

ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παναγιώτης Κάβουρας

Μεταδιδακτορικός Ερευνητής, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Γεώργιος Δημητρακόπουλος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Θωμάς Κεχαγιάς

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Γεώργιος Καϊμακάμης

M.Sc. Χημικός Μηχανικός, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Φιλομήλα Κομνηνού

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Θεόδωρος Καρακώστας

Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, στερεοποίηση, δομικά υλικά, μηχανικές ιδιότητες

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής των μεθόδων της υαλοποίησης και της αλκαλικής ενεργοποίησης για την αδρανοποίηση ή/και τη στερεοποίηση ορισμένων σημαντικών ρευμάτων στερεών βιομηχανικών αποβλήτων (ΣΒΑ) του Ελλαδικού χώρου. Οι δύο παραπάνω μέθοδοι βασίζονται στην προσπάθεια ρύθμισης των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των προϊόντων από την ανάπτυξη και τη διευθέτηση των δομών τους στη μικρο- και νανο- κλίμακα. Τα τελικά προϊόντα είναι αδρανή, με καλά προσδιορισμένες μικροδομικές, θερμικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες, και μπορούν να βρουν χρήση σε δομικές εφαρμογές. Παράλληλα, είναι δυνατή η εφαρμογή συνεργιστικής προσέγγισης, στην περίπτωση της υαλοποίησης, όπου διαφορετικά ΣΒΑ συνδυάζονται μετά από κατάλληλο σχεδιασμό, ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές ιδιότητες ενώ παράλληλα ελαχιστοποιείται η χρήση πρόσθετων υλικών, τα οποία αυξάνουν το κόστος αδρανοποίησης και στερεοποίησης.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διεργασίες της υαλοποίησης και της αλκαλικής ενεργοποίησης διερευνήθηκαν τόσο για την παραγωγή προϊόντων από ΣΒΑ, κυρίως για δομικές εφαρμογές, όσο και για την αδρανοποίηση, σταθεροποίηση και ανακύκλωση τοξικών ΣΒΑ. Σε ότι αφορά το πρώτο, είναι δυνατή η παραγωγή 'οικολογικών' δομικών υλικών με ιδιότητες αντίστοιχες του τσιμέντου Πόρτλαντ, χωρίς να απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO₂ για την παρασκευή τους [Antiohos, 2007]. Επίσης είναι δυνατή η δημιουργία σύγχρονων υαλοκεραμικών υλικών που παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με αντίστοιχα παραδοσιακά υλικά (π.χ. μορφοποίηση, αντοχές, εμφάνιση). Σε ότι αφορά τα τοξικά ΣΒΑ που είναι επιβαρυνμένα με βαρέα μέταλλα, εφαρμόστηκε εκτεταμένα η αδρανοποίησή τους εντός υαλώδους μήτρας, η οποία καθιστά ασφαλή την επαναχρησιμοποίησή τους σε μορφή υάλου ή υαλοκεραμικού υλικού. Τα τελικά προϊόντα είναι αδρανή, με καλά προσδιορισμένες μικροδομικές, θερμικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες, για χρήση σε δομικές εφαρμογές.

Η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων αυτών μπορεί να είναι άμεση μέσα από τη μεταφορά τεχνολογίας σε παραγωγικούς φορείς δεδομένου ότι στην Ελλάδα υπάρχει σημαντικός αριθμός εταιρειών που δραστηριοποιούνται στους τομείς της μεταλλουργίας, διύλισης πετρελαίου, παραγωγής λιπασμάτων και χημικών προϊόντων, επιφανειακής επεξεργασίας μετάλλων κλπ.

2. ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΡΕΥΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Ιπτάμενη τέφρα των θερμοηλεκτρικών σταθμών ενέργειας

Η ενεργειακή πολιτική της Ελλάδας τα τελευταία 50 χρόνια επικεντρώνεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την ξηρή καύση των λιγνιτών, έτσι ώστε η εξάρτηση της χώρας από το πετρέλαιο να είναι η ελάχιστη δυνατή. Αυτή η πολιτική έχει σαν αποτέλεσμα την καύση όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων λιγνίτη που εξορύσσονται κυρίως σε δύο περιοχές: στη Δυτική Μακεδονία και στη Μεγαλόπολη [Ιτσκος, 2000].

Η καύση του λιγνίτη συνοδεύεται από την παραγωγή παραπροϊόντων των οποίων η σύσταση και οι ποσότητες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις εξαιτίας των διαφορών στα γεωλογικά στρώματα που βρίσκεται το κοίτασμα. Τα παραπροϊόντα αυτά είναι αέρια όπως CO₂ και SO₃ και στερεά, όπως η τέφρα πυθμένα ή καταπίπτουσα τέφρα (bottom slag) και η ιπτάμενη τέφρα (fly ash). Η ιπτάμενη τέφρα (IT) αποτελεί το σημαντικότερο παραπροϊόν και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες τόσο στον Ελλαδικό χώρο όσο και παγκοσμίως. Στο σύνολο της παραγόμενης τέφρας στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς ενέργειας, η IT αποτελεί το 85-90% κ.β..

Στην Ελλάδα η παραγωγή τέφρας πυθμένα ανέρχεται σε 1×10^6 tn/έτος, ενώ η συνολική παραγωγή της ΙΤ έχει ξεπεράσει τους 13×10^6 tn/έτος. Από αυτήν την ποσότητα, οι $9,5 \times 10^6$ tn/έτος παράγονται στις μονάδες της Δ. Μακεδονίας και οι $3,5 \times 10^6$ tn/έτος στις μονάδες της Μεγαλόπολης. Σε σύγκριση με την μέση παραγωγή ΙΤ της δεκαετίας του '80 (περίπου 5-6 εκατ. τόνους) και του '90 (περίπου 7-10 εκατ. τόνους), σήμερα παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση, που οφείλεται στις συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την ευρύτατη χρήση του τσιμέντου ως δομικό υλικό στην Ελλάδα, προκάλεσαν το επιστημονικό ενδιαφέρον στη χρήση της ΙΤ ως πρόσθετο υλικό για την κατασκευή τσιμέντου [Tsimas, 2005].

2.2 Μεταλλουργικά απόβλητα

Το σημαντικότερο, από πλευράς ποσότητας παραγωγής, απόβλητο μεταλλουργικών βιομηχανικών μονάδων είναι Σκόνη Σακόφιλτρων Ηλεκτροκαμίνου (ΣΣΗ) που προκύπτει ως παραπροϊόν από τη βιομηχανία παραγωγής και ανακύκλωσης χάλυβα. Κατά την τήξη scrap γαλβανισμένου χάλυβα τοξικές χημικές ουσίες διαφεύγουν από την ηλεκτροκάμινο και κατακρατώνται από ειδικά φίλτρα. Εκεί στερεοποιούνται υπό μορφή κόνεως και δημιουργούν την ΣΣΗ. Η τοξικότητά της οφείλεται στη συγκέντρωση Cr, Pb, Zn, Cu και Cd. Περίπου το 1-2% των πρώτων υλών της χαλυβουργίας μετατρέπεται σε ΣΣΗ. Στην Ευρώπη μόνο, παράγεται 1 Mt/y και η παγκόσμια παραγωγή το 2005 έφτασε στους 5 Mt. Τα στοιχεία αυτά φέρνουν με τον πιο επιτακτικό τρόπο το ζήτημα διαχείρισης και διάθεσης της ΣΣΗ.

2.3 Απόβλητα διωλιστηρίων και πετρελαϊκών εγκαταστάσεων

Ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο στερεό απόβλητο που παράγεται στις πετρελαϊκές εγκαταστάσεις αποτελεί το υπόλειμμα της αποτέφρωσης του ιζήματος πετρελαιοδεξαμενών μολυβδούχου βενζίνης. Το ίζημα περιέχει την ιδιαίτερα τοξική ουσία του τετρααιθυλιούχου μολύβδου, ο οποίος χρησιμοποιούνταν ως αντικροτική ουσία στη μολυβδούχο βενζίνη. Το ίζημα μετά την αποτέφρωση συνεχίζει να θεωρείται επικίνδυνο απόβλητο, θα αναφέρεται εφεξής ως Μολυβδούχος Τέφρα (MT), εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε βρωμιούχο μόλυβδο. Ως πιο διαδεδομένη μέθοδος διάθεσης αποτελεί η αποθήκευσή του σε χώρους που περιορίζουν την έκπλυσή του από το νερό της βροχής και τη μεταφορά του μέσω του ανέμου. Η μέθοδος αυτή, εκτός από την αμφίβολη αποτελεσματικότητά της, δεν λύνει το πρόβλημα διάθεσης μακροπρόθεσμα.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

3.1 Υαλοποίηση

Το αρχικό στερεό απόβλητο αναμειγνύεται υπό μορφή σκόνης με άλλα υλικά, με σκοπό να δημιουργηθεί ένα υαλώδες υλικό. Σύμφωνα με την επίσημη κατηγοριοποίηση των στερεών αποβλήτων που έχει γίνει από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.), καταγράφονται 156 διαφορετικοί τύποι στερεών αποβλήτων που παράγονται υπό μορφή σκόνης ή μπορούν να κονιοποιηθούν εύκολα (χωρίς να απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας) και παράγονται από όλο το φάσμα των βιομηχανιών-ρυπαντών. Συνεπώς, όλα αυτά τα στερεά απόβλητα μπορούν εν δυνάμει να αδρανοποιηθούν με τη μέθοδο της υαλοποίησης [Kavouras 2007A, Charitidis 2007]. Τα υαλώδη προϊόντα μπορεί να θεωρηθούν είτε ως τα τελικά προϊόντα του κύκλου αδρανοποίησης ή να μετασχηματιστούν σε δεύτερη φάση σε υαλοκεραμικά υλικά μέσω θερμικών κατεργασιών [Kavouras 2003]. Με τη μέθοδο της υαλοποίησης στερεοποιήθηκαν ή/και αδρανοποιήθηκαν τα απόβλητα ΣΣΗ και ΜΤ.

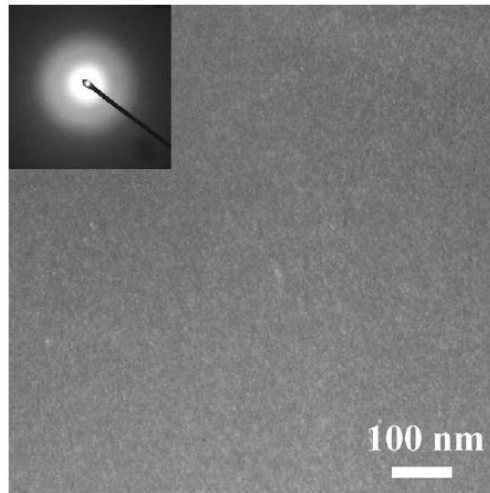
3.2 Αποτελέσματα

Σκόνες CaO, Na₂O και SiO₂ αναμείχθηκαν σε διάφορες αναλογίες με σκόνες ΣΣΗ και ΜΤ και τοποθετήθηκαν σε χωνευτήριο λευκοχρύσου, όπου και υπέστησαν σύντηξη στους 1400°C για 2h. Τα υαλώδη υλικά σχηματίστηκαν με ταχεία ψύξη του τήγματος που εκχύθηκε επάνω σε μεταλλική επιφάνεια. Ακολούθησε θέρμανση σε θερμοκρασία λίγο επάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), για την αφηρέμηση των παραμενουσών μηχανικών τάσεων που οφείλονται στη διαφορική συστολή λόγω της ταχείας ψύξης.

Η T_g σε κάθε υαλώδες προϊόν καθορίστηκε με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA). Τα υαλώδη προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με μεθόδους Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σαρωτικής Δέσμης (SEM), Φασματομετρίας Ενεργειακού Διασκορπισμού (EDS) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Οι κατά βάρος αναλογίες των κόνεων που αναμείχθηκαν, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και θερμικής κατεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Τα προϊόντα που προέκυψαν από τη διαδικασία της υαλοποίησης (§3.1), ήταν μονοφασικά υαλώδη υλικά. Αυτό προέκυψε (α) από αναλύσεις XRD όπου τα ακτινογραφήματα ήταν χαρακτηριστικά μη κρυσταλλικού υλικού, (β) από την ανάλυση των εικόνων φωτεινού πεδίου, με τη μέθοδο TEM, όπου δεν παρουσιάζουν καμία φωτεινή αντίθεση, καθώς και των αντίστοιχων προτύπων περίθλασης που περιέχουν μόνο μια φωτεινή άλω,

χαρακτηριστική ενός μη κρυσταλλικού υλικού (Βλέπε Εικόνα 1) και (γ) από τις στοιχειακές αναλύσεις EDS, όπου η διακύμανση της σύστασης όλων των στοιχείων, σε πολλαπλές αναλύσεις που έγιναν δειγματοληπτικά σε όλη την επιφάνεια των δοκιμίων, δεν υπερέβαινε το $\pm 1\%$, που είναι και η αβεβαιότητα της μεθόδου [Kehagias, 2006]. Αυτό αποτελεί και απόδειξη ότι το υαλώδες υλικό είναι μονοφασικό, δηλαδή δεν έχει υποστεί διαχωρισμό φάσεων στην υγρή κατάσταση.



Εικόνα 1. Εικόνα φωτεινού πεδίου από το υαλώδες προϊόν MT1. Στο ένθετο παρουσιάζεται το αντίστοιχο πρότυπο περίθλασης.

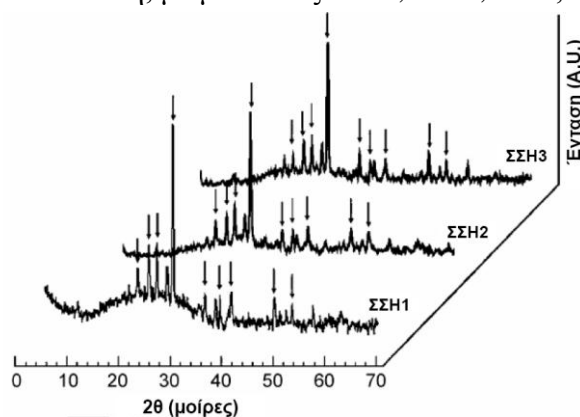
Πίνακας 1. Οι κατά βάρος αναλογίες των κόνεων που αναμείχθηκαν, με τα στερεά απόβλητα ΣΣΗ και ΜΤ, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και θερμικής κατεργασίας και η σύσταση των διαχωρισμένων κρυσταλλικών φάσεων στα τελικά υαλοκεραμικά υλικά.

Κωδικός	Αναλογία (κ.β.%)					T_g (°C)	T_{cr} (°C)	Διαχωρισμένες κρυσταλλικές φάσεις	
	ΣΣΗ	ΜΤ	SiO ₂	Na ₂ O	CaO				
MT1	-	50	35	15	-	420	900	Pb ₃ Fe ₂ O ₁₁	
MT2	-	60	25	15	-	420	560 820	PbFe ₁₂ O ₁₉ Fe ₂ O ₃	
ΣΣΗ1	20	-	55	10	15	580	950	CaSiO ₃	Na/Ca=0.90
ΣΣΗ2	20	-	55	10	20	620	950	CaSiO ₃	Na/Ca=0.45
ΣΣΗ3	15	-	55	5	25	635	950	CaSiO ₃	Na/Ca=0.35

Στην περίπτωση των υαλωδών προϊόντων MT1 και MT2, η υαλοποίηση οδήγησε στην πλήρη σταθεροποίηση του περιεχόμενου μολύβδου και σιδήρου, όπως βρέθηκε από πειράματα έκπλυσης με τη μέθοδο TCLP

[Kavouras 2003A]. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στα υαλώδη προϊόντα ΣΣΗ1-ΣΣΗ3 για τον περιεχόμενο μόλυβδο, σίδηρο και ψευδάργυρο.

Η μετατροπή των αρχικών υαλωδών προϊόντων σε υαλοκεραμικά έγινε με θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία (T_{cr}) αρκετά υψηλότερη από την μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρήθηκε εξώθερμη κορυφή στα διαγράμματα DTA. Τα τελικά υαλοκεραμικά υλικά χαρακτηρίστηκαν, όπως και τα μητρικά υαλώδη, με μεθόδους XRD, SEM, EDS, TEM.



Εικόνα 2. Ακτινογραφήματα από τα κρυσταλλωμένα προϊόντα που περιέχουν ΣΣΗ. Τα βέλη υποδεικνύουν κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του $CaSiO_3$. Η εντονότερη καμπύλωση του υποβάθρου στο προϊόν ΣΣΗ1 είναι ένδειξη του μικρότερου ποσοστού κρυστάλλωσης σε σχέση με τα προϊόντα ΣΣΗ2 και ΣΣΗ3.

Για τα υαλοκεραμικά υλικά που προήλθαν από θερμική κατεργασία των υαλωδών υλικών MT1 και MT2 μπορούν να αναφερθούν τα εξής: Στις περιπτώσεις που η διαχωρισμένη φάση περιέχει μόλυβδο, η χημική σταθερότητα βελτιώθηκε. Στην περίπτωση όμως που διαχωρίστηκε μόνο αιματίτης (Fe_2O_3), η χημική σταθερότητα μειώθηκε σε σημείο που το υαλοκεραμικό υλικό να μη μπορεί να θεωρηθεί αδρανολοποιημένο. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύτηκε με τον ανταγωνιστικό δομικό ρόλο που έχει το οξείδιο του σιδήρου και του μόλυβδου [Kavouras 2003B]. Το πρώτο, μπορεί να παίξει το ρόλο του υαλοσχηματιστή, στην πραγματικότητα είναι ένα ενδιάμεσο οξείδιο. Αντιθέτως, ο μόλυβδος είναι μετατροπέας δικτύου, τουλάχιστον για τις περιεκτικότητες στις οποίες βρίσκεται στα υαλώδη προϊόντα MT1 και MT2.

Στα υαλοκεραμικά υλικά που προήλθαν από θερμική κατεργασία των υαλωδών υλικών ΣΣΗ1-ΣΣΗ3 μεγαλύτερο βάρος δόθηκε στην τελική μορφολογία, δηλαδή στο σχήμα, το μέσο μέγεθος και τη διασπορά των διαχωρισμένων κρυσταλλικών φάσεων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, η κρυσταλλική φάση που διαχωρίστηκε είναι η $CaSiO_3$ (wollastonite). Στην

περίπτωση του ΣΣΗ1 η κρυστάλλωση ήταν μερική και οι κρυσταλλίτες ήταν επιμήκεις και κάθετοι στην επιφάνεια μέχρι ένα ορισμένο βάθος που είναι ευθέως ανάλογο του χρόνου θερμικής κατεργασίας. Στην περίπτωση των ΣΣΗ2 και ΣΣΗ3 οι κρυσταλλίτες του CaSiO_3 είναι τετράγωνοι και ομοιογενώς διεσπαρμένοι σε όλο τον όγκο του υαλοκεραμικού προϊόντος. Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα XRD παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.

Η παραπάνω συμπεριφορά στην κρυστάλλωση ερμηνεύτηκε με βάση το φαινόμενο των μεικτών τροποποιητών (Mixed Modifier Effect–MME) [Kavouras 2007B]. Σε συστήματα που περιέχουν δύο είδη ιόντων τροποποιητών δικτύου, η δυνατότητα διάχυσης εξαρτάται ισχυρά από τη σχετική αναλογία τους. Η διάχυση ελαχιστοποιείται, όταν η σχετική αναλογία των Na/Ca στην προκειμένη περίπτωση πλησιάζει τη μονάδα. Η δυνατότητα διάχυσης με τη σειρά της επηρεάζει το ποσοστό της κρυστάλλωσης, διότι στα υπό μελέτη συστήματα ο διαχωρισμός κρυσταλλικής φάσης βασίζεται σε μετασχηματισμούς αναδόμησης. Αυτό, διότι οι κρυσταλλικές φάσεις έχουν διαφορετική σύσταση από την αρχική υαλώδη μήτρα. Τα παραπάνω συνδέονται με τα υλικά ΣΣΗ από τις τιμές του ατομικού λόγου Na/Ca, που φαίνονται στον Πίνακα 1.

Οι μηχανικές ιδιότητες των παραπάνω υαλωδών και υαλοκεραμικών υλικών μελετήθηκαν με τη μέθοδο της στατικής εντύπωσης. Η σκληρότητα των υαλωδών προϊόντων ήταν σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη των 4 GPa. Τα υαλοκεραμικά υλικά τα οποία προέκυψαν με κρυστάλλωση και περιείχαν ΜΤ, δεν παρουσίασαν ιδιαίτερη μεταβολή στην τιμή της σκληρότητας. Αυτά που περιείχαν ΣΣΗ παρουσίασαν μείωση, όταν διαχωρίστηκαν επιμήκεις κρυσταλλίτες και αύξηση όταν διαχωρίστηκαν τετραγωνικοί κρυσταλλίτες. Ο τρόπος θραύσης των υαλοκεραμικών υλικών εξαρτάται από το σχήμα, το μέσο μέγεθος και τη σύσταση των διαχωρισμένων κρυσταλλικών φάσεων. Στα προϊόντα που περιείχαν ΣΣΗ κατέστη δυνατόν να σχεδιστούν οι παραπάνω τρεις ιδιότητες με αποτέλεσμα να ρυθμιστεί ο τρόπος θραύσης, δηλαδή μια παράμετρος που επηρεάζει τη μηχανική επίδοση των τελικών προϊόντων. Αυτό είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα, διότι στην περίπτωση που τα προϊόντα είναι υποψήφια για χρήση ως δομικά υλικά, θα πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

4.1 Τσιμεντοποίηση – Αλκαλική ενεργοποίηση

Η αλκαλική ενεργοποίηση στα αργιλοπυριτικά υλικά είναι μια χημική διαδικασία κατά την οποία μετασχηματίζονται μερικά ή ολικά άμορφες, υαλώδεις ή μετασταθείς δομές σε συμπαγείς - ανθεκτικές τσιμεντοειδείς δομές. Στην περίπτωση της ΙΤ, το σημαντικότερο αποτέλεσμα της

αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ των σωματιδίων της IT και των προσθέτων αλκαλίων σε ήπιες θερμικά συνθήκες (60-90°C) σε κορεσμένη ατμόσφαιρα σε υδρατμούς, είναι το άμορφο αργιλοπυριτικό gel (Aluminosilicate gel) ή με τη προσθήκη ασβεστίου το ασβεστο-αργιλοπυριτικό gel (Calcium-aluminosilicate gel). Πιο συγκεκριμένα, η ιπταμένη τέφρα περιέχει κυρίως SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και CaO . Σε μίγματα IT και $\text{Ca}(\text{OH})_2$ η άμορφη πυριτία που περιέχεται στην IT, αντιδρά με τον ένυδρο ασβέστη και σχηματίζει τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές δομές CSHs (Calcium Silicate Hydrates- $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$), φυσικά πάντα παρουσία υγρού περιβάλλοντος (ποζολανική αντίδραση). Η ποζολανική αντίδραση οφείλεται αποκλειστικά στο άμορφο SiO_2 που περιέχεται στην IT, διότι αυτό διαλύεται σε αλκαλικό περιβάλλον και δίνει ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις, παρουσία ικανής ποσότητας ένυδρου ασβεστίου. Αντίθετα, το κρυσταλλικό SiO_2 είναι αδρανές σε αλκαλικό περιβάλλον. Στην επιτάχυνση της ποζολανικής αντίδρασης συμβάλλει και η ενεργοποίηση της επιφάνειας των κόκκων της IT με άλεση.

4.2 Αποτελέσματα

Τσιμεντοειδή προϊόντα μεγάλης περιεκτικότητας σε IT (60-90% κ.β.) παρήχθησαν με μέθοδο αλκαλικής ενεργοποίησης υπό θέρμανση σε κορεσμένη ατμόσφαιρα υδρατμών σε ειδική διάταξη για το σκοπό αυτό [Χαριτίδης, 2007]. Χρησιμοποιήθηκε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ως πρόσθετο της IT. Η παραπάνω κατεργασία είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό στερεού σώματος διαμέσου της δημιουργίας ασβεστο-αργιλοπυριτικής γέλης. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται μετρήσεις για δείγματα με αναλογία $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30% κ.β.. Για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων μορφοποιήθηκαν δισκία δοκιμίων με συμπίεση σε υδραυλική πρέσα. Για τον προσδιορισμό των τριβολογικών χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκαν: (α) τριβόμετρο τύπου στυλίσκου-δίσκου (CSEM pin-on-disk apparatus) με στυλίσκο σφαιρίδιο SiC διαμέτρου 6 mm και (β) τραχύμετρο-προφίλομετρο τύπου στυλίσκου (stylus profiler) για την προφίλομέτρηση του αύλακα φθοράς. Ο προσδιορισμός του μέτρου ελαστικότητας (E) και του λόγου του Poisson (G) έγινε με τη μέθοδο διέγερσης με υπερήχους με διάταξη Grindosonic Instruments.

Τα προϊόντα παρήχθησαν ως υποψήφια υλικά για κατασκευαστικές εφαρμογές, οπότε κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθούν οι ελαστικές σταθερές και τα τριβολογικά τους χαρακτηριστικά (Πίνακες 2 και 3, αντίστοιχα). Στην Εικόνα 3 φαίνεται η εξάρτηση των ελαστικών σταθερών, του όγκου φθοράς και της πυκνότητας συναρτήσει του χρόνου ενεργοποίησης.

Παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας συνοδευόμενη από αντίστοιχη βελτίωση των ελαστικών σταθερών και της αντοχής στη φθορά με το χρόνο κατεργασίας. Σε ότι αφορά την αντοχή σε συμπίεση σημειώνεται ότι τα δείγματα που μελετήθηκαν έδειξαν αντοχές της τάξης των 60 MPa, δηλαδή

τιμές συγκρίσιμες με αυτές του τσιμέντου Portland [McCarthy, 1999]. Η βελτίωση των ιδιοτήτων αποδίδεται στο σχηματισμό ασβεστο-αργιλοπυριτικής γέλης όπως αποδεικνύεται και από παρατηρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς.

Πίνακας 2. Συστάσεις των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν, χρόνοι ενεργοποίησης (t), πυκνότητες (ρ) και οι μηχανικές ιδιότητές τους.

Κωδικός	Σύσταση	t (h)	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	G (GPa)
C00 24	FA ^(*) χωρίς πρόσθετα	24	1.62	-	-
C30 2	FA + 30% Ca(OH) ₂	2	1.65	11.14	4.69
C30 4	FA + 30% Ca(OH) ₂	4	1.68	13.17	5.46
C30 8	FA + 30% Ca(OH) ₂	8	1.67	18.58	7.68
C30 24	FA + 30% Ca(OH) ₂	24	1.75	19.48	7.96
C30 48	FA + 30% Ca(OH) ₂	48	1.78	20.28	8.32
P-24	Τσιμέντο Portland	24	2.06	26.32	10.98

Πίνακας 3. Μέσος συντελεστής τριβής και συνολικός όγκος φθοράς για κάθετο φορτίο 1 N και 3 N και μήκος ολίσθησης 1000 m και 200 m, αντίστοιχα.

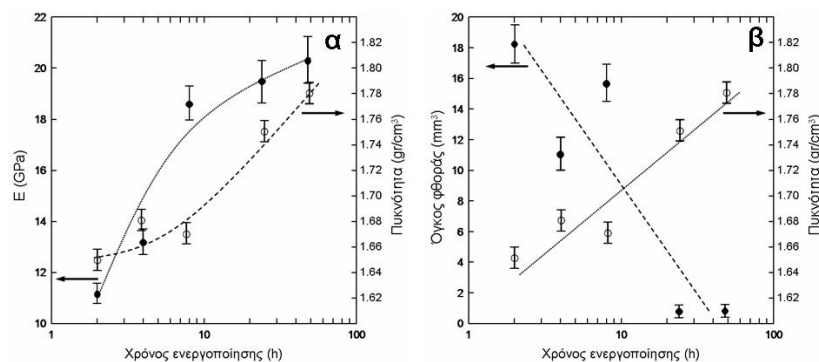
Κάθετο φορτίο (N)	Μέσος συντελεστής τριβής μ		Ολικός όγκος φθοράς V_w (mm ³)	
	1	3	1	3
Συνολικό μήκος ολίσθησης L (m)	1000	200	1000	200
C00 24	0,52	0,57	13,98	28,16
C30 2	0,48	0,64	9,95	18,23
C30 4	0,61	0,63	5,31	11,03
C30 8	0,63	0,66	9,51	15,65
C30 24	0,58	0,56	0,72	0,78
C30 48	0,65	0,71	1,07	0,80
P-24	0,58	0,67	0,28	0,25

Για την περαιτέρω μελέτη των μηχανισμών φθοράς, οι επιφάνειες των αυλακιών φωτογραφήθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο. Ακραίες περιπτώσεις φθοράς (έντονη φθορά με στοιχεία αποκόλλησης υλικού (α), κανονική

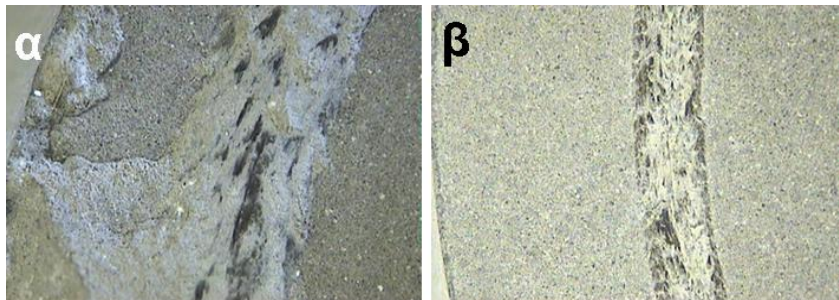
φθορά (β) παρουσιάζονται στην Εικόνα 4. Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται ενδεικτικά ο συντελεστής τριβής σαν συνάρτηση του μήκους ολίσθησης για το δείγμα C30-8.

Τα κύρια αποτελέσματα της μελέτης συνοψίζονται στα ακόλουθα:

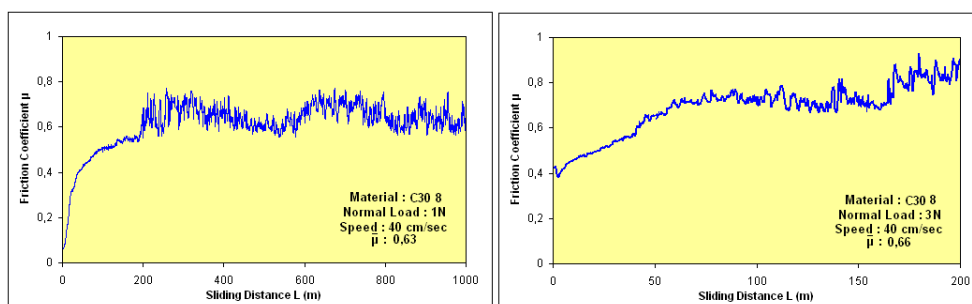
- Όσο αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας των υλικών τόσο ομοιόμορφη είναι η δομή τους με αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας ρ και με εμφάνιση ήπιας και μικρής μορφής φθοράς (δύσκολη παραμόρφωση και αφαίρεση υλικού).
- Όσο αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας των υλικών τόσο αυξάνονται οι δυνάμεις τριβής (μεγάλος συντελεστής τριβής) και η αντιφθορά (αντίσταση στη φθορά) των υλικών, ενώ παρατηρείται μείωση της ανομοιομορφίας των υλικών που οδηγεί στη μείωση της διακύμανσης του συντελεστή τριβής.
- Η αύξηση του κάθετου φορτίου μειώνει αντίστοιχα την αντιφθορά των υλικών.
- Μικρή αντιφθορά σημειώθηκε στα υλικά C00-24, C30-2, C30-4, C30-8 εξαιτίας της μικρής πυκνότητας και της δομής τους (μεγάλη ανομοιογένεια). Συνεπώς, φαίνεται ότι για αυτά τα δείγματα ο χρόνος ενεργοποίησης δεν είναι αρκετός για την ανάπτυξη της επιθυμητής αντοχής στη φθορά.
- Η σχετικά μικρή φθορά που παρατηρήθηκε στο ανταγωνιστικό υλικό, δηλαδή στο υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η ακίδα του τριβόμετρου (SiC), οφείλεται κυρίως στην 53,79% περιεκτικότητα σε SiO_2 των υπό μελέτη δοκιμίων.
- Ο κύριος τύπος φθοράς που παρατηρείται είναι η λειαντική φθορά.



Εικόνα 3. Διαγράμματα (α) Ελαστικής σταθεράς και πυκνότητας και (β) Όγκου φθοράς και πυκνότητας συναρτήσεως του χρόνου ενεργοποίησης. Οι γραμμές στα διαγράμματα έχουν χαραχθεί για διευκόλυνση.



Εικόνα 4. Η φθορά, όπως φαίνεται σε οπτικά μικρογραφήματα (α) έντονη φθορά με στοιχεία αποκόλλησης υλικού και (β) κανονική φθορά.



Εικόνα 5. Συντελεστής τριβής μ του δείγματος C30 8 που παρουσιάζει σημαντική διακύμανση, για κάθετο φορτίο (αριστερά) 1N και (δεξιά) 3N συναρτήσει του μήκους ολίσθησης.

Συμπερασματικά αναδείχθηκαν στοιχεία που αφορούν τη μηχανική συμπεριφορά προϊόντων από ΙΤ τα οποία προσομοιάζουν τα αντίστοιχα του τσιμέντου Πόρτλαντ. Επισημαίνονται τα πλεονεκτήματα της παρούσας μεθοδολογίας παρασκευής σε ότι αφορά κυρίως την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται σε σχέση με το Πόρτλαντ και τη δυνατότητα χρήσης ενός αποβλήτου που σήμερα εναποτίθεται στο περιβάλλον δημιουργώντας σημαντικά προβλήματα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και Εθνικούς πόρους μέσω του προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ "ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ ΙΙ" υποέργο 2.6.8.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Antiohos, S.K., Papageorgiou, D., Chaniotakis, E., Tsimas S., “Mechanical and durability characteristics of gypsum-free blended cements incorporating sulphate-rich reject fly ash” *Cement Conc. Comp.*, Vol. 29 (2007) 550-558.

Charitidis, C., Karakasides, T.E., Kavouras, P., Karakostas, Th, “Size effect of crystalline inclusions on the fracture modes of glass-ceramic materials” *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol 19 (2007) art. no. 266209.

Ίτσκος Σ.Γ. «Ιπτάμενη Τέφρα, Οι δύο όψεις: Βιομηχανικό Απόβλητο ή Παραπροϊόν», Πτολεμαΐδα (2000).

McCarthy M.J., Dhir R.K., “Towards maximizing the use of fly ash as a binder” *Fuel*, Vol 78 (1999) 121-132.

Kavouras, P., Kaimakamis, G., Ioannidis, Th., Kehagias, Th. Komninou, Ph., Kokkou, S., Pavlidou, E., Antonopoulos, I., Sofoniou, M., Zouboulis, A., Hadjiantoniou, C.P., Prakouras A., Karakostas, Th. “Vitrification of Lead-Rich Solid Ashes from Incineration of Hazardous Industrial Wastes” *Waste Management* Vol 23 (2003) 361-371.

Kavouras, P., Komninou, Ph., Chrissafis, K., Kaimakamis, G., Kokkou, S., Paraskevopoulos, K., Karakostas, Th. “Microstructural changes of processed vitrified solid waste products” *Journal of the European Ceramic Society* Vol 23 (2003) 1305-1311.

Kavouras, P., Kehagias, Th., Tsilika, I., Kaimakamis, G., Chrissafis, K., Papadopoulos, D., Karakostas, Th. “Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust” *Journal of Hazardous Materials* Vol A139 (2007) 424-429.

Kavouras, P., Ioannidis, Th.A., Kehagias, Th., Tsilika, I., Chrissafis, K., Kokkou, S., Zouboulis, A., Karakostas, Th. “EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials” *Journal of the European Ceramic Society* Vol 27 (2007) 2317-2323.

Kehagias, Th., Komninou, Ph., Kavouras, P., Chrissafis, K., Nouet, G., Karakostas, Th. “Crystal phase separation and microstructure of a thermally treated vitrified solid waste” *Journal of the European Ceramic Society* Vol 26 (2006) 1141-1148.

Tsimas, S., Moutsatsou-Tsima, A., “High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives” *Cement Conc. Comp.*, Vol. 27 (2005) 231-237.

Χαρτιτίδης, Κ.Α., Τζιώγας, Π., Κάβουρας, Π., Δημητρακόπουλος, Γ., Καϊμακάμης, Γ. Καρακώστας, Θ., Μουρλάς, Α., Τσίτσης, Χ., Αντωνίου, Σ. «Μηχανικές ιδιότητες προϊόντων ιπτάμενης τέφρας για χρήσεις στον κατασκευαστικό τομέα» στα πρακτικά του 6ου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 30 Μαΐου-2 Ιουνίου 2007.