

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Α. Παπανδρέου, Ε. Μπακέας, Κ.Γ. Στουρνάρας

ΕΚΕΠΥ ΑΕ 72 Km Εθνικής Οδού Αθηνών Λαμίας ΤΘ 18646 Χαλκίδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται οι τελευταίες εργασίες της ΕΚΕΠΥ ΑΕ γύρω από το κρίσιμο θέμα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων. Σε συνεργασία με το ΕΜΠ και τρεις από τις μεγαλύτερες εταιρίες στον ελληνικό χώρο (S&B, ΔΕΗ, ΒΦΛ) επιχειρείται η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων-παραπροϊόντων τους. Πιο συγκεκριμένα, με πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα από την ΔΕΗ γίνεται ανάπτυξη και χαρακτηρισμός κεραμικών δομών που θα χρησιμοποιηθούν ως ροφητικά μέσα βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η μελέτη της ρόφησης γίνεται με την χρήση συνθετικών διαλυμάτων Cu(II), Pd(II), Cd(II), Zn(II) και Cr(III). Εξετάζεται η επίδραση στην ρόφηση παραγόντων όπως η ποσότητα του ροφητικού μέσου, η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου και το pH του διαλύματος. Τα αποτελέσματα δείχνουν πολύ καλές τιμές απομάκρυνσης των παραπάνω μετάλλων. Στην παρούσα φάση γίνεται η μοντελοποίηση της προσρόφησης των μετάλλων στις κεραμικές δομές. Επίσης γίνεται μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης των απορριμμάτων συνθετικής γύψου που παράγεται κατά την αποθείωση των καυσαερίων σε μονάδες της ΔΕΗ. Η γύψος μετά από μερική αφυδάτωσή μετατρέπεται σε ιδιαίτερα δραστικό ημιυδρίτη. Ταυτόχρονα έχει επιτευχθεί η ενεργοποίηση-ενυδάτωση του ανυδρίτη φθοριογύψου (παραπροϊόν κατά την παραγωγή υδροφθορίου). Μετά την προσθήκη ενεργοποιητή ο ανυδρίτης σε μεγάλο ποσοστό μετατρέπεται σε γύψο. Σε εξέλιξη είναι μελέτη της δυνατότητας χρήσης των υλικών αυτών για την παραγωγή αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων, υλικών επίστρωσης δρόμων και κονιαμάτων. Τέλος μελετάται η δυνατότητα ανάπτυξης πυρίμαχων προϊόντων με πρώτη ύλη απορρίμματα περλίτη από την S&B. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα υλικά αυτά είναι χαμηλής πυριμαχικότητας, ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδέτες πυρίμαχων τούβλων αλλά και για την παρασκευή πυρότουβλων ή πυρίμαχων μαζών που θα χρησιμοποιηθούν ως μονωτικοί μανδύες σε πυρίμαχες επενδύσεις.

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, προσρόφηση βαρέων μετάλλων, περλίτης, πυρίμαχα, ανυδρίτης, αυτοεπιπεδούμενα δάπεδα

UTILIZATION OF INDUSTRIAL SOLID WASTES FOR THE DEVELOPMENT OF ADSORPTION MEANS AND CONSTRUCTION MATERIALS

A. Papandreou, E. Bakeas, C. Stournaras

CERECO S.A. 72nd Km National road Athens – Lamia PO BOX:18646 Halkida

ABSTRACT: In the present study is presented the work of CERECO SA in the very critical area of solid waste management. In corporation with NTUA and three of the biggest companies in Greece (S&B, PPCG and PFI) the study has been focused on the reutilization of their byproducts that are produced in huge quantities annually. By using fly ash from PPCG as raw material ceramic structures have been developed in order to used as adsorbative means of heavy metals from industrial effluents. These structures have been tested as sorbents of Cu (II), Cd(II), Pb(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions. The effect on the metal removal of the quantity of adsorbative mean, the initial metal concentration and the pH has been studied. Results show good adsorption properties for the produced structures. Also the hydration-activation of anhydrite (by product of the hydrofluoric acid by PFI) has been studied. After activation a high percent of anhydrite can be hydrated and transformed into gypsum. Studies about the potential of development mortars, road substrates and mainly self-leveling floors are now in progress. Finally the development of refractory product by using as raw material perlite wastes has been studied. Results show that these materials are low refractoriness materials. However such materials can be used as bonding agents for development of refractory units or in the production of custables refractories that could be used as insulation.

Keywords: solid waste management, fly ash adsorption, anhydrite activation, perlite

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια όλο και πιο συχνά τίθεται το θέμα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων και πολύ περισσότερων των αποβλήτων που χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα ή τοξικά σύμφωνα με τον αντίστοιχο κατάλογο της ευρωπαϊκής ένωσης [4]

Στο γενικότερο σημερινό πλαίσιο της διαχείρισης των αποβλήτων μεγάλες εταιρίες σε μια προσπάθεια να συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος αλλά και να αποφύγουν τυχόν επιβολή σημαντικών χρηματικών προστίμων, έχουν ενεργοποιηθεί προς την κατεύθυνση της επαναχρησιμοποίησης των παραπροϊόντων τους.

Στην παρούσα εργασία η ΕΚΕΠΥ σε συνεργασία με τρεις από τους μεγαλύτερους βιομηχανικούς φορείς της Ελλάδας καθώς και την σχολή ΜΜ-ΜΜ ΕΜΠ επιχειρεί την ανάπτυξη προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από απορρίμματα περλίτη (S&B ΑΕ) ιπτάμενης τέφρας (ΔΕΗ) και φθοριογύψο (ΒΦΛ ΑΕ).

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑΠΟ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ ΚΑΙ ΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Υλικά

Η ιπτάμενη τέφρα παράγεται κατά την καύση του λιγνίτη στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα και στη Μεγαλόπολη. Η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας της ΔΕΗ είναι 8.500.000 t/έτος. Διεθνώς γίνονται μελέτες για την χρήση της ιπτάμενης τέφρας τόσο ως δομικό υλικό αλλά πρόσφατα κι ως ροφητικό μέσο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κι οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα.[1, 2, 5, 6, 7]

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται:

ITM: Ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης λειοτριβημένη σε βιομηχανικό μύλο σε μέγεθος $-90\mu\text{m}$.

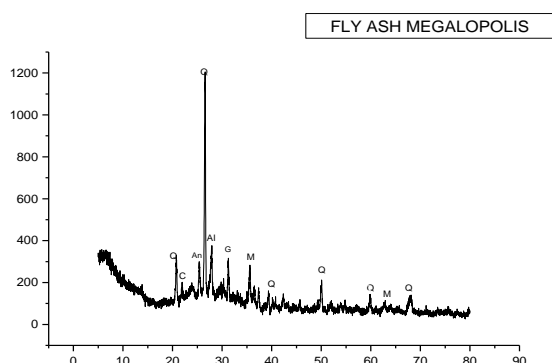
Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

Το κύριο συστατικό της ιπτάμενης τέφρας από την Μεγαλόπολη είναι πυρίτιο (χημική ανάλυση πίνακας 1) από την ορυκτολογική ανάλυση του υλικού ατού προκύπτει ότι κύρια φάση είναι χαλαζίας ενώ άλλες φάσεις παρούσες είναι οξειδίο του ασβεστίου, χριστοβαλίτης, ανυδρίτης CaSO_4 , μαγκεμίτης, γελενίτης, και αλβίτης.. Από την μορφολογική ανάλυση του υλικού προκύπτει ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από σφαιρικά, οβάλ και ακανόνιστου σχήματος σωματίδια τα οποία φέρουν συντήξεις στην εξωτερική του επιφάνεια (Εικ 1).

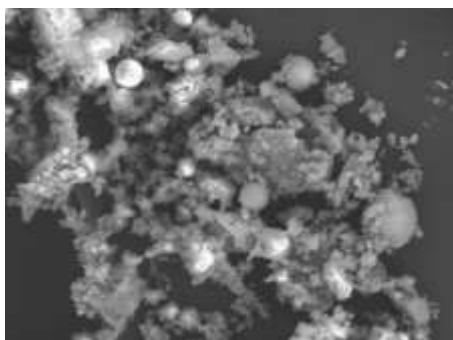
Πίνακας 1 χημική ανάλυση ITM

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	LOI
48,21	18,16	12,87	9,40	4,18	1,63	0,65	1,20	1,28

Διάγραμμα 1: ορυκτολογική ανάλυση ITM



Εικόνα 1: μορφολογία ITM (SEM)



Q: quartz SiO_2 , A: anorthoclase $\text{Na}_{0,71}\text{K}_{0,29}\text{AlSi}_3\text{O}_8$, Al: Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, An: Anhydrite CaSO_4 , CaO: lime, G: gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ M: maghemite Fe_2O_3

Ανάπτυξη κεραμικών δομών και ρόφηση

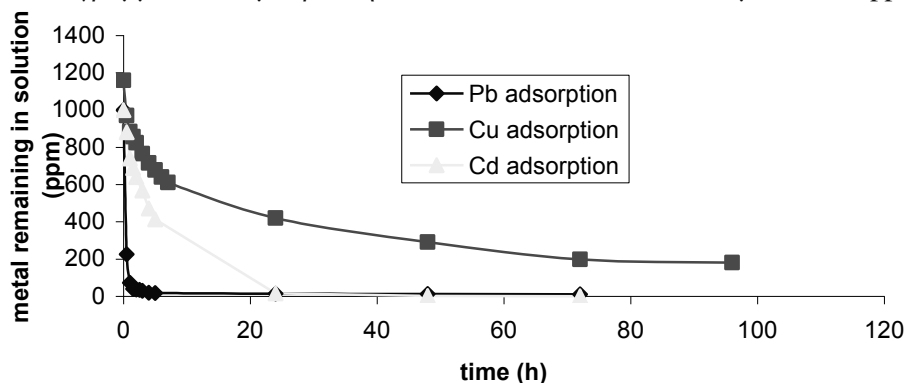
Έχει μελετηθεί η δυνατότητα ανάπτυξης κεραμικών δομών από λειοτριβημένη ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης. Η τέφρα μορφοποιήθηκε με την μέθοδο της πελετοποίησης χωρίς την προσθήκη κανενός άλλου συνδετικού υλικού, παρά μόνο με την χρήση νερού. Η πελετοποίηση έλαβε χώρα σε εργαστηριακού τύπου πελετομηχανή στις εγκαταστάσεις της ΕΚΕΠΥ. Έχει βρεθεί ότι οι καλύτερες συνθήκες ανάπτυξης στην συγκεκριμένη μηχανή είναι :

- Γωνία τυμπάνου μηχανής 35°
- Λόγος ιπτάμενης τέφρας / νερό = 3,16

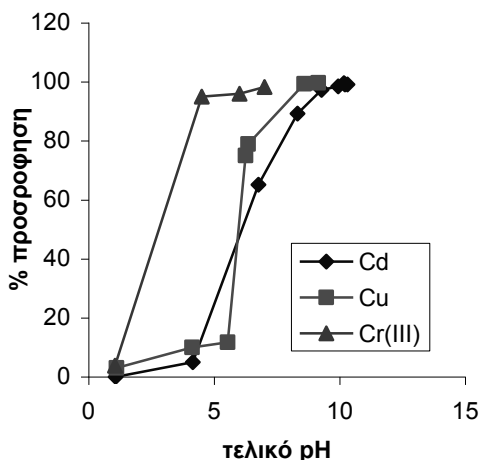
Μετά την ανάπτυξη τους τα πέλλετες παραμένουν υπό σταθερή θερμοκρασία και υγρασία προκειμένου να αναπτυχθεί ο υδραυλικός δεσμός. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος λαμβάνονται δομές σταθερές με καλές μηχανικές ιδιότητες οι οποίες κοσκινίζονται ώστε τελικά να ληφθούν δομές με διάμετρο 0,5-1,0 cm.

Τα πέλλετες αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα ρόφησης για την απομάκρυνση ιόντων Cu(II) , Cd(II) και Cr(III) από υδατικά διαλύματα. Στο διάγραμμα 2 φαίνεται η προσρόφηση ιόντων Cu(II) , Cd(II) Pb(II) από υδατικά τους διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 1000ppm.. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του pH στην ρόφηση κάθε μετάλλου ξεχωριστά (διάγρ 3). Τέλος προσδιορίστηκε για κάθε μέταλλο η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί στο pH που παρατηρείται κάθε φορά μέγιστη ρόφηση κάθε μετάλλου (διάγρ 4).

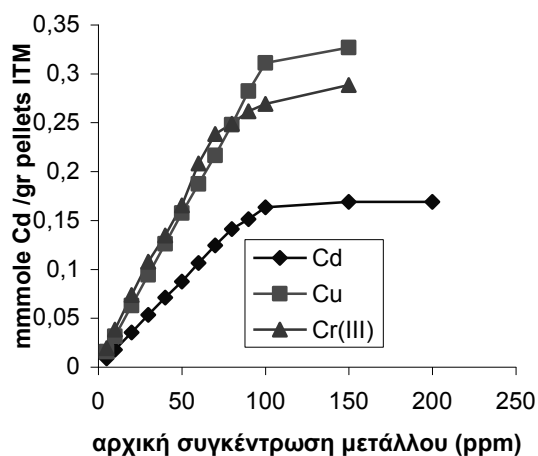
Διάγραμμα 2: Απομάκρυνση Cu, Pb, Cd από υδατικά διαλύματα 1000 ppm



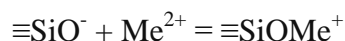
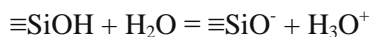
Διάγραμμα 4: % προσρόφηση-pH



Διάγραμμα 3: Μέγιστη ποσότητα προσροφόμενου μετάλλου



Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί από το εξής γενικό σχήμα, όπου όπως φαίνεται κύριο ρόλο έχει το πυρίτιο, αφού είναι κι το κύριο συστατικό της ιπτάμενης τέφρας [11, 12]



επίσης οι αλουμινικές και σιδηρούχες φάσεις όπου οι ενεργές θέσεις μπορούν αν παρασταθούν ως $\equiv\text{SOH}$ συνεισφέρουν επίσης στην ρόφηση σύμφωνα με το παραπάνω γενικό σχήμα.

Αποτελέσματα

Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως υλικό για την ανάπτυξη ροφητικών δομών βαρέων μετάλλων δείχνει ότι είναι πολύ αποτελεσματική. Λαμβάνονται σταθερές δομές που μπορούν εύκολα και με μικρό κόστος να παρασκευαστούν και μετά τον κορεσμό τους να απομακρυνθούν από το διάλυμα.

Οι δομές μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ως και 0,33 mmole Cu(II)/g pellet σε pH=9, 0,18 mmole Cd/g pellet σε pH=8,5 και 0,28mmole Cr(III)/g pellet σε pH=5. Συνεχίζονται οι μελέτες για τον προσδιορισμό των μέγιστων ποσοτήτων απομάκρυνσης από τα πέλλετς σε Pb και Zn καθώς και για την πειραματική απόδειξη του προτεινόμενου μηχανισμού. Παράλληλα γίνεται θεωρητική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό την μοντελοποίηση του φαινομένου.

Συμπεράσματα

- Η ιπτάμενη τέφρα από την Μεγαλόπολη μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί σε κεραμικές δομές με την μέθοδο της πελετοποίησης
- Τα πέλλετς από ιπτάμενη τέφρα δρουν αποτελεσματικά ως ροφητικά μέσα βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

- Η ρόφηση εξαρτάται από το pH του διαλύματος και έχουν προσδιοριστεί οι μέγιστες ποσότητες που μπορούν να απομακρυνθούν για κάθε μέταλλο.

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΓΥΨΟΥ

Υλικά

Τα απορρίμματα γύψου είναι: α)συνθετικός ανυδρίτης που παράγεται σαν παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής υδροφθορικού οξέος στην Βιομηχανία Φωσφορικών Λιπασμάτων σε ποσότητες περίπου 25.000 t/έτος β)συνθετική γύψος που παράγεται στο θερμοηλεκτρικό σταθμό της ΔΕΗ στη Μεγαλόπολη, σαν παραπροϊόν της διεργασίας αποθείωσης των θερμών απερίων από την καύση του λιγνίτη. Έχουν αναφερθεί προσπάθειες ενεργοποίησης ου ανυδρίτη για την χρήση του ως δομικό υλικό στην παρασκευή κονιαμάτων και διαπέδων αλλά και ως πρόσθετο στο τσιμέντο [8, 10].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται το εξής παραπροϊόν γύψου:

- ΒΦΛ 3: ανυδρίτης γύψου εξουδετερωμένος αλεσμένος

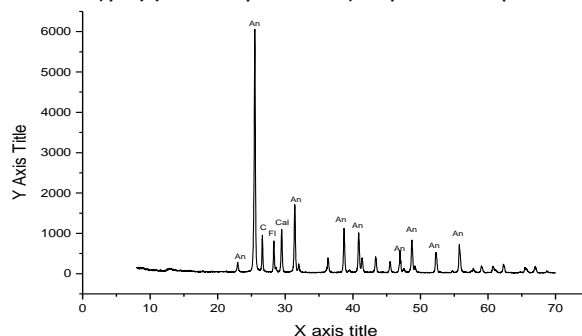
Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός παραπροϊόντων γύψου

Η χημική και ορυκτολογική ανάλυση των απορριμμάτων ανυδρίτη φθοριογύψου δείχνει ότι κύριο συστατικό του υλικού αυτού είναι ο ανυδρίτης του CaSO_4 ενώ η παρουσία άλλων στοιχείων είναι σε χαμηλά ποσοστά.

Πίνακας 2: Χημική ανάλυση ΒΦΛ

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	SO_4^{2-}	LOI
0,50	0,86	38,37	0,86	0,86	0,32	0,18	48,10	2,88

Διάγραμμα 5: Ορυκτολογική ανάλυση ΒΦΛ3



An; Anhydrite , Cal: calcite CaCO_3 , Fl: Fluorite: CaF_2 ,

Ενεργοποίηση-ενυδάτωση ανυδρίτη γύψου ΒΦΛ

Η ενεργοποίηση-ενυδάτωση της φθοριογύψου γίνεται με την χρήση K_2SO_4 και Na_2SO_4 ως ενεργοποιητών. Γίνονται δοκίμια με την προσθήκη ενεργοποιητή και H_2O σε ποσοστό 35%. Τα αποτελέσματα ορυκτολογικών (διάγρ 7, 9) και θερμοβαρυτομετρικών αναλύσεων (διάγρ 6, 8) στο αρχικό υλικό καθώς και στο ενεργοποιημένο σε διάφορα στάδια ωρίμανσης δείχνουν καθαρά την

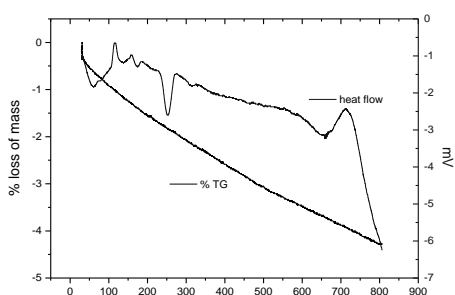
ενεργοποίηση. Ενώ στο αρχικό υλικό δεν υπάρχει καμία απώλεια βάρους όπως προκύπτει από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση (διάγρ 6) ούτε και καμία παρουσία φάσης ένυδρου θεικού ασβεστίου όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση (διάγρ 7) στο προϊόν μετά-την ενεργοποίηση με προσθήκη 1% K_2SO_4 είναι φανερή η απώλεια βάρους στη θερμοκρασία των 180-215 °C (διάγρ 9) η οποία μαρτυρά την παρουσία $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ που βεβαιώνεται με την ορυκτολογική ανάλυση (διάγρ 8) του ενεργοποιημένου ανυδρίτη

Η αντίδραση ενυδάτωσης εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου. Ο μηχανισμός ενυδάτωσης που προτείνεται περιλαμβάνει το σχηματισμό διπλών ενδιάμεσων αλάτων μεταξύ ενεργοποιητή και του ανυδρίτη. Με τον τρόπο αυτό «ανοίγει» το κρυσταλλικό πλέγμα του ανενεργού $CaSO_4$ και επιτυγχάνεται τελικά η ενυδάτωσή του σε $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [9]. Ο ενεργοποιημένος ανυδρίτης θα χρησιμοποιηθεί σε μελέτες για την ανάπτυξη μειγμάτων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων σε συνδυασμό με κατάλληλα πρόσμικτα-ρευστοποιητές, αλλά και για την παρασκευή κονιαμάτων.

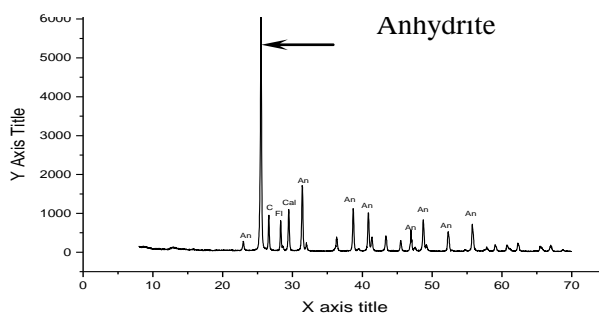
Συμπεράσματα

Η φοριογύψος ενεργοποιείται με την χρήση θεικών αλάτων K και Na. Το ποσοστό της ενεργοποίησης εξαρτάται από το είδος του θεικού άλατος καθώς και την ποσότητα του ενεργοποιητή. Τα πιο πάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι εφικτή η προσθήκη του ανυδρίτη αυτού σε συνδυασμό με τον κατάλληλο ενεργοποιητή σε συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων. Σε εξέλιξη είναι μελέτες για την ανάπτυξη αυτού του είδους συνθέσεων με βάση το υλικό αυτό.

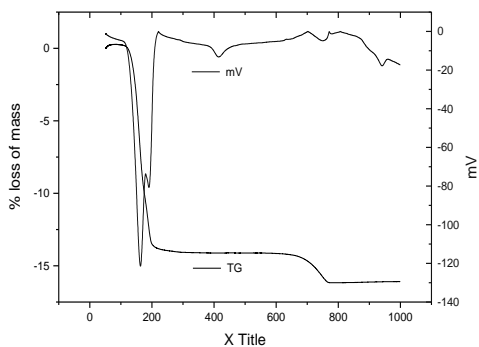
Διάγραμμα 6 TG-DTA φοριογύψου



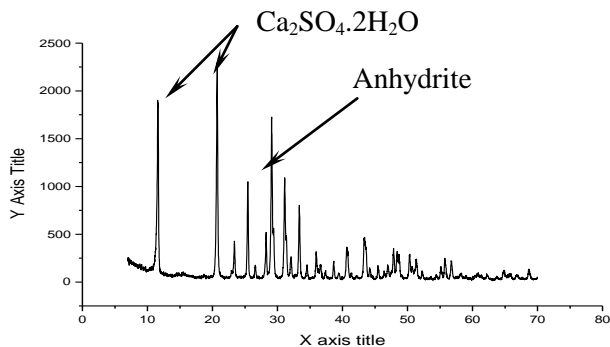
Διάγραμμα 7: ορυκτολογική ανάλυση ΒΦΛ 3 ως έχει



Διάγραμμα 5: TG-DTA BFL3+1% K_2SO_4 38 ημέρες



Διάγραμμα 9: XRD BFL3+1% K_2SO_4 38 ημέρες



ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ S&B1 ΚΑΙ S&B2

Υλικά

Ο εξορυσσόμενος περλίτης κατεργάζεται θραύεται, ξηραίνεται, κοσκινίζεται και στη συνέχεια διογκώνεται με στόχο να αποκτήσει υψηλό πορώδες και θερμομονωτικές/ ηχομονωτικές ιδιότητες, τις οποίες εκμεταλλεύονται διάφοροι κλάδοι της βιομηχανίας. Κατά την παραγωγή των προϊόντων περλίτη από την S&B στις μονάδες της Μήλου συνπαράγονται 150-200.000 t/έτος λεπτομερών κλασμάτων, τα οποία απορρίπτονται παρά το γεγονός ότι είναι επεξεργασμένοι περλίτες.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται χρήσεις του περλίτη σε σκυρόδεμα αλλά και ως ελαφροβαρές αδρανές [3, 13]

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούνται οι εξής περλιτικές απορρίψεις:

- S&B 1: Συμπαράγόμενο περλιτικό υλικό με υγρασία 3-9 % και κοκκομετρία 2/0 mm
- S&B 2: Υπέρλεπτη απόρριψη (-90 μm)

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικών S&B

Από τα αποτελέσματα της χημικής και της ορυκτολογικής ανάλυσης (πίνακας 1, Σχ 1) προκύπτουν τα εξής. Το απόρριμμα περλίτη S&B 1 είναι ένα κρυσταλλικό πυριτικό υλικό όπου κύρια φάση είναι ο χαλαζίας (quartz). Το S&B 2 είναι άμορφο πυριτικό υλικό με περιεκτικότητα σε SiO₂ 72 %.

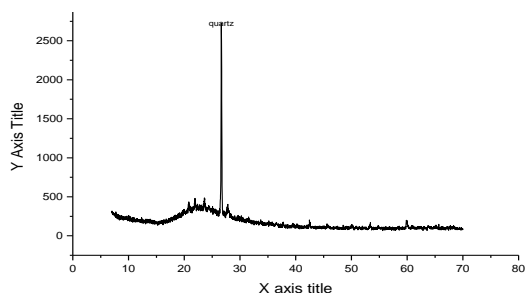
Ανάπτυξη πυρίμαχων μαζών από απορρίμματα S&B

Στη φάση αυτή έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την αξιοποίηση των περλιτικών υλικών ως πρώτες ύλες για την παραγωγή πυρίμαχων συνθέσεων. Έγινε μια πρώτη εκτίμηση της πυριμαχικότητας των υλικών της S&B. Δημιουργήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια στα οποία ελέγχθηκε η συμπεριφορά τους σε θερμοκρασίες 900°, 1050° και 1200° C. Όλα τα δοκίμια εμφάνισαν υαλοποίηση και αποδόμηση στη θερμοκρασία των 1200°C.

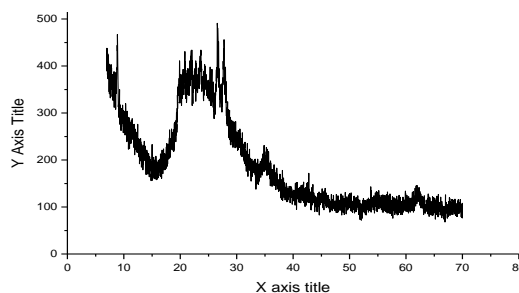
Πίνακας 3: χημική ανάλυση υλικών S&B

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
S&B 1	74,59	13,10	1,56	1,12	0,24	0,10	2,22	3,27	3,00
S&B 2	71,84	14,09	1,38	1,25	0,85	0,10	3,09	2,75	3,86

Διάγραμμα 7: Ορυκτολογική ανάλυση S&B 1



Διάγραμμα 6: ορυκτολογική ανάλυση S&B 2



Τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν με το υλικό S&B 2 εμφάνισαν έντονη συρρίκνωση από την θερμοκρασία των 1050 °C (γραμμική συρρίκνωση -23,7). Στη θερμοκρασία των 900 °C το S&B 2 μικρή συρρίκνωση (-2,5 %).

Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η πυριμαχικότητα των παραπάνω υλικών είναι περιορισμένη και αφορά κυρίως σε θερμοκρασιακή περιοχή που φτάνει έως τους 1000 °C.

Στη συνέχεια έχουν χρησιμοποιηθεί τα περλιτικά υλικά ως συνδέτης («κόλλα») σε συνδυασμό με άλλες αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες. Τα πυρίμαχα τούβλα που αναπτύχθηκαν είχαν μικρή περιεκτικότητα σε περλιτικό υλικό ώστε να αποφευχθούν τα παραπάνω προβλήματα. Οι συνθέσεις που έγιναν των φαίνονται στον πίνακα 4. Έχει επίσης γίνει και η ανάπτυξη μια πυρίμαχης μάζας χωρίς την προσθήκη περλίτη που χρησιμοποιήθηκε ως προϊόν αναφοράς (σύνθεση Α). Στις συνθέσεις Β-Δ ελέγχεται η συμπεριφορά των απορριμμάτων περλίτη ως κόλλα σε σχέση με το Na_2SiO_3 . Στη συνέχεια (συνθέσεις Ε-ΣΤ) εξετάζεται η επίδραση της αύξησης της ποσότητας του περλιτικού (S&B 2) υλικού διατηρώντας την ποσότητα του πυρίμαχου τσιμέντου σταθερή (20 %), ενώ στις συνθέσεις Η-Ι μελετάται η επίδραση της αύξησης του περλιτικού υλικού S&B 2 στις αντοχές των τούβλων με ταυτόχρονη μείωση του πυρίμαχου τσιμέντου.

Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Όπως προκύπτει από τα πειράματα η υποκατάσταση του συνδετικού υλικού σε πυρίμαχα τούβλα με απορρίμματα περλίτη S&B 2 είναι δυνατή. Από τα διαγράμματα αντοχών (διάγρ 12 & 13) οι συνθέσεις Γ και Δ στις οποίες το Na_2SiO_3 έχει υποκατασταθεί με S&B 2 και S&B 1 αντίστοιχα δίνουν αντοχές παραπλήσιες με το τούβλο αναφοράς A_{ref} . Επίσης πολύ καλή συμπεριφορά ως προς τις αντοχές σε θλίψη δείχνει και η σύνθεση Ι όπου το υλικό S&B 2 υποκαθιστά ποσότητα πυρίμαχου τσιμέντου σε ποσοστό 9 %. Περαιτέρω δοκιμές είναι σε εξέλιξη προκειμένου να αναπτυχθούν και πυρίμαχες μάζες που θα χρησιμοποιηθούν ως μανδύες.

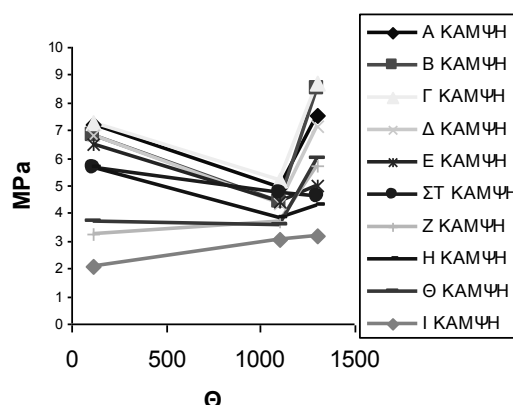
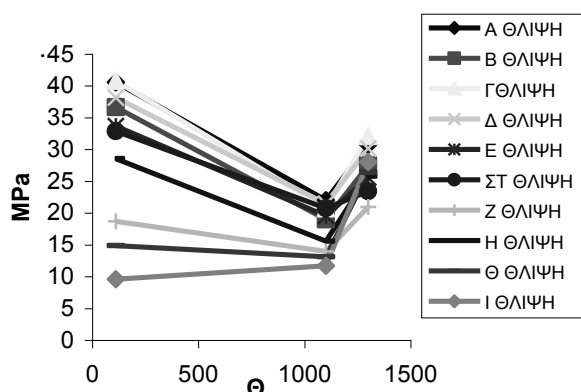
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα απορρίμματα–παραπροϊόντα τριών από τους μεγαλύτερους βιομηχανικούς φορείς στην Ελλάδα μελετήθηκαν ως πρώτες ύλες στην παραγωγή νέων προϊόντων. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φανερώνουν ξεκάθαρα πως η αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων όχι μόνο είναι εφικτή αλλά πολύ περισσότερο σήμερα είναι επιβεβλημένη τόσο για λόγους προστασίας του ήδη βεβαρημένου περιβάλλοντος όσο και για οικονομικούς λόγους. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα η επαναχρησιμοποίηση των παραπροϊόντων αυτών μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή νέων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής φαίνεται ότι με πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα από την Μεγαλόπολη μπορούν να αναπτυχθούν δομές με την δυνατότητα να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα και κατ'επέκταση από βιομηχανικά απόβλητα. Επίσης τα απορρίμματα συνθετικής γύψου μπορούν μετά από κατάλληλη ενεργοποίηση τους να αναπτύξουν υδραυλικές ιδιότητες και να χρησιμοποιηθούν σε συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων και κονιαμάτων. Η μελέτη αυτή βρίσκεται τώρα σε εξέλιξη και τα πρώτα αποτελέσματα ήδη είναι πολύ θετικά. Τέλος φάνηκε ότι η προσθήκη απορριμμάτων περλίτη σε πυρίμαχες συνθέσεις ως συνδετικό υλικό έχει θετική επίδραση στις αντοχές των προϊόντων. Σε εξέλιξη είναι η μελέτη και νέων συνθέσεων πυρίμαχων τούβλων και επενδύσεων όπου ακόμη μεγαλύτερες ποσότητες περλιτικών απορριψέων θα μπορούν να αξιοποιηθούν.

Πίνακας 4: συνθέσεις χυτών πυρίμαχων μαζών με προσθήκη περλιτικών απορρίψεων S&B

	A (ref)	B	Γ	Δ	E	ΣΤ	Z	H	Θ	I
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Chammote 44 (1-3)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-3	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
0,5-1	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
0-0,3	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
0-0,1	15	12	12	12	10	5	--	15	15	15
πυρίμαχο τσιμέντο		20	20	20	20	20	20	17	14	11
Na ₂ SiO ₃		3	--	--	--	--	--	--	--	--
S&B 2		--	3	--	5	10	15	3	6	9
S&B 1		--	--	3	--	--	--	--	--	--
H ₂ O		12,80	12,80	12,80	13,30	14,30	16,30	13,00	13,80	14,80



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Allemany L. J. et al, (1996) Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto coal fly ash, *Adsorpt. Sci. Technology*, Vol 13 (6), pp.527-536.
2. Apak, R., E. Tutem, M. Hungal and J. Hizal, (1998), Heavy metals cation retention by unconventional sorbents (Red mud and fly ashes), *Wat. Res.*, Vol 32, (2), pp. 430-440.
3. Demirboga R. and. Gul R. (2003) The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight aggregate *Cem. and Conc. Res.* Vol. 33 (5) pp.723-727.
4. Εφημερίδα της κυβέρνησης της Ελληνικής Δημοκρατίας (1997) ΦΕΚ 604 τεύχος Β Αριθμός 19396/1546 Μέτρα και όροι για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων.
5. Gupta G and Torres N.(1998), Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in

- wastewater effluent, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.57 ,pp 243-248.
6. Kao, P.-C. and J.-H. Tzeng, (2000). Removal of chlorophenols from aqueous solutions by fly ash, *J. of Hazard. Materials*, Vol. 76, pp.237-249.
 7. Papandreou A, C. J. Stournaras and Panias D. (2004) New non-conventional sorbents from fired coal fly ash, *Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*, Hania Crete, Greece.
 8. Pera J. and Ambroise J. (2004) New applications of sulfoaluminate cement *Cem. and Conc. Res* Vol 34 pp. 671-676.
 9. Singh M. and Garg M.(1995) Activation of gypsum anhydrite-slug mixtures *Cem. and Conc. Res* Vol25 (2) pp332-338.
 10. Smadi M. M. Haddad R. H. Akour A. M. (1999) Potential use of phosphogypsum in concrete *Cem. and Conc. Res* Vol 29 pp 1419-1425.
 11. Smith K. S., Ranville J. F., Plumlee G. S. and Macalady D. L. (1998). Predictive double –layer modeling of metal sorption in mine-drainage systems. In *Adsorption Metals by Geomedia Variables, Mechanisms and Model Applications*, ed. Jenne E.A.,Academic Press, San Diego, CA, USA.
 12. Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface* John Wiley & Sons, New York.
 13. Yu L. H. Ou H. Lee L. L.(2003) Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete *Cem. and Conc. Res.* Vol 33 (1) pp73-77.