο ελληνικός λιγνίτης συνεισφέρει περίπου στο 70% των ενεργειακών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για ηλεκτροπαραγωγή στη χώρα [1]. Από την καύση των λιγνιτών στους καυστήρες των Θερμοηλεκτρικών Σταθμών Παραγωγής της Δ.Ε.Η. προκύπτουν κατάλοιπα, που φέρονται με τη γενική ονομασία παραπροϊόντα καύσης λιγνίτη (Coal Combustion By-products, CCBs) τα οποία διακρίνονται σε boiler slag, bottom ash (υγρή τέφρα, ΥΤ) και fly ash (ιπτάμενη τέφρα, ΙΤ).

1.1 Λιγνιτική καύση

Ο λιγνίτης, πριν οδηγηθεί στον λέβητα καύσεως θρυμματίζεται ώστε να αποκτήσει κοκκομετρία που κατά το 75% να περνά από κόσκινο No. 200 (74μm). Καθώς το καύσιμο οδηγείται προς την ζώνη υψηλής θερμοκρασίας του λέβητα τα πτητικά συστατικά και ο άνθρακας καίγονται, τα ορυκτά συστατικά τήκονται και αιωρούνται στο καυσαέριο. Καθώς, εγκαταλείπουν την ζώνη καύσεως και λόγω της απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας οι κόκκοι της τέφρας σταθεροποιούνται. Ένα τμήμα τους συσσωρεύεται σε μεγάλους κόκκους και συγκεντρώνεται στον πυθμένα, στην τεφρολεκάνη η οποία είναι γεμάτη με νερό, όπου ψύχεται και απομακρύνεται με αλυσσωτή ταινία ως υγρή τέφρα ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό τους μεταφέρεται με τα καυσαέρια και συγκρατείται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα από όπου και συλλέγεται ως ιπτάμενη τέφρα. Η ποιότητα της τέφρας εξαρτάται από την ποιότητα του λιγνίτη αλλά και από την ποιότητα της καύσης στον λέβητα [2].



Εικ.1.1: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής ιπτάμενης και υγρής τέφρας [3].

Η παραγωγή της τέφρας ανέρχεται περίπου στα 11 εκατ. τόνους ετησίως και αποτίθεται ως άχρηστο παραπροϊόν σε διάφορες θέσεις στην περιοχή γύρω από τους Σταθμούς Παραγωγής της Δ.Ε.Η. Α.Ε.. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια από τη Δ.Ε.Η. να εξευρεθούν τρόποι χρησιμοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, σε τομείς σύγχρονης τεχνολογίας, που αφ' ενός μεν θα καταναλώνουν ένα «άχρηστο» βιομηχανικό κατάλοιπο, αφ' ετέρου δε θα μειώνουν το κόστος παραγωγής των προϊόντων, καθιστώντας τα έτσι, πιο ανταγωνιστικά [3].

1.2 Ιπτάμενη τέφρα

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά και υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Λαμβάνεται από τα σιλό αποθήκευσης των ηλεκτροστατικών ή μηχανικών φίλτρων, τα οποία την δεσμεύουν από τα καυσαέρια των λεβητών καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα.

Το ειδικό βάρος της ιπτάμενης τέφρας συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2.1 και 3.0 g/cm^3 , ενώ η ειδική επιφάνεια (μετρημένη με τη μέθοδο αεροδιαπερατότητας Blaine) μπορεί να κυμαίνεται από 170 έως 1000 m^2/kg .

Κατηγοριοποίηση Ι.Τ.

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 διαχωρίζει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες περιέχουν λιγότερο από 10% ελεύθερο CaO.
- Στις ασβεστολιθικές τέφρες (W), οι οποίες περιέχουν 10-35% ελεύθερο CaO.

Σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618 οι τέφρες διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Στις τέφρες τύπου N, οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.
- Στις τέφρες τύπου F που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή πισσούχου άνθρακα με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃,
- Στις τέφρες τύπου C, που είναι εκείνες που παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπο-πισσούχου άνθρακα και περιέχουν τουλάχιστον 50%, αλλά λιγότερο από 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.

Οι τέφρες τύπου F περιέχουν συνήθως λιγότερο από 5% CaO, ενώ οι τέφρες τύπου C περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα CaO (10-35%).

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστολιθικών τεφρών (W) σύμφωνα με το EN197-1 και στην κατηγορία C σύμφωνα με το ASTM C 618, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχουν.[4]

Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Η ορυκτολογική μελέτη μέσω XRD, μικροσκοπίας και θερμικής ανάλυσης, έδειξε την ύπαρξη σημαντικού αριθμού ορυκτολογικών φάσεων με κυμαινόμενα ποσοστά συμμετοχής όπως: χαλαζίας, άσβεστος, ανυδρίτης, γκελενίτης, άμορφες φάσεις, άστριοι, ασβεστίτης, αιματίτης, απατίτης, αμφίβολοι, βιοτίτης, άκαυστος άνθρακας κ.α.[1,5]. Σημειώνεται επίσης, ότι η τέφρα παρουσιάζει ένα εύρος κοκκομετρίας που κυμαίνεται από <10 έως 750μm.

Όπως προκύπτει από ορυκτολογικές αναλύσεις σε δείγματα τέφρας από τους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης σταθμούς από τους οποίους έγινε και η προμήθεια των υλικών

της εν λόγω μελέτης, τα κύρια ορυκτά που περιέχονται σε αυτά φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1.1) [6]:

Πίνακας 1.1 : Κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις ελληνικών ιπτάμενων τεφρών [6].

Ορυκτολογική φάση	Ι.Τ. Αγ. Δημ.	Ι.Τ. Μεγ/πολης
SiO ₂ (χαλαζίας)	✓	✓
CaO (άσβεστος)	✓	-
Ca(OH) ₂ (πορτλανδίτης)	✓	-
CaSO ₄ (ανυδρίτης)	✓	✓
CaCO ₃ (ασβεστίτης)	✓	-
Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₈ (γελενίτης)	✓	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O (γισμονδίνης)	✓	-
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O (εττριγκίτης)	✓	-
(Ca,Na)(Al,Si) ₄ O ₈ (ανορθίτης)	✓	-
(Ca,Na)(Al,Si) ₄ O ₈ (λαβραδόριο)	-	✓
NaAlSi ₃ O ₈ (αλβίτης)	-	✓
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ (μεργουϊνίτης)	✓	-
Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ (διοψίδιος)	-	✓
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (ακερμανίτης)	-	✓

Έχει αναφερθεί ότι σε συνθήκες παρατεταμένης έκθεσης στην ατμόσφαιρα τέφρας πλούσιας σε άσβεστο (lime), η τελευταία μεταπίπτει σε ανθρακικό ασβέστιο. Ορυκτά που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία καύσεως του λιγνίτη είναι [4,7]: αιματίτης, ανυδρίτης, γκελενίτης, ακερμανίτης, ελεύθερο CaO, χαρτουρίτης, μπραουνμυλλερίτης, πορτλανδίτης.

Ο αιματίτης μπορεί να αποτελεί αρχικό συστατικό του λιγνίτη, αλλά μπορεί και να δημιουργηθεί μαζί με τον ανυδρίτη, ως αποτέλεσμα της αντιδράσεως μεταξύ σιδηροπυρίτη και ασβεστίτη. Τα ορυκτά που δημιουργούνται με τη διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας είναι: εντριγκίτης, γύψος, μπασσανίτης και τομπερμορίτης [8].

Ως προς τα ιχνοστοιχεία, οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες δεν παρουσιάζουν αξιολογήσιμες συγκεντρώσεις, με εξαίρεση τα Cr, Ni, τα οποία εμφανίζονται ελαφρώς αυξημένα δηλαδή 160-310 ppm και 116-328 ppm αντίστοιχα.

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες εμφανίζουν δύο σημαντικά στοιχεία: περιέχουν σημαντικό ποσοστό υαλώδους φάσης (~20-40%) και υψηλό ποσοστό CaO (lime). Η σημαντική περιεκτικότητα σε γυαλί καθιστά την τέφρα αξιόλογη τεχνητή ποζολάνη, γιατί έχει άμεση σχέση με την δραστικότητα και την συμπεριφορά της, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα σε CaO της προσδίδει επιπλέον και υδραυλικές ιδιότητες. Και τα δύο αυτά στοιχεία είναι πολύ σημαντικά για τη χρήση της τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου. Βέβαια με τις υπάρχουσες προδιαγραφές οι high lime τέφρες φαίνεται να μην ικανοποιούν τις ανάγκες της αγοράς, επειδή δημιουργούν προβλήματα. Αυτό συμβαίνει επειδή με τις υδραυλικές ιδιότητες που έχουν δεσμεύουν με το δικό τους υψηλό CaO, το επίσης δικό τους SiO₂, και Al₂O₃ με αποτέλεσμα να μη περισσεύουν αρκετές ποσότητες από τα δύο αυτά οξείδια για να δεσμεύσουν το CaO που απελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου [1].

Χημική ανάλυση

Δείγματα που προέρχονται από τους ελληνικούς ΑΗΣ αναλύθηκαν χημικά με τη χρήση της μεθόδου φθορισμού ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον πίνακα 1.2[6]:

Πίνακας 1.2: Χημική σύσταση ελληνικών ιπτάμενων τεφρών[6]:

Στοιχεία	Ι.Τ. Αγ. Δημ. % κ.β.	Ι.Τ. Μεγ/πολης % κ.β.
SiO ₂	33,43	43,23
Al ₂ O ₃	11,61	16,64
Fe ₂ O ₃	7,40	10,28
TiO ₂	0,68	0,78
P ₂ O ₅	0,26	0,34
CaO	34,78	15,73
CaO _f	7,68	0,95
MgO	3,51	3,68
Na ₂ O	0,50	0,09
K ₂ O	0,86	1,81
SO ₃	4,10	6,79
Άκαυστος C	2,87	0,63

Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας

Οι πιο συνηθισμένες χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας είναι οι ακόλουθες:

1. Ως πρόσθετο στο τσιμέντο Portland.
2. Ως σταθεροποιητική βάση- συμπληρωματικό υλικό τσιμεντοποίησης.
3. Ως flowable fill.
4. Ως υδραυλικό συνδετικό υλικό σε μίγμα με CaO.
5. Στο αεριομετόν και στο ασφαλτομετόν.
6. Στην κατασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος.
7. Ως σταθεροποιημένα μίγματα για τη βάση και την υπόβαση στις οδοποιίες. Ως ανόργανο πληρωτικό υλικό στην οδοποιία.
8. Ως υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα.
9. Στην κεραμική και πλινθοποιία.
10. Στη χημεία για προσροφητικές και καταλυτικές δράσεις.
11. Στη βιομηχανία πλαστικών (υλικό πλήρωσης PVC, πολυστυρολίου και αφρωδών υλικών).
12. Στη βιομηχανία χρωμάτων.
13. Ως υλικό στην εξυγίανση-σταθεροποίηση βιομηχανικών αποβλήτων.
14. Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών.
15. Στην γεωργία και εξουδετέρωση όξινων εδαφών.
16. Στον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία.
17. Ως υλικό στην ανάκτηση μετάλλων.
18. Ως υλικό στους συνθετικούς ζεόλιθους.
19. Ως υλικό αποκατάστασης της μορφολογίας του εδάφους σε χώρους εξαντλημένων ορυχείων.

1.3 Υγρή τέφρα

Η υγρή τέφρα είναι χοντρόκοκκο και άφλεκτο παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη. Συλλέγεται συνήθως από τον πυθμένα του λέβητα, μέσω χοανών που περιέχουν νερό, από τις οποίες μεταφέρεται υπό τη μορφή πυκνού αιωρήματος περιοδικά (περίπου κάθε οχτώ ώρες) σε δεξαμενές αποστράγγισης. Στη συνέχεια, η ξηρή, πλέον, τέφρα λαμβάνεται μέσω χοάνης, συλλέγεται αεροκίνητα και μεταφέρεται σε ξηρή μορφή σε δεξαμενή συλλογής όπου και αναμιγνύεται με νερό για να σχηματίσει πυκνό αιώρημα.

Στη συνέχεια μεταφέρεται σε λεκάνη αποστράγγισης, όπου απομακρύνεται είτε όλη η ποσότητα του περιεχόμενου νερού είτε μέρος του.

Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Η υγρή τέφρα έχει παρόμοια σύσταση, σε ό,τι αφορά τα βασικά συστατικά της, με την ιπτάμενη τέφρα. Ποιοτικά η ιπτάμενη και η υγρή τέφρα δεν διαφέρουν. Διαφέρουν όμως η περιεκτικότητες τους σε ιχνοστοιχεία. Η περιεκτικότητα της υγρής τέφρας σε ιχνοστοιχεία είναι 60-70 μεγαλύτερη από εκείνη της ιπτάμενης τέφρας.

Χημική ανάλυση

Δείγματα που προέρχονται από τους ελληνικούς ΑΗΣ αναλύθηκαν χημικά με τη μεθοδολογία φθορισμού ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον πίνακα 1.3[9]:

Πίνακας 1.3: Χημική σύσταση ελληνικών υγρών τεφρών[9]:

Στοιχεία	Ι.Τ. Πτολεμαΐδας % κ.β.	Ι.Τ. Μεγ/πολης % κ.β.
SiO ₂	19,52	41,69
Al ₂ O ₃	11,30	14,07
Fe ₂ O ₃	2,66	8,47
CaO	16,62	24,56
MgO	2,43	4,10
K ₂ O	0,53	1,79
SO ₃	2,89	4,31
Άκαυστος C	43,8	7,55

Διαφορές υγρής τέφρας με την ιπτάμενη τέφρα

Η υγρή τέφρα, εκτός του ότι περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό άκαυστου άνθρακα από την ιπτάμενη, παρουσιάζει και μεγαλύτερη κοκκομετρία. Επιπλέον, εμφανίζει πολύ μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας σε σχέση με την ιπτάμενη.

Χρήσεις της υγρής τέφρας

Η υγρή τέφρα έχει παρόμοια σύσταση με την ιπτάμενη τέφρα και για το λόγο αυτό, συνήθως η διαχείριση τους γίνεται εκ παραλλήλου.

Οι πιο συνηθισμένες χρήσεις της υγρής τέφρας είναι οι ακόλουθες:

1. Ως πρώτη ύλη στις τσιμεντοβιομηχανίες.
2. Ως ελαφρύ αδρανές στο σκυρόδεμα.
3. Ως δομικό υλικό πλήρωσης.
4. Ως αδρανές σε ασφαλικές επιπτώσεις δαπέδων.
5. Ως εκτοξευμένο κονίαμα.
6. Ως δομικό υλικό πλήρωσης σε ρευστή μορφή.
7. Ως σταθεροποιημένα μίγματα για τη βάση και την υπόβαση στις οδοποιίες.
8. Για τον έλεγχο του χιονιού και του πάγου.
9. Για τη σταθεροποίηση των αποβλήτων.

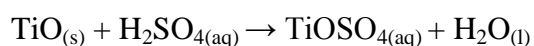
[3,10,11,12,13]

Κεφάλαιο 2 - Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂)

2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO₂

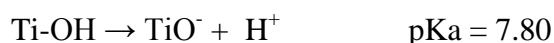
Το TiO₂ είναι ένας ημιαγωγός τύπου n, δηλαδή ημιαγωγός προσμίξεων στον οποίο οι φορείς του ρεύματος είναι ηλεκτρόνια. Πιο συγκεκριμένα, κάποια άτομα Ti στο κρυσταλλικό πλέγμα αντικαθίστανται από άτομα O και έτσι παρουσιάζεται πλεόνασμα ηλεκτρονίων. Αυτή η κίνηση των ηλεκτρονίων αφήνει πίσω της θετικές οπές με αποτέλεσμα να δημιουργείται ο ημιαγωγός.

Από χημική σκοπιά το διοξείδιο του τιτανίου δεν αντιδρά με τα ορυκτά οξέα (ισχυρά αναγωγικά οξέα), παρά μόνο με πυκνό θειικό οξύ, από το οποίο διαλύεται προς κίτρινο θειικό τιτανύλιο [14]:



Το συγκεκριμένο οξείδιο δεν επιδεικνύει καμία διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες, σχηματίζει κολλοειδή διαλύματα στο νερό και στους πολικούς διαλύτες.

Γενικά το TiO₂ έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα και μπορεί να δράσει τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά Brønsted-Lowry (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H⁺), με αποτέλεσμα να ενυδατώνεται πολύ εύκολα. Το προσροφημένο νερό διασπάται με το υδροξύλιο να σχηματίζει βασικές ομάδες Ti-OH και το πρωτόνιο όξινες Ti-OH-Ti [15]. Όταν το H⁺ αντικαθίσταται από κάποιο προσροφούμενο μόριο (π.χ. μεταλλικά ιόντα, αμίνες, αλκοόλες κλπ) [15] τότε εμφανίζεται ο όξινος χαρακτήρας. Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν και ως όξινες θέσεις κατά Lewis όταν βρεθούν σε επαφή με βασικές ενώσεις (π.χ. αμμωνία, πυριδίνη κ.α.), ενώ ο βασικός κατά Lewis χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με CO₂ ή οξέα (pK<6,5):

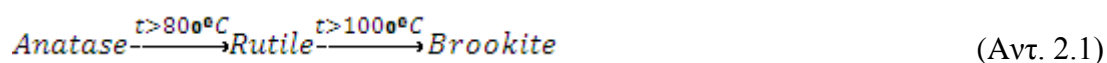


Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO₂ βρίσκεται λοιπόν σε pH = 1/2(4.95+7.8)= 6.4. Κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO₂ σε pH μικρότερο του 6.4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων [16].

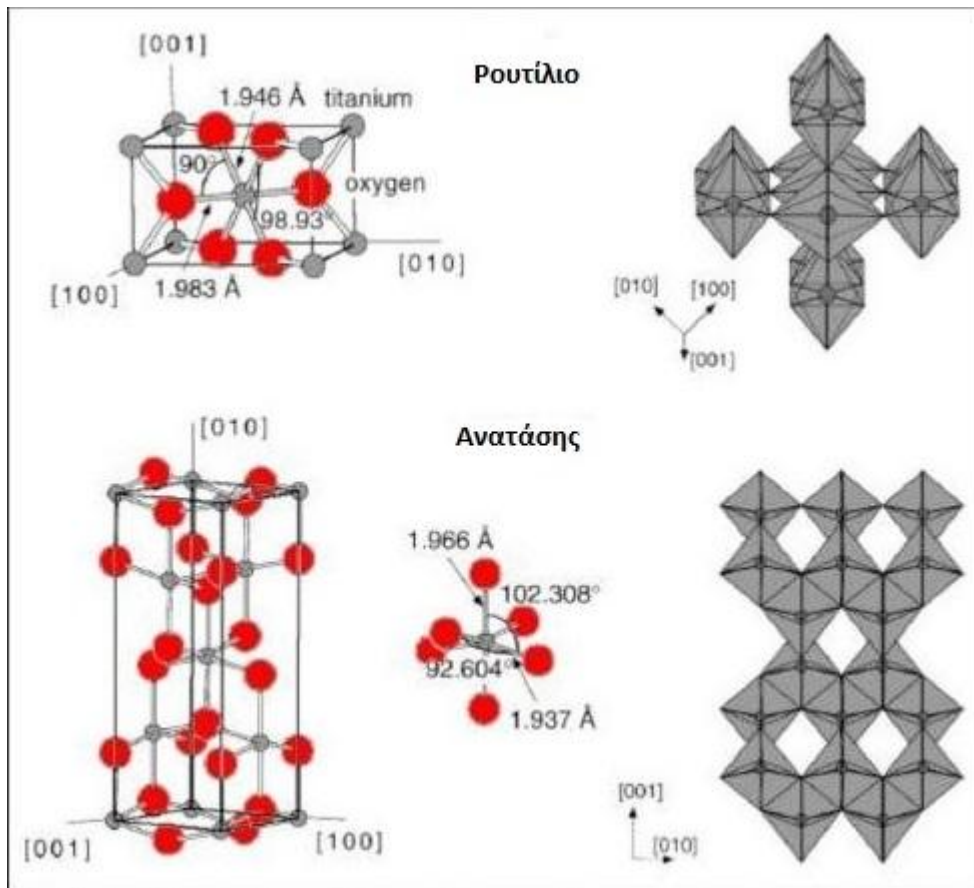
Το TiO_2 εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές μορφές: ανατάσης (anatase), ρουτίλιο (rutile) και μπρουκίτης (brookite). Οι δύο πρώτες χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες. Τόσο στον ανατάση όσο και στο ρουτίλιο, το ιόν του τιτανίου, βρίσκεται στο κέντρο ενός οκταέδρου που σχηματίζεται από άτομα οξυγόνου. Στο ρουτίλιο τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα συμπαγές στραμμένο οκταεδρικό πλέγμα, με δύο ακμές κοινές με διπλανά οκτάεδρα. Στον ανατάση τα γειτονικά οκτάεδρα έχουν τέσσερις ακμές κοινές. Και στις δύο δομές, κάθε οξυγόνο συνορεύει με τρία ομοεπίπεδα κατιόντα τιτανίου. (Εικ. 2.1). Η διαφορά των δύο κρυσταλλικών δομών είναι ότι στο ρουτίλιο, η γωνία των Ti-O-Ti είναι περίπου 120° η κάθε μία, ενώ στον ανατάση, οι δύο γωνίες είναι 90° και η τρίτη 180° (Εικ.2.1). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στο εύρος των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους [17], [18].

Το πλέγμα του ρουτιλίου μπορεί γενικά να παρομοιαστεί με ένα bcc πλέγμα. Για να διατηρηθεί η 1:2 στοιχειομετρία στη δομή, μόνο οι μισές τριγωνικές οπές είναι κατειλημμένες από ανιόντα. Αντιθέτως, το πλέγμα του ανατάση είναι παράγωγο της δομής του NaCl, με τη διαφορά ότι μόνο οι μισές θέσεις του fcc πλέγματος είναι κατειλημμένες από κατιόντα Ti^{4+} [16], [19].

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 800°C η κρυσταλλική δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτίλιο σύμφωνα με την αντίδραση 2.1 [20]. Το ρουτίλιο είναι η πιο κοινή και η πιο γνωστή από τις τρεις δομές, ενώ ο ανατάσης είναι η πιο σπάνια. Ο ανατάσης έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ρουτίλιο, όπως λάμψη, σκληρότητα και πυκνότητα. Επίσης, ο ανατάσης (anatase) και το ρουτίλιο (rutile) διαφέρουν ελαφρά στις κρυσταλλικές τους παραμέτρους.



Η μορφή του TiO_2 , που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, είναι ο ανατάσης, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνεια της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ [17], [18], [21].



Εικ. 2.1: Κρυσταλλική δομή του TiO_2 τύπου ρουτίλιου (rutile) και ανατάση (anatase) [21].

Σε γενικές γραμμές, η χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί το σχηματισμό του ανατάση, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός του ρουτίλιου, το οποίο αποτελεί άλλωστε και τη θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση (πιο αρνητική ΔG° σχηματισμού- διαφορά 1,2-1,8 kcal/mol). Ο ανατάσης θεωρείται θερμοδυναμικά ως μετασταθής φάση, με συνέπεια να μην μπορούν εύκολα να παρασκευασθούν ευμεγέθεις μονοκρύσταλλοι με τις συμβατικές μεθόδους [16], [22].

Στον πίνακα 2.1 αναφέρονται όλες οι σημαντικές ιδιότητες για καθένα από τους τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής του TiO_2 , ώστε να μπορέσουμε να τους συγκρίνουμε.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ρουτίλιου, ανατάση και μπρουκίτη [17].

Ιδιότητα	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Κρυσταλλική μορφή	Τετραγωνικό σύστημα	Τετραγωνικό σύστημα	Ορθορομβικό σύστημα
Παράμετροι πλέγματος	a	4,5937 Å	5,4558 Å
	b	4,5937 Å	9,1819 Å
	c	2,9587 Å	5,1429 Å
Πυκνότητα	4,2 g/cm ³	3,9 g/cm ³	4,1 g/cm ³
Δείκτης διάθλασης	$n_{\omega} = 2.605-2.613$ $n_{\epsilon} = 2.899-2.901$	$n_{\omega} = 2.561, n_{\epsilon} = 2.488$	$n_{\alpha} = 2.583, n_{\beta} = 2.584$ $n_{\gamma} = 2.700$
Σκληρότητα	6,0-7,0	5,5-6,0	5,5-6,0
Διηλεκτρική σταθερά	114	31	78
Σημείο τήξης	1858 °C	Γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή T	Γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή T

Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή του ρουτίλιου δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξειδωση των CN⁻ και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το ρουτίλιο παρά με τον ανατάση.

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H₂ [17].
- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag [23].
- Δημιουργία μικτών οξειδίων από TiO₂/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂, TiO₂/WO₃ [24].
- Φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας [24].

- Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α. με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό [17], [23].

Το TiO₂ χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές διότι:

- Είναι αδρανές.
- Είναι ανθεκτικό σε διάβρωση.
- Απαιτεί λιγότερη μετέπειτα επεξεργασία και αυτό το κάνει λιγότερο ακριβό [25].
- Δεν αντιδρά κάτω από συνθήκες πίεσης για χειρισμό [17].
- Υπάρχουν αρκετά αποθέματα οπότε δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για πολλά ακόμη χρόνια.
- Είναι φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο [26].

Έχει δοθεί μεγάλη σημασία στο TiO₂ χάρη στις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες. Επίσης, τα επιστρώματα TiO₂ έχουν πολύ καλή αντοχή πρόσφυσης και χαμηλό πορώδες [27].

2.2 Παρασκευή εμπορικού TiO₂

Ένας αυξημένος αριθμός από μεγάλες εταιρείες συμπεριλαμβανομένου της Degussa, Aldrich και Merck προωθούν τροποποιημένο και καθαρό TiO₂ για πολλές εφαρμογές. Μία από αυτές τις εταιρείες, η Degussa, δημιούργησε έναν καταλύτη με το όνομα Degussa P-25 TiO₂ (παράγεται από την Nippon Aerosil με την άδεια της Degussa Company στη Γερμανία [28]) και χρησιμοποιείται ευρέως ως ένας “ιδανικός” φωτοκαταλύτης για εφαρμογές που ενεργοποιούνται με UV ακτινοβολία.

Το Degussa P-25 TiO₂ είναι σε μορφή σκόνης. Παράγεται με την υδρόλυση TiCl₄, θερμαίνεται σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1200 °C υπό την παρουσία O₂ και H₂ και μετά χρησιμοποιείται ατμός για την απομάκρυνση του υπολείμματος του HCl [27]. Το τελικό προϊόν είναι καθαρό TiO₂ σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99.5%, με μικρές ποσότητες προσμείξεων όπως SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ [29]. Ο ανατάξης και το ρουτίλιο είναι σε αναλογία περίπου 80:20 με μια μέση περιοχή επιφάνειας 50 m²/g και μέσο μέγεθος σωματιδίων 21 nm.

Το Degussa P-25 TiO_2 έχει εφαρμοστεί παγκοσμίως λόγω της υψηλής δραστηριότητας στη UV ακτινοβολία. Η δραστηριότητα του αυτή αποδίδεται στην κρυσταλλικότητά του, τη μεγάλη ειδική του επιφάνεια και την καθαρότητά του. Το μειονέκτημα του Degussa P-25 TiO_2 είναι ότι η UV ακτινοβολία αποτελεί μόνο το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας και επιπλέον, η χρήση UV λαμπτήρων είναι πολύ δαπανηρή [18], [30].

Άλλες εφαρμοσμένες μέθοδοι παρασκευής τιτανίας εμπορικής καθαρότητας είναι:

- Κατεργασία ορυκτού ιλμενίτη (ilmenite) με πυκνό θειϊκό οξύ και υδρόλυση με ανθρακικό αμμώνιο [31].
- Κατεργασία μεταλλικού τιτανίου με αμμωνιακό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 50% [32].
- Οξειδωση τιτανίου σε περίσσεια οξυγόνου [32].
- Θερμική επεξεργασία με ψεκασμό αλάτων ή οργανικών ενώσεων τιτανίου σε ανοικτή φλόγα [16], [32].

Κεφάλαιο 3 - Μέθοδοι παρασκευής λεπτών υμενίων TiO₂

3.1 Εισαγωγή

Η σύνθεση και η εναπόθεση του στρώματος ημιαγωγού είναι το κρισιμότερο στάδιο στην προετοιμασία των καταλυτικών δειγμάτων και μπορεί να χωριστεί κυρίως σε τρεις κατηγορίες: εναπόθεση κόνεων/κολλοειδών διαλυμάτων, χημική εναπόθεση ατμού (CVD) και φυσική εναπόθεση ατμού (PVD) (Πίνακας 3.1) [18].

Πίνακας 3.1: Τυπικές τεχνικές εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ημιαγωγικών υλικών με φωτοκαταλυτική δράση [18].

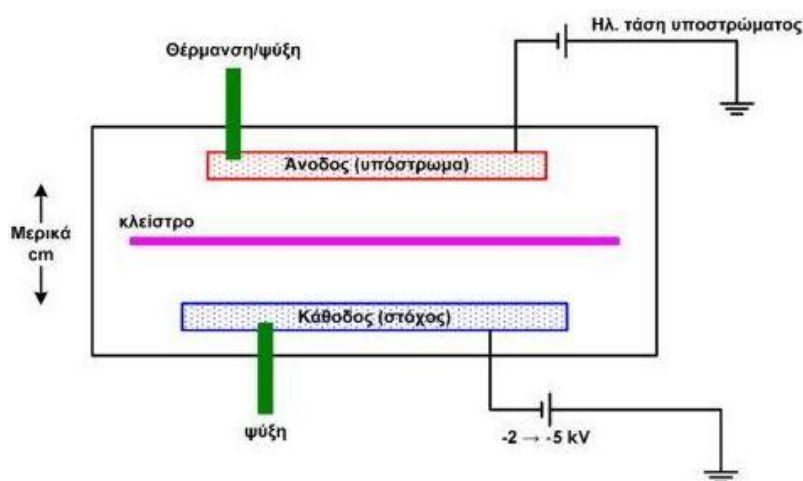
Τεχνικές εναπόθεσης ημιαγωγικών υλικών			
Κόνεως-κολλοειδών δ/των (Powder/Slurry)	Χημική εναπόθεση ατμού (CVD)	Φυσική εναπόθεση ατμού (PVD)	
Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης (Sol-gel Precipitation)	Χημική εναπόθεση ατμού μέσω θέρμανσης (Thermal CVD)	Εξάχνωση (Evaporation) Θερμική εξάχνωση (Thermal evaporation)	Βομβαρδισμός με σωματίδια (Sputtering)
Επικάλυψη μέσω εμβάπτυσης (Dip coating)	Χημική εναπόθεση ατμού μέσω πλάσματος (Plasma CVD)	Δραστική εξάχνωση (Reactive evaporation)	Δραστικός βομβαρδισμός με σωματίδια (Reactive sputtering)
Επικάλυψη μέσω σταγόνων (Drop coating)		Εναπόθεση με εξάχνωση μέσω λέιζερ (Laser evaporation)	Καθοδικός βομβαρδισμός με σωματίδια (Cathode sputtering)
Επικάλυψη μέσω κονιοποίησης (Pulverisation coating)		Παλμικό λέιζερ (PLD)	
Επικάλυψη μέσω περιστροφής (Spin coating)			

Παρακάτω θα αναλυθούν και τεχνικές που ανήκουν σε ξεχωριστή κατηγορία όπως η τεχνική του Θερμικού Ψεκασμού (Thermal Spray), της Πυρόλυσης με Ψεκασμό (Spray Pyrolysis), του Ψεκασμού με χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis), της εκτύπωσης μελάνης (inkjet printing), της doctor blade, κ.α.

3.1.1 Βομβαρδισμός με σωματίδια (Sputtering)

Όταν μια επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργειακά σωματίδια «διαβρώνεται» και έτσι απομακρύνονται επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “sputtering”. Ο «θρυμματισμός» ήδη τις τρεις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα στη βιομηχανία ημιαγωγών και επικάλυψης εργαλείων.

Μια πηγή (κάθοδος που επίσης ονομάζεται και στόχος) βομβαρδίζεται σε υψηλό κενό με ιόντα αερίου (συνήθως Ar^+) που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, παράγοντας εκκένωση αίγλης ή πλάσμα. Άτομα από το στόχο εκτινάσσονται λόγω μεταφοράς ορμής και καταλήγουν στο υπόστρωμα μέσω του θαλάμου που βρίσκεται σε πολύ χαμηλή πίεση ($<10^{-7}$ mbar) για αποφυγή ανεπιθύμητων προσμίξεων.

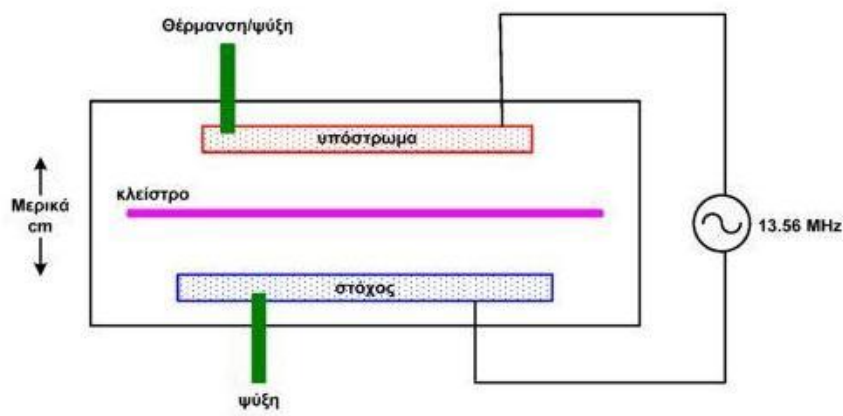


Εικ. 3.1: Σχηματικό διάγραμμα ενός DC θρυμματισμού (ανασχεδιασμένο από [33]), [18].

Παραλλαγή της μεθόδου γίνεται με χρήση ισχυρών μαγνητικών πεδίων από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό το χωρικό περιορισμό του πλάσματος και την αύξηση της ομοιομορφίας του στρώματος που παράγεται (Magnetron Sputtering). Το χρησιμοποιούμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν

το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος, ενώ τα ιόντα κινούνται σε σπειροειδείς τροχιές και αυξάνει έτσι η πιθανότητα πρόσκρουσης στο στόχο.

Στην παραλλαγή RF sputtering της μεθόδου, χρησιμοποιείται πεδίο ραδιοσυχνότητας για προορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Βρίσκει εφαρμογή στην εναπόθεση μαγνητικών υλικών.



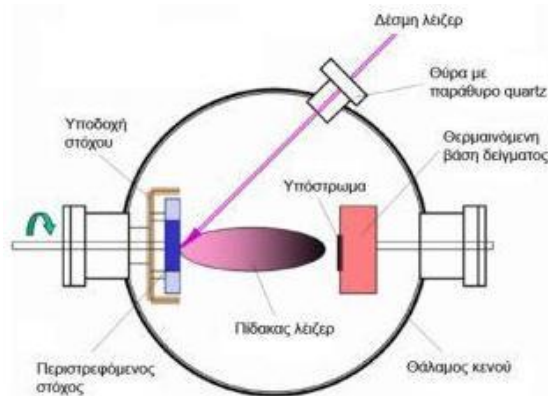
Εικ. 3.2: Σχηματικό διάγραμμα ενός RF θρυμματισμού (ανασχεδιασμένο από [33]), [18].

Τέλος, ο βομβαρδισμός του στόχου σε περιβάλλον κάποιου αερίου (οξυγόνου, αζώτου, μεθανίου, κλπ.) αποτελεί άλλη μια παραλλαγή του θρυμματισμού (Reactive Sputtering) [18].

3.1.2 Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition)

Στη μέθοδο αυτή ένας εστιασμένος παλμός laser κατευθύνεται σε ένα στόχο υλικού σε θάλαμο υψηλού κενού, οπότε και θερμαίνει τοπικά και εξαχνώνει την επιφάνεια του στόχου, παράγοντας πλάσμα ατόμων, ιόντων ή μορίων του υλικού του στόχου υπό μορφή πίδακα (plume) (Εικ. 3.3.). Ο πίδακας αυτός σωματιδίων κατευθύνεται σε γειτονικό υπόστρωμα όπου εναποτίθενται τα σωματίδια.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευχερής ανάπτυξη πολύπλοκων δομών, η ελεγχόμενη στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου στρώματος, η δυνατότητα ύπαρξης κάποιου αερίου στον περιβάλλοντα χώρο (π.χ. H_2 , O_2 – Reactive PLD) και ο ακριβής έλεγχος του ρυθμού εναπόθεσης.

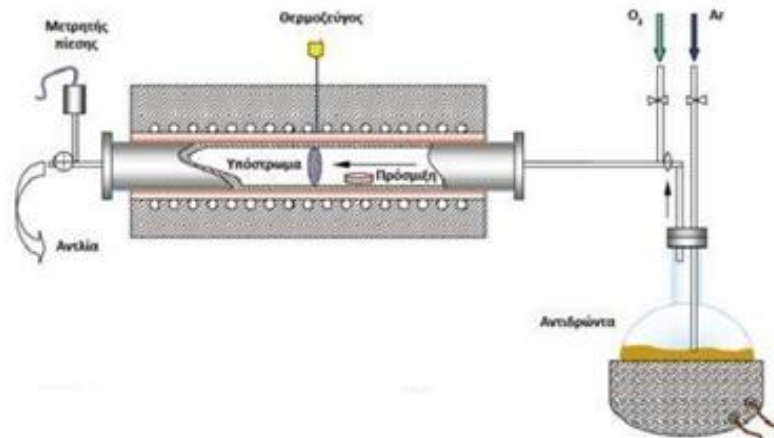


Εικ. 3.3: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου εναπόθεσης με παλμικό λείζερ (PLD), (ανασχεδιασμένο από [34]), [18].

3.1.3 Χημική Απόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

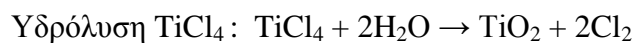
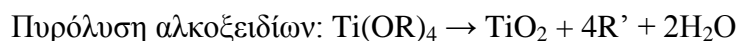
Η τεχνική της χημικής απόθεσης ατμών (CVD), είναι μια τεχνική σχετικά σύνθετη και στηρίζεται στην αέρια αντίδραση, χημικά αντιδρώντων συστατικών πάνω από ένα υπόστρωμα (τα αντιδρώντα είναι σε αέρια φάση). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών, ο οποίος κρατάει το υπόστρωμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (αρκετά υψηλή) [35].

Ειδικότερα, το υπόστρωμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα αντιδρώντα εισάγονται επίσης στον αντιδραστήρα, με εξαναγκασμένη ροή, σε ορισμένη απόσταση πάνω από το υπόστρωμα. Έπειτα επικάθονται στο υπόστρωμα και αντιδρούν μεταξύ τους (στο σημείο της διεπιφάνειας του υποστρώματος και του σχηματισμένου υμενίου).



Εικ.3.4: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου της χημικής απόθεσης ατμών (CVD) [18].

Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ή/και εφαρμόζονται στην τεχνική αυτή είναι [36]:



Οι ταχύτητες απόθεσης που έχουν αναφερθεί, κυμαίνονται από 1nm/min έως και 6μm/min με μέγιστο τελικό πάχος υμενίου τα 300 μm. Μάλιστα, αναλόγως της θερμοκρασίας του υποστρώματος, μπορούμε να πάρουμε τόσο ρουτίλιο όσο και ανατάση.

Και αυτή η μέθοδος όπως και η συγγενής της απόθεση ψεκασμού, δίνει υμένια με μικρό πορώδες (<20%) [16].

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, αφορούν τον απόλυτο έλεγχο της δομής του επιστρώματος, με σχηματισμό διαφόρων ειδών νανοδομών.

Τα μειονεκτήματα της εν' λόγω τεχνικής, σχετίζονται με το υψηλό κόστος υποδομής και τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο υπόστρωμα (500 °C και πάνω), με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η εναπόθεση σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα [18].

3.1.4 Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης (sol-gel)

Η εναπόθεση κολλοειδούς γέλης (sol-gel), είναι ευρέως διαδεδομένη τεχνική για την παραγωγή λεπτών υμενίων και διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους τεχνικές, την επικάλυψη με εμβάπτιση (dip coating) και την επικάλυψη με περιστροφή (spin coating).

Η διαδικασία της εναπόθεσης κολλοειδούς γέλης μπορεί να χωριστεί στα ακόλουθα στάδια :

- Την υδρόλυση και τη συμπύκνωση των προδρόμων ενώσεων και το σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς (sol)
- Το σχηματισμό πηκτώματος (gel)
- Την υδροθερμική γήρανση
- Τη ξήρανση
- Αφυδάτωση και συμπύκνωση

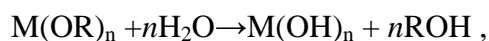
Η ζελατινοποίηση είναι η διαδικασία στην οποία η ελεύθερη φάση sol μετατρέπεται σε ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο που περιβάλλει το διαλυτικό μέσο. Η φάση gel είναι μια ημιστερεή φάση πλούσια σε υγρό. Είναι ενδιαφέρον να τονιστεί ότι η υγρή φάση δεν επιτρέπει στο στερεό δίκτυο να καταστραφεί και το στερεό δίκτυο δεν επιτρέπει στην υγρή φάση να ρέει έξω από αυτό [37]. Το σημείο ζελατινοποίησης τυπικά προσδιορίζεται από την απότομη αύξηση του ιξώδους. Η μηχανική κατάσταση της φάσης gel εξαρτάται πολύ από τον αριθμό των διασταυρούμενων συνδέσεων στο δίκτυο. Είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός των συνδέσεων τόσο πιο σταθερή η δομή που σχηματίζεται.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την εκκίνηση της διαδικασίας είναι οι λεγόμενες πρόδρομες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές πρέπει να μπορούν να διαλυθούν στο μέσο αντίδρασης και να είναι τόσο δραστικές ώστε να συμμετέχουν και στη διαδικασία σχηματισμού του gel [38].

Οι αρχικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοκόνεων μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες και περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα ή αμέταλλα) της προς σύνθεση κεραμικής κόνεως. Οι οργανικές ενώσεις έχουν την μορφή $M(OR)_m$ όπου M είναι το μέταλλο και R το αλκύλιο. Ονομάζονται μεταλλικά αλκοξειδία και χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη μέθοδο εναπόθεσης κολλοειδούς γέλης. Η μέθοδος διάλυσης – ζελατινοποίησης ξεκινά με την υδρόλυση των πρόδρομων αντιδραστηρίων:



Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μικρότερη της εξάτμισης του νερού για να δοθεί ώθηση στην ταχύτητα της. Ανάλογα με την ποσότητα νερού που προστίθεται μπορεί να είναι πλήρης οπότε η αντίδραση είναι της μορφής:

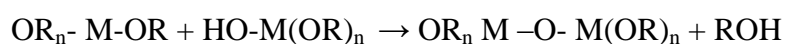


ή μερική οπότε και το μεταλλικό στοιχείο υδρολύεται μερικώς. Η προσθήκη καταλύτη σε αυτή τη περίπτωση συμβάλει στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Το επόμενο στάδιο είναι η συμπύκνωση και ο πολυμερισμός συμπύκνωσης των προϊόντων που παράγονται από την υδρόλυση. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου είναι αποτέλεσμα δύο μηχανισμών. Στο πρώτο μηχανισμό τα προϊόντα της αντίδρασης υδρόλυσης αντιδρούν μεταξύ τους και δημιουργείται μια γέφυρα υδροξειδίου που ενώνει τα άτομα των μετάλλων ενώ απελευθερώνονται και μόρια νερού. Στη βιβλιογραφία ο μηχανισμός αυτός συναντάται με τον όρο *olation*:



Όσον αφορά στο δεύτερο μηχανισμό, σχηματίζονται γέφυρες οξυγόνου μεταξύ των ατόμων του μετάλλου και αποβάλλονται μόρια αλκοόλης. Ο μηχανισμός ονομάζεται σε αυτή τη περίπτωση *alcoholation*:



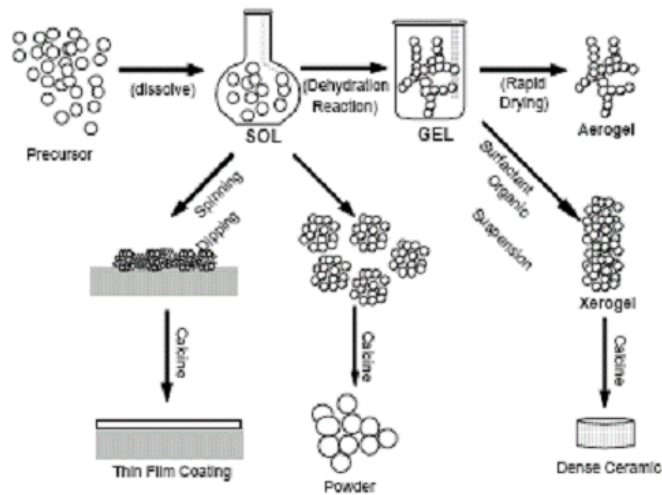
Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των αντιδράσεων υδρόλυσης η προσθήκη καταλύτη (οξέος ή βάσεων) ευνοεί τον ρυθμό της αντίδρασης και τη δομή των προϊόντων. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται με το σχηματισμό ενός μακρομορίου στο οποίο εμπεριέχεται το μεταλλικό στοιχείο. Σε αυτό το σημείο η αντίδραση ονομάζεται πολυμερισμός. Τα πολυμερή που σχηματίζονται, υπάρχουν σε διάφορες μορφές ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Στην πράξη η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την εμφάνιση του πηκτώματος δηλαδή του μεγαλομορίου που καταλαμβάνει όλον τον όγκο του διαλύματος.

Ακολουθεί η γήρανση (*aging*) δηλαδή η παραμονή των πηκτωμάτων για κάποια χρονικά διαστήματα σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διαδικασία αυτή κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική καθώς επέρχονται σημαντικές αλλαγές όπως σχηματισμός

δεσμών είτε αλλαγή φάσεων που επηρεάζουν την ξήρανση άρα και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων [39].

Το επόμενο βήμα είναι η ξήρανση του άμορφου πηκτώματος. Το πήκτωμα που σχηματίζεται με την τεχνική εναπόθεσης κολλοειδούς γέλης (sol-gel) περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του ξηροπηκτώματος (xerogel), το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων (aerogel). Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά τις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση [40],[41].

Τέλος, στο στάδιο της αφυδάτωσης και πυκνοποίησης σχηματίζεται το σταθερό πορώδες στερεό με αυξημένες μηχανικές αντοχές. Εδώ πραγματοποιείται η θερμική κατεργασία των πηκτωμάτων που πραγματοποιείται με έψηση τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της ξήρανσης. Κατά τη διάρκεια της έψησης, λαμβάνει χώρα η πυροσυσσωμάτωση που στην περίπτωση των άμορφων πηκτωμάτων συνοδεύεται με αποβολή υδροξυλίων και καταστροφή της δομής, ενώ στη περίπτωση κρυσταλλικών πηκτωμάτων συνδέεται με το φαινόμενο της μεγέθυνσης των κρυσταλλιτών και του μετασχηματισμού φάσεων των στοιχείων [39,42,43,44].



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των βασικών σταδίων της μεθόδου εναπόθεσης κολλοειδούς γέλης (sol-gel) και των παραγόμενων προϊόντων [45].

Τα ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι τα εξής:

- Λαμβάνονται επιστρώματα μεγάλης καθαρότητας με πολύ καλή ομοιογένεια σε μικρά πάχη (επιπέδου nm).
- Οι θερμοκρασίες των υποστρωμάτων είναι χαμηλές, οπότε μπορεί να πραγματοποιηθεί επίστρωση σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα.
- Δεν απαιτείται η χρήση εξειδικευμένου εξοπλισμού.
- Υπάρχει η δυνατότητα για κάλυψη μεγάλων επιφανειών και η δυνατότητα ελέγχου της δομής της εναπόθεσης.
- Μπορούν εύκολα να παρασκευασθούν μεικτά υμένα οξειδίων (π.χ. TiO_2+SiO_2) [46], αλλά και υμένα με ενσωματωμένα μεταλλικά σωματίδια όπως Au ή Fe [47, 48].
- Τα επιστρώματα λαμβάνονται εύκολα και σε μεγάλα πάχη.

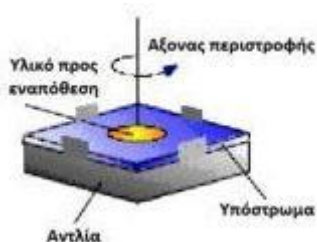
Τα μειονεκτήματα της τεχνικής αφορούν το σχετικά μεγάλο κόστος και το μεγάλο χρόνο παραγωγής των λεπτών υμενίων.

Τέλος, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και κάποιες πιο εξειδικευμένες “παραλλαγές” της κλασικής sol-gel σύνθεσης οι οποίες έχουν επίσης δώσει ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρουμε το sol-gel δύο διαστάσεων (2D) [49], συνδυαστική

χρήση sol-gel και απόθεσης με ηλεκτροστατικό ψεκασμό (electrostatic spray deposition) [50], σύνθεση TiO_2 από αλκοξειδίο, σε μη υδρολυτικές συνθήκες [51].

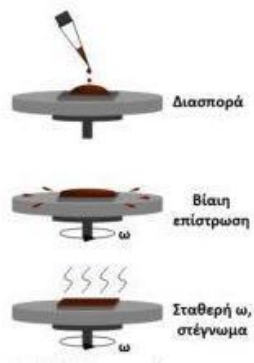
3.1.5 Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin coating)

Η εναπόθεση μέσω περιστροφής είναι η συνιστώμενη μέθοδος για τη σύνθεση λεπτών, ομοιόμορφων υμενίων σε επίπεδα υποστρώματα. Αρχικά, ένας μεγάλος όγκος διαλύματος με σχετικά μεγάλο ιξώδες τοποθετείται στο υπόστρωμα. Έπειτα, το υπόστρωμα περιστρέφεται σε υψηλή ταχύτητα προκειμένου να απλωθεί το ρευστό από τη φυγόκεντρο δύναμη. Η περιστροφή συνεχίζεται για κάποιο διάστημα, με το ρευστό να περιστρέφεται προς τις άκρες του υποστρώματος, έως ότου επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υμενίου. Ο διαλύτης είναι συνήθως πτητικός, επιτρέποντας την ταυτόχρονη εξάτμιση του.



Εικ. 3.5: Εναπόθεση μέσω περιστροφής (ανασχεδιασμένο από [52]), [18].

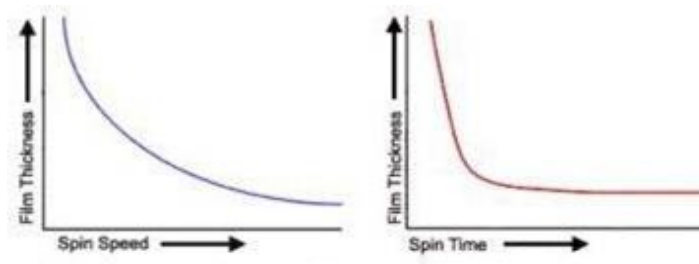
Η τεχνική αυτή, επιτρέπει την εναπόθεση ομοιόμορφων υμενίων υψηλής οπτικής ποιότητας με πάχος από λίγα νανόμετρα (nm) έως αρκετά μικρόμετρα (μm). Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από την συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και τη γήρανση του και μπορεί να ελεγχθεί, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απόθεσης, από το ιξώδες του διαλύματος και την ταχύτητα περιστροφής (βλέπε και εικόνα 3.7).



Εικ.3.6: Μηχανισμός εναπόθεσης με περιστροφή (ανασχεδιασμένο από [53]) [18].

Τα υμένια εναποτίθενται σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα θερμαίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης του διαλύτη προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαγούν από τυχόν υπολείμματα. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος του δείγματος.

Προκειμένου να επιτύχουμε τη σύνθεση κρυσταλλικών δειγμάτων, πολλές φορές αυτά πρέπει να υποστούν ανόπτηση σε κατάλληλη θερμοκρασία με την παρουσία αέρα/O₂ ή αναγωγικού περιβάλλοντος, π.χ. H₂.



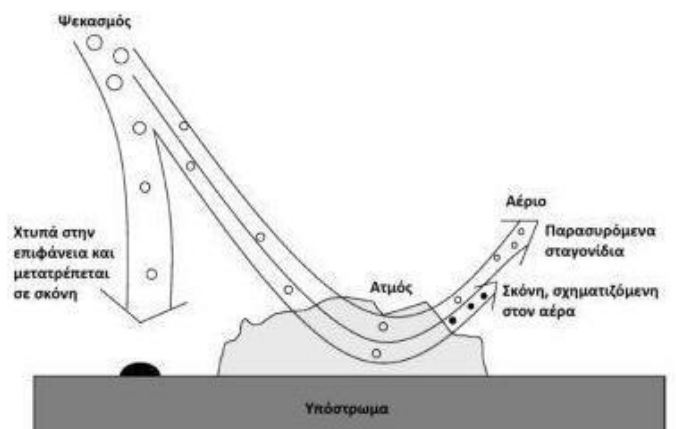
Εικ.3.7: Μεταβολή πάχους υμενίων από την τεχνική εναπόθεσης κολλοειδούς γέλης με την ταχύτητα και το χρόνο περιστροφής [16], [18].

3.1.6 Εναπόθεση μέσω ψεκασμού (Spray Pyrolysis, SP)

Η εναπόθεση μέσω ψεκασμού είναι μια τεχνική γνωστή για την απλότητα της και τη δυνατότητα να παράγει μεγάλες επιφάνειες εναπόθεσης με μικρό κόστος.

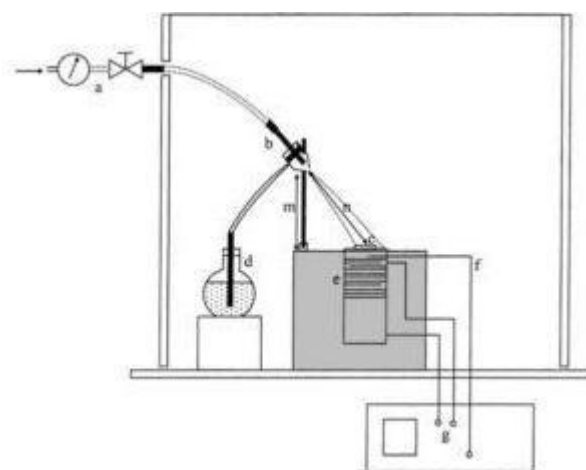
Στην εναπόθεση μέσω ψεκασμού (spray pyrolysis) [54,55,56], ένα πρόδρομο διάλυμα προωθείται με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου (π.χ. άζωτο) έτσι ώστε να φθάσει στο επιθυμητό θερμαινόμενο υπόστρωμα υπό μορφή πολύ λεπτών σταγονιδίων. Τα συστατικά του διαλύματος αντιδρούν επάνω στο υπόστρωμα με την καταλυτική βοήθεια της θερμοκρασίας, σχηματίζοντας την επιθυμητή χημική ένωση. Τα χημικά αντιδραστήρια

επιλέγονται έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα, εκτός από την επιθυμητή ένωση, να είναι πτητικά στη θερμοκρασία της εναπόθεσης.



Εικ. 3.8: Μηχανισμός εναπόθεσης ψεκασμού (ανασχεδιασμένο από [56])[18].

Η εικόνα 3.9 παρουσιάζει ένα τυπικό σύστημα εναπόθεσης ψεκασμού, το πρόδρομο διάλυμα, το θερμοστοιχείο των υποστρωμάτων, τον ελεγκτή θερμοκρασίας και τον αεροσυμπιεστή ή το προωθητικό αέριο. Για να μετρηθούν η ροή του προδρόμου διαλύματος και του προωθητικού αερίου χρησιμοποιούνται μετρητές ροής υγρού και αερίου αντίστοιχα. Συχνά, η ροή του πρόδρομου διαλύματος στην επιθυμητή επιφάνεια γίνεται υπό κλίση, ρυθμίζοντας είτε τη θέση του υποστρώματος, είτε του ακροφυσίου, ή και των δύο. Μερικές φορές το σύστημα ψεκασμού τοποθετείται σε έναν κινούμενο διάδρομο έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εναπόθεση σε μεγαλύτερες επιφάνειες.

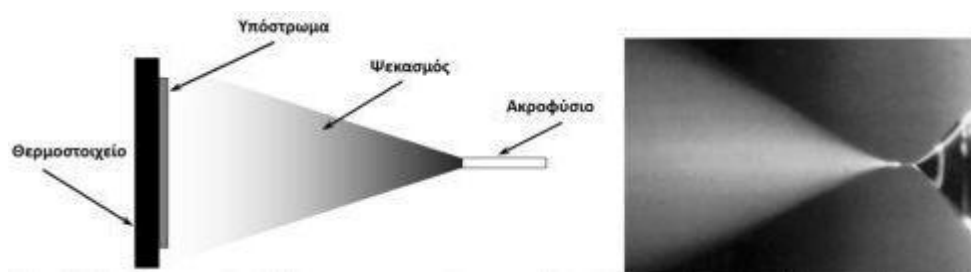


Εικ. 3.9: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος εναπόθεσης ψεκασμού [55] [18].

a) Μειωτήρας προωθητικού αερίου, b) ακροφύσιο ψεκασμού, c) υπόστρωμα, d) δοχείο πρόδρομου διαλύματος, e) θερμοστοιχείο υποστρώματος, f) θερμοζεύγος, g) ελεγκτής

θερμοκρασίας, m) κατακόρυφη απόσταση “Γ” του ακροφυσίου από το υπόστρωμα, n) υποτείνουσα του ακροφυσίου.

Οι ιδιότητες των εναποτιθέμενων δειγμάτων εξαρτώνται από την αναλογία ανιόντων/κατιόντων, το ρυθμό ψεκασμού, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, το προωθητικό αέριο, το μέγεθος των σταγονιδίων και τέλος, το ρυθμό ψύξης μετά την εναπόθεση. Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου ψεκασμού και του υποστρώματος, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, τη συγκέντρωση του προδρόμου διαλύματος και τον όγκο του διαλύματος που ψεκάζεται [18].



Εικ. 3.10: Σχηματικό διάγραμμα και φωτογραφία διεργασίας εναπόθεσης ψεκασμού (ανασχεδιασμένο από [56]) [18].

Γενικά η τεχνική αυτή δίνει υμένα σχετικά συμπαγή, λεία, μη πορώδη και “πυκνά”, καθώς το αέριο αντιδρών διαχέεται ταχύτατα μέσα στους όποιους πόρους δημιουργούνται, γεμίζοντας τους [16].

Παρά την απλότητα της, η εναπόθεση μέσω ψεκασμού έχει διάφορα πλεονεκτήματα:

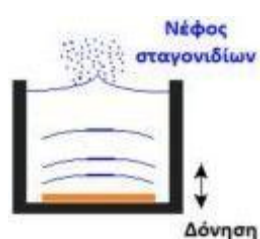
1. Προσφέρει έναν εξαιρετικά εύκολο τρόπο να ενισχυθούν τα δείγματα με προσμίξεις σε οποιαδήποτε αναλογία στο διάλυμα ψεκασμού.
2. Αντίθετα από τις κλειστές μεθόδους εναπόθεσης ατμού, η spray pyrolysis δεν απαιτεί υψηλής ποιότητας στόχους ή/και υποστρώματα, ούτε απαιτεί κενό σε οποιοδήποτε στάδιο.
3. Ο ρυθμός εναπόθεσης και το πάχος των δειγμάτων μπορούν να ελεγχθούν εύκολα με την αλλαγή των παραμέτρων ψεκασμού, υπερνικώντας τα μειονεκτήματα των χημικών μεθόδων όπως της sol-gel που παράγει υμένα περιορισμένου πάχους.

4. Μπορεί να αναπτυχθεί σε μέτριες θερμοκρασίες (100-500 °C), γεγονός που την κάνει εύχρηστη σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα.
5. Αντίθετα από τις υψηλής ισχύος μεθόδους όπως του θρυμματισμού, δεν προκαλεί τοπική υπερθέρμανση που μπορεί να είναι καταστρεπτική για τα υλικά που εναποτίθενται. Δεν υπάρχει ουσιαστικά κανένας περιορισμός στο υλικό υποστρωμάτων, τις διαστάσεις τους ή την τραχύτητα τους.
6. Αλλάζοντας το πρόδρομο διάλυμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψεκασμού, μπορεί να παράγει διαστρωματικά υμένα έχοντας καλή πρόσφυση των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους, σε όλο το πάχος του τελικού δείγματος.

3.1.7 Εναπόθεση ψεκασμού με χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis USP)

Η εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων αποτελεί είδος των τεχνικών εναπόθεσης με ψεκασμό με κυριότερο χαρακτηριστικό την αντικατάσταση του δοχείου πίεσης του πρόδρομου διαλύματος (βλέπε τμήμα (d), Εικ. 3.9) της κλασικής τεχνικής SP με δοχείο που στο πυθμένα του περιέχει παλλόμενη μεμβράνη σε συχνότητα μερικών MHz.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνουμε αφενός ασφαλέστερη λειτουργία της τεχνικής και αφετέρου το σχηματισμό μικρότερων σταγονιδίων του διαλύματος ψεκασμού γεγονός που συνεπάγεται το σχηματισμό πιο λεπτόκοκκων και ομοιόμορφων λεπτών υμενίων.



Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας παλλόμενης μεμβράνης υπερήχων τεχνικής USP. Με κίτρινο χρώμα παρουσιάζεται η παλλόμενη μεμβράνη (ανασχεδιασμένο από [57]) [18].

Η μέση διάμετρος των σταγονιδίων που παράγονται λόγω της δόνησης της μεμβράνης της διάταξης USP, δίνεται από τη σχέση του Lang [58].

$$D_{drop} = 0.34 \times \left(\frac{\beta \pi \gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Εξ. 3.1})$$

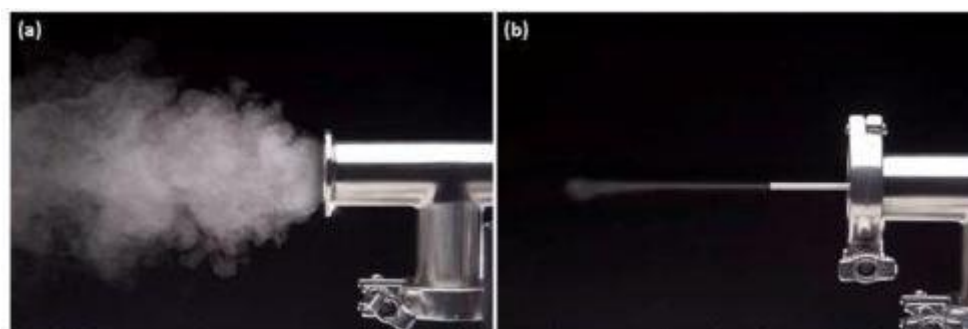
όπου, D_{drop} είναι η αναμενόμενη διάμετρος των σταγονιδίων σε μm ,

γ , η επιφανειακή τάση του διαλύματος (για νερό: $\sigma = 69,6 \text{ g*cm}^{-1}\text{*s}^{-2}$)

ρ , η πυκνότητα (για νερό: $\rho = 1 \text{ g*cm}^{-3}$),

f , η συχνότητα δόνησης της μεμβράνης ($f = 2.4 \text{ MHz}$)

Στην παραπάνω διάταξη, ο χρήστης μπορεί εκτός από τη συχνότητα δόνησης της παλλόμενης μεμβράνης (120 KHz – 2.4 MHz), να μεταβάλει τη διάμετρο του ακροφυσίου εξόδου των παραγόμενων σταγονιδίων (βλέπε για παράδειγμα τις Εικ.3.9 (a) και (b)) καθώς και την πίεση-παροχή του προωθητικού αερίου.



Εικ. 3.12: Φωτογραφίες σχηματισμού σταγονιδίων νερού για ακροφύσιο διαμέτρου (a) 40mm και (b) 2mm αντίστοιχα [57] [18].

3.1.8 Χημική σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth, ASG)

Η τεχνική της χημικής σύνθεσης σε υδατικά διαλύματα (ASG) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1993 από τον Andrés Vergés [59] και το 2004 από τον L. Vayssieres [60]. Πρόκειται για μια καινοτόμο και οικονομική τεχνική για την παραγωγή νονοδομών και επικαλύψεων μεταλλικών οξειδίων επάνω σε διάφορα υποστρώματα σε ήπιες θερμοκρασίες [60,61,62].

Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την παραγωγή νανο-, μεσο-, και μικρο-μοριακών λεπτών υμενίων καθώς επίσης διδιάστατων και τρισδιάστατων δομών, χωρίς οποιεσδήποτε παρεμβάσεις στην ενεργοποίηση των υποστρωμάτων, ή της μείωσης της επιφανειακής τους τάσης και χωρίς κάποιες απαιτήσεις για τη θερμική σταθερότητα του συστήματος ή την κρυσταλλικότητα των δομών.

Δεδομένου ότι οι κρυσταλλίτες σχηματίζουν πυρήνες και αναπτύσσονται απευθείας επάνω στο υπόστρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσφέρεται μια μεγάλη επιλογή υποστρωμάτων (π.χ. άμορφα, μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά, διαφανή, αγωγίμα, εύκαμτα, κλπ).

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, αν όχι το σημαντικότερο, είναι η δυνατότητα σύνθεσης υλικών σε επιφάνειες μεγαλύτερης κλίμακας π.χ. μερικές δεκάδες εκατοστομέτρων, ενώ με τη χρήση μεγαλύτερων δοχείων και μεγαλύτερων υποστρωμάτων δίνεται η δυνατότητα να εναποθετηθούν πολύ μεγαλύτερες επιφάνειες.

Η σύνθεση περιλαμβάνει την υδρόλυση-συμπύκνωση ένυδρων μεταλλικών ιόντων και των συμπλεγμάτων τους (ανόργανος πολυμερισμός) και την ετερογενή πυρηνοποίησή τους επάνω στα υποστρώματα.

Πειραματικά, η τεχνική της χημικής σύνθεσης σε υδατικά διαλύματα (ASG) αποτελείται απλά από τη θέρμανση ενός υδατικού διαλύματος μεταλλικών αλάτων (ή συμπλεγμάτων) παρουσία των υποστρωμάτων σε ήπιες θερμοκρασίες (κάτω από 100 °C) σε ένα κλειστό δοχείο όπως φαίνεται στην Εικ. 3.10. Επομένως, αυτή η μέθοδος δεν απαιτεί ακριβό και περίπλοκο εξοπλισμό ή επικίνδυνα δοχεία υψηλής πίεσης.

Επιπλέον, είναι πλήρως ανακυκλώσιμη, ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι ο μόνος διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό. Έτσι, δεν εγκυμονεί κινδύνους όπως αυτούς των οργανικών διαλυτών και της πιθανής τοξικότητας τους λόγω της εξάτμισής τους.



Εικ. 3.13: Αναπαράσταση της τεχνικής της χημικής σύνθεσης σε υδατικά διαλύματα (ASG) [60], [18]:

I. Εισαγωγή των γυμνών υποστρωμάτων ή των λεπτών υμενίων.

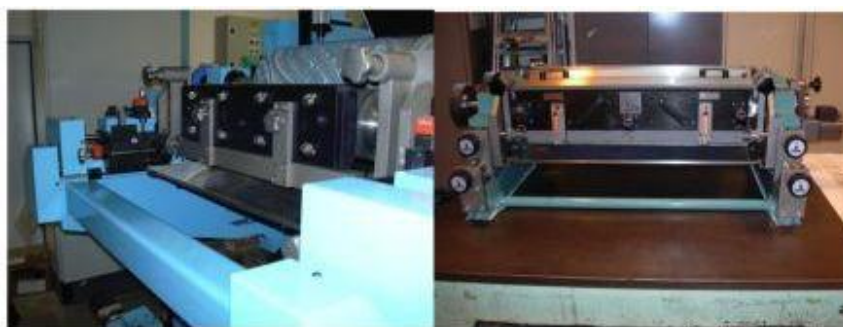
II. Ολική (ή μερική) βύθιση των υποστρωμάτων στα επιλεγμένα υδατικά διαλύματα μεταλλικών αλάτων σε θερμοκρασία δωματίου.

III. Θερμική κατεργασία σε σταθερή θερμοκρασία σε ένα κοινό εργαστηριακό πυριαντήριο κάτω από 100°C.

IV. Παραγωγή νανο-, μέσο- και μικρο- μοριακών λεπτών υμενίων μεγάλης έκτασης.

3.1.9 Η τεχνική Doctor blade

Η τεχνική Doctor blade είναι μια εξαιρετικά απλή τεχνική για την εναπόθεση υμενίων TiO_2 . Η ονομασία της βασίζεται στον τρόπο εναπόθεσης του υμενίου. Η τεχνοτροπία με την οποία εφαρμόζεται η τεχνική αυτή στην βιομηχανία αποτελείται από ένα κυλιόμενο υπόστρωμα, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με μία λεπίδα. Η λεπίδα βρίσκεται σχεδόν σε επαφή με το υπόστρωμα και από το διάκενο μεταξύ του υποστρώματος και της λεπίδας καθορίζεται η ποσότητα της πάστας που θα εναποτεθεί. Το υμένιο που προκύπτει κατεργάζεται στη συνέχεια θερμικά ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα των οργανικών ουσιών, να γίνει η πυροσυσσωμάτωση των κόκκων και να διαμορφωθεί η τελική μορφολογία της επιφάνειας του υμενίου.



Εικόνα 3.14: Κλασική τεχνική doctor blade για βιομηχανική χρήση [16].

Η ποιότητα των υμενίων που παρασκευάζονται δεν εξαρτάται βέβαια μόνο από την τεχνική εναπόθεσης, αλλά και από τη φύση του υλικού που θα εναποτεθεί. Η χημική σύσταση και το ιξώδες της πάστας είναι οι δύο βασικοί παράγοντες που καθορίζουν το τελικό πάχος του υμενίου, την καλή πρόσδεσή (πρόσφυση) της πάστας με το υπόστρωμα, την ύπαρξη μορφολογικών ατελειών καθώς και το πορώδες του υμενίου.

Γενικά η τεχνική doctor blade αποτελεί μία εξαιρετικά γρήγορη, απλή και πλήρως εφαρμόσιμη τεχνική τα πλεονεκτήματα της οποίας φαίνονται συνολικά παρακάτω:

- Διαθέτει μεγάλη ευκολία παρασκευής με αποτέλεσμα τα υμένια να παρασκευάζονται εύκολα χωρίς επίπονες χημικές διεργασίες.
- Η εναπόθεση πραγματοποιείται με απλό και γρήγορο τρόπο παρέχοντας τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλου αριθμού υμενίων σε σύντομο χρονικό διάστημα.
- Τα υμένια που προκύπτουν είναι αρκετά λεπτά (πάχος περίπου 15 μm), χωρίς επιφανειακές ρωγμές και σε μεγάλο πορώδες.
- Το κόστος παραγωγής των υμενίων είναι πάρα πολύ μικρό καθώς όλες οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι εμπορικά διαθέσιμες με πολύ μικρό κόστος.
- Τα υμένια που παρασκευάζονται είναι σχετικά διαφανή, εμφανίζουν πάρα πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα (αγώγιμο ή πλάκα μικροσκοπίου) και επιπλέον εμφανίζουν αρκετά υψηλές αποδόσεις μεταροπής [16].

3.1.10 Τεχνική των διάτρητων μητρώων (screen printing)

Η τεχνική των διάτρητων μητρώων (screen printing) είναι μια τεχνική εκτύπωσης που χρησιμοποιεί ένα υφαντό πλέγμα πάνω από το οποίο περνάει ένα υλικό (συνήθως μελάνι) και μέσω μιας μεμβράνης αποτύπωσης (stencil) συγκεκριμένου διαμετρήματος (mesh opening) αποτυπώνεται πάνω σε ένα υπόστρωμα. Με τη χρήση ρολού ή σπάτουλας το υλικό προς αποτύπωση, εναποτίθεται πάνω στη σήτα ασκώντας ελαφριά μορφής πίεση πάνω σε αυτή έτσι ώστε μέσω των τρυπών της μεμβράνης να περάσει στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η σήτα, που αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα της διαδικασίας, αποτελείται από ένα κομμάτι πορώδους λεπτού υφάσματος που σταθεροποιείται πάνω σε ένα πλαίσιο από αλουμίνιο. Τοποθετείται στην κορυφή και κάτω από αυτή μπαίνει το υπόστρωμα στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εκτύπωση. Το υλικό που επιθυμούμε να αποτυπωθεί τοποθετείται στην άκρη της σήτας και η αποτύπωση ξεκινά με τη χρήση μιας σπάτουλας που βοηθά στην επίστρωση του υλικού πάνω στη σήτα. Το υλικό προς αποτύπωση διέρχεται μέσα από

τους πόρους της σήτας και αφού τους διαπεράσει αποτυπώνεται πάνω στο υπόστρωμα αφήνοντας το σχέδιο που υπήρχε πάνω σε αυτήν. Το άνοιγμα των πόρων της σήτας και η διάμετρος του νήματος κατασκευής της, επηρεάζει την ποσότητα του υλικού που αποτυπωθεί στο υπόστρωμα. Καθώς η σπάτουλα επιστρέφει στην αρχική της θέση, η σήτα απομακρύνεται από το υπόστρωμα [16], [63].

Με το πέρασμα των χρόνων η τεχνική του screen printing άρχισε να χρησιμοποιείται και για την παραγωγή λεπτών υμενίων με διάφορα υλικά όπως TiO_2 , ZnO [64], CuO [65], Al_2O_3 [66].

3.1.11 Εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing)

Η τεχνική ψεκασμού μελάνης (inkjet) είναι μια εναλλακτική τεχνική εκτύπωσης για την παρασκευή τρανζίστορ αποτελούμενων μόνο από πολυμερικά υλικά, OLEDs και οργανικά φωτοβολταϊκά [67,68,69]. Αυτή η μέθοδος στηρίζεται σε πιεζοηλεκτρικές και άλλες φόρμες προώθησης, όπου μικροσκοπικά σταγονίδια ωθούνται έξω από τα ακροφύσια της κεφαλής ψεκασμού μελάνης για να εναποτεθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Είναι μία μέθοδος που επιτυγχάνει διακριτική ικανότητα μεγαλύτερη των 20 μm . Η συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα:

- Είναι μια μέθοδος διαμόρφωσης όπου ο μηχανισμός προώθησης του υλικού δεν έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα εναπόθεσης (non-contact patterning method) με αποτέλεσμα να προστατεύεται η επιφάνεια της διάταξης.
- Η επεξεργασία τελειώνει όταν εναποτίθεται το υλικό. Έτσι απλοποιείται η διαδικασία επεξεργασίας και μειώνεται η κατανάλωση των υλικών και της ενέργειας.
- Η ταχύτητα εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε η τεχνική αυτή να χρησιμοποιείται για μαζική παραγωγή. Ωστόσο η τεχνική αυτή παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες στη συμβατότητα μεταξύ των ιδιοτήτων του επιλεγμένου μελανιού (τύπος διαλύτη, ιξώδες) και των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υποστρώματος [70].

3.1.12 Χημική συγκαταβύθιση

Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης έχει εφαρμογή τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Γενικά, τα καταβυθιζόμενα ιζήματα μπορεί να είναι υδροξειδία, ανθρακικά ή εστέρες οξαλικού οξέος. Όλα αυτά μπορούν στη συνέχεια να αφυδατωθούν θερμικά (έψηση) και να δώσουν τα αντίστοιχα οξείδια. Η συγκαταβύθιση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ηλεκτρολυτικά είτε χημικά. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγαλύτερη ομοιογένεια, η μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, η υψηλή καθαρότητα, το λεπτό μέγεθος του κόκκου και η μη απαίτηση για καθαρισμό και άλεση.

Η καταβύθιση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες της υδρομεταλλουργίας, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παραγωγή μεταλλικών ενώσεων ή μετάλλων από διαλύματα, τον καθαρισμό διαλυμάτων από ανεπιθύμητα συστατικά και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Καταβύθιση ονομάζεται, γενικά, ο σχηματισμός μίας στερεάς φάσης (άμορφης ή κρυσταλλικής), από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Ένα τέτοιο διάλυμα ονομάζεται υπέρκορο στο συγκεκριμένο συστατικό. Κατάσταση υπερκορεσμού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους :

- α. με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού,
- β. με εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και
- γ. με χημική αντίδραση, κατόπιν προσθήκης στο διάλυμα καταλλήλου χημικού αντιδραστηρίου.

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων με τους δύο πρώτους τρόπους αναφέρεται στη βιβλιογραφία ειδικότερα ως κρυστάλλωση (crystallisation), ενώ ο σχηματισμός στερεών μετά από χημική αντίδραση αναφέρεται ως καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (precipitation). Ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τον όρο 'κρυστάλλωση', και για τις τρεις περιπτώσεις, για διαλύματα με χαμηλό βαθμό υπερκορεσμού και τον όρο 'καταβύθιση' για διαλύματα με υψηλό βαθμό υπερκορεσμού.

Όλες οι διεργασίες χημικής καταβύθισης περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια:

- α. Επίτευξη κατάστασης υπερκορεσμού,
- β. Σχηματισμός κρυσταλλικών πυρήνων ή πυρηνοποίηση και
- γ. Ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Οι παραπάνω διεργασίες θεωρούνται ότι μπορούν να λάβουν χώρα κατά διαδοχικά στάδια ή ταυτοχρόνως.

3.1.12.α Γήρανση του ιζήματος

Η γήρανση περιλαμβάνει όλες τις αναντίστροφες χημικές και δομικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα ίζημα μετά το σχηματισμό του. Μετά το πέρας της καταβύθισης το παραγόμενο ίζημα είναι συνήθως μικροκρυσταλλικό με διαταραγμένο πλέγμα (ενεργός μορφή του ιζήματος). Οι μικρού μεγέθους κρυσταλλικοί κόκκοι έχουν την τάση να αναδιαλυθούν, ενώ οι μεγαλύτεροι να αυξήσουν περαιτέρω το μέγεθος τους σε βάρος των μικρών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην τάση του στερεού προϊόντος της καταβύθισης να μειώσει την ολική ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά του. Το φαινόμενο αυτό περιγράφηκε πρώτα από τον Ostwald και ονομάζεται γήρανση ή ωρίμανση του ιζήματος κατά Ostwald. Η γήρανση κατά Ostwald μπορεί επίσης να ερμηνευθεί ως εξής: Με τη μείωση του λόγου υπερκορεσμού, μετά το πέρας της καταβύθισης, το κρίσιμο μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων αυξάνει. Για το λόγο αυτό τεμάχια που αρχικώς ήταν θερμοδυναμικώς σταθερά, μετά τη διέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος, επαναδιαλύονται, καθώς έχουν πλέον μέγεθος μικρότερο από το κρίσιμο.

Η ωθούσα δύναμη για τη γήρανση του ιζήματος είναι η διαφορά στη διαλυτότητα των μικρών και μεγάλων σε μέγεθος κόκκων. Η ταχύτητα της γήρανσης ενός ιζήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των κόκκων του. Κρύσταλλοι, για παράδειγμα, με σχετικώς υψηλή διαλυτότητα και χαμηλό μέγεθος κόκκου θα υποστούν γήρανση γρηγορότερα από κρυστάλλους με χαμηλότερη διαλυτότητα και με υψηλό μέγεθος κόκκου.

Η ταχύτητα της διεργασίας της γήρανσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητα, το μέγεθος κόκκων του ιζήματος και τη θερμοκρασία. Η γήρανση μειώνει την ειδική επιφάνεια του ιζήματος και μεταβάλλει τα κοκκομετρικά χαρακτηριστικά του.

3.1.12.β Συσσωμάτωση του ίζηματος

Στις περιπτώσεις διαλυμάτων με πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού, όπως συνήθως συμβαίνει στις διεργασίες της χημικής καταβύθισης, το παραγόμενο ίζημα δεν αποτελείται από διακριτούς κρυσταλλικούς κόκκους αλλά από συσσωματωμένους κρυστάλλους. Η συσσωμάτωση, η οποία αποτελεί ένα βασικό μηχανισμό μεγέθυνσης των κόκκων του ίζηματος στη χημική καταβύθιση, προκαλείται από τη σύγκρουση των σωματιδίων σε ένα αναδεδυμένο διάλυμα καταβύθισης. Η συσσωμάτωση ευνοείται ιδιαίτερα όταν το σχηματιζόμενο ίζημα αποτελείται από τόσο λεπτά σωματίδια που οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals υπερτερούν των βαρυτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν η έλξη των σωματιδίων να καταλήξει σε σχηματισμό συσσωματώματος.

Ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης βασίζεται στην ύπαρξη της στοιβάδας προσρόφησης, η οποία περιβάλλει έναν αναπτυσσόμενο κρύσταλλο. Σύμφωνα με τον Mullin σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού η στοιβάδα προσρόφησης είναι αρκετά λεπτή και συνδέεται ισχυρά με την κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, σε διαλύματα με πολύ υψηλό υπερκορεσμό η στοιβάδα προσρόφησης έχει μεγαλύτερο πάχος και συνδέεται χαλαρά με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε η σύγκρουση δύο τεμαχιδίων να έχει ως αποτέλεσμα τη συγκόλλησή τους μέσω των στοιβάδων προσρόφησης [71].

3.2 Μελέτες τεχνικών επικάλυψης TiO_2

1. Ανάπτυξη νανοδομών και λεπτών υμενίων ZnO και TiO_2 με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης [18].

Αντικείμενο αυτής της διατριβής είναι η παρασκευή υμενίων και νανοδομών ZnO και TiO_2 με χημικές τεχνικές και η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης τους ως προς την αποδόμηση οργανικών δεικτών-ρυπαντών. Για την ανάπτυξη των υμενίων και νανοδομών χρησιμοποιήθηκε η εναπόθεση μέσω κολλοειδούς γέλης (sol-gel), η εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP) και η εναπόθεση από υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth, ASG). Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων μελετήθηκε με τη διάσπαση κατάλληλων ρυπών-δεικτών, όπως το μπλε του μεθυλενίου

που προσομοιάζει τις χρωστικές που απαντώνται στην εκροή υφαντουργείων και βαφείων και του στεαρικού οξέος, ενός οργανικού λιπιδίου που περιέχει χαρακτηριστικούς χημικούς δεσμούς που απαντώνται σε κοινούς οργανικούς ρύπους. Οι πιο κρίσιμοι παράμετροι για την φωτοκαταλυτική απόδοση των λεπτών υμενίων είναι η κρυσταλλικότητα τους καθώς και η ομοιομορφία και το μέγεθος των κόκκων τους που καθορίζει την επιφάνεια επαφής τους με τους υπό μελέτη δείκτες. Η φωτοκαταλυτική δράση για τα λεπτά υμένια τόσο TiO_2 , όσο και ZnO είναι ιδιαίτερα έντονη, καθώς δίνουν τιμές κβαντικής απόδοσης μεγαλύτερες από εκείνες που σημειώνονται στη διεθνή βιβλιογραφία για ανάλογα δείγματα, ή εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες όπως του TiO_2 Degussa P25.

2. Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων ναοκρυσταλλικής τιτανίας [16].

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής επιχειρήθηκε η παρασκευή, αλλά και η βελτιστοποίηση υμενίων ναοκρυσταλλικής τιτανίας, έτσι ώστε να μπορούν τα υμένια αυτά να χρησιμοποιηθούν ως φωτοηλεκτρόδια σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η μελέτη του ρόλου της τελικής θερμοκρασίας κατεργασίας στα υμένια ναοκρυσταλλικής τιτανίας που παρασκευάζονται με την τεχνική doctor blade. Βρέθηκε ότι η βέλτιστη θερμοκρασία κατεργασίας είναι οι $550\text{ }^\circ\text{C}$, όπου τα υμένια που παρασκευάστηκαν έδωσαν συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος 6,4%. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν σύνθετα υμένια με διαδοχικά στρώματα που εκτός από το βασικό στρώμα της τιτανίας περιείχαν ένα στρώμα με μεγάλα σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου με αυξημένη ικανότητα σκέδασης του φωτός και ένα συμπαγές στρώμα με ικανότητα βελτίωσης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υμενίων. Βρέθηκε ότι το στρώμα σκέδασης αυξάνει την ποσότητα της προσροφημένης χρωστικής πάνω στο υμένιο, ταυτόχρονα με την αύξηση ικανότητας σκέδασης των παραγόμενων φωτονίων. Αντίθετα το συμπαγές στρώμα αυξάνει το χρόνο ζωής των παραγόμενων ηλεκτρονίων καθώς τον συντελεστή διάχυσής τους. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε η παρασκευή υμενίων που δίνουν μία απόδοση μετατροπής ισχύος που φτάνει περίπου το 8%. Τέλος μελετήθηκε και η παρασκευή υμενίων με βάση μία πλήρως αυτοματοποιημένη τεχνική, την τεχνική των διάτρητων μητρώων (screen printing). Μελετήθηκαν δύο πάστες που δίνουν υμένια με διαφορετικά οπτικά χαρακτηριστικά (διαφανή και αδιαφανή) και βρέθηκε ο βέλτιστος αριθμός στρωμάτων που μπορεί να εναποτεθεί ώστε να οδηγεί στη μέγιστη απόδοση μετατροπής.

Τελικά παρασκευάστηκαν σύνθετα υμένα με ολική απόδοση μετατροπής που αγγίζει το 7%.

3. Επίδραση της τεχνικής του θερμικού ψεκασμού και της επεξεργασίας των δειγμάτων μετά την απόθεση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των επικαλύψεων του TiO₂ [72].

Στην έρευνα αυτή, χρησιμοποιήθηκε ο ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας καύσης με οξυγόνο (HVOF), και ο ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (APS) για την παρασκευή επικαλύψεων διοξειδίου του τιτανίου. Στη συνέχεια, έγινε χαρακτηρισμός των επικαλύψεων με XRD, SEM, Raman και UV–vis φασματοσκοπία και προσδιορίστηκαν επίσης οι φωτοκαταλυτικές δράσεις των δειγμάτων σε σχέση με την αποδόμηση του κυανού του μεθυλενίου.

Η πούδρα που χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική απόθεση ψεκασμού ήταν ανατάσης παρασκευασμένος από διαδικασίες συσσωμάτωσης και πυροσυσσωμάτωσης. Το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων TiO₂ που χρησιμοποιήθηκε για τον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) ήταν 25 μm, ενώ για τον ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος (APS) το μέσο μέγεθος ήταν 40 μm. Και οι δύο οι επικαλύψεις εφαρμόστηκαν σε αλουμινένια πλακίδια, τα οποία έπειτα επεξεργάστηκαν θερμικά στους 650 °C για 48h. Οι παράμετροι κάθε επικάλυψης βρίσκονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε επικάλυψη.

Μέθοδος επικάλυψης	Ροή αερίου [L/min]	Ροή αερίου-φορέα [L/min]	Ροή τροφοδοσίας πούδρας [g/min]	Απόσταση ψεκασμού [mm]	Εγκάρσια ταχύτητα του ρομπότ [mm/s]	Ρεύμα [A]	Τάση [V]	Μέση θερμοκρασία σωματιδίου [°C]	Μέση ταχύτητα σωματιδίου [m/s]	Πάχος επικάλυψης [μm]
APS	Αργό: 30 Ήλιο: 20 Υδρογόνο: 8	Αργό: 10.5	60	150	1000	480	119	2400	250	40
HVOF	C3H6: 83 Οξυγόνο: 240	Αζωτο: 10 slpm	15	200	1200	n/a	n/a	2080	530	25

Τελικώς, οι επικαλύψεις με ψεκασμό έδειξαν πολύ χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δράση συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες επικαλύψεις που προέκυψαν από θερμική επεξεργασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα της μεθόδου HVOF εμφάνισαν μεγαλύτερη δράση σε σχέση με τα δείγματα της APS, πιθανόν λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε ανατάση.

4. Μικροδομή επικαλύψεων τιτανίας παρασκευασμένες με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος [74]

Στη συγκεκριμένη έρευνα παρασκευάστηκαν επικαλύψεις TiO_2 με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος. Κατά τη διάρκεια, διεκπεραιώθηκε μια συστηματική μελέτη για να καθοριστεί πως ο σχηματισμός αιωρήματος τιτανίας (π.χ. επίπεδο διασποράς, pH, προσθήκη συνδετικού υλικού) επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των κόκκων.

Τα πειράματα διεξήχθησαν με πηκτά αιωρήματα που περιείχαν 50% κ.β. σωματίδια τιτανίας. Ως μέσο διασποράς χρησιμοποιήθηκε το πολυακρυλικό αμμώνιο ($PAA-NH_4$). Οι τιμές pH του πηκτού αιωρήματος προσαρμόστηκαν με πρότυπα διαλύματα HNO_3 ή $NaOH$. Τέλος, προστέθηκε ως συνδετικό μέσο συμπολυμερές από στυρένιο και ακρυλικό εστέρα.

Μετά την ανάμιξη, το 50% w/w των αιωρημάτων τοποθετήθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες και μετά από 10 μέρες μετρήθηκαν τα ύψη καθίζησης και καθορίστηκε η τιμή του σχετικού ύψους καθίζησης (RSH) (ύψος ιζήματος πάνω από το ύψος αιωρήματος) [73]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν το RSH είναι κάτω από 0.45 το πλήρως διεσπαρμένο πηκτό αιώρημα οδηγεί στην παραγωγή μιας αραιής πούδρας, ενώ όταν το RSH είναι πάνω από 0.50 το συσσωματωμένο πηκτό αιώρημα οδηγεί σε μια πυκνή πούδρα.

Στη συνέχεια, κλάσμα πούδρας (36-80 mm) ψεκάστηκε με όπλο Sulzer-Metco PT F4, σε υποστρώματα χάλυβα που είχαν υποστεί αμμοβολή με κορούνδιο. Στον πίνακα 3.3 αναφέρονται οι συνθήκες λειτουργίας.

Πίνακας 3.3: Παράμετροι λειτουργίας της διάταξης ψεκασμού πλάσματος για το διοξείδιο του τιτανίου.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή
Ρεύμα	A	400–750
Ισχύς	kW	12.5–19.5 kW
Ρυθμός ροής αργού	slpm	15–40
Ρυθμός ροής υδρογόνου	slpm	8–14
Ρυθμός ροής ηλίου	slpm	30–40
Απόσταση ψεκασμού	mm	80
Ρυθμός ροής αέριου-φορέα	slpm	3.5

Η μικροδομή και οι κρυσταλλογραφικές φάσεις αυτών των αποθέσεων χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, τρεις μεθόδους ποροσιμετρίας (ανάλυση εικόνας, υπολογισμός από το πάχος και τη περίθλαση ακτίνων X, XRD) και ποσοτικό XRD. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επικαλύψεις του TiO₂ αποτελούνται από ένα μίγμα από ανατάση και ρουτίλιο. Το περιεχόμενο του ανατάση ποικίλει από 35 μέχρι 50% κ.β. ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας (κυρίως την ισχύ του πλάσματος, και ρυθμό ψύξης). Αυτές οι μεγάλες ποσότητες ανατάση λήφθηκαν σε συνδυασμό με μεγάλο ποσοστό πορώδους (μεταξύ 13-25%).

5. Εναπόθεση με ψεκασμό και ανάλυση ιδιοτήτων νανοδομών ανατάση (TiO₂) [75].

Στην παρούσα εργασία εναποτέθηκαν λεπτά υμένια ανατάση σε γυάλινα υποστρώματα διαφορετικών θερμοκρασιών με τη μέθοδο της πυρόλυσης με ψεκασμό ενός αερολύματος ακετυλοακετόνης τιτανυλίου.

Το πρόδρομο διάλυμα για τη σύνθεση των λεπτών υμενίων TiO₂ κατασκευάστηκε με τη διάλυση του τιτανυλίου 2,4- πενταδιονικό άλας (C₁₀H₁₄O₅Ti, 99.9% pure, Merck) σε 100%

αιθανόλη. Κρατώντας τη συγκέντρωση του προδρόμου διαλύματος στα $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, παρασκευάστηκε ένα σύνολο υμενίων με διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος μεταξύ $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ σε βήματα των 50°C . Το πάχος των παρασκευασθέντων υμενίων ήταν μεταξύ $0.32\text{--}0.48 \text{ }\mu\text{m}$ όπως υπολογίστηκε με το προφιλόμετρο Stylus.

Τα υμένια που παρασκευάστηκαν στους 300 και $350 \text{ }^\circ\text{C}$ είναι άμορφα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης περίπου στους $400 \text{ }^\circ\text{C}$, η άμορφη φάση κρυσταλλώνεται μερικώς σε ανατάση ενώ στους $450 \text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται μόνο ανατάσης.

Τα καλύτερα υμένια ήταν και εκείνα που αποτέθηκαν σε υποστρώματα με θερμοκρασία $450 \text{ }^\circ\text{C}$ τα οποία χαρακτηρίστηκαν για να αναλυθεί η σύσταση φάσης, η υφή, η τραχύτητα και οι οπτικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Η εικόνα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) έδειξε την ύπαρξη μιας ομογενούς και τραχειάς επιφάνειας, κατάλληλη για ηλεκτροκαταλυτικές εφαρμογές. Το υμένιο έχει οπτική διαπερατότητα πάνω από 90% και καταγράφηκε δείκτης διάθλασης 2.07 σε μήκος κύματος 633 nm .

Το υπολογισμένο πορώδες είναι $0,44$ και έδειξε την πορώδη φύση των υμενίων. Οι μετρήσεις Hall έδειξαν ότι αυτά τα υλικά είναι p-τύπου και απέδωσαν μια πυκνότητα φορέων της τάξης των $8.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ και μια κινητικότητα φορέων της τάξης των $0.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος ήταν πολύ χαμηλή ($8.91 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$). Επομένως συμπεραίνεται ότι η διαδικασία της πυρόλυσης με ψεκασμό παρέχει έναν εύκολο τρόπο να παρασκευασθούν λεπτά υμένια με ανώτερες ιδιότητες.

6. Φωτοκαταλυτική επίδραση των νανο-σωματιδίων TiO_2 και των επικαλυμμένων με TiO_2 κεραμικών πλακών στον ιό της ηπατίτιδας [78].

Στην εργασία αυτή, ερευνήθηκε η φωτοκαταλυτική επίδραση των νανο-σωματιδίων TiO_2 και των επικαλυμμένων με TiO_2 κεραμικών πλακών στην επιφάνεια του αντιγόνου HBsAg του ιού της ηπατίτιδας B.

Εν συντομία, νανοςωματίδια TiO_2 (τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της υδρόλυσης) προστέθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης. Η συγκέντρωση του TiO_2 στο σχηματισθέν αιώρημα ήταν $2 \text{ wt}\%$. Οι κεραμικές πλάκες,

επικαλύφθηκαν με εμβάπτυση στο αιώρημα, και αφέθηκαν για ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να σχηματισθεί φιλμ TiO_2 . Έπειτα ακολούθησε έψηση των επικαλυμμένων κεραμικών πλακιδίων στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα. Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα σωματίδια TiO_2 στα επικαλυμένα κεραμικά πλακίδια διατήρησαν τη φάση του ανατάση [76,77]. Τα πλακίδια αποστειρώθηκαν σε φούρνο στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για 60 λεπτά ώστε ν' αποφευχθεί η μόλυνση του HBV πριν από κάθε δοκιμή.

Η τυποποιημένη μέθοδος ELISA (ενζυμο-συνδεμένη ανοσορροφητική ανάλυση) χρησιμοποιήθηκε για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του TiO_2 να καταστρέφει το HBsAg. Η έρευνα έδειξε ότι το αιώρημα του TiO_2 (0.5 g/L) μπορεί να καταστρέψει το περισσότερο από το HBsAg κάτω από ακτινοβόληση λαμπτήρα υδραργύρου, με ένταση φωτός 0.6 mW/cm^2 σε μήκος κύματος 365 nm , ή κάτω από την ακτινοβόληση του ηλιακού φωτός για μερικές ώρες. Τα επιστρωμένα με TiO_2 κεραμικά πλακίδια μπορούν επίσης να καταστρέψουν το HBsAg κάτω από την ακτινοβόληση λαμπτήρα υδραργύρου, με ένταση φωτός 0.05 mW/cm^2 σε μήκος κύματος 365 nm ή κάτω από το φως της ημέρας σε μερικές ώρες.

7. Η επικαλυμμένη με TiO_2 πούδρα Ni ως ένα νέο υλικό καθόδου για κυψέλες τηγμένου ανθρακικού άλατος [79].

Στη συγκεκριμένη μελέτη, ερευνήθηκαν οι ιδιότητες ενός καινοτόμου υλικού καθόδου, της πούδρας Ni με επικάλυψη TiO_2 , για την εφαρμογή του σε κυψέλες καυσίμων τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFCs). Το υλικό παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας μια πολυμερική πρόδρομη ένωση και τη μέθοδο εναπόθεσης κολλοειδούς γέλης (sol-gel). Η σταθερότητα απόδοσης της κατασκευασμένης καθόδου σε τηγμένο ανθρακικό άλας εκτιμήθηκε μέσω μετρήσεων διαλυτότητας.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επικαλυμμένη με TiO_2 πούδρα Ni σχηματίζει μια σταθερή φάση από Li_2TiO_3 στην επιφάνεια της πούδρας NiO, σε $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})\text{CO}_3$ στους $650\text{ }^\circ\text{C}$ κάτω από ατμόσφαιρα αέρα. Επιπλέον, η επικαλυμμένη με TiO_2 κάθοδος Ni έχει κατάλληλη κατανομή μεγέθους πόρων για χρήση στα MCFCs. Η διαλυτότητα του Ni (σε κλάσματα mole) των καθόδων αυτών, μειώνεται κατά περίπου 48% και 77% για μια αύξηση περιεκτικότητας TiO_2 από 2,5% έως 5,0% mol, σε σύγκριση με μια κάθοδο καθαρού Ni. Ως αποτέλεσμα, η επικαλυμμένη με TiO_2 πούδρα Ni μπορεί σημαντικά να επιβραδύνει τη

διάλυση του NiO σε τηγμένο ανθρακικό άλας λόγω του σχηματισμού μιας σταθερής λιθωμένης Ti-Ni στερεάς φάσης διαλύματος στην επιφάνεια του NiO.

Επομένως, η επικαλυμμένη με TiO₂ κάθοδος Ni είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική σαν αναβαθμισμένο υλικό καθόδου για τα MCFCs, η οποία θα επιμήκυνε και το χρόνο ζωής τους.

8. Παρασκευή φωτοανιχνευτών με TiO₂ με τις τεχνικές εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης και “doctor blade” για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων DNA [80].

Στη μελέτη αυτή, αναπτύχθηκε ένας αναλώσιμος χρωματομετρικός βιοαισθητήρας ενσωματώνοντας έναν ευαισθητοποιημένο φωτοανιχνευτή TiO₂ με μια μέθοδο ανίχνευσης DNA. Η τελευταία βασίζεται σε μια μη διασταυρούμενη υβριδοποίηση του DNA και ενεργοποιημένα νανοσωματίδια χρυσού. Ο βιοαισθητήρας που αναπτύχθηκε με την τεχνική εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet printing), συγκρίθηκε με έναν ευαισθητοποιημένο με χρωστικές φωτοανιχνευτή ο οποίος κατασκευάστηκε με την παραδοσιακή μέθοδο “doctor blade”.

Με τη μέθοδο εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης επικαλύφθηκαν γυάλινα υποστρώματα (ITO) με TiO₂, τα οποία έπειτα πυροσυσσωματώνονται στους 450°C για 30 λεπτά. Στη συνέχεια εκτυπώθηκε στα υποστρώματα μια σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου και έπειτα πάλι πυροσυσσωματώνονται στους 120°C για 30 λεπτά. Τα υποστρώματα μετά βάρθηκαν σε ένα διάλυμα απόλυτης αιθανόλης χρωστικής του ρουθηνίου για 24 ώρες. Έπειτα κατασκευάζονται οι φωτοανιχνευτές φτιάχνοντας το λεγόμενο “σάντουιτς”. Φωτοανιχνευτές παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την ίδια πάστα TiO₂ με τη μέθοδο “doctor blade” όπως περιγράφεται από τους Senadeera et al. (2005).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανίχνευση συσσωμάτων νανοσωματιδίων χρυσού ήταν εφικτή για συγκεντρώσεις 1.0nM με τη μέθοδο “doctor blade”, και 1.5nM με τη μέθοδο inkjet printing. Τα όρια ευαισθησίας των ανεπτυγμένων βιοαισθητήρων που μετρήθηκαν είναι συγκρίσιμα με εκείνα των φασματοφωτομετρικών τεχνικών (1.0 nM). Επιπλέον, και οι δύο φωτοανιχνευτές δίνουν σαφείς και διακριτές διαφορές στις φωτοαποκρίσεις για τις συμπληρωματικές και μη συμπληρωματικές αναλύσεις DNA (διαφορά μεγαλύτερη του

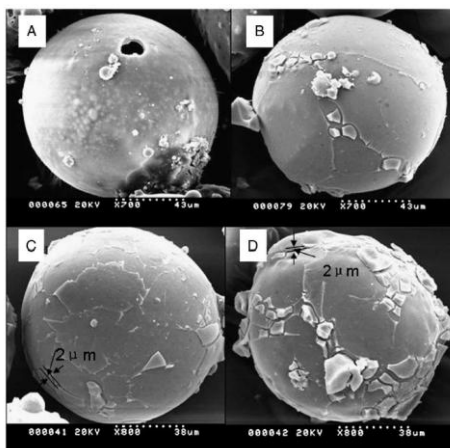
17% για τους παραδοσιακούς φωτοανιχνευτές και του 6% για τους εκτυπωμένους με ψεκασμό μελάνης φωτοανιχνευτές). Παρ'ότι το ποσοστό για την τεχνική εκτύπωσης μελάνης είναι μικρό, είναι βέβαιο ότι η τεχνική αυτή μπορούσε να ανιχνεύσει την παρουσία ή την απουσία ενός συγκεκριμένου στόχου DNA. Η μείωση του κόστους που παρέχεται από μια πλατφόρμα όπως αυτή που παρουσιάζεται εδώ, μπορεί να αποδειχθεί υψίστης σημασίας στις αναπτυσσόμενες χώρες.

9. Παρασκευή φωτοκαταλυτών που επιπλέουν, από κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας και υμένα AgCl/TiO₂ με βελτιωμένη ικανότητα φωτοαποδόμησης Ροδαμίνης Β [81].

Στην παρούσα μελέτη, παρασκευάστηκαν φωτοκαταλύτες που επιπλέουν από κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας και υμένα AgCl/TiO₂ με τη μέθοδο εναπόθεσης κolloειδούς γέλης (sol-gel). Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), θερμο-βαρομετρική ανάλυση-θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης (DSC-TG), και UV-vis φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (UV-vis DRS).

Σε διάλυμα από 4.5 mL τιτανοτετραβουτιλίου και 18 mL αλκοόλης, προστέθηκε στάγδην μίγμα από υδροχλωρικό οξύ, απεσταγμένο νερό και αλκοόλη. Το διάλυμα αναδεύτηκε ισχυρώς προς κolloειδές διάλυμα και στη συνέχεια προστέθηκε 1.0 g κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας. Τέλος, το κolloειδές διάλυμα ξηράθηκε στους 343 K και συλλέχθηκαν οι επιπλέοντες φωτοκαταλύτες που καλύφθηκαν με υμένα AgCl/TiO₂.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας επικαλύφθηκαν με νανο-σύνθετα υμένα AgCl/TiO₂ πάχους περίπου 2μm (Εικ. 3.15 C,D). Οι φωτοκαταλύτες κενόσφαιρων ιπτάμενης τέφρας με υμένα AgCl/TiO₂ παρουσίασαν υψηλή φωτοκαταλυτική δράση (επαγόμενη από το ορατό φως) για την αποδόμηση των υγρών αποβλήτων της Ροδαμίνης Β. Όταν ο φωτοκαταλύτης περιείχε τη δόση από 0.21 gr AgCl, ο ρυθμός φωτο-αποδόμησης μπορούσε να φτάσει το 94.96% σε 180 λεπτά κάτω από ακτινοβολία ορατού φωτός, και ο ρυθμός απομάκρυνσης του TOC μπορούσε να φτάσει το 20.34% υπό τις ίδιες συνθήκες.

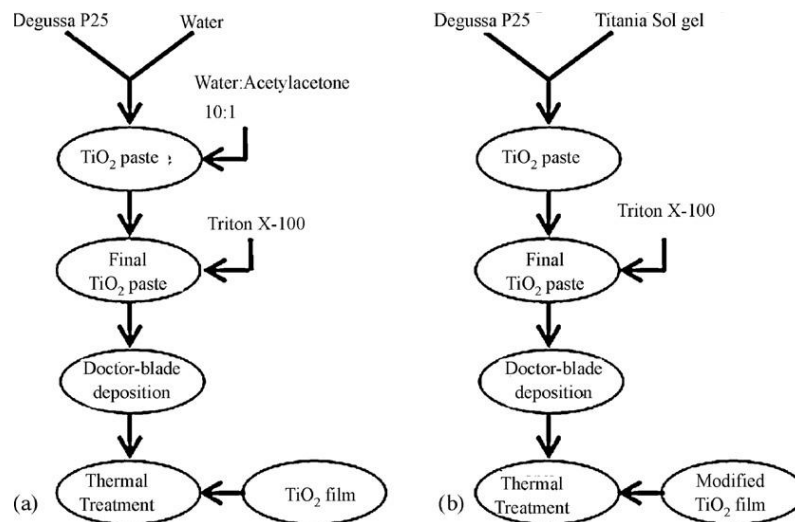


Εικ.3.15: Εικόνες SEM των κενόσφαιρων ιπτάμενης τέφρας (A) και των επικαλυμμένων με υμένια AgCl/TiO₂ κενόσφαιρων (B,C,D) [81].

10. Παρασκευή νανο-TiO₂ υμενίων για ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs) με συνδυασμό των τεχνικών doctor-blade και εναπόθεση κολλοειδούς γέ (sol-gel) [82].

Στη έρευνα αυτή, νανοκρυσταλλικά υμένια TiO₂ παρασκευάστηκαν με πούδρα τιτανίας του εμπορίου (Degussa P25) και με λύμα αλκοξειδίου του τιτανίου. Η παραγόμενη σύνθετη πάστα αποτέθηκε πάνω σε αγώγιμα υποστρώματα γυαλιού με την τεχνική doctor blade σχηματίζοντας ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας.

Τα Degussa TiO₂ υμένια αναφοράς (Deg) παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την καθιερωμένη τεχνική doctor-blade, που περιγράφεται στο Σχήμα 3.2a (Arabatzis et al., 2003). Για την παρασκευή των Deg-sol υμενίων, 0.5 gr πούδρας TiO₂ του εμπορίου (Degussa P25) αναμίχθηκε με 2.5 ml υδατικού διαλύματος αλκοξειδίου του τιτανίου (Σχήμα 3.2b). Έπειτα, μία σταγόνα του επιφανειοδραστικού Triton X-100 προστέθηκε στο μίγμα. Οι τροποποιημένες πάστες αποτέθηκαν πάνω σε αγώγιμο υπόστρωμα γυαλιού χρησιμοποιώντας την τεχνική doctor-blade. Τα υμένια προθερμάνθηκαν για 15 min στους 120 °C, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Ακολούθησε θέρμανση των υμενίων από 120 μέχρι 450 °C με ένα σταθερό ρυθμό των 5 °C/min και στη συνέχεια, η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή για τα επόμενα 30 λεπτά.



Σχήμα 3.2: Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας για (a) τα standard Deg και (b) τα Deg-sol τροποποιημένα υμένια.

Η παραπάνω διαδικασία οδήγησε σε ναοκρυσταλλικά λεπτά υμένια που χαρακτηρίζονται από ελεγχόμενο πορώδες, υψηλή τραχύτητα και πολύπλοκα επιφανειακά χαρακτηριστικά. Οι μετρήσεις προφίλομετρίας έδειξαν ότι τα τροποποιημένα υμένια (Del-sol) παρασκευάστηκαν με ένα μέσο πάχος $10.4 \pm 1.2 \mu\text{m}$, πολύ μεγαλύτερο από αυτών των Deg υμενίων αναφοράς ($3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$). Αυτό αποδίδεται στην αντικατάσταση του νερού και της ακετυλακετόνης από το πυκνό διάλυμα αλκοξειδίου της τιτανίας. Τέλος, τα τροποποιημένα υμένια έχουν ενσωματωθεί αποτελεσματικά στην διαδικασία παραγωγής των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs), όπου επιτεύχθηκε συνολική απόδοση μετατροπής ενέργειας (η) 1,9%.

Κεφάλαιο 4 - Υλικά που έχουν επικαλυφθεί με TiO₂

Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερα υλικά επικαλύπτονται με TiO₂ για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους ή ακόμη και για την εμφάνιση νέων. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται ορισμένα από αυτά.

Πίνακας 4.1: Υλικά που επικαλύπτονται με TiO₂.

ΥΛΙΚΟ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΧΡΗΣΕΙΣ
LiCoO ₂ [83]	Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης	Χρήση ως υλικό καθόδου για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου.
Πούδρες νιτριδίου του βορίου [84]	Χημική καταβύθιση	Το τελικό προϊόν εμφάνισε θερμική σταθερότητα μέχρι τους 1000°C.
Ανοδιωμένο αλουμίνιο [85]	Εμβάπτυση	Οι επικαλύψεις TiO ₂ : 1) μείωσαν το ρεύμα διάβρωσης και αύξησαν την αντίσταση πόλωσης του αλουμινίου, 2) εμφάνισαν εξαιρετικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στο θαλασσινό νερό.
Γυάλινο υπόστρωμα [82]	Τεχνική doctor blade	Χρήση ως υλικό για ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs)
Πούδρα καολίνη [86]	Χημική απόθεση	1) Η πολύ καλή πρόσφυση του TiO ₂ στην επιφάνεια του καολίνη 2) Οι δείκτες σκέδασης φωτός των επικαλυμμένων πουδρών ήταν δύο φορές πιο υψηλοί από αυτών του σκέτου καολίνη.
Ανοξειδωτος χάλυβας [87]	Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος	Το επικαλυπτόμενο προϊόν που είχε μεγαλύτερο ποσοστό ανατάση και μικρότερο μέγεθος κόκκων ανατάση εμφάνισε την καλύτερη ικανότητα φωτοαποδόμησης.
Ανοξειδωτος χάλυβας [88]	Ψεκασμός πλάσματος	Είναι εφικτή η δημιουργία μιας επικάλυψης με διαβάθμιση στο μέγεθος των κόκκων.
Κεραμικά πλακίδια [78]	Εμβάπτυση	Τα επικαλυπτόμενα πλακίδια μπορούν να καταστρέψουν το αντιγόνο HBsAg του ιού της ηπατίτιδας Β.
Μαρμαρυγία (σερικίτης) [89]	Χημική απόθεση	Δείχτηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του TiO ₂ που επικαλύφθηκε, αυξάνεται και η λευκότητα, η φωτεινότητα και η ανακλαστικότητα του επικαλυπτόμενου προϊόντος.

Ελασματοειδής σερικήτης [90]	Χημική απόθεση	Δείχτηκε ότι: 1) Το επικαλυμμένο προϊόν εμφάνισε υψηλότερους δείκτες σκέδασης φωτός από το σκέτο σερικήτη 2) Η παρουσία των La^{3+} στο διάλυμα απόθεσης ήταν ευεργετική για το σχηματισμό μικρού μεγέθους σωματιδίων ανατάση.
Βαμβακερά υφάσματα [91]	Εμβάπτυση	Χρήση ως ένα εξαιρετικό, αυτοκαθαριζόμενο υλικό.
Σύνθετα SiC - Si ₃ N ₄ [92]	Εμβάπτυση	Πολλά υποσχόμενο υλικό για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης.
Ενεργός άνθρακας [93]	Μεταλλοργανική χημική εναπόθεση ατμών (MOCVD)	Δείχτηκε ότι οι επικαλύψεις TiO ₂ σε συνδυασμό με Ag εμφάνισαν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση από τις επικαλύψεις σκέτου TiO ₂ .
Χαλαζίας [94]	Εμβάπτυση	Δείχτηκε ότι τα επικαλυπτόμενα προϊόντα με AgTiO ₂ υμένια είχαν υψηλότερη δράση από εκείνα με τα σκέτα TiO ₂ υμένια.
Πούδρα νικελίου [79]	Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης	Δημιουργία νέου υλικού καθόδου σε κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος.
Πλακίδια τιτανίου [95]	Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης	Δείχτηκε ότι οι επικαλύψεις TiO ₂ σε συνδυασμό με Ag αποτελούν πολύ καλό αντιβακτηριδιακό υλικό.
Κενόσφαιρες Ιπτάμενης τέφρας [81]	Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης	Δείχτηκε ότι τα τελικά προϊόντα παρουσίασαν υψηλή φωτοκαταλυτική δράση για την αποδόμηση των υγρών αποβλήτων της Ροδαμίνης Β.

Εφαρμογές υλικών που επικαλύφθηκαν με TiO₂

Κεραμικά Πλακίδια

Οι Ling Zan και συνεργάτες [78] αναφέρουν ότι η επικάλυψη με TiO₂ κεραμικών πλακιδίων είναι ικανή να καταστρέφει το αντιγόνο HBsAg του ιού της ηπατίτιδας Β. Η έρευνα έδειξε ότι το αιώρημα του TiO₂ (0.5 g/L) μπορεί να καταστρέφει το περισσότερο από το HBsAg κάτω από ακτινοβολία λαμπτήρα υδραργύρου, με ένταση φωτός 0.6 mW/cm² σε μήκος κύματος 365 nm, ή κάτω από την ακτινοβολία του ηλιακού φωτός για μερικές ώρες. Επιπλέον, τα επιστρωμένα με TiO₂ κεραμικά πλακίδια μπορούν επίσης να καταστρέψουν το HBsAg κάτω από την ακτινοβολία λαμπτήρα υδραργύρου, με ένταση φωτός 0.05 mW/cm² σε μήκος κύματος 365 nm ή κάτω από το φως της ημέρας σε μερικές ώρες.

Κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας

Οι Pengwei Huo και συνεργάτες [81] παρασκεύασαν φωτοκαταλύτες που επιπλέουν από κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας και υμένια AgCl/TiO₂ με τη μέθοδο εναπόθεσης κolloειδούς γέλης και οι οποίοι παρουσίασαν υψηλή φωτοκαταλυτική δράση για την αποδόμηση των υγρών αποβλήτων της Ροδαμίνης Β. Ειδικότερα, όταν ο φωτοκαταλύτης περιείχε τη δόση από 0.21 gr AgCl, ο ρυθμός φωτο-αποδόμησης μπορούσε να φτάσει το 94.96% σε 180 λεπτά κάτω από ακτινοβολία ορατού φωτός, και ο ρυθμός απομάκρυνσης του TOC μπορούσε να φτάσει το 20.34% υπό τις ίδιες συνθήκες.

Ενεργός άνθρακας

Στη μελέτη των Xingwang Zhang και συνεργατών [93], αναφέρεται ότι έγινε επικάλυψη με TiO₂ σε ενεργό άνθρακα, με οργανομεταλλική χημική εναπόθεση ατμών (MOCVD). Βρέθηκε ότι τροποποίηση του ενεργού άνθρακα με 6 mol/L HNO₃ αύξησε το ρυθμό απόθεσης του TiO₂ κατά 4,5 φορές. Επιπλέον, η τροποποίηση του ενεργού άνθρακα δεν είχε καμία επίδραση στη χημική κατάσταση του τιτανίου, ωστόσο, οδήγησε σε μικρότερου μεγέθους σωματίδια TiO₂ που είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂.

Χαλαζίας

Οι J.-M. Herrmann και συνεργάτες [94] αναφέρουν ότι η επικάλυψη με Ag-TiO₂ υποστρωμάτων χαλαζία με τη μέθοδο της εμβάπτυσης, έδειξε καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με την επικάλυψη με απλό στρώμα TiO₂. Οι καταλύτες δοκιμάστηκαν στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του μαλικού οξέος. Η προφανής αύξηση στη δραστηριότητα τους παρατηρήθηκε λόγω των δομικών χαρακτηριστικών του στρώματος Ag-TiO₂ σε σχέση με του TiO₂. Επιπλέον τα δείγματα Ag-TiO₂ που είχαν ακτινοβοληθεί με UV μετά την έψηση τους έδειξαν ελαφρώς μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τα απλά Ag-TiO₂.

Σύνθετα SiC-Si₃N₄

Στη μελέτη των Asit Kumar Gain και συνεργατών [92], αναφέρεται ότι έγινε επικάλυψη TiO₂-ZrO₂ πάνω σε σύνθετα SiC-Si₃N₄, με τη μέθοδο της εμβάπτυσης. Τα σωματίδια επικάλυψαν και το πορώδες τοίχο του συνθέτου και τη μήτρα του. Μετά από έψηση στους 600 °C, τα σωματίδια TiO₂ αποτελούνταν από τη φάση του ανατάση ενώ τα σωματίδια του ZrO₂ από τετραγωνικές φάσεις. Τέλος, τα επικαλυμμένα με TiO₂-ZrO₂ πορώδη σύνθετα SiC-Si₃N₄, έδειξαν να έχουν μια πολλά υποσχόμενη επίδραση στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης στο διάλυμα.

Ελασματοειδής σερικήτης

Οι Min Ren και συνεργάτες [90] παρασκεύασαν πούδρες σερικήτη επικαλυμμένες με TiO₂ με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης. Η έρευνα έδειξε ότι οι δείκτες σκέδασης φωτός των επικαλυμμένων με TiO₂ πουδρών σερικήτη ήταν δεκάδες φορές υψηλότερη από αυτούς των σκέτων πούδρων σερικήτη. Η παρουσία των La³⁺ στο διάλυμα απόθεσης ήταν ευεργετική για το σχηματισμό μικρού μεγέθους σωματιδίων ανατάση και είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πυκνών και ομοιόμορφων στρωμάτων TiO₂ σε μεγάλο εύρος αναλογιών βάρους TiO₂ προς σερικήτη (από 5% μέχρι 20%). Τέλος, οι πούδρες που παρασκευάστηκαν παρουσία La³⁺ είχαν υψηλότερο δείκτη σκέδασης φωτός από αυτούς που παρασκευάστηκαν απουσία La³⁺.

Καολίνη

Στη μελέτη των Zhangzhun Lu και συνεργατών [86] αναφέρεται ότι έγινε επικάλυψη TiO_2 με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης πάνω σε πούδρα καολίνη. Συγκεκριμένα, δείχτηκε ότι η υψηλότερη θερμοκρασία έψησης ήταν ευεργετική για τον σχηματισμό καλά κρυσταλλωμένου ανατάση. Επιπλέον, οι δείκτες σκέδασης φωτός των σύνθετων υλικών ήταν δύο φορές υψηλότεροι από αυτούς του απλού υποστρώματος καολίνη.

Γυάλινο υπόστρωμα

Οι Athanassios I. Kontos, και συνεργάτες [82] αναφέρουν ότι η επικάλυψη με TiO_2 αγώγιμων υποστρωμάτων γυαλιού με την τεχνική doctor blade συντελεί στο σχηματισμό ηλεκτροδίων μεγάλης επιφάνειας. Οι μετρήσεις προφίλομετρίας έδειξαν ότι τα υμένια παρασκευάστηκαν με ένα μέσο πάχος $10.4 \pm 1.2 \mu\text{m}$. Τέλος, τα επικαλυμμένα ηλεκτρόδια έχουν ενσωματωθεί αποτελεσματικά στην διαδικασία παραγωγής των ευαίσθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs), όπου επιτεύχθηκε συνολική απόδοση μετατροπής ενέργειας (η) 1,9%.

Κεφάλαιο 5 – ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η ολοένα και μεγαλύτερη παγκοσμίως ζήτηση ενέργειας οδηγεί στη συνεχόμενη αύξηση της κατανάλωσης των ορυκτών πηγών. Η αύξηση της κατανάλωσης τους όμως, και ιδιαίτερα των λιγνιτών, οδηγεί και σε αύξηση των παραπροϊόντων καύσης τους (coal combustion by-products, CCBs), στα οποία περιλαμβάνονται η ιπτάμενη τέφρα (fly ash) και η υγρή τέφρα (bottom ash).

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα από τη συσσώρευση αυτών γίνονται όλο και οξύτερα. Επιτακτική κρίνεται λοιπόν η ανάγκη αξιοποίησης τους και για το λόγο αυτό όλο και συχνότερα διεξάγονται μελέτες και πιλοτικές εφαρμογές για τη χρησιμοποίηση τους σε άλλους παραγωγικούς τομείς.

Σε αυτή την προσπάθεια έχουν αρχίσει και γίνονται έρευνες για το συνδυασμό των τεφρών με ένα καταλύτη, χημικώς και βιολογικά αδρανή όπως το διοξείδιο του τιτανίου. Επιπλέον, το TiO_2 με τη δυνατότητα ενεργοποίησης του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις αποδόμησης ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων από το νερό ή τον αέρα. Οι τεχνικές εναπόθεσης του TiO_2 είναι πολλές, επιλέχτηκε όμως η μέθοδος της υδρόλυσης και της καταβύθισης. Πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων αποτελεί το χαμηλό κόστος και το γεγονός ότι σκοπός δεν ήταν η πλήρης επικάλυψη της τέφρας με κάποιο υμένιο (π.χ. μέθοδος sol-gel), αλλά αντιθέτως, είναι επιθυμητή η μερική επικάλυψη της για την αξιοποίηση των απορρυπαντικών ιδιοτήτων της.

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη και η διερεύνηση της μεθοδολογίας επικάλυψης των λιγνιτικών τεφρών με οξείδιο του τιτανίου. Στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο διαλύματα HCl , $TiCl_4$, NH_4HCO_3 και ως υπόστρωμα λιγνιτικές τέφρες (Ιπτάμενη, υγρή και επεξεργασμένη υγρή) από τους Θερμοηλεκτρικούς Σταθμούς Παραγωγής της Δ.Ε.Η. από την περιοχή του Αγ. Δημητρίου και της Μεγαλόπολης. Μετά την ανάμειξη τους σε ορισμένες συνθήκες τα ιζήματα ξηράθηκαν και πυροσυσσωματώθηκαν στους $300\text{ }^{\circ}C$ και στους $700\text{ }^{\circ}C$. Τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν ως προς την ορυκτολογική τους δομή με περίθλαση ακτίνων X (XRD), τη μικροδομή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), στοιχειακή

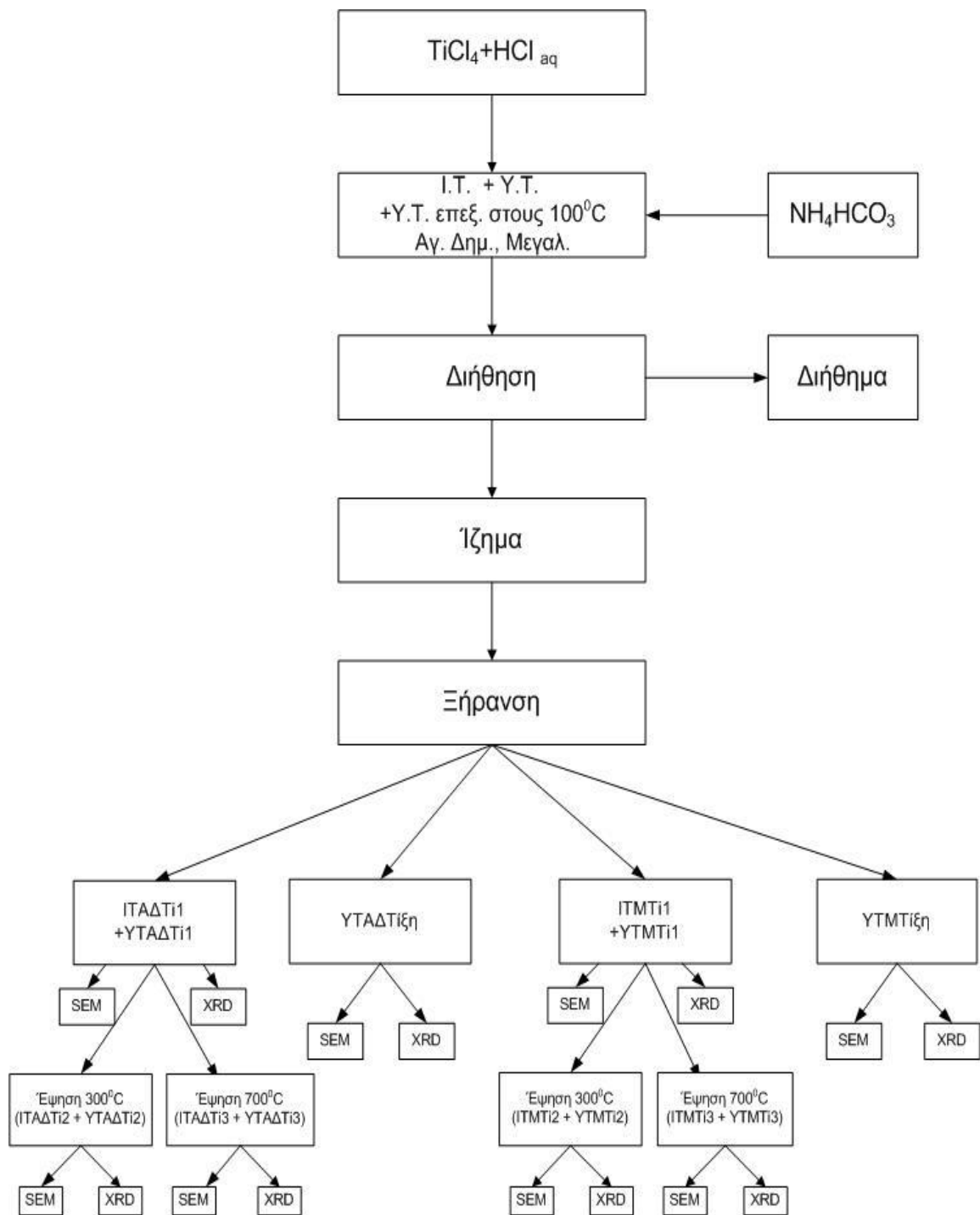
ανάλυση (EDAX) και την περαιτέρω θερμοκρασιακή συμπεριφορά τους με θερμοβαρυσμική ανάλυση (TG).

Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής εργασίας. Απαραίτητη κρίνεται και η επεξήγηση της κωδικοποίησης των διαφόρων δειγμάτων, που ακολουθεί στον πίνακα 5.1.

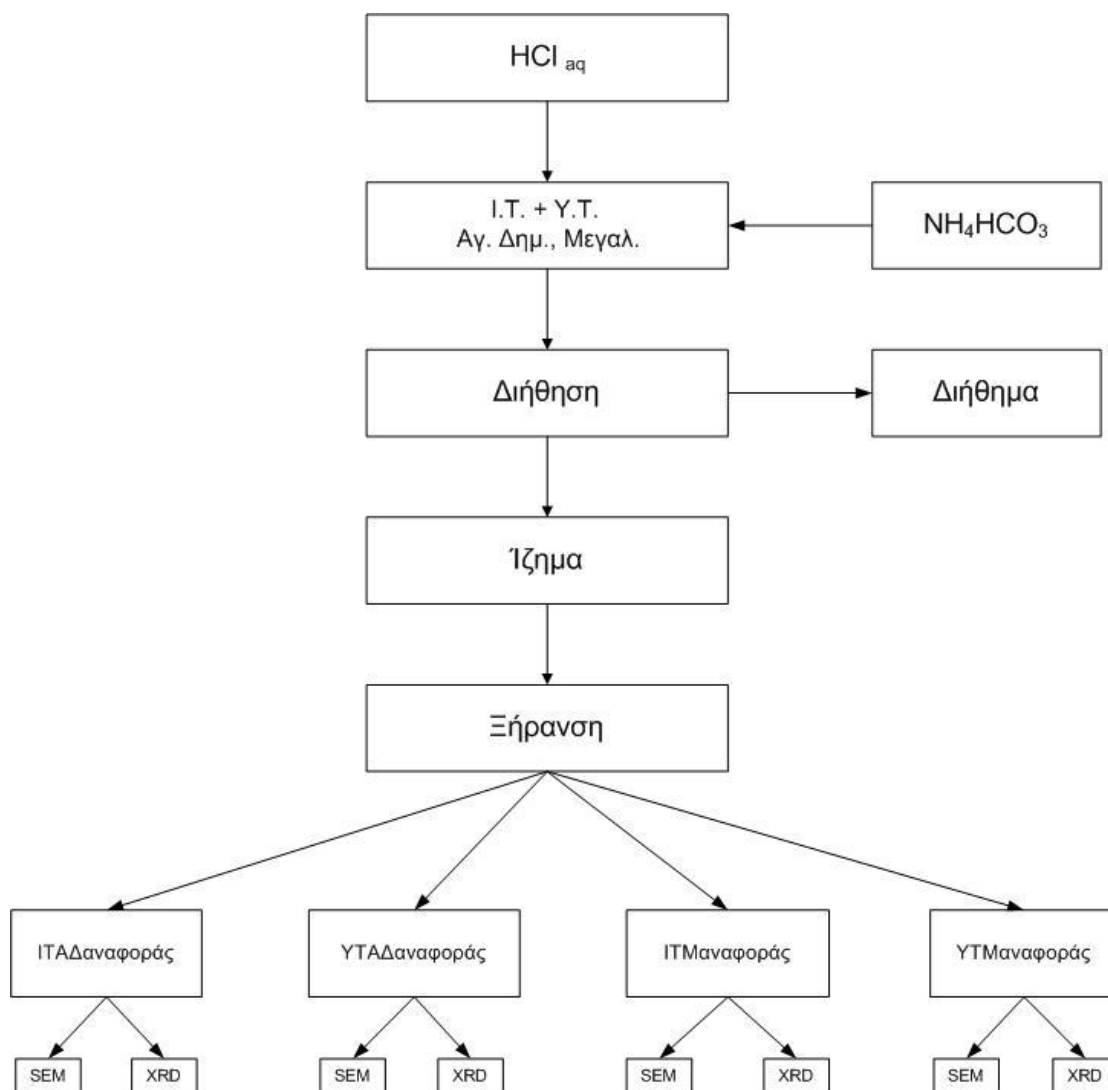
Πίνακας 5.1: Κωδικοποίηση των δειγμάτων της πειραματικής διαδικασίας.

Δείγμα	Κωδικό όνομα δείγματος
Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου	ΙΤΑΔ
Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους 100 °C	ΙΤΑΔαναφοράς
Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 100 °C	ΙΤΑΔTi1
Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 300 °C	ΙΤΑΔTi2
Ιπτάμενη Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 700 °C	ΙΤΑΔTi3
Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου	ΥΤΑΔ
Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους 100 °C	ΥΤΑΔαναφοράς
Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 100 °C	ΥΤΑΔTi1
Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 300 °C	ΥΤΑΔTi2
Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 700 °C	ΥΤΑΔTi3
Υγρή Τέφρα Αγίου Δημητρίου επεξεργασμένη στους 100 °C, μετά την κατεργασία με TiCl ₄ και ξήρανση στους 100 °C	ΥΤΑΔTiξη
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	ΙΤΜ
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους 100 °C	ΙΤΜαναφοράς

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$	ITMTi1
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$	ITMTi2
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$	ITMTi3
Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης	YTM
Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης με διαλύματα κατεργασίας και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$	YTMαναφοράς
Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$	YTMTi1
Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$	YTMTi2
Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$	YTMTi3
Υγρή Τέφρα Μεγαλόπολης επεξεργασμένη στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, μετά την κατεργασία με TiCl_4 και ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$	YTMTiξη



ΣΧΗΜΑ 5.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



ΣΧΗΜΑ 5.2: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας αναφοράς.

Από τα αποτελέσματα αναμένεται να καθοριστεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου καταβύθισης όσον αφορά στο ποσοστό του διοξειδίου του τιτανίου, που επικάθεται πάνω στην τέφρα και η συγκριτική συμπεριφορά ως προς αυτό των χρησιμοποιούμενων τεφρών. Ακόμα, αναμένεται να προκύψει η δυνατότητα αριστοποίησης των παραμέτρων της μεθοδολογίας της οποίας πλεονέκτημα είναι η απλότητα, η οικονομικότητα και η εύκολη περαιτέρω εφαρμογή.

Επεξήγηση διαγραμμάτων ροής

Σε 125mL διαλύματος HCl 2M και TiCl₄ 0,2M προστίθενται υπό συνεχή ανάδευση 18 g λιγνιτικής τέφρας. Η εξουδετέρωση γίνεται με την προσθήκη στάγδην 81,5 mL διαλύματος NH₄HCO₃ 2M. Ακολουθεί η διήθηση του τελικού προϊόντος, από όπου παραλαμβάνεται το ίζημα και το διήθημα του. Το ίζημα ξηραίνεται και έπειτα ακολουθεί έψηση του υλικού στους 300 °C και στους 700 °C για 2 ώρες.

Ως διαδικασία αναφοράς, το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται με 18 g λιγνιτικής τέφρας και περαιτέρω εξουδετέρωσης, χωρίς όμως την προσθήκη διαλύματος TiCl₄.

Στην περίπτωση της υγρής τέφρας Μεγαλόπολης και Αγ. Δημητρίου το πείραμα επαναλαμβάνεται με τη διαφορά ότι έχει απομακρυνθεί η υγρασία της με ξήρανση στους 100°C για 24 ώρες.

Μετά από κάθε πειραματική διαδικασία το ίζημα που προκύπτει ξηραίνεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του υλικού με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDAX), όπως φαίνεται και από το διάγραμμα.

Σε διάφορες φάσεις του πειράματος μετρήθηκε το ειδικό βάρος των προϊόντων και το pH των διαλυμάτων.

Κεφάλαιο 6 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Εισαγωγή

Οι τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι: i) Ιπτάμενη τέφρα (fly ash) και Υγρή τέφρα (bottom ash) από το Θερμοηλεκτρικό Σταθμό Παραγωγής της Δ.Ε.Η. της περιοχής του Αγ. Δημητρίου και ii) Ιπτάμενη τέφρα (fly ash) και Υγρή τέφρα (bottom ash) από το Θερμοηλεκτρικό Σταθμό Παραγωγής της Δ.Ε.Η. της περιοχής της Μεγαλόπολης. Λόγω διαφορών στη σύσταση μεταξύ των λιγνιτικών τεφρών των δύο περιοχών, οι τέφρες αυτές θα εξεταστούν σε ξεχωριστά κεφάλαια (υψηλού ασβεστίου του Αγ. Δημητρίου και με μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου της Μεγαλόπολης).

6.2 Πειραματικά δεδομένα Λιγνιτικών τεφρών Αγ. Δημητρίου

6.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Ιπτάμενης τέφρας

Χημική ανάλυση

Δείγματα ιπτάμενης τέφρας που προέρχονται από τον Θερμοηλεκτρικό Σταθμό Παραγωγής της Δ.Ε.Η. της περιοχής του Αγ. Δημητρίου αναλύθηκαν χημικά με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, PERKIN ELMER 3300). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 6.1:

Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση (%) ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου.

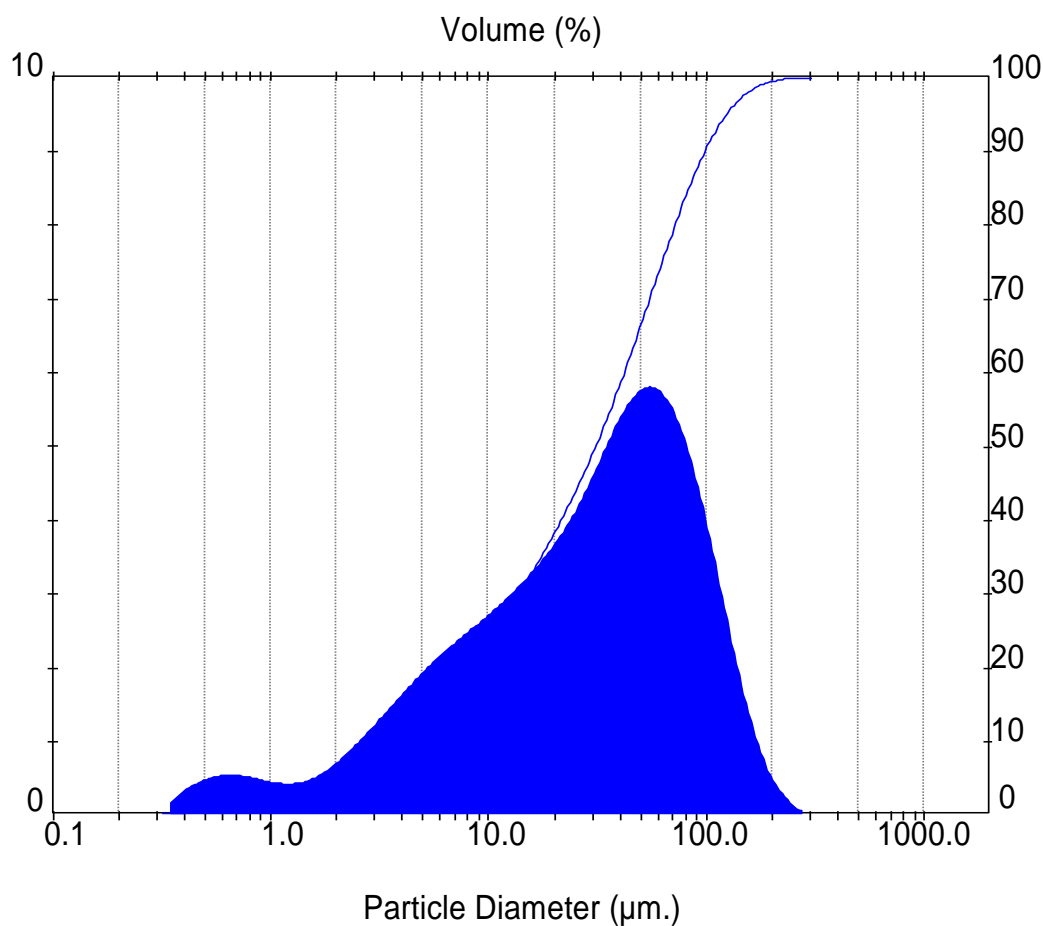
Τέφρα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Απώλεια Πύρωσης	Υγρασία
ΙΤΑΔ	30,16	14,93	5,1	34,99	2,69	6,28	1,01	0,4	3,95	0,17

Κοκκομετρική ανάλυση

Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων μετρήθηκε με Laser (Malvern Mastersizer/E). Το μέσο μέγεθος κόκκων για την ιπτάμενη τέφρα είναι 30,92 μm.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα κοκκομετρίας Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου.

Τέφρα	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Ειδική επιφάνεια κόκκων (m ² /g)
ΙΤΑΔ	3,71	30,92	98,28	0,32



Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου.

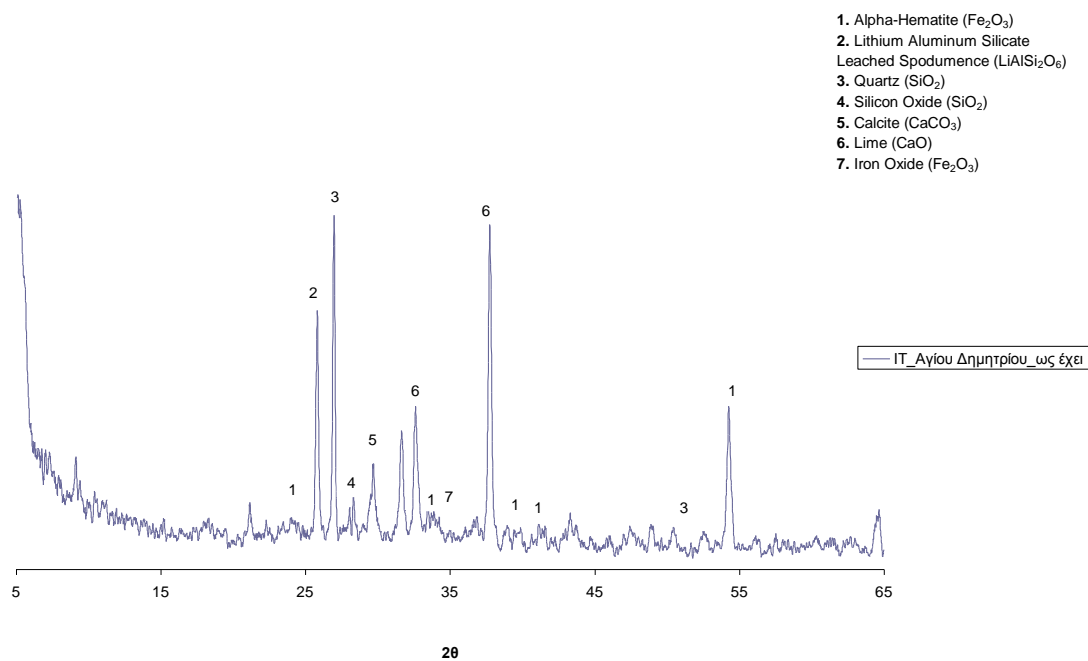
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.2 και το διάγραμμα 6.1, το 10% < 3,71 μm, το 50% < 30,92 μm και το 90% < 98,28μm.

Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος της τέφρας υπολογίστηκε με τη μέθοδο της ληκύθου χρησιμοποιώντας ως υγρό μέσο white spirit. Για την Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου μετρήθηκε 2,0 g/mL.

Ανάλυση XRD

Για να προσδιορισθούν οι κρυσταλλικές ενώσεις των δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (Siemens D-5000).



Διάγραμμα 6.2: Κρυσταλλικές φάσεις Ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου (ΙΤΑΔ).

Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για το δείγμα είναι άλφα-αιματίτης (alpha-hematite, Fe_2O_3) (1), lithium aluminium silicate leached spodumence ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) (2), χαλαζίας (quartz, SiO_2) (3), διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) (4), καλσίτης (calcite, CaCO_3) (5), lime (CaO) (6) και iron oxide (Fe_2O_3) (7).

6.2.1.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία

Ως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5 ακολούθησε η διαδικασία υδρόλυσης του TiCl_4 και καθίζησης του TiO_2 . Προκειμένου να γίνει μία εκτίμηση της ποσότητας της επικάλυψης του φωτοκαταλύτη στην τέφρα, κρίθηκε απαραίτητη και η μέτρηση της μάζας των υλικών σε κάθε στάδιο. Μετρήθηκε το βάρος της I.T. Αγ. Δημητρίου, στην αρχική φάση του πειράματος, μετά από τη φάση της ξήρανσης, στο τέλος του πειράματος μετά την έψηση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ και $700\text{ }^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα δίδονται στους πίνακες 6.3 και 6.4.

Πίνακας 6.3: Μεταβολές βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή μάζας (%)
ΙΤΑΔΤi1	18,00	24,57	36,50
ΙΤΑΔαναφοράς	18,01	20,59	14,31

Όπως φαίνεται από τον πίνακα μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του επικαλυμμένου δείγματος υπάρχει μία αύξηση βάρους 22,19% που ενισχύει και επιβεβαιώνει την επικάλυψη του $Ti(OH)_4$.

Πίνακας 6.4: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την έγνηση του δείγματος ΙΤΑΔΤi1.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή μάζας (%)
ΙΤΑΔΤi2	5,08	4,46	-12,12
ΙΤΑΔΤi3	2,36	2,07	-12,29

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι αν όλη η ποσότητα του $Ti(OH)_4$ μετατρεπόταν σε TiO_2 τότε η μεταβολή βάρους θα αναμενόταν στο 20,69%. Η διαφορά αυτή (σε σύγκριση με το 12,12%) υποδεικνύει την πιθανή αντίδραση της τέφρας με το Ti και την παραγωγή και άλλων φάσεων.

6.2.1.2 Ειδικό βάρος

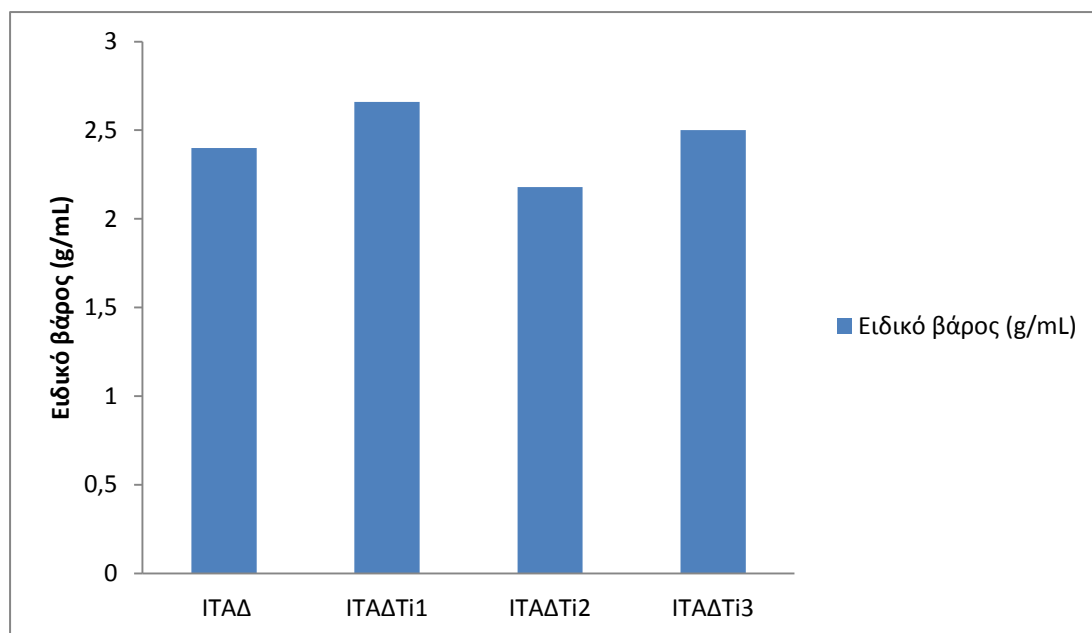
Το ειδικό βάρος της τέφρας υπολογίστηκε με τη μέθοδο της ληκύθου χρησιμοποιώντας ως υγρό μέσο white spirit. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.5: Μετρήσεις ειδικού βάρους

Τέφρα	Ειδικό βάρος (gr/ml)
ΙΤΑΔ	2,40
ΙΤΑΔΤi1	2,66
ΙΤΑΔΤi2	2,18
ΙΤΑΔΤi3	2,50

*Ο συντελεστής διόρθωσης των μετρήσεων ήταν 1,2.

Όπως αναμενόταν, το ειδικό βάρος της τέφρας αυξήθηκε μετά την κατεργασία με TiCl_4 (ειδικό βάρος διοξειδίου του τιτανίου $\sim 4,2\text{g/cm}^3$). Επίσης, μετά την έψηση στους 300°C το ειδικό βάρος του υλικού μειώνεται, επομένως συμπεραίνεται η δημιουργία ενώσεων με χαμηλό ειδικό βάρος. Στους 700°C όμως, παρατηρείται ότι έχει αρχίσει η διάσπαση των προηγούμενων ενώσεων και η δημιουργία νέων (αιματίτη, TiO_2), όπως όλα αυτά επιβεβαιώνονται από την ανάλυση XRD.



Γράφημα 6.1: Ειδικό βάρος Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου.

6.2.1.3 Μετρήσεις pH

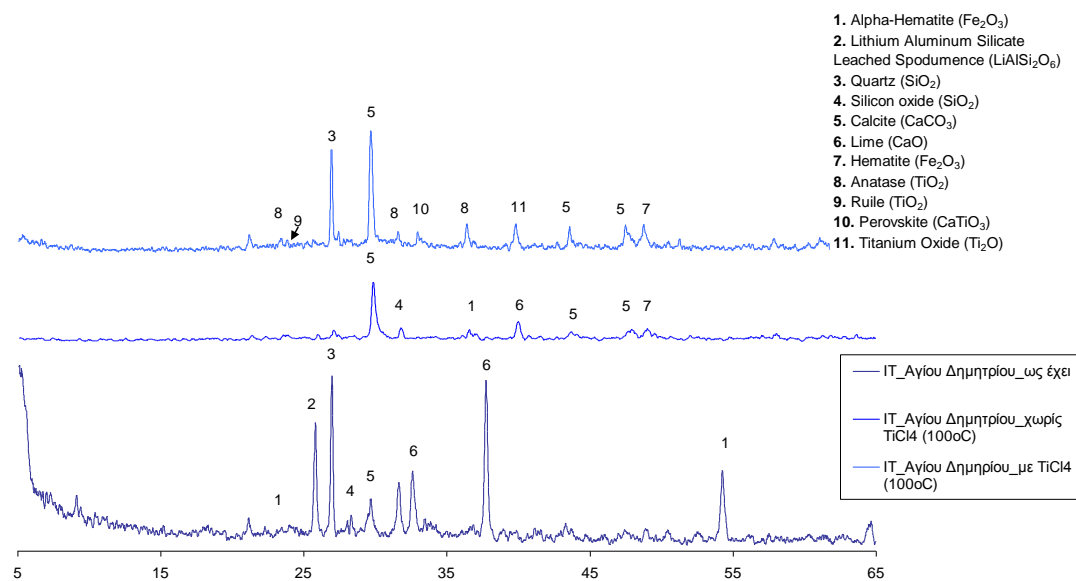
Το pH μετρήθηκε στην αρχή του πειράματος (μόνο διαλύματα HCl και TiCl_4), μετά την προσθήκη της τέφρας και στο τέλος του πειράματος (μετά την προσθήκη του διαλύματος NH_4HCO_3). Επίσης μετρήθηκε και το pH στο διάλυμα του τελικού προϊόντος μετά τη διήθηση του. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6: Τιμές pH διαλυμάτων

Τέφρα	pH			
	Αρχικό	Μετά την προσθήκη τέφρας	Εξουδετέρωσης	Διηθήματος
ΙΤΑΔΤi1	0,2	0,3	6,5	7,3

Κρίνοντας τις τιμές του pH και όπως αναμενόταν από την εξουδετέρωση με το διάλυμα NH_4HCO_3 , συμπεραίνεται ότι οι ποσότητες των αντιδραστηρίων είναι καλώς υπολογισμένες. Στην περίπτωση που το pH εξουδετέρωσης ήταν χαμηλότερο, θα έπρεπε είτε να αυξηθεί η ποσότητα της τέφρας είτε του διαλύματος NH_4HCO_3 .

6.2.1.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος ιπτάμενης τέφρας



20

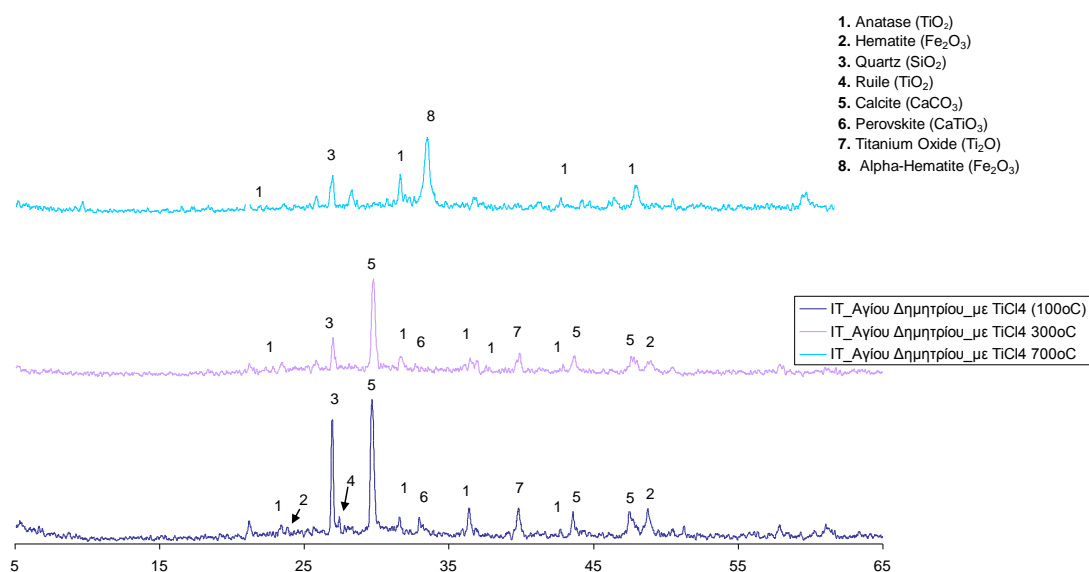
Διάγραμμα 6.3: Διαγράμματα XRD ΙΤΑΔ, ΙΤΑΔΤi1, και ΙΤΑΔαναφοράς.

Πίνακας 6.7: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση με XRD.

Χημική Ένωση	ΙΤΑΔ	ΙΤΑΔαναφοράς	ΙΤΑΔΤi1
Alpha - Hematite (Fe_2O_3)	√	√	
Lithium Aluminium Silicate Leached Spodumence ($\text{Li}_4\text{AlSi}_2\text{O}_6$)	√		
Χαλαζίας	√		√
SiO_2	√	√	
Calcite (CaCO_3)	√	√	√
Lime (CaO)	√	√	
Hematite (Fe_2O_3)		√	√
Ανατάσης			√
Ρουτίλιο			√
Περοβσκίτης (CaTiO_3)			√
Ti_2O			√

Στο παραπάνω διάγραμμα και πίνακα, παρουσιάζονται η ΙΤΑΔ, ΙΤΑΔαναφοράς και η ΙΤΑΔΤi1. Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για τα δείγματα είναι άλφα-αιματίτης (alpha-hematite, Fe_2O_3) (1), lithium aluminium silicate leached spodumence ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) (2), χαλαζίας (quartz, SiO_2) (3), διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) (4), καλσίτης (calcite, CaCO_3) (5), lime (CaO) (6), αιματίτης (Fe_2O_3) (7), ανατάσης (anatase, TiO_2) (8), ρουτίλιο (rutile, TiO_2) (9), περοβσκίτης (perovskite, CaTiO_3) (10), οξείδιο του τιτανίου (Ti_2O) (11).

Παρατηρείται ότι με την προσθήκη του διαλύματος HCl στην ΙΤΑΔ, απομακρύνεται αρκετό CaO καθώς και μερικές ενώσεις του Al , του Si και του Fe . Στα δείγματα ΙΤΑΔαναφοράς καθώς και ΙΤΑΔΤi1 εμφανίζεται έντονη η κορυφή της χημικής ένωσης του καλσίτη, γεγονός που αναμένεται με τη χρήση του NH_4HCO_3 . Τέλος, στο δείγμα ΙΤΑΔΤi1 εμφανίζονται χημικές ενώσεις του Ti (ανατάσης, ρουτίλιο, περοβσκίτης, Ti_2O), ενώ γίνεται πιο έντονη η παρουσία των χημικών ενώσεων του χαλαζία και του αιματίτη.



Διάγραμμα 6.4: Διαγράμματα XRD ΙΤΑΔΤi1, ΙΤΑΔΤi2 και ΙΤΑΔΤi3.

Πίνακας 6.8: Κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

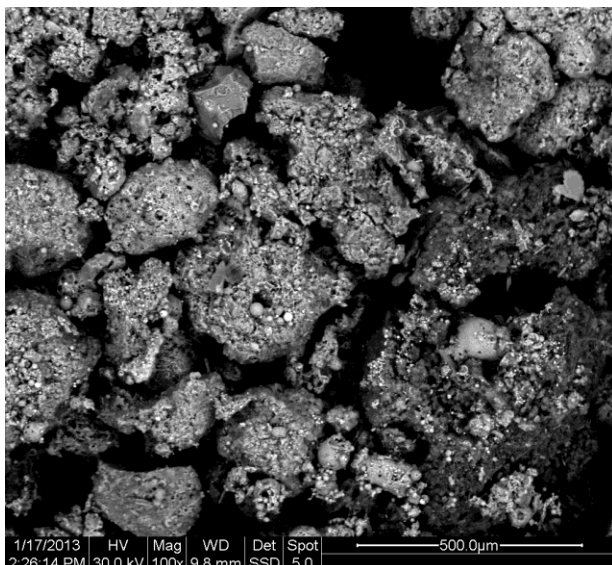
Τέφρα	Ανατάσης	Hematite (Fe ₂ O ₃)	Χαλαζίας	Ρουτίλιο	Calcite CaCO ₃	Περοβσκίτης CaTiO ₃	Ti ₂ O	Alpha - Hematite (Fe ₂ O ₃)
ΙΤΑΔΤi1	√	√	√	√	√	√	√	
ΙΤΑΔΤi2	√	√	√		√	√	√	
ΙΤΑΔΤi3	√		√					√

Στο παραπάνω διάγραμμα και πίνακα, παρουσιάζονται η ΙΤΑΔΤi1, η ΙΤΑΔΤi2 και η ΙΤΑΔΤi3. Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για τα δείγματα είναι ανατάσης (anatase, TiO₂) (1), αιματίτης (hematite, Fe₂O₃) (2), χαλαζίας (quartz, SiO₂) (3), ρουτίλιο (rutile, TiO₂) (4), καλσίτης (calcite, CaCO₃) (5), περοβσκίτης (perovskite, CaTiO₃) (6), οξείδιο του τιτανίου (Ti₂O) (7) και άλφα-αιματίτης (alpha-hematite, Fe₂O₃) (8).

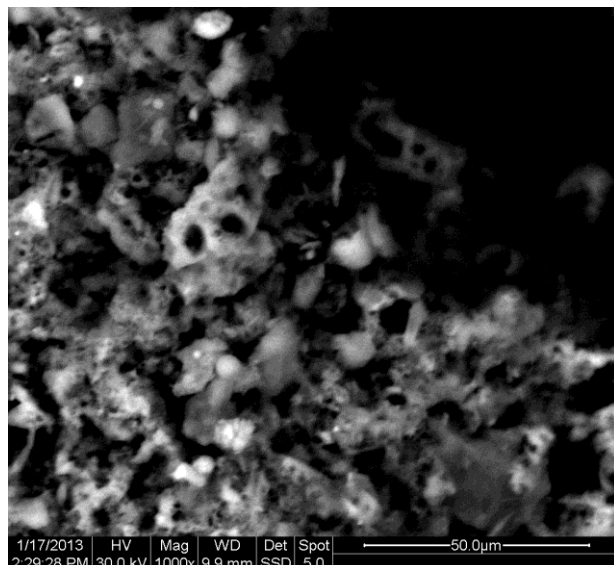
Παρατηρείται ότι στους 300 °C υπάρχει η μετατροπή του ρουτιλίου σε ανατάση, ενώ στους 700 °C διασπάται ο καλσίτης και πιθανότατα είναι ασθενής και η φάση του περοβσκίτη. Επίσης, στους 700 °C απουσιάζουν οι χημικές ενώσεις του αιματίτη και του Ti₂O. Καθώς, από τους 100 °C στους 300 °C μειώνεται και η κορυφή του Si, είναι πολύ πιθανόν να ενώνονται το Ca και το Ti με το Si, και να δημιουργούνται νέες άμορφες φάσεις. Τέλος, παρατηρείται ότι η κυρίαρχη κορυφή στο δείγμα ΙΤΑΔΤi1 και στο δείγμα ΙΤΑΔΤi2 είναι η χημική ένωση του καλσίτη, ενώ στο δείγμα ΙΤΑΔΤi3 είναι η χημική ένωση του άλφα-αιματίτη.

6.2.1.5 Πειραματικά δεδομένα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

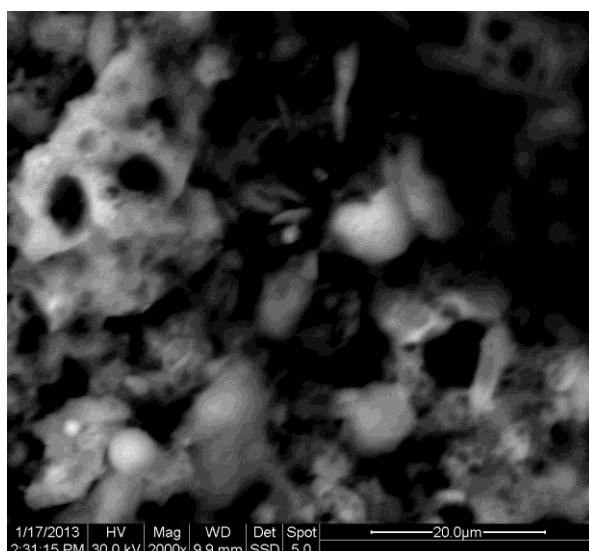
Η μελέτη της μικροδομής των υλικών έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (JEOL, JSM 6300).



(α)



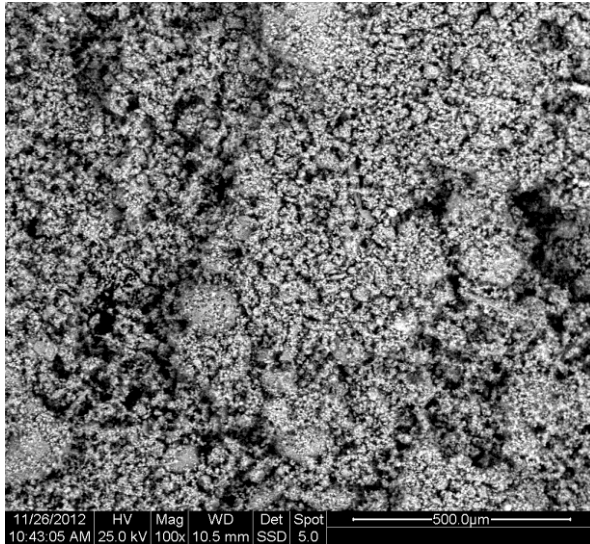
(β)



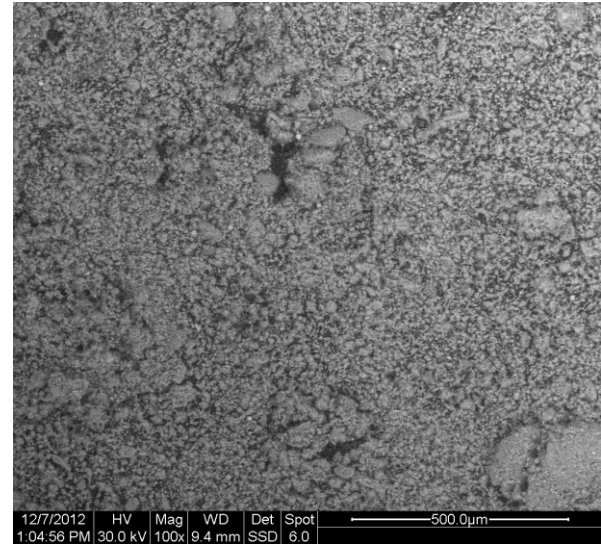
(γ)

Εικόνα 6.1: Μικροδομή δείγματος ΙΤΑΔ (α): Μεγέθυνση x 100, (β): Μεγέθυνση x 1000, (γ): Μεγέθυνση x 2000.

Παρατηρώντας την εικόνα SEM της ΙΤΑΔ σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα παρουσιάζει έντονο ανάγλυφο. Παρατηρώντας τις εικόνες SEM σε μεγέθυνση x1000 και x2000 διακρίνονται στο δείγμα κενόσφαιρες, καθώς και ακανόνιστου σχήματος σωματίδια.

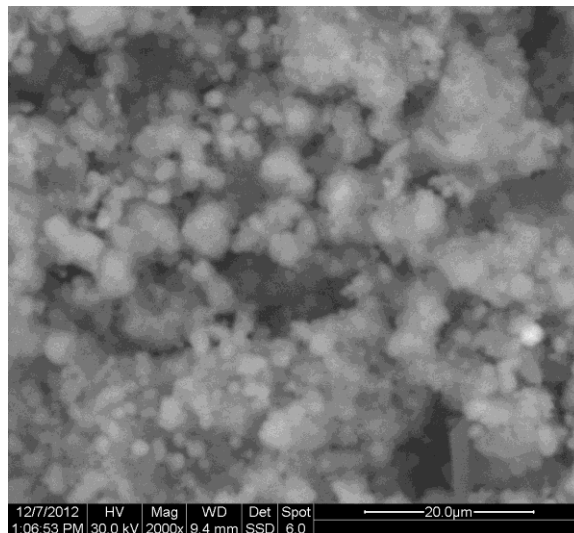


(α)



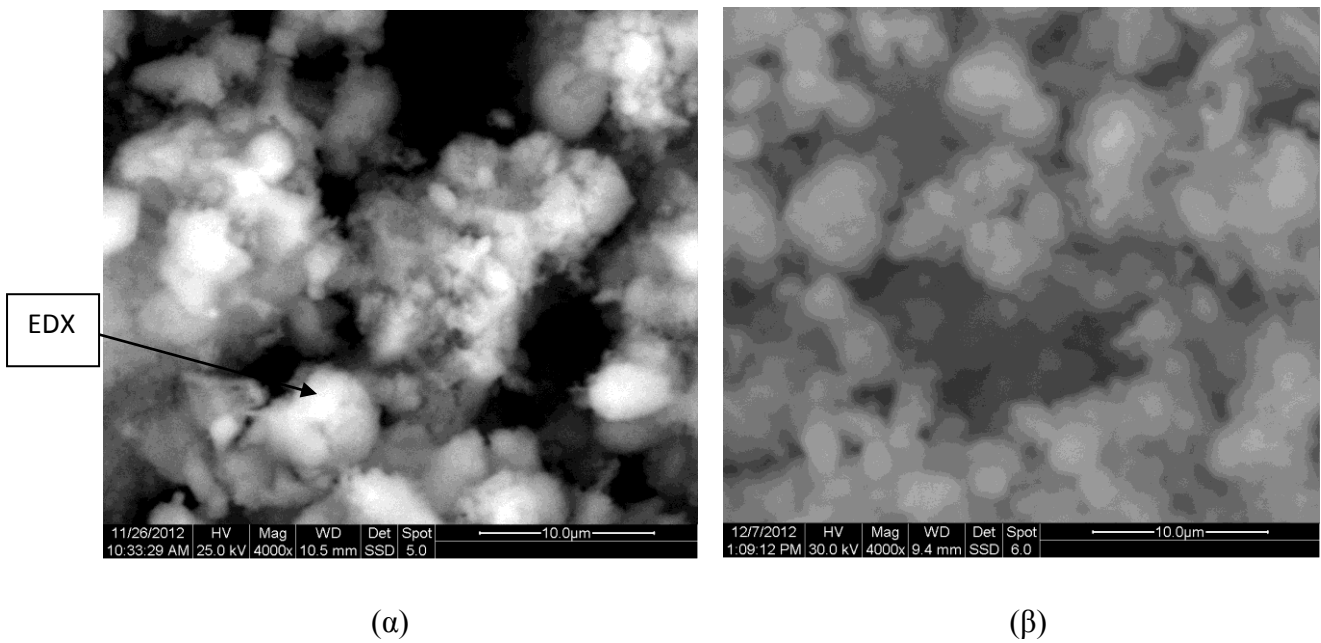
(β)

Εικόνα 6.2: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ΙΤΑΔTi1 (β): ΙΤΑΔαναφοράς.

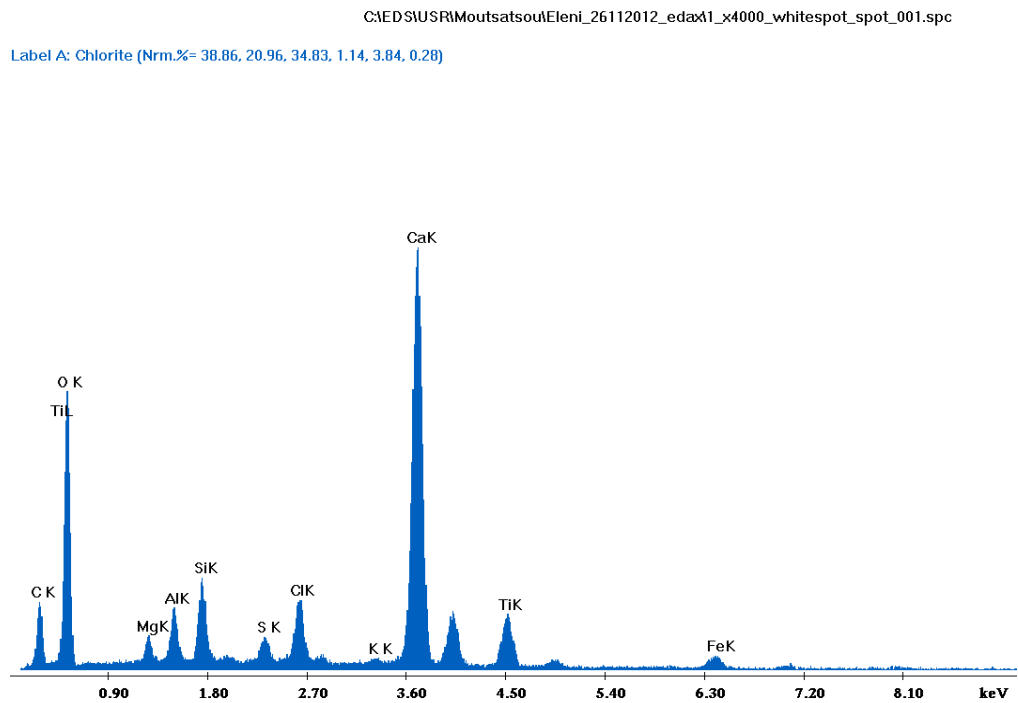


(α)

Εικόνα 6.3 (α): Μικροδομή ΙΤΑΔαναφοράς, Μεγέθυνση x 2000



Εικόνα 6.4: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ΙΤΑΔΤi1, (β): ΙΤΑΔαναφοράς.



Γράφημα 6.2: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΙΤΑΔΤi1.

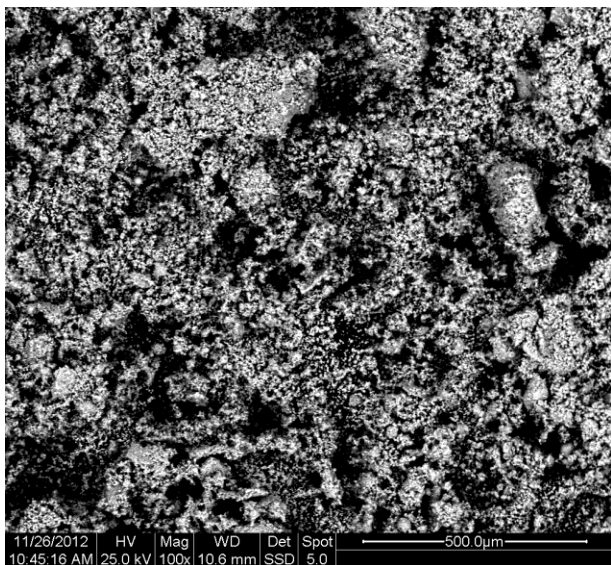
Πίνακας 6.9: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΙΤΑΔΤi1.

Στοιχεία	EDX
C	13,07
O	52,08
Mg	1,29
Al	1,91
Si	3,03
S	0,90
Cl	2,45
K	0,24
Ca	19,92
Ti	3,72
Fe	1,40

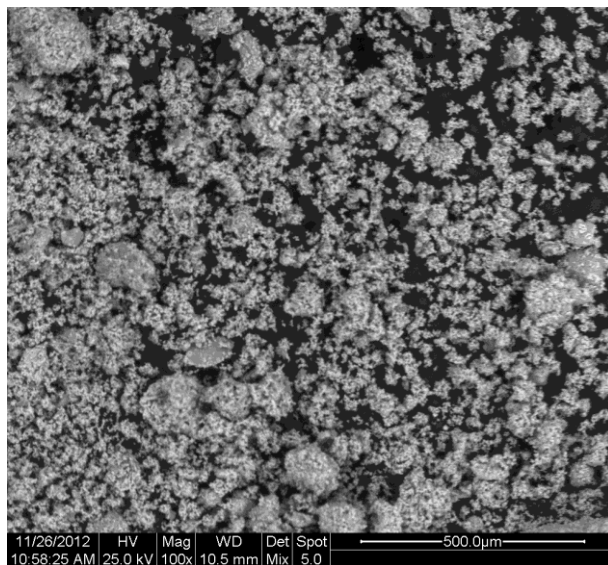
Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ΙΤΑΔ, ΙΤΑΔΤi1 και ΙΤΑΔαναφοράς, σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα ΙΤΑΔ παρουσιάζει πολύ έντονο ανάγλυφο και ότι υπάρχουν περιοχές σε αυτό που διαφοροποιούνται χρωματικά. Επιπλέον, διακρίνονται αρκετές κενόσφαιρες. Το ηπιότερο ανάγλυφο και τη μεγαλύτερη ομοιογένεια σε σχέση με τα άλλα δύο εμφανίζει το δείγμα ΙΤΑΔαναφοράς.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM σε μεγέθυνση x2000 και x4000, διακρίνεται το μικρό πορώδες του δείγματος ΙΤΑΔαναφοράς, όπως επίσης και τα σφαιρικά, οβάλ σωματίδια στα δείγματα ΙΤΑΔ και ΙΤΑΔαναφοράς.

Στο δείγμα ΙΤΑΔΤi1 πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 6. Το σημείο του δείγματος αποτελείται κυρίως από Ca, C, Si, Ti και Cl. Παρατηρείται ότι η τέφρα κρατάει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si) και ότι υπάρχει άκαυστος άνθρακας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti (3,72%), που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε ότι απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν. Τέλος, παρατηρείται και Cl το οποίο έχει προσροφηθεί από το HCl.

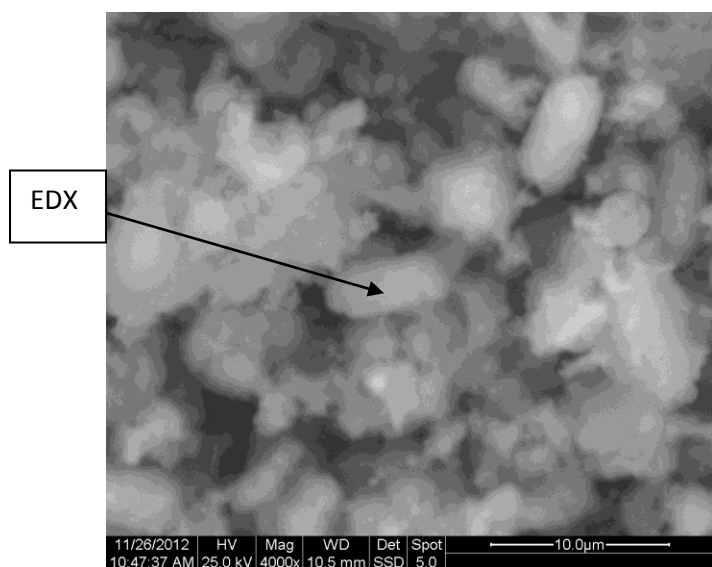


(α)

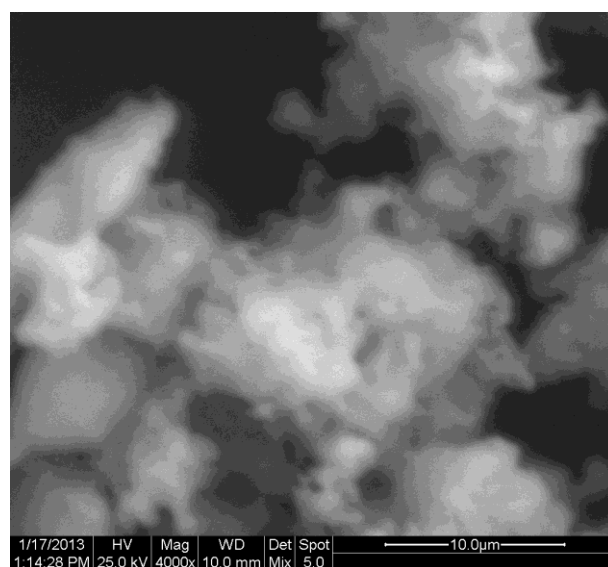


(β)

Εικόνα 6.5: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ITAΔTi2, (β): ITAΔTi3.



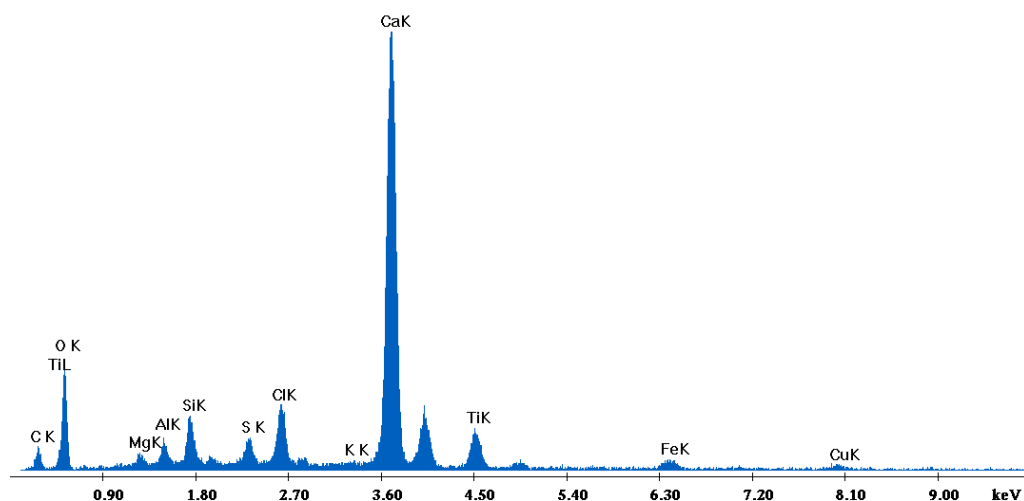
(α)



(β)

Εικόνα 6.6: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ITAΔTi2, (β): ITAΔTi3.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Γράφημα 6.3: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΙΤΑΔΤι2.

Πίνακας 6.10: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΙΤΑΔΤι2.

Στοιχεία	EDX
C	7,89
O	40,24
Mg	1,38
Al	1,63
Si	3,21
S	1,48
Cl	3,53
K	0,33
Ca	33,06
Ti	4,53
Fe	1,66
Cu	1,07

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ΙΤΑΔΤi1, ΙΤΑΔΤi2 και ΙΤΑΔΤi3 σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα ΙΤΑΔΤi1 παρουσιάζεται περισσότερο ομοιογενές σε σχέση με τα υπόλοιπα. Επίσης, τα δείγματα ΙΤΑΔΤi1 και ΙΤΑΔΤi2 εμφανίζονται πιο λεπτόκοκκα, ενώ στους 700 °C φαίνεται ότι οι μικρότεροι κόκκοι συσσωματώθηκαν σε μεγαλύτερους.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM μεγέθυνση x4000, διακρίνονται σφαιρικά, οβάλ και ακανόνιστου σχήματος σωματίδια. Επιπλέον, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης τόσο φαίνεται να αυξάνεται και το μέγεθος των σωματιδίων που δείχνει και την αρχή της πυροσυσσώματωσης της τέφρας. Επίσης, το μικρότερο πορώδες φαίνεται να έχει το δείγμα ΙΤΑΔΤi2. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις που καταγράφονται. Στο δείγμα αυτό πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 6.10. Το σημείο του δείγματος αποτελείται κυρίως από Ca, C, Ti, Cl, και Si. Παρατηρείται ότι η τέφρα κρατάει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si) και ότι υπάρχει άκαυστος άνθρακας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti (4,53%), που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε ότι απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν. Τέλος, παρατηρείται και Cl το οποίο έχει προσροφηθεί από το HCl.

6.2.1.6 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TG)

Από το διάγραμμα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (Παράρτημα), παρατηρείται ότι έως στους 100 °C, απομακρύνεται η υγρασία από το δείγμα. Στους 250 °C διακρίνεται μια μικρή μείωση του βάρους, που οφείλεται στη μετατροπή του υδροξυλίου του τιτανίου σε οξείδιο του τιτανίου, ενώ στους 350 °C υπάρχει άλλη μια μικρή μείωση του βάρους, που αποδίδεται και στη διάσπαση της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Περίπου στους 540 °C ξεκινάει η καύση του άνθρακα, ενώ στους 700 °C, παρατηρείται η μεγαλύτερη μεταβολή βάρους, η οποία οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών αλάτων.

6.2.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Υγρής τέφρας

Χημική ανάλυση

Δείγματα υγρής τέφρας που προέρχονται από τον Θερμοηλεκτρικό Σταθμό Παραγωγής της Δ.Ε.Η. της περιοχής του Αγ. Δημητρίου αναλύθηκαν χημικά με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, PERKIN ELMER 3300). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 6.11:

Πίνακας 6.11: Χημική σύσταση (%) υγρής τέφρας:

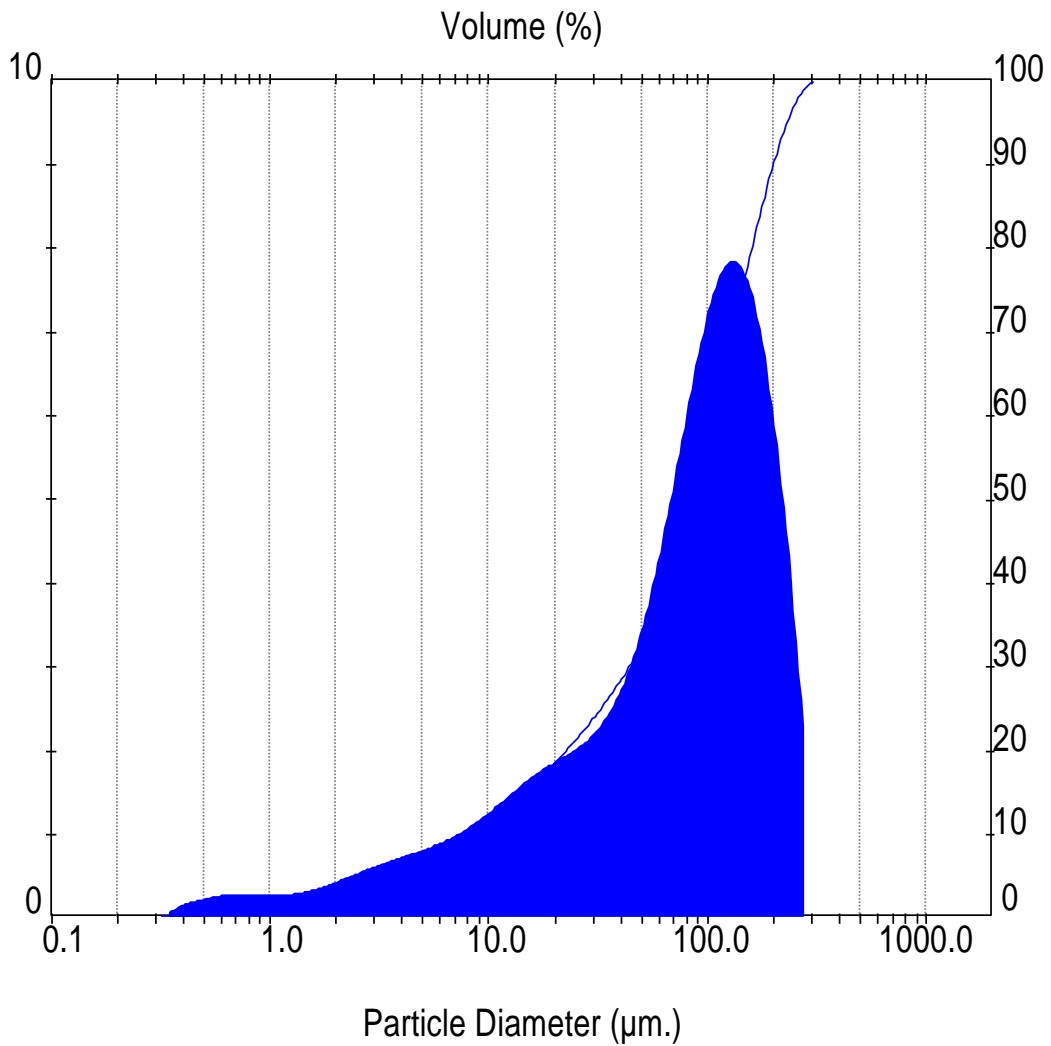
Τέφρα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Απώλεια Πύρωσης	Υγρασία
ΥΤΑΔ	48,63	21,62	7,29	18,78	2,75	2,78	0,89	2,97	5,34	33,5

Κοκκομετρική ανάλυση

Στον πίνακα 6.12 δίδεται η κοκκομετρική κατανομή της υγρής τέφρας (Malvern, Mastersizer/E). Όπως φαίνεται το μέσο μέγεθος κόκκων για την υγρή τέφρα είναι 85,93 μm.

Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα κοκκομετρίας Malvern

Τέφρα	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Ειδική επιφάνεια κόκκων (m ² /g)
Υ.Τ. Αγ. Δημ.	8,28	85,93	199,08	0,17



Διάγραμμα 6.5: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής υγρής τέφρας Αγ. Δημητρίου.

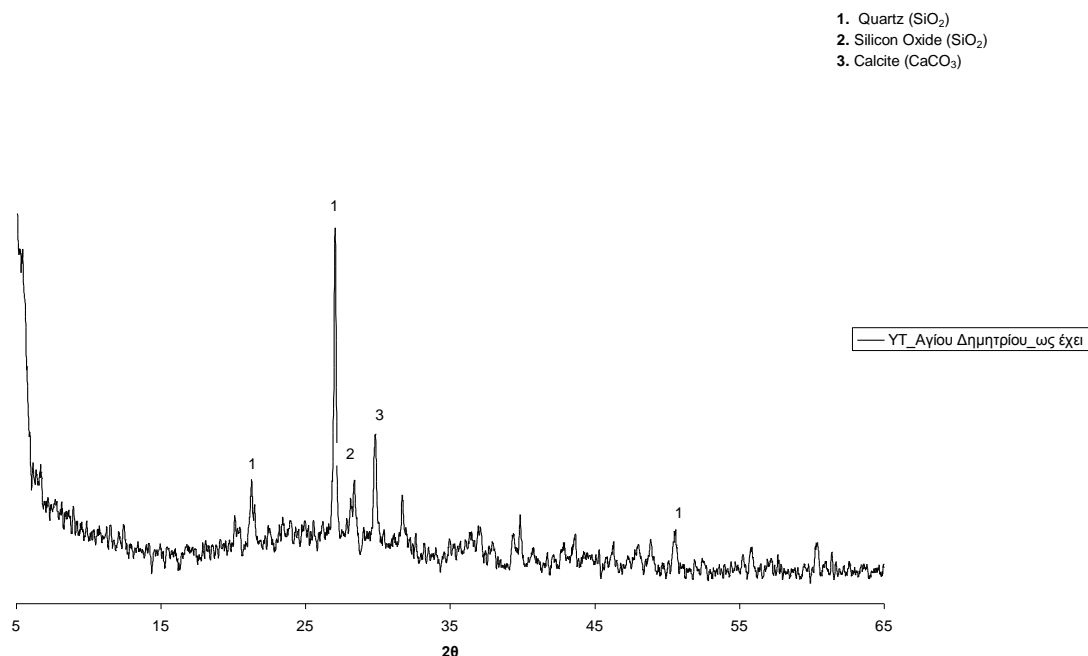
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.12 και το διάγραμμα 6.5, το 10% < 8,28 μm, το 50% < 85,93 μm και το 90% < 199,08 μm.

Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος της Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου μετρήθηκε 1,55 g/mL με τη μέθοδο της ληκύθου.

Ανάλυση XRD

Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών ενώσεων έγινε με περίθλαση Ακτίνων Χ (Siemens D-5000).



Διάγραμμα 6.6: Κρυσταλλικές φάσεις Υγρής τέφρας Αγ. Δημητρίου.

Οι κυριότερες ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για το δείγμα είναι: χαλαζίας (quartz, SiO₂) (1), διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (2), καλσίτης (calcite, CaCO₃) (3).

6.2.2.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία

Μετρήθηκε το βάρος της Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου, πριν και μετά την ξήρανση της στους 100°C για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον πίνακα 6.13.

Πίνακας 6.13: Μετρήσεις βάρους υγρής τέφρας κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα 100°C(g)	Μεταβολή μάζας (%)
ΥΤΑΔ	24,8	16,49	-33,51

Μετρήθηκε επίσης το βάρος της ΥΤΑΔ και της ΥΤΑΔΤίξη, στην αρχική φάση του πειράματος και μετά από τη φάση της ξήρανσης, στο τέλος του πειράματος. Επιπλέον,

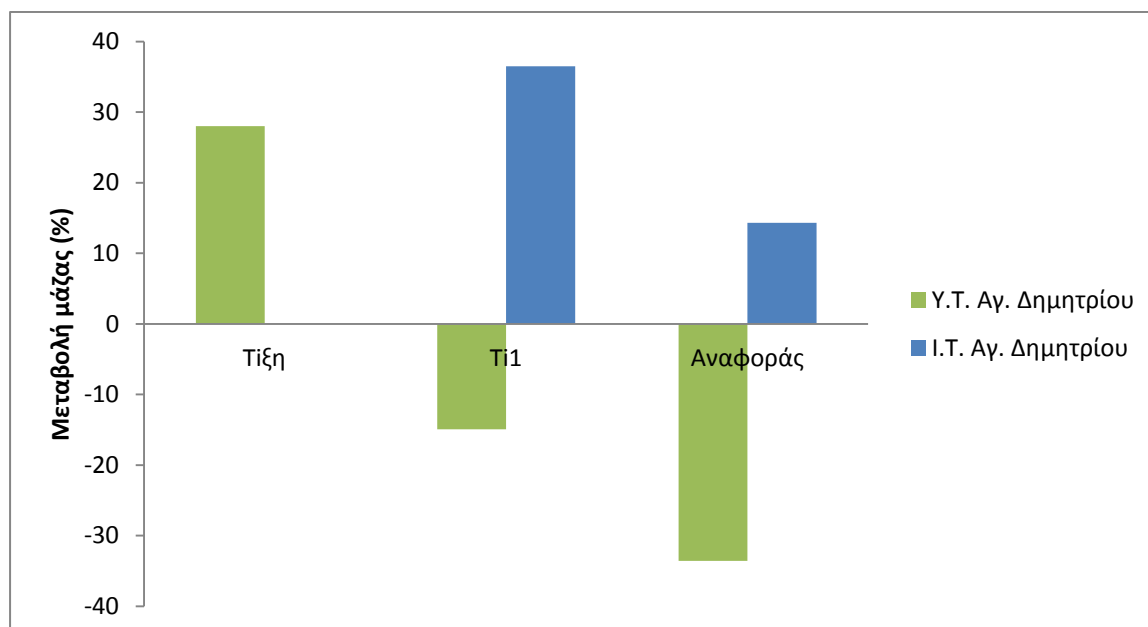
μετρήθηκε το βάρος του υλικού του δείγματος ΥΤΑΔΤi1 πριν και μετά την έψηση του στους 300 °C και στους 700 °C. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στους πίνακες 6.14 και 6.15.

Πίνακας 6.14: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή μάζας (%)
ΥΤΑΔΤi1	18,00	15,31	-14,93
ΥΤΑΔαναφοράς	18,00	11,96	-33,59
ΥΤΑΔΤiξη	10,01	12,81	28,01

Το αρνητικό πρόσημο ήταν αναμενόμενο καθώς κατά την διαδικασία ξήρανσης έχουμε και την απώλεια της αρχικής υγρασίας της τέφρας.

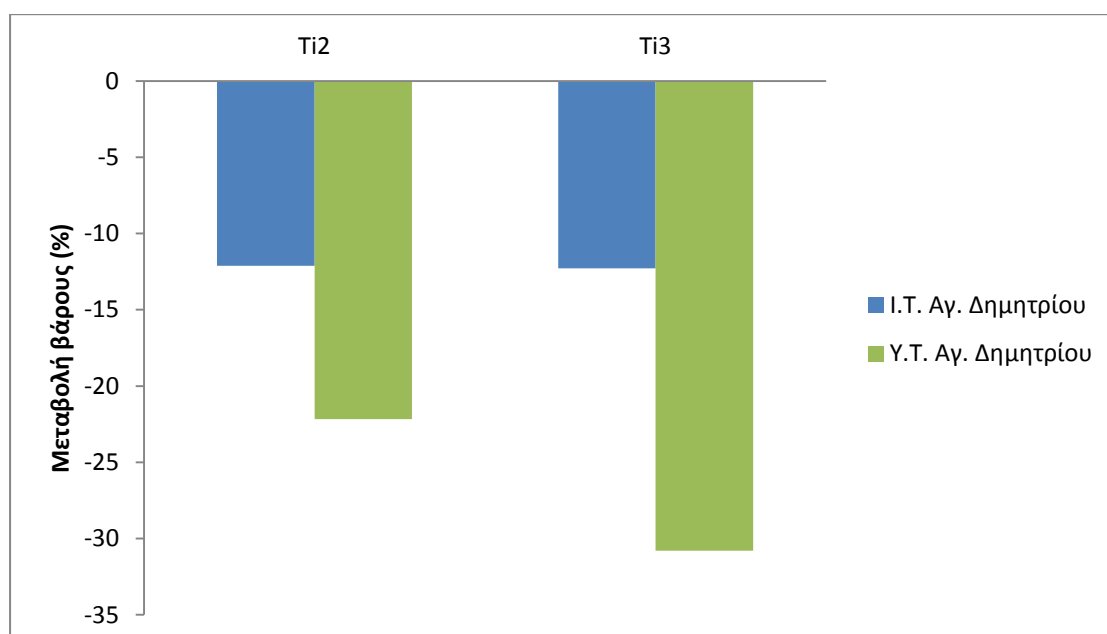
Παρατηρείται ότι στην περίπτωση της κατεργασίας με $TiCl_4$, έχουμε μία αύξηση βάρους του παραγόμενου υλικού 18,66%, γεγονός που επιβεβαιώνει την επικάλυψη του TiO_2 και η οποία συγκρινόμενη με αυτή της I.T. (22,19%), είναι περίπου της αυτής τάξης.



Γράφημα 6.4: Μεταβολή μάζας I.T. και Y.T. Αγ. Δημητρίου μετά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 6.15: Μεταβολές βάρους υλικού πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή Βάρους (%)
ΥΤΑΔΤi2	3,04	2,37	-22,16
ΥΤΑΔΤi3	3,01	2,08	-30,81



Γράφημα 6.5: Μεταβολή βάρους I.T. και Y.T. Αγ. Δημητρίου μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1 στους 300°C και 700°C.

Η διαφορά βάρους μεταξύ των 300°C και 700°C είναι αρκετά μεγάλη και μπορεί να αποδοθεί τόσο στην ύπαρξη $\text{Ca}(\text{OH})_2$, όσο και στην ύπαρξη CaCO_3 . Η μεταβολή και των δύο (απομάκρυνση H_2O και διάσπαση CO_3) λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C. Η σύγκριση της Y.T. με την I.T. οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η I.T. έχει μεγαλύτερο πορώδες σαν υλικό.

6.2.2.2 Ειδικό βάρος

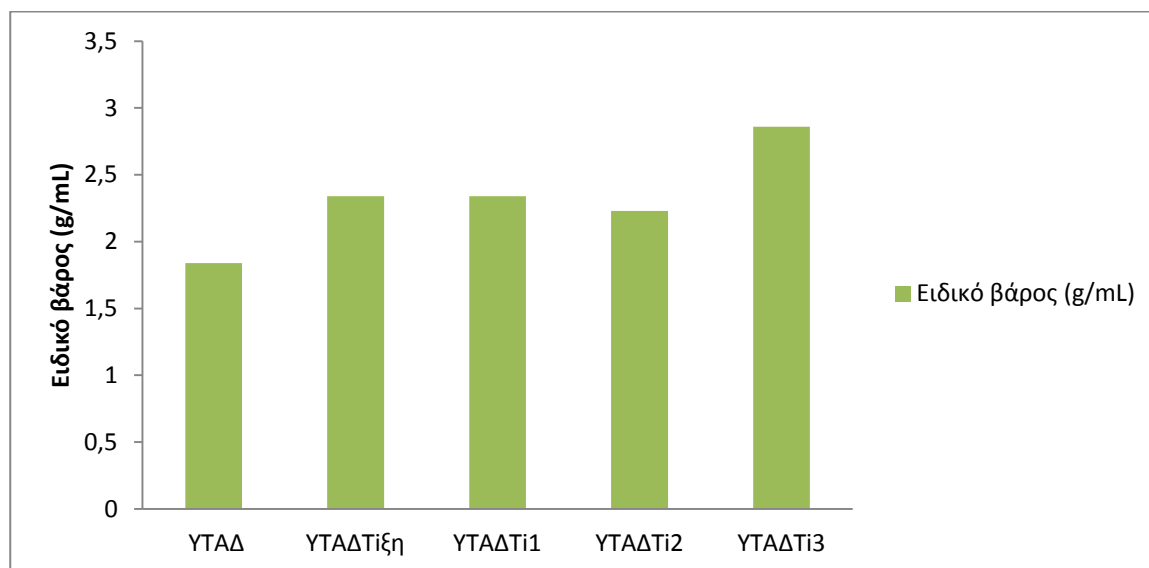
Το ειδικό βάρος της Υγρής τέφρας Αγ. Δημ. μετρήθηκε με τη μέθοδο της ληκύθου. Τα αποτελέσματα δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.16: Μετρήσεις ειδικού βάρους

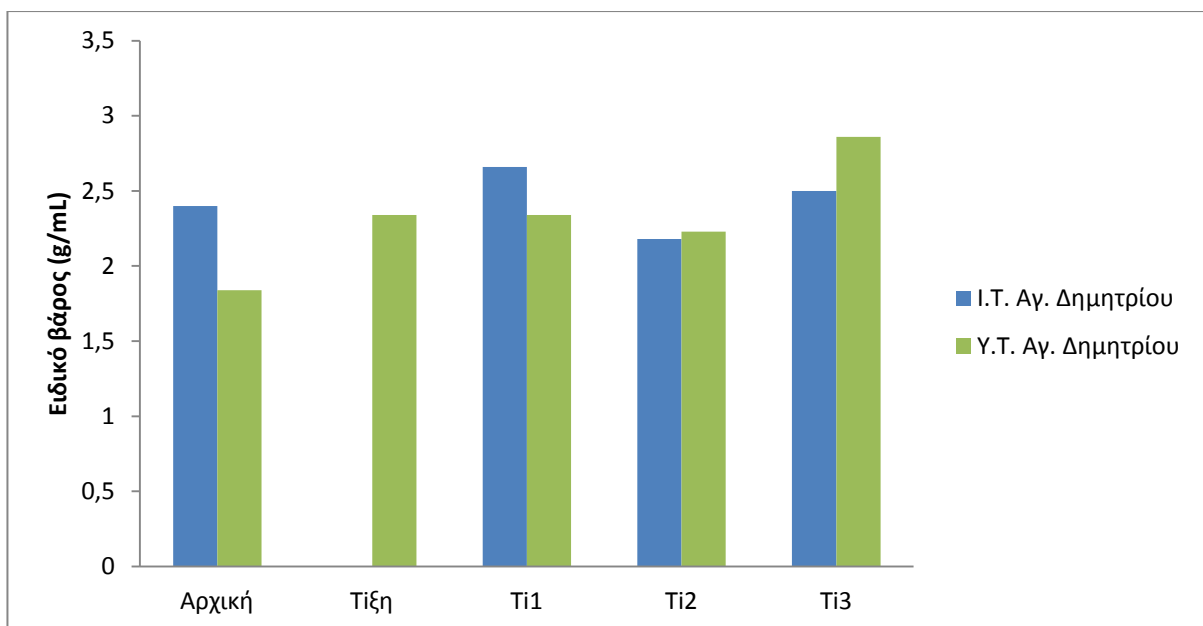
Τέφρα	Ειδικό βάρος (g/mL)
ΥΤΑΔ	1,84
ΥΤΑΔΤιξη	2,34
ΥΤΑΔΤι1	2,34
ΥΤΑΔΤι2	2,23
ΥΤΑΔΤι3	2,86

*Ο συντελεστής διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν 1,18.

Παρατηρείται ότι μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ το ειδικό βάρος της τέφρας αυξήθηκε. Αντιθέτως, μετά την έψηση του υλικού στους $300^\circ C$, το ειδικό του βάρος μειώνεται, πιθανόν λόγω δημιουργίας ενώσεων με χαμηλό ειδικό βάρος, όπως είχε συμβεί και στην περίπτωση της Ι.Τ. Στους $700^\circ C$ παρατηρείται νέα αύξηση, καθώς έχει αρχίσει η δημιουργία νέων ενώσεων (Ti_2O_3 , TiO_2), όπως επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα XRD.



Γράφημα 6.6: Ειδικό βάρος Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου κατά την πειραματική διαδικασία.



Γράφημα 6.7: Ειδικό βάρος I.T. και Y.T. Αγ. Δημητρίου κατά την πειραματική διαδικασία.

6.2.2.3 Μετρήσεις pH

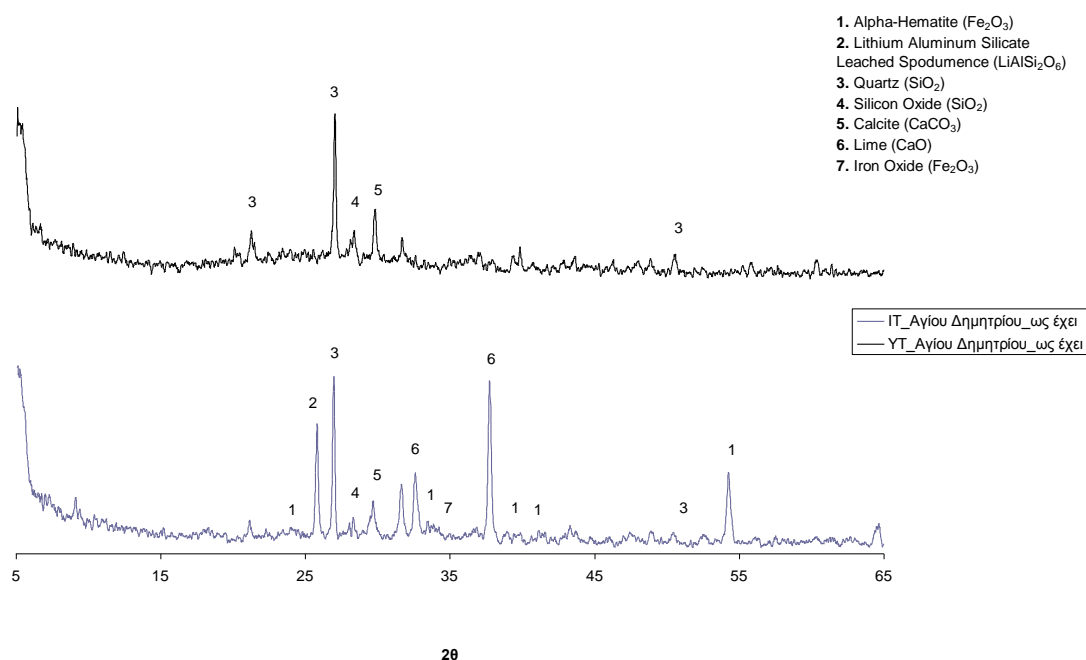
Το pH μετρήθηκε όπως και στην I.T. καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων (δηλ. στην αρχή του πειράματος στο δείγμα αναφοράς, καθώς και στο δείγμα μετά την κατεργασία με $TiCl_4$). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 6.17.

Πίνακας 6.17: Μετρήσεις pH

Τέφρα	pH			
	Αρχικό	Μετά την προσθήκη τέφρας	Εξουδετέρωσης	Διηθήματος
ΥΤΑΔαναφοράς	0,0	0,4	7,8	7,9
ΥΤΑΔΤί1	0,0	0,4	6,0	7,1

Παρατηρείται ότι το δείγμα που δεν έχει υποστεί κατεργασία με όξινο διάλυμα $TiCl_4$, παρουσιάζει, όπως αναμενόταν, υψηλότερο pH εξουδετέρωσης. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων επιβεβαιώνεται ξανά ότι οι ποσότητες των αντιδραστηρίων ήταν καλώς υπολογισμένες.

6.2.2.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος υγρής τέφρας



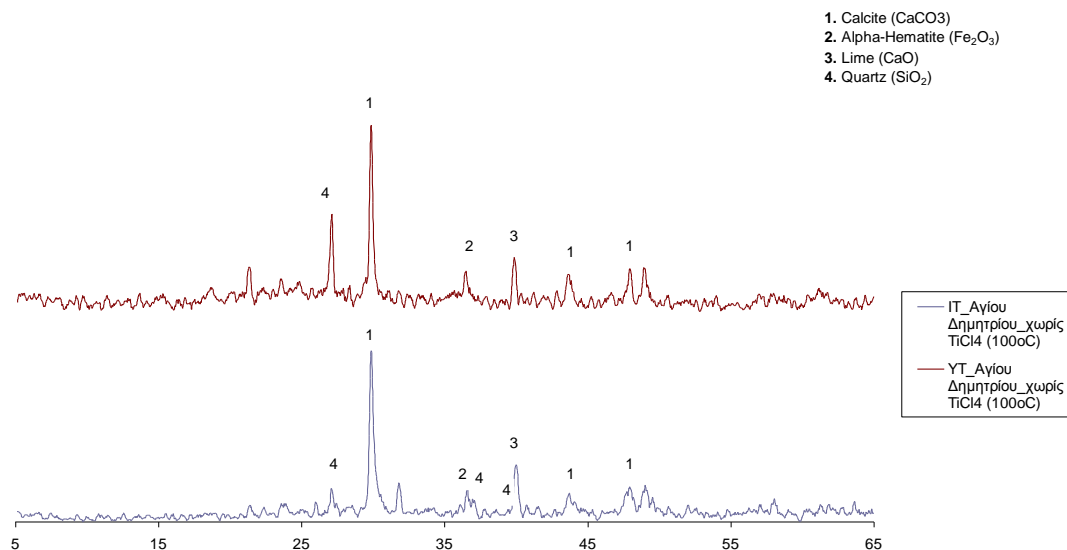
Διάγραμμα 6.7: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων Ι.Τ. και Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου.

Πίνακας 6.18: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Alpha - Hematite (Fe ₂ O ₃)	Lithium Aluminium Silicate Leached Spodumence (LiAlSi ₂ O ₆)	Χαλαζιάς	SiO ₂	Calcite (CaCO ₃)	Lime (CaO)	Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)
ΙΤΑΔ	√	√	√	√	√	√	√
ΥΤΑΔ			√	√	√		

Στο παραπάνω διάγραμμα και πίνακα, παρουσιάζονται τα δείγματα των ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ. Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για τα δείγματα είναι άλφα-αιματίτης (alpha-hematite, Fe₂O₃) (1), lithium aluminium silicate leached spodumence (LiAlSi₂O₆) (2), χαλαζιάς (quartz, SiO₂) (3), διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (4), καλσίτης (calcite, CaCO₃) (5), lime (CaO) (6), οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) (7) .

Παρατηρείται ότι στην υγρή τέφρα δεν παρουσιάζεται καθόλου η χημική ένωση του CaO, των οξειδίων του σιδήρου και του lithium aluminium silicate leached spodumence (LiAlSi₂O₆).



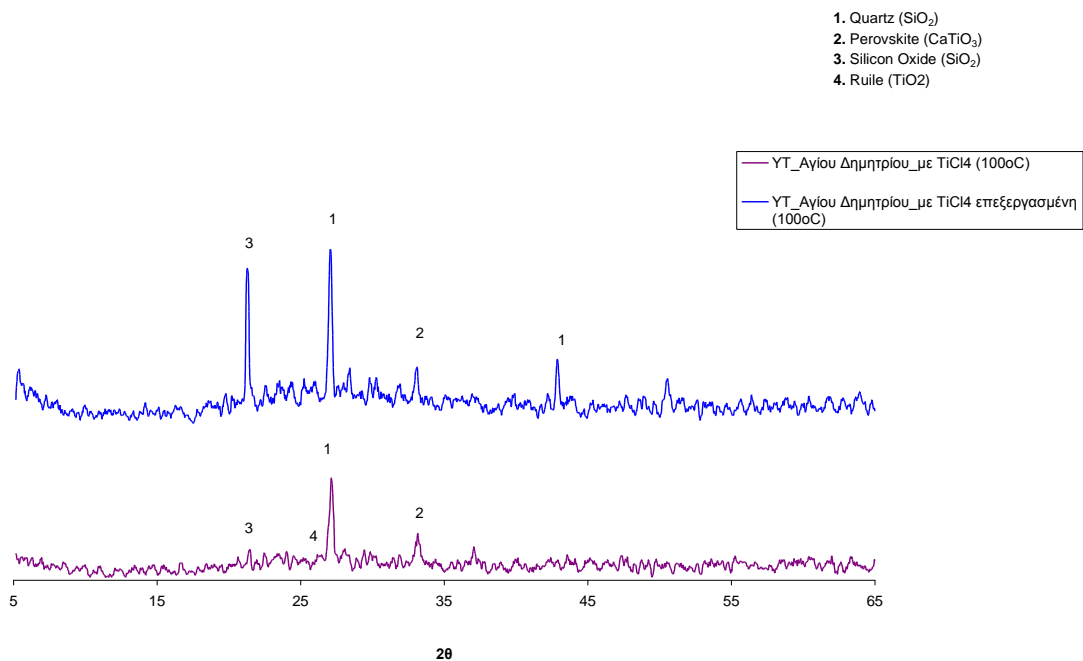
28

Διάγραμμα 6.8: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΙΤΑΔαναφοράς και ΥΤΑΔαναφοράς.

Πίνακας 6.19: Κρυσταλλικές ενώσεις δειγμάτων αναφοράς

Τέφρα	Calcite (CaCO ₃)	Alpha - Hematite (Fe ₂ O ₃)	Lime (CaO)	Χαλαζίας
ΙΤΑΔαναφοράς	√	√	√	√
ΥΤΑΔαναφοράς	√	√	√	√

Η επίδραση του όξινου διαλύματος (HCl) καθώς και αυτό της εξουδετέρωσης (NH₄HCO₃) δεν δείχνει να δρά διαφορετικά και στις δύο τέφρες. Παρατηρείται ότι κυρίαρχη κορυφή και στα δύο δείγματα είναι αυτή του καλσίτη, ενώ εντονότερη είναι η κορυφή του χαλαζία στο δείγμα της Υ.Τ.



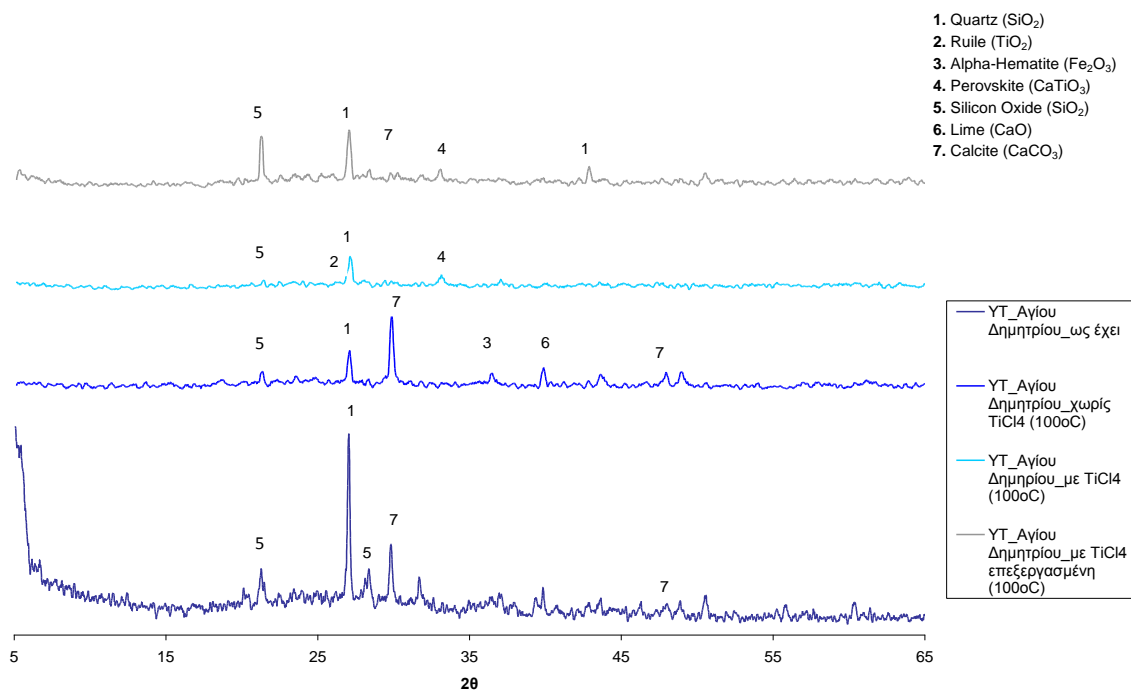
Διάγραμμα 6.9: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΥΤΑΔΤi1 και ΥΤΑΔΤiξη.

Πίνακας 6.20: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)	SiO ₂	Ρουτίλιο
ΥΤΑΔΤi1	✓	✓	✓	✓
ΥΤΑΔΤiξη	✓	✓	✓	

Παρατηρείται ότι και τα δύο δείγματα περιέχουν Ti κρυσταλλωμένο στη χημική ένωση του περοβσκίτη, ενώ το δείγμα ΥΤΑΔΤi1 περιέχει και ρουτίλιο.

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται προσπάθεια εξέτασης της επίδρασης της υγρασίας της υγρής τέφρας στην πειραματική διαδικασία. Οπότε προς σύγκριση είναι η ΥΤΑΔΤiξη με την ΥΤΑΔ στα βήματα των πειραμάτων.



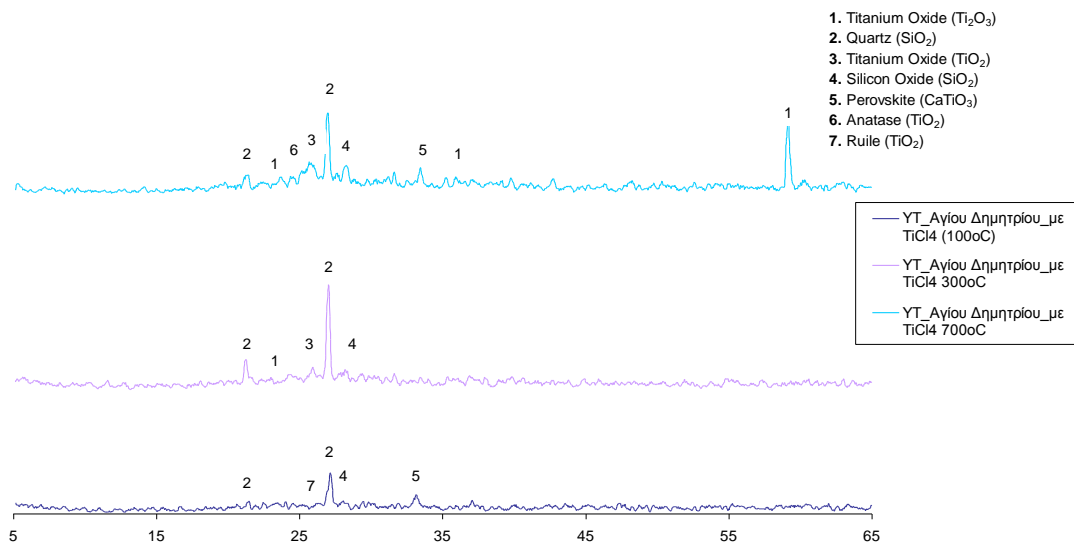
Διάγραμμα 6.10: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων YTAΔ, YTAΔαναφοράς, YTAΔTi1 και YTAΔTiξη.

Πίνακας 6.21: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	Rutile (TiO ₂)	Alpha - Hematite (Fe ₂ O ₃)	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)	SiO ₂	Lime (CaO)	Calcite (CaCO ₃)
YTAΔ	√				√		√
YTAΔαναφοράς	√		√		√	√	√
YTAΔTi1	√	√		√	√		
YTAΔTiξη	√			√	√		√

Παρατηρείται ότι, η χημική ένωση του καλσίτη απουσιάζει μόνο από το δείγμα YTAΔTi1, ενώ οι χημικές ενώσεις του CaO και του άλφα-αιματίτη εμφανίζονται μόνο στην YTAΔαναφοράς και απουσιάζουν στις υπόλοιπες.

Στην κατεργασία με το TiCl₄ δεν δείχνει από άποψη δημιουργίας κρυσταλλικών ενώσεων να επηρεάζει το μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Το σημαντικό είναι ότι και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται η κατανάλωση Ti προκειμένου να παραχθεί η χημική ένωση του περοβσκίτη.



20

Διάγραμμα 6.11: Διαγράμματα XRD δειγμάτων μετά την πυροσυσσωμάτωση.

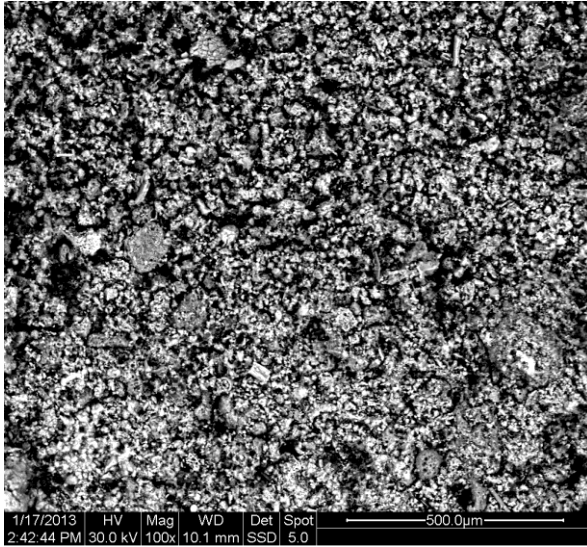
Πίνακας 6.22: Κρυσταλλικές ενώσεις πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων.

Τέφρα	Ti ₂ O ₃	Χαλαζίας	TiO ₂	SiO ₂	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)	Ανατάσης	Ρουτίλιο
ΥΤΑΔΤi1		√		√	√		√
ΥΤΑΔΤi2	√	√	√	√			
ΥΤΑΔΤi3	√	√	√	√	√	√	

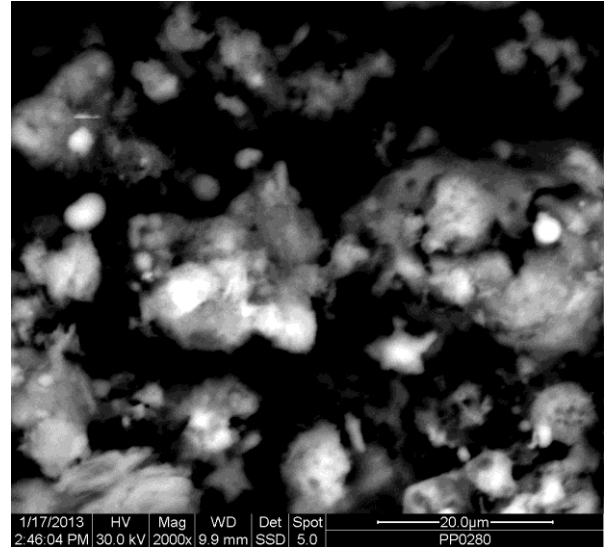
Παρατηρείται ότι κατά την πυροσυσσωμάτωση το άμορφο Ti(OH)₄ μετατρέπεται σε κρυσταλλικές ενώσεις του Ti χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι και οι επιθυμητές του ρουτιλίου και του ανατάσης. Γενικότερα παρατηρείται ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αρχίζει η διάσπαση του περοβσκίτη για την παραγωγή Ti₂O₃ και TiO₂ η οποία όμως αναστρέφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπου παρουσιάζεται πάλι η δημιουργία του με πιθανή αντίδραση των CaO και οξειδίων του Ti.

6.2.2.5 Πειραματικά δεδομένα από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

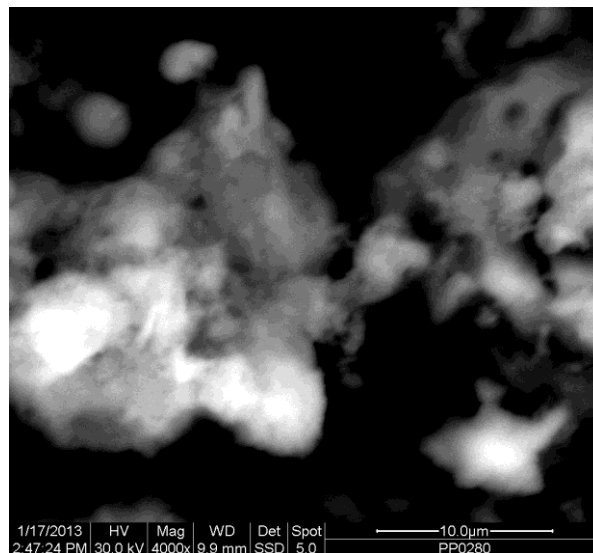
Η μελέτη της μικροδομής των υλικών έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (JEOL, JSM 6300).



(α)



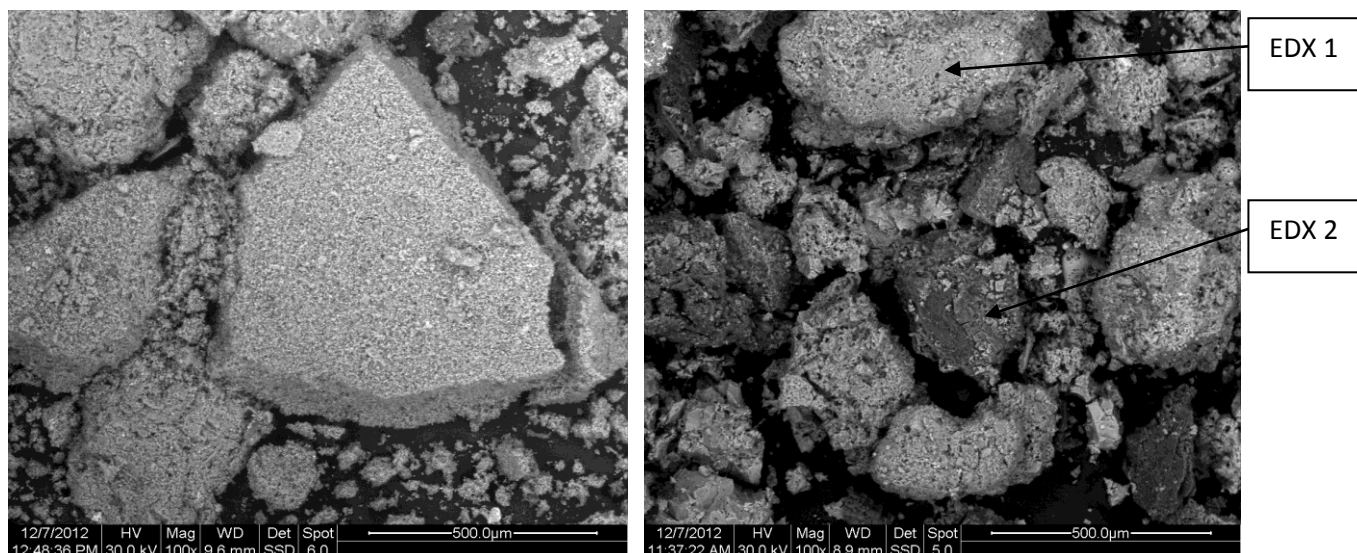
(β)



(γ)

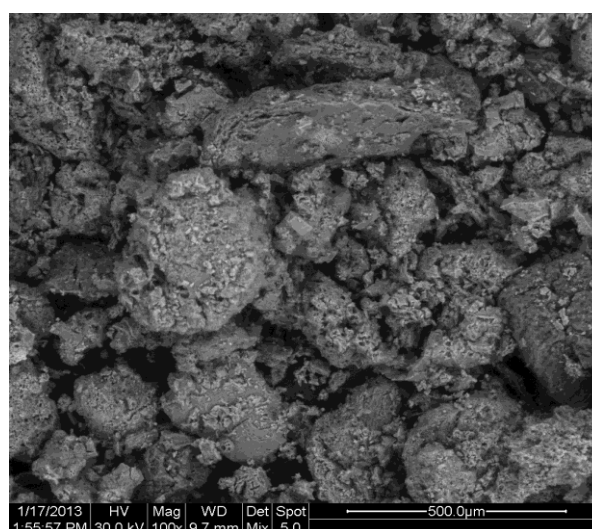
Εικόνα 6.7: Μικροδομή ΥΤΑΔ (α): Μεγ. x 100, (β): Μεγ. x 2000, (γ): Μεγ. x 4000.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου και υγρής τέφρας Αγ. Δημητρίου στις διάφορες μεγεθύνσεις, διακρίνεται ότι το δείγμα της ιπτάμενης παρουσιάζει έντονο ανάγλυφο και ίσως μία μεγαλύτερη ανομοιογένεια στη δομή του. Και στα δύο δείγματα υπάρχουν κενόσφαιρες, αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρούνται στην ιπτάμενη.



(α)

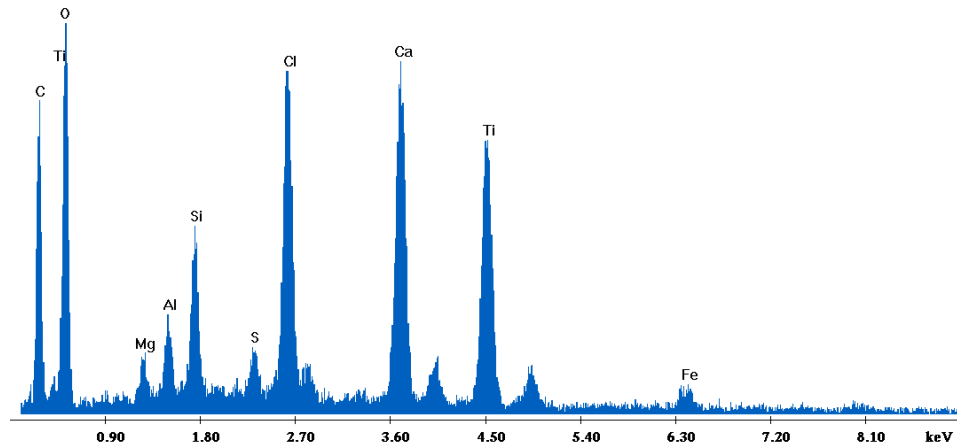
(β)



(γ)

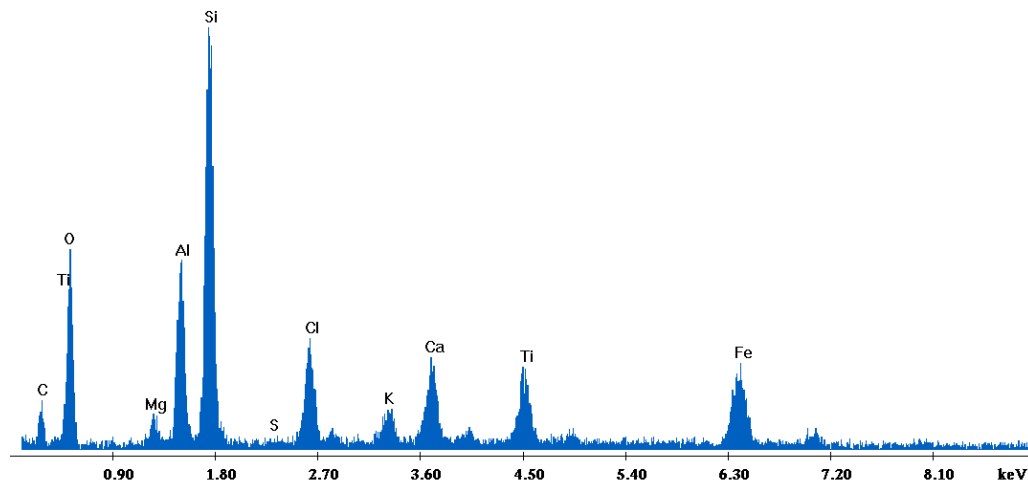
Εικόνα 6.8: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): ΥΤΑΔαναφοράς, (β): ΥΤΑΔΤi1, (γ): ΥΤΑΔΤiξη.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Γράφημα 6.8: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi1, Σημείο 1 .

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



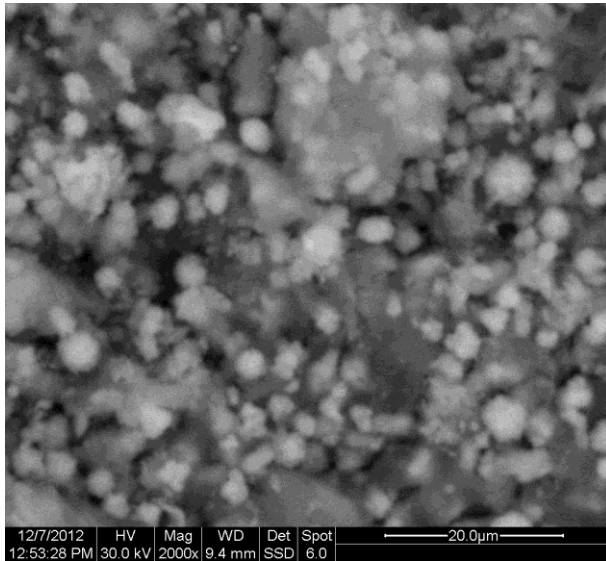
Γράφημα 6.9: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi1, Σημείο 2 .

Πίνακας 6.23: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1.

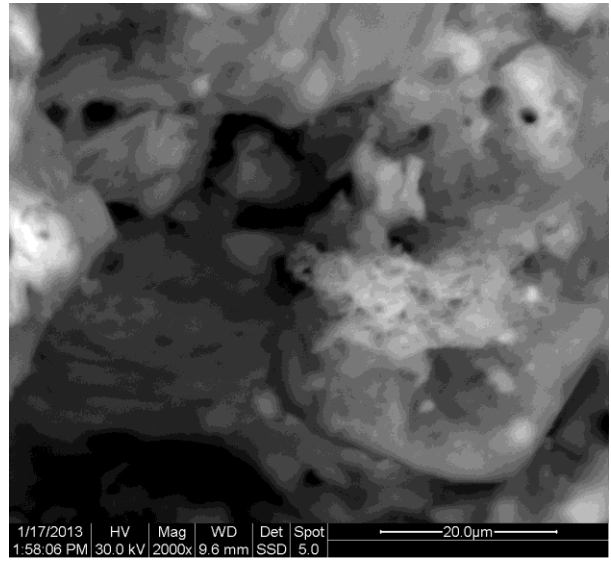
Στοιχεία	EDX 1	EDX 2
C	33,97	15,99
O	41,96	36,87
Mg	1,19	1,51
Al	1,29	7,20
Si	2,50	18,37
S	0,65	0,25
Cl	4,89	4,23
K	-	1,50
Ca	5,92	3,63
Ti	6,71	4,07
Fe	0,91	6,38

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των ΙΤΑΔαναφοράς και ΥΤΑΔαναφοράς σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα της ιπτάμενης παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιογένεια.

Στο δείγμα ΥΤΑΔΤi1 πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση σε δύο σημεία που υπήρχε χρωματική διαφορά, τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 6.23. Το σημείο της πρώτης ανάλυσης που είναι πιο ανοιχτόχρωμο, αποτελείται κυρίως από C, Ti, Ca, Cl και Si. Το σημείο της δεύτερης ανάλυσης που πιο σκουρόχρωμο, αποτελείται κυρίως από Si, C, Al, Fe, Cl και Ti. Παρατηρείται ότι στο πρώτο σημείο υπάρχει περισσότερος άκαυστος άνθρακας και περισσότερο Ti. Επιπλέον, και στα δύο σημεία είναι εμφανή τα χαρακτηριστικά της τέφρας (Ca, Si, Al), ενώ και στα δύο φαίνεται να έχει προσροφηθεί Cl από το HCl. Γενικότερα όμως φαίνεται ότι η επικάλυψη ως προς Ti είναι της τάξης του 5%.

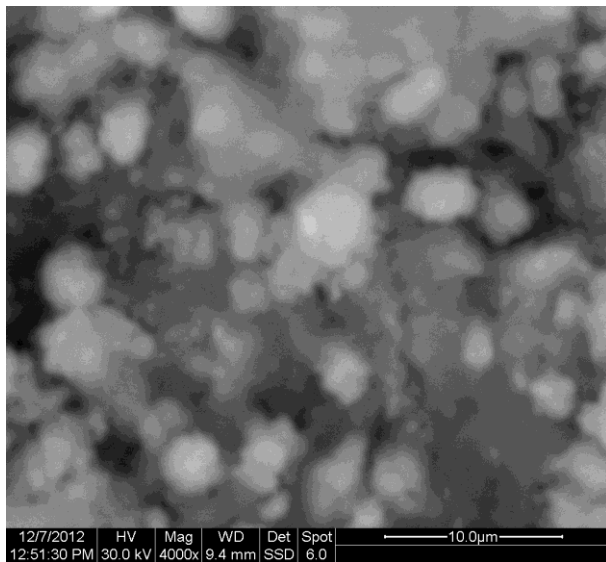


(α)

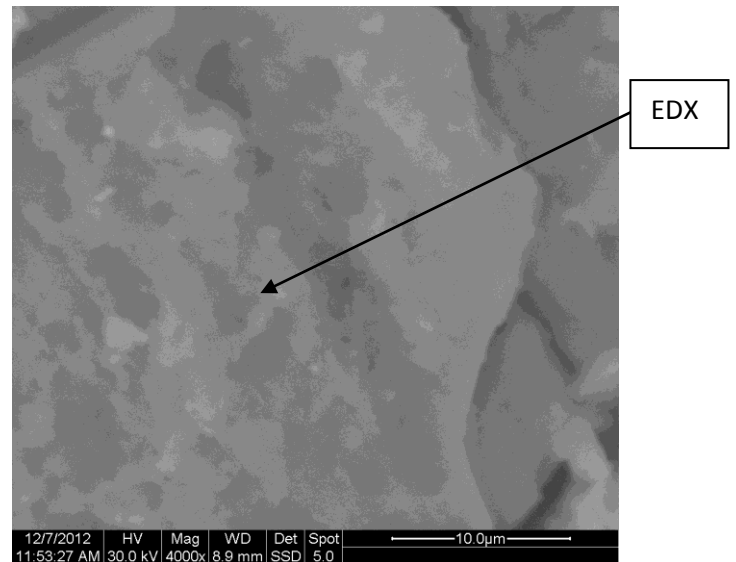


(β)

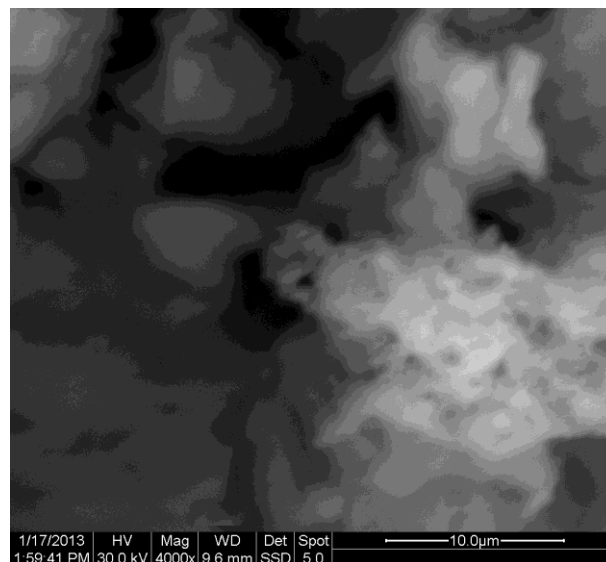
Εικόνα 6.9: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 200 (α): ΥΤΑΔαναφοράς, (β): ΥΤΑΔΤίξη.



(α)



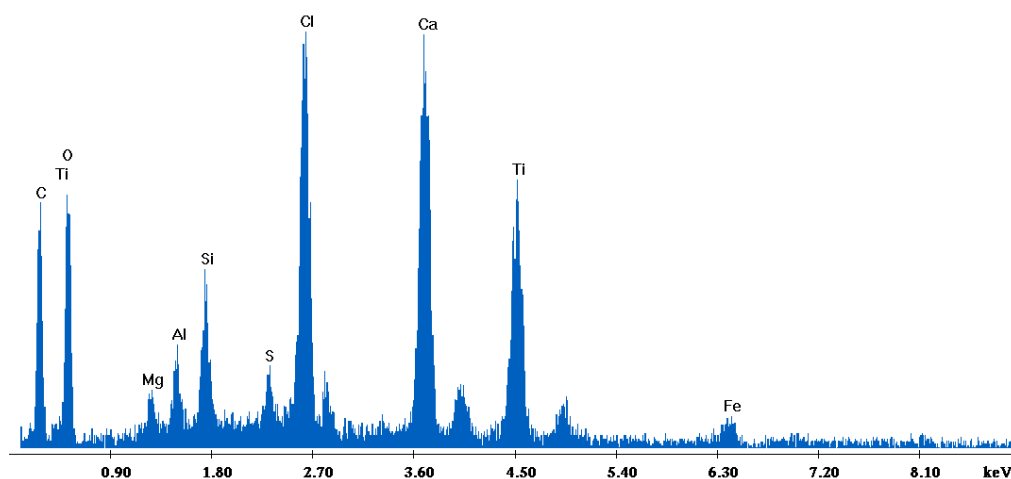
(β)



(γ)

Εικόνες 6.10: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ΥΤΑΔαναφοράς, (β): ΥΤΑΔTi1, (γ): ΥΤΑΔTiξη.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



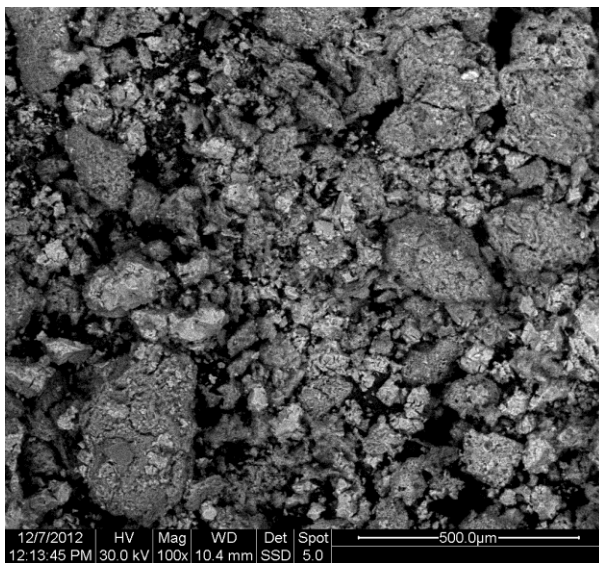
Γράφημα 6.10: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi1.

Πίνακας 6.24: Σημειακή σύσταση του δείγματος ΥΤΑΔΤi1.

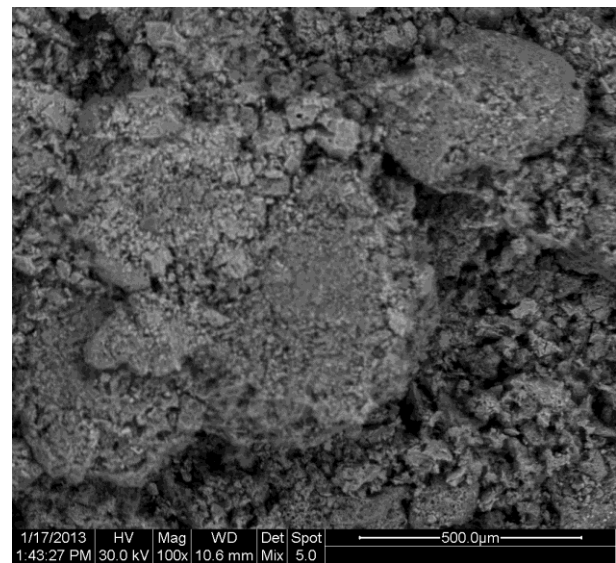
Στοιχεία	EDX
C	34,34
O	36,43
Mg	1,05
Al	1,12
Si	2,42
S	0,81
Cl	6,99
Ca	8,41
Ti	7,31
Fe	1,12

Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM υγρής τέφρας Αγ. Δημητρίου σε μεγέθυνση x2000 και x4000, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα μετά την πειραματική διαδικασία εμφανίζουν μικρότερο πορώδες σε σχέση με το δείγμα της ΥΤΑΔ. Στο δείγμα ΥΤΑΔαναφοράς διακρίνονται σφαιρικά και οβάλ σωματίδια, ενώ στο δείγμα ΥΤΑΔΤιξη διακρίνεται ακανόνιστου σχήματος υλικό να έχει επικαθίσει σε μάζες υαλώδους φάσεως.

Στο δείγμα ΥΤΑΔΤι1, όπου διακρίνεται μια μεγάλη κρυσταλλική επιφάνεια, πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 6.24. Το σημείο του δείγματος αποτελείται κυρίως από C, Ca, Ti και Cl. Παρατηρείται ότι έχει μεγάλο ποσοστό άκαυστου άνθρακα, όπως και μεγάλο ποσοστό Cl που έχει προσροφηθεί από το HCl. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι υπάρχει Ti (7,31%) που είτε έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε έχει επικαθίσει σε αυτήν.

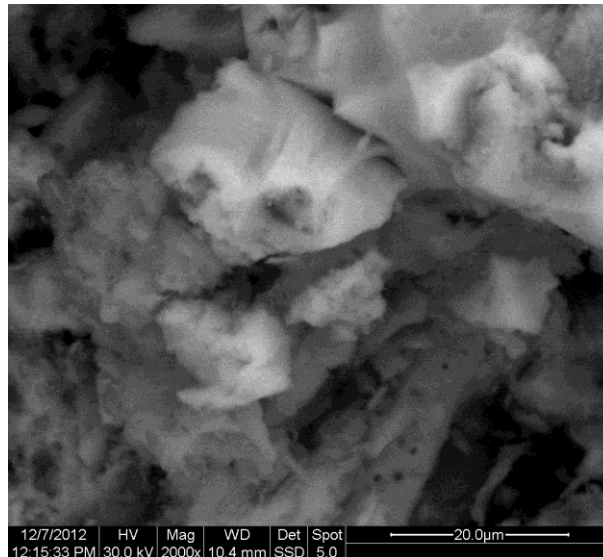


(α)



(β)

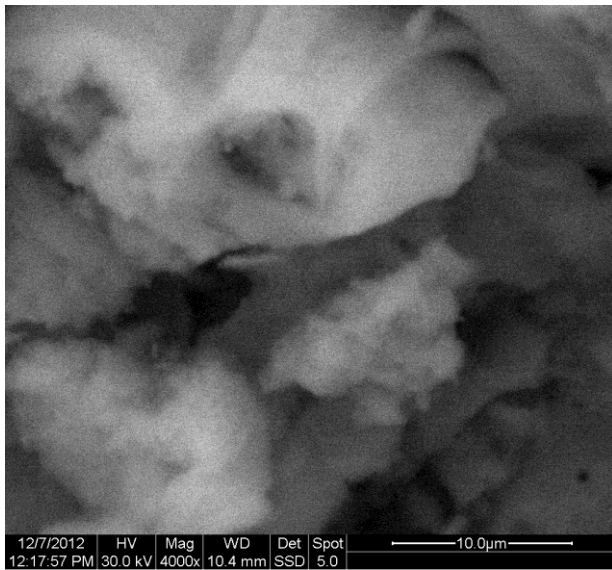
Εικόνα 6.11: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ΥΤΑΔΤι2, (β): ΥΤΑΔΤι3.



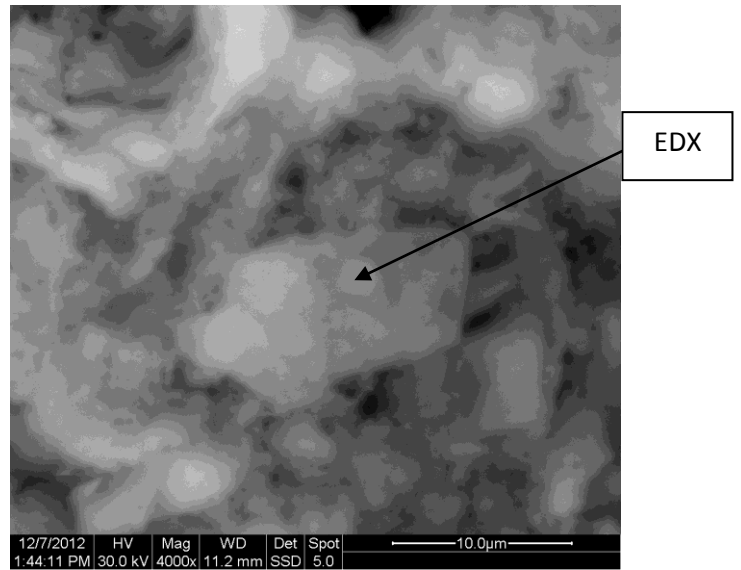
(α)

Εικόνα 6.12: Μικροδομή ΥΤΑΔΤi2, Μεγέθυνση x 2000.

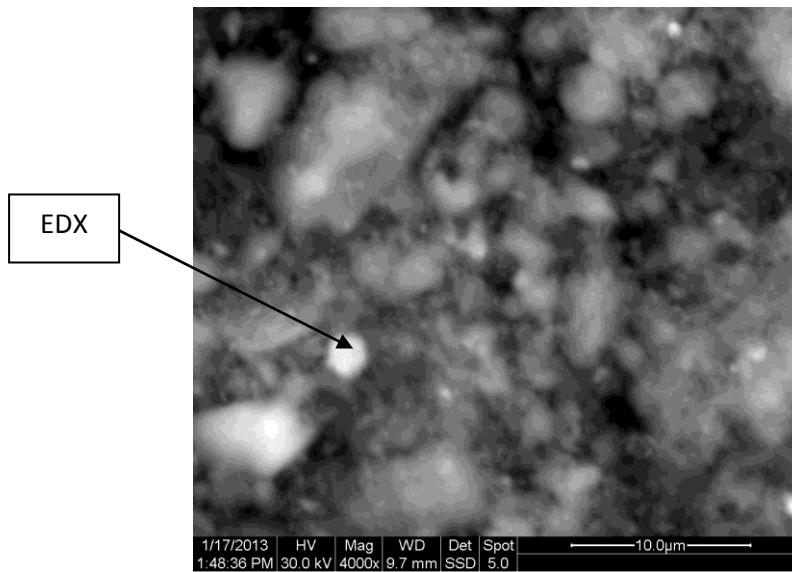
Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ΥΤΑΔΤi1, ΥΤΑΔΤi2 και ΥΤΑΔΤi3 σε μεγέθυνση x100 και x2000, διακρίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μικραίνει το πορώδες. Στο δείγμα ΥΤΑΔΤi2 παρατηρούνται υαλώδεις φάσεις και “λαιμοί”, γεγονός που δείχνει ότι η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης έχει ξεκινήσει.



(α)



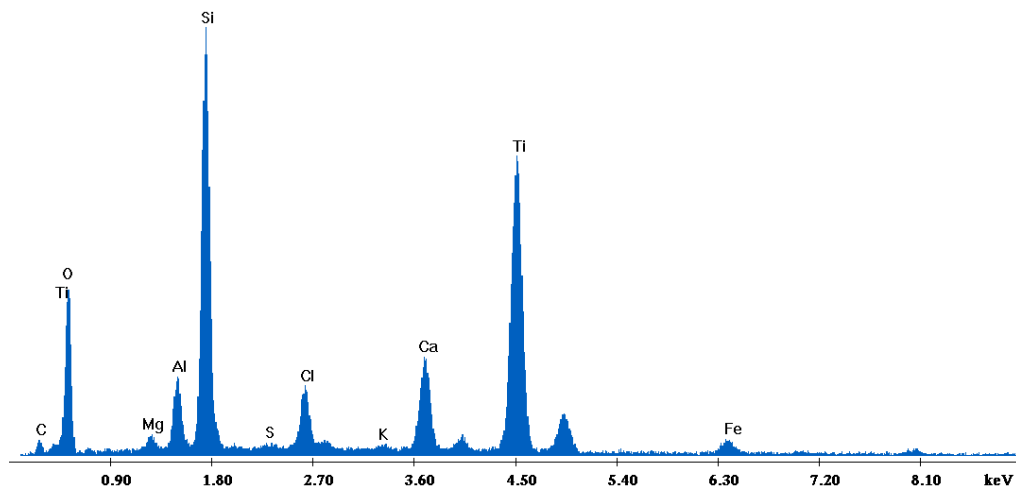
(β)



(γ)

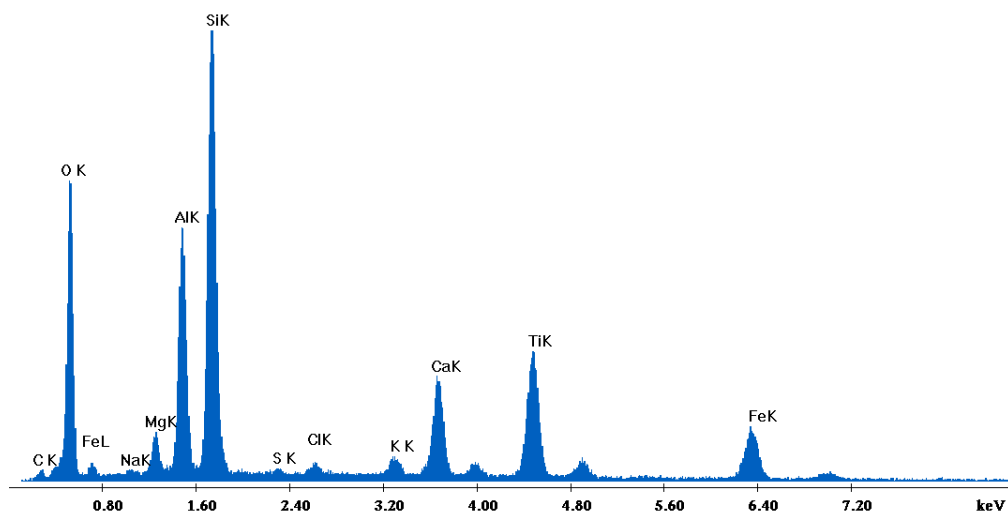
Εικόνα 6.13: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α), (β): ΥΤΑΔΤi₂, (γ): ΥΤΑΔΤi₃.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Γράφημα 6.11: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi2.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Γράφημα 6.12: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΑΔΤi3.

Πίνακας 6.25: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ΥΤΑΔΤi2 και του δείγματος ΥΤΑΔΤi3.

Στοιχεία	EDX 1 (300 °C)	EDX 2 (700 °C)
C	5,60	2,92
O	43,45	46,94
Na	-	0,24
Mg	1,02	2,10
Al	3,37	9,58
Si	18,98	20,06
S	0,23	0,22
Cl	2,84	0,52
K	0,26	0,85
Ca	4,39	4,58
Ti	18,56	7,83
Fe	1,28	4,16

Στα δύο παραπάνω δείγματα πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 6.25. Το σημείο στο δείγμα ΥΤΑΔΤi2 αποτελείται κυρίως από Si, Ti, C, Ca και Al. Το σημείο στο δείγμα ΥΤΑΔΤi3 αποτελείται κυρίως από Si, Al, Ti, Ca και Fe. Παρατηρείται ότι το σημείο του δείγματος στους 300 °C έχει μεγαλύτερο ποσοστό άκαυστου άνθρακα, όπως και μεγαλύτερο ποσοστό Cl και Ti. Επιπλέον, και στα δύο σημεία είναι εμφανή τα χαρακτηριστικά της τέφρας (Ca, Si, Al), ενώ και στα δύο υπάρχει Ti (18,56% και 7,83%) που είτε έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε έχει επικαθίσει σε αυτήν.

6.2.2.6 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TG)

Από το διάγραμμα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (Παράρτημα), παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη μεταβολή βάρους εμφανίζεται στους 100 °C και αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Από τους 200 °C μέχρι τους 300 °C, διακρίνεται άλλη μια μείωση βάρους και οφείλεται πιθανόν στη μετατροπή του υδροξυλίου του τιτανίου σε οξείδιο του τιτανίου.

6.3 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων

Οι λιγνιτικές τέφρες Αγίου Δημητρίου, ιπτάμενη και υγρή, διαφέρουν τόσο κατά την σύσταση τους όσο και κατά την ορυκτολογική τους δομή. Η υγρή τέφρα υπολείπεται σε CaO , έχει μικρότερο περιεχόμενο σε SO_3 και φυσικά μεγαλύτερη υγρασία. Επίσης διαφορά παρουσιάζουν και στην κοκκομετρία, με την ιπτάμενη να εμφανίζεται περισσότερο λεπτόκοκη από την υγρή.

Όσον αφορά τα ειδικά βάρη, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα μετά την κατεργασία με TiCl_4 , τόσο της ιπτάμενης όσο και της υγρής, παρουσίασαν αύξηση στο ειδικό τους βάρος, γεγονός που αποδίδεται στην προσθήκη και της ποσότητας του TiO_2 στους κόκκους της τέφρας. Ιδιαίτερη αύξηση εμφάνισαν τα δείγματα ΙΤΑΔΤi3 και ΥΤΑΔΤi3. Αυτό αποδίδεται με βάση τα διαγράμματα XRD στην διάσπαση φάσεων της τέφρας που περιέχουν Fe και στη δημιουργία καθαρού αιματίτη πιθανόν για το δείγμα της ιπτάμενης, ενώ σε ότι αφορά στο δείγμα της υγρής, οφείλεται στην δημιουργία Ti_2O_3 . Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα και της ιπτάμενης και της υγρής με πυροσυσσωμάτωση στους 300°C , τα οποία εμφάνισαν μείωση, πιθανόν λόγω δημιουργίας ενώσεων με χαμηλό ειδικό βάρος.

Όσον αφορά στα βάρη που μετρήθηκαν μετά την πειραματική διαδικασία, τα δείγματα της ιπτάμενης παρουσίασαν αύξηση μάζας, ενώ παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα της υγρής υφίστανται απώλεια μάζας, κυρίως όμως λόγω της απώλειας της υγρασίας. Εξαιρέση αποτελεί η υγρή τέφρα μετά την κατεργασία με TiCl_4 με επεξεργασμένη πρώτη ύλη. Το μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης μάζας παρατηρήθηκε τελικά στο ΙΤΑΔΤi1, το οποίο πιθανόν οφείλεται στην επικάλυψη υδροξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια της τέφρας. Επίσης, η απώλεια πύρωσης της υγρής ήταν πολύ πιο μεγάλη σε σχέση με της ιπτάμενης λόγω της απώλειας του C που υφίσταται η υγρή τέφρα.

Από τα αποτελέσματα του pH αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις, ιδιαίτερα της εξουδετέρωσης, ήταν οι αναμενόμενες και ότι δεν κρίνεται απαραίτητη κάποια αλλαγή στις ποσότητες των αντιδραστηρίων.

Από την ανάλυση με XRD, παρατηρείται αρχικά ότι τόσο στην Ι.Τ. όσο και στην Υ.Τ. κυρίαρχες είναι η κρυσταλλικές ενώσεις του χαλαζία και του CaO . Επίσης, όλα τα δείγματα μετά την κατεργασία με TiCl_4 και των δύο τεφρών εμφάνισαν κρυσταλλικές ενώσεις του διοξειδίου του τιτανίου. Συγκεκριμένα, η φάση του ανατάση εμφανίζεται σε

όλα τα δείγματα Ι.Τ. μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ τόσο μετά την ξήρανση όσο και μετά την πυροσυσσωμάτωση στους $300\text{ }^\circ C$ και $700\text{ }^\circ C$. Στην Υ.Τ. εμφανίστηκε μόνο μετά την έψηση στους $700\text{ }^\circ C$. Η φάση του ρουτιλίου εμφανίζεται μόνο στα δείγματα ΙΤΑΔΤi1 και ΥΤΑΔΤi1. Η κρυσταλλική ένωση του περοβσκίτη εμφανίζεται τόσο στα δείγματα Ι.Τ. όσο και Υ.Τ. ιδιαίτερα μετά την ξήρανση. Η παρουσία του παραμένει στην Ι.Τ. και μετά την έψηση στους $300\text{ }^\circ C$ ενώ δείχνει να διασπάται στους $700\text{ }^\circ C$, ενώ δεν συμβαίνει αυτό στην Υ.Τ. Τέλος, στο δείγμα Υ.Τ. μετά την έψηση στους $700\text{ }^\circ C$ έχουμε πολύ έντονη την παρουσία της κρυσταλλικής ένωση του Ti_2O_3 .

Επιπλέον, η χημική ένωση του αιματίτη εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας (ΙΤΑΔ, ΙΤΑΔαναφοράς, ΙΤΑΔΤi1, ΙΤΑΔΤi2), με πολύ έντονη την παρουσία της στο δείγμα με πυροσυσσωμάτωση στους $700\text{ }^\circ C$ (ΙΤΑΔΤi3). Στα δείγματα που αφορούν την πειραματική διαδικασία χωρίς $TiCl_4$ δεν παρατηρούνται κάποιες σημαντικές διαφορές.

Όσον αφορά στις εικόνες SEM των δειγμάτων, διακρίνουμε ότι το δείγμα ΙΤΑΔ παρουσιάζει ανομοιογένεια στη δομή σε σχέση με το δείγμα ΥΤΑΔ. Και στα δύο δείγματα υπάρχουν κενόσφαιρες, αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρούνται στην ιπτάμενη. Στις εικόνες SEM των δειγμάτων Ι.Τ. και Υ.Τ. μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ ($100\text{ }^\circ C$), με έψηση στους $300\text{ }^\circ C$ και με έψηση στους $700\text{ }^\circ C$ και σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση EDX, παρατηρείται ότι η τέφρα κρατάει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si) και επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti, που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε ότι έχει επικαθίσει πάνω σε αυτήν. Το ποσοστό Ti κυμαίνεται μεταξύ 4-7%. Τέλος, παρατηρείται και Cl το οποίο έχει προσροφηθεί από το HCl που προστίθεται κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Κεφάλαιο 7 - Πειραματικά δεδομένα Λιγνιτικών τεφρών Μεγαλόπολης

7.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Ιπτάμενης τέφρας

Χημική ανάλυση

Σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας που προέρχονται από τον Θερμοηλεκτρικό Σταθμό Παραγωγής της Δ.Ε.Η. περιοχής της Μεγαλόπολης έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων της με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, PERKIN ELMER 3300). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 7.1:

Πίνακας 7.1: Χημική σύσταση (%) ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης:

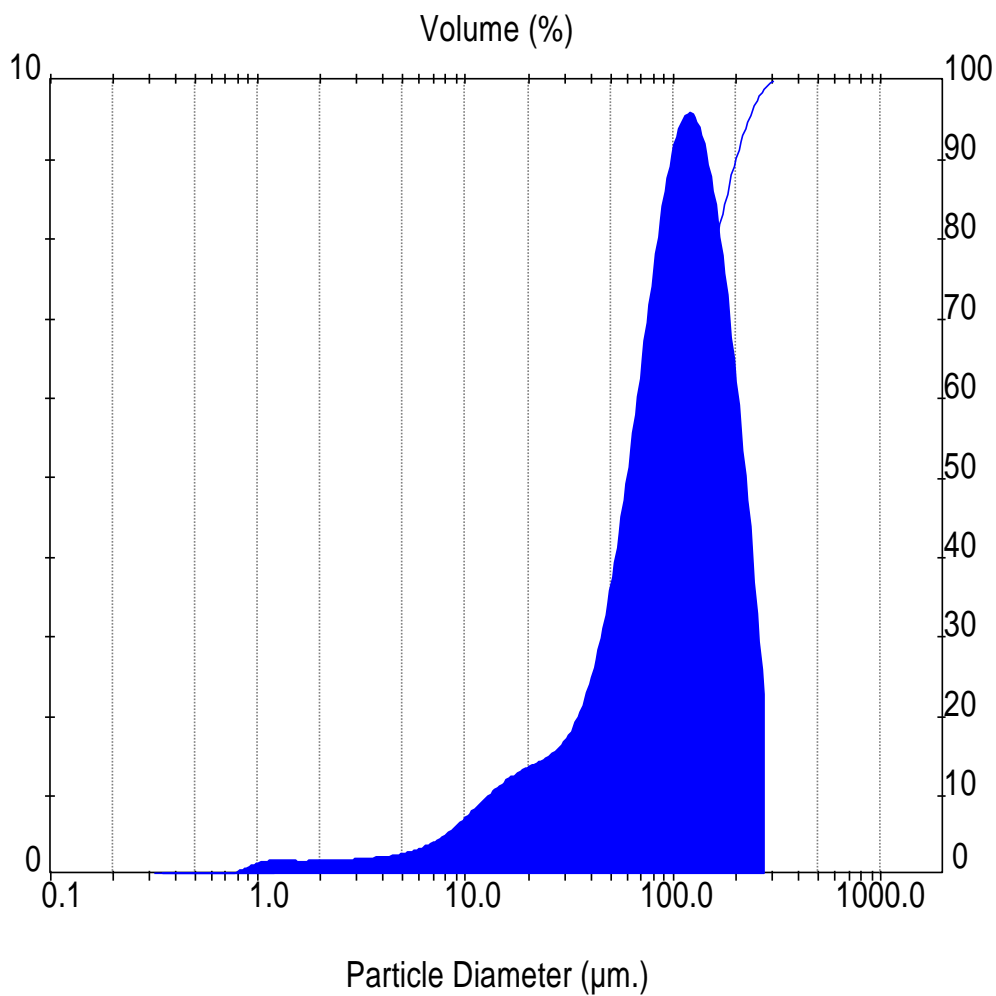
Τέφρα (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Απώλεια Πύρωσης	Υγρασία
ITM	49,54	19,25	8,44	11,82	2,27	3,91	0,53	1,81	2,10	0,10

Κοκκομετρική ανάλυση

Η κοκκομετρική κατανομή (Malvern, Mastersizer/E) δίδεται στον παρακάτω πίνακα και όπως συνάγεται το μέσο μέγεθος κόκκων για την ιπτάμενη τέφρα είναι 98,92 μm.

Πίνακας 7.2: Κοκκομετρική κατανομή Ι.Τ. Μεγαλόπολης.

Τέφρα	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Ειδική επιφάνεια κόκκων (m ² /g)
ITM	21,68	98,92	199,87	0,07



Διάγραμμα 7.1: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής Ι.Τ. Μεγαλόπολης.

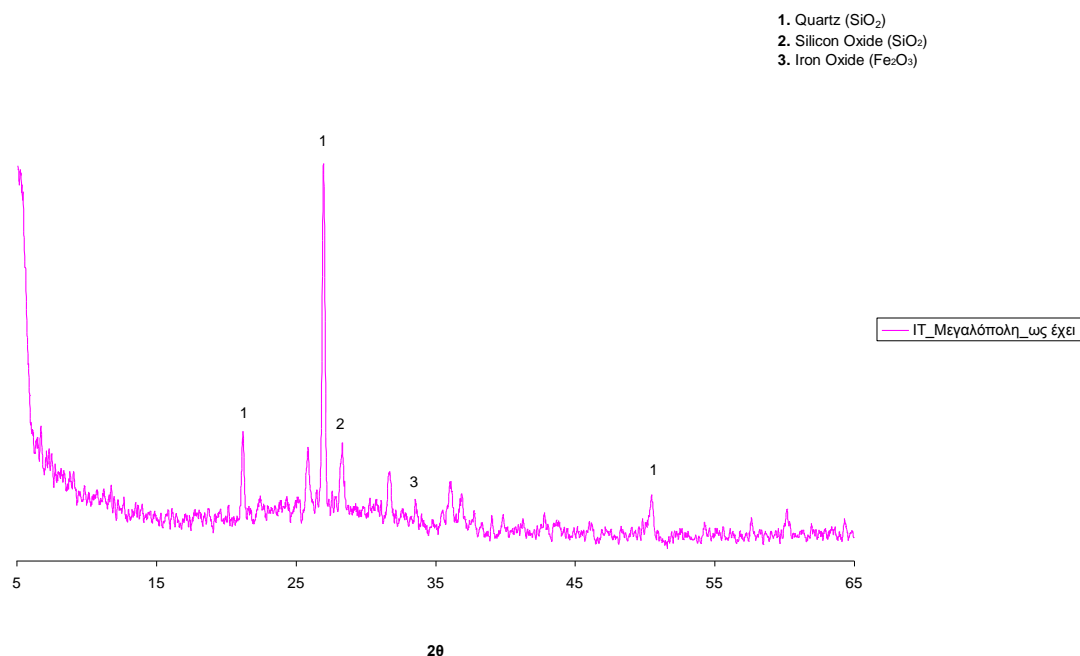
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.2 και το διάγραμμα 7.1, το 10% < 21,68, το 50% < 98,92 μm και το 90% < 199,87μm.

Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος της τέφρας μετρήθηκε με τη μέθοδο της ληκύθου. Για την Ι.Τ. Μεγαλόπολης μετρήθηκε 2,22 gr/ml.

Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης

Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των τεφρών έγινε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (Siemens D-5000).



Διάγραμμα 7.2: Κρυσταλλικές φάσεις Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (ITM).

Οι κυριότερες κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για το δείγμα είναι χαλαζίας (quartz, SiO₂) (1), διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (2), οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) (3).

7.1.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία

Μετρήθηκε το βάρος της Ι.Τ. Μεγαλόπολης, στην αρχική φάση του πειράματος και μετά από τη φάση της ξήρανσης, στο τέλος του πειράματος υδρόλυσης και καταβύθισης. Έπειτα μετρήθηκε το βάρος του υλικού του ξηραθέντος δείγματος Ι.Τ. Μεγαλόπολης μετά την έψηση του στους 300 °C και στους 700 °C. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στους πίνακες 7.3 και 7.4.

Πίνακας 7.3: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή μάζας (%)
ITMTi1	18,00	21,01	16,69
ITMαναφοράς	18,00	17,35	-3,64

Παρατηρείται ότι η αύξηση βάρους του παραγόμενου υλικού μετά την κατεργασία με με $TiCl_4$ ήταν 20,33%, περίπου της ίδιας τάξης με αυτή της I.T. Αγ. Δημητρίου (22,19%).

Πίνακας 7.4: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την έγνηση του δείγματος ITMTi1.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή μάζας (%)
ITMTi2	5,15	4,68	-9,03
ITMTi3	2,36	2,04	-13,53

Όπως και στην I.T. Αγ. Δημητρίου, παρατηρείται μία συνολική αύξηση βάρους στα τελικά δείγματα 7,66% που οφείλεται στην επικάλυψη του Ti στην επιφάνεια της τέφρας στους 300°C, ενώ παρουσιάζεται μία ακόμη απομείωση της τάξης του 4,5% στην υψηλότερη θερμοκρασία των 700°C, η οποία και αποδίδεται στην διάσπαση των ανθρακικών αλάτων που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία με το όξινο ανθρακικό αμμώνιο.

7.1.2 Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος της τέφρας με τη μέθοδο της ληκύθου και τα αποτελέσματα αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

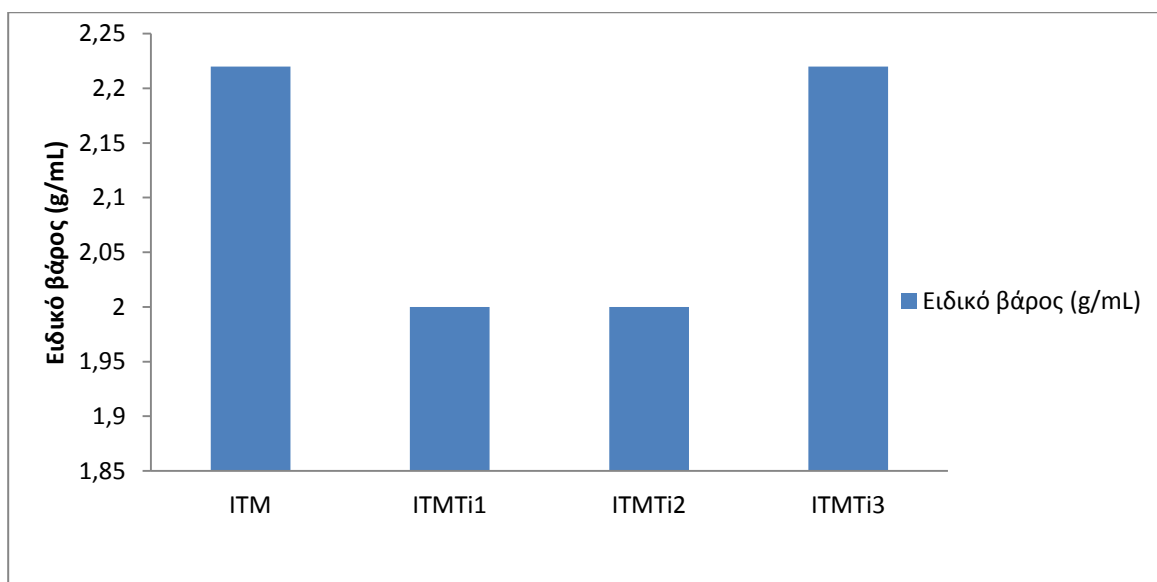
Πίνακας 7.5: Μετρήσεις ειδικού βάρους

Τέφρα	Ειδικό βάρος (gr/ml)
--------------	-----------------------------

ITM	2,22 2,40
ITMTi1	2,00 2,16
ITMTi2	2,00 2,16
ITMTi3	2,22 2,40

*Ο συντελεστής διόρθωσης των μετρήσεων ήταν 1,08.

Το ειδικό βάρος της τέφρας μειώθηκε μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ επομένως συμπεραίνεται η δημιουργία ενώσεων με χαμηλό ειδικό βάρος. Στους $700^\circ C$ όμως, σημειώνεται αύξηση, επομένως έχει αρχίσει η διάσπαση των προηγούμενων ενώσεων και η δημιουργία νέων (άλφα-αιματίτη, TiO_2), παρατηρήσεις οι οποίες επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα XRD.



Γράφημα 7.1: Ειδικό βάρος I.T. Μεγαλόπολης

7.1.3 Μετρήσεις pH

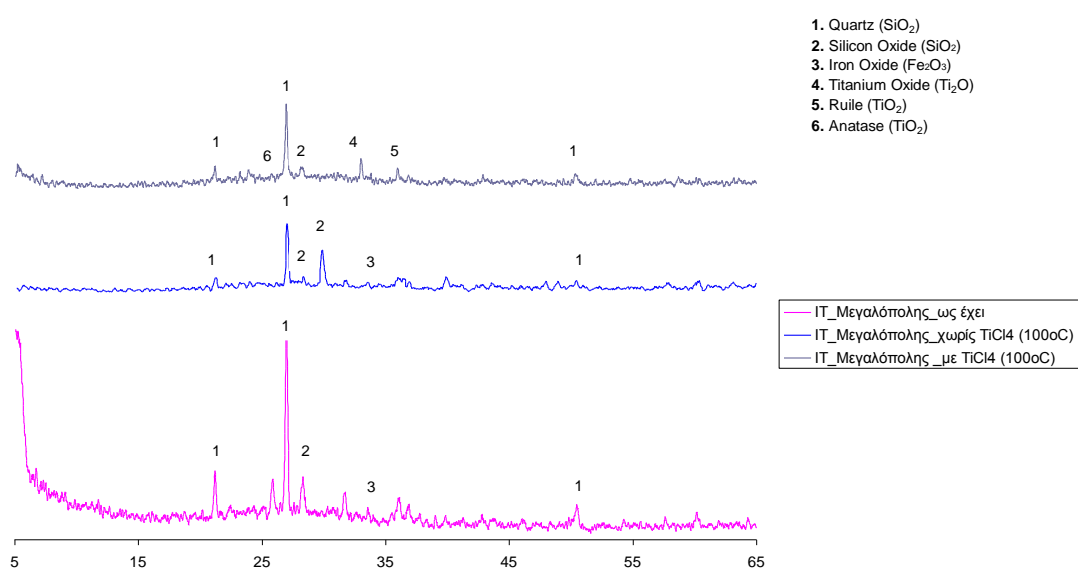
Το pH μετρήθηκε στην αρχή του πειράματος (μόνο διαλύματα HCl και $TiCl_4$), μετά την προσθήκη της τέφρας και μετά την εξουδετέρωση με το διάλυμα NH_4HCO_3 . Επίσης μετρήθηκε και το pH στο διάλυμα του τελικού προϊόντος μετά τη διήθηση του. Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 7.6.

Πίνακας 7.6: Μετρήσεις pH

Τέφρα	pH			
	Αρχικό	Μετά την προσθήκη τέφρας	Εξουδετέρωσης	Διηθήματος
ITMTi1	0,2	0,3	6,5	7,3

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές του pH από την εξουδετέρωση με το διάλυμα NH_4HCO_3 , ήταν μέσα στα επιθυμητά όρια.

7.1.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος ιπτάμενης τέφρας



20

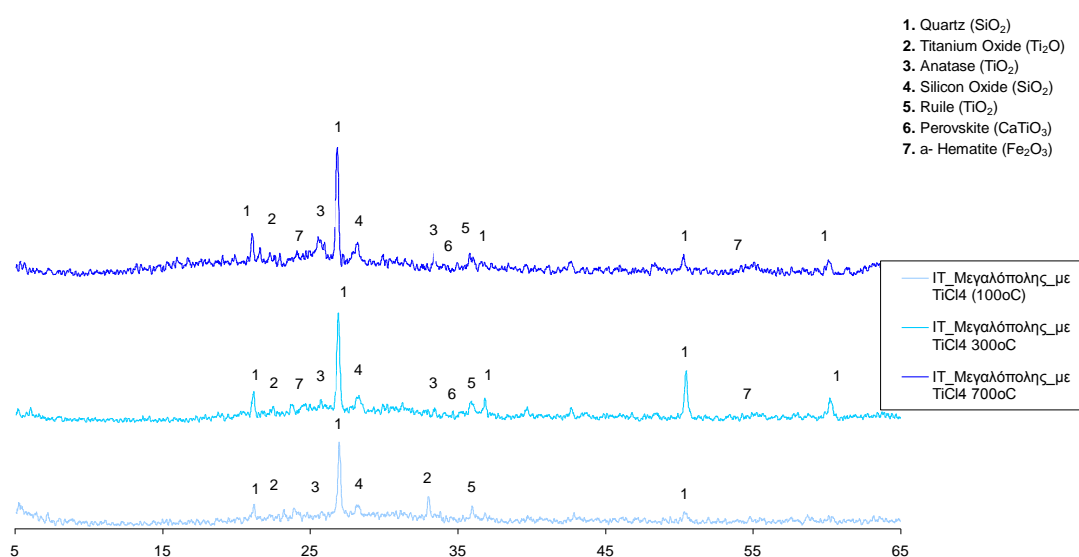
Διάγραμμα 7.3: Κρυσταλλικές ενώσεις ITM, ITΜαναφοράς και ITMTi1.

Πίνακας 7.7: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	SiO_2	Iron Oxide (Fe_2O_3)	Ti_2O	Ρουτίλιο	Ανατάσης
ITM	√	√	√			
ITΜαναφοράς	√	√	√			
ITMTi1	√	√		√	√	√

Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για τα δείγματα είναι χαλαζίας (quartz, SiO₂) (1), διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (2), οξείδιο του σιδήρου (Iron Oxide, Fe₂O₃) (3), διοξείδιο του τιτανίου (Ti₂O) (4), ρουτίλιο (rutile, TiO₂) (5).

Παρατηρείται ότι η χημική ένωση του οξειδίου του σιδήρου δεν εμφανίζεται στο δείγμα ITMTi1. Επίσης, το δείγμα αυτό περιέχει Ti κρυσταλλωμένο σε Ti₂O, ανατάση και ρουτίλιο. Τέλος, παρατηρείται ότι η κυρίαρχη κορυφή και στα τρία δείγματα είναι η κρυσταλλική ένωση του χαλαζία.



28

Διάγραμμα 7.4: Κρυσταλλικές φάσεις Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε όλες τις φάσεις της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 7.8: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

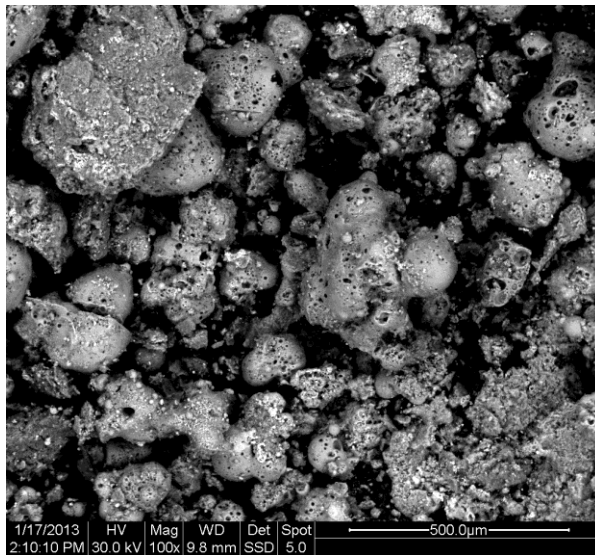
Τέφρα	Χαλαζίας	Ti ₂ O	Ανατάσης	SiO ₂	Ρουτίλιο	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)	A- αιματίτης (Fe ₂ O ₃)
ITMTi1	√	√	√	√	√		
ITMTi2	√	√	√	√	√	√	√
ITMTi3	√	√	√	√	√	√	√

Και στα τρία δείγματα η κυρίαρχη κορυφή είναι της κρυσταλλικής ένωσης του χαλαζία. Επιπλέον, και τα τρία περιέχουν Ti κρυσταλλωμένο στη μορφή του Ti₂O, του ανατάση και του ρουτιλίου, ενώ στους 300 °C και στους 700 °C εμφανίζεται και η ένωση του

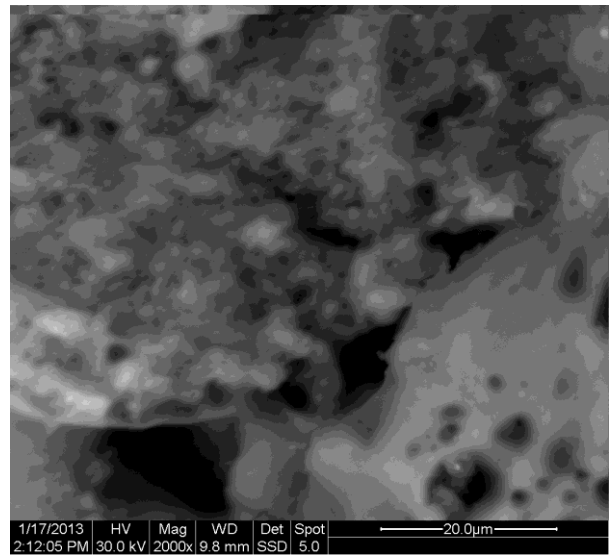
περοβσκήτη και του άλφα-αιματίτη. Τέλος, παρατηρείται ότι στους 700 °C μειώνεται κατά πολύ η μια κορυφή του Si, το οποίο πιθανόν να έχει αντιδράσει προς άμορφες φάσεις.

7.1.5 Πειραματικά δεδομένα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

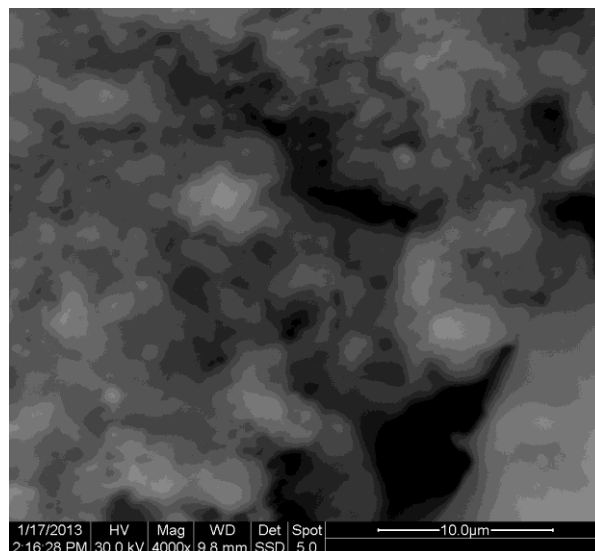
Η μελέτη της μικροδομής των υλικών έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (JEOL, JSM 6300).



(α)



(β)

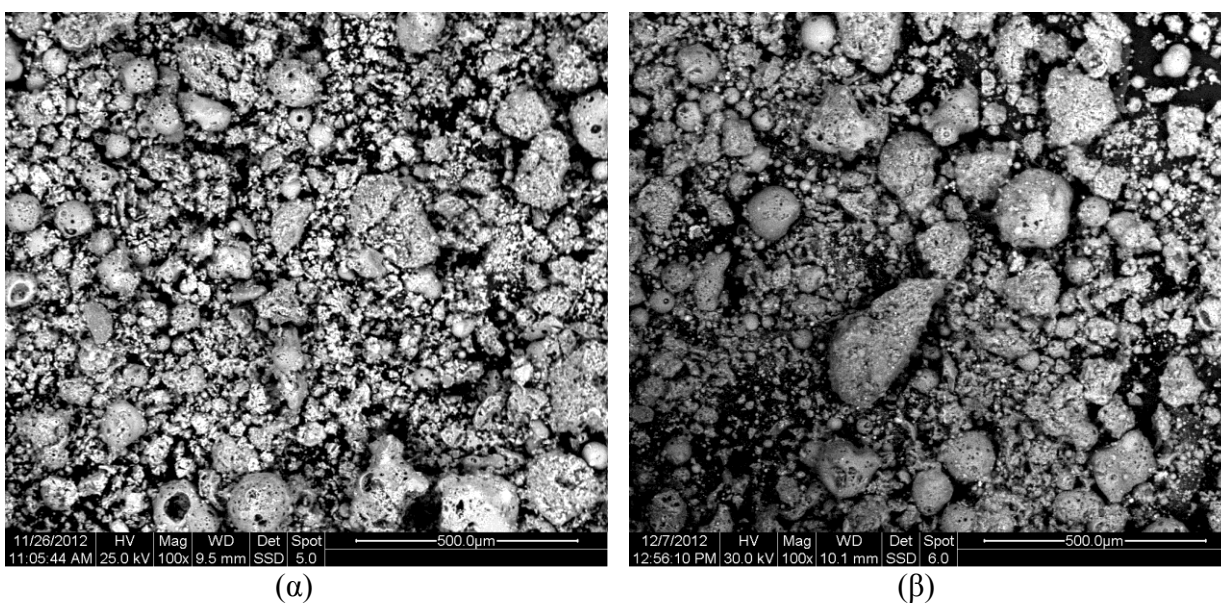


(γ)

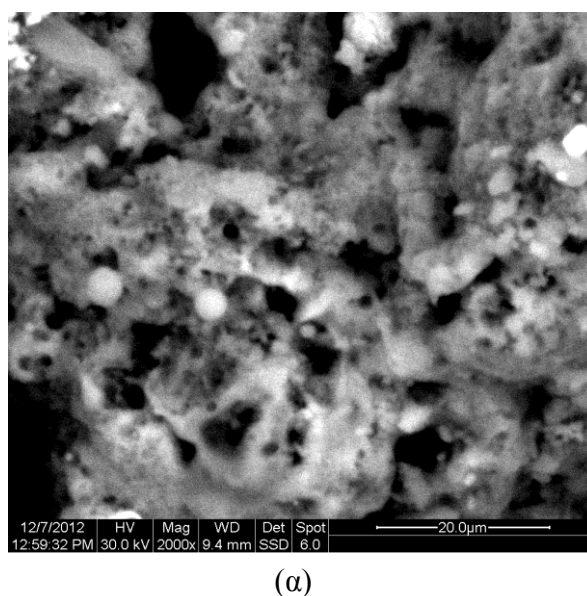
Εικόνα 7.1: Μικροδομή δείγματος ITM (α): Μεγέθυνση x 100, (β): Μεγέθυνση x 2000, (γ): Μεγέθυνση x 4000.

Παρατηρώντας την εικόνα SEM ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα παρουσιάζει έντονο ανάγλυφο καθώς και σφαιρικά και οβάλ σωματίδια. Επίσης παρατηρούνται και συσσωματώματα κόκκων.

Παρατηρώντας την εικόνα SEM σε μεγέθυνση x2000, διακρίνεται στο δείγμα μια τραχειά και μια πιο λεία επιφάνεια, ενώ στη μεγέθυνση x4000 διακρίνονται ακανόνιστου σχήματος μάζες. Από τις δύο αυτές εικόνες φαίνεται το μικρό πορώδες του δείγματος.



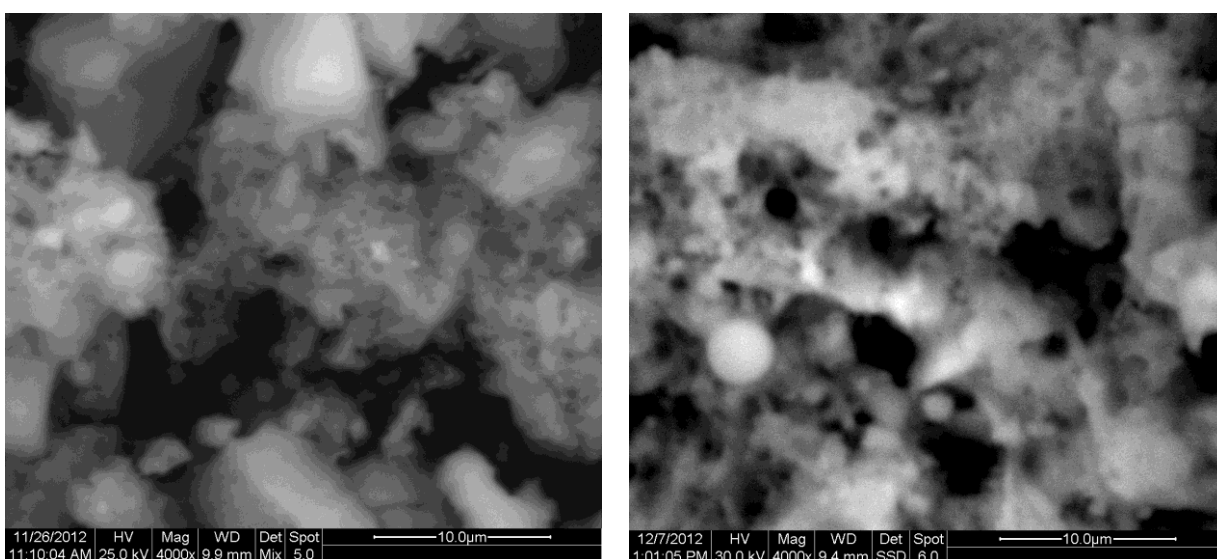
Εικόνα 7.2: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): ITMTi1, (β): ITΜαναφοράς.



Εικόνα 7.3: Μικροδομή ITΜαναφοράς, Μεγέθυνση x 2000.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM ITM, ITMTi1 και ITΜαναφοράς, σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα ITMTi1 παρουσιάζει την πιο ομοιογενή δομή. Επίσης, σε όλα τα δείγματα, (ιδιαίτερα σε αυτό της ITM), παρατηρούνται συσσωματώματα κόκκων.

Στις εικόνες SEM σε μεγέθυνση x2000, διακρίνονται στο δείγμα ITΜαναφοράς ακανόνιστου σχήματος μάζες και κενόσφαιρες. Επιπλέον, το δείγμα αυτό εμφανίζει μεγαλύτερο πορώδες σε σχέση με το δείγμα ITM.

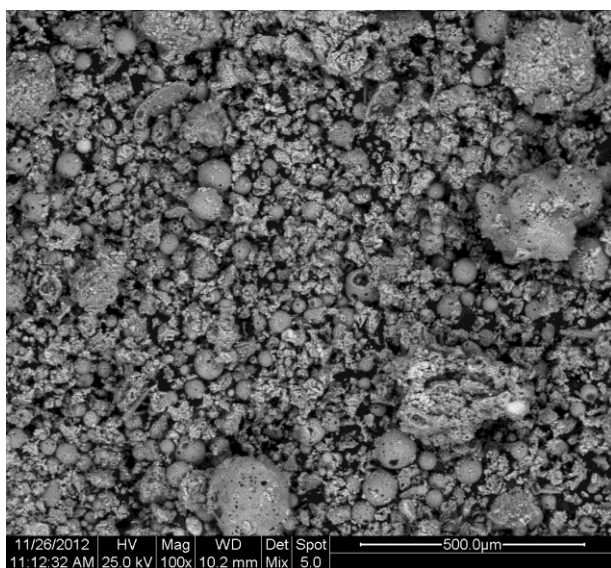


(α)

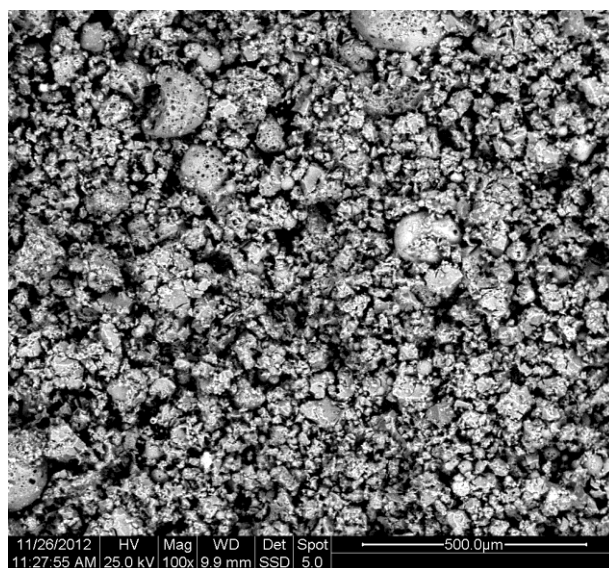
(β)

Εικόνα 7.4: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 4000 (α): ITMTi1, (β): ITΜαναφοράς.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ITM, ITMTi1 και ITΜαναφοράς σε μεγέθυνση x4000, διακρίνεται ότι το δείγμα ITΜαναφοράς παρουσιάζει το μεγαλύτερο πορώδες. Επιπλέον, στο δείγμα αυτό διακρίνονται κενόσφαιρες και ακανόνιστης μορφής μάζες. Στο δείγμα ITMTi1 παρατηρείται ακανόνιστης μορφής υλικό να έχει επικαθίσει σε κάποια σωματίδια.

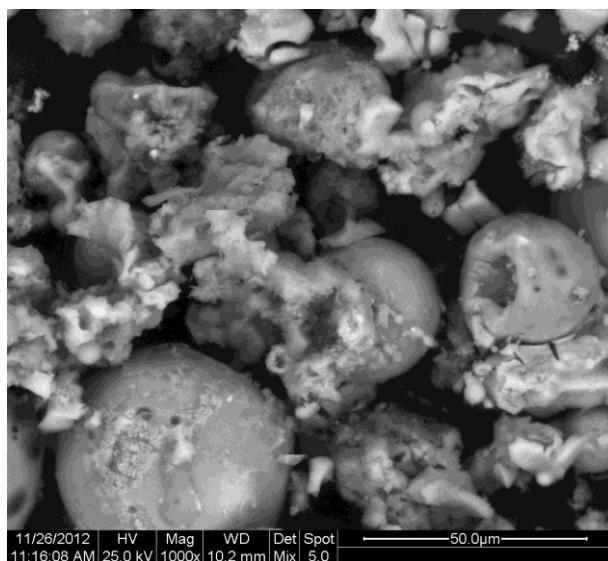


(α)

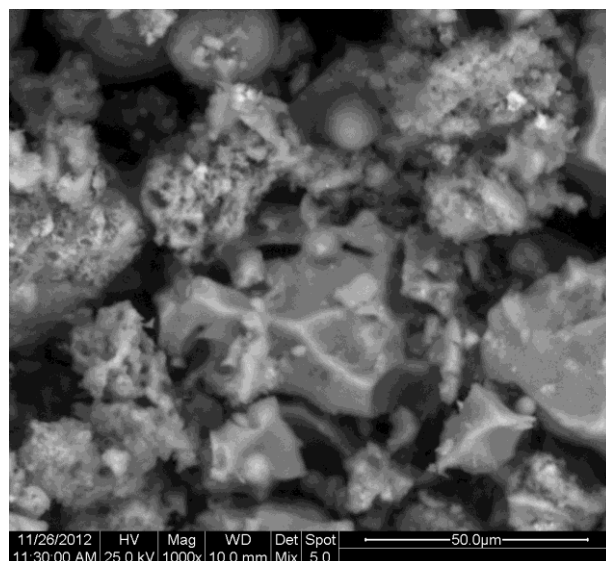


(β)

Εικόνα 7.5: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 100 (α): ITMTi2, (β): ITMTi3.



(α)



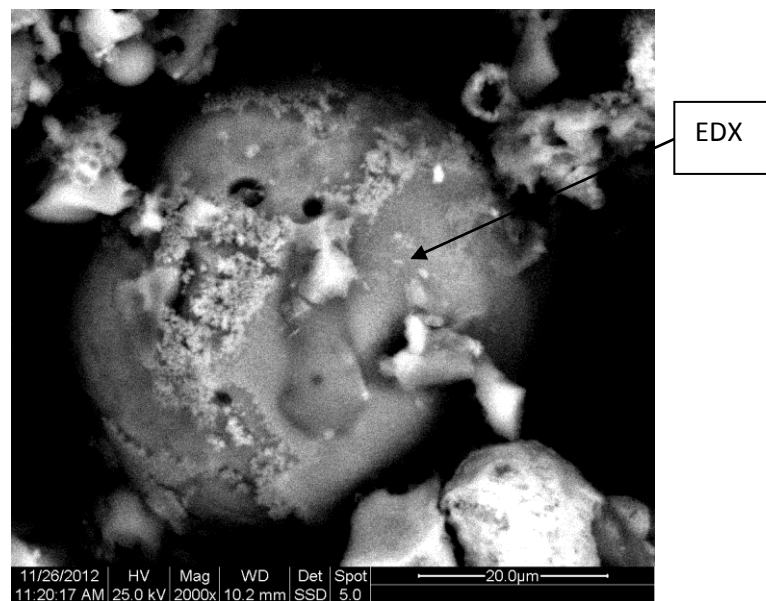
(β)

Εικόνες 7.6: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 1000 (α): ITMTi2, (β): ITMTi3.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM ITMTi1, ITMTi2 και ITMTi3 σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν αρκετά ομοιογενή δομή. Επιπλέον, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης τόσο φαίνεται να μικραίνει και το μέγεθος των

σωματιδίων. Και στα τρία δείγματα παρατηρούνται κενόσφαιρες, ενώ στα δείγματα που έχουν υποστεί έψηση είναι εμφανής η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης με την παρουσία “λαιμών”.

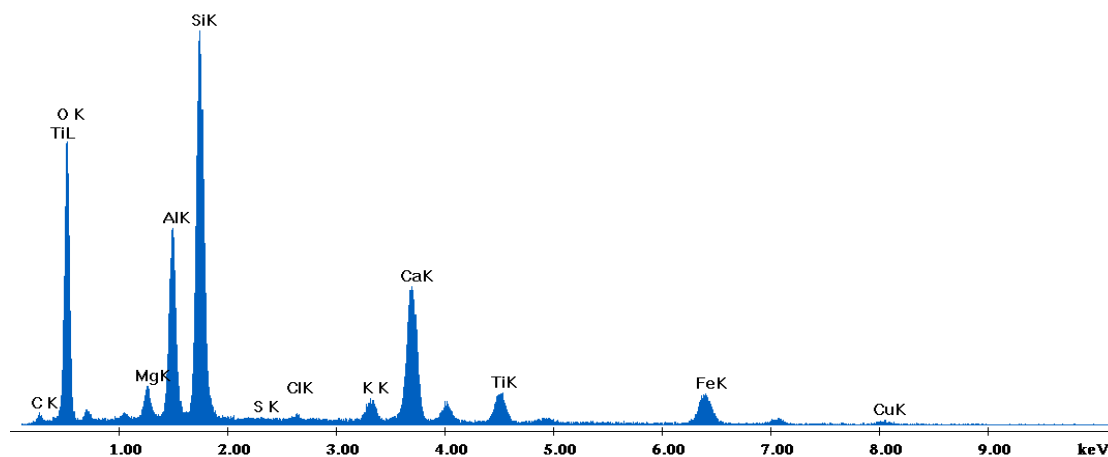
Στις εικόνες των δειγμάτων με έψηση με μεγέθυνση x1000, διακρίνονται κενόσφαιρες και στα δύο δείγματα, με εντονότερη την παρουσία τους στο δείγμα ITMTi2. Επιπλέον, και στα δύο δείγματα παρατηρείται ακανόνιστου σχήματος υλικό να έχει επικαθίσει στα σωματίδια των δειγμάτων.



(α)

Εικόνα 7.7: (α): Μικροδομή δείγματος ITMTi2, Μεγέθυνση x 2000

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



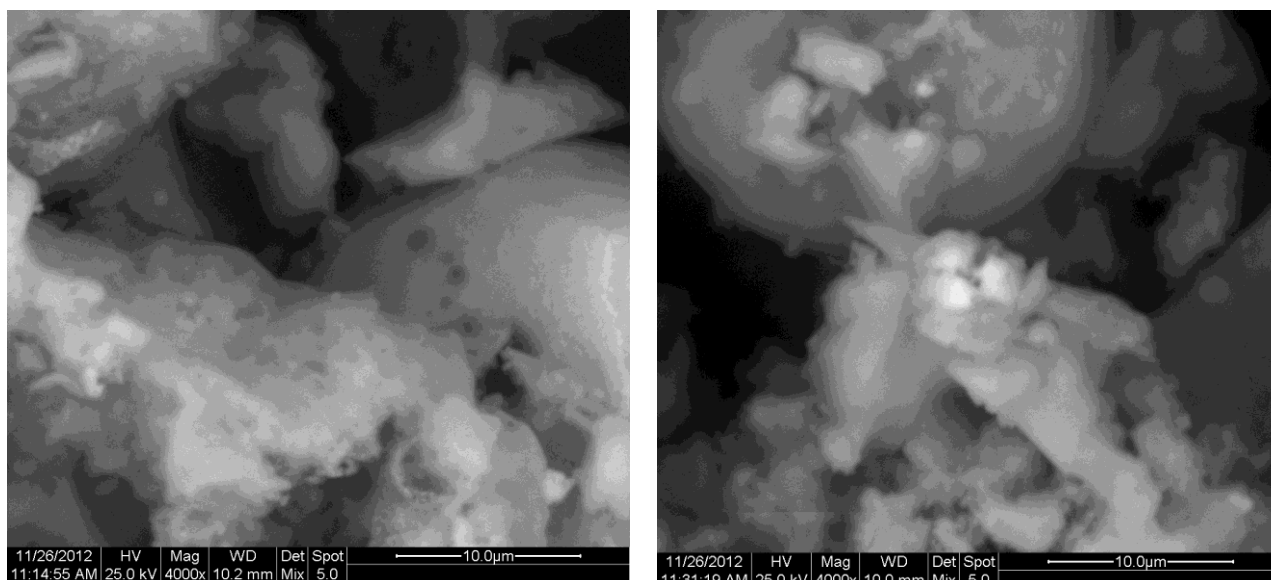
Γράφημα 7.2: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ITMTi2.

Πίνακας 7.9: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος ITMTi2.

Στοιχεία	EDX
C	3,33
O	48,46
Mg	1,97
Al	8,76
Si	19,90
S	0,10
Cl	0,27
K	1,18
Ca	8,59
Ti	2,49
Fe	4,23
Cu	0,72

Παρατηρώντας την εικόνα SEM του δείγματος ITMTi2 σε μεγέθυνση x2000 διακρίνεται μια κενόσφαιρα η οποία έχει αντιδράσει επιφανειακά και έχουν δημιουργηθεί νέες φάσεις. Στο δείγμα αυτό πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 7.9. Το σημείο του δείγματος αποτελείται κυρίως από Si,

Al, Ca, Fe, C και Ti. Παρατηρείται ότι το σημείο αυτό ανήκει σε μια κενόσφαιρα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti (2,49%), που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την κενόσφαιρα είτε ότι απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν.



(α)

(β)

Εικόνα 7.8: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 4000 (α): ITMTi2, (β): ITMTi3.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM ITMTi1, ITMTi2 και ITMTi3 σε μεγέθυνση x4000 διακρίνεται ότι το δείγμα ITMTi2 έχει το μικρότερο πορώδες. Επίσης, στο δείγμα αυτό παρατηρούνται υαλώδεις φάσεις. Στο δείγμα ITMTi3 παρατηρείται μια κενόσφαιρα η οποία να έχει αντιδράσει επιφανειακά και διάφορες κρυσταλλικές φάσεις.

7.1.6 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TG)

Από το διάγραμμα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (Παράρτημα), παρατηρείται ότι έως στους 100 °C, απομακρύνεται η υγρασία από το δείγμα. Στους 350 °C υπάρχει μια μικρή μείωση του βάρους, που οφείλεται στη μετατροπή του υδροξυλίου του τιτανίου σε οξειδίο του τιτανίου, αλλά και στη διάσπαση της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Περίπου στους 540 °C ξεκινάει η καύση του άνθρακα, ενώ στους 700 °C, παρατηρείται η μεγαλύτερη μεταβολή βάρους, η οποία οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών αλάτων.

7.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Υγρής τέφρας

Χημική ανάλυση

Δείγματα υγρής τέφρας που προέρχονται από τον Θερμοηλεκτρικό Σταθμό Παραγωγής της Δ.Ε.Η. της περιοχής της Μεγαλόπολης αναλύθηκαν χημικά με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, PERKIN ELMER 3300). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 7.10:

Πίνακας 7.10: Χημική σύσταση (%) υγρής τέφρας:

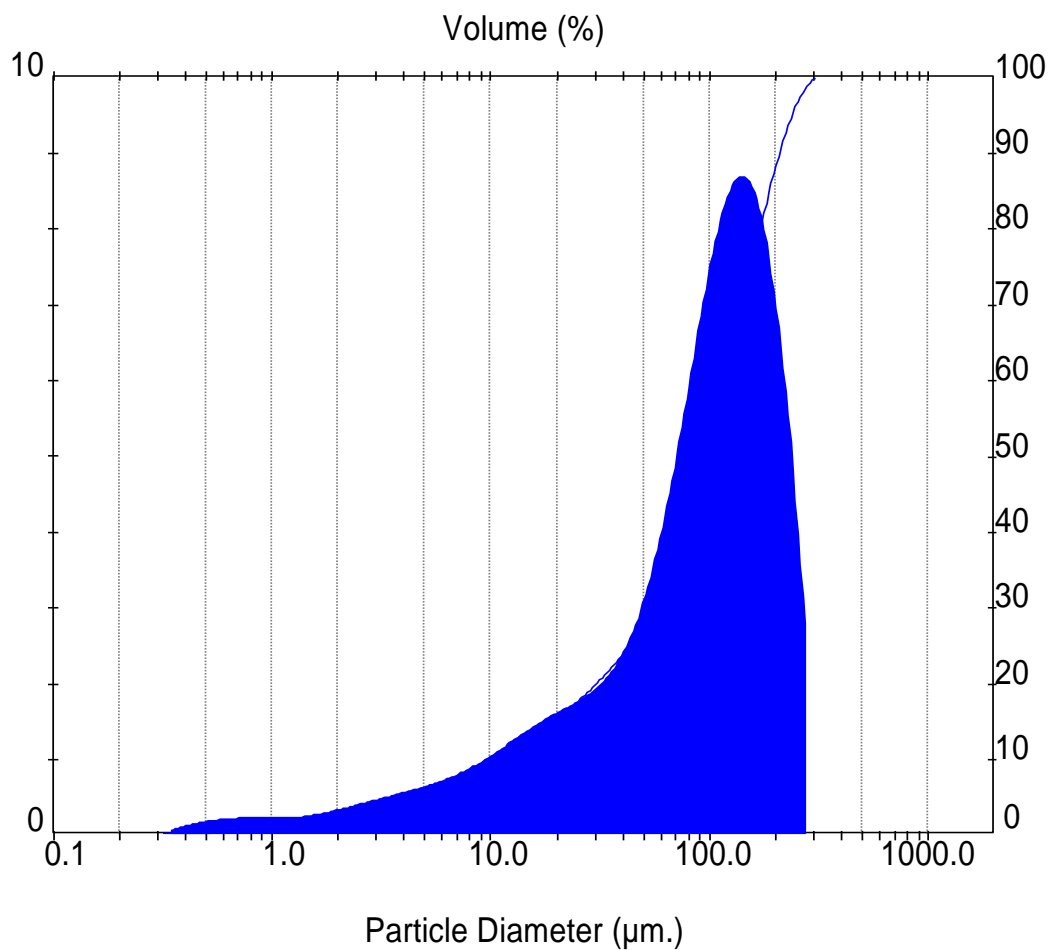
Τέφρα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Απώλεια Πύρωσης	Υγρασία
ΥΤΜ	50,23	14,40	7,35	7,90	2,30	1,89	0,45	1,98	5,78	12,97

Κοκκομετρική ανάλυση

Στον πίνακα 7.11 δίδεται η κοκκομετρική κατανομή της υγρής τέφρας (Malvern, Mastersizer/E), της οποίας το μέσο μέγεθος κόκκων είναι 97,92 μm.

Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα κοκκομετρίας Malvern

Τέφρα	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Ειδική επιφάνεια κόκκων (m ² /g)
ΥΤΜ	11,21	97,92	208,14	0,14



Διάγραμμα 7.5: Διάγραμμα κοκομετρικής κατανομής υγρής τέφρας Μεγαλόπολης.

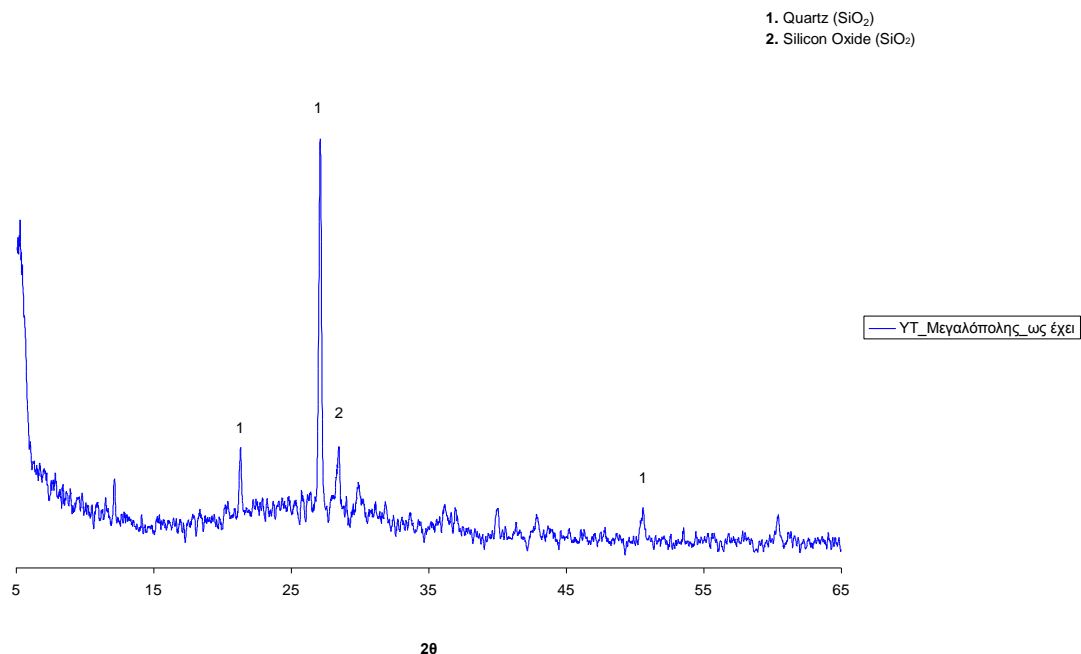
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.11 και το διάγραμμα 7.5, το 10% < 11,21 μm , το 50% < 97,92 μm και το 90% < 208,14 μm .

Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος της Υ.Τ. Μεγαλόπολης μετρήθηκε 1,43 g/mL με τη μέθοδο της ληκύθου.

Ανάλυση XRD

Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών ενώσεων έγινε με περίθλαση Ακτίνων Χ (Siemens D-5000).



Διάγραμμα 7.6: Διάγραμμα XRD Υγρής τέφρας Μεγαλόπολης.

Οι κυριότερες ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για το δείγμα είναι: χαλαζίας (quartz, SiO₂) (1) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (2).

7.2.1 Μεταβολή βάρους κατά την πειραματική διαδικασία

Μετρήθηκε το βάρος της Υ.Τ. Μεγαλόπολης, πριν και μετά την ξήρανση της στους 100°C για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 7.12.

Πίνακας 7.12: Μετρήσεις βάρους υγρής τέφρας, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

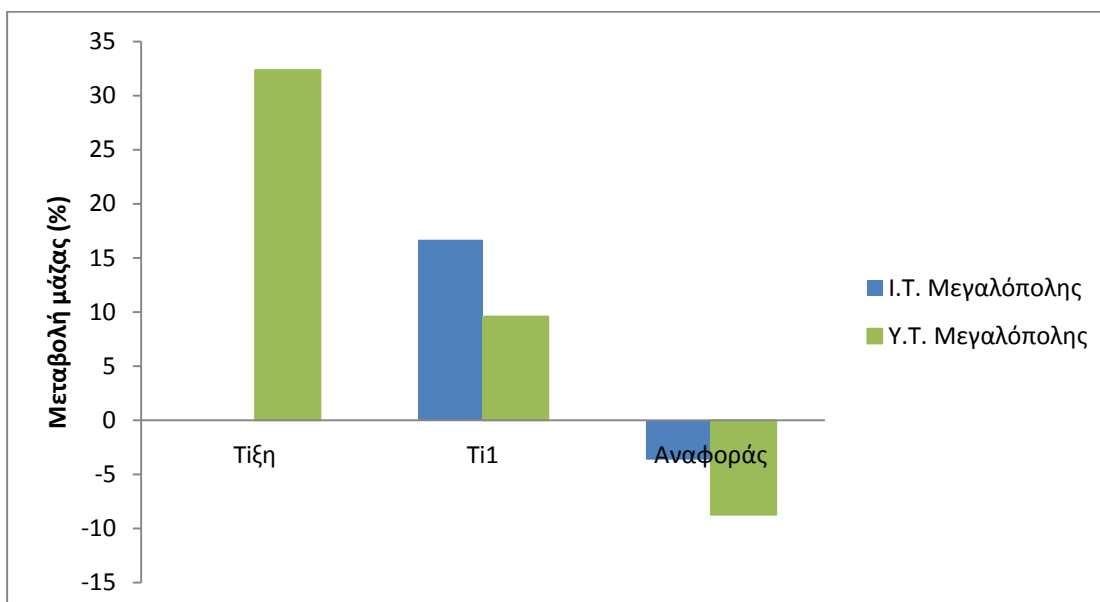
Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα 100°C (g)	Μεταβολή μάζας (%)
ΥΤΜ	24,88	21,53	-13,47

Μετρήθηκε επίσης το βάρος της YTM και της YTMΤιξη, στην αρχική φάση του πειράματος και μετά από τη φάση της ξήρανσης, στο τέλος του πειράματος. Επιπλέον, μετρήθηκε το βάρος του υλικού του δείγματος YTMΤι1 πριν και μετά την έψηση του στους 300 °C και στους 700 °C. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στους πίνακες 7.13 και 7.14.

Πίνακας 7.13: Μετρήσεις βάρους υλικού πριν και μετά την πειραματική διαδικασία.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή μάζας (%)
YTMΤι1	18,00	19,73	9,59
YTMαναφοράς	18,01	16,43	-8,73
YTMΤιξη	18,00	23,83	32,36

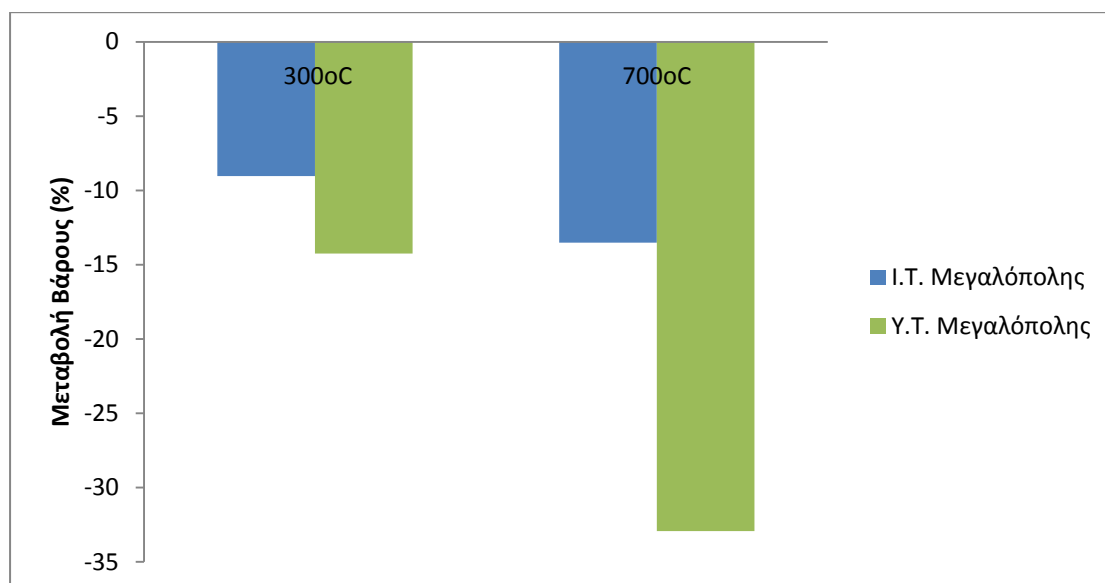
Παρατηρείται ότι στην περίπτωση που η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε χωρίς τη προσθήκη διαλύματος $TiCl_4$, η μείωση μάζας έφτασε το 8,7%. Το ποσοστό αυτό οφείλεται στην απώλεια της αρχικής υγρασίας και στην απουσία του Ti. Αντιθέτως, στην περίπτωση της κατεργασίας με $TiCl_4$, έχουμε μία αύξηση βάρους του παραγόμενου υλικού 18,32%. Επομένως, επιβεβαιώνεται πάλι η επικάθιση του TiO_2 , που κυμαίνεται περίπου στα ίδια ποσοστά με της I.T. (20,33%).



Γράφημα 7.3: Μεταβολή μάζας (%) των I.T. και Y.T. Μεγαλόπολης μετά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 7.14: Μεταβολές βάρους υλικού πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος YTMTi1.

Τέφρα	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μεταβολή Βάρους (%)
YTMTi2	3,11	2,67	-14,26
YTMTi3	3,02	2,03	-32,92



Γράφημα 7.4: Μεταβολή βάρους I.T. και Y.T. Μεγαλόπολης μετά την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος YTMTi1 στους 300°C και 700°C.

Η διαφορά βάρους μεταξύ των 300°C και 700°C είναι αρκετά μεγάλη (~19%) και πιθανόν οφείλεται στην απομάκρυνση H₂O και διάσπαση CO₃ σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C.

7.2.2 Ειδικό βάρος

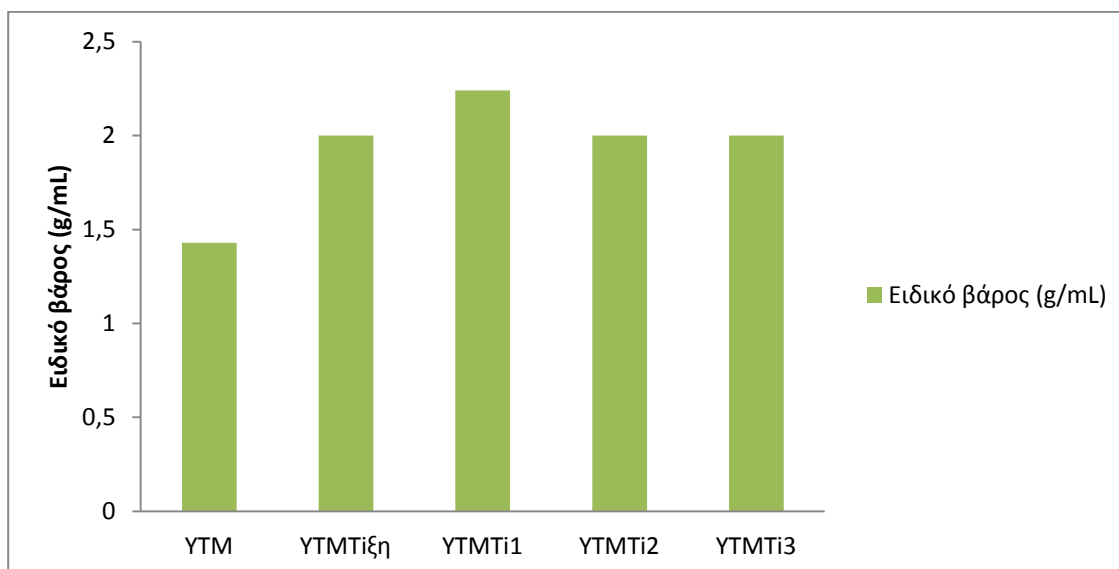
Το ειδικό βάρος της Υγρής τέφρας Μεγαλόπολης μετρήθηκε με τη μέθοδο της ληκύθου. Τα αποτελέσματα δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.15: Μετρήσεις ειδικού βάρους

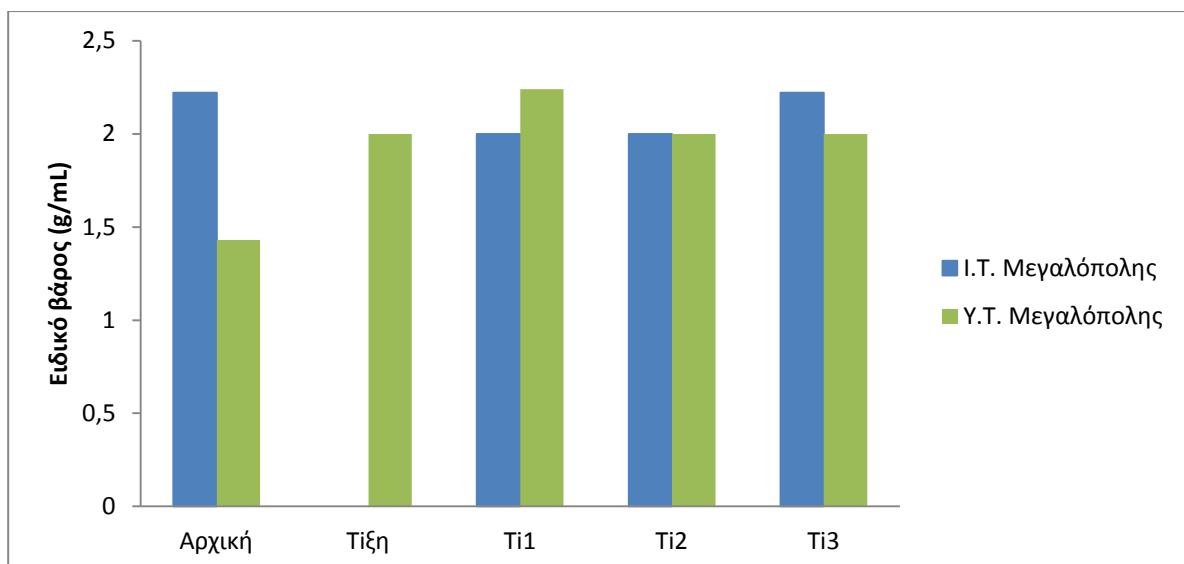
Τέφρα	Ειδικό βάρος (g/mL)
ΥΤΜ	1,43 1,72
ΥΤΜΤιξη	2,00 2,40
ΥΤΜΤι1	2,24 2,69
ΥΤΜΤι2	2,00 2,40
ΥΤΜΤι3	2,00 2,40

*Ο συντελεστής διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν 1,18.

Παρατηρείται ότι μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ το ειδικό βάρος της τέφρας αυξήθηκε, ιδιαίτερα μετά την ξήρανση του. Αντιθέτως, μετά την έψηση του υλικού στους $300^\circ C$ και στους $700^\circ C$, μειώνεται, πιθανόν λόγω δημιουργίας ενώσεων με χαμηλό ειδικό βάρος.



Γράφημα 7.5: Ειδικό βάρος Υ.Τ. Μεγαλόπολης κατά την πειραματική διαδικασία.



Γράφημα 7.6: Ειδικό βάρος Ι.Τ. και Υ.Τ. Μεγαλ. κατά την πειραματική διαδικασία.

7.2.3 Μετρήσεις pH

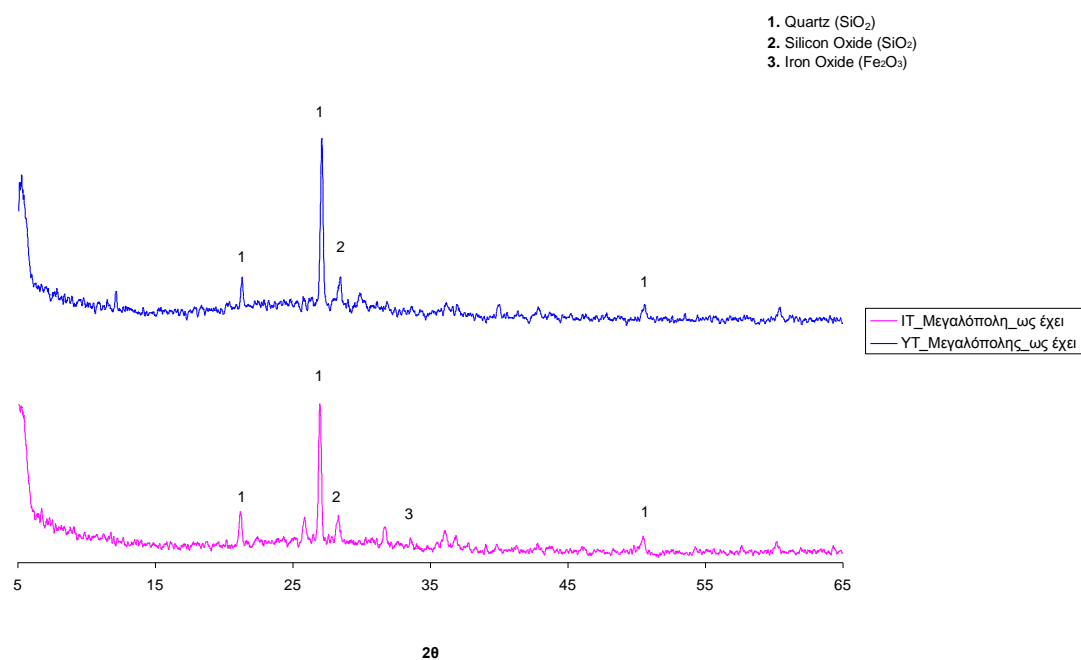
Το pH μετρήθηκε όπως και στην Ι.Τ. καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων (δηλ. στην αρχή του πειράματος στο δείγμα αναφοράς, καθώς και στο δείγμα μετά την κατεργασία με $TiCl_4$). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 7.16.

Πίνακας 7.16: Μετρήσεις pH

Τέφρα	pH			
	Αρχικό	Μετά την προσθήκη τέφρας	Εξουδετέρωσης	Διηθήματος
ΥΤΜαναφοράς	0,0	0,4	7,5	7,8
ΥΤΜΤίξη	0,0	0,4	5,5	6,1

Παρατηρείται ότι το δείγμα που δεν έχει υποστεί κατεργασία με όξινο διάλυμα $TiCl_4$, παρουσιάζει, όπως αναμενόταν, υψηλότερο pH εξουδετέρωσης. Αντιθέτως, το δείγμα ΥΤΜΤίξη παρουσιάζει το χαμηλότερο pH εξουδετέρωσης απ'όλα τα δείγματα Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης.

7.2.4 Αποτελέσματα XRD δείγματος υγρής τέφρας



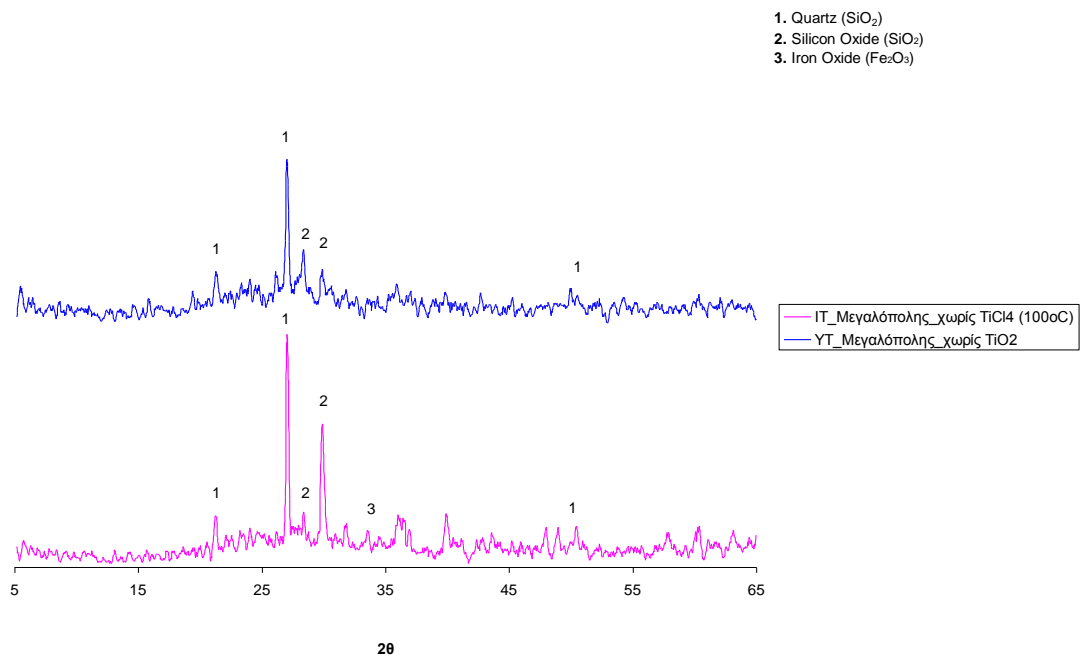
Διάγραμμα 7.7: Διαγράμματα XRD Ιπτάμενης τέφρας και Υγρής τέφρας Μεγαλόπολης.

Πίνακας 7.17: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	SiO ₂	Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)
ITM	√	√	√
YTM	√	√	

Στο παραπάνω διάγραμμα και πίνακα, παρουσιάζονται τα δείγματα των ITM και YTM. Οι κύριες κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν για τα δείγματα είναι χαλαζίας (quartz, SiO₂) (1), διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (2), οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) (3).

Παρατηρείται ότι κυρίαρχη κορυφή και στα δύο δείγματα είναι ο χαλαζίας, ενώ στο δείγμα της YTM απουσιάζει η ένωση του οξειδίου του σιδήρου.

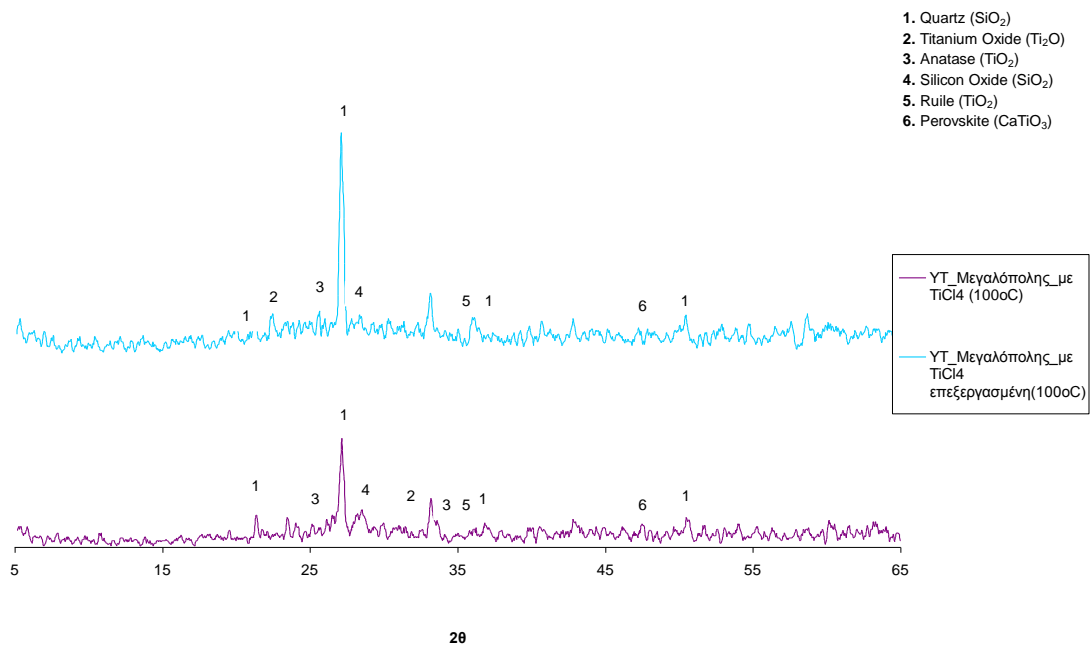


Διάγραμμα 7.8: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ΙΤΜαναφοράς και ΥΤΜαναφοράς.

Πίνακας 7.18: Χημικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	SiO ₂	Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)
ΙΤΜαναφοράς	√	√	√
ΥΤΜαναφοράς	√	√	

Η επίδραση του όξινου διαλύματος HCl καθώς και αυτό της εξουδετέρωσης (NH₄HCO₃), δεν δείχνει να δρά διαφορετικά στην Ι.Τ. και στην Υ.Τ. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται είναι ότι στο δείγμα ΥΤΜαναφοράς απουσιάζει η ένωση του οξειδίου του σιδήρου (η οποία όμως απουσίαζε και από την πρώτη ύλη). Κυρίαρχη κορυφή και στα δύο δείγματα είναι αυτή του χαλαζία.



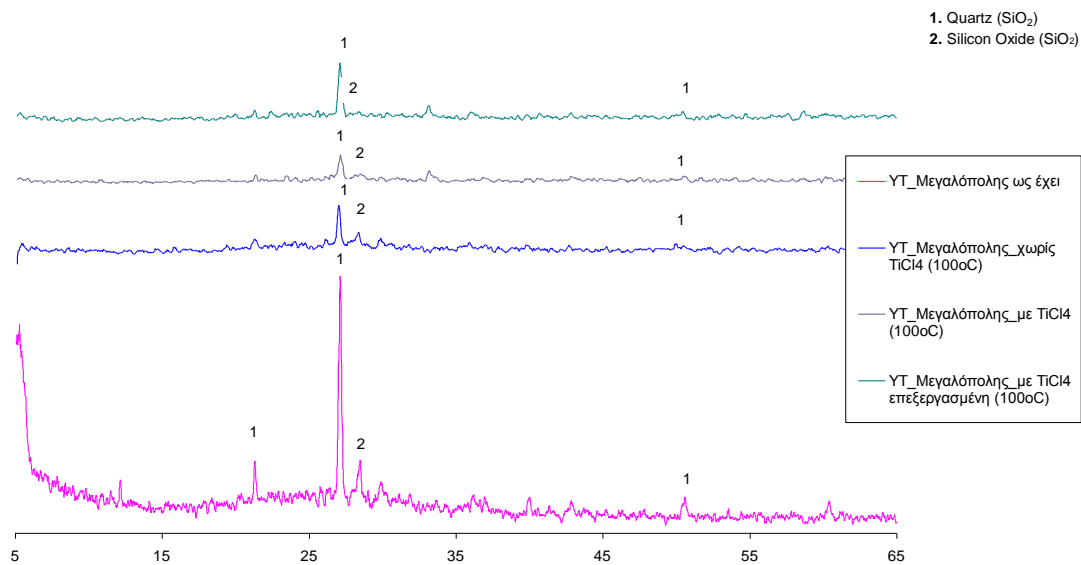
Διάγραμμα 7.9: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων YTM-Ti1 και YTM-Tiξ.

Πίνακας 7.19: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	Ti ₂ O	Ανατάσης	SiO ₂	Ρουτίλιο	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)
YTM-Ti1	√	√	√	√	√	√
YTM-Tiξ	√	√	√	√	√	√

Παρατηρείται ότι η κυρίαρχη κορυφή και στα δύο δείγματα είναι ο χαλαζίας, έχοντας εντονότερη την παρουσία του στο δείγμα YTM-Tiξ. Επιπλέον, και τα δύο δείγματα περιέχουν Ti κρυσταλλωμένο στις ακόλουθες μορφές: Ti₂O, ανατάσης, ρουτίλιο και περοβσκίτης.

Στο παρακάτω διάγραμμα και πίνακα γίνεται σύγκριση των τεφρών YTM-Tiξ με την YTM στα διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της υγρασίας της υγρής τέφρας.



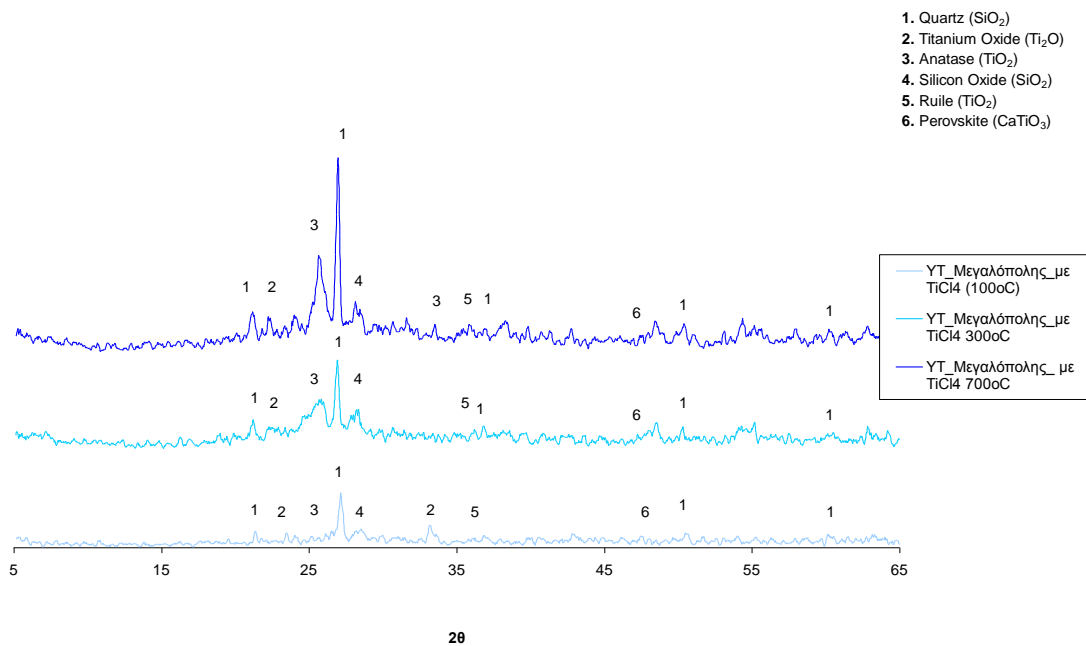
20

Διάγραμμα 7.10: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων YTM, YTMαναφοράς, YTMΤi1 και YTMΤiξη.

Πίνακας 7.20: Κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ανάλυση XRD.

Τέφρα	Χαλαζίας	Ti ₂ O	Ανατάσης	SiO ₂	Ρουτίλιο	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)
YTM	√			√		
YTMαναφοράς	√			√		
YTMΤi1	√	√	√	√	√	√
YTMΤiξη	√	√	√	√	√	√

Παρατηρείται ότι τα δείγματα μετά την κατεργασία με TiCl₄, περιέχουν Ti κρυσταλλωμένο σε Ti₂O, ανατάση, ρουτίλιο και περοβσκίτη. Όπως διαπιστώνεται, το μεγάλο ποσοστό υγρασίας δε φαίνεται να επηρεάζει το σχηματισμό κρυσταλλικών ενώσεων, αντιθέτως δημιουργούνται και οι επιθυμητές όπως ανατάσης και ρουτίλιο. Τέλος, κυρίαρχη κορυφή σε όλα τα δείγματα είναι ο χαλαζίας.



Διάγραμμα 7.11: Διαγράμματα XRD δειγμάτων μετά την πυροσυσσωμάτωση.

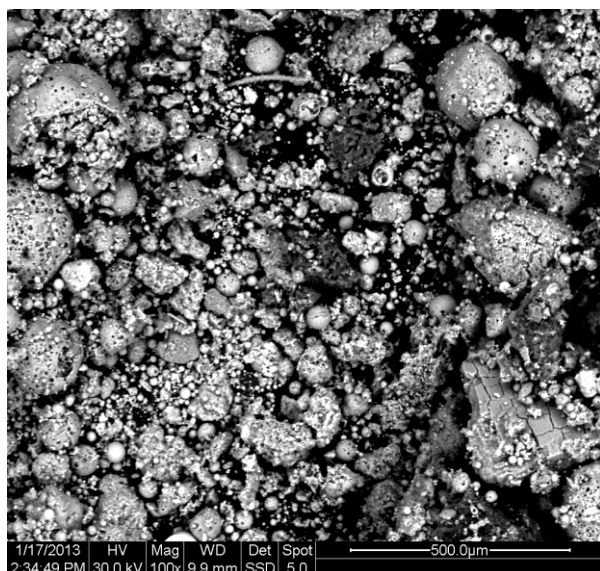
Πίνακας 7.21: Κρυσταλλικές ενώσεις πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων.

Τέφρα	Χαλαζίας	Ti ₂ O	Ανατάσης	Si ₂ O ₂	Ρουτίλιο	Περοβσκίτης (CaTiO ₃)
YTMTi1	√	√	√	√	√	√
YTMTi2	√	√	√	√	√	√
YTMTi3	√	√	√	√	√	√

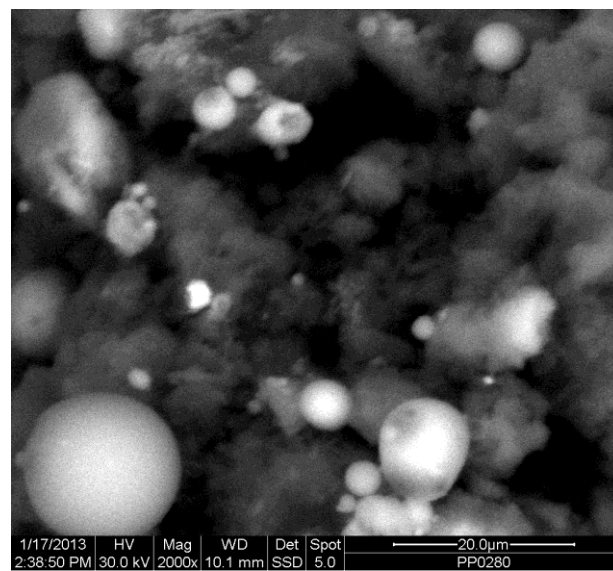
Παρατηρείται ότι κατά την πυροσυσσωμάτωση το άμορφο Ti(OH)₄ μετατρέπεται σε κρυσταλλικές ενώσεις του Ti, όπως Ti₂O, ανατάσης, ρουτίλιο και περοβσκίτης. Επίσης, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης, γίνονται όλο και πιο έντονες οι κορυφές του χαλαζία και του ανατάση. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα YTMTi3 παρουσιάζει την εντονότερη κορυφή ανατάση σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα Αγ. Δημητρίου και Μεγαλόπολης.

7.2.5 Πειραματικά δεδομένα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

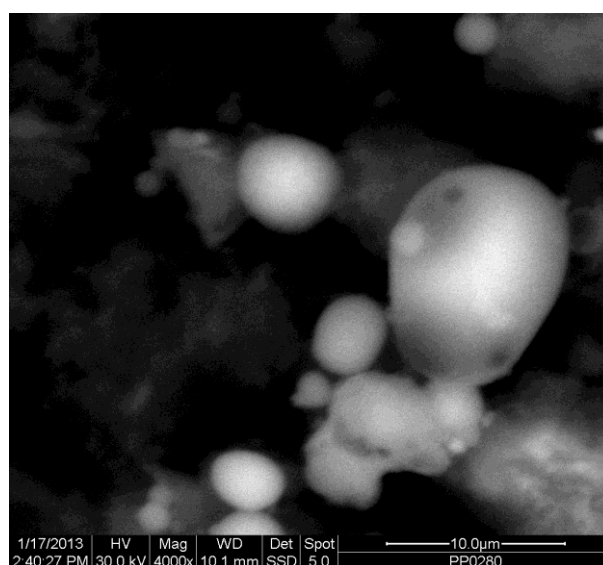
Η μελέτη της μικροδομής των υλικών έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (JEOL, JSM 6300).



(α)



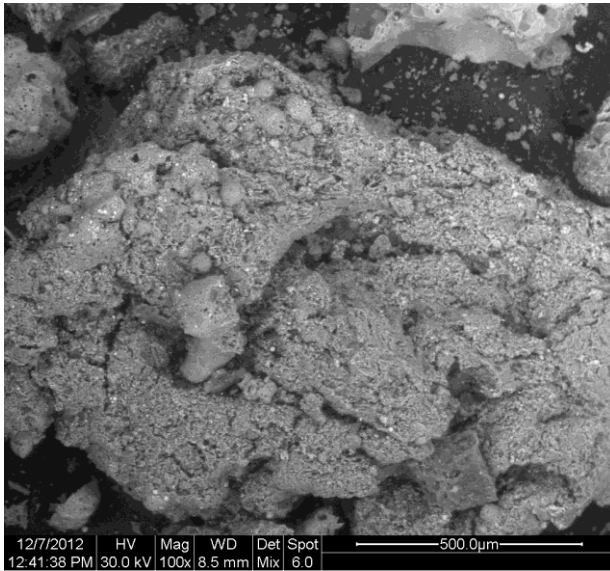
(β)



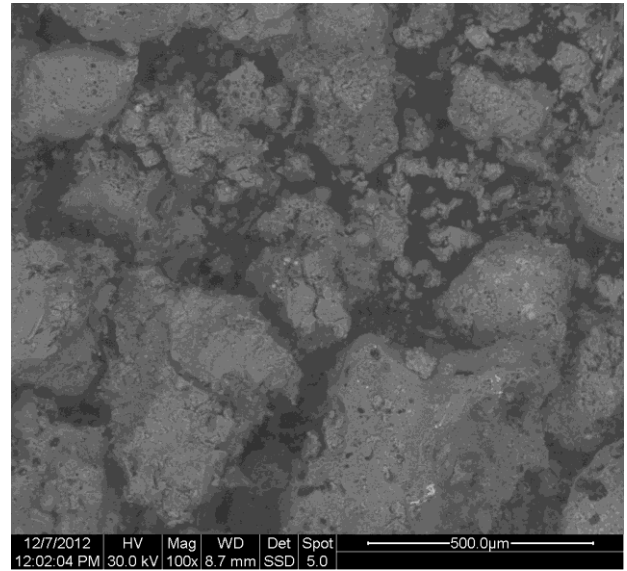
(γ)

Εικόνα 7.9: Μικροδομή YTM (α): Μεγ. x 100, (β): Μεγ. x 2000, (γ): Μεγ. x 4000.

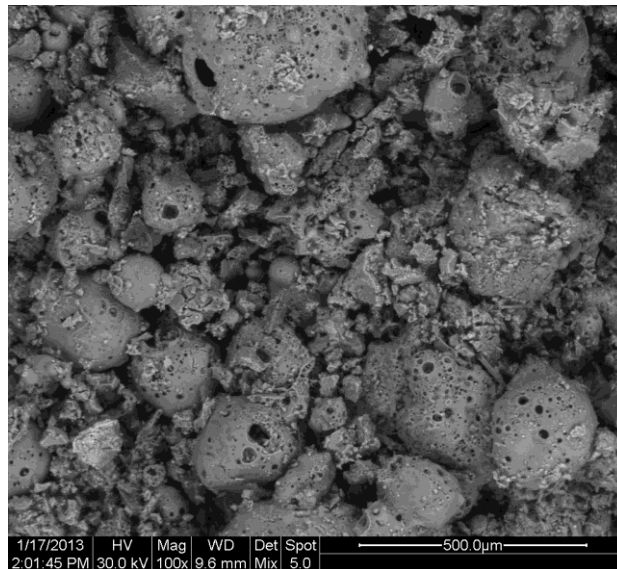
Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ITM και YTM σε μεγέθυνση x100, x2000 και x4000, διακρίνεται ότι το δείγμα της υγρής παρουσιάζει περισσότερη ομοιογένεια στη δομή, όπως επίσης και μικρότερου μεγέθους συσσωματώματα. Και στα δύο δείγματα υπάρχουν κενόσφαιρες, ιδιαίτερα στο δείγμα της υγρής.



(α)

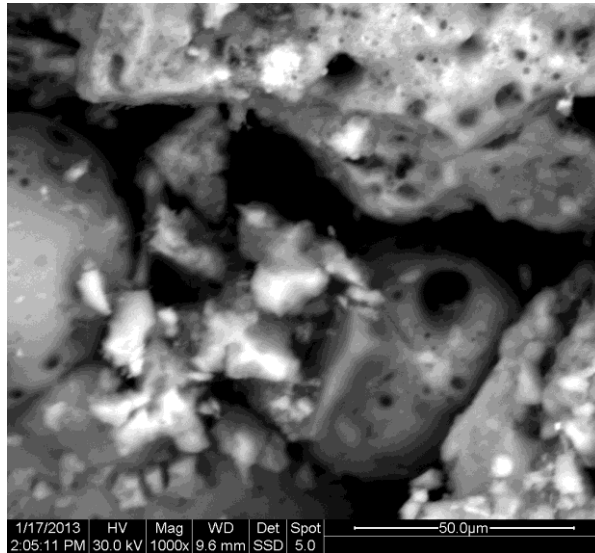


(β)



(γ)

Εικόνα 7.10: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): YTM αναφοράς, (β): YTM Ti1, (γ): YTM Tiξη.



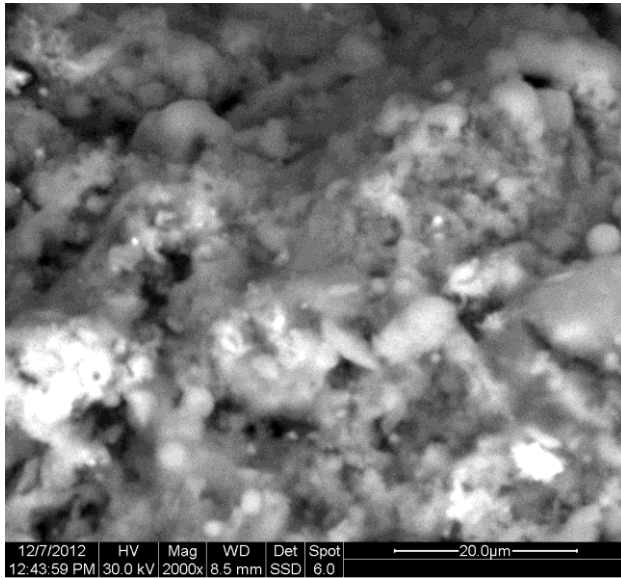
(α)

Εικόνα 7.11: Μικροδομή δείγματος YTMΤιξη, Μεγέθυνση x 1000.

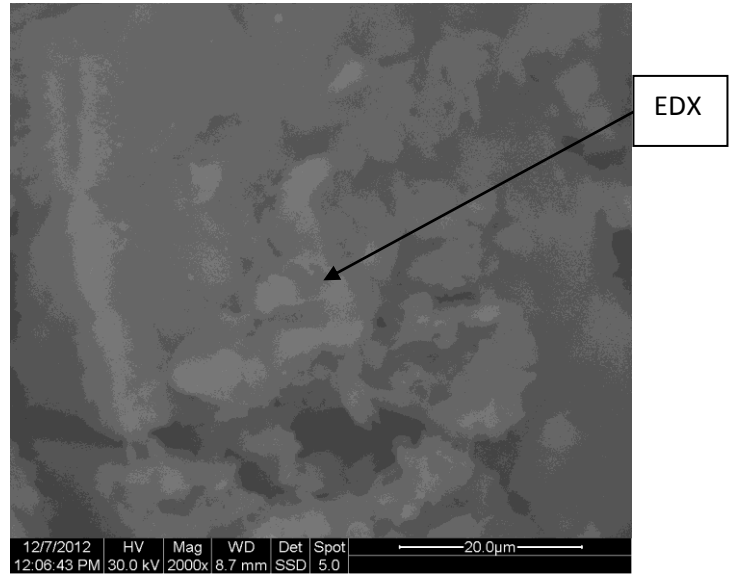
Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ITΜαναφοράς και YTMαναφοράς σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα της ιπτάμενης παρουσιάζει περισσότερα σφαιρικά και οβάλ σωματίδια.

Στις εικόνες SEM των YTM, YTMΤι1, YTMαναφοράς και YTMΤιξη σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι, με εξαίρεση το δείγμα YTMΤι1, σε όλα τα άλλα δείγματα είναι εμφανείς οι κενόσφαιρες.

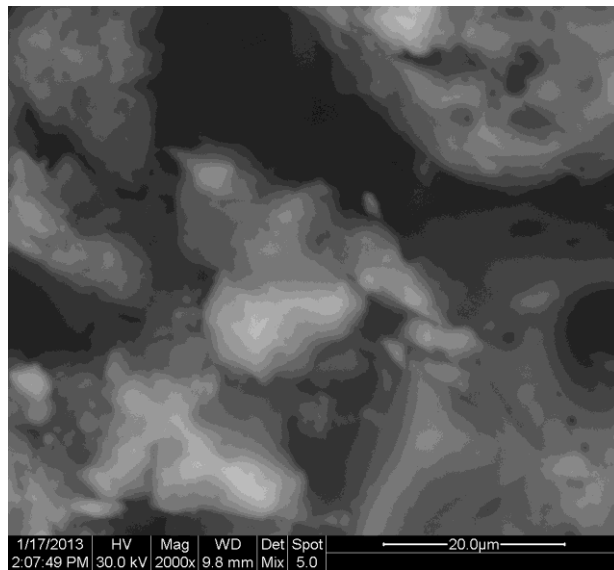
Στην εικόνα SEM του δείγματος YTMΤιξη σε μεγέθυνση x1000, παρατηρούνται κενόσφαιρες και ακανόνιστου σχήματος σωματίδια. Τα τελευταία φαίνονται να έχουν επικαθίσει και πάνω στις κενόσφαιρες.



(α)



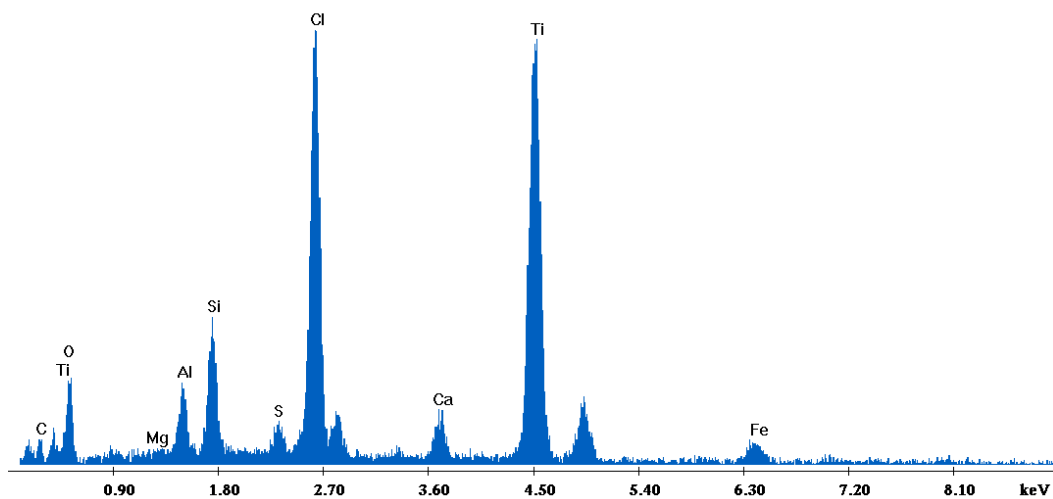
(β)



(γ)

Εικόνα 7.12: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 2000 (α): ΥΤΜαναφοράς, (β): ΥΤΜΤi1, (γ): ΥΤΜΤiξη.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



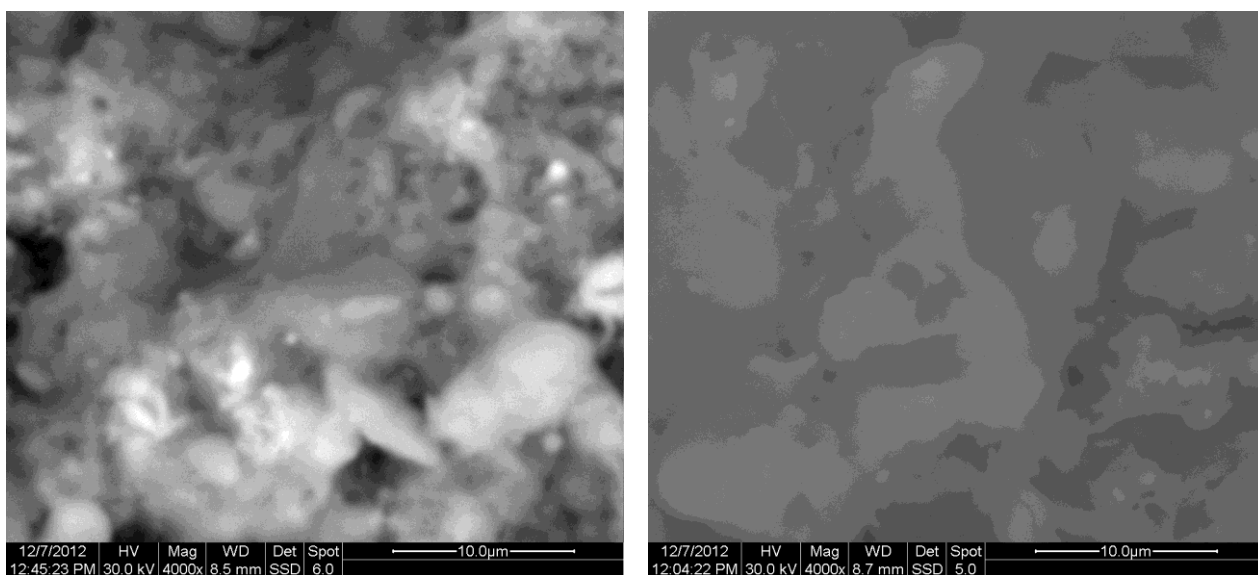
Γράφημα 7.7: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος YTMTi1.

Πίνακας 7.22: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος YTMTi1.

Στοιχεία	EDX
C	12,01
O	29,13
Mg	0,90
Al	3,57
Si	6,29
S	1,42
Cl	16,66
Ca	2,06
Ti	25,81
Fe	2,17

Στην εικόνα SEM του δείγματος ΥΤΜΤιξη σε μεγέθυνση x2000, παρατηρούνται ακανόνιστου σχήματος σωματίδια να έχουν επικαθίσει και πάνω στην κενόσφαιρα.

Στο δείγμα ΥΤΜΤι1 παρατηρείται ακανόνιστου σχήματος υλικό στο οποίο πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον πίνακα 7.22. Το σημείο του δείγματος αποτελείται κυρίως από Ti, Cl, C, Si και Al. Παρατηρείται ότι η τέφρα έχει κρατήσει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si). Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti (25,81%), που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε ότι απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν. Τέλος, παρατηρείται άκαυστος άνθρακας και Cl το οποίο έχει προσροφηθεί από το διάλυμα HCl.



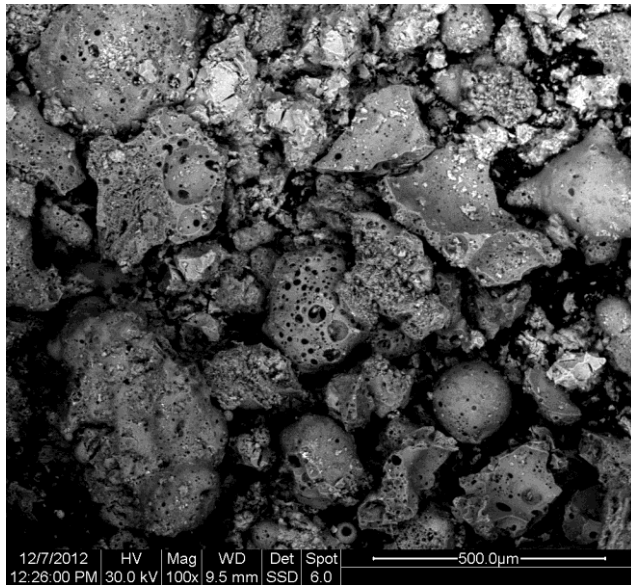
(α)

(β)

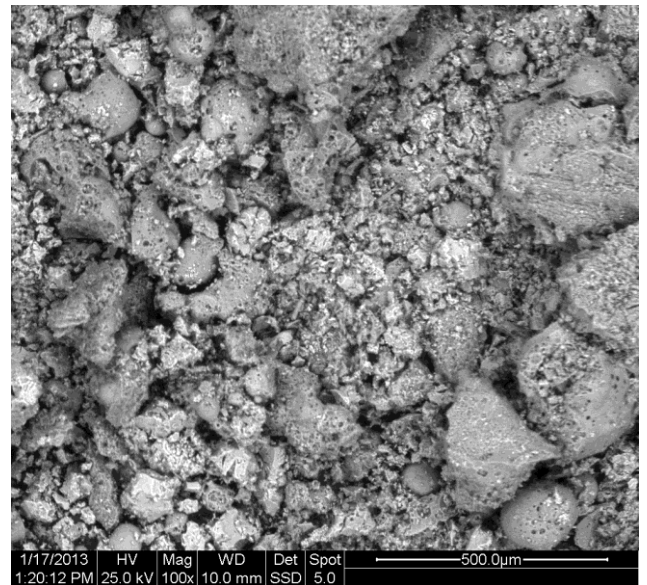
Εικόνα 7.13: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 4000 (α): ΥΤΜαναφοράς (β): ΥΤΜΤι1.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ΙΤΜαναφοράς και ΥΤΜαναφοράς σε μεγέθυνση x2000 και x4000, παρατηρούνται και στα δύο δείγματα ακανόνιστου σχήματος μάζες και κενόσφαιρες, με το δείγμα ΙΤΜαναφοράς να παρουσιάζει μεγαλύτερο πορώδες.

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM σε μεγέθυνση x2000 και x4000, διακρίνεται ότι τα δείγματα ΥΤΜΤι1 και ΥΤΜαναφοράς παρουσιάζουν ομοιογένεια στη δομή τους και μικρό πορώδες.

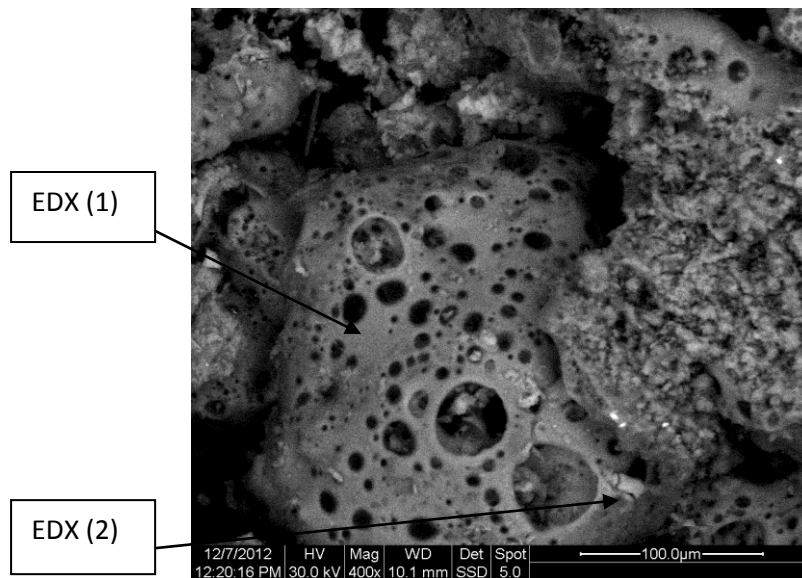


(α)



(β)

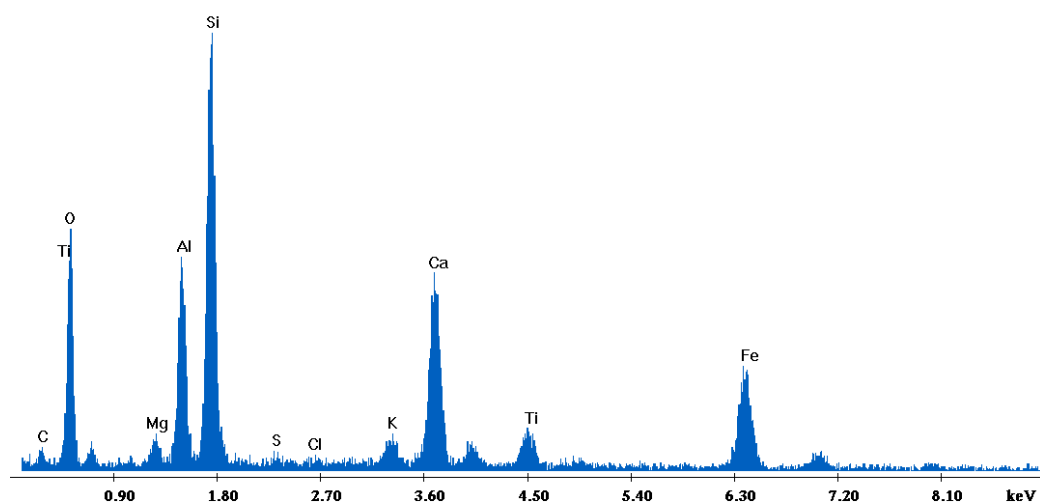
Εικόνα 7.14: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγ. x 100 (α): YTM-Ti₂, (β): YTM-Ti₃.



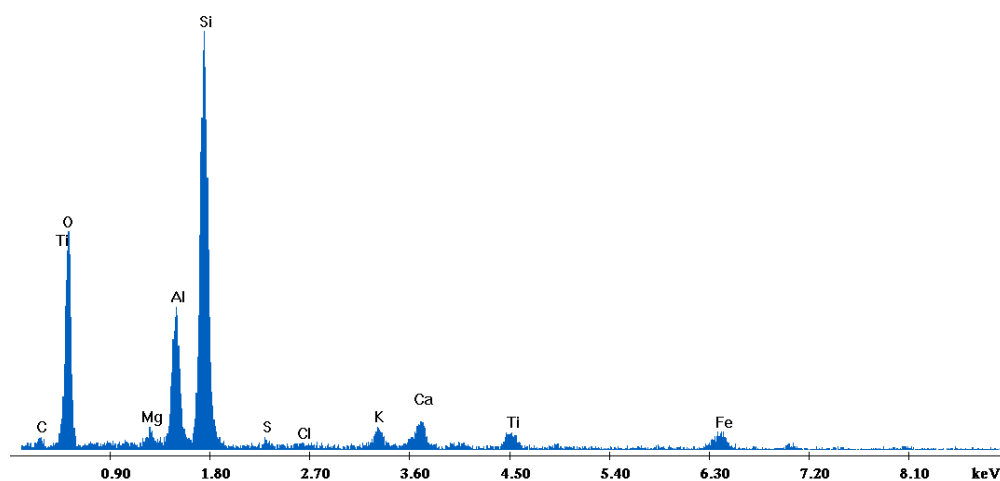
(α)

Εικόνα 7.15: Μικροδομή δείγματος YTM-Ti₂, Μεγέθυνση x 400.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

Γράφημα 7.8: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi₂, Σημείο 1 .

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

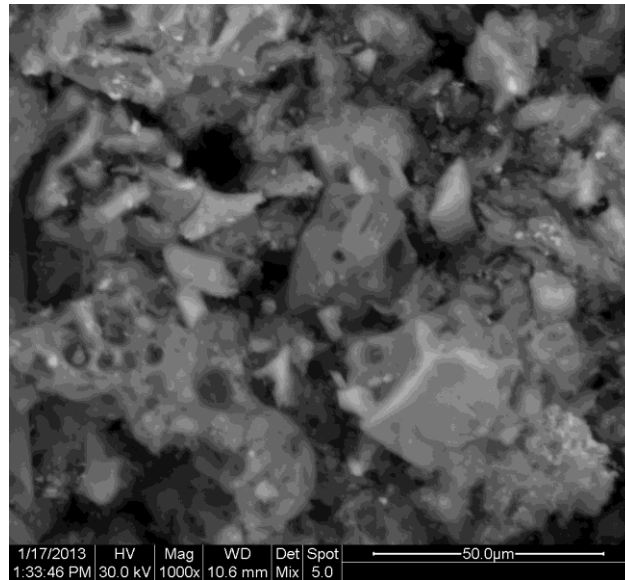
Γράφημα 7.9: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi₂, Σημείο 2.

Πίνακας 7.23: Σημειακή χημική σύσταση του δείγματος YTMTi2.

Στοιχεία	EDX 1 (Σημείο 1)	EDX 2 (Σημείο 2)
C	6,08	6,78
O	42,88	50,10
Mg	1,21	1,16
Al	8,41	7,88
Si	20,28	26,57
S	0,38	0,47
Cl	0,20	0,28
K	1,20	1,26
Ca	8,53	1,90
Ti	2,26	1,47
Fe	8,58	2,12

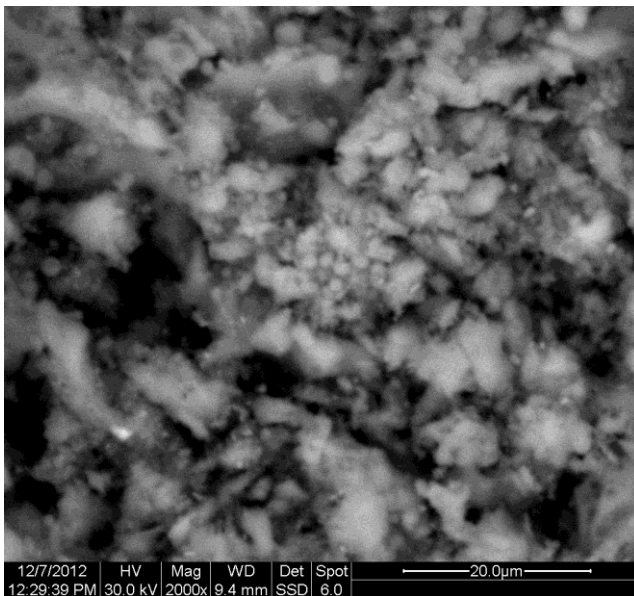
Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων YTMTi1, YTMTi2 και YTMTi3 σε μεγέθυνση x100, διακρίνεται ότι το δείγμα YTMTi3 εμφανίζει μικρότερου μεγέθους συσσωματώματα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Επιπλέον, στο δείγμα αυτό παρατηρούνται “λαιμοί”, ενδεικτικοί της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης.

Παρατηρώντας την εικόνα SEM της YTMTi2 σε μεγέθυνση x400, διακρίνεται το πορώδες του δείγματος. Στο δείγμα αυτό πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση σε δύο σημεία, τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 7.23. Το σημείο της πρώτης ανάλυσης αποτελείται κυρίως από Si, Fe, Ca, Al, C και Ti, ενώ το σημείο της δεύτερης ανάλυσης αποτελείται κυρίως από Si, Al, C και Fe. Παρατηρείται και στα δύο σημεία ότι η τέφρα έχει κρατήσει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si) και ότι υπάρχει άκαυστος άνθρακας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti (2,26% και 1,47%), που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε ότι απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν.

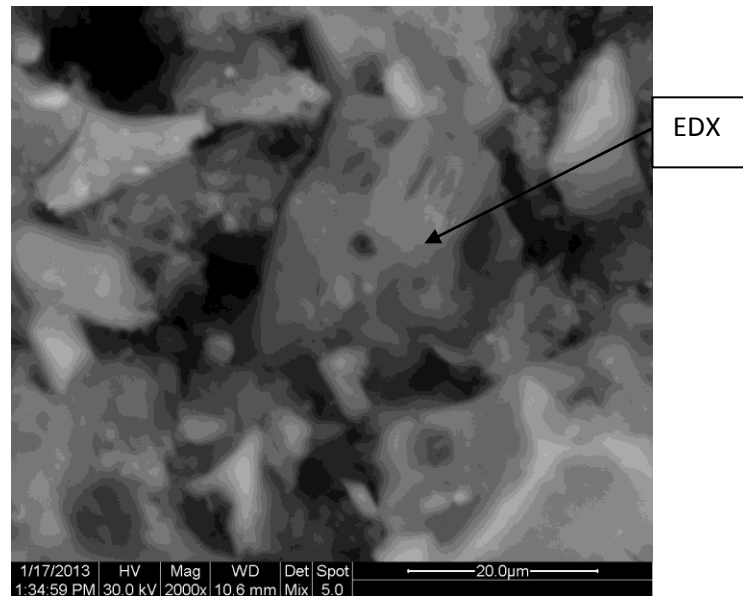


(α)

Εικόνα 7.16: Μικροδομή δείγματος YTM Ti3, Μεγέθυνση x 1000.

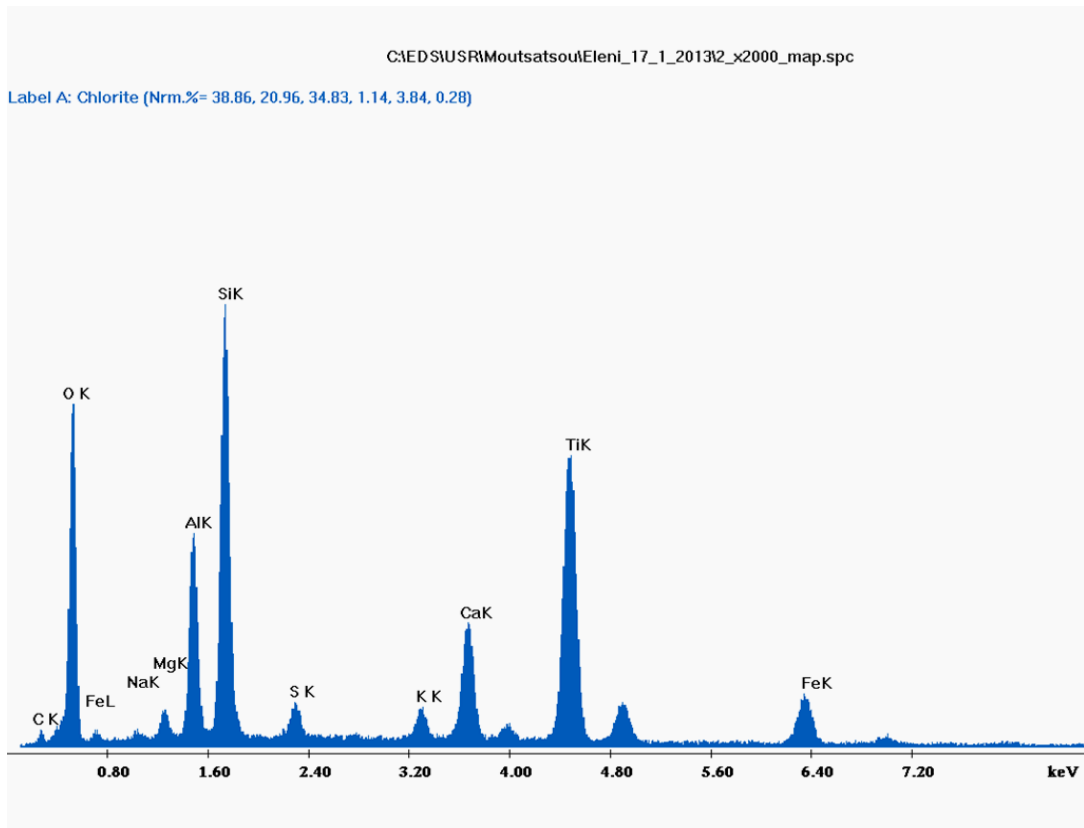


(α)



(β)

Εικόνα 7.17: Μικροδομή δειγμάτων, Μεγέθυνση x 2000 (α): YTM Ti2, (β): YTM Ti3.



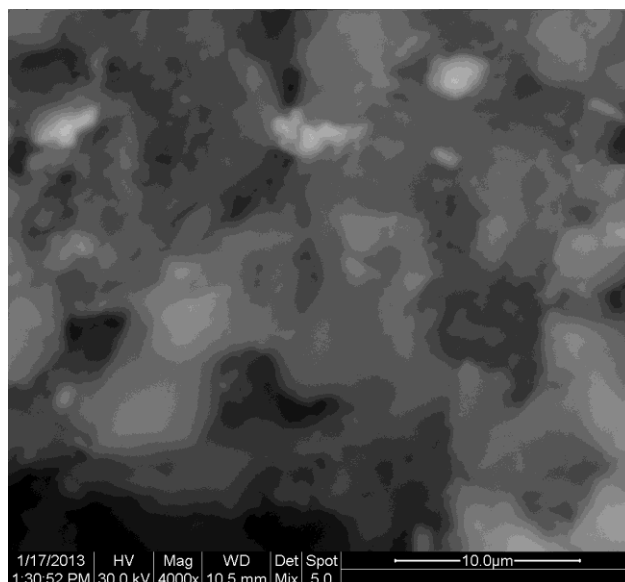
Γράφημα 7.10: Σημειακή χημική σύσταση (%) του δείγματος ΥΤΜΤi3.

Πίνακας 7.24: Σημειακή σύσταση του δείγματος ΥΤΜΤi3.

Στοιχεία	EDX
C	2,99
O	49,22
Na	0,50
Mg	1,33
Al	6,72
Si	14,91
S	1,17
K	1,06
Ca	4,33
Ti	14,55
Fe	3,23

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων ΥΤΜΤi2 και ΥΤΜΤi3 σε μεγέθυνση x1000 και x2000, διακρίνεται ότι το δείγμα των 700 °C εμφανίζει μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια και μικρότερο πορώδες σε σχέση με το δείγμα των 300 °C. Επιπλέον, στο δείγμα των 700 °C παρουσιάζονται υαλώδεις φάσεις.

Στο δείγμα YTMTi3 πραγματοποιήθηκε σημειακή χημική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 7.24. Το σημείο αποτελείται κυρίως από Si, Ti, Al, Ca και Fe. Παρατηρείται ότι η τέφρα έχει κρατήσει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si), ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti (14,55%), που είτε έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν.



(α)

Εικόνα 7.18: Μικροδομή δείγματος YTMTi3, Μεγέθυνση x 4000

Παρατηρώντας την εικόνα SEM του δείγματος YTMTi3 σε μεγέθυνση x4000, διακρίνεται ομοιογένεια στη δομή του δείγματος, ενώ παρατηρούνται επίσης και κάποιες υαλώδεις φάσεις.

7.2.6 Θερμοβαρυνμετρική ανάλυση (TG)

Από το διάγραμμα θερμοβαρυνμετρικής ανάλυσης (Παράρτημα), παρατηρείται ότι έως τους 100 °C, απομακρύνεται η υγρασία από το δείγμα. Στους 250 °C, παρατηρείται η μεγαλύτερη μεταβολή βάρους του δείγματος και η οποία πιθανόν οφείλεται στη μετατροπή του Ti(OH)₄ σε TiO₂.

7.3 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων

Οι λιγνιτικές τέφρες Μεγαλόπολης, ιπτάμενη και υγρή, παρουσίασαν κάποιες διαφορές, τόσο στην σύσταση τους όσο και στην ορυκτολογική τους δομή. Η υγρή τέφρα παρουσιάζει μικρότερο περιεχόμενο σε CaO και σε SO₃, και φυσικά μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από την ιπτάμενη. Επίσης διαφορές εντοπίζονται και στην κοκκομετρία, με την ιπτάμενη να εμφανίζεται περισσότερο λεπτόκοκη από την υγρή.

Όσον αφορά τα ειδικά βάρη, παρατηρείται ότι τα δείγματα της υγρής μετά την κατεργασία με TiCl₄, παρουσίασαν όλα αύξηση στο ειδικό τους βάρος, γεγονός που αποδίδεται στην επικάλυψη του TiO₂ στην επιφάνεια της τέφρας. Ιδιαίτερη αύξηση εμφάνισε το δείγμα YTMTi1. Το ειδικό βάρος της ιπτάμενης τέφρας μειώθηκε μετά την κατεργασία με TiCl₄, επομένως συμπεραίνεται η δημιουργία ενώσεων με χαμηλό ειδικό βάρος. Στους 700°C όμως, σημειώνεται αύξηση, που αποδίδεται με βάση τα διαγράμματα XRD στη διάσπαση των προηγούμενων ενώσεων και στη δημιουργία νέων (άλφα-αιματίτη, TiO₂).

Όσον αφορά τα βάρη που μετρήθηκαν μετά την πειραματική διαδικασία, παρατηρήθηκε ότι και η Ι.Τ. και η Υ.Τ. μετά την κατεργασία με TiCl₄ εμφανίζουν αύξηση μάζας, παρά την απώλεια της υγρασίας της υγρής, πιθανόν λόγω της επικάλυψης του Ti(OH)₄ στην επιφάνεια της τέφρας. Στα δείγματα αναφοράς και των δύο τεφρών παρατηρήθηκε απώλεια μάζας, το οποίο πιθανόν οφείλεται στην απώλεια της υγρασίας και κυρίως στην απουσία του Ti. Το μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης μάζας παρατηρήθηκε στην YTMTiξη που αποδίδεται και στο γεγονός ότι της έχει αφαιρεθεί η υγρασία. Επίσης, η απώλεια πύρωσης της υγρής τέφρας ήταν πολύ πιο μεγάλη σε σχέση με της ιπτάμενης λόγω της απώλειας του C που υφίσταται η υγρή τέφρα.

Όσον αφορά τις μετρήσεις του pH, οι παρατηρηθείσες τιμές ήταν οι αναμενόμενες και συνεπώς δεν είναι απαραίτητη κάποια αλλαγή στις ποσότητες των αντιδραστηρίων.

Από την ανάλυση με XRD, παρατηρείται αρχικά ότι στα δείγματα ITM και YTM, κυρίαρχη είναι η χημική ένωση του χαλαζία. Επίσης, όλα τα δείγματα μετά την κατεργασία με TiCl₄ και των δύο τεφρών εμφάνισαν κρυσταλλικές ενώσεις του διοξειδίου του τιτανίου. Συγκεκριμένα, η φάση του Ti₂O, του ανατάση και του ρουτιλίου εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα των Ι.Τ. και Υ.Τ., με εντονότερες τις κορυφές του ανατάση στα δείγματα YTMTi2 και YTMTi3. Η κρυσταλλική ένωση του περοβσκίτη, επίσης

εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα, με εξαίρεση το δείγμα ITMTi1. Παρ'όλα αυτά, η κορυφή του περοβσκίτη δεν εμφανίζεται σε κανένα δείγμα ιδιαίτερα έντονη.

Επίσης, το δείγμα ITM, περιέχει και τη χημική ένωση του οξειδίου του σιδήρου, η οποία εμφανίζεται έπειτα μόνο στα δείγματα ITMTi2 και ITMTi3. Στα δείγματα I.T. και Y.T. αναφοράς (χωρίς TiCl₄) δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα δείγματα των πρώτων υλών.

Στις εικόνες SEM των δειγμάτων ITM και YTM, διακρίνουμε ότι το δείγμα της υγρής παρουσιάζει περισσότερη ομοιογένεια στη δομή. Και στα δύο δείγματα υπάρχουν κενόσφαιρες, αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρούνται στην υγρή. Στις εικόνες SEM των δειγμάτων I.T. και Y.T. αναφοράς παρατηρείται ότι το δείγμα ITM αναφοράς παρουσιάζει μεγαλύτερο πορώδες.

Στα δείγματα και των δύο τεφρών που έχουν υποστεί έψηση είναι εμφανής η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης με την παρουσία “λαιμών”. Επίσης στα δείγματα ITMTi2, YTMTi1, YTMTi2 και YTMTi3 έγιναν σημειακές χημικές αναλύσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν και Ti, που σημαίνει ότι είτε το Ti έχει αντιδράσει με την τέφρα είτε ότι απλά επικάθεται πάνω σε αυτήν. Το ποσοστό Ti που μετρήθηκε είναι της τάξης του 4%, ενώ σε κάποια σημεία έφτασε περίπου το 20%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η τέφρα έχει κρατήσει τα χαρακτηριστικά της (Ca, Al, Si, Fe) και ότι υπάρχει άκαυστος άνθρακας.

Στα δείγματα ITMTi1, YTMTiξη, καθώς και σε όλα των I.T. και Y.T. που πυροσυσσωματώθηκαν στους 300 °C και στους 700 °C διακρίνεται ακανόνιστου σχήματος υλικό που έχει επικαθίσει είτε σε κενόσφαιρες είτε σε άλλα σωματίδια.

Κεφάλαιο 8 – Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο δημιουργίας ενός υλικού αυξημένης προστιθέμενης αξίας επιχειρήθηκε η επικάλυψη λιγνιτικών τεφρών (Ιπτάμενης και Υγρής) με TiO_2 . Οι λόγοι που επιλέχθηκαν οι λιγνιτικές τέφρες είναι κυρίως περιβαλλοντικοί, αφού μόνο το 10% του παραπροϊόντος αυτού αξιοποιείται γενικώς, και συγκεκριμένα από τη βιομηχανία δομικών υλικών. Επιπλέον, η ίδια η τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί από αρκετούς ερευνητές στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με αρκετά μεγάλη επιτυχία [96-100].

Το TiO_2 , ένας χημικώς και βιολογικά αδρανής φωκαταλύτης, υπερτερεί έναντι πολλών και απ'τη διερεύνηση του σε συνδυασμό με την ιπτάμενη τέφρα, έχει δώσει πολύ καλά αποτελέσματα [101, 102]. Εφόσον στόχος ήταν και η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ίδιας της τέφρας, και οι υπόλοιπες μέθοδοι είτε προσφέρουν υμένα πάχους nm που επικαλύπτουν πλήρως το υπόστρωμα είτε είναι πολύ ακριβές, κρίθηκε ως πιο κατάλληλη διαδικασία η μεθοδολογία της υδρόλυσης του $TiCl_4$ και της καταβύθισης. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν τα εξής:

- Για την επικάλυψη Ελληνικών Λιγνικών Τεφρών με TiO_2 , η μεθοδολογία της υδρόλυσης του $TiCl_4$ και της καταβύθισης, αποτελεί μία οικονομική λύση. Δείχτηκε από την εξέταση της μικροδομής τους (SEM) και από την στοιχειακή ανάλυση (EDX), ότι όντως επικαλύπτεται μέρος της επιφάνειας της τέφρας με Ti, αφήνοντας έτσι και τις ιδιότητες της τέφρας να αξιοποιηθούν.
- Η πειραματική διαδικασία έδειξε την ανάγκη ελέγχου των παραμέτρων της καταβύθισης και της έψησης προκειμένου να αυξηθεί το ποσοστό επικάλυψης. Με την παραδοχή ότι στα δείγματα δεν σχηματίστηκε καθόλου περοβσκίτης (και κατ'επέκταση ότι όλο το Ti που προσροφήθηκε σχημάτισε μόνο οξείδια), τα ποσοστά επικάλυψης των τεφρών με TiO_2 κυμαίνονται από 18% έως 22%, με το μεγαλύτερο ποσοστό να ανήκει στην Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου.
- Η παρουσία του CaO_f των τεφρών επηρεάζει την ποσοτική επικάλυψη λόγω της εμφάνισης του στην κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη. Η κορυφή του περοβσκίτη εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα του Αγ. Δημητρίου και της Μεγαλόπολης (Ι.Τ. και Υ.Τ.) με εξαίρεση τα δείγματα Ι.Τ. Αγ. Δημ. μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ (ΙΤΑΔTi3), Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ (ΥΤΑΔTi2), και Ι.Τ. Μεγαλόπολης μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ ($100\text{ }^\circ\text{C}$) (ΙΤΜTi1). Σε κανένα δείγμα όμως δεν είναι ιδιαίτερα έντονη.

- Οι προσμείξεις των τεφρών εμποδίζουν σε υψηλές θερμοκρασίες την μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο (που συνήθως γίνεται περίπου στους 500 °C), γεγονός που ευνοεί το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης [101-105]. Συγκεκριμένα, η φάση του ανατάση (που υπερτερεί του ρουτιλίου λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του), εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα των τεφρών Ι.Τ. και Υ.Τ. με κατεργασία με $TiCl_4$ της Μεγαλόπολης, σε όλα της Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου με κατεργασία με $TiCl_4$ καθώς και στο Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου με κατεργασία με $TiCl_4$ στους 700 °C (ΥΤΑΔTi3). Η φάση του ρουτιλίου εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα των τεφρών Ι.Τ. και Υ.Τ. μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ της Μεγαλόπολης, καθώς και στα Ι.Τ. και Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου μετά την κατεργασία με $TiCl_4$ (100 °C) (ΙΤΑΔTi1 και ΥΤΑΔTi1).
- Η χημική ένωση του αιματίτη που επιδρά θετικά στη συμπεριφορά των τεφρών κατά την κατάλυση αφού αποτρέπει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών του TiO_2 , εμφανίζεται στις Ι.Τ. με κατεργασία με $TiCl_4$ στους 300 °C και στους 700 °C και του Αγ. Δημητρίου και της Μεγαλόπολης. Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι τα ιόντα Fe μπορούν να εισχωρούν στο πλέγμα της τιτανίας και με αυτόν τον τρόπο να μειώνεται το οριακά υψηλό ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη [101,105].
- Η Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου με $TiCl_4$ στους 700 °C (ΙΤΑΔTi3) δείχνει να υπερισχύει αυτής της Μεγαλόπολης παρά τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε CaO_f , λόγω της απουσίας της χημικής ένωσης του περοβσκίτη και λόγω της αρκετά έντονης παρουσίας αιματίτη, παρόλο που η τελευταία παρουσιάζει καλύτερη επικάλυψη οφειλόμενη στο μεγάλο ποσοστό κενοσφαιρών.
- Το δείγμα Υ.Τ. Μεγαλόπολης με $TiCl_4$ στους 700 °C (ΥΤΜTi3) έχει αρκετά έντονη την παρουσία του ανατάση (την υψηλότερη κορυφή στο XRD απ' όλα τα δείγματα) και έχει “μικρή” παρουσία ρουτιλίου. Καθώς από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζει ο ανατάσης μαζί με μικρό ποσοστό ρουτιλίου (π.χ. το εμπορικό Degussa 25) και βασιζόμενοι στο μεγάλο ποσοστό κενοσφαιρών, θα μπορούσε να είναι και αυτό εξίσου “καλό” φωτοκαταλυτικό υλικό. Έχοντας υπόψιν ότι το ποσοστό υγρασίας της υγρής τέφρας δεν επηρεάζει το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων του Ti, δε θα κρίνεται αναγκαία η συγκέντρωση της υγρής και της ιπτάμενης τέφρας σε ξεχωριστούς χώρους στους περιοχές των Θερμοηλεκτρικών Σταθμών, αλλά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μίγμα για την παραγωγή φωτοκαταλυτικών προϊόντων.

Βιβλιογραφία

- [1] Καραμπέρη Α., 1999, Η χρήση της Ιπτάμενης τέφρας στην παραγωγή υδρύαλου, Διπλωματική εργασία, Αθήνα
- [2] http://www.eletaen.gr/drupal/sites/default/files/anemologia/38_40.pdf
- [3] Κατσικά Ελένη, 2009, Μελέτη πυροσυσσωμάτωσης τέφρας λιγνιτών, Διπλωματική εργασία, Αθήνα
- [4] Μάτσας Διονύσιος, 2002, Παρασκευή συνθετικού ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη και εφαρμογή του στην κατακράτηση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη, Διπλωματική εργασία, Αθήνα
- [5] Πρακτικά Δημερίδας, 1997, Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στις κατασκευές, Τόμος Α, Εκδόσεις Κ.Τ.Ε.Σ.Κ, Κοζάνη
- [6] Καρακάση Όλγα, 2009, Διερεύνηση της συμβολής της ιπτάμενης τέφρας από καύση λιγνιτών στην απορρύπανση οργανικών φορτίων, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα
- [7] Κατσαρού Λυδία, 2008, Ιπτάμενη τέφρα: Χρήσεις και υδρομεταλλουργική επεξεργασία, Διπλωματική εργασία, Αθήνα
- [8] Γεωργακόπουλος Α., Φιλίπιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Ορυκτολογία, χημεία και μορφολογία τέφρας από εργαστηριακή καύση σε 1000 °C και ιπτάμενης τέφρας του λιγνίτη Πτολεμαΐδας-Αξιοποίηση και περιβάλλον, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας
- [9] Δαρδαβίλα Μαρία Μυρτώ, Ζερβάκη Μόνικα, Τσίμας Σταμάτης, Ελληνικές υγρές τέφρες: Παρούσα κατάσταση και προοπτικές αξιοποίησης, *Scribd*.
- [10] Ftikos C. and Tsimas S., 1985, Investigation of the possible utilization of Greek fly ash, Technical Chamber of Greece, Athens
- [11] Tangsathitkulchai Malee, Austin Leonard G., 1984, Studies of sintering of coal ash relevant to pulverised coal utility boilers, Preliminary studies of compressive strengths of fly ash sinters

- [12] Conn R.E., Sellakumar K., Bland A.E., 1999, Utilization of CFB Fly Ash for construction applications, Proceedings of the 15th International Conference on Bed Combustion
- [13] Baykal G., Doven A. G., 2000, Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results, *Resources, Conservation and Recycling* 30 , p.p 59–77
- [14] Τεχνικό Δελτίο Millenium Chemicals, Inc., <http://www.champon.com>
- [15] Rodriguez R., Blesa M. A., Regazzoni A. E., 1996, *Col J. & Interf. Sci*
- [16] Καντώνης Γεώργιος, 2009, Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων ναοκρυσταλλικής τιτανίας, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, σελ. 33-38, 45-50
- [17] Carp O., Huisman C. L., Reller A., 2004, *Prog. Solid State Chem.* 32 , p. 33
- [18] Κεσανάκης Γεώργιος, 2011, Ανάπτυξη ναοδομών και λεπτών υμενίων ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης, Διδακτορική διατριβή, Ηράκλειο, σελ. 46-50, 81-90
- [19] Burdett J. K., Hughbanks T., Richardson J. W., Smith J. V., 1987, *J. Am. Chem. Soc.*
- [20] Yang M. C., Yang Tien- Syh T. S., Wong M. S., 2004, *Thin Solid Films* 469, 1
- [21] Linsebigler A., Lu G., Yates J., 1995, *Chem Rev.* 95 , p. 735
- [22] Kavan L., Gratzel M., Gilbert S. E., Klemenz C., Scheel H. J., 1996, *J. Am. Ceram. Soc.*
- [23] Herrmann J. M., 1997, *Catal. Today* 24 , p. 197
- [24] Sheldon R. A., Van Bekkum H., 2002, Fine Chemicals through Heterogenous Catalysis, 2nd ed., J. Wiley
- [25] Colmenares J. C., Aramendia M. A., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F.J., 2006, *App. Catal, A* 306 , p. 120
- [26] Wan L., Li J. F., Feng J. Y., Su W., MaO Z. Q., 2007, *Appl. Surf. Sci.*, 253 , p. 4764

- [27] Wold A., 1993, *Chem. Mater* 5 , p. 280
- [28] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., 1999, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, 1st ed., Japan, BKG Inc.
- [29] Gole J. L., Stout J. D., Burda C., Lou Y., Cher X., 2004, *J. Phys. Chem. B* 108 , p. 1230
- [30] Devilliers D., 2006, *Energieia* 17, vol. 17, 3, p.p 1-4
- [31] International Labour Office, *Encyclopedia of Occupational Health and Safety*, Volumes I and II, New York: McGraw – Hill Book Co., 1971
- [32] Budanari S., 1989, *The Merck Index, Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologics*. Rahway, N. J.: Merck and Co, Inc.
- [33] Christensen T. M., *Physics of thin films/ Sputter deposition techniques*, Department of Physics and Energy Science, University of Colorado
- [34] Superconductivity Center at Argonne Laboratory, University of Chicago, Pulsed Laser Deposition (PLD)
- [35] Chemical vapor deposition- Wikipedia, the free encyclopedia
- [36] Boschloo G. K., Goossens A., Schoonman J., 1997, *J. Electrochem. Soc.*, 144, p.p 1311
- [37] Brinkel C.J., 1988, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, p.p 31-50
- [38] Μακρίδου Όλγα Γ., 2011, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών-ανόργανων πορώδων πυριτικών υλικών, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη
- [39] Κρητικάκη Άννα Ι., 2009, Πορώδη κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές, Διδακτορική διατριβή, Χανιά
- [40] Hermans L. A. M., Geus J.W., 1979, Preparation of Catalysts II” (Eds: Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A.) *Elsevier*, Amsterdam, 311
- [41] Σταυρούλα Χρίστου Γ., 2002, Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στις καταλυτικές ιδιότητες μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών, Διπλωματική εργασία, Λευκωσία

- [42] Dumeignil F., Sato Koichi, Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., and Shimada H., 2003, Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio, *Applied Catalysis A*, vol. 241, pp. 319–329
- [43] Zhang W., Liu W., and Xue Q., 2001, Characterization and tribological investigation of Al₂O₃ and modified Al₂O₃ sol-gel films, *Materials Research Bulletin* vol. 36, pp. 1903–1914
- [44] Brinker C. and Scherer G., 1990, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Elsevier
- [45] www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/bottamup
- [46] Knorr F. J., Zhang D., McHale J.L., 2007, *Langmuir* 23, p. 8686
- [47] De Jongh P. E., Vanmaekelbergh D., 1997, *J. Phys. Chem. B*, 101, p. 2716
- [48] IUPAC Recommendation, 1994, *Pure & Appl. Chem.*, 66, p. 1668
- [49] Ichinose I., Senzu H., Kunitake T., 1997, *Chem. Mater.*, 9, p. 1296
- [50] Chen C. H., Kelder E. M., Schoonman J., 1999, *Thin Solid Films*, 342, p.35
- [51] Trentler T. J., Denler T.E., Berton J.F., Agrawal A., Colvin V.L., 1999, *J. Am. Chem. Soc.* 121, p. 1613
- [52] Liquid Crystal Group Hamburg, <http://liqcryst.chemie.unihamburg.de>
- [53] Spin Coating Mechanism, <http://ssg.epfl.ch/dev-prep.html>
- [54] Patil P. S., 1999, *Mater. Chem. Phys.* 59 , p. 185
- [55] Joseph B., Gopchandran K. G., Thomas P. V., Koshy P., Vaidyan V. K., 1999, *Mater. Chem. Phys.* 58 , p.71
- [56] Perednis D. and Gauckler L. I., 2005, *J. Electroceram*, 14 , p. 103
- [57] Sonozap Ultrasonic Nozzles, <http://www.sonozap.com/.nebulizer.htm>

- [58] Lang R. J., 1962, *J. Acoust. Soc. Am.* 34 , p. 6
- [59] Vergés M. A., Martinez M., Matijević E., 1993, *J. Mater. Res.* 8 , p. 2916
- [60] Vayssieres L., 2004, *Int. J. of Nanotechnology 1*, p. 1-8
- [61] Li Q., Kumar V., Li Y., Zhang H., Marks T. J., Chang R. P. H., 2005, *Chem. Mater.* 17 , p. 1001
- [62] Liu X., Jin Z., Bu S., Zhao J., Yu K., 2006, *Mat. Sci. Eng. B- Solid* 129, 139
- [63] <http://en.wikipedia.org/wiki/Screen-printing>
- [64] Ikegami A., 1980, *IEEE Trans. Comp. Hybr.* 3, 4, p. 541
- [65] Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A. W., 2002, *Key Eng. Mater.*, 1417, 206
- [66] Brunets I., Mrooz O., Shpotyuk O., Altenburg H., 2004, Proceedings of 24th International Conference on Microelectronics (MIEL2004) Nis, vol. 2, Serbia and Montenegro, May 16-19
- [67] Ko S. H., Pan H., Grigoropoulos C. P., Luscombe C. K., Frechet J. M. J., Poulidakos D., 2007, All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles, *Nanotechnology*, Volume 18, Issue 34, Publisher IOP PUBLISHING LTD, Pages 345202
- [68] Pardo D. A., Jabbour G. E., Peyghambarian N., 2000, Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices, *Adv. Mater.*, 12, No. 17, 1249
- [69] Ko S. H., Chung J., Pan H., Grigoropoulos C. P., Poulidakos D., 2007, Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing, *Sensors and Actuators A 134* , p.p 161–168
- [70] Σερπετζόγλου Ε. Δ., 2012, Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός οργανικών φωτοβολταϊκών με laser, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, σελ. 52-53

- [71] Κουναλάκης Πέτρος, 2011, Παρασκευή και μελέτη δομής ηλεκτρομαγνητικών οξειδίων $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα, σελ. 22-33
- [72] Colmenares-Angulo J., Zhao S., Young C., Orlov A., 2009, The effects of thermal spray technique and post-deposition treatment on the photocatalytic activity of TiO_2 coatings, *Surface & Coatings Technology* 204, p.p 423–427
- [73] Gourmand M., 1998, Ph.D. Thesis, University of Paris VI, France
- [74] Berger-Keller N., Bertrand G., Filiatre C., Meunier C., Coddet C., 2003, Microstructure of plasma-sprayed titania coatings deposited from spray-dried powder, *Surface and Coatings Technology* 168, p.p 281–290
- [75] Moses A., Raj E., Agnes V., Jothy V. B., Ravidhas C., Wollschläger J., Suendorf M., Neumann M., Jayachandran M., Sanjeeviraja C., 2010, Spray deposition and property analysis of anatase phase titania (TiO_2) nanostructures, *Thin Solid Films* 519, p.p 129-135
- [76] Zan L., Peng Z.H., Xia Y.L., Huang L., 2004, Novel route to prepare TiO_2 -coated ceramic and its photocatalytic function, *Journal of Material Science* 39, p.p 761–763.
- [77] Zan L., Zhong J.C., Luo Q.R., Gong C.Q., Preparation of anatase titania, China Patent, CN 1373089 (20021009).
- [78] Zan L., Fa W., Peng T., Gong Z.-K., 2007, Photocatalysis effect of nanometer TiO_2 and TiO_2 -coated ceramic plate on Hepatitis B virus, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 86, p.p 165–169
- [79] Hong M. Z., Lee H. S., Kim M. H., Park E. J., Ha H. W., Kim K., 2006, TiO_2 -coated Ni powder as a new cathode material for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 156, p.p 158–165
- [80] Bernacka-Wojcik I., Senadeera R., Wojcik P. J., Silva L. B., Doria G., Baptista P., Aguas H., Fortunato E., Martins R., 2010, Inkjet printed and “doctor blade” TiO_2 photodetectors for DNA biosensors, *Biosensors and Bioelectronics* 25, p.p 1229–1234

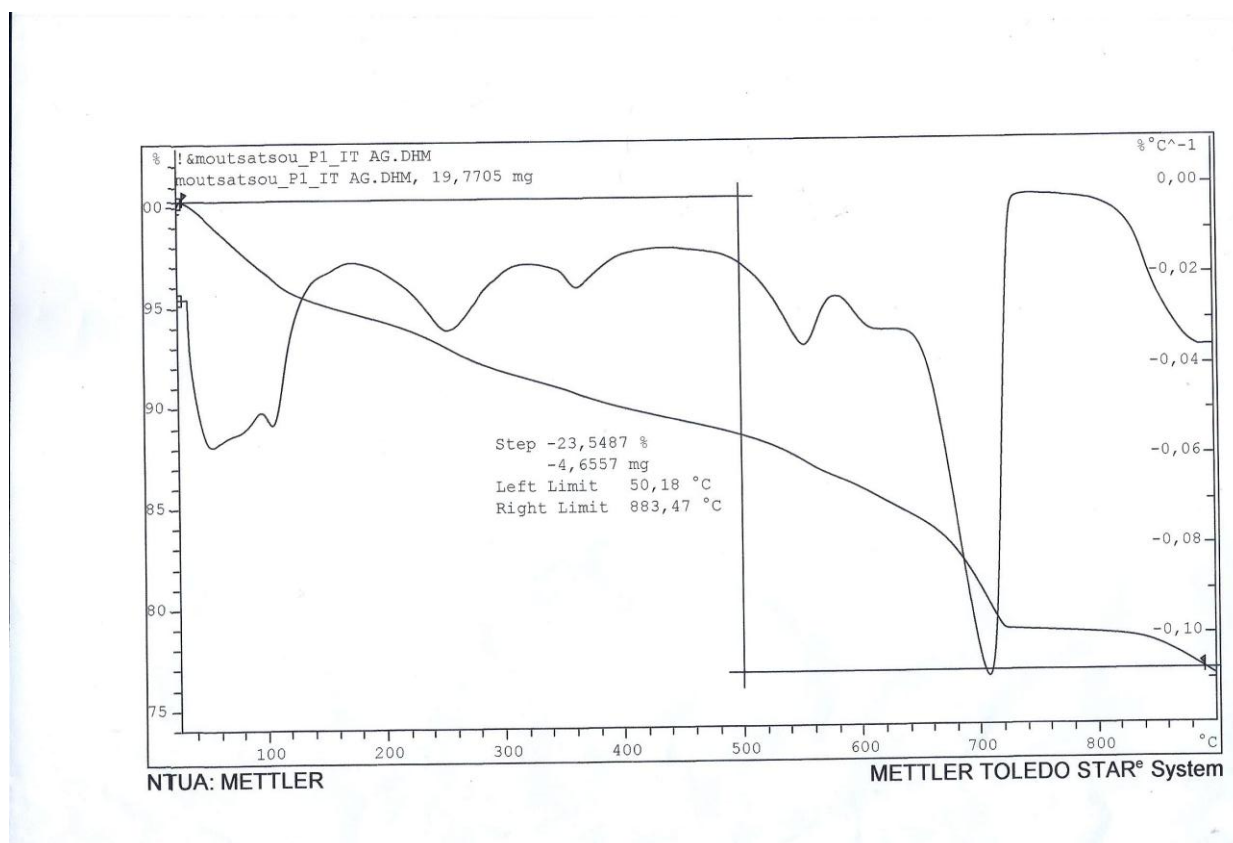
- [81] Huo P., Yan Y., Li S., Li H., Huang W., 2010, Floating photocatalysts of fly-ash cenospheres supported AgCl/TiO₂ films with enhanced Rhodamine B photodecomposition activity, *Desalination* 256, p.p 196–200
- [82] Kontos A. I., Kontos A. G., Tsoukleris D. S., Bernard M.-C., Spyrellis N., Falaras P., 2008, Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques, *journal of materials processing technology* 196, p.p 243–248
- [83] Fey G. T.-K., Lu C.-Z., Kumar T. P., Chang Y.-C., 2005, TiO₂ coating for long-cycling LiCoO₂: A comparison of coating procedures, *Surface & Coatings Technology* 199, p.p 22 – 31
- [84] Chung K.-S., Lee J.-C., Lee H., Eom S.-Y., Yoo E.-A., 2008, Synthesis of highly concentrated TiO₂ nanocolloids and coating on boron nitride powders, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313–314, p.p 175–178
- [85] Liu T., Zhang F., Xue C., Li L., Yin Y., 2010, Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method, *Surface & Coatings Technology* 205, p.p 2335-2339
- [86] Lu Z., Ren M., Yin H., Wang A., Ge C., Zhang Y., Yu L., Jiang T., 2009, Preparation of anatase TiO₂-coated kaolin composites and their pigmentary properties, *Powder Technology* 196, p.p 122–125
- [87] Lee C., Choi H., Lee C., Kim H., 2003, Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating, *Surface and Coatings Technology* 173 , p.p 192–200
- [88] Tomaszek R., Pawlowski L., Gengembre L., Laureyns J., Znamirovski Z., Zdanowski J., 2006, Microstructural characterization of plasma sprayed TiO₂ functional coating with gradient of crystal grain size, *Surface & Coatings Technology* 201, p.p 45–56
- [89] Ren M., Yin H., Wang A., Jiang T., Wada Y., 2007, Mica coated by direct deposition of rutile TiO₂ nanoparticles and the optical properties, *Materials Chemistry and Physics* 103, p.p 230–234

- [90] Ren M., Yin H., Wang A., Ge C., Liu C., Yu L., Jiang T., Liu Y., Hang Y., 2008, Evolution of TiO₂ coating layers on lamellar sericite in the presence of La³⁺ and the pigmentary properties, *Applied Surface Science* 254 , p.p 7314–7320
- [91] Rahal R., Pigot T., Foix D., Lacombe S., 2011, Photocatalytic efficiency and self cleaning properties under visible light of cotton fabrics coated with sensitized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 104, p.p 361-372
- [92] Gain A. K., Han J.-K., Jang H.-D., Lee B.-T., 2006, Fabrication of TiO₂–ZrO₂ coating on continuously porous SiC–Si₃N₄ composites, *Surface & Coatings Technology* 201, p.p 519–525
- [93] Zhang X., Zhou M., Lei L., 2006, TiO₂ photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon, *Carbon* 44 , p.p 325–333
- [94] Herrmann J.-M., Tahiri H., Ait –Ichou Y., Lassaletta G., González –Elipe A.R., Fernández A., 1997, Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz, *Applied Catalysis B: Environmental* 13, p.p 219-228
- [95] Mai L., Wang D., Zhang S., Xie Y., Huang C., Zhang Z., 2010, Synthesis and bactericidal ability of Ag/TiO₂ composite films deposited on titanium plate, *Applied Surface Science* 257, p.p. 974-978
- [96] Ilyes Jedidi, Sami Saodi, Sabeur Khemakhem, Andri Larbot, Najwa Elloumi-Ammar, Amine Fourati, Aboulhassan Charfi, Abdelhamid Ben Salah, Raja Ben Amar, 2009, Elaboration of new ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash applied to waste water treatment, *Journal of Hazardous Materials* 172 , p.p 152–158
- [97] Godfrey Madzivire, Wilson M. Gitari, V.R. Kumar Vadapalli, Tunde V. Ojumu, Leslie F. Petrik, 2011, Fate of sulphate removed during the treatment of circumneutral mine water and acid mine drainage with coal fly ash: Modelling and experimental approach, *Minerals Engineering* 24, p.p 1467-1477

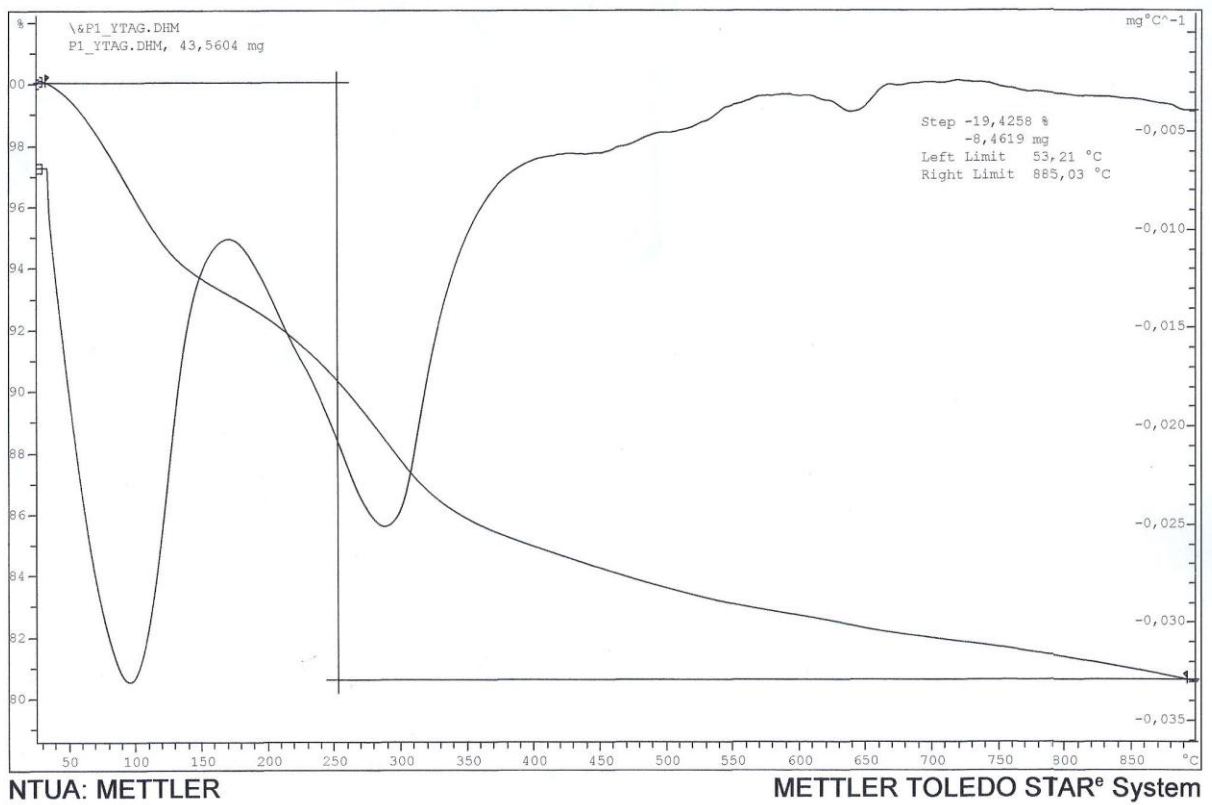
- [98] Mohan S., Gandhimathi R., 2009, Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 169 , p.p 351–359
- [99] Moutsatsou, A. & Protonotarios, V., 2006, Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes, *China Particuology*, 4 (2), p.p. 65-69
- [100] Papandreou, A., Stournaras, C.J. & Panias, D., 2007, Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *J Hazard Mater*, 148, p.p. 538-547
- [101] Yu Yeon-tae, 2004, Preparation of nanocrystalline TiO₂-coated coal fly ash and effect of iron oxides in coal fly ash on photocatalytic activity, *Powder Technology* 146, p.p 154–159
- [102] Shi Jian-wen, Chen Shao-hua, Ye Zhi-long, Wang Shu-mei, Wu Peng, 2010, Favorable recycling photocatalyst TiO₂/CFA: Effects of loading percent of TiO₂ on the structural property and photocatalytic activity, *Applied Surface Science* 257, p.p 1068-1074
- [103] Lee Jeong Hoon, Yang Yeong Seok, 2007, Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanoparticles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 93, Issue 1, p.p 237-242
- [104] Lee Jeong Hoon, Yang Yeong Seok, 2005, Effect of HCl concentration and reaction time on the change in the crystalline state of TiO₂ prepared from aqueous TiCl₄ solution by Precipitation, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, Issue 16, p.p 3573-3578.
- [105] Shi Jian-wen, Chen Shao-hua, Wang Shu-mei, Wu Peng, Xu Gui-hua, (2009), Favorable recycling photocatalyst TiO₂/CFA: Effects of loading method on the structural property and photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Volume 303, Issues 1–2, p.p 141–147

[106] Wang Bing, Li Qin, Wang Wei, Li Ying, Zhai Jianping, 2011, Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application, *Applied Surface Science* 257, p.p 3473-3479

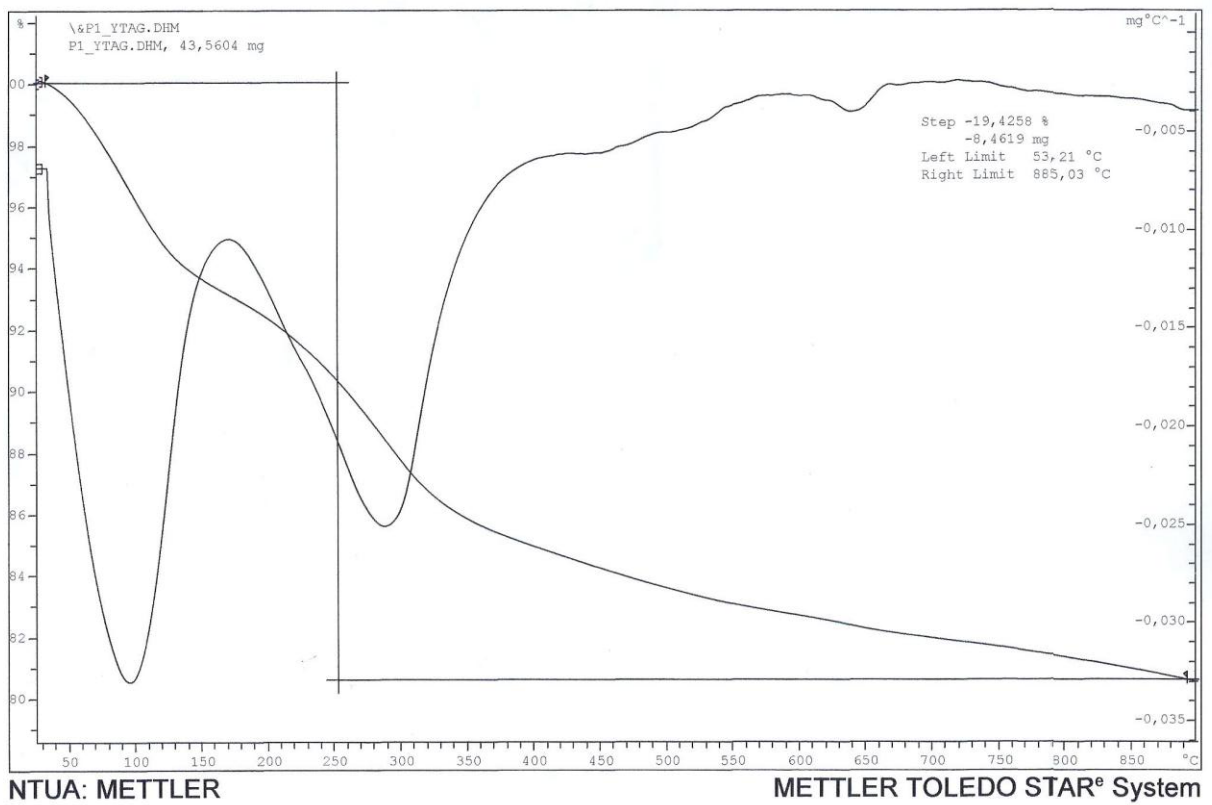
Παράρτημα



Διάγραμμα θερμοβαρυντικής ανάλυσης I.T. Αγ. Δημητρίου.



Διάγραμμα θερμοβαρτικής ανάλυσης Υ.Τ. Αγ. Δημητρίου.



Διάγραμμα θερμοβαρτικής ανάλυσης Υ.Τ. Μεγαλόπολης.

Βιογραφικό Σημείωμα

Μπαντούνα Ιωάννα

Προσωπικές Πληροφορίες

Ημ. Γέννησης: 24 Δεκεμβρίου 1986
Διεύθυνση: Τέλλου 3, Α. Πετράλωνα, Αθήνα, Τ.Κ. 11852
Τηλέφωνα: 210 3424754, 6972557912
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο:
ioannabad@hotmail.com

Σπουδές

2013
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Σχολή Χημικών
Μηχανικών, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»

2010
Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Πτυχίο Σχολής Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Βαθμός «Λίαν
Καλώς» 7,4

Τίτλος διπλωματικής εργασίας «Μεσοζωϊκοί θαλάσσιοι εβαπορίτες του
Ελλαδικού χώρου. Ποιοτικά χαρακτηριστικά, παρούσα κατάσταση και
προοπτικές βιομηχανικής αξιοποίησης», βαθμός 10

2004
Απολυτήριο 34^{ου} Ενιαίου Λυκείου Αθηνών.
Βαθμός « Λίαν Καλώς » 17,6

Εργασιακή Εμπειρία

Νοέμβριος 2010–Ιούλιος 2012
Πωλήτρια στην εταιρεία Venus Victoria

Μάϊος 2009–Μάϊος 2010
Υπάλληλος στο Τμήμα Τηλεφωνικών Πωλήσεων του ΟΤΕ

Μάρτιος 2008–Μάϊος 2008
Πρακτική εξάσκηση στην εταιρεία GeoSTAND E.E.

Σεπτέμβριος 2007-Ιούνιος 2008
Παράδοση μαθημάτων Αγγλικής Γλώσσας σε μαθήτρια Γυμνασίου

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά
2010
Πτυχίο Proficiency (Proficiency in English), University of Michigan

2010
Πτυχίο Proficiency (Proficiency in English), University of Lancashire

2002
Πτυχίο Lower (First Certificate in English), University of Cambridge

	<p>Γαλλικά <u>2002</u> Diplôme d'études en langue française (DEL F), 1er Degré</p>
Γνώσεις Η/Υ	<p>Άριστη γνώση Microsoft Office Άριστη γνώση χρήσης Internet</p>
Υποτροφίες	<p>Από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) «ΑΙΕΝ ΑΡΙΣΤΕΥΕΙΝ» : Τιμητική Υποτροφία προγράμματος: 2005-2006 Βραβείο προγράμματος: 2005-2006</p>
Συνέδρια	<p><u>23-25/5/2013</u> 9ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη, Poster και παρουσίαση, «Μικροδομή επικαλυμμένων λιγνιτικών τεφρών με διοξείδιο του τιτανίου»</p> <p><u>1/10/2012</u> Γαλλικό Ινστιτούτο Ελλάδος «Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οικονομικές και περιβαλλοντικές προκλήσεις»</p> <p><u>9-20/7/2012</u> Θερινό Σχολείο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος «Προηγμένα Υλικά, Μικρο-Νανοτεχνολογία & Διατάξεις», «Περιβάλλον- Ενέργεια- Ασφάλεια»</p> <p><u>22-23/1/2010</u> 1^ο Συνέδριο του Πανελληνίου Σωματίου Εργαζομένων στα Ελληνικά Πετρέλαια «Η πορεία της έρευνας, ανάπτυξης, παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου σε εθνικό και εταιρικό επίπεδο. Στόχοι- Προοπτικές»</p> <p><u>4/6/2009</u> «Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Πρακτικής Άσκησης 2005-2008»</p> <p><u>22-23/11/2007</u> Short Course in Microtectonics (Instructor Prof. Cees Passchier)</p> <p><u>4-7/10/2007</u> 8^ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο της Ελληνικής Γεωγραφικής Εταιρείας</p> <p><u>24-26/5/2007</u> 11^ο Διεθνές Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας «Γεωπεριβάλλον: χθές, σήμερα, αύριο»</p> <p><u>20/1/2007</u> «Ένας νέος γεωλόγος στην αγορά εργασίας» από το ΓΕΩΤ.Ε.Ε./ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ανατ. Στερεάς Ελλάδας</p>

17-18/12/2004

1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Φοιτητών Γεωλογίας

**Προσωπικά
Ενδιαφέροντα**

Σινεμά, ταξίδια, χορός