

Η ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΛΕΠΤΟΑΛΕΣΜΕΝΟΥ ΕΓΧΡΩΜΟΥ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Α. Καραμπέρι, Α. Μουτσάτσου

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων
Πολυτεχνείου 9, 157 73 Ζωγράφου Αθήνα.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στα πλαίσια της αναγκαιότητας για ανακύκλωση αστικών και βιομηχανικών απορριμμάτων, η παρούσα μελέτη εστιάστηκε στην δυνατότητα αξιοποίηση τους και ιδιαίτερα του λεπτοαλεσμένου υαλοθραύσματος σε τρεις εφαρμογές δομικών υλικών. Αρχικά ερευνήθηκε η δυνατότητα προσθήκης του υαλοθραύσματος σε προϊόντα τσιμέντου είτε ως κονία είτε ως αδρανούς ή filler. Ο δεύτερος τομέας μελέτης ήταν η χρήση του για την παραγωγή αφρώδους γυαλιού. Εξετάστηκε η επίδραση της κοκκομετρίας του γυαλιού καθώς και το είδος και η περιεκτικότητα του αφριστικού μέσου στο τελικό προϊόν. Και τέλος μελετήθηκε η δυνατότητα υαλοποίησης με θερμική κατεργασία βιομηχανικών απορριμμάτων (ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας) με την παρουσία ή μη υαλοθραύσματος και στη συνέχεια εξετάστηκε η πιθανή κρυσταλλοποίηση του παραγόμενου άμορφου προϊόντος για την κατασκευή υαλοκεραμικών.

Λέξεις κλειδιά: υαλόθραυσμα, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, υαλοποίηση, αφρώδες γυαλί

UTILIZATION OF GROUND COLOURED GLASS CULLET IN CONSTRUCTION MATERIALS

A. Karamberi, A. Moutsatsou

*Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9
Heroon Polytechniou str. 157 73 Athens*

ABSTRACT: Due to the imperative need for recycling, the present study was focused on the exploitation of domestic and industrial waste and particularly of finely ground glass cullet in three applications of structural materials. Firstly, the possible use of glass cullet in cementitious materials either as binder, aggregate or filler was studied. A second study sector was the utilization of glass cullet for the production of foam glass. The particle size effect of glass cullet and the influence of the type and content of foaming agent at the final product were examined. And finally, the vitrification with thermal treatment of industrial waste (fly ashes and slags) with or without the presence of glass cullet and the further crystallization of the glassy products for the production of glass-ceramics was studied.

Keywords: glass cullet, fly ash, slag, vitrification, foam glass

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις περασμένες δεκαετίες λόγω της επάρκειας των φυσικών πρώτων υλών παρατηρήθηκε μεγάλη σπατάλη στην χρήση τους. Μόνο πρόσφατα, άρχισε να γίνεται αντιληπτό ότι οι πόροι αυτοί είναι πεπερασμένοι. Η γνώση αυτή σε συνδυασμό με την έλλειψη κατάλληλων χώρων υγειονομικής ταφής οδήγησε στην αυξημένη αποδοχή της ανάγκης ανακύκλωσης.

Το υαλόθραυσμα αποτελεί ένα βασικό συστατικό των στερεών απορριμμάτων σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες. Σχετικά εύκολα να διαχωριστεί από τα άλλα στερεά απορρίμματα και λόγω των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων αποτελεί έναν κύριο υποψήφιο απόρριμμα για ανακύκλωση.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του γυαλιού το οποίο απαντάται στα στερεά απορρίμματα προέρχεται από υλικά συσκευασίας και ειδικότερα από φιάλες. Μέχρι πρόσφατα η επανάχρησή τους ήταν η κοινή πρακτική. Στις μέρες μας η τακτική αυτή έχει εγκαταλειφθεί και οι γυάλινες φιάλες κυρίως χρησιμοποιούνται μια μόνο φορά. Οι υαλουργίες μπορούν να παράγουν γυάλινες φιάλες τόσο χαμηλού κόστους όσο δεν είναι οικονομικά ανταγωνιστικές με κανενός είδους επαναχρησιμοποίηση, αγνοώντας όμως το κόστος της απόθεσής τους.

Η συνήθης μέθοδος διάθεσης του θραυσμένου πολυχρωματικού γυαλιού είναι η απόθεσή του σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Αυτή είναι μια σχετικά ακριβή λύση η οποία όχι μόνο οικονομικά είναι η λιγότερο επιθυμητή επιλογή αλλά επίσης παραβιάζει την βασική περιβαλλοντική αρχή ότι οι φυσικοί πόροι πρέπει να ανακυκλώνονται και να επαναχρησιμοποιούνται αντί απλά να απορρίπτονται.

Η εισαγωγή της Ευρωπαϊκής Οδηγίας European Packaging and Packaging Waste Directive [European Parliament, 1994] έχει θέσει τους στόχους για την ανάκτηση του γυαλιού στο 60% για το 2006. Τα επίπεδα της ανάκτησης του γυαλιού ποικίλουν σημαντικά σε όλη την Ευρώπη, με πολλές χώρες ήδη έχουν επιτύχει ρυθμούς ανάκτησης οι οποίοι ικανοποιούν τους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Παρόλα αυτά, ορισμένες χώρες συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας, πρέπει να καταβάλουν μεγάλες προσπάθειες για την επίτευξη των στόχων αυτών.

Σύγχρονη τάση αξιοποίησης του υαλοθραύσματος στον χώρο των δομικών υλικών, αποτελεί η χρήση του ως αδρανούς στην άσφαλτο, διακοσμητικού αδρανούς, συνδετικού υλικού στα κεραμικά και τα τούβλα αλλά και ως συστατικό των προϊόντων τσιμέντου [Dhir 2004, Meyer 2001].

Το γυαλί είναι ένα άμορφο υλικό το οποίο είναι πλούσιο σε πυρίτιο, χαρακτηριστικά τα οποία και τα δύο μαζί το καθιστούν υποψήφιο για ποζολανικό υλικό. Τα ποζολανικά υλικά αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου για την παραγωγή υλικών με τσιμεντιτικές ιδιότητες, δηλαδή μπορούν να συνδυαστούν με το τσιμέντο Portland σε προϊόντα τσιμέντου.

Το ιξώδες του γυαλιού μπορεί να ελεγχθεί με μεγάλη ακρίβεια με την ρύθμιση της θερμοκρασίας. Αυτό το χαρακτηριστικό του μπορεί να αξιοποιηθεί με θέρμανση σε θερμοκρασίες που θα επιτρέπουν την δημιουργία φυσαλίδων, οι οποίες θα συκρατούνται στην κύρια μάζα του γυαλιού για σχετικά μεγάλη χρονική διάρκεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αφρώδους γυαλιού το οποίο έχει πολλές υψηλής αξίας εφαρμογές.

Επίσης το υαλόθραυσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δευτερεύον συστατικό μαζί με βιομηχανικά παραπροϊόντα για την παραγωγή «γυαλιού» και υαλοκεραμικών. Τα υαλοκεραμικά είναι πολυκρυσταλλικά στερεά τα οποία περιέχουν και υπολειπόμενη άμορφη φάση. Παράγονται από υαλόμαζα η οποία μορφοποιείται σε προϊόντα τα οποία υπόκεινται σε ελεγχόμενη κρυστάλλωση. Η γενική ιδέα της ελεγχόμενης κρυστάλλωσης ορίζει το διαχωρισμό της κρυσταλλικής φάσης από την υαλώδη αρχική φάση με την μορφή μικρών κρυστάλλων, όπου ο αριθμός των κρυστάλλων, ο ρυθμός ανάπτυξης τους και επιπλέον το τελικό τους μέγεθος ελέγχεται από την θερμική κατεργασία [Strnad 1986].

Πολλά από τα βιομηχανικά απορρίμματα λόγω της δομής τους μπορούν να υαλοποιηθούν με την προσθήκη ή μη άλλων πρώτων υλών. Τα επιλεγμένα απορρίμματα αποτελούνται κυρίως από CaO , SiO_2 , και Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ και σημαντικές ποσότητες άλλων οξειδίων των μετάλλων τα οποία μπορούν να δράσουν τροποποιητές ή μορφοποιητές πλέγματος [Frugier 2002].

Στην παρούσα μελέτη έγινε μια προσπάθεια για την αξιοποίηση του υαλοθραύσματος στα δομικά υλικά και ειδικότερα σε προϊόντα τσιμέντου είτε με την μορφή κονίας, είτε αδρανών ή filler, στην παρασκευή αφρώδους γυαλιού και ως δευτερεύοντος συστατικού στην παρασκευή γυαλιών και υαλοκεραμικών από βιομηχανικά παραπροϊόντα. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά και ανοίγουν το δρόμο για την αξιοποίηση του γυαλιού προς αειφόρες εφαρμογές.

ΥΛΙΚΑ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το χρησιμοποιούμενο υαλόθραυσμα προέρχεται από την εσωτερική ανακύκλωση υαλουργίας κυρίως από γυάλινες φιάλες συσκευασίας τροφίμων. Χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα τριών χρωματισμών πράσινο, καφέ και λευκό που αποτελούν τους πιο κοινά χρησιμοποιούμενους χρωματισμούς στην ελληνική αγορά.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν για υαλοποίηση τέσσερα βιομηχανικά απορρίμματα πλούσια σε SiO_2 τα οποία παράγονται σε μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόντα διεργασίας, δύο λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες και δύο σκωρίες. Οι δύο χρησιμοποιούμενες τέφρες παράγονται σε ποσότητες που φτάνουν τους 11 εκατομμύρια τόνους τον χρόνο ως παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς στην Ελλάδα στην περιοχή της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαΐδας. Και οι δύο λιγνιτικές τέφρες κατατάσσονται στην κλάση C λόγω του υψηλού περιεχόμενου τους σε CaO το οποίο ξεπερνάει το 10%. Η μία σκωρία προέρχεται από ηλεκτρική κάμινο από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία λατερίτη και παράγονται περίπου 1,5 εκατομμύρια τόνοι ετησίως, ενώ η δεύτερη σκωρία προέρχεται από την παραγωγή χάλυβα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη χαλυβουργία χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη scrap. Η παραγωγή της σκωρίας αυτής κυμαίνεται σε 9000 τόνους το χρόνο.

Η χημική ανάλυση όλων των ανωτέρω υλικών παρουσιάζεται στον πίνακα 1.

Το υαλόθραυσμα λειοτριβήθηκε στην κατάλληλη κοκκομετρία ανάλογα με την χρήση. Οι σκωρίες λειοτριβήθηκαν κάτω από τα $90\mu\text{m}$ ενώ η μέτρηση της κοκκομετρίας των τεφρών (CIALAS GRANULOMETRE 715 D314) έδειξε 60% και 25% υπόλειμμα στα $48\mu\text{m}$ για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας αντίστοιχα.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (Siemens D5000 diffractometer, Cu K α radiation, Ni Filter) κατέδειξε ότι το υαλόθραυσμα, όπως ήταν αναμενόμενο, και η σκωρία Fe-Ni είναι άμορφα υλικά, ενώ τα φάσματα για τις δύο ιπτάμενες τέφρες και για την σκωρία χάλυβα παρουσίασαν και κρυσταλλική φάση.

Πίνακας 1: Μέσες τιμές της χημικής σύστασης των πρώτων υλών

%(w/w)	Σκωρία Fe-Ni	Σκωρία Χάλυβα	Λιγνιτική Ιπτάμενη τέφρα Μεγ/λης	Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα Πτολ/δας	Καφέ Γυαλί	Πράσινο Γυαλί	Λευκό Γυαλί
FeO	41.10	17.00	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	2.60	-	8.44	5.10	0.35	0.45	0.45
MnO	-	7.50	-	-	-	-	-
Ni-Co	0.14	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	33.70	16.00	51.26	30.16	71.20	70.50	70.65
CaO	3.30	41.00	11.82	34.99	10.35	10.15	10.70
MgO	3.40	4.50	2.27	2.69	2.60	2.75	2.45
Al ₂ O ₃	9.30	7.00	19.39	14.93	1.90	1.80	1.75
Na ₂ O	-	-	0.53	1.01	13.15	12.95	13.25
K ₂ O	-	-	1.81	0.4	0.60	0.45	0.55
Cr ₂ O ₃	4.30	0.56	-	-	0.06	0.25	-
SO ₃	0.85	6.63	2.91	6.28	0.30	0.25	0.45

Για την παραγωγή κονιαμάτων τσιμέντου ο ανακυκλωμένο γυαλί λειοτριβήθηκε σε σφαιρόμυλους και διαχωρίστηκε σε δύο κλάσματα -200 μ m +90 μ m και -90 μ m ώστε να μελετηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας του γυαλιού στα μίγματα του τσιμέντου.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα 90 μ m για την παρασκευή παστών και κονιαμάτων. Για τα επιχρίσματα τσιμέντου το υαλόθραυσμα λειοτριβήθηκε και διαχωρίστηκε σε κλάσματα αντίστοιχα με τα αδρανή των συμβατικών επιχρισμάτων.

Η ποζολανικότητα και ο ρυθμός ανάπτυξης της ποζολανικής δράσης των υαλοθραυσμάτων, της υαλοποιημένης ιπτάμενης τέφρας αλλά και των δύο ιπτάμενων τεφρών εκτιμήθηκε σύμφωνα με την δοκιμή Chapelle.

Απαραίτητη καθίσταται και η εξέταση της αλκαλοπυριτικής δράσης λόγω των υψηλών ποσοστών των αλκαλίων στα μίγματα του τσιμέντου. Η ενδεχόμενη αλκαλοπυριτική αντίδραση εξετάστηκε σε δοκίμια τα οποία περιείχαν 25% υαλόθραυσμα αντί τσιμέντου σύμφωνα με το ASTM C1260.

Η επίδραση του χρώματος και της κοκκομετρίας του υαλοθραύσματος στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των κονιαμάτων ελέγχθηκε με την παρασκευή κονιαμάτων σύμφωνα με το EN 196 Part I και με βαθμό αντικατάστασης του τσιμέντου 25% από άσπρο, πράσινο και καφέ γυαλί - 200 μ m +90 μ m και -90 μ m για τις ηλικίες των 2, 7, 28 ημερών.

Στην συνέχεια ετοιμάστηκαν πάστες και κονιάματα τσιμέντου με αντικατάσταση του τσιμέντου από υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη από 90 μ m σε ποσοστά που κυμαίνονταν από 5-25% και για τους τρεις χρωματισμούς. Επιπρόσθετα προετοιμάστηκαν δοκίμια με 5% Ιπτάμενη τέφρα και 5% υαλόθραυσμα ώστε να εξακριβωθεί η πιθανή ενεργοποίηση του υαλοθραύσματος λόγω της παρουσίας της ΙΤ. Τα δοκίμια εξετάστηκαν με XRD, TG, SEM. Επιπρόσθετα, έγινε μια προσπάθεια ενεργοποίησης των δοκιμίων. Για την αλκαλική ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκε NaOH 1N.

Κοινό επίχρισμα τοιχοποιίας παρασκευάστηκε από λευκό τσιμέντο με αντικατάσταση λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων αδρανών αλλά και του filler από λευκό, καφέ και πράσινο υαλόθραυσμα σε διάφορες αναλογίες. Σε αυτή τη σειρά δειγμάτων εκτός από μέτρηση των

μηχανικών τους αντοχών εξετάστηκαν και οι ιδιότητες των νωπών κονιαμάτων και πιο συγκεκριμένα το συγκρατούμενο νερό (EN 1015-8), ο περιεχόμενος αέρας (EN 1015-7), το ειδικό βάρος (EN 1015-6) και η εξάπλωση (EN 1015-3).

Για την παραγωγή του αφρώδους γυαλιού το υαλόθραυσμα λειοτριβήθηκε και διαχωρίστηκε στα παρακάτω κλάσματα 312-250, 250-200, 200-160, 190-90, 90-71, 71-45, <45 μm . Το αφριστικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν SiC και MnO₂ με μέσω μέγεθος κόκκων κάτω από τα 45 μm .

Μετά την ανάμιξη του λειοτριβημένου υαλοθραύσματος με τα αφριστικά μέσα, η περιεκτικότητα των οποίων ήταν 1, 3, 5 % κβ, ακολουθεί σχηματοποίηση παστίλιων περίπου 1g με ελαφρά συμπίεση. Οι παστίλιες τοποθετούνται σε χωνευτήρια πλατίνας και υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία. Η βέλτιστη θερμική κατεργασία παρατηρήθηκε ότι είναι η ακόλουθη: θέρμανση μέχρι τους 900 °C με ρυθμό 10 °C/λεπτό όπου παρέμειναν για 30 λεπτά και στην συνέχεια θέρμανση με τον προαναφερόμενο ρυθμό μέχρι τους 950 °C και διατήρηση στην θερμοκρασία αυτή για άλλη μισή ώρα.

Από παλαιότερες μελέτες έχει διαφανεί ότι η Ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας μπορεί να κατακρατήσει μεγάλες ποσότητες μετάλλων. Λόγω της πιθανής χρήσης της τέφρας σε αντίστοιχες εφαρμογές και της απαίτησης διαχείρισης του τελικού προϊόντος έγινε μια προσπάθεια για την υαλοποίηση του. Η κατακράτηση στο χρησιμοποιηθέν δείγμα έγινε σε πρότυπα διαλύματα και τα ποσοστά κατακράτησης ήταν υψηλότερα από 80% για τα μέταλλα Cu, Zn, Ni, Cd, Fe, Mn.

Δέκα διαφορετικά δείγματα από βιομηχανικά παραπροϊόντα ετοιμάστηκαν για τήξη σε προθερμασμένο φούρνο τους 1450°C για 2 ώρες. Μετά την τήξη η υαλόμαζα χυτεύτηκε σε μεταλλικό καλούπι μέχρι στερεοποίησης της και η ανόπτηση έλαβε χώρα στους 550°C για 2 ώρες. Οι συνθέσεις των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

Μετά την υαλοποίηση όλα τα δείγματα υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 900, 950 και 1000°C για δύο ώρες ώστε να επιτευχθεί η κρυστάλλωσή τους.

Η σκληρότητα των υλικών πριν και μετά την κρυστάλλωσή τους μετρήθηκε με την μέθοδο Vickers (HV300).

Πίνακας 2. Συνθέσεις για την παρασκευή γυαλιών και υαλοκεραμικών

%	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9	G-10
Λιγνιτική Ιπτάμενη τέφρα Μεγ/λης	100	80	60							
Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα Πτολ/δας				100	80	100				
Σκωρία Fe-Ni							100			
Σκωρία Χάλυβα			40					100	60	77
Καφέ γυαλί		20							40	
Πράσινο γυαλί					20					
Αιγυπτιακή άμμος										23
Μέταλλα							+			

Η εκπλυσσιμότητα των επικίνδυνων συστατικών από τα υαλοποιημένα απορρίμματα και τα υαλοκεραμικά μετρήθηκε σύμφωνα με το DIN 38414 S4. Πρέπει να σημειωθεί ότι το τεστ αυτό δεν εφαρμόζεται σε υπέρλεπτες σκόνες, όπως χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, αλλά με αυτή την παράμετρο γίνεται μέτρηση στην δυσμενέστερη περίπτωση.

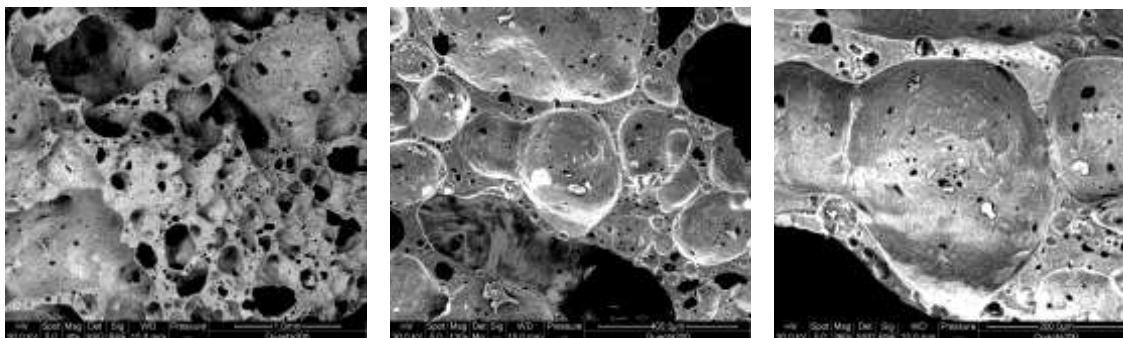
Η αντίσταση του γυαλιού σε χημική προσβολή έγινε σύμφωνα με το ASTM C 225-85.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της θλιπτικής αντοχής των κονιαμάτων για τις δύο κοκκομετρίες κατέδειξαν ότι το λεπτότερο υαλόθραυσμα παρουσιάζει και τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τις μηχανικές αντοχές των δοκιμίων [Moutsatsou 2002].

Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από το τεστ ποζολανικής δράσης είναι φανερό ότι το λεπτοαλεσμένο γυαλί παρουσιάζει ποζολανική δράση, ασθενέστερη όμως από αυτή της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας [Moutsatsou 2002]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ιπτάμενη τέφρα είχε πολύ μικρότερη λεπτότητα σε σύγκριση με το αλεσμένο γυαλί, γεγονός που συνδέεται άμεσα με την δραστικότητα των υλικών. Το πράσινο και το λευκό υαλόθραυσμα κατέδειξαν καλύτερη συμπεριφορά από το καφέ υαλόθραυσμα. Επομένως η ανάπτυξη της ποζολανικής δράσης φαίνεται να επηρεάζεται όχι μόνο από την κοκκομετρία του υαλοθραύσματος αλλά και από την χημική του δομή. Ενθαρρυντικό είναι το γεγονός ότι όλων των χρωματισμών τα υαλοθραύσματα με κοκκομετρία μικρότερη των 90μm δεν φαίνεται να προκαλούν διαστολή των δοκιμίων λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης [Moutsatsou 2002]. Από την περαιτέρω μελέτη των κονιαμάτων προκύπτει ότι η μέγιστη αποδεκτή υποκατάσταση του τσιμέντου κυμαίνεται στο 15% [Μουτσατσού 2003]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός την αύξηση της αντοχής σε κάμψη των δοκιμίων με υαλόθραυσμα σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο. Ενδιαφέρον επίσης είναι το φαινόμενο της μειωμένης σχετικά τιμής των αντοχών ενός έτους των παστών από τσιμέντο-γυαλί-ιπτάμενη τέφρα, ενώ τα αποτελέσματα ήταν αντίστροφα στις αντοχές των 28 ημερών [Καραμπέρη 2005]. Το φαινόμενο αυτό χρήζει περαιτέρω μελέτης. Απροσδόκητα, οι ενεργοποιημένες πάστες έδωσαν χαμηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής σε σχέση με τις μη ενεργοποιημένες πάστες. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη χρήση πολύ αραιού διαλύματος NaOH [Moutsatsou 2004].

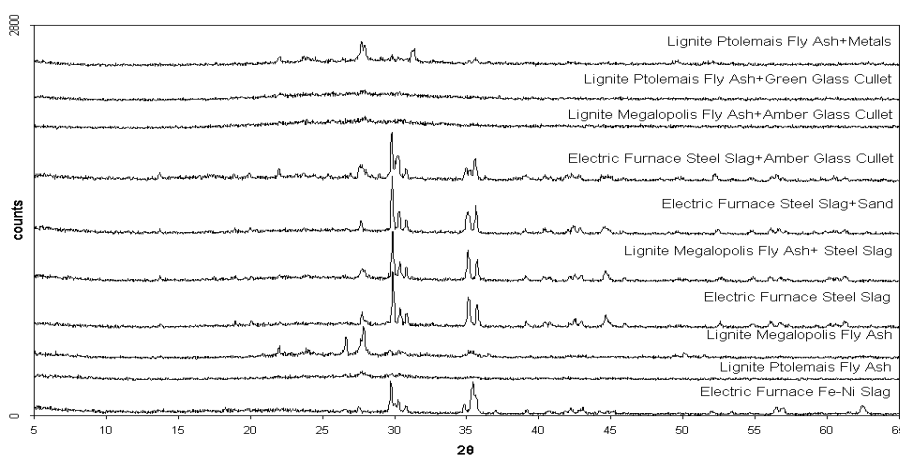
Η εφαρμογή του υαλοθραύσματος στα επιχρίσματα τοιχοποιίας βελτίωσε αισθητά την θλιπτική αντοχή τους κυρίως όταν χρησιμοποιήθηκε ως filler, χωρίς να επηρεάζει ιδιαίτερα τις ιδιότητες των νωπών κονιαμάτων [Καραμπέρη 2004]. Ως μόνη αρνητική παρατήρηση θα μπορούσε να αναφερθεί η μείωση της εργασιμότητας των νωπών κονιαμάτων. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην μορφή των κόκκων του υαλοθραύσματος, οι οποίοι έχουν γωνιοειδές σχήμα το οποίο ευνοεί την δημιουργία αλληλοσυνδέσεων μεταξύ των κόκκων και έχει ως επακόλουθο την μείωση της εργασιμότητας των επιχρισμάτων.



Εικόνα 1. Αφρώδες γυαλί από υαλόθραυσμα 90μm με προσθήκη 3% SiC.

Η σκόνη SiC παρουσιάζεται πολύ αποτελεσματική στην παραγωγή αφρώδους γυαλιού ακόμα και στην μικρότερη συγκέντρωση, όπως πιστοποιείται και από τις εικόνες SEM (Εικ. 1). Η οξείδωση του SiC είναι ο λόγος για τον οποίο το γυαλί σε σκόνη μπορεί να δώσει ένα αφρώδες υλικό. Η τελική δομή του αφρώδους γυαλιού εξαρτάται από την μεταβολή του ιξώδους του γυαλιού με την θερμοκρασία, τον ρυθμό θέρμανσης, την δυνατότητα εισόδου οξυγόνου και το μέγεθος των κόκκων του γυαλιού. Όσο πιο λεπτό είναι το γυαλί που χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση της παστίλιας και επιπλέον τόσο πιο ομοιόμορφο είναι το υλικό. Τα αποτελέσματα με την χρήση MnO₂ δεν είναι το ίδιο ικανοποιητικά. Το τελικό προϊόν έχει βαθύ μαύρο χρώμα και μεγάλη ανομοιομορφία στο μέγεθος και την κατανομή των πόρων.

Όσον αφορά την υαλοποίηση των απορριμμάτων η ανάλυση ακτίνων X έδειξε ότι όλα τα προϊόντα της θερμικής κατεργασίας στους 1450 °C ήταν άμορφα εκτός από αυτό που προέρχονταν από σκωρία Fe-Ni. Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται τα φάσματα των διαφόρων υαλοποιημένων προϊόντων στους 1000 °C. Πρέπει να σημειωθεί ότι πιθανότητα η σκωρία Fe-Ni λόγω της άμορφης φύσης της κρυσταλλώθηκε κατά την θερμική κατεργασία στους 1450 °C επομένως και τα προϊόντα μετά από την θερμική κατεργασία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν παρουσιάζουν μεγάλες αλλαγές. Όσον αφορά την υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης η κύρια φάση που δημιουργήθηκε είναι anorthite. Όλα τα υαλοκεραμικά που περιέχουν σκωρία χάλυβα παρουσίασαν ανάλογη κρυσταλλική δομή. Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις πιθανότατα είναι diopside, anorthite, albite calcian. Ακόμα και τα δείγματα που περιείχαν Ιπτάμενη τέφρα παρουσίασαν δομή παρόμοια με αυτή των δειγμάτων με αμιγώς σκωρία χάλυβα. Από την άλλη πλευρά η παρουσία της άμμου δείχνει να ευνοεί την παραγωγή anorthite ενώ η παρουσία του υαλοθραύσματος την παραγωγή albite calcian. Παρόλα αυτά η παρουσία του γυαλιού δείχνει να μειώνει την τάση για κρυστάλλωση των δοκιμίων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του Na₂O και K₂O στο γυαλί τα οποία πιθανά να μειώνουν την τάση για κρυστάλλωση. Από τα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας το δείγμα που προέρχεται από τέφρα που έχει χρησιμοποιηθεί αρχικά για την κατακράτηση μετάλλων (G-6) έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά. Είναι φανερό ότι, η παρουσία μιας ποικιλίας μετάλλων ακόμα και σε μικρή περιεκτικότητα μπορεί να ευνοήσει την κρυστάλλωση. Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις στο συγκεκριμένο υαλοκεραμικά ήταν anorthite CaAl₂S₂O₈, diopside Ca(Mg,Al)(Si,Al)2O₆, Gehlenite Ca₂Al₂SiO₇, Augite Ca(Mg,Al,Fe)Si₂O₆. Όλα τα άλλα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας δεν παρουσίασαν κρυστάλλωση σε καμία θερμοκρασία κατά την διαδικασία από-υαλοποίησης.

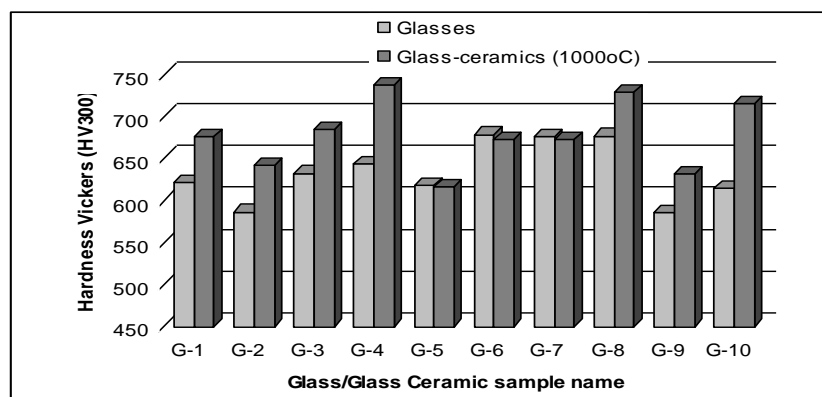


Σχήμα 2. X-ray φάσματα των παραγόμενων υαλοκεραμικών

Πολύ ασιειόδοξα ήταν τα αποτελέσματα από την εκπλυσιμότητα των δοκιμίων. Όλα τα δείγματα έδειξαν ελάχιστη εκπλυσιμότητα και μάλιστα κάτω από τα όρια της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα από την αντίσταση σε χημική προσβολή έδειξαν τιμές ανάλογες με

αυτές του λευκού ναλοθραύσματος δηλαδή περίπου 7-7,5 ml οξέως ανά 10g γυαλιού. Τις υψηλότερες τιμές είχε η σκωρία Fe-Ni η οποία ξεπέρασε το παραπάνω όριο.

Τα ναλοποιημένα προϊόντα τα οποία περιείχαν σκωρίες παρουσίασαν υψηλότερες τιμές σκληρότητας. Η διαδικασία κρυστάλλωσης δείχνει να ευνοεί την σκληρότητα των τελικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα της σκληρότητας παρουσιάζονται αναλυτικά στο σχήμα 3.



Σχήμα 3: Τιμές σκληρότητας των παραγόμενων γυαλιών και ναλοκεραμικών

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση του έγχρωμου ναλοθραύσματος ως μερικό υποκατάστατο του τσιμέντου αλλά και ως πρώτη ύλη για την παρασκευή αφρώδους γυαλιού δείχνει εφαρμόσιμη. Επίσης το γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως δευτερεύον υλικό σε διάφορες εφαρμογές όπως είναι η ναλοποίηση βιομηχανικών απορριμμάτων. Αυτή η εργασία προσπάθησε να επιδείξει την ποικιλία εφαρμογών οι οποίες είναι διαθέσιμες για το γυαλί. Ενώ οι οικονομικοί και οι τεχνικοί παράγοντες τελικά μπορεί να αποκλείσουν ορισμένες εφαρμογές είναι απαραίτητο αυτή η ποικιλία να διατηρηθεί και όποτε είναι δυνατό μία δυναμική και βιώσιμη αγορά να αναπτυχθεί για αυτά τα υλικά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρόγραμμα «ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ Ι: Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στο ΕΜΠ» (ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ), το οποίο συγχρηματοδοτείται από το ΕΚΤ (75%) και από Εθνικούς Πόρους (25%).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. European Parliament and Council Directive 94/62/EC on Packaging and Packaging Waste, 1994.
2. Dhir, R.K, Dyer, T.D, 2004. Maximizing Opportunities for Recycling Glass, Proc Inter Conf Sustainable Waste Management and Recycling: Glass Waste, Kingston University, London, p. 1-16.
3. Meyer, C., Egesi, N., Andela, C. 2001. Int. Symp. Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee, 179-188.
4. Strnad, Z. 1986. Glass-Ceramic Materials, Glass science and technology v.8, Elsevier.

5. Frugier, P., Godon, N., Vernaz, E., Larche, F. 2002. Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified waste incineration fly-ash, *Waste Management*, 22:137-142.
6. Moutsatsou, A., Chaniotakis, E., Papageorgiou, D., Karamberi, A. 2002. Int. Con Rec'2002, Geneva.
7. Moutsatsou, A., Chaniotakis, E., Papageorgiou, D., Karamberi, A. 2002. Influence of Coloured Cullet on the Hydration of Cement Pastes, 6th ICCT of Developing Countries, Amman, Jordan.
8. Moutsatsou, A., Kerimis, M., Karamberi, A. 2004. Pozzolanic Behaviour of Glass Cement and Glass Cement Activated Mixtures, 7th Inter. Confer. on Concrete Technology, Kuala Lumpur, Malaysia.
9. Μουτσάτσου, Α., Ευστρατίου, Κ., Ζωΐκης Καραθανάσης, Α., Καραμπέρη, Α. 2003. Χρήση του υαλοθραύσματος και υαλοποιημένων υλικών σε προϊόντα τσιμέντου, Heleco 2003, Αθήνα.
10. Karamberi, A., Chaniotakis, E., Papageorgiou, D., Moutsatsou, A. 2004. Application of Glass Cullet in Cement Mortars, 7th Internat. Conference on Concrete Technology, Kuala Lumpur, Malaysia.
11. Karamberi, A., Kerimis, M., Moutsatsou, A. 2004. Innovating Reuse of Glass Cullet in Cement Products, Inter. Conf. Sustainable Waste Management and Recycling, Kingston, UK.
12. Καραμπέρη, Α., Χανιωτάκης, Ε., Παπαγεωργίου, Δ., Μουτσάτσου, Α. 2005. Μελέτη της επίδρασης λεπτοαλεσμένου υαλοθραύσματος σε πάστες τσιμέντου, 5ο Συνέδριο Χημ. Μηχ., Θεσσαλονίκη.