

ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ: Ενεργό ή αδρανές παραπροϊόν;

Χ.-Α. Δρόσου, Ε. Ανοικτομάτη, Α. Μουτσάτσου

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γυαλί αποτελεί ένα από τα βασικά υλικά ανακύκλωσης όμως η ποσότητα του υαλοθραύσματος ανέρχεται διεθνώς σε αρκετές χιλιάδες τόνους ετησίως και καθίσταται επιτακτική η χρησιμοποίηση του και σε παραγωγικές διαδικασίες. Θα πρέπει λοιπόν να ληφθεί υπόψη η φθορά την οποία έχει υποστεί κατά τη χρήση του ώστε ανακυκλούμενο ή χρησιμοποιούμενο και σε άλλα υλικά να εξασφαλίζει την απαιτούμενη επιφάνεια αντίδρασης. Η παρούσα εργασία διεξήχθη με σκοπό την μελέτη της επιφανειακής φθοράς του γυαλιού σε όξινες, αλκαλικές και ουδέτερες συνθήκες σε δείγματα προερχόμενα από α) τη γραμμή παραγωγής, β) τον εξωτερικό χώρο αποθήκευσης επί αρκετό χρόνο και γ) τις εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού.

Λέξεις κλειδιά: υαλόθραυσμα, ανακυκλωμένο γυαλί, γυάλινες επιφάνειες, γήρανση, φθορά

GLASS CULLET: An effective or an inert by-product?

C.-A. Drosou, E. Aniktomati, A.K. Moutsatsou

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

ABSTRACT

Glass is a 100% recyclable material. Nevertheless, since several thousand tons of glass cullet are recovered annually, it is imperative for it to be utilized in other sectors and not only for glass production. In order to achieve this it is required to first consider the degree of deterioration of the glass during its use so that it can be determined whether it can satisfy the required reaction surface, when used as recycled glass or in other materials. Purpose of the present study was to examine the deterioration of glass surfaces, when exposed in acidic, alkaline and neutral conditions, in samples collected from three different environments, namely, a) directly from the production line, b) from outdoors storage facilities and c) from recycling facilities.

Key words: glass cullet, recycled glass, glass surfaces, weathering, degradation

1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιτακτική ανάγκη, για αποτελεσματική προστασία του περιβάλλοντος καθώς και η ορθολογική χρήση αποθεμάτων καυσίμων και ορυκτών οδήγησε τις αναπτυγμένες χώρες στη διερεύνηση της ανακύκλωσης πολλών προϊόντων, όπως μετάλλων, χαρτιού, γυαλιού και πλαστικού. (Papadopoulos et al,2003) Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, το γυαλί μπορεί πλήρως να ανακυκλωθεί, εύκολα και για απεριόριστο αριθμό επανατήξεων

Οι πρώτες ύλες παραγωγής υαλόμαζας μπορούν να αντικατασταθούν μέχρι και 100% από ανακυκλούμενο υαλόθραυσμα αρκεί να διατίθεται στους παραγωγούς, χωρίς ξένες προσμίξεις οι οποίες δρουν αρνητικά τόσο ως προς το προϊόν όσο και ως προς τη θερμική κατεργασία. Ο σίδηρος και ο μόλυβδος προσβάλλουν τα πυρίμαχα του κλιβάνου, ενώ πέτρες και κεραμικές προσμίξεις δεν τήκονται με αποτέλεσμα να καταλήγουν ως εγκλείσματα στο προϊόν. Επίσης, οργανικές ουσίες, όπως το χαρτί και το πλαστικό επηρεάζουν ανεξέλεγκτα τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες της εψήσεως. Τέλος, η πέρα από ορισμένα όρια συνύπαρξη υαλοθραυσμάτων διαφορετικού χρώματος, δημιουργεί προβλήματα στο χρωματισμό του γυαλιού. (Lubish 1981, Papadopoulos et al,2003)

Για τους λόγους αυτούς, οι υαλουργίες θέτουν ορισμένες προδιαγραφές αναφορικά με το υαλόθραυσμα, που χρησιμοποιούν. Χαρακτηριστικές είναι οι προδιαγραφές, που θέτουν σήμερα οι υαλουργίες παραγωγής φιαλών στην Ολλανδία και στη Γερμανία και οι οποίες είναι κατά πολύ αυστηρότερες εκείνων, που ίσχυαν την προηγούμενη δεκαετία. (Dalmijn et al,1995)

Πίνακας 1. Προδιαγραφές ποιότητας υαλοθραύσματος σε Γερμανία και Ολλανδία. (Dalmijn et al,1995)

ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	ΓΕΡΜΑΝΙΑ (g/t)	ΟΛΛΑΝΔΙΑ (g/t)
Σίδηρος, χάλυβας	5	5
Μόλυβδος	1	30
Αλουμίνιο	5	-
Άλλα μέταλλα	-	7
Κεραμικά, πέτρες	25	30
Πλαστικά	-	100
Χαρτί, φελλός, ξύλα	-	1000

Οι συνήθεις πηγές υαλοθραύσματος συνίστανται στα δίκτυα ανακύκλωσης των καταναλωτών στις πόλεις, καθώς και τα αστικά απορρίμματα αυτά καθ' αυτά, όταν υφίστανται κατάλληλες διεργασίες διαχωρισμού των αξιοποιήσιμων υλικών. Το γεγονός ότι σημαντικό κλάσμα του ανακυκλωμένου γυαλιού δεν πληροί τις προδιαγραφές καθαρότητας των υαλουργιών και το ότι σε πολλές περιπτώσεις οι διατιθέμενες ποσότητες υαλοθραύσματος υπερβαίνουν τη ζήτηση, οδήγησε στη διερεύνηση του κατά πόσο είναι εφικτή η αξιοποίηση του απορριπτόμενου γυαλιού σε νέα εναλλακτικά προϊόντα. (Παπαδόπουλος 2002)

Παραδείγματα τέτοιων προϊόντων είναι η λεγόμενη «υαλάσφαλτος» (glassphalt) η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή πεζοδρομίων (Bedford,1994) και η χρήση λεπτοασμένου υαλοθραύσματος ως ρευστοποιητή στην κατασκευή πλίνθων καθώς επίσης και σε άλλα δομικά υλικά. Οι οικοδομές μπορούν, όμως να απορροφήσουν υαλόθραυσμα και σε άλλες εφαρμογές. Το αλεσμένο γυαλί μειώνει το πορώδες και συνεπώς, αυξάνει την αντοχή των κεράμων, δίνει χρώμα σε πλακίδια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με υλικά κατεδαφίσεων σε αφρώδη μονωτικά μπλοκ (Karamberi et al,2005, Karamberi et al,2006).

Θα πρέπει λοιπόν, να ληφθεί υπόψη η φθορά την οποία έχει υποστεί κατά τη χρήση του ώστε ανακυκλούμενο ή χρησιμοποιούμενο και σε άλλα υλικά να εξασφαλίζει την απαιτούμενη επιφάνεια αντίδρασης.

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Για το σκοπό της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι δειγμάτων γυαλιού: α) από τη γραμμή παραγωγής της υαλουργίας (NW), β) από τον εξωτερικό χώρο αποθήκευσης της υαλουργίας επί αρκετό χρόνο (OW) και γ) από τις εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού (RW). Τα δείγματα κατατάσσονται στα γυαλιά νατρίου – ασβεστίου το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή φύλλων και δοχείων, για την αποθήκευση διαφόρων υλικών. Συνήθως σε αυτή την κατηγορία η περιεκτικότητα κατά βάρος του SiO₂ ποικίλλει από 50 % έως 85 %, του Na₂O ποικίλλει από 15 % έως 35 % και του CaO από 0 % έως 20 %.

Η κατά βάρος σύσταση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. % κ.β. χημική σύσταση των δειγμάτων γυαλιού

Τύπος Γυαλιού	Συστατικό								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₄	Na ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃
Si-Na-Ca	72,2	1,0	0,2	3,6	7,1	-	14,8	0,5	0,1

Τα δείγματα των γυαλιών μελετήθηκαν σε δύο μορφές: α) σε σκόνη και β) σε κομμάτια. Ο κάθε τύπος δειγματος λειοτριβήθηκε για 10 λεπτά και προσδιορίστηκε η κοκκομετρική του κατανομή. Στον πίνακα 3 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων. Παρατηρείται ότι το δείγμα RW είναι πιο λεπτόκοκκο από τα δείγματα NW και OW. Με βάση την κοκκομετρία υπολογίστηκε και η ειδική επιφάνεια του υλικού NW: 0,0593 m²/g, OW:0,0805 m²/g , RW: 0,1142 m²/g.

Πίνακας 3. Κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων γυαλιού

Δείγμα	<200μm	<90μm	<45μm	<30μm	<10μm
NW (%)	45,41	40,90	22,33	14,99	4,87
OW (%)	68,00	53,76	33,09	23,08	7,8
RW (%)	69,50	63,90	43,52	32,44	13,22

2.2 Δοκιμές γήρανσης και μετρήσεις

Για την μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων γυαλιού και τον προσδιορισμό της έκτασης της φθοράς τους και οι δύο μορφές δειγμάτων εκτέθηκαν σε όξινα (HCl, HNO₃, H₂SO₄) και αλκαλικά (Na₂CO₃, NaOH) διαλύματα συγκέντρωσης 1M καθώς και σε υπερκαθαρό και απιονισμένο νερό. Τα δείγματα με την μορφή σκόνης εκτέθηκαν για 1h υπό ανάδευση και θέρμανση στους 60°C στα προαναφερθέντα διαλύματα ενώ, τα δείγματα σε κομμάτια εκτέθηκαν στα παραπάνω διαλύματα για 7 και 15 μέρες στους 60°C και στους -20°C.

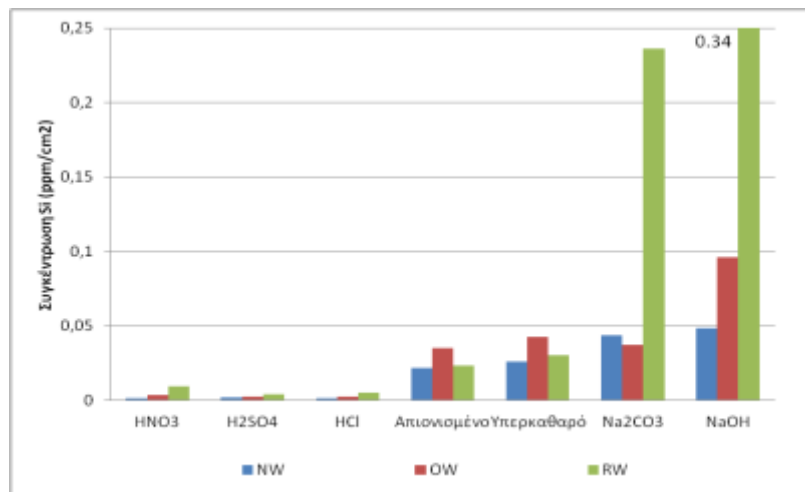
Στην συνέχεια στα διαλύματα που προέκυψαν μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του πυριτίου και του ασβεστίου, ως τα κύρια δομικά συστατικά των δειγμάτων, με την μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Τα δείγματα των σκονών μελετήθηκαν και με την βοήθεια Φασματομέτρου Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) ώστε να ελεγχθούν τυχόν χημικές μεταβολές του γυαλιού κατά την επεξεργασία και διεξήχθησαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού της επιφάνειας. Όσον αφορά τα δείγματα σε κομμάτια αυτά παρατηρήθηκαν σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) ώστε να παρατηρηθεί το εύρος της φθοράς.

3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

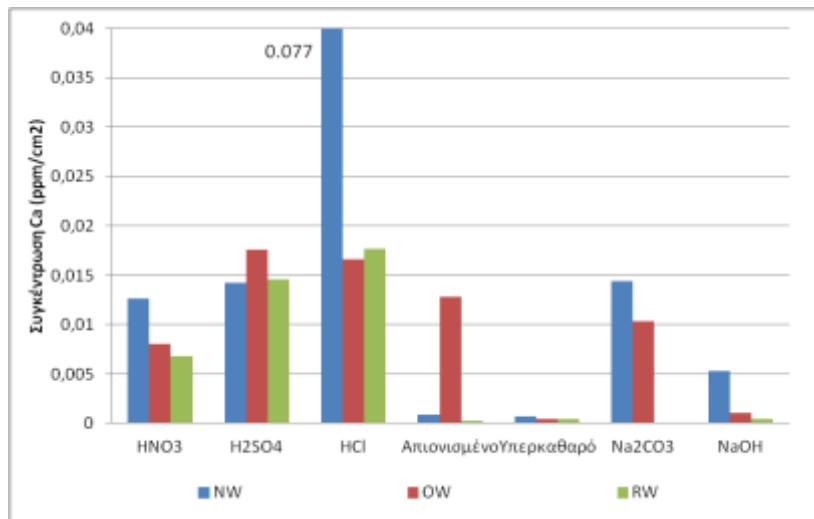
3.1 Λειοτριβιμένο γυαλί

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις πυριτίου και ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας. Σκοπός είναι η μελέτη της κινητικής της διάβρωσης καθώς και του μηχανισμού φθοράς του γυαλιού.

Όσον αφορά το πυρίτιο (Διάγραμμα 1) παρατηρείται εντονότερη διαλύτωση του στα αλκαλικά διαλύματα, μικρότερης έκτασης διαλύτωση παρατηρείται στο απιονισμένο και στο υπερκαθαρό νερό ενώ στα διαλύματα των οξέων η διαλύτωση είναι ελάχιστη. Συγκρινόμενα τα δείγματα μεταξύ τους διακριτά αυξημένες τιμές έχουν τα δείγματα RW σε όλα τα διαλύματα εκτός από το απιονισμένο και το υπερκαθαρό νερό. Αντιθέτως τα δείγματα NW παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές διαλύτωσης πυριτίου σε όλα τα διαλύματα.



Διάγραμμα 1. Συγκεντρώσεις πυριτίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων



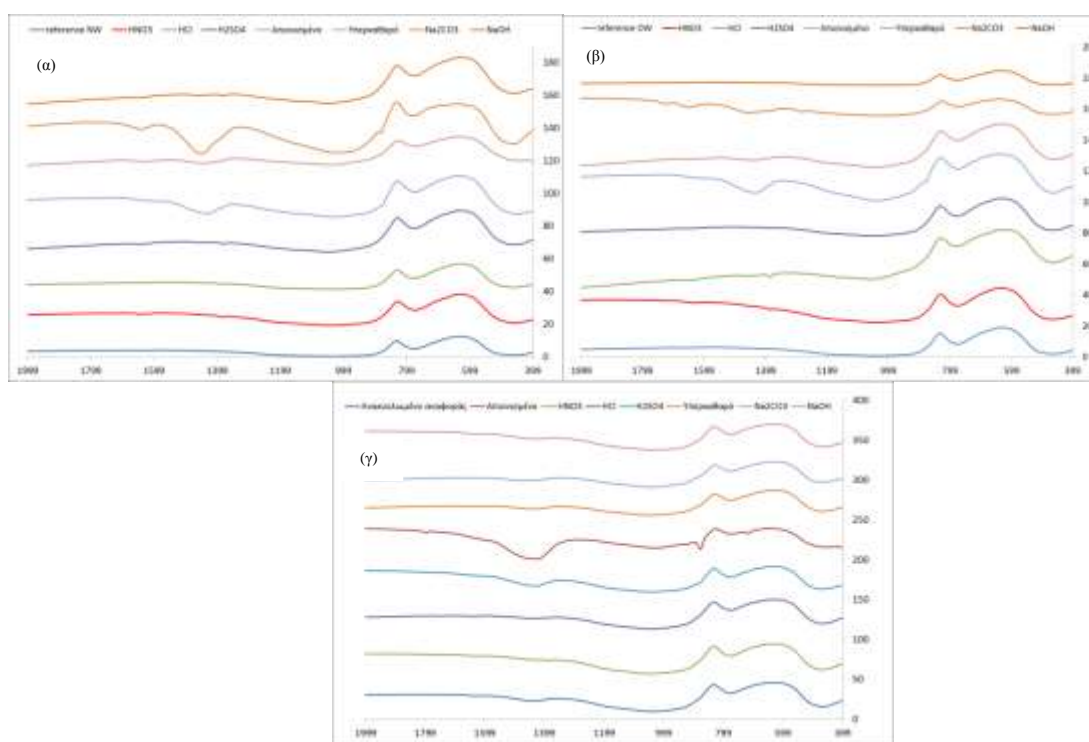
Διάγραμμα 2. Συγκεντρώσεις ασβεστίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων

Η διαλύτωση του ασβεστίου (Διάγραμμα 2) παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2. Στα όξινα διαλύματα και συγκεκριμένα στο HCl παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές ασβεστίου ανά επιφάνεια ενώ για τα βασικά και ουδέτερα διαλύματα παρατηρείται μία μείωση του φαινομένου. Αντίθετα με το πυρίτιο, οι μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται στα δείγματα NW και στο OW ενώ για το RW και για τα βασικά διαλύματα και το απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό η διαλύτωση είναι αμελητέα.

Ακολούθησε ο έλεγχος με Υπέρυθη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier. Σκοπός των μετρήσεων FTIR ήταν η παρακολούθηση των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στο γυαλί κατά την έκθεση τους στα προαναφερθέντα διαλύματα με ταυτόχρονα θέρμανση. Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις με FT-IR και με την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας των κόκκων της κόνεως. Στα αποτελέσματα του FT-IR παρατηρούνται μειώσεις των εντάσεων και διεύρυνση των κορυφών στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου. Τα παρακάτω διάγραμμα δείχνουν τα φάσματα των κόνεων των τριών τύπων γυαλιού που προέκυψαν έπειτα από την έκθεση τους στα διαλύματα.

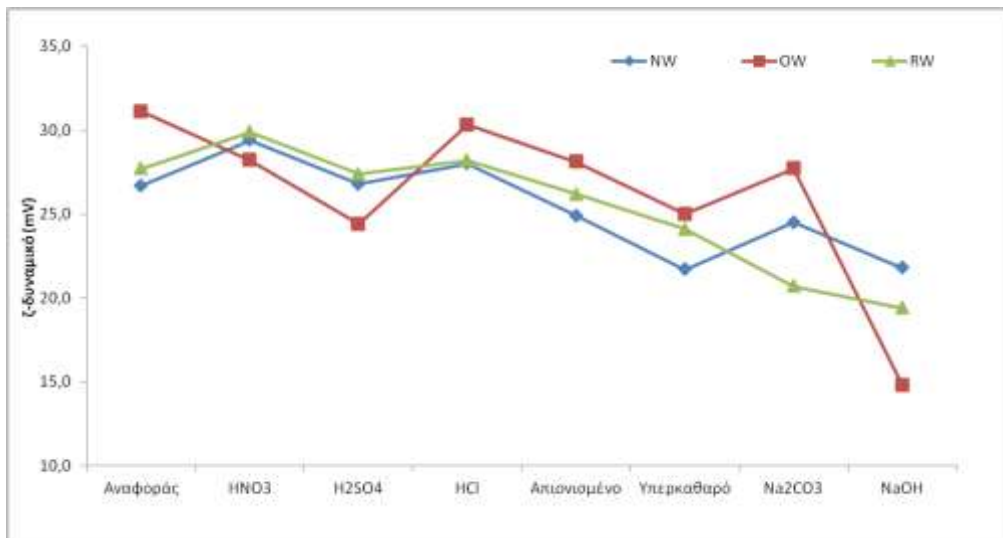
Στα φάσματα των τριών δειγμάτων αναφοράς παρατηρούνται δύο κύριες συχνότητες στα 420 cm^{-1} , στα 730 cm^{-1} οι οποίες σχετίζονται με το κύριο πυριτικό δίκτυο. Επίσης παρατηρούνται πολλές συχνότητες κάτω από τα 400 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στους τροποποιητές που περιέχουν τα δείγματα. Τέλος η κορυφή στα $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ που εμφανίζεται μόνο στα δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με Na_2CO_3 και με απιονισμένο νερό αποδίδεται στον διπλό δεσμό $\text{C}=\text{O}$.

Όσον αφορά τα δείγματα NW και OW αλλαγές εμφανίζονται στα αλκαλικά και ουδέτερα διαλύματα και δείχνουν μεγαλύτερη επίδραση στα δείγματα που εκτέθηκαν στα αλκαλικά διαλύματα. Στο δείγμα RW οι διαφορές δεν είναι τόσο σημαντικές σε σχέση με το δείγμα αναφοράς εκτός από το φάσμα του δείγματος με το απιονισμένο νερό. Σε όλα τα δείγματα τα όξινα διαλύματα δεν επηρεάζουν σημαντικά τους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου.



Διάγραμμα 3. Φάσματα FTIR κόνεων των δειγμάτων (α) NW, (β) OW και (γ) RW μετά την έκθεση τους στα διαλύματα

Το ζ-δυναμικό είναι μία μεταβλητή κλειδί όσον αφορά τις διεπιφανειακές ηλεκτροκινητικές ιδιότητες των υλικών σε μία πληθώρα φυσικών φαινομένων συμπεριλαμβανομένου και της διάβρωσης. Στο Διαγραμμα 4 παρατηρούνται οι τιμές που παίρνει το δυναμικό της επιφάνειας των γυάλινων κόκκων μετά την έκθεση του σε όξινα, ουδέτερα κι αλκαλικά διαλύματα.



Διάγραμμα 4. Τιμές ζ-δυναμικού των δειγμάτων ανά διάλυμα και των δειγμάτων αναφοράς

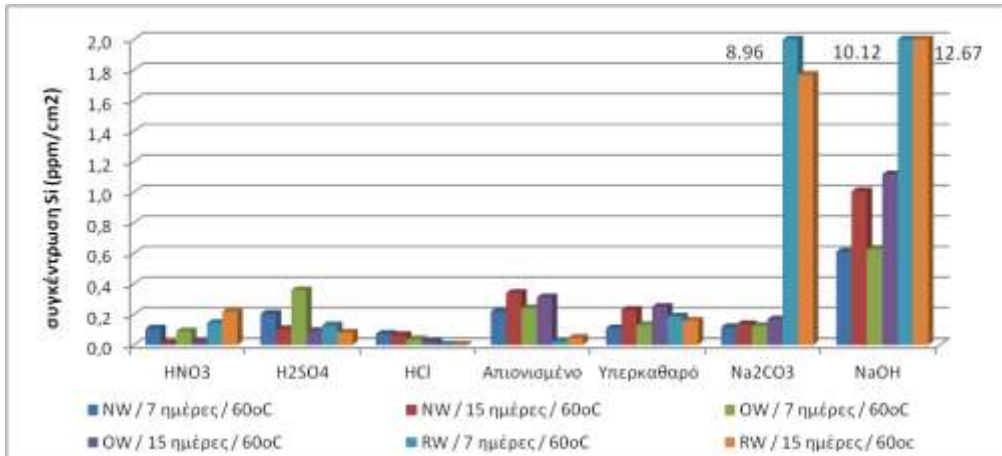
Τα δείγματα αναφοράς χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές δυναμικού καθώς και τα δείγματα που έχουν εκτεθεί σε όξινα διαλύματα ενώ, τα δείγματα που έχουν εκτεθεί σε ουδέτερες και κυρίως αλκαλικές συνθήκες δείχνουν έντονες μεταβολές των τιμών του ζ-δυναμικού οι οποίες τείνουν προς τα 0mV. Τιμές μεγαλύτερες των $\pm 30\text{mV}$ δείχνουν πιο σταθερά συστήματα ενώ όσο μικραίνει το δυναμικό και τείνει προς το μηδέν τα συστήματα γίνονται όλο και πιο ασταθή. Σε βασικές συνθήκες τα δείγματα OW και RW φαίνεται ότι επηρεάζονται περισσότερο παρ' όλο που ξεκινούν από πιο σταθερές καταστάσεις σε σχέση με το δείγμα NW το οποίο παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά αλλά σε μικρότερη έκταση.

Η μεταβολή της τιμής του ζ-δυναμικού δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων και μπορεί να οφείλεται είτε στην αλλαγή το φορτίου της επιφάνειας είτε στην προσρόφηση ιόντων στις γυάλινες επιφάνειες. Οι ήδη φορτισμένες επιφάνειες προσελκύουν αντίθετα φορτισμένα ιόντα και έτσι τα μικρά ιόντα (π.χ. Na^+ , K^+) αντικαθίστανται με μεγαλύτερα. (Elankeswaran et al, 2009, Tartakovsky et al, 2003). Όλα τα πυριτικά υλικά έχουν αρνητικό ζ-δυναμικό το οποίο αλλάζει με την προσρόφηση ιόντων και μειώνεται κατά απόλυτη τιμή με την μείωση του της συγκέντρωσης σε πυρίτιο στην επιφάνεια γεγονός το οποίο φαίνεται και από τις τιμές ζ-δυναμικού για τα δείγματα που εκτέθηκαν σε ουδέτερα και βασικά διαλύματα που εμφανίζουν και την μεγαλύτερη διαλύτωση πυριτίου.(Castellote et al,2006) Οι τιμές του ζ-δυναμικού για το HCl παρουσιάζουν αύξηση λόγω της προσρόφησης ιόντων Cl^- τα οποία φορτίζουν αρνητικά την επιφάνεια.

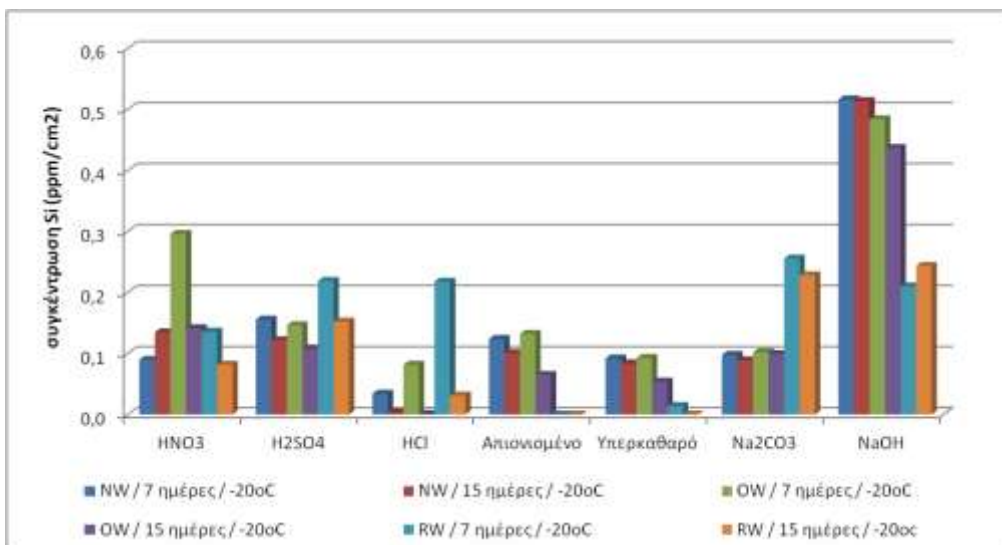
3.2 Γυάλινα κομμάτια

Στο διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι τη 15^η ημέρα στα όξινα διαλύματα εμφανίζεται μειωμένη συγκέντρωση Si ανά επιφάνεια ενώ στα βασικά διαλύματα και στο απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό αυξάνεται η συγκέντρωση. Μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου εμφανίζει το NaOH στις 15 ημέρες για το δείγμα RW, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 15 ημέρες το ίδιο δείγμα.

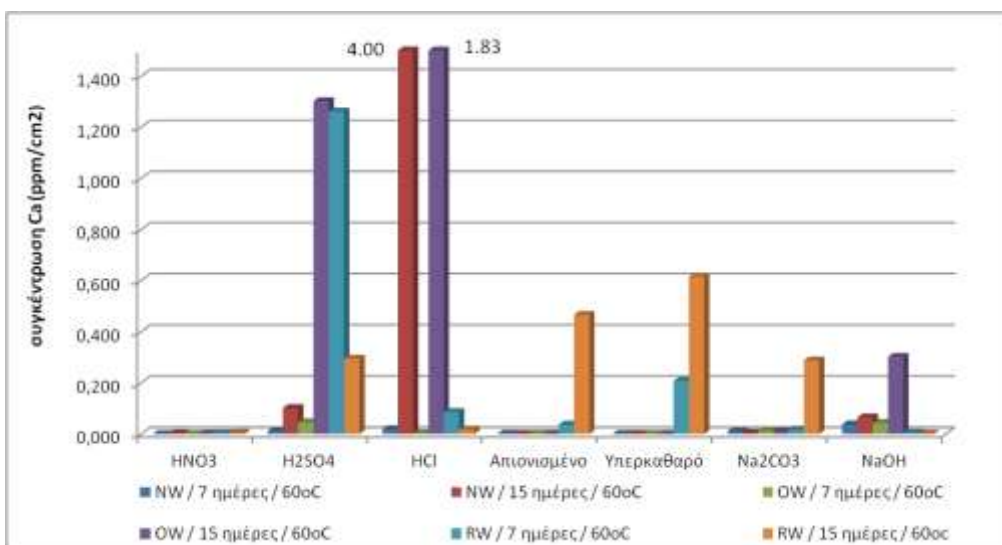
Για τα δείγματα γυαλιού που εκτέθηκαν στα διαλύματα φθοράς αλλά στους -20°C (Διάγραμμα 6) παρατηρείται μία αναστολή του φαινομένου της διαλύτωσης του πυριτίου αφού οι μέγιστες τιμές διαλύτωσης ανά επιφάνεια είναι 10 φορές μικρότερες από αυτές σε θερμοκρασία 60°C . Πιο συγκεκριμένα τη 15^η ημέρα όλα τα διαλύματα, εκτός από το HNO_3 για το δείγμα NW εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση Si. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το δείγμα NW σε περιβάλλον NaOH στις 7 ημέρες έκθεσης, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις εμφανίζει το δείγμα RW σε ουδέτερο περιβάλλον για 15 ημέρες.



Διάγραμμα 5. Συγκεντρώσεις πυριτίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους 60°C

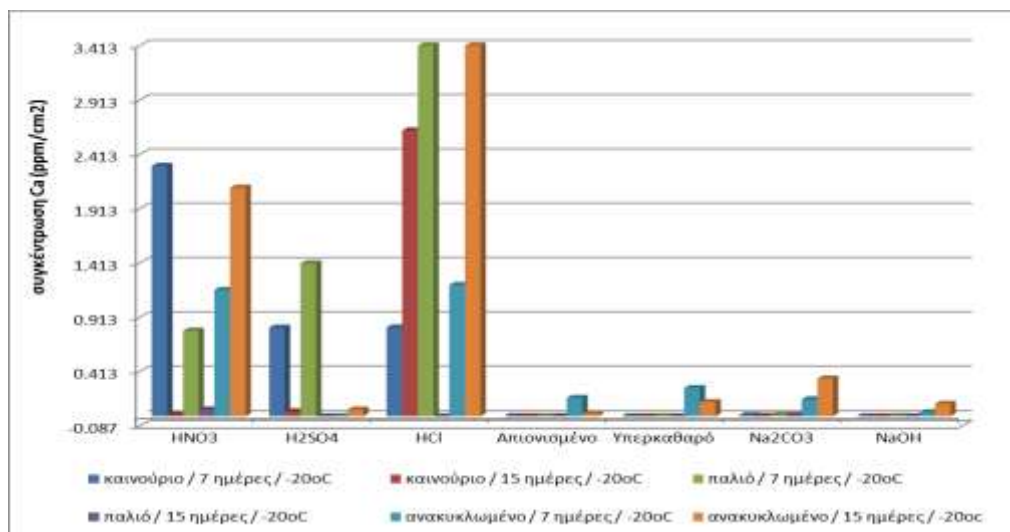


Διάγραμμα 6. Συγκεντρώσεις πυριτίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους -20°C



Διάγραμμα 7. Συγκεντρώσεις ασβεστίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους 60°C

Όσον αφορά την διαλύτωση του ασβεστίου στο διάγραμμα 7 παρατηρείται ότι τη 15^η ημέρα όλα τα διαλύματα εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση Ca ανά επιφάνεια εκτός από το δείγμα RW. Οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στο HCl και στο H₂SO₄ για τα δείγματα NW και OW ενώ σημαντική αύξηση εμφανίζει το δείγμα RW για τα ουδέτερα διαλύματα. Οι πιο μικρές συγκεντρώσεις εμφανίζονται για όλα τα δείγματα σε περιβάλλον HNO₃.



Διάγραμμα 8. Συγκεντρώσεις ασβεστίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους -20°C

Ομοίως με το πυρίτιο, παρατηρείται αναστολή του φαινομένου της διαλύτωσης του ασβεστίου στους -20°C (Διάγραμμα 8), όμως σε μικρότερο βαθμό. Όλα τα γυάλινα δείγματα παρουσία ουδέτερων και βασικών διαλυμάτων δεν φάνηκε να επηρεάζονται σημαντικά ενώ, όπως αναμενόταν μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στα δείγματα που εκτέθηκαν σε HCl. Την 7^η ημέρα, τα διαλύματα HNO₃ και H₂SO₄ εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου ανά επιφάνεια σε σχέση με τη 15^η ημέρα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται, για τα διαλύματα HCl και NaOH.

Η φθορά των υάλινων επιφανειών σε βασικά διαλύματα ήταν αναμενόμενη δεδομένου ότι όταν ένα αλκαλικό διάλυμα «επιτίθεται» στο γυαλί η επιφάνεια του διαλύεται. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται καθώς συνεχώς εκτίθεται νέα επιφάνεια του γυαλιού που αυτή με την σειρά της διαλύεται. Ο τύπος αυτός της διάβρωσης συνεχίζει με σταθερό ρυθμό όσο το γυαλί εκτίθεται στο διαβρωτικό μέσο. Τα ιόντα OH⁻ σχηματίζουν δεσμούς πυριτίου – οξυγόνου που οδηγούν στην διάλυση της γυάλινης επιφάνειας. Η φθορά από τα ουδέτερα υδατικά διαλύματα οφείλεται στην υδρόλυση του γυαλιού. Η θεωρία αυτή επιτρέπει την αντίδραση των μονοσθενών κατιόντων, με τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, έτσι ώστε να παράγονται ιόντα υδροξυλίων, τα οποία απομακρύνονται από το γυαλί μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας χημική δυναμική ισορροπία.

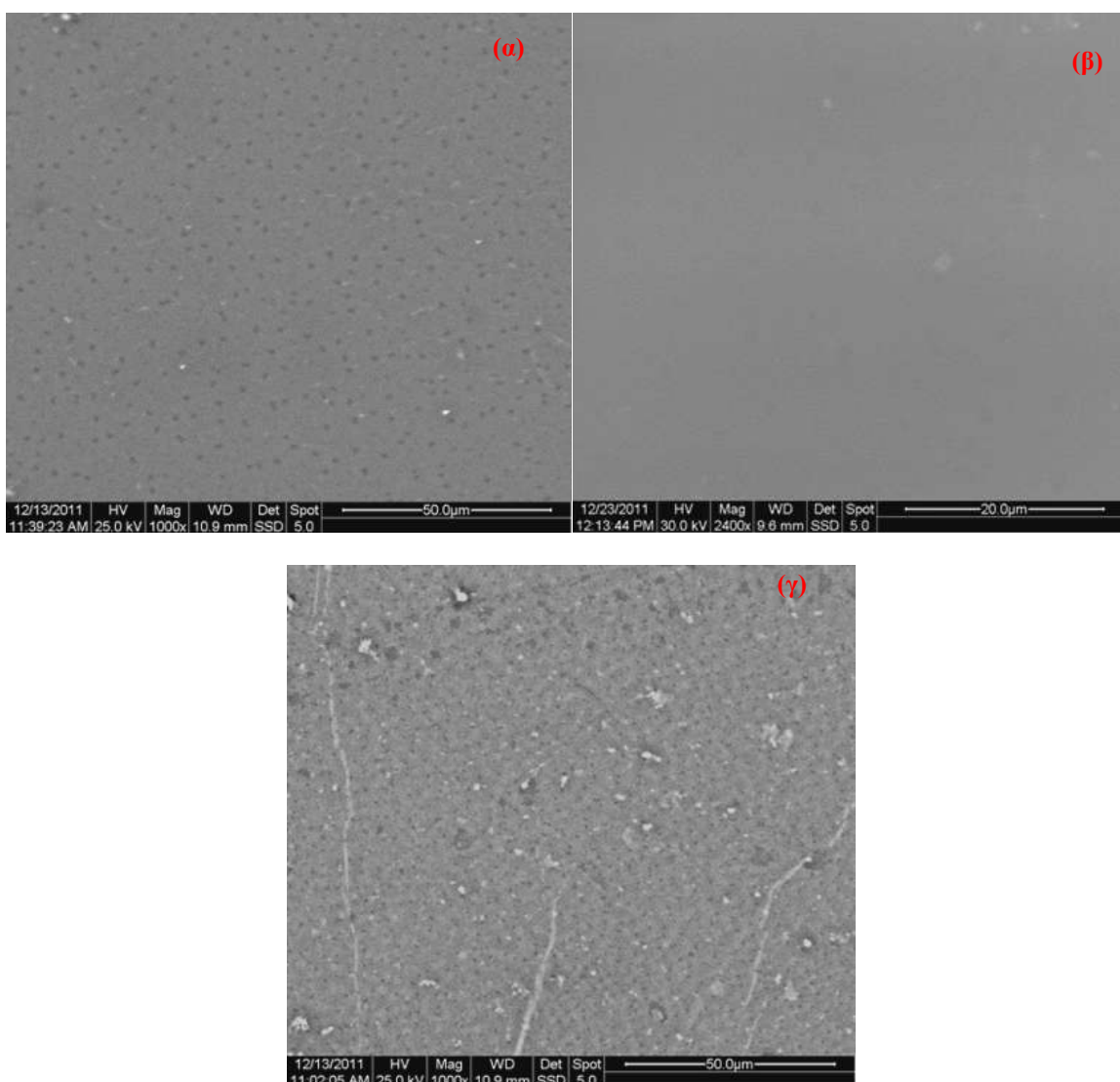
Η μειωμένη επίδραση των όξινων διαλυμάτων εξηγείται από τον σχηματισμό ενός μη-κρυσταλλικού προϊόντος, που συχνά αναφέρεται ως "στρώμα γέλης". Αυτό λειτουργεί ως προστατευτικό μέσο για την χημική επίθεση, που δέχεται η επιφάνεια και σε ορισμένες περιπτώσεις συμβάλλει στη "θεραπεία" της επιφάνειας. (White, 1986)

Συγκρινόμενα τα δείγματα μεταξύ τους παρατηρείται πολύ μεγαλύτερη διαλύτωση πυριτίου στο δείγμα RW σε σχέση με τα NW και OW γεγονός που εξηγείται και από την φύση των δειγμάτων. Το δείγμα RW έχει ήδη υποστεί κάποια μορφή διάβρωσης λόγω της έκθεσης του σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως ακτινοβολία UV και ατμοσφαιρικούς ρύπους και συνεπώς καθίσταται η επιφάνεια του πιο ευάλωτη στην διάβρωση. Τα δείγματα OW παρουσιάζουν και αυτά εντονότερη διάβρωση λόγω της αποθηκευσής του σε εξωτερικό

χώρο. Όσον αφορά στη συγκέντρωση ασβεστίου, αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανά επιφάνεια στα όξινα διαλύματα σε σχέση με τα βασικά.

Η συγκέντρωση του πυριτίου, των όξινων διαλυμάτων που προήλθαν από την έκθεση σε αυτά κομματιών γυαλιού, εμφανίζει μείωση κατά την παραμονή από την 7^η στη 15^η ημέρα. Και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο σχηματίζεται ένα gel που επικάθεται στην επιφάνεια του γυαλιού προστατεύοντας και επουλώνοντας τη φθορά του διαλυτωμένου γυαλιού. Αντίθετα, η συγκέντρωση ασβεστίου δείχνει να αυξάνεται κατά την παραμονή των διαλυμάτων στη θερμοκρασία 60 °C. Το φαινόμενο της διαλύτωσης του πυριτίου και του ασβεστίου αναστέλλεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (-20°C). Το εύρος της μείωσης του πυριτίου είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του ασβεστίου.

Η παρατήρηση των γυάλινων δειγμάτων για να διαπιστωθεί η φθορά των επιφανειών έγινε με την μέθοδο τη Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Στην Εικόνα 1 παρατίθενται ενδεικτικά εικόνες του δείγματος NW για το δείγμα αναφοράς (α), δείγμα εκτιθέμενο σε περιβάλλον HNO₃ (β) και δείγμα σε NaOH (γ) σε μεγέθυνση 1000 φορές.



Εικόνα 1. Εικόνες SEM (α) γυάλινη επιφάνεια αναφοράς δείγματος NW (β) γυάλινη επιφάνεια εκτεθημένη σε HNO₃ για 15 ημέρες δείγματος NW (γ) γυάλινη επιφάνεια εκτεθημένη σε NaOH για 15 ημέρες δείγματος NW

Οι αλλοιώσεις στην επιφάνεια του δείγματος στην Εικόνα 1(γ) σε σχέση με αυτή του δείγματος στην Εικόνα 1(α) είναι εμφανείς καθώς διακρίνονται ρηγματώσεις καθώς και επιφανειακές επικαθήσεις λευκού και μαύρου χρώματος. Η στοιχειακή ανάλυση με EDX έδειξε πως οι λευκές επικαθήσεις έχουν αυξημένη συγκέντρωση σε ασβέστιο και μειωμένη σε πυρίτιο ενώ οι μαύρες μειωμένη συγκέντρωση σε ασβέστιο σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Στην Εικόνα 1(β) δεν είναι τόσο εμφανείς οι αλλοιώσεις και φαίνεται να έχει σχηματιστεί ένα είδος ομοιόμορφης επιφάνειας όμως παρατηρούνται και εδώ οι λευκές επικαθήσεις αυξημένης συγκέντρωσης σε ασβέστιο.

Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία του λειοτριβιμένου γυαλιού με τα διαλύματα σε σχέση με αυτή που προέρχεται γυάλινα κομμάτια όπως άλλωστε αναμενόταν. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής που δημιουργείται ανάμεσα στο γυαλί και τον παράγοντα της φθοράς. Μεγαλύτερες τιμές διαλύτωσης πυριτίου εμφανίζουν τα γυάλινα δείγματα που εκτέθηκαν σε βασικά και ουδέτερα διαλύματα.

4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα γυαλιού με διαφορετική παλαιώση σε σχέση με όξινα βασικά και ουδέτερα διαλύματα με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός της φθοράς τους από αυτά ώστε στην περίπτωση ανακύκλωσης τους σε διεργασίες να προβλεφθούν τυχόν αντιδράσεις τους

Τα συμπεράσματα τα οποία εξάχθηκαν συνοψίζονται ως εξής:

- Η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία του λειοτριβιμένου γυαλιού με τα διαλύματα σε σχέση με αυτή που προέρχεται γυάλινα κομμάτια, επομένως σημαντικό παράγοντα αποτελεί η επιφάνεια επαφής.
- Μεγαλύτερες τιμές διαλύτωσης πυριτίου εμφανίζουν τα γυάλινα δείγματα που εκτέθηκαν σε βασικά και ουδέτερα διαλύματα
- Μεγαλύτερες τιμές διαλύτωσης ασβεστίου εμφανίζουν τα γυάλινα δείγματα που εκτέθηκαν σε HCl
- Το φαινόμενο της διαλύτωσης του πυριτίου και του ασβεστίου αναστέλλεται σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Τα όξινα διαλύματα δείχνουν να μην επιδρούν σημαντικά στους χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς που σχετίζονται με το κύριο πυριτικό δίκτυο
- Τα αλκαλικά διαλύματα των Na_2CO_3 και NaOH επιδρούν στις οι κορυφές των πυριτικών ομάδων καθώς και αυτές των τροποποιητών αλλοιώνονται.
- Το ζ-δυναμικό των πιο διαβρωμένων γυάλινων επιφανειών μειώνεται κατά απόλυτη τιμή και οδηγεί σε πιο ενεργοποιημένα και ασταθή συστήματα
- Τα δείγματα με πρότερη έκθεση τους σε περιβαλλοντικούς παράγοντες φθοράς (υγρασία, UV ακτινοβολία και ατμοσφαιρικούς ρύπους) δείχνουν πλέον ευάλωτα σε περαιτέρω χρήση.

Βιβλιογραφία

Papadopoulos, N.S., Moutsatsou, A.K., 2003, "Influence of coloured cullet during production of amber glass. Part 1. Obtaining the appropriate colour and physicochemcharacteristics", Glass Technology 44(3), p.121-127

Papadopoulos, N.S., Moutsatsou, A.K., 2003. "Influence of coloured cullet during the production of amber glass. Part 2. Investigation of chromophores content and blisters existence", Glass Technology, 44(3), p.128-131

Ε. Κ. Κοντού, Δ. Δ. Κοτζαμάνη, Β. Ν. Λαμπροπούλου, «Γυαλί, τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση», Αθήνα 1995, σελ. 19-27, 71-171

Lubish G., "Used glass is a raw material", *Glass International* No. 3, 1981, 29 – 31

Dalmijn W. L., Maltha C., Houwelingen J. A., Frisch H., "New developments in automated sorting and automated quality control systems for the glass recycling industry", *Collected papers, International Congress Switzerland, 1995*

Bedford S., "Alternative uses for cullet", *Glass*, 1994, 71(7), 256-257

Karamberi, A., Moutsatsou, A., 2006. "Vitrification of Lignite Fly Ash and Metal Slags for the Production of Glass and Glass Ceramics", *China Particuology*, 4(5), p.250-253

Karamberi, A., Moutsatsou, A., 2005. "Participation of coloured glass cullet in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*", 27(2), p.319-327

William B. White, "Theory of Corrosion of Glass and Ceramics", *Materials Research Laboratory and Department of Geosciences, Pennsylvania State University*

Elankeswaran Y., Nawa T., Kurumisawa K., "Zeta potential study of paste blends with slag", *Cement and Concrete Composites* 31 (2009) 72-76

Tartakovsky A., Drutis D.M., Carnali J.O., "The adsorption of cationic and amphoteric copolymers on glass surfaces: zeta potential measurements, adsorption isotherm determination and FT Raman characterization", *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 408-419

Castellote M., Llorente I., Andrade C., "Influence of the composition of the binder and the carconation on the zeta potential values of hardened cementitious materials", *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1915-1921