

# **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΕΡΛΙΤΗ**

Ηλιάνα Ντούνη

*Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργός, Ε.Μ.Π. – Εργαστήριο Μεταλλουργίας*

Χριστίνα Καπράλου

*Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργός, Ε.Μ.Π. – Εργαστήριο Μεταλλουργίας*

Λέξεις κλειδιά: Περγλίτης, πυριτικό ασβέστιο, τομπερμορίτης, μονωτικά υλικά

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ:**

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση ενώσεων πυριτικού ασβεστίου από απορρίμματα που προκύπτουν κατά την επεξεργασία του περγλίτη. Τα μορφοποιημένα προϊόντα πυριτικού ασβεστίου αποτελούν μια σημαντική κατηγορία μονωτικών δομικών στοιχείων διότι είναι θερμομονωτικά, ελαφροβαρή και πυράντοχα. Για την εργαστηριακή σύνθεση ενώσεων πυριτικού ασβεστίου δοκιμάστηκαν τέσσερα είδη απορρίψεων που προέκυψαν κατά την κατάτμηση και τη θερμική κατεργασία -διόγκωση- του περγλίτη. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στους 205 °C για 2 ώρες, σε μοριακή αναλογία CaO / SiO<sub>2</sub> ίση με 1, πυκνότητα πολφού 10 mL/g και προσθήκη NaOH 1% κ.β. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης των απορριμμάτων περγλίτη για τον σχηματισμό μιας ένυδρης φάσης του πυριτικού ασβεστίου του κρυσταλλικού αλουμινούχου τομπερμορίτη. Η απόδοση της διεργασίας κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα που ξεπερνούν το 97 %. Η εφαρμογή της μεθόδου συνεπάγεται πολλαπλά περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν τόσο από την εξοικονόμηση ενέργειας λόγω της χρήσης μονωτικών υλικών όσο και από την αξιοποίηση των μεταλλευτικών απορριψεων.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ευαισθητοποίηση σε θέματα προστασίας περιβάλλοντος και η ανάγκη για μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης στα κτίρια τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκοσμίως, κατευθύνει τις σύγχρονες τάσεις της κατασκευαστικής βιομηχανίας στην ευρεία χρήση των μονωτικών υλικών. Τα μονωτικά προϊόντα με κύριο συστατικό το πυριτικό ασβέστιο αποτελούνται από ασβεστοπυριτικές κρυσταλλικές φάσεις όπως ο τομπερμορίτης, ο ξονόλιθος και ο βολλαστονίτης αλλά και ημικρυσταλλικές όπως το CSH(I) και το CSH(II), οι οποίες περιέχουν ασβέστιο και πυρίτιο σε διαφορετική μοριακή αναλογία. Πρόκειται για υλικά τα οποία παρουσιάζουν θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, συνδυάζουν ένα πλήθος πλεονεκτημάτων όπως ότι έχουν χαμηλό ειδικό βάρος και προσφέρουν υψηλό αισθητικό αποτέλεσμα, ενώ η ανόργανη σύστασή τους τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον και ασφαλή για τον χρήστη. Τα μορφοποιημένα υλικά με κύριο συστατικό τις ένυδρες ενώσεις του πυριτικού ασβεστίου χρησιμοποιούνται ευρέως από την κατασκευαστική βιομηχανία σαν μονωτικά προϊόντα, πίνακες διαμόρφωσης εσωτερικών χώρων και άλλα δομικά υλικά. Επίσης προϊόντα με βάση το πυριτικό ασβέστιο είναι κατάλληλα για υλικά επικαλύψεων αλλά και για ειδικές βιομηχανικές μονώσεις.

Τα προϊόντα πυριτικού ασβεστίου παράγονται με την υδροθερμική κατεργασία πυριτικών και ασβεστούχων ενώσεων και στη συνέχεια μορφοποιούνται σε υδροθερμικές συνθήκες, σε κάποιες περιπτώσεις και με την προσθήκη ιών ενίσχυσης. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει αρχικά το σχηματισμό ενός άμορφου ζελατινώδους στερεού που καλείται «CSH-gel», το οποίο στη συνέχεια αναπτύσσει την κρυσταλλική δομή σχηματίζοντας τις ημικρυσταλλικές φάσεις CSH(I) και CSH(II). Τελικά, σχηματίζονται οι αντίστοιχες κρυσταλλικές ενώσεις του πυριτικού ασβεστίου ανάλογα με το λόγο Ca/Si και τις συνθήκες της κατεργασίας. (Oguri 1984). Οι βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής αλλά και οι μελέτες μέχρι σήμερα έχουν επικεντρωθεί στην σύνθεση υλικών πυριτικού ασβεστίου από υπερκαθαρές ορυκτές πηγές (χαλαζίας, γη διατόμων κ.α.) με προφανή τα μειονεκτήματα του αυξημένου κόστους αλλά και της μη ορθολογικής αξιοποίησης των ορυκτών πόρων. Η μελέτη για την χρήση των απορριμμάτων της βιομηχανίας περλίτη σαν πηγή πυριτίου στην σύνθεση κρυσταλλικών ενώσεων πυριτικού ασβεστίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι τα απορρίμματα περλίτη έχουν υψηλό ποσοστό σε πυρίτιο, αλλά χαμηλό κόστος. Επιπλέον πιθανή αξιοποίηση τους παρουσιάζει και σημαντικό όφελος από την μη απόθεσή τους στο περιβάλλον.

Ένα σημαντικό συστατικό των περλιτών είναι το κρυσταλλικό νερό που εμφανίζεται σε περιεκτικότητες 2-5 %, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα στον περλίτη να διογκώνεται, όταν θερμανθεί ταχύτατα σε υψηλή θερμοκρασία. Κατά τη διόγκωση σχηματίζεται μια αφροϋαλώδης μάζα με πολύ μικρό ειδικό βάρος της τάξης των 80-120 kg/m<sup>3</sup>. (Harben 1996) Η ποιότητα του διογκωμένου υλικού, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κοκκομετρία του περλίτη στο υλικό τροφοδοσίας της καμίνου διόγκωσης. (Chesterman 1975) Η διαδικασία κατάτμησης του περλίτη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλης ποσότητας αδιόγκωτου θραυσμένου υλικού που κρίνεται ακατάλληλο προς διόγκωση λόγω της κοκκομετρίας του. Επιπλέον, κατά τη διόγκωση του περλίτη στα απαέρια της καμίνου συγκεντρώνεται μεγάλη ποσότητα σκόνης που αποτελεί ένα ακόμη απόρριμμα της βιομηχανίας περλίτη.

Στο παρόν άρθρο μελετάται η σύνθεση κρυσταλλικών ένυδρων ενώσεων πυριτικού ασβεστίου χρησιμοποιώντας τα απορρίμματα περλίτη σαν πηγή πυριτίου.

## 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Τα δείγματα περλίτη που μελετήθηκαν προέρχονται από τα ορυχεία της εταιρείας S&B Industrial Minerals S.A. στην Μήλο. Πρόκειται για τρία δείγματα αδιόγκωτου περλίτη που προέκυψαν κατά την θραύση και λειοτρίβηση του υλικού, ενώ το τέταρτο δείγμα είναι σκόνη διογκωμένου περλίτη από τα απαέρια της καμίνου διόγκωσης.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο INCONEL όγκου 600 mL, σε θερμοκρασία 205 °C, με ρυθμό ανάδευσης 540 στροφές το λεπτό και χρόνο παραμονής 2 ώρες. Αρχικά, παρασκευάστηκε υπέρκορο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub>, αναδεύοντας οξείδιο του ασβεστίου CaO υψηλής καθαρότητας με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά στους 40 °C. Στη συνέχεια προστέθηκαν ο περλίτης και το καυστικό νάτριο NaOH. Τα υλικά αναδεύτηκαν για 30 λεπτά όλα μαζί ώστε να σχηματιστεί ένας ομογενής πολφός. Η ποσότητα του ασβεστίου και του περλίτη υπολογίστηκαν έτσι ώστε ο ατομικός λόγος Ca/Si του μίγματος να είναι ίσος με 1, ενώ η προσθήκη του καυστικού νατρίου ήταν ίση με 1 % κ.β ως προς τα στερεά. Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε ήταν τέτοια ώστε η αναλογία υγρών προς στερεά να είναι ίση με 10 mL/g.

Ο πολφός που προέκυψε μετά το τέλος της υδροθεμικής κατεργασίας διηθήθηκε και στο στερεό έγιναν εκπλύσεις με νερό και αιθανόλη για να αποφευχθεί ο κίνδυνος της ενανθράκωσης. (Siauciunas 2004). Στη συνέχεια

το στερεό ξηράνθηκε στους  $100 \pm 5$  °C και λειοτριβήθηκε σε μέγεθος κόκκων κάτω από 45 μm.

Για τον προσδιορισμό των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των δειγμάτων περλίτη πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση, με διαλυτοποίηση με μίγμα οξέων και μέτρηση με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Particle size Analyzer Mastersizer του οίκου Malvern και για μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 500 μm πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση. Η ορυκτολογική ανάλυση τόσο των πρώτων υλών όσο και των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD) σε φασματογράφο Siemens D5000 με ακτινοβολία Cu-Kα1 (Ni filtered), σε γωνία 2θ από 5 έως 70 ° και βήμα 0.02 °/sec. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος DIFFRAC plus Release 2006 Eva Version 12.0 rev 0. Η ανάλυση των δειγμάτων με Θερμική Βαρυτομετρική (TG) και Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Setaram TG-DTA σε θερμοκρασία 25-1000 °C, με ρυθμό 20 °C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα He. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η απόδοση της υδροθερμικής κατεργασίας εφαρμόζοντας τη μέθοδο «Αδιάλυτο σε οξύ υπόλειμμα» (Acid Insoluble Residue – AIR) (Klimesch 1996) στα προϊόντα των δοκιμών. Η δοκιμή αυτή περιλαμβάνει κατεργασία του δείγματος με διάλυμα HCl 10 % κ.ο. Η απόδοση (α) της κατεργασίας προσδιορίστηκε βάσει του τύπου:

$$\alpha (\%) = 100 - \text{AIR} (\%).$$

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

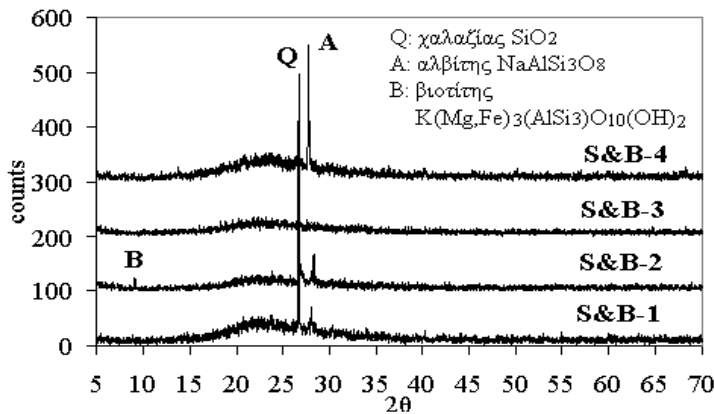
#### 3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Τα δείγματα περλίτη που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση ενώσεων πυριτικού ασβεστίου αξιολογήθηκαν με χημική, ορυκτολογική και κοκκομετρική ανάλυση. Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 όλα τα δείγματα περιέχουν υψηλό ποσοστό οξειδίου του πυριτίου που κυμαίνεται από 70 % μέχρι 76% για το δείγμα S&B-3. Επιπλέον, σημαντική είναι και η περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του αλουμινίου, σε ποσοστό 13-14 % καθώς και οξειδίων του καλίου και του νατρίου, ίση με 3-4 %. Το ειδικό βάρος βρέθηκε ίσο με 2.3 g/cm<sup>3</sup> για τα δείγματα αδιάγκωτου περλίτη και περίπου ίσο με 2 g/cm<sup>3</sup> για τη σκόνη του διογκωμένου υλικού.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση % κ.β. των δειγμάτων περλίτη

Οξείδιο	S&B-1	S&B-2	S&B-3	S&B-4
SiO <sub>2</sub>	74.42	71.72	76.32	73.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.07	13.52	12.79	13.92
TiO <sub>2</sub>	0.39	0.26	0.28	0.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.17	1.22	0.89	1.08
MgO	0.31	0.46	0.15	0.25
CaO	1.33	0.84	0.95	1.35
K <sub>2</sub> O	2.43	3.80	2.83	2.64
Na <sub>2</sub> O	4.21	3.53	4.15	4.00
L.O.I.	2.65	4.66	1.62	2.71
Σύνολο	99.99	100.02	99.97	100.02

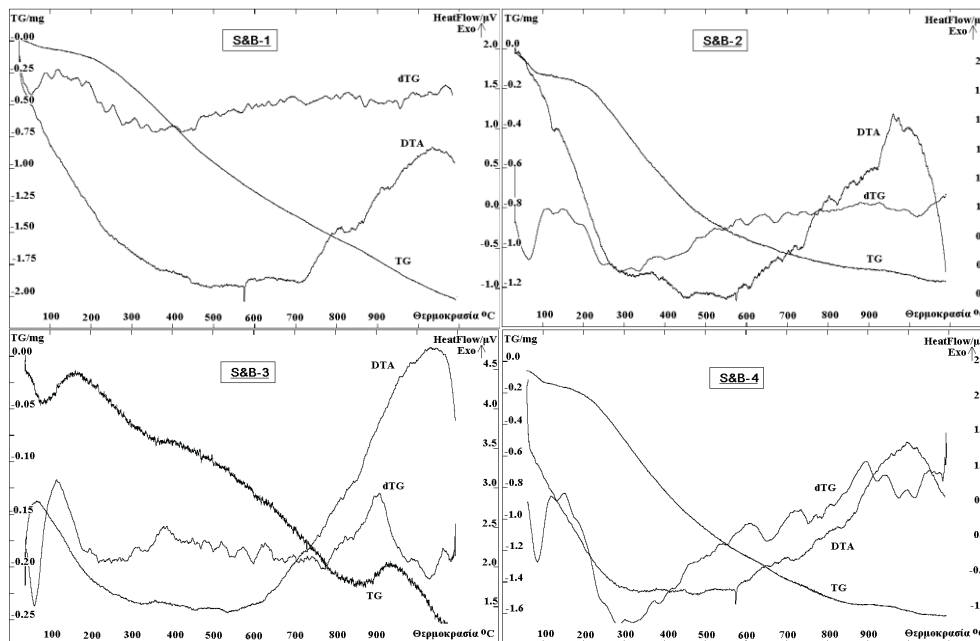
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων περλίτη με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X παρουσιάζεται στην Εικόνα 1 και έδειξε πως υπάρχει μεγάλο ποσοστό άμορφου SiO<sub>2</sub>, ενώ και στα τρία αδιόγκωτα απορρίμματα υπάρχει ένα ποσοστό χαλαζία (SiO<sub>2</sub>) και αλβίτη (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Βιοτίτης (K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) εντοπίζεται μόνο στο δείγμα S&B-2. Στο δείγμα που προέρχεται από διόγκωση (S&B3) εμφανίζεται μόνο άμορφο SiO<sub>2</sub>.



Εικόνα 1. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των δειγμάτων περλίτη

Επιπλέον, προσδιορίστηκε η κατά βάρος περιεκτικότητα σε χαλαζία των δειγμάτων περλίτη με τη μέθοδο του ZnO και πιο συγκεκριμένα με

Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ σε μίγματα αποτελούμενα από 5 g περλίτη και 0.25 g σκόνη ZnO. Οι τιμές που ελήφθησαν είναι 5, 3, και 6 % για τα δείγματα περλίτη S&B-1, S&B-2, και S&B-4, αντίστοιχα. Το δείγμα S&B-3 δεν περιέχει κρυσταλλικές φάσεις.

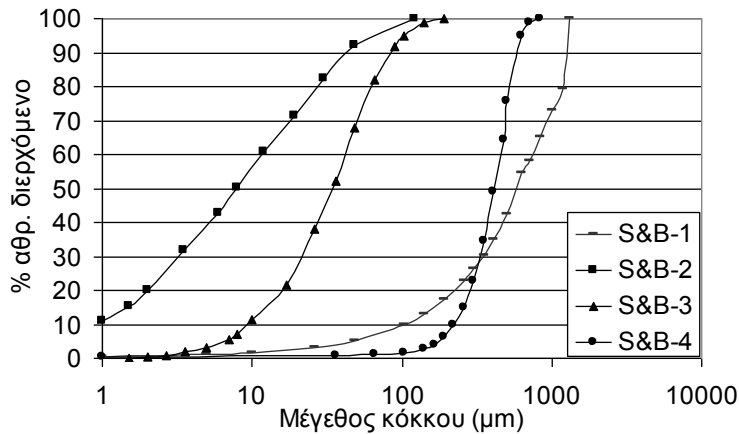


Εικόνα 2. Διαγράμματα TG – DTA των δειγμάτων περλίτη

Η θερμική βαρυτομετρική ανάλυση των δειγμάτων (Εικόνα 2) έδειξε ότι υπάρχει μια σταθερή απώλεια βάρους που οφείλεται στην απώλεια του χημικά δεσμευμένου νερού των δειγμάτων περλίτη. Τα διαγράμματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν μια μικρή ενδόθερμη δράση στους 580 °C που οφείλεται στη διάσπαση των αργιλοπυριτικών ορυκτών, αλβίτη και βιοτίτη.

Μια σημαντική παράμετρος στα ετερογενή συστήματα είναι η κοκκομετρική κατανομή του στερεού, καθώς σχετίζεται με την διεπιφάνεια στερεού-ρευστού και επομένως με την κινητική συμπεριφορά του προς μελέτη συστήματος. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζονται τα σχετικά διαγράμματα των δειγμάτων περλίτη, τα οποία θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες. Τα δείγματα S&B-1 και S&B-4 είναι τα

πιο χονδρόκοκκα καθώς λιγότερο από το 10% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 100μm, ενώ τα S&B-2 και S&B-3 είναι τα πιο λεπτόκοκκα με το 90% του υλικού να έχει μέγεθος κάτω από 100μm



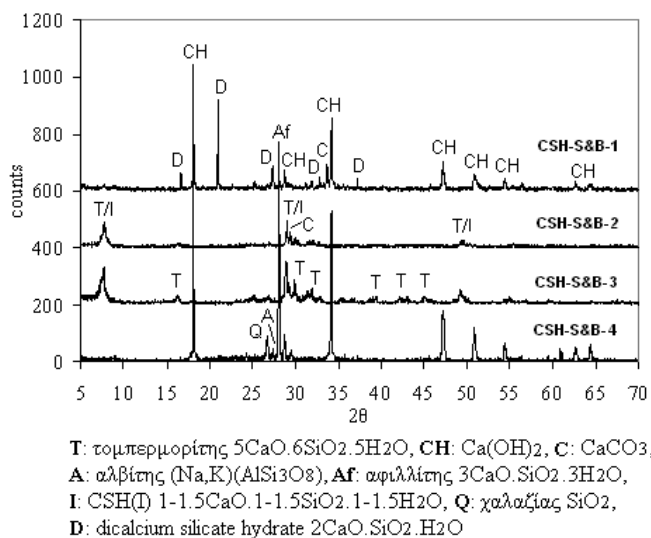
Εικόνα 3. Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής των δειγμάτων περλίτη

### 3.2 Αξιολόγηση προϊόντων

Η αξιολόγηση των προϊόντων για τον εντοπισμό των κρυσταλλικών φάσεων που σχηματίστηκαν κατά την υδροθερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.

Στα προϊόντα που προέκυψαν από δοκιμές με χρήση των δειγμάτων περλίτη S&B-2 και S&B-3 (λεπτόκοκκα) δεν παρατηρείται η παρουσία άμορφη πυριτικής φάσης ή δευτερευόντων ορυκτών, όμοιων με αυτά που εντοπίστηκαν στις πρώτες ύλες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι αυτοί οι δύο περλίτες με την υδροθερμική κατεργασία μετασχηματίστηκαν πλήρως, έτσι δεν εμφανίζονται στα προϊόντα της κατεργασίας ίχνη από τις φάσεις που είχαν ταυτοποιηθεί στους περλίτες που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες. Διακρίνονται κορυφές στις 7.5° και 29°, που αντιστοιχούν σε τομπερμορίτη ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ή/και CSH(I) ( $1-1.5\text{CaO} \cdot 1-1.5\text{SiO}_2 \cdot 1-1.5\text{H}_2\text{O}$ ) (Siauciunas 2004) (Wiesława 1997) (Wiesława 1999), φάσεις που είναι συνήθεις στα εμπορικά προϊόντα πυριτικού ασβεστίου. Το CSH(I) είναι μια ημικρυσταλλική φάση που θεωρείται «πρόδρομη» του τομπερμορίτη για αυτό και ταυτοποιείται με τις ίδιες κορυφές με αυτόν σε

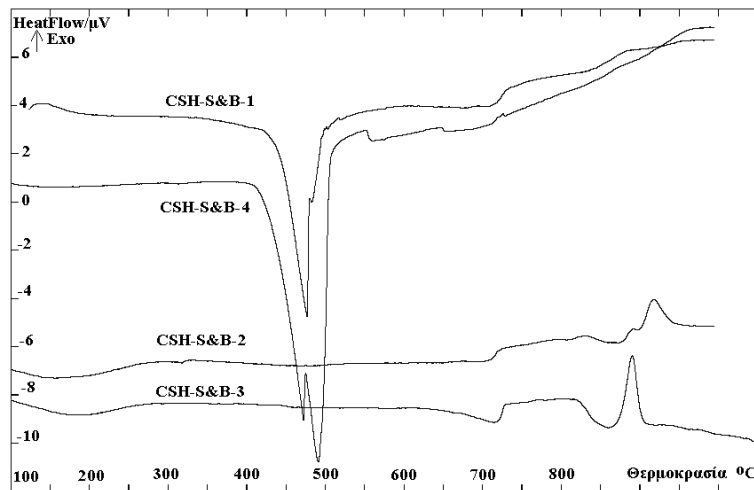
πολλές περιπτώσεις. Εάν συγκριθούν τα προϊόντα των δύο λεπτόκοκκων δειγμάτων είναι προφανές ότι στο προϊόν που παράχθηκε με εφαρμογή του περλίτη S&B-3 οι φάσεις του πυριτικού ασβεστίου είναι καλύτερα κρυσταλλωμένες. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι το δείγμα S&B-3 δεν περιέχει δευτερεύοντα ορυκτά -χαλαζία, αλβίτη και βιοτίτη- όπως το S&B-2, αλλά αποτελείται κυρίως από άμορφο υλικό που μπορεί να αποδομηθεί και να αντιδράσει πιο εύκολα σε βασικό περιβάλλον.



Εικόνα 4. Διάγραμμα XRD των προϊόντων σύνθεσης πυριτικού ασβεστίου

Τα χονδρόκοκκα δείγματα περλίτη (S&B-1 και S&B-4) προκύπτει πως δεν αντιδρούν εύκολα με το ασβέστιο και γι' αυτό εμφανίζονται έντονες κορυφές που αποδίδονται σε  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και ορυκτά που εντοπίζονται στις πρώτες ύλες, καταδεικνύοντας ότι ένα μέρος τους δεν έχει αντιδράσει. Στην περίπτωση του πρώτου δείγματος το διάγραμμα XRD δείχνει το σχηματισμό της ένυδρης φάσης του ορθοπυριτικού ασβεστίου με χημικό τύπο  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ενώ το δείγμα περλίτη S&B-4 παρουσιάζει μια έντονη κορυφή που μπορεί να αποδοθεί στο ορυκτό αφιλλίτη με χημικό τύπο  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Δηλαδή, σχηματίζονται κρυσταλλικές φάσεις που έχουν λόγο Ca/Si ίσο με 2 και 3, ενώ είναι επιθυμητές οι φάσεις με λόγο Ca/Si περίπου 1, γι' αυτό άλλωστε και η αναλογία ασβεστούχων και πυριτικών ενώσεων στο μίγμα των πρώτων υλών ήταν τέτοια ώστε να διασφαλίζεται αυτή η αναλογία.





Εικόνα 5. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης –DTA– των προϊόντων σύνθεσης πυριτικού ασβεστίου

Η ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων ολοκληρώθηκε με την εφαρμογή Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) στα δείγματα. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην ταυτοποίηση των φάσεων πυριτικού ασβεστίου, καθώς διευκολύνεται ο μεταξύ τους διαχωρισμός και εντοπίζεται εύκολα η παρουσία  $\text{CaCO}_3$ , σε αντίθεση με το XRD όπου συχνά οι κύριες κορυφές των ορυκτών τομπερμορίτη, CSH(I) αλλά και  $\text{CaCO}_3$  συμπίπτουν. Τα διαγράμματα DTA των προϊόντων που προέκυψαν από την υδροθερμική κατεργασία με ασβέστιο των διαθέσιμων δειγμάτων περλίτη παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.

Στο υλικό που σχηματίστηκε χρησιμοποιώντας το δείγμα περλίτη S&B-2 παρατηρείται μια ευρεία κοίλη καμπύλη σε θερμοκρασία 100-300 °C που οφείλεται στην ενδόθερμη απώλεια του κρυσταλλικού νερού που περιέχεται στον τομπερμορίτη ή στο CSH(I). Στη θερμοκρασιακή περιοχή 850-950 °C παρατηρούνται δύο εξώθερμες αντιδράσεις: η πρώτη στην περιοχή από 850 έως 920°C που οφείλεται στον εξώθερμο μετασχηματισμό του τομπερμορίτη σε β-βολλαστονίτη ( $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) και η δεύτερη στην περιοχή από 920 έως 950°C που αποδίδεται στον μετασχηματισμό του CSH(I) σε β-βολλαστονίτη. Με την εξώθερμη αυτή δράση διασαφηνίζεται ότι το υλικό που προέκυψε από την υδροθερμική κατεργασία του περλίτη S&B-2 είναι μίγμα κρυσταλλικού τομπερμορίτη και ημικρυσταλλικού CSH(I). (Mackenzie 1970).

Το προϊόν από την κατεργασία του δείγματος S&B-3 παρουσιάζει τη χαρακτηριστική μορφή του DTA που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική ένωση του τομπερμορίτη, δηλαδή υπάρχει η ενδόθερμη απώλεια των κρυσταλλικών μορίων νερού στους 100-300 °C και μια εξώθερμη δράση στους 890 °C, όπου ο τομπερμορίτης μετασχηματίζεται σε βολλαστονίτη. Επομένως, πρόκειται για ένα κρυσταλλικό υλικό αποτελούμενο όπως και πολλά εμπορικά μονωτικά προϊόντα από καθαρό τομπερμορίτη.

Από την αξιολόγηση των διαγραμμάτων DTA μπορεί επίσης να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι ένυδρες φάσεις πυριτικού ασβεστίου που κρυσταλλώθηκαν κατά την υδροθερμική διεργασία, είναι εμπλουτισμένες σε αλουμίνιο. Έχει αποδειχθεί από προηγούμενες μελέτες ότι η μορφή και η θέση της κορυφής μετασχηματισμού σε βολλαστονίτη, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του σε αλουμίνιο (Al), τα ιόντα του οποίου υπό ορισμένες συνθήκες αντικαθιστούν τα πυριτικά ιόντα στη δομή του τομπερμορίτη. (Merlino 2001). Ειδικότερα, η παρουσία αλουμινίου προκαλεί τη μετατόπιση της εξώθερμης δράσης σε υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ η κορυφή εμφανίζεται πιο μικρή και φαρδιά. (Klimesch 1999a, Klimesch 1999b, Klimesch 2002). Οι δράσεις μετασχηματισμού του τομπερμορίτη σε βολλαστονίτη των δειγμάτων S&B-2 και S&B-3 είναι ελαφρώς μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές των καθαρών ορυκτών φαινόμενο που επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι τα δείγματα περιέχουν αλουμινούχο τομπερμορίτη. Η ενδόμηση των ιόντων αλουμινίου σε πυριτικές θέσεις είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς όλοι οι περλίτες περιέχουν 13-14% αλουμίνιο.

Τα χονδρόκοκκα δείγματα περλίτη φαίνεται πως δεν βοηθούν στο σχηματισμό ορυκτών τύπου τομπερμορίτη στις συνθήκες που μελετήθηκαν, όπως διαπιστώθηκε και από την ανάλυση XRD. Η έντονη ενδόθερμη δράση σε θερμοκρασία 470 °C αποδίδεται στη διάσπαση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , που έχει παραμείνει στο προϊόν της κατεργασίας χωρίς να έχει αντιδράσει. Στα δείγματα αυτά και σε θερμοκρασία 700-750 °C παρατηρείται η ενδόθερμη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου. Το  $\text{CaCO}_3$  είναι δυνατόν να προέρχεται από δύο πηγές με την επίδραση του ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$ : α) από το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  των πρώτων υλών σύμφωνα με την αντίδραση  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  και β) από την διάσπαση των ενώσεων πυριτικού ασβεστίου, σύμφωνα με την αντίδραση  $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2 \rightarrow 5\text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Mackenzie 1970).

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός ένυδρων ενώσεων του πυριτικού ασβεστίου, και ειδικότερα αλουμινούχου τομπερμορίτη και ημικρυσταλλικού CSH(I). Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο ποσοτικός προσδιορισμός του βαθμού μετατροπής του περλίτη στις επιθυμητές ενώσεις, ο οποίος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο

AIR.(Klimesch 1996) Σύμφωνα με τη μέθοδο οι ενώσεις πυριτικού ασβεστίου διαλύονται στο όξινο διάλυμα HCl που χρησιμοποιείται, ενώ ο περλίτης είναι αδιάλυτος, με αποτέλεσμα να προσδιορίζεται το ποσοστό του περλίτη που δεν έχει αντιδράσει και επομένως η απόδοση ( $\alpha$ ) της υδροθερμικής κατεργασίας, με βάση τον τύπο :

$$\alpha (\%) = 100 - \text{AIR} (\%).$$

Πίνακας 2. Απόδοση της υδροθερμικής κατεργασίας

Πρώτη ύλη	A.I.R. (%)	Απόδοση ( $\alpha$ %)
S&B-1	35,49	64,51
S&B-2	2,13	97,87
S&B-3	0,03	99,97
S&B-4	46,23	53,77

Τα αποτελέσματα της δοκιμής AIR παρουσιάζονται στον Πίνακα 2, όπου διακρίνεται το υψηλό ποσοστό μετατροπής σε πυριτικό ασβέστιο στις περιπτώσεις των λεπτόκοκκων δειγμάτων περλίτη, που αντιστοιχεί σε μια απόδοση της διεργασίας σε ποσοστό υψηλότερο από 97 %. Ειδικότερα, το προϊόν από την κατεργασία του περλίτη S&B-3, το οποίο ταυτοποιήθηκε ως καθαρός αλουμινούχος τομπερμορίτης, έχει αντιδράσει πρακτικά πλήρως.

Τα χονδρόκοκκα δείγματα περλίτη παρουσιάζουν πολύ χαμηλά ποσοστά επιβεβαιώνοντας τις παρατηρήσεις της ορυκτολογικής ανάλυσης, κατά τις οποίες δεν έχει αντιδράσει ολόκληρη η ποσότητα του περλίτη. Το μεγάλο μέγεθος κόκκου των δειγμάτων περλίτη S&B-1 και S&B-4, αποδεικνύεται ότι είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς μειώνεται αισθητά η επιφάνεια επαφής του πυριτίου με το ασβέστιο με αποτέλεσμα να παραμένει μεγάλη ποσότητα των πρώτων υλών ανεκμετάλλευτη.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Τα απορρίμματα αδιόγκωτου και διογκωμένου περλίτη περιέχουν ένα υψηλό ποσοστό άμορφης πυριτίας ( $\text{SiO}_2$ ), που τα καθιστά ικανά να

αποτελέσουν πυριτική πηγή, ενώ περιέχουν και αξιόλογη ποσότητα αλουμινίου.

- Ο περλίτης αποδείχτηκε πως μπορεί να αποτελέσει την κατάλληλη πηγή πυριτίου για το σχηματισμό αλουμινούχου τομπερμορίτη ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) και ημικρυσταλλικού CSH(I) ( $1-1.5\text{CaO}\cdot 1-1.5\text{SiO}_2\cdot 1-1.5\text{H}_2\text{O}$ ) σε υδροθερμικές συνθήκες κατεργασίας με υδράσβεστο σε λόγο  $\text{Ca}/\text{Si}=1$ , παρουσία καυστικού νατρίου ( $\text{NaOH}$ ).

- Καθοριστικός παράγοντας στο σχηματισμό και την κρυσταλλικότητα των φάσεων πυριτικού ασβεστίου αποδείχτηκε η κοκκομετρία του περλίτη που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη. Από απορρίμματα περλίτη με κοκκομετρία κάτω από  $100\ \mu\text{m}$ , είναι δυνατόν να παραχθούν πιο καθαρά υλικά, τα οποία περιέχουν κυρίως τις επιθυμητές ένυδρες ενώσεις πυριτικού ασβεστίου με αναλογία  $\text{Ca}/\text{Si}$  ίση με ένα.

- Από δείγματα περλίτη με κοκκομετρία από  $100\ \mu\text{m}$  -  $1000\ \mu\text{m}$  παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ανεπιθύμητων ενώσεων πυριτικού ασβεστίου με αναλογία  $\text{Ca}/\text{Si}$  δύο έως τρία. Επιπλέον εντοπίστηκε ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) που οφείλεται στο υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) που δεν αντέδρασε αλλά και στην δευτερογενή ενανθράκωση των πυριτικών φάσεων του ασβεστίου.

- Το βέλτιστο υλικό προέκυψε από υδροθερμική κατεργασία του περλίτη που ήταν απόρριμμα της διόγκωσης. Το προϊόν αυτό περιέχει καθαρό αλουμινούχο τομπερμορίτη, ενώ η απόδοση της διεργασίας ήταν σχεδόν 100%.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Chesterman C., “Perlite” in “Industrial Minerals and Rocks”, 4<sup>th</sup> edition, Lefond (1975) 927-934

Harben P. W. and Kuzvart M., “Industrial Minerals : a global geology”, Industrial Minerals information, London (1996)

Klimesh D. S., Ray A. and Sloane B., “Autoclaved cement-quartz pastes: The effects on chemical and physical properties when using ground quartz

with different surface areas Part I: quartz of wide particle distribution”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 9 (1996), 1399-1408

Klimesch D. S. and Ray A., “DTA-TG study of the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems under hydrothermal conditions”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56 (1999a), 27-34

Klimesch D. S. and Ray A., “DTA-TG evaluations of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system treated hydrothermally”, *Thermochimica Acta*, Vol. 334 (1999b), 115-122

Klimesch D. S., Ray A. and Guerbois J. “Differential scanning calorimetry evaluation of autoclaved cement based building materials made with construction and demolition waste”, *Thermochimica Acta*, Vol. 389 (2002), 195-198

Mackenzie R. C., «Differential Thermal Analysis, Volume I, Fundamental Aspects», Academic Press, London and New York (1970)

Matsusita T., Aono Y. and Shibata S., “Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite based material”, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No 7 (2004), 1251-1257

Merlino S., Bonaccorsi E. and Armbruster T., “The real structure of tobermorite 11 Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications”, *Eur. J. Mineral*, Vol. 13 (2001), 577-590

Oguri Y., Awata M., Saito J., Inoue S., Andio T. and Abe M., “Process for preparing calcium silicate shaped product”, US Patent 4,427,611 (1984)

Siauciunas R and Baltakys K., “Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO<sub>2</sub> or quartz”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34 (2004), 2029–2036

Wiesława Nocuń-Wczelik, “Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27 (1997), 83–92

Wiesława Nocuń-Wczelik, “Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29 (1999), 1759–1767

