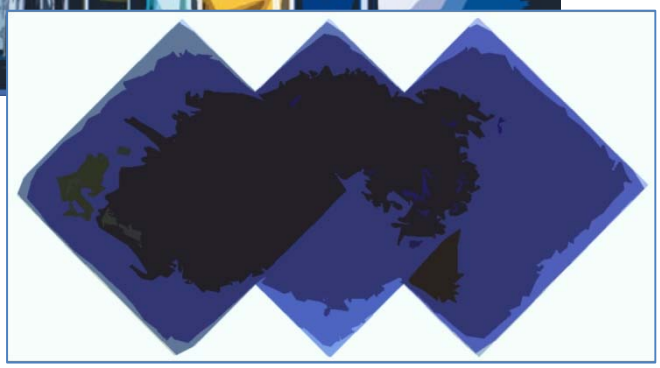
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Ι Χημικών Επιστημών
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΥΑΛΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ



ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ Ε. ΚΑΡΑΜΠΕΡΗ
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.
MSc Προστασία Μνημείων

Διδακτορική Διατριβή

Αθήνα, Ιανουάριος 2013

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Ι Χημικών Επιστημών
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

Διδακτορική Διατριβή

Ανάπτυξη Σύνθετων Δομικών Υλικών με Χρήση Υαλοθραύσματος και Υαλοποιημένων Απορριμμάτων

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ Ε. ΚΑΡΑΜΠΕΡΗ

MSc, Χημικού Μηχανικού

Αθήνα, Ιανουάριος 2013

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Μουτσάτσου Αγγελική, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Τσίμας Σταμάτιος, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Παπαγιάννη Ιωάννα, Καθ. Α.Π.Θ.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Μουτσάτσου Αγγελική, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Τσίμας Σταμάτιος, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Παπαγιάννη Ιωάννα, Καθ. Α.Π.Θ.
4. Τσιβιλής Σωτήριος, Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Κατσιώτη-Μπεάζη Μαργαρίτα, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Κορδάτος Κωνσταντίνος, Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Δαμίγος Δημήτριος, Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π.

«Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα» (Ν. 5343/1932, Αρ. 202)

Στην κόρη μου Φωτεινή

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: **«Ανάπτυξη Σύνθετων Δομικών Υλικών με Χρήση Υαλοθραύσματος και Υαλοποιημένων Απορριμμάτων»** εκπονήθηκε κατά κύριο λόγο στα εργαστήρια Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Σημαντικός, επίσης, αριθμός πειραμάτων διεξήχθη στο χώρο των εργαστηρίων Κονιάματος και Σκυροδέματος του τμήματος Έρευνας και Τεχνολογίας της τσιμεντοβιομηχανίας ΤΙΤΑΝ Α.Ε.

Η εργασία αυτή ανατέθηκε στην γράφουσα από την κ. Αγγελική Μουτσάτσου, Καθ. Ε.Μ.Π., την οποία θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω για την πολύχρονη επιστημονική συνεργασία μας, αλλά και την υπομονή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω θερμά τους κ. Σταμάτιο Τσίμα, Καθ. Ε.Μ.Π. και κα Ιωάννα Παπαγιάννη, Καθ. Α.Π.Θ. και μέλη της τριμελούς επιτροπής για την πολύτιμη συνεισφορά τους, με τη μορφή παρεμβάσεων και καίριων επιστημονικών συμβουλών, στην ολοκλήρωση του ερευνητικού αυτού έργου.

Θέλω επίσης να σταθώ στην τιμή που μου έκαναν οι κ.κ. Τσιβιλής Σωτήριος, καθ. Ε.Μ.Π., Κατσιώτη-Μπεάζη Μαργαρίτα, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π., Κορδάτος Κωνσταντίνος, Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π. και Δαμίγος Δημήτριος Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π. δεχόμενοι να συμμετάσχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή και θεωρώ καίρια τη συμβολή τους για την ολοκλήρωση τούτου του έργου.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη συνεισφορά τους στην επιτυχή εκπλήρωση των στόχων της πειραματικής εργασίας, ενώ ελπίζω να τους βοήθησα και εγώ λίγο στο ερευνητικό τους έργο.

Ειδική αναφορά θα ήθελα να κάνω στους κ.κ. Χανιωτάκη Εμμανουήλ, Παπαγεωργίου Δημήτριο και Παπαδόπουλο Νικόλαο για την επιστημονική και τεχνική συνεισφορά τους στην εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγό μου Βασίλειο Πρωτονοτάριο και την κόρη μου Φωτεινή κυρίως για την αγάπη τους, η οποία ήταν το στήριγμά μου ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια συγγραφής της διατριβής.

Και τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τις αδερφές μου, οι οποίοι δεν με υποστήριξαν μόνο ηθικά αλλά θα μπορούσα να τους χαρακτηρίσω και μεγάλους χορηγούς για τη διεξαγωγή του ερευνητικού μου έργου.

ΑΘΗΝΑ, 25 ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 2013

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ (ΑΛΕΞΙΑ) ΚΑΡΑΜΠΕΡΗ

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΕΡΙΛΗΨΗ 1
SUMMARY - INTRODUCTION 7
ΤΟ ΓΥΑΛΙ 13
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ 13
Η ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ 17
Καθορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως Tg 17
Συνθήκες υαλοποίησης-Δομικές θεωρίες 21
Συνθήκες υαλοποίησης-Κινητικές θεωρίες 26
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 32
ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ 34
ΕΙΣΑΓΩΓΗ 34
Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ 36
ΑΦΡΩΔΕΣ ΓΥΑΛΙ 41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 43
ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ 46
ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ 46
Πρωτοβουλίες, κίνητρα και στόχοι 47
Η φύση των ροών του απορριπτόμενου γυαλιού 48
Προδιαγραφές ποιότητας υαλοθραύσματος 53
Εναλλακτικές Εφαρμογές Του Υαλοθραύσματος 54
Λειοτρίβηση υαλοθραύσματος 62
Αξιολόγηση των Εναλλακτικών Εφαρμογών με Οικονομικούς και Περιβαλλοντικούς Όρους 64
Εμπόδια στις Εναλλακτικές Εφαρμογές 66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 68
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΛΙΓΝΙΤΗ 70
Εισαγωγή 70
Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά 70
Κατηγορίες Ιπτάμενης Τέφρας 76
Προβλήματα στη Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας 78
Χρήσεις – Εφαρμογές 79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 83
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΣΚΩΡΙΕΣ 87
Σκωρία από την παραγωγή σιδηρονικελίου στην Ελλάδα 90
Σκωρία από την παραγωγή χάλυβα στην Ελλάδα 92
Αξιοποίηση σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου 94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 98

ΧΡΗΣΗ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ 100
ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΩΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ 100
ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΩΣ ΑΔΡΑΝΕΣ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ 101
ΔΙΑΣΤΟΛΗ ΤΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΔΡΑΝΗ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ 102
Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ 103
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 106
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ:ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ 108
ΕΙΣΑΓΩΓΗ 108
ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ ΑΠΟ ΣΚΩΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ 110
ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ ΑΠΟ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΚΑΙ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥΣ ΣΤΑΘΜΟΥΣ 112
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΛΛΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ 115
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 118

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΠΕΔΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ 125
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 133
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ... 134
ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ 134
ΛΙΓΝΙΤΙΚΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ 139
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΣΚΩΡΙΕΣ 141
ΥΑΛΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ 144
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 145
ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ 146
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 148
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 159
ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ – ΠΑΣΤΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ 160
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 163
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΤΑ ΣΥΜΜΕΙΚΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ 190
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 197
ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ – ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ 199
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 202
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 212
ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ – ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ 213
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 216
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 221
ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ 222
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 227
ΑΛΚΑΛΟΠΥΡΙΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ 238

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΟΦΕΛΗ 240
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 242
ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ 244
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 246
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 256
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 257
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 263
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 285
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΣΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΦΡΩΔΟΥΣ ΓΥΑΛΙΟΥ 287
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 292
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 297
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 296

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Διάγραμμα Γραμμομοριακού όγκου-Θερμοκρασίας για ένα υποθετικό κρύσταλλο που αρχικά τήκεται και κατόπιν ψύχεται ώστε να παραχθεί ύαλος 19

Σχήμα 1-2: Μεταβολή της θερμοχωρητικότητας Cp συναρτήσει της θερμοκρασίας T, κατά την παρασκευή υάλου 20

Σχήμα 1-3: Δισδιάστατη αναπαράσταση (α) μιας υποθετικής κρυσταλλικής ένωσης A2O3 και (β) της υαλώδους μορφής αυτής. 22

Σχήμα 1-4: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG συναρτήσει της ακτίνας r του εμβρύου ή πυρήνα που δημιουργείται με την στερεοποίηση ενός υγρού 28

Σχήμα 1-5: Τα πρώτα στάδια ετερογενούς πυρηνοποίησης σε ξένο υπόστρωμα 31

Σχήμα 2-1: Κρυστάλλωση του γυαλιού προς σχηματισμό υαλοκεραμικού (a) Εξάρτηση από την θερμοκρασία των ρυθμών πυρηνοποίησης και κρυστάλλωσης (b) δύο σταδίων θερμική επεξεργασία..... 37

Σχήμα 2-2: Κρυστάλλωση του γυαλιού ώστε να παραχθεί υαλοκεραμικό με θερμική επεξεργασία ενός σταδίου (a) εξάρτηση των ρυθμών πυρηνοποίησης και ανάπτυξης με σημαντική αλληλεπικάλυψη (b) ενός σταδίου θερμική επεξεργασία. 38

Σχήμα 2-3: Χημικά συστατικά για την παραγωγή αφρώδους γυαλιού 42

Σχήμα 3-1: Τυπική κοκκομμετρία των εναλλακτικών προϊόντων γυαλιού 63

Σχήμα 3-2: Σύστημα ταξινόμησης της ιπτάμενης τέφρας με βάση τα κύρια οξείδια 74

Σχήμα 3-3: Χρήση σκωρίας υψικαμίνου στην Ευρώπη 25,6 εκατομμύρια τόνοι, [Euroslag statistics 2010]..... 89

Σχήμα 3-4: Χρήσεις σκωρίας χαλυβουργίας στην Ευρώπη 22,3 εκατομμύρια τόνοι, [Euroslag statistics 2010] 89

Σχήμα 3-5: Εφαρμογές Σκωρία Χαλυβουργίας – Σκωρία Ηλεκτρικού Κλιβάνου..... 95

Σχήμα 3-6: Εφαρμογές Σκωρία Χαλυβουργίας – Σκωρία Κλιβάνου Οξυγόνου..... 96

Σχήμα 3-7: Εφαρμογές Σκωρία Χαλυβουργίας – Σκωρία Υψικαμίνου..... 97

Σχήμα 6-1: Πειραματική διαδικασία της χρήσης υαλοθραύσματος σε προϊόντα τσιμέντου 129

Σχήμα 6-2: Πειραματική διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης του υαλοθραύσματος..... 130

Σχήμα 6-3: Πειραματική διαδικασία της παραγωγής υάλων και υαλοκεραμικών 131

Σχήμα 6-4: Πειραματική διαδικασία της παραγωγής αφρώδους γυαλιού..... 132

Σχήμα 7-1: Διαγράμματα Περίθλασης ακτίνων-Χ των τριών χρωματισμών υαλοθραύσματος..... 138

Σχήμα 7-2: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (10mm) 139

Σχήμα 7-3: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (10mm) 140

Σχήμα 7-4: Διαγράμματα περίθλασης X-ray των ιπτάμενων τεφρών και των μεταλλουργικών σκωριών 142

Σχήμα 7-5: DTG καμπύλες των ιπτάμενων τεφρών και των μεταλλουργικών σκωριών 143

Σχήμα 7-6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ της υαλοποιημένης ιπτάμενης τέφρας 144

Σχήμα 8-1: Ρυθμός ανάπτυξης ποζολανικής δράσης..... 148

Σχήμα 8-2: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ Chapelle..... 149

Σχήμα 8-3: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ Chapelle..... 149

Σχήμα 8-4: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ Chapelle..... 150

Σχήμα 8-5: DTG καμπύλες των ιζημάτων από τα τεστ ποζολανικής δράσης στις 28 ημέρες..... 151

Σχήμα 8-6: DTG καμπύλες των ιζημάτων του λευκού γυαλιού από τα τεστ ποζολανικής δράσης152

Σχήμα 8-7: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ ποζολανικής δράσης στις 28 ημέρες... 153

Σχήμα 8-8: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του λευκού γυαλιού από το τεστ ποζολανικής δράσης..... 153

Σχήμα 8-9: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του πράσινου γυαλιού από το τεστ ποζολανικής δράσης..... 154

Σχήμα 8-10: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του καφέ γυαλιού από το τεστ ποζολανικής δράσης..... 154

Σχήμα 8-11: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του υαλοποιημένου υλικού από το τεστ ποζολανικής δράσης 155

Σχήμα 8-12: XRD διαγράμματα των ιζημάτων της Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης από το τεστ ποζολανικής δράσης 155

Σχήμα 8-13: XRD διαγράμματα των ιζημάτων της Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας από το τεστ ποζολανικής δράσης 156

Σχήμα 8-14: XRD διαγράμματα των ιζημάτων των τεφρών με καφέ υαλόθραυσμα από το τεστ ποζολανικής δράσης 157

Σχήμα 9-1: Ανάλυση κοκκομετρίας χρησιμοποιούμενου γυαλιού 160

Σχήμα 9-2: Εξάπλωση των παραγόμενων παστών σε σχέση με το ποσοστό αντικατάστασης.... 163

Σχήμα 9-3: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm 164

Σχήμα 9-4: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm 165

Σχήμα 9-5: Καμπύλες DTG των παστών τσιμέντου - γυαλιού στις 28 ημέρες για αντικαταστάσεις 20% 165

Σχήμα 9-6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δοκιμίου με 20% πράσινο υαλόθραυσμα, ... 167

Σχήμα 9-7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των δοκιμίων για όλες τις αντικαταστάσεις με αντικατάσταση 20% στις 28 ημέρες..... 167

Σχήμα 9-8: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των δοκιμίων για όλες τις αντικαταστάσεις με αντικατάσταση 20% στις 360 ημέρες..... 168

Σχήμα 9-9: Αντοχή σε κάμψη των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm..... 168

Σχήμα 9-10: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σύμμεικτων παστών στις 28 ημέρες 169

Σχήμα 9-11: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm στις 360 ημέρες. 169

Σχήμα 9-12: Καμπύλες DTG των παστών με πράσινο υαλόθραυσμα για όλες τις αντικαταστάσεις στις 360 ημέρες 170

Σχήμα 9-13: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-λευκού υαλοθραύσματος 170

Σχήμα 9-14: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-πράσινου υαλοθραύσματος 171

Σχήμα 9-15: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-καφέ υαλοθραύσματος 171

Σχήμα 9-16: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-υαλοθραύσματος – Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης..... 172

Σχήμα 9-17: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-υαλοθραύσματος – Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας 172

Σχήμα 9-18: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου – Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης..... 173

Σχήμα 9-19: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου – Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας 173

Σχήμα 9-20: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης. 176

Σχήμα 9-21: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης. 177

Σχήμα 9-22: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης. 177

Σχήμα 9-23: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 25% και υαλόθραυσμα < 90μm..... 178

Σχήμα 9-24: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 25% και υαλόθραυσμα < 90μm 179

Σχήμα 9-25: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% πράσινου υαλοθραύσματος < 90μm και ιπτάμενης τέφρας 180

Σχήμα 9-26: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% πράσινου υαλοθραύσματος < 90μm και ιπτάμενης τέφρας..... 182

Σχήμα 9-27: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% ιπτάμενης τέφρας και υαλοθραύσματος < 90μm στις 360 ημέρες..... 183

Σχήμα 9-28: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% ιπτάμενης τέφρας και υαλοθραύσματος < 90μm στις 360 ημέρες 183

Σχήμα 9-29: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <45μm..... 184

Σχήμα 9-30: Δείκτης δραστικότητας αντοχής των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <45μm.. 185

Σχήμα 9-31: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου- λευκού υαλοθραύσματος <45 μm 185

Σχήμα 9-32: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου- πράσινου υαλοθραύσματος <45 μm 186

Σχήμα 9-33: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-καφέ υαλοθραύσματος <45 μm 186

Σχήμα 9-34: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης (υαλόθραυσμα <45μm) 187

Σχήμα 9-35: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% υαλοθραύσματος < 45μm 188

Σχήμα 9-36: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% ιπτάμενης τέφρας και υαλοθραύσματος < 45μm 189

Σχήμα 9-37: Θερμιδομετρικές Καμπύλες της ενυδάτωσης των παστών C3A σε νερό και διάλυμα NaOH 190

Σχήμα 9-38: Μηχανισμός της διαλυτοποίησης της πυριτίας με την παρουσία ιόντων υδροξυλίου 191

Σχήμα 9-39: Θλιπτική αντοχή των σύμμεικτων παστών γυαλιού, ιπτάμενης τέφρας και τσιμέντου με προσθήκη NaOH 192

Σχήμα 9-40: Αντοχή σε κάμψη των σύμμεικτων παστών γυαλιού, ιπτάμενης τέφρας και τσιμέντου με προσθήκη NaOH 193

Σχήμα 9-41: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου – υαλοθραύσματος – ιπτάμενης τέφρας 194

Σχήμα 9-42: Δείκτης δραστικότητας αντοχής των σύμμεικτων παστών παρουσία NaOH..... 195

Σχήμα 10-1: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα και υαλοποιημένο υλικό για κοκκομετρίες 90 και 200 μm. 202

Σχήμα 10-2: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα κοκκομετρίας 45 μm και λιγνιτικών ιπτάμενων τεφρών..... 203

Σχήμα 10-3: Συγκριτικό διάγραμμα της θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα κοκκομετρίας 90 μm και λιγνιτικών ιπτάμενων τεφρών με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του τεστ ποζολανικής δράσης. 203

Σχήμα 10-4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ για όλα τα κονιάματα με κοκκομετρία 200-90 μm στις 28 ημέρες 205

Σχήμα 10-5: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα <90μm 206
Σχήμα 10-6: Δείκτης Δραστικότητας Αντοχής για υαλόθρασμα <90μm στις 28 ημέρες. 207

Σχήμα 10-7: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα <45μm 207

Σχήμα 10-8: Δείκτης Δραστικότητας Αντοχής για υαλόθραυσμα <45μm στις 28 ημέρες. 208

Σχήμα 10-9: Δείκτης Δραστικότητας Αντοχής για υαλόθραυσμα <90 μm και <45μm και υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα στους 80°C 209

Σχήμα 10-10: Εικόνες ηλεκτρικού μικροσκοπίου των κονιαμάτων με υαλόθραυσμα 210

Σχήμα 10-11: Μέση ακτίνα πόρων των δοκιμίων με αντικατάσταση 25% σε υαλόθραυσμα και κοκκομετρία <90μm 211

Σχήμα 11-1: Μεταβολή της θλιπτικής και της αντοχής σε κάμψη των δοκιμίων 217

Σχήμα 11-2: % διαστολή των δοκιμίων των επιχρισμάτων με λευκό τσιμέντο 220

Σχήμα 12-1: Θέσεις πομπού και δέκτη για την μέτρηση των υπερηχητικών κυμάτων στα δοκίμια σκυροδέματος 226

Σχήμα 12-2: Μεταβολή του ειδικού βάρους των δοκιμίων σκυροδέματος σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε χονδρόκοκκα αδρανή από υαλόθραυσμα 228

Σχήμα 12-3: Μεταβολή του ειδικού βάρους των δοκιμίων σκυροδέματος σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε αδρανή από υαλόθραυσμα 228

Σχήμα 12-4: Θλιπτική αντοχή των παραγόμενων συνθέσεων 230

Σχήμα 12-5: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης όλων των συστάσεων στις 28 ημέρες. 231

Σχήμα 12-6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ όλων των συνθέσεων στις 28 ημέρες. 232

Σχήμα 12-7: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 233

Σχήμα 12-8: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 233

Σχήμα 12-9: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 234

Σχήμα 12-10: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 234

Σχήμα 12-11: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 235

Σχήμα 12-12: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 235

Σχήμα 12-13: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 236

Σχήμα 12-14: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 236

Σχήμα 12-15: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 237

Σχήμα 12-16: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής. 237

Σχήμα 12-17: Τα στάδια της αντίδρασης του υαλοθραύσματος παρουσία τσιμέντου 239

Σχήμα 13-1: Θλιπτική αντοχή των δοκιμίων παστών στις 28 ημέρες. 246

Σχήμα 13-2: Αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων παστών στις 28 ημέρες 247

Σχήμα 13-3: Θλιπτική αντοχή των δοκιμίων παστών στις 28 ημέρες. 248

Σχήμα 13-4: Διαγράμματα XRD των παραγόμενων παστών 249

Σχήμα 13-5: Διαγράμματα DTG των παραγόμενων παστών 249

Σχήμα 13-6: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. 250

Σχήμα 13-7: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. 250

Σχήμα 13-8: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH στους 60 ^{o}C 251

Σχήμα 13-9: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH στους 60 ^{o}C 251

Σχήμα 13-10: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού σκωρίας χαλυβουργίας με 6M NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. 252

Σχήμα 13-11: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού σκωρίας χαλυβουργίας με 6M NaOH στους 60 ^{o}C 252

Σχήμα 13-12: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού με 6M NaOH στους 60 ^{o}C. 253

Σχήμα 13-13: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού με 6M NaOH στους 60 ^{o}C. 253

Σχήμα 13-14: Θλιπτική αντοχή των δοκιμίων κονιαμάτων στις 28 ημέρες. 254

Σχήμα 13-15: Αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων κονιαμάτων στις 28 ημέρες 254

Σχήμα 13-16: Διαγράμματα XRD των παραγόμενων κονιαμάτων 255

Σχήμα 14-1: Διάγραμμα ακτίνων-Χ της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης η οποία έχει υαλοποιηθεί με 3 διαφορετικές μεθόδους και έχει απόυαλοποιηθεί στους 1000 ^{o}C για 2 ώρες. 263

Σχήμα 14-2: Διάγραμμα ακτίνων-Χ των βιομηχανικών παραπροϊόντων μετά από θερμική κατεργασία στους 1450 ^{o}C. 264

Σχήμα 14-3: Καμπύλες DTA των υαλοποιημένων υλικών 265

Σχήμα 14-4: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 1000°C, 2h) 266

Σχήμα 14-5: Διάγραμμα ακτίνων-Χ των βιομηχανικών παραπροϊόντων με πρόσθετα μετά από θερμική κατεργασία στους 1450 °C 267

Σχήμα 14-6: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 1000°C, 2h) 267

Σχήμα 14-7: Διάγραμμα ακτίνων-Χ όλων των παραγόμενων γυαλιών με σκωρία χάλυβα 268

Σχήμα 14-8: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών με σκωρία χάλυβα (devitrification: 1000°C, 2h) 269

Σχήμα 14-9: Καμπύλη DTA του δείγματος G6 και του υαλοθραύσματος 269

Σχήμα 14-10: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h).. 270

Σχήμα 14-11: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h).. 271

Σχήμα 14-12: XRD των παραγόμενων υάλων και υαλοκεραμικών από σκωρία σιδηρονικελίου... 272

Σχήμα 14-13: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h).. 272

Σχήμα 14-14: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h).. 273

Σχήμα 14-15: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h).. 273

Σχήμα 14-16: εικόνες SEM παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών..... 274

Σχήμα 14-17: εικόνες SEM παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών..... 274

Σχήμα 14-18: SEM-EDS παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών..... 275

Σχήμα 14-19: Πυκνότητας του υαλοκεραμικού G8-GC8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία..... 277

Σχήμα 14-20: Πυκνότητα των δειγμάτων G1-GC1 και G4-GC4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία 277

Σχήμα 14-21: Μεταβολή της πυκνότητας των παραγόμενων υαλοκεραμικών με τη θερμοκρασία 278

Σχήμα 14-22: Φωτογραφίες των παραγόμενων υάλων και υαλοκεραμικών..... 278

Σχήμα 14-23: Σκληρότητα των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών στους 1000°C..... 279

Σχήμα 14-24: Σκληρότητα των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών στους 900, 950, 1000°C 280

Σχήμα 14-25: Σκληρότητα των παραγόμενων γυαλιών σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Na_2O..... 280

Σχήμα 14-26: Δυσθραυστότητα και σκληρότητα των δειγμάτων των παραγόμενων γυαλιών.... 281

Σχήμα 14-27: Δυσθραυστότητα και σκληρότητα των δειγμάτων των παραγόμενων υαλοκεραμικών στους 1000°C 281

Σχήμα 15-1: Αφρώδες γυαλί από υαλόθραυσμα 90μm με προσθήκη 3% κ.β. SiC. 292

Σχήμα 15-2: Διακύμανση της φαινόμενης πυκνότητας των αφρωδών γυαλιών σε σχέση με την κοκκομετρία του αρχικού υαλοθραύσματος 293

Σχήμα 15-3: Πορώδες των αφρωδών γυαλιών σε σχέση με την κοκκομετρία του αρχικού υαλοθραύσματος, με 5% κ.β. SiC 294

Σχήμα 15-4: Διακύμανση της πραγματικής πυκνότητας των αφρωδών γυαλιών σε σχέση με την κοκκομετρία του αρχικού υαλοθραύσματος 295

Σχήμα 15-5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων –Χ για λευκό γυαλί κοκκομετρίας <45 μm και 5% κ.β. SiC 296

Σχήμα 15-6: Φαινόμενη πυκνότητα αφρώδους υλικού σε σχέση με την χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη 296

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: Κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με την ηλεκτροαρνητικότητά τους σε σχέση με αυτή του οξυγόνου 25

Πίνακας 3-1: Ανακύκλωση του γυαλιού για το έτος 2010 διάφορων Ευρωπαϊκών Χωρών 48

Πίνακας 3-2: Στατιστικά στοιχεία ανακύκλωσης γυαλιού για διάφορες Ευρωπαϊκές Χώρες (ανασκόπηση 1999-2009) 50

Πίνακας 3-3: Χημική σύσταση των κύριων οξειδίων σε δείγματα υαλοθραύσματος 52

Πίνακας 3-4: Στοιχεία χαμηλής περιεκτικότητας στο υαλόθραυσμα 52

Πίνακας 3-5: Τυπικά όρια των ιδιοτήτων του γυαλιού ως προς ανακύκλωση 53

Πίνακας 3-6: Τυπικά όρια των προσμίξεων υαλοθραύσματος με γυαλί άλλων χρωματισμών 53

Πίνακας 3-7: Περιληπτική παρουσίαση των κύριων εναλλακτικών χρήσεων του γυαλιού 61

Πίνακας 3-8: Δυναμικότητα ελληνικών ατμοηλεκτρικών σταθμών (ΑΗΣ) και ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη για το έτος 2007 70

Πίνακας 3-9: Κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών..... 71

Πίνακας 3-10: Χημική σύσταση των ελληνικών ιπταμένων τεφρών 72

Πίνακας 3-11: Ποσοστό συνολικού και δραστικού CaO και SiO_2 ιπτάμενων τεφρών. 74

Πίνακας 3-12: Όρια αποδοχής της ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες χώρες..... 75

Πίνακας 3-13: Χημικές απαιτήσεις τεφρών κατά ASTM C618..... 77

Πίνακας 3-14: Κατηγορίες Ελληνικών Ιπταμένων τεφρών..... 78

Πίνακας 3-15: Χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σιδηρονικελίου 91

Πίνακας 3-16: Μέση ετήσια παραγωγή σκωριών ($tx10^6$) 93

Πίνακας 3-17: Τυπική χημική σύσταση σκωριών ηλεκτρικού κλιβάνου (% κ.β.) 93

Πίνακας 3-18**:** Φυσικές Ιδιότητες Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου 93

Πίνακας 4-1: Χημική σύσταση διαφόρων εμπορικών γυαλιών 105

Πίνακας 5-1: Συστήματα υαλοκεραμικών από υπολείμματα καύσης απορριμμάτων 116

Πίνακας 5-2: Συστήματα υαλοκεραμικών από πυριτικά απόβλητα 117

Πίνακας 7-1: Χημική σύσταση υαλοθραύσματος..... 135

Πίνακας 7-2: Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας των δειγμάτων υαλοθραύσματος..... 136

Πίνακας 7-3: Αποτελέσματα μέτρησης σκληρότητας δειγμάτων υαλοθραύσματος 137

Πίνακας 7-4: Σύγκριση υαλοθραύσματος με το τσιμέντο Portland και τη λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα 138

Πίνακας 7-5: Μέσες τιμές της χημικής σύστασης των πρώτων υλών..... 141

Πίνακας 8-1: Αντιδρόν Ca(OH)2 σύμφωνα με το τεστ Chapelle 148

Πίνακας 8-2: Αντιδρόν $Ca(OH)_2$ σύμφωνα με το τεστ Chapelle 156

Πίνακας 8-3: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του λεπτοαλεσμένου γυαλιού..... 158

Πίνακας 9-1: Συνθέσεις παραγόμενων παστών με υαλόθραυσμα..... 162

Πίνακας 10-1: Συνθέσεις κονιαμάτων για αντικατάσταση 25%..... 199

Πίνακας 10-2: Συνθέσεις κονιαμάτων για αντικαταστάσεις 5-20%..... 200

Πίνακας 10-3: Διαστολή των δοκιμίων λόγω αλκαροπυριτικής δράσης..... 204

Πίνακας 10-4: Οξειδοαναγωγική αξία εμπορικών γυαλιών [10]..... 205

Πίνακας 10-5: Μετρήσεις ποροσιμετρίας των κονιαμάτων τσιμέντου με λευκό υαλόθραυσμα και αντικατάσταση 25%..... 209

Πίνακας 11-1: Χημική σύσταση λευκού τσιμέντου 213

Πίνακας 11-2: Σύνθεση επιχρισμάτων με φαιό τσιμέντο 214

Πίνακας 11-3: Σύνθεση επιχρισμάτων με λευκό τσιμέντο 215

Πίνακας 11-4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νωπών επιχρισμάτων από φαιό τσιμέντο..... 216

Πίνακας 11-5: Αντοχή σε θλίψη και κάμψη των επιχρισμάτων από φαιό τσιμέντο..... 216

Πίνακας 11-6: Αποτελέσματα των αναλύσεων των επιχρισμάτων τοιχοποιίας με λευκό τσιμέντο218

Πίνακας 12-1: Συνθέσεις σκυροδεμάτων τσιμέντου 224

Πίνακας 12-2. Κοκκομετρία συμβατικών αδρανών και υαλοθραυσμάτων..... 225

Πίνακας 12-3: Ιδιότητες νωπών συνθέσεων..... 227

Πίνακας 12-4: Ποσοστό μεταβολής της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων σκυροδέματος..... 229

Πίνακας 13-1: Πρώτες ύλες και θερμοκρασία για την παραγωγή των ενεργοποιημένων παστών 244

Πίνακας 13-2: Πρώτες ύλες και θερμοκρασία για την παραγωγή των ενεργοποιημένων κονιαμάτων 245

Πίνακας 14-1: % κ.β. ποσοστό των πρώτων υλών ανά δείγμα..... 261

Πίνακας 14-2: Τιμές της ικανότητας σχηματισμού γυαλιού S 265

Πίνακας 14-3: Πυκνότητες των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών 276

Πίνακας 14-4: Αποτελέσματα της χημικής διάβρωσης των παραγόμενων υάλων..... 282

Πίνακας 14-5: Αποτελέσματα δοκιμής εκπλυσιμότητας κατά DIN 38414 S4 των παραγόμενων γυαλιών 283

Πίνακας 14-6: Αποτελέσματα δοκιμής εκπλυσιμότητας κατά DIN 38414 S4 των παραγόμενων υαλοκεραμικών 284

Πίνακας 15-1: Δείγματα με 1% SiC 289

Πίνακας 15-2: Δείγματα με 3% SiC 290

Πίνακας 15-3: Δείγματα με 5% SiC 290

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις περασμένες δεκαετίες λόγω της επάρκειας των φυσικών πρώτων υλών παρατηρήθηκε μεγάλη σπατάλη στη 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. Μπορεί σχετικά εύκολα να διαχωριστεί από τα άλλα στερεά απορρίμματα και λόγω των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων αποτελεί ένα κύριο υποψήφιο απόρριμμα για ανακύκλωση.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του γυαλιού το οποίο απαντάται στα στερεά απορρίμματα προέρχεται από υλικά συσκευασίας και ειδικότερα από φιάλες. Πρέπει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του ανακυκλούμενου γυαλιού δεν πληροί τις προδιαγραφές καθαρότητας για την επανάτηξή του στην υαλουργία και οι διατιθέμενες ποσότητες υαλοθραύσματος υπερβαίνουν τη ζήτηση. Το φαινόμενο αυτό θα επιδεινωθεί λόγω της προσαρμογής των ποσοστών ανακύκλωσης της Ελλάδας με τα Ευρωπαϊκά δεδομένα.

Παρά το γεγονός ότι, μία σημαντική ανάπτυξη στους ρυθμούς ανάκτησης του γυαλιού αναμένονταν σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, δεν υπήρξε η επιθυμητή ανταπόκριση. Το γυαλί αρχίζει να συσσωρεύεται και από άλλες πηγές όπως είναι από οχήματα που έχουν αποσυρθεί και από ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό καθώς εφαρμόζονται οι αντίστοιχες οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Επιπρόσθετα, αναφύονται και νέες πηγές απορριπτόμενων υάλων από την κατεργασία κόνεων αποβλήτων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η συνήθης μέθοδος διάθεσης των απορριπτόμενων υάλων είναι η απόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Αυτή είναι μια σχετικά ακριβή λύση η οποία όχι μόνο οικονομικά είναι η λιγότερο επιθυμητή επιλογή αλλά επίσης παραβιάζει τη βασική περιβαλλοντική αρχή ότι οι φυσικοί πόροι πρέπει να ανακυκλώνονται και να επαναχρησιμοποιούνται αντί απλά να απορρίπτονται. Επομένως, είναι φανερό ότι πρέπει να αναζητηθούν νέες εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης του έγχρωμου υαλοθραύσματος. Για τη διασφάλιση της αειφορίας στην ανάκτηση του γυαλιού και τη διασφάλιση της οικονομικής του βιωσιμότητας, είναι απαραίτητο να δημιουργηθούν εναλλακτικές εφαρμογές για τα υλικά που προκύπτουν μετά από την ανακύκλωση. Η κλίμακα των εφαρμογών που είναι διαθέσιμες είναι ευρεία, τόσο από πλευράς της φύσης των εφαρμογών όσο και από την πλευρά των ιδιοτήτων που μπορούν να αξιοποιηθούν

Η σύγχρονη τάση αξιοποίησης του υαλοθραύσματος είναι η χρήση του στο χώρο των δομικών υλικών με πολλές εφαρμογές όπως, ως αδρανούς στην άσφαλτο, διακοσμητικού αδρανούς, συνδετικού υλικού στα κεραμικά, ως πρώτης ύλης για την παραγωγή υαλοκεραμικών, αλλά και ως συστατικό των προϊόντων τσιμέντου. Ο τομέας αυτός μπορεί να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες απορριπτόμενων υάλων αλλά και να αξιοποιήσει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε μια προσπάθεια για την ανάδειξη του σημαντικού ρόλου της ανακύκλωσης του γυαλιού και των υαλοποιημένων απορριμμάτων στις βιώσιμες κοινωνίες του μέλλοντος. Κριτήριο για την επιλογή των δομικών υλικών τα οποία θα μπορούσαν να παραχθούν εναλλακτικά από ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα και υαλοποιημένα απόβλητα ήταν η ποσότητα η οποία θα μπορούσε να αξιοποιηθεί κατά την παραγωγή τους αλλά και η μέγιστη βελτιστοποίηση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους.

Βάση των παραπάνω παρατηρήσεων, αρχικά, εξετάστηκε η δυνατότητα αξιοποίησης του υαλοθραύσματος (από κοινό γυαλί) σε προϊόντα τσιμέντου. Η χρήση του γυαλιού δεν περιορίστηκε στο πολυχρωματικό υαλόθραυσμα αλλά εξετάστηκαν χωριστά τα πιο κοινά χρωματιστά γυαλιά που χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας στην ελληνική αγορά, δηλαδή το λευκό, το πράσινο και το καφέ υαλόθραυσμα. Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η δυνατότητα αξιοποίησης σε αντίστοιχες εφαρμογές και ενός νέου τύπου υάλου, αυτής που προκύπτει από την υαλοποίηση απορριμμάτων, και πιο συγκεκριμένα, η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα μετά τη χρήση της ως απορρυπαντής βαρέων και τοξικών μετάλλων κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων.

Αρχικά, εκτιμήθηκε διεξοδικά η ποζολανική δράση του λεπτοαλεσμένου γυαλιού, όχι μόνο έμμεσα, μέσω των προκυπτόντων μηχανικών ιδιοτήτων, αλλά και με μεθόδους άμεσης μέτρησης της ποζολανικής του δράσης. Το υαλόθραυσμα δείχνει να έχει μέτρια ποζολανική δράση, επομένως φαίνεται να είναι δυνατή η χρήση του σε προϊόντα τσιμέντου. Το υαλοποιημένο απόβλητο παρουσίασε μικρότερη ποζολανική δράση αλλά όχι απαγορευτική.

Για την περαιτέρω εξέταση της δυνατότητας χρήσης υαλοθραύσματος ως ποζολανικού υλικού στο τσιμέντο πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη των τριών χρωματισμών γυαλιού με τη λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα καθώς και με κονιοποιημένο υαλοποιημένο απόβλητο σε πάστες και κονιάματα τσιμέντου. Η κοκκομετρία του υαλοθραύσματος που ελέγχθηκε ήταν <200μm, <90μm και <45μm για αντικαταστάσεις από 5-25%.

Αποτιμήθηκε, όχι μόνο η επίδραση της κοκκομετρίας και του ποσοστού αντικατάστασης του υαλοθραύσματος, αλλά και η επίδραση του αλκαλικού περιβάλλοντος και της μεταβολής της θερμοκρασίας στα παραγόμενα τελικά προϊόντα. Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η πιθανή συνεργιστική δράση του υαλοθραύσματος με την παρουσία της ιπτάμενης τέφρας, δηλαδή ενός ποζολανικού

υλικού. Το υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε σε κοκκομετρία <90μm και <45μm με ισόποσο αντικατάσταση 5% από υαλόθραυσμα και ιπτάμενη τέφρα.

Σε όλα τα δείγματα των σύμμεικτων παστών πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη του βαθμού και των προϊόντων ενυδάτωσης, της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών καθώς και έλεγχος της πιθανής διαστολής λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης.

Από την παραπάνω μελέτη προκύπτει ότι, το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα παρουσιάζει ποζολανική δράση για κοκκομετρία μικρότερη από τα 90μm η οποία αυξάνεται με τη μείωση της κοκκομετρίας. Η υποκατάσταση του τσιμέντου από υαλόθραυσμα δείχνει δυνατή για μικρές αντικαταστάσεις της τάξεως του 10% για κοκκομετρίες έως τα 90μm και 15% για κοκκομετρίες έως 45μm.

Το υαλόθραυσμα δεν δείχνει να δρα συνεργιστικά με την ιπτάμενη τέφρα, αφού δεν παρατηρείται αύξηση των αντοχών των παραγόμενων παστών και κονιαμάτων. Αντίστοιχα, η αύξηση των αλκαλίων στις σύμμεικτες πάστες, μέσω της προσθήκης υδροξειδίου του νατρίου 1M, δεν επιφέρει επαρκή ενεργοποίηση του υαλοθραύσματος ώστε να καλύψει τη δυσμενή επίδρασή του στο τσιμέντο.

Η αύξηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης των δοκιμίων των κονιαμάτων στους 80°C είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των αντοχών των τελικών κονιαμάτων, ειδικότερα αυτών που ως υποκατάστατο είχαν κονιοποιημένη υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα, με αύξηση της θλιπτικής αντοχής πάνω από 40%.

Για την ολοκλήρωση της μελέτης της συνολικής δυνατότητας αξιοποίησης του υαλοθραύσματος σε προϊόντα τσιμέντου μελετήθηκε η χρήση του και σε εμπορικά προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα το υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε:

α) σε επιχρίσματα τοιχοποιίας με λευκό ή φαιό τσιμέντο ως αδρανές (με αντικατάσταση έως και 100% των χονδρόκοκκων ή λεπτόκοκκων αδρανών) ή ως filler (με αντικατάσταση 100%) με εξέταση των ιδιοτήτων των νωπών επιχρισμάτων καθώς και των μηχανικών αντοχών.

β) στο σκυρόδεμα ως χονδρόκοκκου ή λεπτόκοκκου αδρανούς με αντικατάσταση έως και 50% κ.ο. του συνόλου των αδρανών ή ως κονίας με αντικατάσταση 15% κ.ο. Και σε αυτή την περίπτωση εξετάστηκαν οι ιδιότητες του νωπού σκυροδέματος καθώς και οι μηχανικές αντοχές του σκληρυμένου τελικού προϊόντος. Στην τελευταία εφαρμογή πραγματοποιήθηκε και αποτίμηση της φθοράς των σκληρυμένων δοκιμίων μετά τη θραύση τους με χρήση υπερήχων.

Τα επιχρίσματα με υαλόθραυσμα ως αδρανές παρουσίασαν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Ιδιαίτερα τα επιχρίσματα με λευκό τσιμέντο απέκτησαν υψηλότερες μηχανικές αντοχές όταν το

υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε ως filler από το δείγμα με κοινά αδρανή. Αντίστοιχα, ήταν τα αποτελέσματα όταν το υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές στο σκυρόδεμα. Τη φτωχότερη απόδοση, όσον αφορά τη θλιπτική αντοχή, παρουσιάζουν τα δοκίμια στα οποία μέρος των αδρανών έχει αντικατασταθεί με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα με ακραία περίπτωση τα δοκίμια στα οποία έχει αντικατασταθεί και μέρος του τσιμέντου με λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα. Στην τελευταία περίπτωση η μείωση της αντοχής για την ηλικία των 28 ημερών ήταν περίπου 32%. Τα δοκίμια στα οποία το υαλόθραυσμα αντικατέστησε το κατώτερο κλάσμα των λεπτόκοκκων αδρανών παρουσίασαν αυξημένες μηχανικές αντοχές της τάξης του 5% σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς.

Η μελέτη της χρήσης υαλοθραύσματος και γενικότερα κάθε μορφής υάλου στα προϊόντα τσιμέντου αποτελεί μία ολοκληρωμένη προσπάθεια, η οποία ξεκινάει από τον έλεγχο της ποζολανικής δράσης του υποκατάστατου υλικού, συνεχίζει με την εξέταση του συστήματος υάλου – τσιμέντου και την εκτενή μελέτη των ενυδατωμένων φάσεων του συστήματος και καταλήγει στην τελική αξιοποίηση σε εμπορικά προϊόντα τσιμέντου.

Μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική κονία σε σχέση με το τσιμέντο Πόρτλαντ αποτελούν τα αλκαλικά ενεργοποιημένα απόβλητα. Αυτά τα νέα υλικά χαρακτηρίζονται από την ικανοποιητική μηχανική τους αντοχή και δεν απαιτούν υψηλό κόστος κατανάλωσης ενέργειας για την παραγωγή τους. Το γυαλί μπορεί να από-πολυμεριθεί με τη χρήση ιόντων υδροξειδίου, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα βιομηχανικών αποβλήτων τα οποία θα ενεργοποιηθούν για την παραγωγή μη υδραυλικών κονιών.

Επομένως, έγινε μία προσπάθεια αλκαλικής ενεργοποίησης του υαλοθραύσματος είτε μόνο του είτε με ισόποση ιπτάμενη τέφρα ή σκωρία χάλυβα σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον με χρήση NaOH 6M σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και στους 60°C. Αντίστοιχα, παρασκευάστηκαν κονιάματα από αλκαλικά ενεργοποιημένο γυαλί ή γυαλί με σκωρία χάλυβα, τόσο με κοινά αδρανή όσο και με αδρανή από υαλόθραυσμα.

Από την παραπάνω μελέτη διαφαίνεται η δυνατότητα του γυαλιού να ενεργοποιηθεί παρουσία υψηλά αλκαλικού περιβάλλοντος. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ανάπτυξη μηχανικών αντοχών των συστημάτων υαλοθραύσματος με αντοχές για τα μείγματα με σκωρία χάλυβα περί τα 20Mpa και για τα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης περί τα 35 MPa. Ως προς τα κονιάματα, τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασαν τα δείγματα ενεργοποιημένου γυαλιού με πυριτικά αδρανή, τα οποία ήταν υψηλότερα από τα αντίστοιχα δείγματα με σκωρία χάλυβα ηλεκτρικού κλιβάνου.

Όπως προαναφέρθηκε, ένα νέο υλικό το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί όπως και το γυαλί ως υποκατάστατο του τσιμέντου είναι και η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα. Παρόλα αυτά,

διαφαίνεται ότι συστηματικότερη μελέτη των συνθηκών υαλοποίησης και των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών για την παραγωγή υάλων μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή προηγμένων υαλοκεραμικών.

Το υαλόθραυσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δευτερεύον συστατικό μαζί με βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και οι σκωρίες μεταλλουργικών διεργασίων για την παραγωγή υάλων και υαλοκεραμικών. Τα τελευταία 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 κρυστάλλωση ορίζει το διαχωρισμό της κρυσταλλικής φάσης από την υαλώδη αρχική φάση με τη μορφή μικρών κρυστάλλων, όπου ο αριθμός των κρυστάλλων, ο ρυθμός ανάπτυξης τους και επιπλέον το τελικό τους μέγεθος ελέγχεται από τη θερμική κατεργασία.

Πολλά από τα βιομηχανικά απορρίμματα, λόγω της δομής τους μπορούν να υαλοποιηθούν με την προσθήκη ή μη άλλων πρώτων υλών. Στην παρούσα διατριβή, επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν η λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης καθώς και σκωρία χάλυβα και σκωρία Fe-Ni ηλεκτρικού κλιβάνου. Τα επιλεγμένα απορρίμματα αποτελούνται κυρίως από CaO, SiO_2, και Al_2O_3, Fe_2O_3/FeO και σημαντικές ποσότητες άλλων οξειδίων των μετάλλων τα οποία μπορούν να δράσουν ως τροποποιητές ή μορφοποιητές πλέγματος και γενικότερα η χημική σύστασή τους είναι αισθητά διαφορετική από τα αντίστοιχα απόβλητα και παραπροϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί από άλλους ερευνητές.

Από την εξέταση της καταλληλότερης μεθόδου για την υαλοποίηση και μετέπειτα αποϋαλοποίηση των αποβλήτων-παραπροϊόντων επιλέχθηκε η συμβατική μέθοδος δύο σταδίων. Η υαλοποίηση των δειγμάτων έλαβε χώρα στους 1450°C και η διαδικασία αποϋαλοποίησης από τους 900-1000°C για 2 ώρες. Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα εξετάστηκαν είτε μόνα τους είτε με την προσθήκη και άλλων πρώτων υλών για τον εμπλουτισμό τους είτε με SiO_2 είτε με ευτηκτικές ουσίες. Η λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης μπορεί να υαλοποιηθεί και μετέπειτα να αποϋαλοποιηθεί από τους 950°C δίνοντας κεραμικά υλικά με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας αντίστοιχα υαλοποιείται, παρόλα αυτά η διεργασία κρυστάλλωσης δεν δίνει έντονα κρυσταλλικό υλικό, παρά μόνο μετά από επέκταση της διαδικασίας αποϋαλοποίησης στις 4 ώρες στους 1000°C. Εξαίρεση αποτέλεσε η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας που είχε χρησιμοποιηθεί ως απορρυπαντής βαρέων και τοξικών μετάλλων κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων. Αντίστοιχα, και η σκωρία χάλυβα ηλεκτρικού κλιβάνου μπορεί να υαλοποιηθεί χωρίς την προσθήκη άλλων υλικών. Η μετέπειτα κρυστάλλωσή της μπορεί να επιτευχθεί από τους 900 ^{o}C δίνοντας το πιο έντονα κρυσταλλικό υαλοκεραμικό. Τα παραγόμενα υαλοκεραμικά επέδειξαν ικανοποιητική σκληρότητα με τιμές να κυμαίνονται από 6,2 έως 7,3 GPa. Επίσης, η δυσθραυστότητα των υαλοκεραμικών κυμάνθηκε από 0,6-0,71 MPam$^{1/2}$.

Με μία αντίστοιχη διαδικασία παραγωγής μπορεί να αξιοποιηθεί και μία ακόμα ιδιότητα του υαλοθραύσματος, ο ακριβής έλεγχος του ιξώδους του, ο οποίος επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας. Με τη χρήση κατάλληλων μέσων διόγκωσης, το λειτριβημένο γυαλί μπορεί να μετατραπεί σε ένα ελαφροβαρές υλικό μεγάλου πορώδους. Για την παραγωγή αφρώδους γυαλιού ελέγχθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας του υαλοθραύσματος (με κοκκομετρίας από <312 έως <45μm), η επίδραση της περιεκτικότητας σε μέσο διόγκωσης (από 1-5% κ.β.) καθώς και η συμμετοχή της ιπτάμενης τέφρας ως πρώτη ύλη στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Εκτός από το κοινό υαλόθραυσμα, ελέγχθηκε και η δυνατότητα της χρήσης υαλοποιημένης ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή αφρώδους γυαλιού.

Το υαλόθραυσμα μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε αφρώδες γυαλί με την προσθήκη SiC. Το πορώδες του υλικού αυξάνει με τη μείωση της κοκκομετρίας του υαλοθραύσματος, αλλά υπάρχει περιορισμός στην αντίστοιχη αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο διόγκωσης. Οι τιμές τις φαινόμενης πυκνότητας και του πορώδους των αφρώδων υλικών από υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας ήταν αντίστοιχες με αυτές των αφρώδων γυαλιών από ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα της τάξεως των 0,4g/cm^3 και 80% αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά τα δείγματα με τέφρα και υαλόθραυσμα παρουσίασαν υψηλότερη κατά 50% φαινόμενη πυκνότητα από την αντίστοιχη των δοκιμίων μόνο με υαλόθραυσμα. Παρόλα αυτά, το υλικό παρουσιάζει ικανοποιητική διόγκωση και το τελικό προϊόν έχει ικανοποιητικό πορώδες.

Τούτη η εργασία προσπάθησε να επιδείξει τη διαφορετική ποικιλία εφαρμογών οι οποίες είναι διαθέσιμες για το γυαλί. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά και ανοίγουν το δρόμο για την αξιοποίηση του γυαλιού προς αειφόρες εφαρμογές. 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.

SUMMARY - INTRODUCTION

Over the past decades, due to the adequacy of natural raw materials, an excessive use was observed. Only recently we have realize that these resources are limited. That knowledge, combined with the lack of suitable landfills, led to an increased acceptance of the need for recycling.

One of the major components of municipal solid waste material is glass cullet. It can Relatively easy be separated from solid waste and due to its physical and chemical properties, represents a suitable waste for recycling.

The major percentage of waste glass is consisted from glass containers. It must be noticed that a great proportion of cullet does not fulfil the requirements of the glass industries, therefore, even if the maximum rate of glass recycling in glass industries is reached, there will still be a great accumulation of glass cullet. Additionally, glass will also be generated from other sources as EU Directives are implemented throughout Europe.

Even though, an important development of glass reuse rate was expected throughout Europe, there was no satisfactory response. Glass started to accumulate, derived from other sources, such as retired vehicles and electronic equipment, as the respective EU Directives are implementing. Additionally, new sources of waste glass appear, coming from treatment of granulated materials at high temperature.

The most common method of disposal of crushed glass is its deposition in landfills. This is a relatively expensive solution. It is not only economically the least desirable option but also violates the fundamental environmental principle that natural resources should be recycled or reused rather than simply deposed of. It is obvious that new alternatives of glass utilization should be investigated. However, high levels of glass recovery will, in many parts of the world, accumulate quantities which cannot be recycled. To ensure the sustainable credentials of glass recovery, and ensure its economic viability, it will be necessary to create alternative applications for materials remaining after recycling.

The most current trend of glass ulitilization is its use in the construction industry. The main alternative uses of recycled glass are as construction aggregate, decorative aggregate, binder in ceramics and bricks, raw material for the production of glass-ceramics and as constituent of concrete. The use of the glass cullet as a raw material for these applications is not only due to its high consumption but also because the recycled glass products reveal new properties.

This thesis will try to demonstrate the important role that glass recycling will play in sustainable societies of the future. The range of applications available is board, both in terms of the nature of the applications and the glass properties which are exploited. The criterion of the alternative application of waste glass and vitrified waste was the amount of the waste that could be consumed and the maximum exploitation of the chemical and physical properties of glass.

Based on the aforementioned remarks, the possibility of glass cullet (coming from common glass) exploitation with regard to cement products was investigated. The use of glass cullet was not restricted in mixed-colored one, but there was a separate examination of the most common colored glasses, used as packaging materials in the Greek Market, i.e. white, green and amber cullet. Furthermore, the prospect of new type of glass that derived from waste vitrification, for similar applications was examined. More specifically, the material examined was vitrified fly ash after its utilization for heavy metals retention during wastewater treatment.

Initially, a thorough investigation of the pozzolanic activity of ground glass took place, not only indirectly by assessing its mechanical properties, but also by direct measurement of glass pozzoloanic activity. Glass cullet presents a mediocre pozzolanic activity, thus making feasible its utilization in cement products. The vitrified material showed a lower, but not prohibitive, pozzolanic activity.

For further investigation of the possibility for glass cullet utilization as pozzolanic material in cement products, a comparative study of the three colored glasses versus lignite fly ash and very fine vitrified waste was conducted, by preparing cement pastes and mortars. The granulometry of glass cullet tested was <200μm, <90μm and <45μm, for substitutions between 5 and 25%.

The effect of granulometry and the substitution percentage, along with effect of the alkaline environment and temperature differentiation on the final products was evaluated. Moreover, the possible synergetic activity of glass cullet and fly ash (i.e a pozzolanic material) was examined. Glass cullet was used in granulometry <90μm and <45μm, substituting equal amounts of glass cullet and fly ash.

In all samples of blended pastes, a systematic assessment of the degree and the products of hydration, of the mechanical strength development and of the possible expansion due to the alkali-silica reaction, were conducted.

Results show that the very fine glass cullet presents a pozzolanic activity for granulomentry lower to 90μm and that activity increases with granulometry decrease. Cement substitution with glass cullet seems feasible for small substitutions, up to 10% (granulometry up to 90μm) and up to 15% (granulometry up to 45μm).

Glass cullet seems to act cooperatively with fly ash, since there is an increase in pastes mechanical strength. The increase of alkalis in blended pastes, through the addition of NaOH 1M, do not activate glass cullet to an extent that its negative effect on cement can be balanced.

The increase of samples curing temperature up to 80°C resulted in a mechanical strength increase with respect to the final product, especially for samples containing fine fly ash (increase of compressive strength over 40%).

For the completion of the assessment with respect to glass cullet utilization in cement products, the particular material was implemented in market products. More specifically glass cullet was used:

a) As aggregate material at masonry plasters along with white or grey cement (substitution up to 100% of coarse or fine aggregate) or as filler (substitution up to 100%). The technical characteristics of the fresh plasters and their mechanical strength were measured.

b) As coarse or fine aggregate material at concrete performing a substitution up to 50% v/v with respect the totality of aggregate materials or as a binder (substitution 15% v/v). Once again, the properties of the fresh concrete and the mechanical strength were measured and further evaluation of the degradation due to the fracture of the specimens is conducted using ultrasonic techniques.

The plasters containing glass cullet as aggregate material illustrated satisfactory mechanical properties. Especially plasters with white cement acquired higher mechanical strength, compared to samples with common aggregate materials, when the glass cullet was used as filler. Similar results were obtained when glass cullet was used as aggregate material in concrete. The poorest results, with respect to compressive strength, were illustrated for specimens that part of the aggregates has been substituted by fine glass cullet. The highest compressive strength decrease (up to 32% for the age of 28 days) was observed when part of the cement is also substituted by glass cullet. For specimens that glass cullet substitutes the lower fraction of fine aggregates, an increased mechanical strength was observed (up to 5%) compared to reference specimens.

The assessment of glass cullet and any other form of glass utilization in cement products represents a complete study, starting by evaluating the pozzolanic activity of the substitute, continuing with the investigation of the glass – cement system and the hydrated system phases and ending to the final application of glass cullet in market products.

An attractive alternative binder, compared of Portland cements are the alkaline activated materials. These new cements are characterized by their sufficiently mechanical strengths and

also, they do not require high amount of energy in their manufacturing process. Depending on the nature of the raw materials to be activated, different reaction products are developed which have different microstructures. Glass cullet could be de-polymerized in the presence of hydroxide ions, therefore could be used in mixtures with industrial waste for the alkaline production of non hydraulic binders.

Taking into consideration all the above factors, the potential utilization of glass cullet in alkali-activated mixtures with lignite fly ash and steel slag at different temperatures is assessed by using NaOH 6M at 25, 40 and 60°C. Additional experiments were performed with activated glass or glass and steel slag with conventional and glass aggregates.

From the current investigation is illustrated that glass may be activated in the presence of a highly alkaline environment. Temperature increase favorites the development of the compressive strength with respect to glass cullet systems, presenting values of 20Mpa for cullet – steel slag mixtures and 35Mpa for cullet – Megalopolis fly ash mixtures. As far as it concerns mortars, better results were observed for specimens with activated glass together with silica aggregates, illustrated higher performance compared to specimens containing steel slag.

An amorphous material with properties similar to glass cullet which could be used as a substitute of cement is the vitrified material mainly derived from the thermal treatment of waste. However, it appears that systematic study of the vitrification conditions and the raw materials can lead to the preparation of advanced glass-ceramics.

Glass cullet could be used as a secondary raw material with industrial wastes, such as fly ash and steel slag, for the production of glass and glass-ceramics. Glass-ceramic materials are polycrystalline solids containing a residual glass phase. They are produced by melting glass which is formed to products that are subjected to controlled crystallization. The concept of controlled crystallization of glass designates the separation of a crystalline phase from the glassy parent phase in a form of tiny crystals. The number of crystals, their growth rate and thus their final size are controlled by heat transfer.

In this work, the results obtained from the vitrification of four industrial waste,rich in SiO_2, content that are produced in large quantities as by products, two types of lignite fly ashes and two types of slags. The selected waste is composed mainly of CaO, SiO_2, and Al_2O_3, Fe_2O_3/FeO with a significant amount of metal oxides which are able to act as network former or modifier. Their chemical composition is very different with respect to other waste or by-products used by certain researchers.

After the appropriate research, the conventional method of two stages was selected as the most appropriate for vitrification and de-vitrification of wastes and byproducts. Samples vitrification took place at 1450°C, while de-vitrification process conducted at 900-1000°C for 2 hours. Industrial byproducts were examined either on their own or by the addition of other raw materials (SiO_2 or fluxes). Megalopoilis lignite fly as can be vitrified and de-vitrified from 950°C, producing ceramic materials with satisfactory mechanical properties. Ptolemais lignite fly ash can also be vitrified, but the crystallization process produce a crystalline material only when the treatment is extended up to 1000 ^{o}C for 4 hours. Better results were illustrated when Ptolemais fly ash coming from wastewater treatment was used. Steel slag can also be vitrified without the addition of other materials and its further crystallization can be achieved at 900 ^{o}C. The glass ceramics produced illustrated a satisfactory hardness, with values fluctuating between 6,2 and 7,3 GPa, while the respective fracture toughness values fluctuating between 0,6-0,71 MPam$^{1/2}$.

A similar thermal treatment could be used for the production of foamed glass. The viscosity of glass can be controlled by adjusting temperature. This feature of the material can be exploited by heating to temperatures which will permit the formation of bubbles, whilst holding them within the glass volume for relative long periods of time. The produced foamed glass has many high-value applications. Foaming is usually achieved by the inclusion of particles of foaming agents which release gas at elevated temperatures. The particle size of glass waste (granulometry from <312 to <45μm was used) and the percentage of the foaming agent (1-5%w/w) is evaluated. The present study aims at preparing high compressive strength foams using common glass waste, the latter in combination with fly ash and vitrified material as the main raw materials.

Glass cullet can easily be transformed to foam glass by the addition of SiC. The porosity of the material increases when the glass cullet granulomentry decreases, but there is a constraint with respect to the increase of the foaming agent content. Values of apparent density and porosity of the foam materials derived from vitrified Ptolemais fly ash were similar to those produced by recycled glass cullet (0,4g/cm^3 and 80%). On the other hand, samples containing fly ash and glass cullet illustrated a 50% higher apparent density compared to samples containing only glass cullet. Nevertheless, the material presents satisfactory expansion and porosity.

This thesis has hopefully illustrated the diverse range of applications available for glass. The results are more than satisfactory and could open a way for the use of glass to sustainable applications. Whilst economical and technical factors may ultimately exclude some of these applications, it is essential for this diversity to be preserve and wherever possible a dynamic and sustainable market to be developed for that material.

ΤΟ ΓΥΑΛΙ

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η έννοια 'φυσικό γυαλί' δεν αποτελεί επιστημονικό όρο. Χρησιμοποιείται για να διαφοροποιηθεί το φυσικό από το τεχνητό γυαλί, αρχαίο και νέο. Εξεταζόμενο από πλευράς χημικής τεχνολογίας, το γυαλί είναι ανόργανο υλικό που κατατάσσεται στα άμορφα στερεά. Είναι σκληρό, εύθραυστο, με 'κογχώδη' θραυσμό, συνήθως διαφανές ή ημιδιαφανές, ομογενές και ισότροπο. Τα οξείδια του Si, των αλκαλίων (K, Na), μερικών αλκαλικών γαιών (Ca, Mg) και του Al αποτελούν τα κύρια συστατικά του. Από φυσικοχημική άποψη θα μπορούσε να θεωρηθεί ως 'υγρό' με εξαιρετικά μεγάλο ιξώδες και στις συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης εμφανίζει ιδιότητες στερεού υλικού [20].

Πολύ λίγες κατηγορίες φυσικών υλικών διαθέτουν τις παραπάνω ιδιότητες ώστε να υπαχθούν στα φυσικά γυαλιά. Οι πιο γνωστές στη φύση είναι: α) οι Υαλίτες, β) τα κελύφη των υαλωδών τρηματοφόρων, βιογενούς σχηματισμού και θαλάσσιας προέλευσης μικροσκοπικών διαστάσεων διαφανή υαλώδη σώματα τα οποία αποτελούν εξωσκελετούς των πρωτόζωων αυτών γ) οι τεκτίτες ή τηκτίτες, και δ) η ομάδα των ηφαιστειακών γυαλιών, τα οποία σχηματίζονται από φυσικά πυριτικά τήγματα. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και ο οψιδιανός, το κυριότερο και περισσότερο χρησιμοποιούμενο φυσικό γυαλί. Ο οψιδιανός χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα εκ μέρους του προϊστορικού ανθρώπου, από το τέλος της Παλαιολιθικής Εποχής (~10000 έτη πριν), μέχρι και την Ύστατη Εποχή του Χαλκού (~3000 έτη πριν).

Από την αυγή του πολιτισμού, η τεχνολογία αποτέλεσε τη βάση κάθε ανθρώπινης προόδου. Τεχνολογία και πολιτισμός πήγαιναν χέρι-χέρι σε μια διαλεκτική πορεία αλληλεπίδρασης και αλληλεξάρτησης. Κάθε βήμα που έκανε ο πολιτισμός, αποτελούσε κίνητρο και προϋπόθεση για περαιτέρω τεχνολογική ανάπτυξη. Η τεχνολογία και οι εφαρμογές της προορίζονται, κατ' αρχήν, για την εξυπηρέτηση των βιοτικών αναγκών του ανθρώπου. Με το πέρασμα όμως των αιώνων, και με την εμφάνιση της κοινωνικής ιεράρχησης και της πιο σύνθετης πολιτικής οργάνωσης των κοινωνιών, η τεχνολογία και ο υλικός πολιτισμός αποκτούν βαθμηδόν και ιδεολογικό χαρακτήρα.

Ένα από τα σπουδαιότερα τεχνολογικά επιτεύγματα του ανθρώπου υπήρξε η ανακάλυψη της συνταγής του γυαλιού. Η φαγεντιανή, το πρώτο ίσως σύνθετο υαλώδες υλικό στην ιστορία, εμφανίστηκε στη Μεσοποταμία σε μια εποχή που συμπίπτει με το ξεκίνημα της μεγάλης πολιτισμικής εξόρμησης της ανθρωπότητας, που συνοδευόταν από μεγάλη αστική ανάπτυξη, κοινωνική πολυπλοκότητα και πολιτικό συγκεντρωτισμό [21].

Οι απαρχές της υαλοποιίας και υαλουργίας είναι συνδεδεμένες με τους πολιτισμούς που άνθισαν στις περιοχές της Δυτικής Ασίας κατά την 3η και 2η χιλιετία π.Χ., όταν σε κάποιο πρώιμο στάδιο οι Σουμέριοι της Ν. Μεσοποταμίας ανακαλύπτουν ότι μπορούν να παράγουν γυαλί ως ανεξάρτητη ύλη από το ακατέργαστο υλικό. Η τεχνητή ύλη που παράγεται έχει ως βασικά συστατικά την άμμο (διοξείδιο του πυριτίου), τα αλκάλια (σόδα και ποτάσα) και την άσβεστο (οξείδιο του ασβεστίου). Τότε ξεκινά η παραγωγή ψήφων, σφραγίδων και άλλων αντικειμένων με απλή διαμόρφωση και τεχνικές τελειοποίησης των αντικειμένων με πυράκτωση. Η εφεύρεση φαίνεται να προήρθε από πειραματισμούς πάνω στα υαλώματα, που εκείνη την εποχή χρησιμοποιούνταν σε χάντρες, κεράμους, αγγεία και άλλα είδη, ή με την ίδια την φαγεντιανή, την υαλώδη ύλη που πρωτοκατασκευάστηκε από κονιορτοποιημένο χαλαζία ή άμμο. Αργότερα, γύρω στα μέσα της 2ης χιλιετίας (μέσα του 16ου με πρώιμο 15ο αι. π.Χ.) η υαλουργία εξελίσσεται σε μια ζωντανή ανεξάρτητη τέχνη. Αντίθετα από τα μικροαντικείμενα και τις χάντρες, τα πρώτα γυάλινα αγγεία κατασκευάζονται με την τεχνική του πυρήνα και άλλες μεθόδους, πιθανότατα στη Β. Μεσοποταμία αρκετά αργότερα, γύρω στον 16ο αι. π.Χ. [22]

Οι πρώτοι υαλοποιοί κατασκεύασαν υποκατάστατα των ημιπολύτιμων και πολύτιμων χρωματιστών λίθων. Έτσι εξηγείται το υπέροχο αδιαφανές και ζωηρό χρώμα του γυαλιού. Ιδιαίτερα εντυπωσιακή είναι η παραγωγή γυάλινων διακοσμητικών αντικειμένων, χανδρών, ενθεμάτων και ειδωλίων, που κατασκευάζονταν είτε με τη μέθοδο του πυρήνα ή με χύτευση σε ανοικτές ή κλειστές μήτρες, ή με περιστροφή γύρω από μεταλλική ράβδο. Το γυάλινο αντικείμενο προέκυπτε με ψύξη μέσω τεχνικών που χρησιμοποιούσαν οι λιθοξόοι, και μετασχηματιζόταν με την κοπή, την κονιορτοποίηση και το γυάλισμα. Η τεχνογνωσία των μεθόδων κατασκευής αντικειμένων και αγγείων εξαπλώνεται σε όλη τη Δ. Ασία, τη Βαβυλώνα, την Ασσυρία και το Ελάμ (σημερινό Ιράν), ανατολικά της Συρίας και Παλαιστίνης μέχρι τις ακτές της Μεσογείου.

Η Αίγυπτος αποτελεί άλλη μείζονα περιοχή, όπου χάρη στο κλίμα της αναπτύσσεται η πρώιμη υαλουργία. Στην περιοχή της 18ης Δυναστείας (μέσα 14ου αι. π.Χ.), η Tel el-Amarna αποτελεί τον πλέον ακμάζοντα χώρο υαλουργίας στην Αίγυπτο. Οι Συροπαλαιστινιακές ακτές και τα νησιά της Κύπρου και της Ρόδου φαίνεται πως συμμετείχαν σημαντικά στο εμπόριο ακατέργαστου γυαλιού και έτοιμων προϊόντων, μολονότι δεν είναι βεβαιωμένη η ύπαρξη εκεί οργανωμένης υαλουργίας κατά την Ύστερη Εποχή του Χαλκού. Τυπικά δείγματα αποτελούν τα λεγόμενα συρο-κυπριακά αγγεία σε σχήμα ροιάς παραγμένα με τη μέθοδο του πυρήνα.

Τέταρτη ευρύτερη περιοχή στην οποία παρατηρείται δυναμική παραγωγή γυάλινων αντικειμένων κατά την Ύστερη Εποχή του Χαλκού (15ος-13ος αι. π.Χ.), όπου η φαγεντιανή έχει κάνει την εμφάνισή της στην Κρήτη ήδη από περίπου το 2500 π.Χ., είναι ο χώρος του Αιγαίου.

Η παραγωγή του μυκηναϊκού γυαλιού γίνεται αισθητή ήδη από τον 15ο αι. π.Χ. σε όλα τα γνωστά ανακτορικά κέντρα και ιδιαίτερα στις μυκηναϊκές ενότητες της Πελοποννήσου, της Αττικής, της

κεντρικής Ελλάδας και της Κρήτης, ενώ από τον 14^{ο} αι. π.Χ., την εποχή δηλ. των Μυκηναϊκών ανακτόρων, γίνεται μια έκρηξη στην παραγωγή ιδίως κοσμημάτων αλλά και άλλων αντικειμένων, όπου κυριολεκτικά κυριαρχεί η ανάγλυφη χάντρα, η σημαντικότερη καινοτομία της εποχής αυτής μέχρι την καταστροφή των ανακτόρων και γενικότερα μέχρι την παρακμή του Μυκηναϊκού κόσμου. Η ομοιογένεια που χαρακτηρίζει τη μαζική παραγωγή του μυκηναϊκού γυαλιού σε συνάρτηση με τους κλάδους της τέχνης της εποχής αυτής, και η ευρεία διάδοση και χρήση του αποκλειστικά στο χώρο του Αιγαίου, αφήνει ωστόσο ανοικτό το θέμα της προέλευσης, διάθεσης και χειρισμού της πρώτης ύλης.

Τα πρώτα τεχνητά γυαλιά που κατασκευάστηκαν ήταν η φαγεντιανή, ο «κύανος» και η ύαλος. Χαρακτηρίζονται ως υαλώδεις ύλες και κατασκευάζονται από τα ίδια βασικά συστατικά άλλα σε διαφορετικές αναλογίες και ακολουθώντας διαφορετικές διαδικασίες [23].

Η φαγεντιανή είναι μια σύνθετη ύλη, ίσως η πρώτη που κατασκεύασε ο άνθρωπος. Αποτελούνταν από τρία βασικά συστατικά: πυρίτιο (SiO_2, διοξείδιο του πυριτίου), άσβεστο (οξείδιο του ασβεστίου CaO) και αλκάλια. Το διοξείδιο του πυριτίου είναι το βασικότερο συστατικό και απαντιόταν στο χαλαζία ή τη χαλαζιακή άμμο. Η άσβεστος υπήρχε στην ίδια την άμμο υπό μορφή θραυσμάτων θαλασσίων οστρέων ή προστίθετο υπό τη μορφή ασβεστολίθου. Τα αλκάλια, σόδα (Na_2O, οξείδιο του νατρίου) ή ποτάσα (K_2O, οξείδιο του καλίου) είναι ορυκτά ή φυτικά. Πολλά μικροστοιχεία, όπως CuO, MgO, εμπεριέχονται στις πρώτες ύλες.

Η πιθανή διαδικασία σύνθεσης και κατασκευής συνίσταντο στην ανάμειξη των πρώτων υλών με νερό προς την παραγωγή μίας σκληρής δύσπλαστης μάζα η οποία γίνονταν εύπλαστη αφ ενός με ζύμωμα και αφ ετέρου με την προσθήκη διάφορων οργανικών υλών, που πιθανότατα αποτελούσαν και το μυστικό κάθε τεχνίτη. Εν συνεχεία, τα αντικείμενα κατασκευάζονταν ελεύθερα στο χέρι ή συμπιέζονται σε μήτρες και στη συνέχεια γίνονταν έψηση σε κλίβανο. Ακολουθούσε η εφυάλωση η οποία γίνονταν από τα ίδια συστατικά που παράγονταν ο πυρήνας αλλά προσθέτονταν ορισμένα οξείδια μετάλλων ώστε να δοθεί χρώμα στην εφυάλωση. Η εφυάλωση μπορούσε να επιτευχθεί με τρεις διαφορετικές τεχνικές αυτό-υάλωση, με επίστρωση και με πυροσυσσωμάτωση.

Ο όρος κύανος χρησιμοποιείται για τη σύνθετη ύλη που κατασκευάζονταν από τα ίδια συστατικά με την φαγεντιανή αλλά με διαφορετική διαδικασία. Η κατασκευή του συμπεριλάμβανε δύο στάδια, στο πρώτο στάδιο όλες οι ύλες αναμειγνύονταν και ψήνονταν και στο δεύτερο όπου το ήδη ψημένο υλικό από το πρώτο στάδιο αλέθονταν και ψήνονταν ξανά σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Η ύαλος κατασκευάζεται για πρώτη φορά ίσως στην Βόρεια Μεσοποταμία και Βόρεια Συρία κατά τον 16^{ο} με 15^{ο} αιώνα π.Χ. και πιθανά να αποτελεί την εξέλιξη της μακράς εμπειρίας από την

κατασκευή φαγεντιανής. Η ύαλος χρησιμοποιήθηκε εκτενώς από το 1500 π.Χ. στην Εγγύς Ανατολή, στην Αίγυπτο αλλά και το Αιγαίο.

Η ύαλος κατασκευάζονταν από τα ίδια υλικά με την φαγεντιανή αλλά σε διαφορετικές αναλογίες και η έψηση γίνονταν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα υλικά θερμαίνονταν ώστε να γίνουν μια ρευστή μάζα η οποία στερεοποιούνταν μέσα σε στρογγυλή μήτρα. Η μάζα αυτή στη συνέχεια θρυμματίζονταν, αλέθονταν και θερμαίνονταν ξανά μέχρι να ρευστοποιηθεί. Η ρευστή αυτή μάζα τοποθετούνταν μέσα σε μήτρα μέχρι να κρυώσει και μετά την απομάκρυνση από τη μήτρα λειαίνονταν για την επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

Η φαγεντιανή, ο κύανος και η ύαλος εκτιμήθηκαν για τη στιλπνότητα και το χρώμα τους, για το φως και τη λάμψη τους, για τον συμβολισμό τους που ήταν το φως σε αντίθεση με το σκοτάδι, η ζωή σε αντίθεση με τον θάνατο. Τί πιο ελπιδοφόρες ύλες από την φαγεντιανή, την κύανο και την ύαλο για τους βασιλείς, τους θεούς και τους νεκρούς της αρχαιότητας.

Η ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

Η ορολογία που αφορά το γυαλί και την υαλώδη κατάσταση είναι ακόμα και στις μέρες μας σε φάση ανάπτυξης και επεξεργασίας. Ένας γενικά αποδεκτός ισχυρισμός για την υαλώδη κατάσταση είναι ότι «Η υαλώδης κατάσταση είναι μια εκτός ισορροπίας, κινητικά παγωμένη κατάσταση». Επίσης είναι γενικά αποδεκτός ότι «το γυαλί βρίσκεται σε υαλώδη κατάσταση» [2]. Αντίθετα, η δήλωση ότι όλα τα υλικά και τα συστήματα που βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση είναι και γυαλιά δεν έχει την αντίστοιχη αδιαμφισβήτητη ισχύ.

Ο όρος γυαλί έχει πολλές ερμηνείες. Στη επιστημονική γλώσσα η ερμηνεία αυτού του όρου είναι πολύ δύσκολο να καθοριστεί με ακρίβεια. Ένας γενικός ορισμός για το γυαλί είναι «Γυαλί είναι ένα μη κρυσταλλικό στερεό που παρουσιάζει το φαινόμενο της υαλώδους μεταπτώσεως» [1]. Η φυσική κατάσταση στην οποία ανταποκρίνεται, ονομάζεται υαλώδης κατάσταση. Ο ορισμός αυτός δεν επιβάλλει κανένα περιορισμό σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο το υαλώδες υλικό έχει παραχθεί. Από την άλλη πλευρά τονίζει ένα θεμελιώδες κριτήριο, για να διαχωριστεί ένα υαλώδες από ένα μη κρυσταλλικό υλικό που δεν έχει το χαρακτηριστικό της επαρκούς εσωτερικής ευστάθειας. Πάντως πρέπει να τονιστεί ότι η ορολογία που χρησιμοποιείται για το γυαλί στη διεθνή βιβλιογραφία τίθεται συχνά σε αμφισβήτηση και αποτελεί θέμα εκτενών συζητήσεων.

Καθορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως Tg

Ο κλασικός τρόπος για να παραχθεί ένα γυαλί, είναι να ψυχθεί ένα υγρό αρκούντως γρήγορα, ώστε η κρυστάλλωση να μην έχει χρόνο να πραγματοποιηθεί. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η συνεχής αύξηση του ιξώδους προκαλεί την προοδευτική ψύξη του υγρού προς την τελική στερεοποίησή του. Όταν ένα υγρό ενός υαλοσχηματιστή ψύχεται, κάποιες από τις ιδιότητές του, όπως ο ειδικός όγκος, ο συντελεστής διαστολής, η θερμοχωρητικότητα, μεταβάλλονται απότομα σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται *θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως*.

Η κατανόηση του φαινομένου της υάλωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της παρατήρησης της μεταβολής του γραμμομοριακού όγκου με τη θερμοκρασία, V, ή της ενθαλπίας, H, του συστήματος (Σχήμα 1-1). Η αύξηση της θερμοκρασίας ενός κρυσταλλικού υλικού προκαλεί διαστολή του έως του σημείου τήξεως, T_m, όπου και παρατηρείται θερμοδυναμική ισορροπία με το τήγμα του. Κατά την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή της ψύξης του τήγματος από την αρχική κατάσταση A, η μείωση των ατομικών αποστάσεων επιφέρει μείωση του όγκου κατά μήκος της AB. Όταν το τήγμα προσεγγίσει την T_m έχει τη δυνατότητα να επιλέξει μεταξύ δύο διαφορετικών οδών. Αν ο ρυθμός ψύξης είναι αργός και το τήγμα διαθέτει αρκετό χρόνο ώστε να λάβει χώρα αναδιάταξη των δομικών μονάδων προς περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα, τότε το τήγμα θα κρυσταλλώσει. Κατά τη διαδικασία αυτή ο όγκος (πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας G)

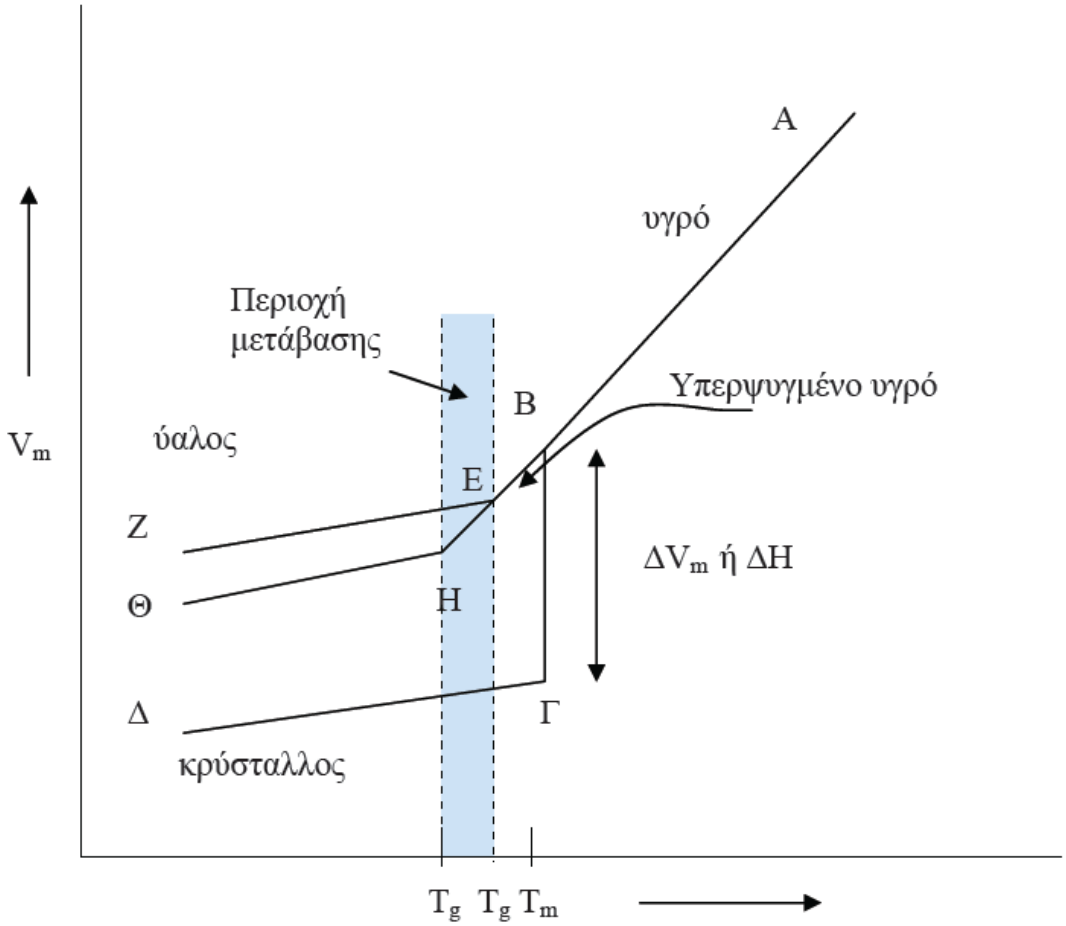
υφίσταται απότομη μεταβολή (Σχήμα 1-1 γραμμή ΓΒ). Δεύτερες παράγωγοι της G, όπως ο συντελεστής θερμικής διαστολής, *α*, η συμπιεστότητα, *κ*, και η θερμοχωρητικότητα, *Cp,* (Σχήμα 1-2) εμφανίζουν άπειρη ασυνέχεια, γεγονός που χαρακτηρίζει την τήξη του κρυστάλλου ως θερμοδυναμική μετάβαση φάσεως πρώτης τάξεως. Αν ο ρυθμός ψύξης του τήγματος είναι μεγάλος, ή αν το ιξώδες του τήγματος είναι τέτοιο που δεν επιτρέπει την κρυστάλλωση, τότε το τήγμα εξακολουθεί να ψύχεται κατά μήκος της ΒΕ, και συνεπώς ευρίσκεται σε μετασταθή και υπέρψυκτη κατάσταση (supercooled liquid). Στην περιοχή υπερψήξεως εξακολουθεί να αποκαθίσταται θερμική ισορροπία κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας και, κατά συνέπεια, ο όγκος του τήγματος μειώνεται με ρυθμό που εξαρτάται από το συντελεστή θερμικής διαστολής του. Επομένως, η ανακατανομή της εσωτερικής ενέργειας μεταξύ των βαθμών ελευθερίας του συστήματος είναι σε θέση να παρακολουθεί το ρυθμό ψύξης. Η συνεχής μείωση της θερμοκρασίας όμως προκαλεί αύξηση του ιξώδους του συστήματος, με αποτέλεσμα να μην μπορεί πλέον να αποκριθεί με την ίδια επιτυχία στον ρυθμό ψύξης του και να διατηρήσει την κατάσταση της θερμοδυναμικής του ισορροπίας. Στο σημείο αυτό οι ατομικές κινήσεις "παγώνουν" και τα άτομα ή μόρια "παγιδεύονται" σε καθορισμένες θέσεις, δεδομένου ότι δεν διαθέτουν αρκετό χρόνο για να αναδιαταχθούν. Τελικώς, η περαιτέρω ψύξη οδηγεί σε στερεοποίηση και σχηματισμό της ύαλου, όταν το τήγμα αποκτήσει ιξώδες της τάξης των 10^{13} poises. Η διαδικασία της υάλωσης με ψύξη τήγματος παρουσιάζεται με τη γραμμή ΑΒΕΖ του διαγράμματος στο σχήμα 1-1.

Η παρατηρούμενη μικρή μεταβολή του όγκου κατά την υαλώδη μετάπτωση (Σχήμα. 1-1) σε συνδυασμό με την απότομη μεταβολή των α ($\alpha = \left({}^{1}/_{v}\right)\left({}^{\partial v}/_{\partial T}\right)$), *κ*, και *Cp* (Σχήμα 1-2) δείχνει ότι η υαλώδης μετάπτωση έχει χαρακτηριστικά μετάβασης ψευδο-δευτέρας τάξεως.

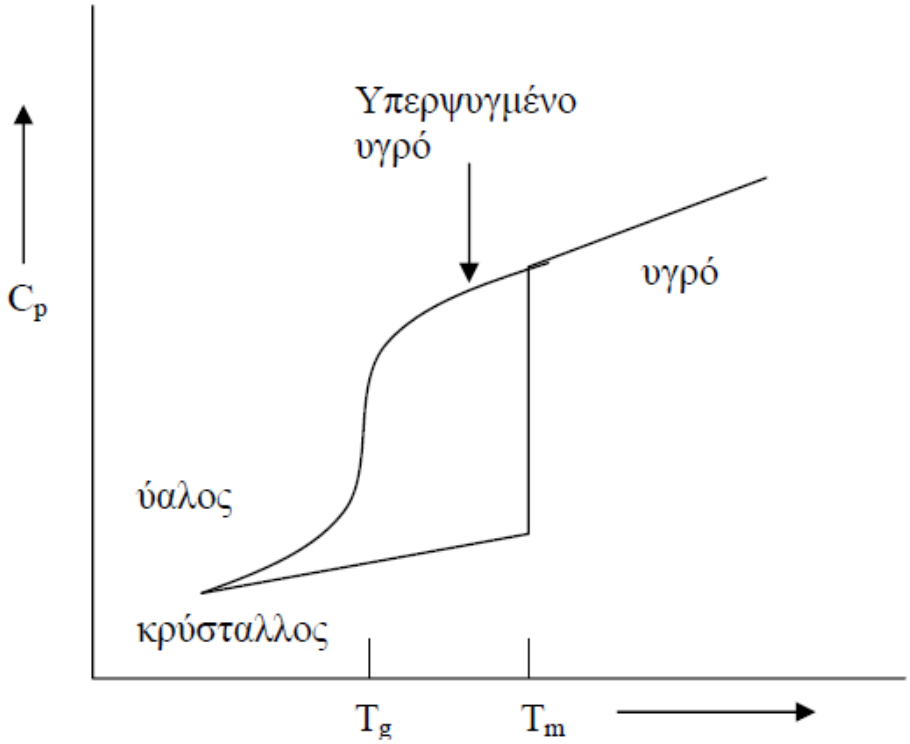
Αν στη θερμοκρασία Tm το τήγμα ψυχθεί σε κρύσταλλο τότε το Cp ασυνεχώς μειώνεται σε μια πολύ χαμηλότερη τιμή του κρυσταλλικού στερεού. Επιπλέον ψύξη έχει ως αποτέλεσμα μία λιγότερο έντονη γραμμική μείωση του Cp. Αν όμως στη θερμοκρασία Tm αποφευχθεί η κρυστάλλωση, τότε με την περαιτέρω ψύξη, παρουσιάζεται συνέχεια στη μείωση του Cp και το τήγμα αντιπροσωπεύει ένα «υπόψυκτο υγρό». Στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώνεται με αυξημένο ρυθμό διαμέσου του σημείου καμπής (θερμοκρασία Tg) μέχρι θερμοκρασίας που η τιμή του Cp σχεδόν φτάνει την τιμή κρυστάλλωσης. Κατά τη διάρκεια αυτού του διαστήματος το τήγμα στερεοποιείται σε γυαλί. Με περαιτέρω ψύξη το Cp παραμένει γενικά κοντά αλλά ελάχιστα απάνω από τις αντίστοιχες τιμές του κρυσταλλικού στερεού και μειώνεται με ελάχιστα μεγαλύτερο ρυθμό (Σχήμα 1-2).

Η διαδικασία της υάλωσης εμφανίζει, παράλληλα, και σημαντικό κινητικό χαρακτήρα. Είναι προφανές ότι ακόμη και τα υαλώσιμα τήγματα θα κρυσταλλώσουν εάν δεν ψυχθούν αρκετά γρήγορα στην περιοχή της T_m, δεδομένου ότι η κρυσταλλική κατάσταση είναι η θερμοδυναμικώς σταθερή. Επιπροσθέτως, η Tg εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης. Όσο μεγαλύτερος ο ρυθμός ψύξης, άρα ταχεία ψύξη, τόσο μετατοπίζεται η θερμοκρασία Tg σε υψηλότερες θερμοκρασίες,

όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός ψύξης τόσο μεγαλύτερη η περιοχή υπέρψυξης του τήγματος, δηλαδή τόσο μικρότερη η Tg, δεδομένου ότι το υπέρψυκτο τήγμα μπορεί να διατηρήσει την εσωτερική του ισορροπία και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σημειώνεται ότι μεταβολή του ρυθμού ψύξης κατά μία τάξη μεγέθους επιφέρει αλλαγή στην T_g του συστήματος της τάξης των μερικών βαθμών Kelvin. Ενδεικτικά, η εξάρτηση της T_g από το ρυθμό ψύξης επιδεικνύεται από τις γραμμές ΑΒΕΖ και ΑΒΗΘ του διαγράμματος του σχήματος 1-1. Η εξάρτηση της T_g από τον ρυθμό ψύξης q, είναι λογαριθμική ($q=q_o \exp(-E_a/RT_g)$) πράγμα που σημαίνει ότι η μεταβολή στην τιμή της T_g δεν θα είναι σημαντική για ταχύτητες ψύξης που δεν διαφέρουν σημαντικά. Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερόμενα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται η έννοια της περιοχής θερμοκρασιών μεταπτώσεως ή μετασχηματισμού με όρια τις τιμές T_g για την υψηλότερη και χαμηλότερη ταχύτητα ψύξης που παρασκευάζει την ύαλο αντί για μια συγκεκριμένη τιμή T_g.



Σχήμα 1-1: Διάγραμμα Γραμμομοριακού όγκου-Θερμοκρασίας για ένα υποθετικό κρύσταλλο που αρχικά τήκεται και κατόπιν ψύχεται ώστε να παραχθεί ύαλος [3,7]



Σχήμα 1-2: Μεταβολή της θερμοχωρητικότητας Cp συναρτήσει της θερμοκρασίας T, κατά την παρασκευή υάλου [3,7].

Το τήγμα κατά την ψύξη του μπορεί να κρυσταλλωθεί στη θερμοκρασία T_m ή να περάσει στην υαλώδη κατάσταση στην T_g και ο δρόμος που θα επιλέξει εξαρτάται από την ταχύτητα q της ψύξης. Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $C_p = \left({\partial H}/{\partial T}\right)_p$ υπολογίζεται με παραγώγιση των καμπυλών του σχήματος 2-1. Καθώς το σύστημα υαλοποιείται η C_p περνάει από τη θερμοκρασία T_m χωρίς να παρουσιάζεται ασυνέχεια. Όταν η C_p περάσει στην περιοχή της T_g μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα η ειδική θερμότητα της υάλου να προσεγγίζει αυτή του κρυστάλλου. Η μεταβολή στην εντροπία γενικά δίνεται από τη σχέση:

$$dS = \frac{C_p dT}{T} = C_p dlnT$$

Στην περιοχή υαλώδους μεταπτώσεως σημαντικές αλλαγές πραγματοποιούνται στη μικροδομή για τις οποίες αντιστοιχεί μεγάλη χρονική διάρκεια ιδιαίτερα όσο πλησιάζει το κατώτερο θερμοκρασιακό όριο. Γι' αυτό το λόγο, όλες οι ιδιότητες του γυαλιού σε αυτό το διάστημα εξαρτώνται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Επομένως, διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης ή γενικότερα κάθε μεταβολή στο χρόνό και τη θερμοκρασία θα επιφέρουν αλλαγές στις τιμές των ιδιοτήτων των παραγόμενων γυαλιών [5].

Συνθήκες υαλοποίησης-Δομικές θεωρίες

Με δεδομένη τη μεγάλη ποικιλία των χημικών ενώσεων που μπορούν να σχηματίσουν γυαλιά είναι δύσκολη η εύρεση κριτηρίων που να μπορούν να εφαρμοστούν με την ίδια ισχύ σε όλες τις περιπτώσεις.

Οι θεωρίες αυτές είναι εστιασμένες σε υάλους οξειδίων χάρη στη μεγάλη πρακτική σπουδαιότητά τους.

Δομή του γυαλιού σύμφωνα με τον Tammann (μέχρι το 1903)

Ο Tammann είναι ο πρώτος ερευνητής που ασχολήθηκε με τη δομή του γυαλιού, θεωρώντας το ως ένα υπόψυκτο υγρό. Το μοντέλο του Tammann της ψύξης μίας δομής σχεδόν ίδιας με αυτή των υγρών ήταν σχετικά γενικό, αλλά αποτέλεσε μια καλή αρχή.

Κριτήριο του Goldschmidt (1926)

Ο Goldschmidt ερευνώντας τις συνθήκες υαλοποίησης διαφόρων απλών οξειδίων με τον στοιχειομετρικό τύπο A_mO_n πρότεινε ότι ως βασικό κριτήριο τον λόγο των ιοντικών ακτίνων του κατιόντος προς αυτή του οξυγόνου, r_a/r_o. Για τα οξείδια που μπορούν να σχηματίσουν γυαλί ο λόγος αυτός πρέπει να είναι μεταξύ του 0,2 και 0,4. Σύμφωνα με τις κλασικές θεωρίες που ισχύουν στην κρυσταλλική δομή των ιοντικών ενώσεων ο λόγος r_a/r_o συνδέεται άμεσα με τον αριθμό σύνταξης του κεντρικού κατιόντος, και συγκεκριμένα συνεπάγεται σε τετραεδρική συμμετρία. Αυτό το κριτήριο εκπληρώνεται για την περίπτωση των SiO_2, B_2O_3, P_2O_5 κλπ.

Όμως μια πιο λεπτομερής εξέταση των κριτηρίων του Goldschmidt για διαφορετικές περιπτώσεις δείχνει ότι αυτά είναι σχετικά ανεπαρκή για πολλές περιπτώσεις, π.χ. το οξείδιο BeO ικανοποιεί το κριτήριο Goldschmidt αλλά δεν υαλοποιείται.

Κανόνες του Zachariasen (1932)

Η υπόθεση για το δίκτυο του γυαλιού που πρότεινε ο Zachariasen και ενισχύθηκε από τον Warren, αποτέλεσε ένα άλμα για την γνώση της δομής του γυαλιού.

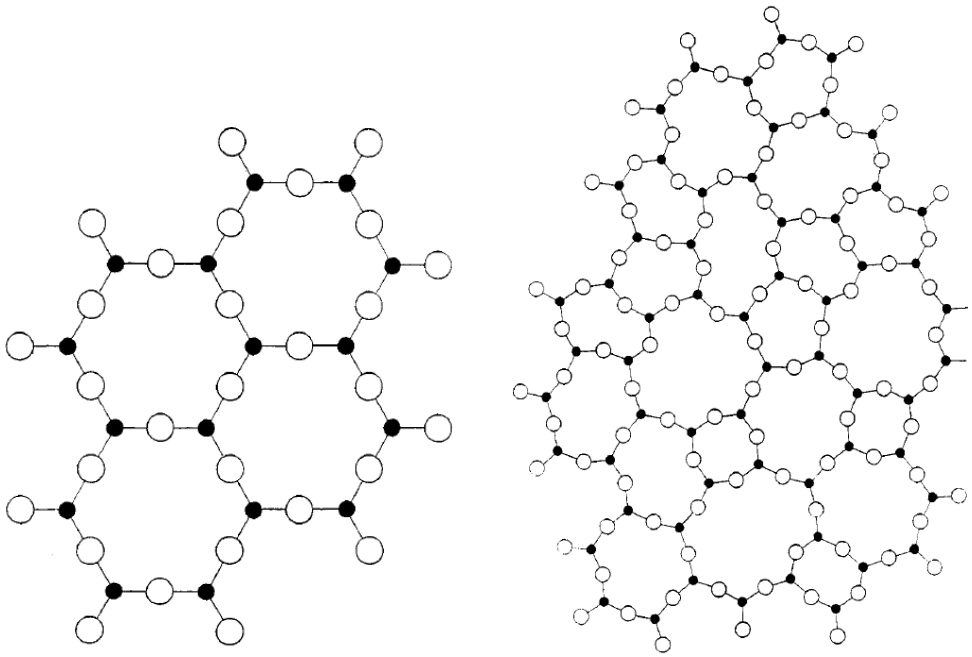
Ο Zachariasen πρότεινε ένα σύνολο εμπειρικών κανόνων που έως σήμερα προβλέπουν ικανοποιητικά την πιθανότητα του σχηματισμού υάλου στις ενώσεις οξειδίων. Η ανάλυσή του βασίστηκε στις ακόλουθες υποθέσεις:

1. Οι ενδοατομικές δυνάμεις δεσμών σε υάλους και κρυστάλλους πρέπει να είναι παρόμοιες προσδίδοντας παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες στα δύο είδη των στερεών.

2. Όπως οι κρύσταλλοι έτσι και τα γυαλιά αποτελούνται από ένα εκτεταμένο τρισδιάστατο δικτύωμα "network", αλλά ο διάχυτος χαρακτήρας των φασμάτων περίθλασης των ακτίνων-Χ δείχνει ότι αυτό το δίκτυο δεν έχει συμμετρία και περιοδικότητα όπως το πλέγμα της κρυσταλλικής δομής (απουσιάζει η τάξη σε μεγάλη κλίμακα όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα).

Το δικτύωμα της υάλου μπορεί να συγκριθεί με ένα τεράστιο μόριο ή ένα σύστημα με μια γιγαντιαία μοναδιαία κυψελίδα. Η παραμόρφωση του δικτυώματος εισάγει μια διαταραχή στις δυνάμεις των δεσμών, οι οποίοι με θέρμανση προοδευτικά διαρρηγνύονται. Η βαθμιαία ρήξη τους κατά τη θέρμανση εξηγεί τη σταδιακή μείωση του ιξώδους. Η παραμόρφωση του δικτυώματος εξηγεί επίσης το γεγονός του υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου των υάλων σε σχέση με τα κρυσταλλικά στερεά.

Η δομή μπορεί να αναλυθεί με τη βοήθεια συνδεδεμένων πολυέδρων από κατιόντα που περικλείονται από μεταβλητό αριθμό ιόντων οξυγόνου. Στα κρυσταλλικά οξείδια τα πολύεδρα αυτά μπορούν να έχουν κοινές γωνίες, ακμές ή και πλευρές.



α. β.

Σχήμα 1-3: Δισδιάστατη αναπαράσταση (α) μιας υποθετικής κρυσταλλικής ένωσης A_2O_3 και (β) της υαλώδους μορφής αυτής [6].

Ο Zachariasen μελέτησε τον τρόπο με τον οποίο τα πολύεδρα μπορούν να ενωθούν σε κάθε περίπτωση ώστε να προκύψει ένα παραμορφωμένο πλέγμα σε σχέση με αυτό ενός αντίστοιχου

κρυστάλλου. Στην περίπτωση των διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών του SiO_2 (χαλαζίας, τριδιμίτης, χριστοβαλίτης) το πλέγμα δομείται από τετράεδρα SiO_4 που ενώνονται στις κορυφές τους. Στην περίπτωση του υαλώδους SiO_4 το υαλώδες δίκτυο δομείται από τα ίδια τετράεδρα ενωμένα στις κορυφές τους, αλλά η συνολική διευθέτηση των τετραέδρων διαφέρει. Στο σχήμα 1-3 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση μιας υποθετικής δομής ενός οξειδίου τύπου A_2O_3 που δομείται από τριγωνικές μονάδες AO_3. Μια τέτοιου είδους διδιάστατη δομή επιτρέπει την εισαγωγή κάποιου βαθμού παραμόρφωσης χωρίς τα κατιόντα να πλησιάσουν τόσο κοντά μεταξύ τους ώστε να προκληθεί μεγάλη αύξηση στην εσωτερική ενέργεια του υαλώδους δικτυώματος. Για παράδειγμα, αν σε μια κρυσταλλική δομή που αποτελείται από τις ίδιες μονάδες AO_3 που ενώνονται μεταξύ τους με τις ακμές είναι αδύνατο να εισαχθεί παραμόρφωση χωρίς να αυξηθεί υπερβολικά η πλεονάζουσα εσωτερική ενέργεια.

Μετά από συστηματική εξέταση των δομών που σχηματίζονται από διαφορετικής μορφής πολυέδρα, ο Zachariasen έδειξε ότι ένα οξείδιο που είναι υαλοσχηματιστής (glass-forming) πρέπει να ικανοποιεί τους ακόλουθους κανόνες:

1. Ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από το άτομο A πρέπει να είναι μικρός.

2. Κανένα από τα οξυγόνα δεν πρέπει να μοιράζεται περισσότερα των δύο κατιόντα.

3. Τα πολύεδρα πρέπει να ενώνονται στις γωνίες και όχι στις ακμές ή τις πλευρές τους.

4. Τουλάχιστον τρεις από τις γωνίες από κάθε πολύεδρο πρέπει να μοιράζονται με άλλα πολύεδρα.

Ακολούθως ο Zachariasen ασχολήθηκε με το πρόβλημα σχηματισμού υάλων όταν συμμετέχουν δύο ή περισσότερα οξείδια μεταξύ των οποίων και αυτά που δεν σχηματίζουν υάλους. Οι κανόνες που ισχύουν για τα απλά οξείδια τροποποιήθηκαν ελαφρά και τελικά ελήφθησαν οι εξής κανόνες για την υαλοποίηση πολύπλοκων οξειδίων:

1. Το δείγμα να περιέχει ικανοποιητικό αριθμό από κατιόντα που περιβάλλονται από τριγωνικά ή τετραεδρικά οξυγόνα.

2. Τα τετράεδρα ή τρίγωνα πρέπει να έχουν μόνο κοινές κορυφές.

3. Κάποια άτομα οξυγόνων πρέπει να είναι δεσμευμένα με δύο από αυτά τα κατιόντα χωρίς να σχηματίζουν νέους δεσμούς με άλλα κατιόντα.

Ο Zachariasen ονόμασε σχηματιστές δικτυώματος ή network-formers τα κατιόντα τα οποία μαζί με τα οξυγόνα μπορούν να σχηματίσουν το υαλώδες δικτύωμα "virteous network" της υάλου. Ο όρος σχηματιστής δικτύου έχει υιοθετηθεί για ένα οξείδιο που ανήκει στο υαλώδες δικτύωμα ενώ

ο όρος τροποποιητής δικτύου "network modifier" για ένα οξείδιο που δεν συμμετέχει απευθείας στο δικτύωμα.

Ορισμένα οξείδια μπορούν να λειτουργήσουν και ως σχηματιστές δικτύου και ως τροποποιητές. Αυτά τα οξείδια ονομάζονται ενδιάμεσα οξείδια (intermediate oxides).

Αυτό το μοντέλο έχει αναπτυχθεί συγκεκριμένα για υάλους οξειδίων και δεν είναι εφαρμόσιμο σε άλλους τύπους υάλων. Μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί πολυάριθμες εξαιρέσεις στο μοντέλο Zachariasen. Παρόλα αυτά, το μοντέλο αυτό για μεγάλο διάστημα είχε κυριαρχήσει στο ερευνητικό πεδίο έχοντας ακόμα και περιοριστική επιρροή σε αυτό.

Η κρυσταλλική θεωρία του Lebedev's

Στην αρχή, η κρυσταλλική θεωρία ονομάστηκε το αντίθετο της υπόθεσης του δικτύου. Ενώ η στατιστική κατανομή των μεγάλων ιόντων (τροποποιητές) σε ένα άτακτο δίκτυο είναι το χαρακτηριστικό της θεωρίας δικτύου, η θεωρία των κρυσταλλιτών χαρακτηρίζεται από τη σημαντική τάξη αυτών των ιόντων.

Σύμφωνα με τον Lebedev, η δομή του γυαλιού μπορεί να θεωρηθεί ως μία συσσώρευση από κρυσταλλικές οντότητες, π.χ. ένα πυριτικό γυαλί αποτελείται από SiO_2 και διάφορα άλλα πυριτικά οξείδια. Ακόμα και το καθαρό γυαλί του SiO_2 θεωρείται ότι δομείται με αυτό τον τρόπο. Στα σύνθετα γυαλιά οι μικροκρυσταλλίτες είναι είτε χημικές ενώσεις είτε στερεά διαλύματα που συμπίπτουν με τα διαγράμματα φάσεων που αναφέρονται στο συγκεκριμένο γυαλί.

Αυτοί οι μικροκρυσταλλίτες δεν είναι ορατοί οπτικά αλλά θα πρέπει να τους αντιλαμβανόμαστε ως ισχυρά παραμορφωμένες δομές οι οποίες αντιστοιχούν μόνο κατά προσέγγιση στο κανονικό πλέγμα. Γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των κρυσταλλιτών και των κρυστάλλων. Η θεωρία των κρυσταλλιτών προσφέρει μία εξήγηση για τις ασυνέχειες στις καμπύλες ιδιοτήτων των συστημάτων των υάλων. Αυτές οι ασυνέχειες δεν μπορούν να εξηγηθούν με τη θεωρία του δικτύου.

Αργότερα, ο ίδιος ο Lebedev αναθεώρησε τη θεωρία των κρυσταλλιτών ατονώντας την έκφραση «κρυσταλλίτης». Κατά την άποψή του, υπάρχουν στην ύαλο άτακτες και με τάξη περιοχές με τη μορφή καθορισμένων ενώσεων. Στις μέρες μας, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η πλειοψηφία των υάλων φαίνεται να κατέχει μία ενδιάμεση θέση μεταξύ των δύο θεωριών.

Συσχέτιση μεταξύ της δυνατότητας υαλοποίησης και του τύπου του δεσμού

Ένας αριθμός από ημιεμπειρικούς κανόνες έχει προταθεί για να συσχετιστεί η ικανότητα σχηματισμού υάλου με τη φύση των ενδοατομικών δεσμών.

Η αναγκαιότητα των μεικτών δεσμών: Σύμφωνα με τον Smekal η ύπαρξη μικτών δεσμών είναι αναγκαία προϋπόθεση για να μπορεί να σχηματιστεί υαλώδες δικτύωμα. Δεσμοί που είναι καθαρά ομοιοπολικοί (π.χ. οι δεσμοί C-C στο διαμάντι) με καθορισμένους και σταθερούς προσανατολισμούς ή καθαρά ιοντικοί ή μεταλλικοί δεσμοί που δεν έχουν κατευθυντικό χαρακτήρα, δεν μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό της υάλου. Ο Smekal διαχώρισε τις διάφορες ενώσεις ανάλογα με την ικανότητα τους να σχηματίσουν γυαλί σε τρεις κατηγορίες:

α. Ανόργανες ενώσεις (όπως είναι το SiO_2, B_2O_3), όπου οι δεσμοί A O είναι μερικά ομοιοπολικοί και μερικά ιοντικοί.

β. Στοιχεία (όπως είναι το S και Se) που σχηματίζουν δομές αλυσίδων που σχηματίζουν τα άτομα μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ενώ ταυτόχρονα οι αλυσίδες μεταξύ τους αλληλεπιδρούν με δεσμούς τύπου Van der Waals.

γ. Οργανικές ενώσεις με ενδομοριακούς ομοιοπολικούς δεσμούς και δεσμούς τύπου Van der Waals μεταξύ των μορίων.

Το κριτήριο της ηλεκτραρνητικότητας: για τα οξείδια, ο Stanworth απέδειξε ότι υπάρχει ένας ποσοτικός συσχετισμός μεταξύ του βαθμού ομοιοπολικότητας του δεσμού A O και της δυνατότητας υαλοποίησης του οξειδίου. Σύμφωνα με τον Pauling η διαφορά των τιμών της ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ δύο στοιχείων επιτρέπει να υπολογιστεί ο βαθμός του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού που αυτά σχηματίζουν. Όσο μικρότερη είναι αυτή η διαφορά τόσο μεγαλύτερος είναι ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού. Για παράδειγμα ο δεσμός Si-O εκτιμάται ότι είναι κατά το ήμισυ ιοντικός.

Πίνακας 1-1: Κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με την ηλεκτραρνητικότητά τους σε σχέση με αυτή του οξυγόνου

Ομάδα-Α	**Ομάδα-Β**	**Ομάδα-Γ**
B 2.0	Be 1.5	Mg 1.2
Si 1.8	Al 1.5	Ca 1.0
P 2.1	Ti 1.6	Sr 1.0
Ge 1.8	Zr 1.6	Ba 0.9
As 2.0	Sn 1.7	Li 1.0
Sb 1.8		Na 0.9
		K 0.8
		Rb 0.8
		Cs 0.7

Λαμβάνοντας την ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου Χο = 3,5 επιτρέπεται η ταξινόμηση των στοιχείων που συνήθως συναντώνται στα γυαλιά σε τρεις ομάδες (Πίνακας 1-1).

Τα οξείδια που ανήκουν στην ομάδα-Α είναι ικανά να σχηματίσουν ύαλο μόνα τους. Αυτά της ομάδας-Γ μπορούν να σχηματίσουν ύαλο μόνο σε συνδυασμό με αυτά της ομάδας-Α, ενώ αυτά της ομάδας-Β έχουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Σε σχέση με την κατάταξη κατά Zachariasen τα οξείδια της ομάδας-Α είναι υαλοσχηματιστές, της ομάδας-Γ τροποποιητές και της ομάδας-Β υαλοσχηματιστές υπό συνθήκη (ενδιάμεσα οξείδια). Το κριτήριο αυτό έχει αρκετές περιπτώσεις εξαιρέσεων και περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά στο πεδίο των υάλων οξειδίων.

Ο Sun συσχέτισε την ικανότητα σχηματισμού υάλου με την ισχύ των δεσμών (bond strengths) των αρχικών ενώσεων. Η ισχύς του δεσμού Μ-Ο σε ένα οξείδιο μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας την αναγκαία ενέργεια E_d του κρυσταλλικού πλέγματος ώστε αυτό να διαχωριστεί στα στοιχεία του σε αέρια κατάσταση, με τον αριθμό σύνταξης Ζ του ατόμου Μ. Οι τιμές της E_d λαμβάνονται από φασματοσκοπικές μετρήσεις. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα οξείδια που είναι υαλοσχηματιστές σχηματίζουν δεσμούς με τιμές E_d/Z >90kcal/mole, οι τροποποιητές δεσμούς με τιμές E_d/Z <60kcal/mole και οι υαλοσχηματιστές υπό συνθήκη δεσμούς με E_d/Z μεταξύ 60-73kcal/mole. Όταν χρησιμοποιείται αυτό το κριτήριο είναι αναγκαίο να συγκρίνονται δεσμοί που είναι ίδιου τύπου.

Ο Rawson βελτίωσε το κριτήριο του Sun συσχετίζοντας την ικανότητα της υαλοποίησης με τη θερμοκρασία τήξεως κάθε οξειδίου υπολογίζοντας με αυτό τον τρόπο και τη θερμική ενέργεια που απαιτείται για τη διάρρηξη των δεσμών. Έτσι διαίρεσε την ενέργεια του δεσμού με τη θερμοκρασία τήξεως και το λόγο αυτό, σε βαθμούς Kelvin, το θεώρησε ως κριτήριο υαλοποιήσεως.

Συνθήκες υαλοποίησης-Κινητικές θεωρίες

Η κρυστάλλωση μιας ομοιογενούς φάσης, υγρής ή υαλώδους, δεν είναι ένας μετασχηματισμός που συμβαίνει σε όλο τον όγκο ταυτόχρονα. Ξεκινάει και επεκτείνεται προοδευτικά από διακριτά κέντρα που κατανέμονται σε όλο τον όγκο. Ο μετασχηματισμός αυτός μπορεί να διακριθεί στα εξής στάδια:

(α) Πυρηνοποίηση: σε αυτό το στάδιο αναπτύσσονται τα συσσωματώματα που μπορούν να παίξουν το ρόλο σημείων έναρξης για την ανάπτυξη τακτοποιημένων περιοχών. Αυτά τα συσσωματώματα ή έμβρυα, εμφανίζονται και εξαφανίζονται σύμφωνα με τις δομικές διακυμάνσεις που παράγονται από τη θερμική διαταραχή και έχουν διαφορετικά και συνεχώς μεταβαλλόμενα μεγέθη. Ένα τέτοιο έμβρυο πρέπει να αποκτήσει ένα συγκεκριμένο κρίσιμο μέγεθος, για να

μπορέσει να αποτελέσει το αρχικό σημείο για την ανάπτυξη μιας νέας κρυσταλλικής φάσης, δηλαδή για να αποτελέσει ένα πυρήνα.

Η πυρηνοποίηση, που μπορεί να συμβεί με ένα τυχαίο τρόπο σε όλο τον όγκο του συστήματος, ονομάζεται ομογενής [8]. Απαραίτητη συνθήκη για να συμβεί αυτό, αποτελεί η δομική, χημική και ενεργητική ομοιότητα όλων των στοιχείων όγκου της αρχικής φάσης. Αυτό, φυσικά, είναι δυνατό μόνο αν όλος ο όγκος της φάσης είναι χημικά ομοιογενής και απαλλαγμένος από δομικές ατέλειες. Στην πραγματικότητα, κάτι τέτοιο είναι δύσκολο να επιτευχθεί: η ίδια η επιφάνεια αποτελεί μια αναπόφευκτη ατέλεια, όπως, και η πιθανή παρουσία ξένων σωματιδίων. Σε αυτή την περίπτωση, η απαραίτητη ενέργεια για το σχηματισμό ενός πυρήνα μειώνεται στις περιοχές αυτών των ατελειών και η πυρηνοποίηση μπορεί να συμβεί κατά προτίμηση στις διεπιφάνειες. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ετερογενής πυρηνοποίηση [8]. Πρακτικά, η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι δύσκολο να αποφευχθεί και παραμένει αμφισβητήσιμο αν είναι εφικτή πλήρως ομογενής πυρηνοποίηση.

β) Κρυσταλλική ανάπτυξη: Ένα έμβρυο που έχει καταστεί πυρήνας, μεγαλώνει με τη διαδοχική πρόσθεση ατόμων από την υγρή κατάσταση. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρυσταλλικού σωματιδίου που αναπτύσσεται με ένα συγκεκριμένο ρυθμό, εις βάρος της περιβάλλουσας φάσης.

Κατά την ομοιογενή πυρηνοποίηση λαμβάνουν χώρα δύο είδη ενεργειακών μεταβολών: 1) η ελεύθερη ενέργεια όγκου (volume free energy) που απελευθερώνεται κατά τη στερεοποίηση του υγρού, 2) η επιφανειακή ενέργεια (surface energy) που απαιτείται για το σχηματισμό μιας νέας στερεής επιφάνειας των σωματιδίων που στερεοποιούνται.

Στο σχήμα 1-4 φαίνεται η μοριακή ελεύθερη ενέργεια G της υγρής και της κρυσταλλικής φάσης. Οι καμπύλες τέμνονται σε θερμοκρασία Tm, η οποία αντιπροσωπεύει την ισορροπία μεταξύ των φάσεων. Στο σημείο αυτό, η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια G μεταξύ των δύο φάσεων είναι μηδέν. Τα τμήματα των καμπυλών που αντιστοιχούν στις σταθερές φάσεις, σημειώνονται με συνεχείς γραμμές. Οι μετασταθείς φάσεις του υπέρψυκτου υγρού και υπέρθερμου κρυστάλλου σημειώνονται με διακεκομμένες γραμμές.

Για θερμοκρασίες $T<Tm$ ή βαθμό υπέρψυξης $\Delta T= Tm - T$, το υπέρψυκτο υγρό είναι σε μετασταθή ισορροπία σε σχέση με τον κρύσταλλο. Όταν ένα απλό υγρό ψύχεται σε θερμοκρασία κάτω της T_m η κινητήρια δύναμη για τον μετασχηματισμό υγρού-στερεού είναι η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια όγκου ΔG_U του υγρού και αυτής του στερεού. Για ένα σφαιρικό σωματίδιο ακτίνας r η αντίστοιχη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια όγκου θα είναι $4/3\pi\ r^3\ \Delta G_U$ καθώς ο όγκος του σωματιδίου είναι $4/3\pi r^3$. Η μεταβολή αυτή στην ΔG_U συναρτήσει της ακτίνας του εμβρύου, r είναι αρνητική μεταβολή καθώς η ενέργεια απελευθερώνεται από το υγρό κατά τη στερεοποίηση.

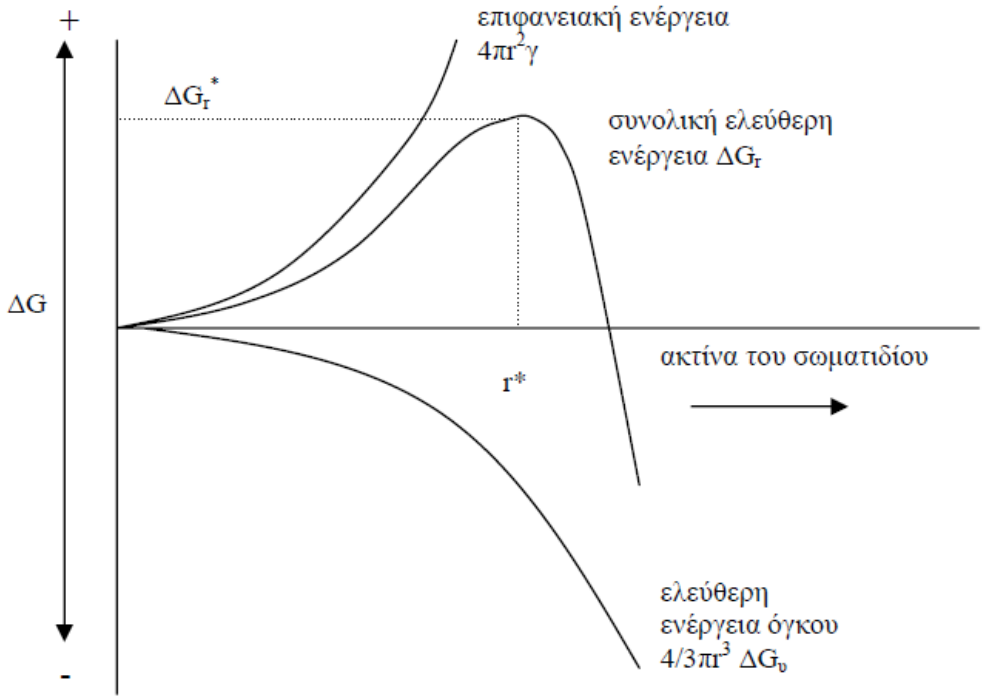
Η δημιουργία ενός εμβρύου ή πυρήνα συνοδεύεται από μια θετική τιμή ενέργειας που χρειάζονται για να σχηματίσουν τις επιφάνειες των στερεών σωματιδίων. Η ενέργεια αυτή για τον σχηματισμό

επιφάνειας σφαιρικού σωματιδίου ΔG_s είναι ίση με την ειδική επιφανειακή ενέργεια του σωματιδίου, γ επί την επιφάνεια της σφαίρας δηλαδή ίση με $4\pi r^2\gamma$. Η επιβραδύνουσα ενέργεια ΔG_s παρουσιάζεται σχηματικά στο άνω θετικό τμήμα του διαγράμματος ΔG-r. Η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργεια ΔG_r που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός πυρήνα ακτίνας r, δίνεται από τη σχέση:

$\Delta G_r=4/3\pi\ r^3\ \Delta G_\upsilon+4\pi r^2\gamma$ 1.1

Στο σχήμα 1-4 η μαθηματική αυτή σχέση αντιστοιχεί στη μεσαία καμπύλη.

Στη φύση ένα σύστημα μπορεί να αλλάζει αυθόρμητα από την υψηλότερη στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Για πυρήνες μικρού μεγέθους, ο επιφανειακός όρος (r^2) κυριαρχεί και το ΔGr αυξάνεται, ενώ για πυρήνες μεγάλου μεγέθους ο αρνητικός όρος που αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά του όγκου (r^3) κυριαρχεί. Μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων υπάρχει ένα μέγιστο που αντιπροσωπεύει το κρίσιμο μέγεθος πυρήνα r*. Αν τα στερεά σωματίδια που παράγονται με την ψύξη του υγρού έχουν ακτίνες μικρότερες από ένα κρίσιμο μέγεθος r*, η ενέργεια του συστήματος θα είναι χαμηλότερη αν τα σωματίδια επαναδιαλυθούν στο υγρό.



Σχήμα 1-4: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG συναρτήσει της ακτίνας r του εμβρύου ή πυρήνα που δημιουργείται με τη στερεοποίηση ενός υγρού [3]

Πάντως, αν τα σωματίδια έχουν ακτίνα μεγαλύτερη από r*, η ενέργεια του συστήματος θα μειωθεί αν τα σωματίδια αυτά μεγαλώσουν και αναπτυχθούν σε κρυσταλλίτες. Όταν η ακτίνα

τους r= r*, η ΔG_r έχει τη μέγιστη τιμή. Η σχέση μεταξύ του μεγέθους του κρίσιμου πυρήνα, της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας και της ελεύθερης ενέργειας όγκου για τη στερεοποίηση ενός υγρού τήγματος μπορεί να επιτευχθεί με παραγώγιση της σχέσεως (1.1). Αφού για r= r*, η καμπύλη ΔG_r παρουσιάζει μέγιστο η παράγωγος της θα είναι ίση με το 0 δηλ.

$d(\Delta G_r)/dr=d/dr\ [4/3\pi\ r^3\ \Delta G_U +4\pi\ r^2\gamma]=12/3\ \pi\ r^{*2}\ \Delta G_U +8\ \pi r^*\gamma=0$ (1.2)

και άρα

$r^*=-2\gamma/\ \Delta G_U$ (1.3)

όσο τώρα μεγαλύτερος είναι ο βαθμός ψύξης (δηλ. η διαφορά θερμοκρασίας T_f και θερμοκρασίας ψύξης τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η τιμή του ΔG_U). Από την άλλη μεριά, η μεταβολή της ΔG_s με τη θερμοκρασία δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική. Επομένως το κρίσιμο μέγεθος των πυρήνων υπολογίζεται κυρίως μέσω του ΔG_U. Κοντά στη θερμοκρασία T_m το κρίσιμο μέγεθος είναι άπειρο αφού η ΔΤ προσεγγίζει το μηδέν.

Σε αντιστοιχία με το κρίσιμο μέγεθος r* ορίζεται η ελάχιστη ενέργεια W* που απαιτείται για να σχηματιστεί ένας σταθερός πυρήνας (θερμοδυναμικό φράγμα πυρηνοποίησης):

$W^*= 16\pi\ \Delta G_s^3/3\ \Delta G_v^2$ (1.4)

Ένα έμβρυο περιέχει $4\pi r^3/3V_m$ μόρια όπου V_m είναι ο μοριακός όγκος του κρυστάλλου και N ο αριθμός του Avogadro, που δίνει, στην περίπτωση του κρίσιμου πυρήνα, τον αριθμό των μορίων η_c^* :

$\eta_c^* =(32\pi/3)\ (\Delta G_s\ /\Delta G_v)^3\ N/\ V_m$ (1.5)

Για να βρεθεί η εξάρτηση των r^* και W* από τη θερμοκρασία, γίνεται η υπόθεση ότι, οι ελεύθερες ενθαλπίες του στερεού και υγρού μεταβάλλονται γραμμικά στην περιοχή της θερμοκρασίας τήξης T_f. Με την εισαγωγή του όρου της ανηγμένης θερμοκρασίας, που ορίζεται ως $T_r =T/T_f$ και της ανηγμένης υπέρψηξεως $\Delta T_r =\Delta T/T_f =1-T_r$ παίρνουμε τις σχέσεις:

$r^*= 2a\ V_m^{1/3}/(N^{1/3}\ \ \Delta T_r)$ (1.6)

$W^*=16\pi r a^3\beta\ T_f\ /\ (3N\ (\Delta T_r)^2)$ (1.7)

Όπου R η σταθερά των αερίων, α αδιάστατη σταθερά για ένα ιδιαίτερο τύπο ρευστού και β ομοίως σταθερά που δίνεται από τον τύπο $\beta=\Delta S_f\ /R=\Delta H_f\ /RT_f$ και παίρνει τιμές από 1 έως 10.

Η ταχύτητα ψύξεως που απαιτείται για να αποφευχθεί η κρυστάλλωση για ένα δεδομένο κλάσμα όγκου τήγματος μπορεί να εκτιμηθεί με την παρακάτω εξίσωση και την κατασκευή των καμπυλών

χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού φάσης που είναι γνωστές ως καμπύλες T-T-T (time-temperature-transformation):

$V_\beta/V=(\pi/3)\ I_v\ u^3\ t^4$ (1.8)

Όπου V_β είναι ο όγκος της νέας φάσης που αναπτύσσεται, I_v η ταχύτητα πυρηνοποίησης, u η ταχύτητα ανάπτυξης ανά μονάδα επιφανείας της διαχωριστικής επιφάνειας, t ο χρόνος και V ο όγκος του δείγματος. Το κλάσμα V_β/V είναι συνήθως 10^{-6} για κρυστάλλους που είναι τυχαία κατανεμημένοι στο υγρό.

Η άκρη ενός τέτοιου διαγράμματος αντιστοιχεί στον ελάχιστο χρόνο που απαιτείται για ένα δοσμένο κλάσμα όγκου να κρυσταλλωθεί που είναι αποτέλεσμα ανταγωνισμού μεταξύ της κινητήριας δύναμης για κρυστάλλωση που αυξάνει με μείωση της θερμοκρασίας και της ατομικής ευκινησίας που αντίστοιχα μειώνεται. Η ταχύτητα ψύξης που απαιτείται για σχηματισμό υάλου και αποφυγή της κρυστάλλωσης μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$(dT/dt)_c \approx \Delta T_n/\tau_n$ (1.9)

όπου $\Delta T_n = T_o - T_n$, με T_n τη θερμοκρασία της άκρης της καμπύλης T-T-T, και τ_n τον χρόνο στην άκρη της καμπύλης.

Ο όρος ετερογενής πυρηνοποίηση, όπως προαναφέρθηκε αναφέρεται στην επίτευξη πυρηνοποίησης της κύριας φάσης με την παρουσία ορισμένων ξένων κρυσταλλικών πυρήνων.

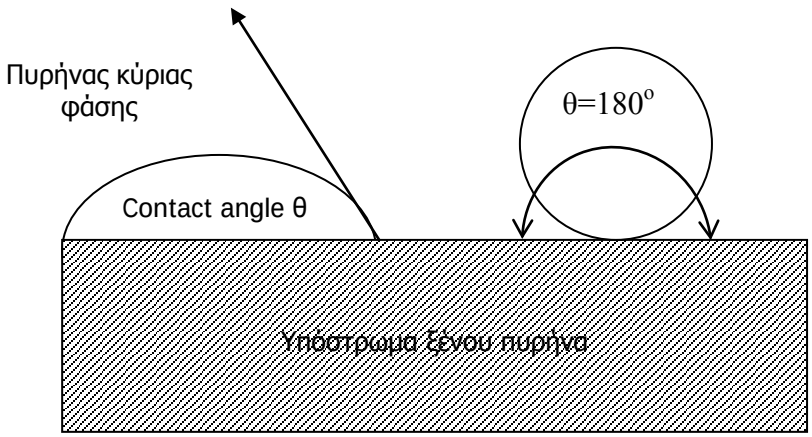
Συνήθως η κρίσιμη ελεύθερη ενθαλπία της πυρηνοποίησης απλά μειώνεται σημαντικά. Η δύναμη της ενδοατομικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ξένων πυρήνων και της κύριας υγρής φάσης εκφράζεται συναρτήσει της γωνίας διαβροχής.

$f(\theta) = (2+\cos\theta)\ (1-\cos\theta)^2/4$ (1.10)

Επομένως, ετερογενής πυρηνοποίηση πραγματοποιείται όταν οι ενδοατομικές δυνάμεις μεταξύ της υγρής φάσης και του υποστρώματος (ξένος πυρήνας) είναι μεγαλύτερες από εκείνες της υγρής φάσης ($\theta<180^o$). Δεν θα επιτευχθεί ετερογενής πυρηνοποίηση εάν οι δυνάμεις αυτές είναι μικρότερες ($\theta=180^o$, $f(\theta) = 1$).

Με αυτόν τον τρόπο ετερογενής πυρηνοποίηση πραγματοποιείται όταν

ΔG^*(ετερογενούς)< ΔG^*(ομογενούς)



Σχήμα 1-5: Τα πρώτα στάδια ετερογενούς πυρηνοποίησης σε ξένο υπόστρωμα

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

[1] J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State, Cambridge University Press (1990)

[2] I. B. Gugov, The glass, the glassy state and the Alice number, Thermochimica Acta, 280-281, p. 15-23 (1996)

[3] Μ. Καρακασίδης, Σημειώσεις για το μάθημα Τεχνολογία Υάλων και Υαλοκεραμικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2009)

[4] R.H. Doremus, Glass Science, John Wiley and Sons, 2nd Edition (1994)

[5] W. Vogel, Glass Chemistry, Springer–Verlag, 2nd Edition (1992)

[6] W. H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, J. Am. Chem. Soc., 54, p.3841-3851, (1932)

[7] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, Supercooled Liquids and Glasses, J. Phys. Chem., 100, p.13200-13212, (1996)

[8] D. Turnbull, Under What Conditions can a Glass be Formed? Contemp. Phys., 10, p.473-488, (1969)

[9] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids, J. Appl. Phys., 88, p. 3113 -3157 (2000)

[10] C. A. Angell, The old problems of glass and the glass transition and the many new twists, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 92, p. 6675-6682, Colloquium Paper (1995)

[11] Frank L. Galeener , The structure and vibrational excitations of simple glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 123 (1–3), p. 182-196 (1990)

[12] Dagmar Hülsenberg, Alf Harnisch, Alexander Bismarck , Microstructuring of Glasses, Springer Series in Materials Science, 87 (2008)

[13] Poincaré Seminar 2009, Glasses and Grains, Progress in Mathematical Physics, 61, Editors: Bertrand Duplantier, Thomas C. Halsey, Vincent Rivasseau (2011)

[14] Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials, Thermal Physics, Analysis, Structure and Properties, Editors: Jaroslav Šesták, Jiří J. Mareš, Pavel Hubík, 8 (2011)

[15] L. Stoch, M. Środa, Infrared spectroscopy in the investigation of oxide glasses structure Journal of Molecular Structure, 511–512, p. 77-84 (1999)

[16] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, second edition, John Wiley & Sons, New York (1960)

[17] Prabhat K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, Journal of Non-Crystalline Solids, 195 (1–2), p. 158-164 (1996)

[18] P.J. Doyle, Glass-Making Today, Portcullis Press Redhill (1979)

[19] W.A. Weyl, Coloured Glasses, Society of Glass Technology (1986)

[20] Ι. Μπασιάκος, Το Φυσικό Γυαλί, Ιστορία και τεχνολογία αρχαίου γυαλιού, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας (2002)

[21] Μανόλης Μελάς, Γυαλί και Ιδεολογία στο Προϊστορικό Αιγαίο, Ιστορία και τεχνολογία αρχαίου γυαλιού, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας (2002)

[22] Γεωργία Χατζή – Σπυλιοπούλου, Απαρχές Υαλοποιίας-Υαλουργίας, Μυκηναϊκό Γυαλί, Ιστορία και τεχνολογία αρχαίου γυαλιού, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας (2002)

[23] Μαρίνα Παναγιωτάκη, Φαγεντιανή – Κυανος – Ύαλος: Ύλες των Βασιλέων, των Θεών και των Νεκρών της Αρχαιότητας, Ιστορία και τεχνολογία αρχαίου γυαλιού, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας (2002)

ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υαλοκεραμικά είναι πολυκρυσταλλικά στερεά τα οποία περιέχουν και υπολειπόμενη άμορφη φάση. Συνήθως, η μικροδομή τους είναι κατά 50-90% κ.ο. κρυσταλλική. Παράγονται από υαλόμαζα η οποία μορφοποιείται σε προϊόντα τα οποία υπόκεινται σε ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση. Η γενική ιδέα της ελεγχόμενης κρυσταλλοποίησης 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 τη θερμική κατεργασία.

Η επιτυχής παραγωγή των υαλοκεραμικών υλικών εξαρτάται ιδιαίτερα από την εξασφάλιση του σχηματισμού ενός επαρκούς αριθμού κρυσταλλικών πυρήνων οι οποίοι ομοιόμορφα κατανέμονται σε όλη την έκταση του γυαλιού και συνεχίζουν να αναπτύσσονται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ως ότου η κρυσταλλική φάση θα καταλάβει το πενήντα έως το εκατό τα εκατό του αρχικού υαλώδους όγκου. Το αρχικά χρησιμοποιούμενο υαλώδες υλικό για την παραγωγή των υαλοκεραμικών προετοιμάζεται με τον κλασικό τρόπο δηλαδή με την ψύξη υαλόμαζας η οποία έχει προηγουμένως κατάλληλα χυτευθεί. Επομένως, είναι χαρακτηριστικό για την παραγωγή ενός υαλοκεραμικού υλικού ότι, η αρχική ουσία η οποία χρησιμοποιείται είναι γυαλί το οποίο μετασχηματίζεται σε πολυκρυσταλλικό υλικό με ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από τον έλεγχο της θερμικής κατεργασίας. Η ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση όχι μόνο επιτρέπει τον έλεγχο της πραγματικής μετατροπής των φάσεων αλλά και την εφαρμογή μεθόδων οι οποίες διατηρούν το φαινόμενο ιξώδες των πολυκρυσταλλικών υλικών κατά τη διάρκεια της μετατροπής, διατηρώντας υπολειπόμενη υαλώδη φάση μέσα στα όρια τα οποία διασφαλίζουν ότι το αρχικό σχήμα του γυαλιού δεν παραμορφώνεται.

Στη φύση υπάρχουν υαλοκεραμικά, όπως είναι τύποι του οψιδιανού ηφαιστειακής προέλευσης ορυκτό με σύσταση 70–75% SiO_2 και MgO, Fe_3O_4 και χρώμα που ποικίλει όπως μαύρο, γκρι, σκούρο πράσινο, κόκκινο, κίτρινο, ρόζ.

Ιστορικά και για αρκετά χρόνια ήταν γνωστό ότι αν μια ύαλος παραμείνει για αρκετό χρόνο σε μια κατάλληλη θερμοκρασία μπορεί να κρυσταλλοποιηθεί. Ο Réaumur προσπαθώντας να επιτύχει την κρυστάλλωση υάλων έδειξε ότι υάλινες φιάλες θερμαινόμενες μέχρι ερυθροπυρώσεως και αναμεμειγμένες με γύψο και άμμο μετασχηματίζονται σε ένα αδιαφανές υλικό που μοιάζει με πορσελάνη. Τα υλικά που παράγονται με τέτοιο τρόπο στερούνται μηχανικής αντοχής λόγω του μεγάλου μεγέθους των κρυσταλλιτών που σχηματίζονται στην επιφάνεια και αναπτύσσονται προς το εσωτερικό.

Η πορσελάνη Réaumur αποτέλεσε ένα αντικείμενο ενδιαφέροντος χωρίς όμως να αποτελέσει την αρχή για την ανάπτυξη των υαλοκεραμικών για τεχνολογικές εφαρμογές με τη μορφή που έχουν σήμερα, πράγμα που έγινε αρκετά αργότερα από την εταιρεία Corning Glass Works στις ΗΠΑ [22], και μάλιστα τυχαία το 1953. Πιο συγκεκριμένα, ο Stanley Donald Stookey, ερευνητής της εταιρίας Corning Glass Works κατά την προσπάθεια κατασκευής ενός δοκιμίου από ύαλο το θέρμανε στη θερμοκρασία των 900 ^{o}C αντί των 600 ^{o}C, λόγω προβλήματος του φούρνου. Με τον τρόπο αυτό, ο Stookey ανακάλυψε το πρώτο υαλοκεραμικό υλικό, στο οποίο το πρώτο όνομα που του δόθηκε ήταν Fotoceram, ο δε Stookey δίκαια από τότε αναγνωρίζεται ως ο πατέρας των υαλοκεραμικών υλικών. Το πρώτο αυτό υαλοκεραμικό μετονομάστηκε αργότερα στο γνωστό Pyroceram.

Εδώ και 60 χρόνια, η ανάπτυξη των υαλοκεραμικών έχει να επιδείξει αξιόλογα επιτεύγματα και μεγάλη ποικιλία υλικών κατάλληλων για πλήθος εφαρμογών [26, 27, 28]. Επίσης, λόγω της φύσης των υαλοκεραμικών, είναι προφανές ότι υπάρχουν ακόμα περισσότερες δυνατότητες εφόσον αξιοποιηθούν όλες οι ιδιότητες των υαλοκεραμικών στο μέλλον [23, 25].

Θεωρητικά, αλλάζοντας μόνο 1 mol% περίπου των 80 στοιχείων του περιοδικού πίνακα, υπολογίζεται ότι, μπορούν να παραχθούν 10^{52} ύαλοι που μπορούν να κρυσταλλωθούν προς υαλοκεραμικά [24].

Τα κύρια πλεονεκτήματα των υαλοκεραμικών μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

Μπορούν να κατασκευαστούν με διεργασίες μαζικής παραγωγής με τεχνικές παραγωγής υάλων. Μπορεί ο κατασκευαστής να σχεδιάσει εκ των προτέρων τη νανοδομή και μικροδομή του υλικού ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής που αυτό προορίζεται να χρησιμοποιηθεί. Έχουν πολύ μικρό ή και μηδενικό πορώδες. Μπορούν να συνδυάσουν σε άριστο βαθμό ποικιλία ιδιοτήτων.

Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα υαλοκεραμικά είναι λεπτών σχηματισμών πολυκρυσταλλικά υλικά τα οποία σχηματίζονται όταν γυαλί κατάλληλης σύστασης υπόκειται σε θερμική κατεργασία και επομένως υφίσταται ελεγχόμενη κρυστάλλωση σε χαμηλότερης ενέργειας κρυσταλλική κατάσταση [1,2]. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι μόνο ειδικές συνθέσεις γυαλιών είναι κατάλληλοι πρόδρομοι υαλοκεραμικών, ορισμένα γυαλιά είναι πολύ σταθερά, επομένως είναι δύσκολο να κρυσταλλωθούν, όπως είναι οι κοινοί υαλοπίνακες, ενώ άλλα μπορούν να κρυσταλλωθούν πολύ εύκολα με ένα ανεξέλεγκτο τρόπο ο οποίος καταλήγει σε ανεπιθύμητη μικροδομή. Επιπλέον, η θερμική κατεργασία είναι πολύ κρίσιμη για την επίτευξη ενός αποδεκτού και αναπαραγωγίσιμου προϊόντος. Μία σειρά γενικών θερμικών επεξεργασιών έχει χρησιμοποιηθεί κάθε μία εκ των οποίων πρέπει προσεκτικά να αναπτυχθεί και να τροποποιηθεί για κάθε συγκεκριμένη σύσταση γυαλιού.

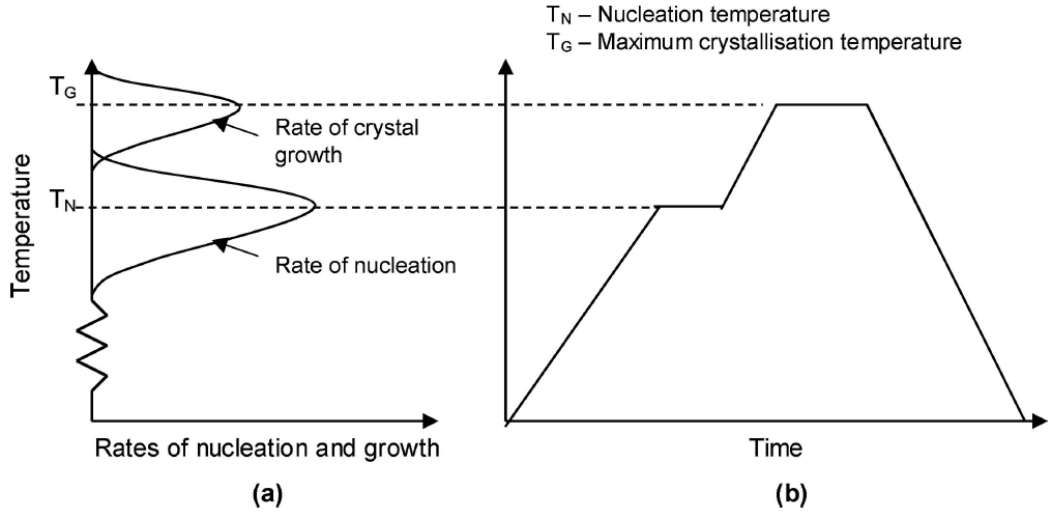
Οι μηχανικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών είναι ανώτερες των αντίστοιχων ιδιοτήτων του μητρικού γυαλιού. Επιπλέον, τα υαλοκεραμικά μπορεί να εμφανίσουν και άλλες ξεχωριστές ιδιότητες οι οποίες είναι επωφελείς για εξειδικευμένες εφαρμογές.

Η κρυστάλλωση ή αποϋαλοποίηση ή αφυάλωση του γυαλιού προς σχηματισμό ενός υαλοκεραμικού είναι ετερογενής μετασχηματισμός και σαν τέτοιος αποτελείται από δύο στάδια, ένα στάδιο σχηματισμού πυρήνων (πυρηνοποίηση) και ένα στάδιο ανάπτυξης κρυστάλλων (κρυστάλλωση). Στο στάδιο πυρηνοποίησης σχηματίζονται μικροί, σταθεροί όγκοι των φάσεων των προϊόντων, συνήθως σε προτιμώμενες θέσεις στο μητρικό γυαλί. Οι προτιμώμενες περιοχές είναι διεπιφάνειες εντός του μητρικού γυαλιού ή της ελεύθερης επιφάνειας. Το τελευταίο είναι συνήθως ανεπιθύμητο καθώς η προκύπτουσα υαλοκεραμική μικροδομή συχνά αποτελείται από μεγάλους προσανατολισμένους κρυστάλλους που είναι επιζήμιοι στις μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο σε μερικές περιπτώσεις μία προσανατολισμένη δομή είναι ευεργετική, π.χ. υαλοκεραμικά για πιεζοηλεκτρικές ή πυροηλεκτρικές συσκευές [3] και μηχανοποιημένα υαλοκεραμικά [4]. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται εσωτερική πυρηνοποίηση και η σύνθεση του μητρικού γυαλιού επιλέγεται ώστε να περιέχει είδη τα οποία ενισχύουν αυτή τη δομή πυρήνων. Τα είδη αυτά ονομάζονται μέσα πυρηνοποίησης και μπορεί να είναι μεταλλικά (π.χ., Au, Ag, Pt και Pd) ή μη μεταλλικά (π.χ., TiO_2, P_2O_5). Ο ρυθμός πυρηνοποίησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως απεικονίζεται από το σχήμα 2-1.

Μόλις ένας σταθερός πυρήνας έχει σχηματισθεί ξεκινά το στάδιο ανάπτυξης κρυστάλλων. Η ανάπτυξη περιλαμβάνει την κίνηση των ατόμων/ μορίων από το γυαλί, σε όλη τη διεπιφάνεια γυαλιού-κρυστάλλου, και εντός του κρυστάλλου. Η κινητήρια δύναμη για την παραπάνω διαδικασία είναι η διαφορά όγκου ή χημικά ελεύθερη ενέργεια, (ΔGv), μεταξύ του γυαλιού και της

κρυσταλλικής κατάστασης. Η μεταφορά ατόμων/μορίων διαμέσου της διεπιφάνειας ενεργοποιείται θερμικά με μια σχετική ενέργεια ενεργοποίησης, (ΔGa).

Στην περίπτωση που προστεθούν ουσίες που ευνοούν την πυρηνοποίηση (ευγενή μέταλλα, ZrO_2, TiO_2, P_2O_5, Cr_2O_3 ή Fe_2O_3) αν και σε μικρές ποσότητες, ουσιαστικά μολύνουν τη βασική σύσταση της υάλου. Αυτό, σε κάποιες εφαρμογές μπορεί να είναι αμελητέο. Σε κάποιες άλλες όμως, και κυρίως όταν το χρώμα, οι οπτικές και οι ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες είναι το ζητούμενο του τελικού προϊόντος, ακόμα και πολύ μικρές προσμίξεις μπορεί να είναι επιβλαβείς και να μειώσουν την υψηλή ποιότητα του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 2-1: Κρυστάλλωση του γυαλιού προς σχηματισμό υαλοκεραμικού (a) Εξάρτηση από τη θερμοκρασία των ρυθμών πυρηνοποίησης και κρυστάλλωσης (b) δύο σταδίων θερμική επεξεργασία.

Συμβατική μέθοδος (δύο σταδίων)

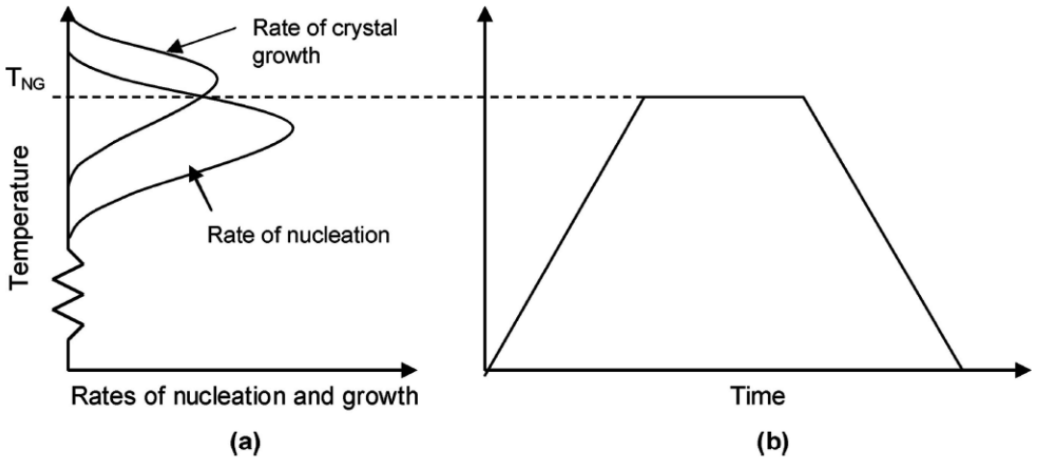
Η συμβατική μέθοδος για την παραγωγή ενός υαλοκεραμικού έγκειται στην αποϋαλοποίηση ενός γυαλιού με μία θερμική επεξεργασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο είναι μια θερμική επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται υψηλός ρυθμός πυρηνοποίησης (περίπου στη θερμοκρασία T_N) σχηματίζοντας έτσι υψηλή πυκνότητα πυρήνων καθ' όλο το εσωτερικό του γυαλιού. Η υψηλή πυκνότητα πυρήνων είναι σημαντική καθώς οδηγεί σε μία επιθυμητή μικροδομή αποτελούμενη από ένα μεγάλο αριθμό μικρών κρυστάλλων. Το δεύτερο στάδιο είναι μια θερμική επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας γύρω στη θερμοκρασία T_G ώστε να παραχθεί ανάπτυξη των πυρήνων σε ένα λογικό ρυθμό.

Το μητρικό γυαλί μπορεί να έχει διαμορφωθεί πριν την επεξεργασία αυτή με τις παραδοσιακές μεθόδους διαμόρφωσης όπως η χύτευση και η σχηματοποίηση ή με ειδικές μεθόδους όπως με

εξέλαση (extrusion). Η παραγωγή του γυαλιού και η επακόλουθες θερμικές επεξεργασίες είναι γενικά ενεργοβόρες και συνεπώς ακριβές.

Τροποποιημένη συμβατική μέθοδος (ενός σταδίου)

Ο λόγος για τη θερμική κατεργασία δύο σταδίων είναι συνέπεια της περιορισμένης αλληλεπικάλυψης μεταξύ της καμπύλης ρυθμού πυρηνοποίησης και κρυστάλλωσης. Εάν υπάρχει μία εκτεταμένη αλληλεπικάλυψη των καμπύλων τότε η πυρηνοποίηση και η κρυστάλλωση μπορεί να λάβουν χώρα σε μία θερμική κατεργασία ενός σταδίου στη θερμοκρασία T_{NG} όπως φαίνεται και στο σχήμα 2-2.



Σχήμα 2-2: Κρυστάλλωση του γυαλιού ώστε να παραχθεί υαλοκεραμικό με θερμική επεξεργασία ενός σταδίου (a) εξάρτηση των ρυθμών πυρηνοποίησης και ανάπτυξης με σημαντική αλληλεπικάλυψη (b) ενός σταδίου θερμική επεξεργασία.

Η καμπύλη ρυθμού πυρηνοποίησης, παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία ως προς τη σύνθεση του μητρικού γυαλιού και επομένως με τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης του γυαλιού είναι δυνατόν, σε ορισμένες περιπτώσεις, να επιτευχθεί η απαραίτητη αλληλεπικάλυψη [5].

Μέθοδος ελεγχόμενης αργής ψύξης (Μέθοδος Petrurgic)

Όπως διαπιστώθηκε, για ορισμένες συνθέσεις γυαλιών υπάρχει ελάχιστη διαφορά εάν το γυαλί θερμανθεί μέχρι την T_{NG} από τη θερμοκρασία δωματίου ή το τηγμένο γυαλί ψυχθεί σε T_{NG} [5]. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη της παραγωγής ορισμένων υαλοκεραμικών με μία ελεγχόμενη, συνήθως πολύ αργή, ψύξη του μητρικού γυαλιού από τετηγμένη κατάσταση χωρίς να διατηρείται σε μία ενδιάμεση θερμοκρασία. Με τη μέθοδο αυτή, που αναφέρεται στην πρόσφατη βιβλιογραφία ως petrurgic μέθοδος [6, 7], τόσο η πυρηνοποίηση όσο και η ανάπτυξη κρυστάλλων μπορεί να λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ψύξης. Η τροποποιημένη συμβατική (ένα στάδιο) και η petrurgic μέθοδος είναι πιο οικονομικές ότι η συμβατική μέθοδο (δύο στάδια).

Μέθοδοι κονίας

Η διαμόρφωση με ψυχρή συμπίεση μίας σκόνης ακολουθούμενη από μια θερμική επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας ώστε να πυροσυσσωματωθεί είναι μία κοινή μέθοδος για την κατασκευή κεραμικών η οποία έχει εισαχθεί και στην παραγωγή υαλοκεραμικών [8-12]. Στην περίπτωση αυτή, η κρυστάλλωση αρχίζει στις διεπιφάνειες μεταξύ των κόκκων των συμπιεσμένων υαλοθραυσμάτων. Καθώς υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με το μέγεθος και το σχήμα των συστατικών που μπορούν να συμπιεστούν εν ψυχρώ, και επίσης ένα κόστος στην παραγωγή της σκόνης, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται μόνον αν υπάρχει ένα προφανές όφελος. Στις περισσότερες περιπτώσεις το πλεονέκτημα είναι μικρό με τη συμπίεση και πυροσυσσωμάτωση μίας σκόνης υαλοκεραμικού επειδή απαιτείται υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος δεν διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των υαλοκεραμικών που παράγονται από τις άλλες διαδικασίες. Είναι πιο ελκυστικό να πυροσυσσωματωθεί μία σκόνη μητρικού γυαλιού, η οποία πυροσυσσωματώνεται με ένα μηχανισμό ιξώδους ροής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [13].

Είναι πολύ σημαντικό να εξεταστούν οι ρυθμοί της πυροσυσσωμάτωσης ιξώδους ροής, της κρυστάλλωσης και η αλληλεπίδραση αυτών των διεργασιών. Αν η κρυστάλλωση είναι πολύ ταχεία ο προκύπτων υψηλός βαθμός κρυστάλλωσης θα εμποδίσει τη χαμηλής θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωση και θα οδηγήσει σε ένα μη επιθυμητό πορώδες [14, 15]. Από την άλλη πλευρά, αν η πυροσυσσωμάτωση έχει ολοκληρωθεί πριν από την κρυστάλλωση, τότε το τελικό προϊόν είναι πιθανό να μην διαφέρει σημαντικά από εκείνα που παράγονται με τις άλλες μεθόδους.

Με τους κατάλληλους ρυθμούς είναι δυνατό, σε ορισμένες περιπτώσεις, να παραχθεί ένα πυκνό υαλοκεραμικό με μια διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης κατά την οποία τόσο η συμπύκνωση όσο και η κρυστάλλωση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στην ίδια θερμοκρασία. Η τεχνολογική σημασία αυτής της διαδικασίας καθώς και οι θεωρητικές πολυπλοκότητες της κινητικής της έχουν συζητηθεί στη βιβλιογραφία [16-18].

Βελτιστοποίηση της σύνθεσης και της θερμοκρασίας πυροσυσσωματώσεως μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορετικές μικροδομές, και ακόμη και διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις, σε σύγκριση με εκείνες από τη συμβατική μέθοδο, και συνεπώς διαφορετικές ιδιότητες του προϊόντος. Μέθοδοι υποβοηθούμενης συμπύκνωσης, όπως η συμπίεση εν θερμώ ή η ισοστατική συμπίεση εν θερμώ (HIP), έχουν επίσης εφαρμοστεί επιτυχώς στην παραγωγή υαλοκεραμικών από κόνεις. Αν και αυτές οι μέθοδοι παρέχουν βελτιωμένα προϊόντα που εμφανίζουν σχεδόν πλήρη συμπύκνωση, είναι πιο ακριβές από τη συμπίεση εν ψυχρώ και πυροσυσσωμάτωση και επομένως είναι σχεδόν απίθανο να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία αποβλήτων σε μονολιθικά υαλοκεραμικά.

Η τεχνολογία κόνεων διευκολύνει την παραγωγή ενισχυμένων με διασπορά σύνθετων μητρών υαλοκεραμικών [19]. Η παρασκευή αυτών των σύνθετων ενισχυμένων σωματιδίων περιλαμβάνει την πλήρη ανάμειξη της κόνεως του μητρικού γυαλιού με το μέσο ενίσχυσης στις απαιτούμενες αναλογίες. Το μείγμα στη συνέχεια σχηματοποιείται, πυροσυσσωματώνεται και κρυσταλλώνεται. Τα σκληρά και άκαμπτα εγκλείσματα που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά εμποδίζουν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Η παραγωγή ενισχυμένων υαλοκεραμικών με ίνες είναι πολύ πιο πολύπλοκη διαδικασία και απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό[20]. Για αμφότερες τη σωματιδιακή και με ίνες ενίσχυση των υαλοκεραμικών η συμπύκνωση εφαρμόζεται κυρίως με συμπίεση εν θερμώ και απαιτείται μία τελική θερμική διαδικασία για να επιτευχθεί η κρυστάλλωση της μήτρας υάλου

Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορούμε να αποφύγουμε την προσθήκη αντιδραστηρίων πυρηνοποίησης επειδή οι κόκκοι οι ίδιοι παρέχουν τις περιοχές πυρηνοποίησης. Το μειονέκτημα είναι ότι μπορεί να δημιουργηθεί πορώδες της τάξης του 0,5-3% στο τελικό υαλοκεραμικό. Πυροσυσσωματωμένα υαλοκεραμικά συναντώνται σε συγκολλήσεις καθοδικών σωλήνων τηλεοράσεων, σε ταυτόχρονης έψησης επάλληλα στρώματα ηλεκτρονικών συστημάτων, σε αρχιτεκτονικά διακοσμητικά στοιχεία όπως είναι πάγκοι, δάπεδα και επιφάνειες σε τοίχους, εσωτερικούς και εξωτερικούς, που ομοιάζουν με το μάρμαρο, και σε υαλοκεραμικά για βιοϊατρικές εφαρμογές.

Παραγωγή πρόδρομού γυαλιού με τη μέθοδο sol-gel

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί σημαντικό ενδιαφέρον για τη χρήση της μεθόδου sol-gel και των τεχνικών κολλοειδών για τη λήψη του πρόδρομου γυαλιού είτε σε μορφή σκόνη είτε σε συμπαγή δομή [21].

Έτσι όλες οι μέθοδοι παραγωγής υαλοκεραμικών που αναφέρθηκαν προηγουμένως μπορεί να χρησιμοποιηθούν με το γυαλί που παράγεται με αυτές τις μεθόδους. Ωστόσο, η μέθοδος sol-gel δεν θα εξεταστεί στην παρούσα διδακτορική διατριβή, δεδομένου ότι δεν εφαρμόζεται για την παραγωγή υαλοκεραμικών από στερεά απορρίμματα.

ΑΦΡΩΔΕΣ ΓΥΑΛΙ

Το αφρώδες γυαλί αποτελεί μια εξαιρετική λύση για τη θερμική μόνωση και την ηχομόνωση [36], δεδομένου ότι γενικά διαθέτει υψηλότερη μηχανική, χημική και θερμική σταθερότητα από τα αντίστοιχα πολυμερή αφρώδη υλικά. Αντίθετα, το αφρώδες γυαλί, λόγω της ανόργανης φύσης του είναι ένα μη-εύφλεκτο υλικό [29]. Παρόλα αυτά, το κόστος των αφρώδων γυαλιών αποτελεί ένα βασικό μειονέκτημα για την υιοθέτησή του στην κατασκευαστική βιομηχανία. Προκειμένου να μειωθεί το κόστος παραγωγής διάφορες τροποποιήσεις έχουν εφαρμοστεί τόσο στις τεχνικές παραγωγής του όσο και στις πρώτες ύλες.

Ένα κλασικό παράδειγμα είναι η αλλαγή της αρχικής διαδικασίας παραγωγής, που χρονολογείται από τη δεκαετία του 1930 [37], από την άμεση εισαγωγή αερίων μέσα στο λιωμένο γυαλί σε διαδικασία σύντηξης με τη χρήση λεπτοαλεσμένου γυαλιού το οποίο με τη χρήση ειδικών προσθέτων (μέσα διόγκωσης) διογκώνεται λόγω της δημιουργίας αερίων από τη διάσπαση ή την οξείδωση των προσθέτων [39].

Κατά δεύτερον, η χρήση του γυαλιού ως λεπτής σκόνης επιτρέπει την αξιοποίηση ανακυκλωμένου γυαλιού αντί νέου υλικού. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται διπλή εξοικονόμηση ενέργειας, διότι η σύντηξη μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία.

Το αφρώδες γυαλί παράγεται στις μέρες μας με πυροσυσσωμάτωση κόνεων [34]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση ενός μίγματος κόνεων γυαλιού και ειδικών προσθέτων, που στόχο έχουν να διευκολυνθεί ο σχηματισμός αέριας φάσεως κατά τη θέρμανση. Τα ειδικά αυτά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες αποτελούν σχηματιστές πόρων ή μέσα διόγκωσης.

Αρκετές διεργασίες λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική κατεργασία ενός τέτοιου μίγματος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός αφρώδους μίγματος. Όταν η θερμοκρασία του μίγματος κατά τη θέρμανση υπερβαίνει τη θερμοκρασία μαλάκυνσης του γυαλιού, τα σωματίδια του γυαλιού αρχίζουν να πυροσυσσωματώνονται και να σχηματίζουν ένα ενιαίο σώμα. Τα σωματίδια από το μέσο διόγκωσης εγκλωβίζονται στο τηγμένο γυαλί. Από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία και πάνω τα παραγόμενα αέρια δημιουργούν τη διόγκωση του τήγματος του γυαλιού, με τη δημιουργία πόρων σε όλη τη μάζα. Το σχήμα των πόρων και οι ιδιότητες του αφρώδους γυαλιού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση και το είδος του μέσου διόγκωσης. Το κόστος της παραγωγής αφρώδους γυαλιού επηρεάζεται επίσης από το μέσο διόγκωσης.

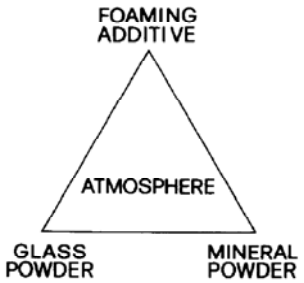
Τα μέσα διόγκωσης είναι γενικά δύο τύπων: εξουδετέρωσης και οξειδοαναγωγής. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει άλατα (κατά κανόνα ανθρακικά), τα οποία διασπώνται κατά τη διαδικασία της θέρμανσης με την εκπομπή αερίων (CO_2). Η έντονη απελευθέρωση αερίου κατά τη διάρκεια της

διάσπασης διαρρηγνύει τα τοιχώματα των επιμέρους πόρων τα οποία συνενώνονται και δημιουργούν ένα λαβυρινθοειδές σύστημα κοιλοτήτων στο γυαλί. Με αυτή τη διαδικασία παράγονται αφρώδη γυαλιά με υψηλή απορροφητικότητα σε νερό και αυξημένες ηχομονωτικές ιδιότητες.

Τα μέσα διόγκωσης οξειδοαναγωγής χρησιμοποιούνται για την παραγωγή θερμομονωτικών αφρώδων γυαλιών, δηλαδή παράγεται ένα υλικό με κλειστούς πόρους. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει υλικά τα οποία περιέχουν άνθρακα, όπως είναι το κωκ, ο ανθρακίτης, η αιθάλη, ο γραφίτης και το καρβίδιο του πυριτίου [35]. Σε αυτή την περίπτωση η εκπομπή αερίων οφείλεται στην οξείδωση του μέσου διόγκωσης με επακόλουθο την παραγωγή αερίων.

Ως μέσα διόγκωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν, χωρίς να είναι περιοριστικό, τα εξής: Co_2O_3, $SrCO_3$, $CaSO_4$, MnO_2, $CaCO_3$, τάλκης, υδρύαλος κτλ. Η δημιουργία αερίου πραγματοποιείται μεταξύ του σημείου μαλάκυνσης του γυαλιού έως τη μέγιστη θερμοκρασία. Στην περίπτωση που ο παράγων διόγκωσης περιέχει άνθρακα, όπως SiC, σακχαρόζη, άμυλο, οργανικά απορρίμματα, τότε αντιδρά με το γυαλί ή τον ατμοσφαιρικό αέρα και σχηματίζει αέρια που δεσμεύονται στη δομή του γυαλιού.

Τα παραγόμενα πορώδη υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή στην παραγωγή ελαφροβαρούς σκυροδέματος [30,31,32] ως ελαφροβαρές πληρωτικό υλικό [33], ως θερμομονωτικά υλικά ή ως filler σε δραστικές ρητίνες. Στην περίπτωση που τα υλικά αυτά χρησιμοποιηθούν ως αδρανή στο σκυρόδεμα θα πρέπει να ελεγχθεί η πιθανή αλκαλοπυριτική αντίδραση λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της υαλώδους φάσης. Ο συνδυασμός του υψηλού περιεχομένου σε πυρίτιο και της άμορφης δομής του γυαλιού υποδεικνύει ότι ως αδρανές το υλικό αυτό μπορεί να είναι επιβλαβές και μπορεί να αντιδράσει διασταλτικά με τα αλκάλια που περιέχονται στο τσιμέντο.



Σχήμα 2-3: Χημικά συστατικά για την παραγωγή αφρώδους γυαλιού [38]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

[1] P. W. Mc Millan, Glass-Ceramics. 2nd edn. «Non-Metallic Solids», edited by J. P. Roberts. Vol. 1, Academic Press Inc. (London) Ltd. (1979)

[2] W. Holland, G. Beall, Glass-Ceramic Technology, The American Ceramic Society, Westerville, OH (2002)

[3] V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, P. D. Sarkisov, S . Y. Stefanovich, V. I . Molev, Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses, Materials Science and Engineering B – Solid State Materials for Advanced Technology 48(3) p.254-260 (1997).

[4] Machinable Glass Ceramic Department, Corning Glass Works, Corning, New York: Macor. Machinable Glass Ceramic Code 9658.

[5] R. D. Rawlings, Production and Properties of Silceram Glass Ceramics, «Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications», edited by T. Manfredini, G.C. Pellacani and J. M. Rincon. Mucchi Editore, Modena, Italy, p. 115-133 (1997).

[6] M. Romero, J . Ma. Rincon, Surface and Bulk Crystallisation of Glass-ceramic in the Na_2O-CaO-ZnO-PbO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 System Derived from a Goethite Waste, J. Am. Ceram. Soc. 82 p.1313-1317 (1999).

[7] A. A. Francis, R. D. Rawlings, A. R. Boccaccini, Glass-ceramics from Mixtures of Coal Ash and Soda-Lime Glass by the Petrurgic Method, J. Mat. Sci. Lett., 21, p.975-978 (2002).

[8] P. Hing, V. Sinha, P. B. Ling, The Effect of Some Processing Parameters on the Sinterability, Microstructures and Properties of Sintered Cordierite Glass Ceramics, J. Mater. Proc. Technol. 63, p. 604-609 (1997).

[9] K. Lambrinou, O. Van Der Biest, A. R. Boccaccini, D. M. R. Taplin, Densification and Crystallization Behaviour of Barium-Magnesium Aluminosilicate Glass Powder Compacts, J. Europ. Ceram. Soc., 16, p.1237-1244 (1996).

[10] R. R. Tummala, Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s, J. Am. Ceram. Soc., 74, p. 895-908 (1991).

[11] E. M. Rabinovich, Cordierite Glass-Ceramics Produced by Sintering, «Advances in Ceramics» edited by J. H. Simmons, D. R. Uhlmann, G. H. Beall, The American Ceramic Society, Columbus, 4, p. 327-333 (1982).

[12] W. Liu, S . Li, Z. Zhang, Sintered Mosaic Glass from Ground Waste Glass, Glass Techn., 32, p.24-27 (1991).

[13] G. W. Scherer, Sintering of Low-Density Glasses. Part I. Theory, J. Am. Ceram. Soc., 60 p. 239-243 (1977)

[14] A. R. Boccaccini, W. Stumpfe, D. M. R. Taplin, C. B. Ponton, Densification and Crystallization of Glass Powder Compacts during Constant Heating Rate Sintering, Mater. Sci. Eng. A 219, p. 26-31 (1996).

[15] E. D. Zanotto and M. O. Prado, Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles. Part I, Phys. Chem. Glasses 42, p. 191-198 (2001).

[16] R. Muller, On the kinetics of sintering and crystallisation of glass powders, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., 67C, p. 93-98 (1994).

[17] I . Gutzow, R. Pascova, A. Karamanov, J . Schmelzer, The Kinetics of Surface Induced Sinter Crystallisation and the Formation of Glass-Ceramic Materials, J. Mat. Sci., 33, p. 5265-5273 (1998).

[18] T. J . Clark, J . S . Reed, Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallisation of Glass Powders, J. Am. Ceram. Soc., 69, p. 837-846 (1986).

[19] A. R. Boccaccini, R. D. Rawlings, Glass and Glass-ceramic Matrix Composites: Academic Curiosity or Useful Materials?, Glass Technol., 43C, p. 191-201 (2002).

[20] A. R. Boccaccini, Glass and Glass-Ceramic Matrix Composite Materials: A Review, J. Ceramic. Soc. Japan, 109(7), p. S99- S109 (2001).

[21] C. J . Brinker and G. W. Scherer, «Sol-Gel Science», Academic Press, New York, (1989)

[22] Μ. Καρακασίδης, Σημειώσεις για το μάθημα Τεχνολογία Υάλων και Υαλοκεραμικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2009)

[23] V.M. Fokin, G.P. Souza, E.D. Zanotto, et al., Sodium Fluoride Solubility and Crystallization in Photo-Thermo-Refractive Glass, J. Am. Ceram. Soc., 93, p. 716–21 (2010)

[24] E.D. Zanotto, F.A.B. Coutinho, How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? Journal of Non-Crystalline Solids, 347(1–3), p. 285-288 (2004)

[25] Thiana Berthier, Vladimir M. Fokin, Edgar D. Zanotto, New large grain, highly crystalline, transparent glass–ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 354(15–16), p. 1721-1730 (2008)

[26] I. Alekseeva, O. Dymshits, M. Tsenter, A. Zhilin, V. Golubkov, I. Denisov, N. Skoptsov, A. Malyarevich, K. Yumashev, Optical applications of glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 356(52–54), p. 3042-3058 (2010)

[27] P.F. James, Glass ceramics: new compositions and uses, Journal of Non-Crystalline Solids, 181 (1–2), p. 1-15 (1995)

[28] Wolfgang Pannhorst, Glass ceramics: State-of-the-art Journal of Non-Crystalline Solids, 219, p. 198-204 (1997)

[29] G.W.Mc Lellan, E.B. Shand, Glass Engineering Handbook, McGraw-Hill Book Co., New York, Chapter 19, (1984).

[30] Mukesh Limbachiya, Mohammed Seddik Meddah, Soumela Fotiadou, Performance of granulated foam glass concrete, Construction and Building Materials, 28 (1), p. 759-768 (2012)

[31] V. Ducman, B. Mirtič, The applicability of different waste materials for the production of lightweight aggregates, Waste Management, 29(8), p. 2361-2368 (2009)

[32] Tung-Chai Ling, Chi-Sun Poon, Utilization of recycled glass derived from cathode ray tube glass as fine aggregate in cement mortar, Journal of Hazardous Materials, 192(2), p. 451-456 (2011)

[33] K. Onitsuka, j. Shen, Y. Hara, M. Sato, Utilization of foaming waste glass as construction material, Proc. Int. Symp., Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee, p.179-188 (2001)

[34] Yu. A. Spiridonov, L. A. Orlova, Problems of Foam Glass Production, Glass and Ceramics, 60(9-10), p. 313-314 (2003)

[35] A. I. Shutov, L. I. Yashurkaeva, S. V. Alekseev, T. V. Yashurkaev, Study of the structure of foam glass with different characteristics, Glass and Ceramics, 64(9 – 10), p. 3 – 4 (2007)

[36] O. V. Kaz'mina, V. I. Vereshchagi, and B. S. Semukhin, Structure and Strength of Foam_Glass_Crystalline Materials Produced from a Glass Granulate, Glass Physics and Chemistry, 37(4), p. 371–377 (2011).

[37] E. Bernardo, R. Cedro, M. Florean, S. Hreglich, Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams, Ceramics International, 33(6), p. 963-968 (2006)

[38] Gerhard Bayer, Foaming of borosilicate glasses by chemical reactions in the temperature range 950–1150°C, Journal of Non-Crystalline Solids, 38–39, Part 2, p. 855-860 (1980)

[39] B. K. Demidovich and V. I. Piletskii , Some aspects of the production of foam glass in the USSR and ways of improving its technology, Glass and Ceramics, 28(1-2), p. 30-34 (1971)

ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ

Τις περασμένες δεκαετίες λόγω της επάρκειας των φυσικών πρώτων υλών παρατηρήθηκε μεγάλη σπατάλη στη 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 [24].

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

Η ανακύκλωση του γυαλιού είναι χωρίς αμφιβολία ο μόνος δρόμος που πρέπει να διαβεί το υαλόθραυσμα. Παρόλα αυτά, αρχικά θα πρέπει να γίνει σύγκριση μεταξύ της ανακύκλωσης του υαλοθραύσματος σε σχέση με την επιστροφή και επαναχρησιμοποίηση των υάλινων φιαλών. Από διάφορες μελέτες, που ασχολήθηκαν με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σχέση με το βαθμό ανάκτησης, ήταν φανερό ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός ανάκτησης τόσο η συνεισφορά της μεταφοράς και επαναεπεξεργασίας αυξάνεται. Επομένως, η θετική περιβαλλοντική επίδραση είναι πολύ μικρή σε σχέση με την οικονομία που γίνεται από τη μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, τη μειωμένη ρύπανση από την κατασκευή του γυαλιού, καθώς και από τη μείωση της ζήτησης πηγών κύριων ορυκτών ως πρώτες ύλες. Επίσης, η εξοικονόμηση σχετίζεται με το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος που συνεπάγεται η χρήση του υαλοθραύσματος (η ανάτηξη του υαλοθραύσματος είναι ευκολότερη από την τήξη της νέας πρώτης ύλης) και τη βελτίωση της ζωής του φούρνου [3].

Δεν υπάρχει μεγάλη διαβάθμιση στη χημική σύσταση του γυαλιού στις διάφορες ροές ανάκτησης του, γεγονός που καθιστά εύκολη την ανακύκλωσή του. Οι πολύ υψηλές προδιαγραφές που έχει θέσει η βιομηχανία γυαλιού διασφαλίζουν την καλή ταξινόμηση και επεξεργασία του υαλοθραύσματος ώστε να επιτευχθεί ένα υλικό με χαμηλή περιεκτικότητα σε προσμίξεις. Η ανακύκλωση του γυαλιού φαίνεται να είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμη ακόμα και όταν τα κόστη μεταφοράς και θραύσης συνυπολογιστούν. Παρόλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις, οι ποσότητες του γυαλιού που προκύπτουν δεν μπορούν να επιστραφούν προς επανάτηξη στη βιομηχανία υάλου. Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει ανάγκη για άλλες διεξόδους, όπως η χρήση του ως κοκκώδους υλικού για εφαρμογές ως αδρανούς, διηθητικού μέσου και μέσου λείανσης.

Επίσης, αναζητώνται εφαρμογές στις οποίες οι χημικές ιδιότητες του υλικού θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν, όπως είναι ως υποκατάστατο του τσιμέντου στο σκυρόδεμα ή ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση βιομηχανικών ορυκτών ή κεραμικών στις οποίες το σχετικά χαμηλό σημείο τήξης του γυαλιού προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα.

Πρωτοβουλίες, κίνητρα και στόχοι

Συχνά, η βιομηχανία και το κοινό, πέραν της απλής πληροφόρησης, χρειάζονται καθοδήγηση προς αειφόρες πρακτικές. Η εισαγωγή της Ευρωπαϊκής Οδηγίας European Packaging and Packaging Waste Directive (94/62/ΕΚ) [16] έχει θέσει τους στόχους για την ανάκτηση του γυαλιού στο 60% για το 2006 και σύμφωνα με την τροποποίησή της (2004/12/ΕΚ) [17] μέχρι το 2011, για ορισμένες χώρες, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας. Τα επίπεδα της ανάκτησης του γυαλιού ποικίλουν σημαντικά σε όλη την Ευρώπη, με πολλές χώρες ήδη να έχουν επιτύχει ρυθμούς ανάκτησης οι οποίοι ικανοποιούν τους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης (πίνακες 3-1,3-2). Παρόλα αυτά, ορισμένες χώρες συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας, πρέπει να καταβάλουν μεγάλες προσπάθειες για την επίτευξη των στόχων εν καιρώ.

Ενώ μία σημαντική ανάπτυξη στους ρυθμούς ανάκτησης του γυαλιού αναμένονταν σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, δεν υπήρξε η επιθυμητή ανταπόκριση. Επιπρόσθετα, το γυαλί αρχίζει να συσσωρεύεται και από άλλες πηγές όπως είναι από οχήματα που έχουν αποσυρθεί και από ηλεκτρικούς και ηλεκτρονικούς εξοπλισμούς καθώς εφαρμόζονται οι αντίστοιχες οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες [22] 4,1 δισεκατομμύρια υάλινων φιαλών παρασκευάζονται ετησίως, με άλλα λόγια σχεδόν 150 για κάθε άνδρα, γυναίκα και παιδί. Περίπου το 33% από αυτά προορίζονται για φιάλες τροφίμων, 31% για μπουκάλια μπύρας, 9% για μπουκάλια κρασιού ή λικέρ, 22% για άλλα αφεψήματα και το υπόλοιπο 5% είναι φιάλες για καλλυντικά, φάρμακα και άλλα υλικά. Αν καταταγούν με βάση το χρώμα, πάνω από το 65% από τα οικιακά μπουκάλια είναι διαφανή, 25% είναι καφέ και 10% έχουν πράσινο χρώμα σε διάφορες διαβαθμίσεις και περιστασιακά μπλε ή άλλου χρώματος. Επιπρόσθετα, 2 με 4 δισεκατομμύρια φιάλες εισάγονται στις ΗΠΑ κάθε χρόνο (κυρίως μπουκάλια κρασιού, μπύρας ή λικέρ) και τα περισσότερα από αυτά είναι πράσινου χρώματος. Το 1995, 12,9 εκατομμύρια τόνοι γυαλιού απορρίφθηκαν ενώ το 2009 το αντίστοιχο νούμερο ανήλθε σε 11,8 εκατομμύρια τόνους [23]. Αυτό αποτελεί περίπου το 5%-6% κατά βάρος των οικιακών στερεών απορριμμάτων και αντίστοιχα μόνο το 26% των φιαλών γυαλιού ανακυκλώθηκαν.

Η φύση των ροών του απορριπτόμενου γυαλιού

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στον καθορισμό της ευκολίας με την οποία ένα υλικό μπορεί να ανακυκλωθεί είναι ο βαθμός διακύμανσης της χημικής του σύστασης. Στην περίπτωση του γυαλιού υπάρχει ευτυχώς πολύ μικρή διακύμανση της χημικής σύστασης από πηγή σε πηγή. Αυτό διαφαίνεται και από τη χημική σύσταση των κύριων οξειδίων του γυαλιού (Πίνακας 3-3).

Αντίστοιχη συνέπεια δεν παρουσιάζεται στην περίπτωση των μετάλλων που παρουσιάζονται σε χαμηλή περιεκτικότητα. Ο κύριος ρόλος των μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε χαμηλή περιεκτικότητα στο γυαλί είναι η επίδρασή τους στο χρώμα του. Μπορεί εύκολα να συναχθεί, από τους πίνακες 3-3 και 3-4, ότι το πράσινο γυαλί χρωματίζεται λόγω της παρουσίας χρωμίου, ενώ το καφέ υαλόθραυσμα λόγω του συνδυασμού σιδήρου – θείου.

Πίνακας 3-1: Ανακύκλωση του γυαλιού για το έτος 2010 διάφορων Ευρωπαϊκών Χωρών [1]

Χώρα	Εθνική Κατανάλωση (χιλιάδες)	Μετρικοί τόνοι που συλλέγονται (χιλιάδες)	Ρυθμός Ανακύκλωσης %	Πηγή
Αυστρία	265,800	227,000	85,40	FEVE - 2010
Βέλγιο	317,794	304,935	95,95	FEVE - 2010
Βουλγαρία	95,000	32,735	34,46	FEVE - 2010
Κύπρος	170,072	133,160	78,30	FEVE - 2010
Τσεχία	20,208	4,023	19,91	Eurostat - 2009
Δανία	142,800	125,700	88,03	FEVE - 2009
Εσθονία	32,154	13,280	41,30	FEVE - 2010
Φιλανδία	58,275	26,269	45,08	Eurostat - 2009
Γαλλία	2900,000	1960,000	67,59	FEVE - 2010
Γερμανία	2807,057	2276,738	81,11	FEVE - 2010
Ελλάδα	125,000	30,388	24,31	FEVE - 2010
Ουγγαρία	95,580	32,856	34,38	FEVE - 2010
Ιρλανδία	142,072	106,589	75,02	FEVE - 2010

Ιταλία	2153,245	1584,000	73,56	FEVE - 2010
Λετονία	44,323	19,690	44,42	Eurostat - 2009
Λιθουανία	61,239	40,989	66,93	FEVE - 2010
Λουξεμβούργο	22,804	21,087	92,47	Eurostat - 2009
Ολλανδία	504,000	460,000	91,27	FEVE - 2010
Πολωνία	837,279	350,929	41,91	Eurostat - 2009
Πορτογαλία	398,500	225,400	56,56	FEVE - 2010
Ρουμανία	133,410	35,000	26,23	FEVE - 2010
Σλοβακία	141,739	53,016	37,40	FEVE - 2010
Σλοβενία	31,627	16,575	52,41	Eurostat - 2009
Ισπανία	1555,188	878,916	56,52	Eurostat - 2009
Σουηδία	197,500	180,000	91,14	FEVE - 2010
Ηνωμένο Βασίλειο	2712,860	1646,706	60,70	FEVE - 2010
Σύνολο ΕΕ	15965,526	10785,981	67,56	
Κροατία	94,793	48,254	50,90	FEVE - 2009
Νορβηγία	63,268	56,406	89,15	FEVE - 2009
Ελβετία	367,123	345,443	94,09	FEVE - 2010
Τουρκία	452,000	91,500	20,24	FEVE - 2010
Σύνολο Ευρωπαϊκό	16942,710	11327,584	66,86	
Ουκρανία	836,381	254,437	30,42	FEVE - 2009

Πίνακας 3-2: Στατιστικά στοιχεία ανακύκλωσης γυαλιού για διάφορες Ευρωπαϊκές Χώρες (ανασκόπηση 1999-2009) [1]

Συλλογή γυαλιού προς ανακύκλωση
GLASS COLLECTION FOR RECYLING

Ανασκόπηση 10 χρόνων

TEN YEAR HISTORIC BACKGROUND

Χώρες:	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**
Ρυθμός Ανακύκλωσης %	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
Αυστρία	84	84	83	87	86	88	83	84	80	84	90
Βέλγιο	80	87	88	95	88	90	92	91	92	96	96
Βουλγαρία								33	32	23	27
Κύπρος										10	18
Τσεχία								55	50	62	73
Δανία	63	65	65	76	71	75	70	75	84	88	88
Εσθονία								32	47	32	46
Φιλανδία	78	89	91	92	73	72	72	72	61	92	80
Γαλλία	55	55	55	55	58	58	57	60	61	61	63
Γερμανία	81	83	87	90	88	91	86	89	82	82	81
Ελλάδα	25	26	27	27	30	24	17	10	13	12	15
Ουγγαρία								18	20	24	23
Ιρλανδία	35	35	40	49	67	69	81	81	73	80	76
Ιταλία	41	40	55	52	59	61	62	59	60	72	77
Λετονία										35	53
Λιθουανία										36	50
Λουξεμβούργο										75	74
Ολλανδία	91	78	78	78	81	76	78	77	81	81	92
Πολωνία							33	28	26	36	44

Πορτογαλία	42	40	34	35	38	39	41	46	46	52	56
Ρουμανία								9	9	11	22
Σλοβακία								35	34	38	34
Σλοβενία											80
Ισπανία	40	31	33	36	38	41	45	51	56	60	67
Σουηδία	84	86	84	87	92	96	96	92	94	94	90
Ηνωμένο Βασίλειο	26	29	34	34	36	44	53	50	57	61	62
Σύνολο ΕΕ	56	54	58	60	60	63	64	64	62	65	67
Κροατία											51
Νορβηγία	83	85	88	88	86	90	90	90	99	92	89
Ελβετία	93	91	92	94	96	96	95	96	95	95	95
Τουρκία	25	24	24	23	22	24	24	22	19	19	25
Σύνολο Ευρωπαϊκό	56	55	58	60	60	63	63	64	62	64	67
Ουκρανία											30

[1] Δεδομένα από την Μάλτα δεν είναι διαθέσιμα

Συλλεγόμενο γυαλί:
Μη-εργοστασιακό υαλόθραυσμα από χρησιμοποιημένες επιστρεφόμενες και μη γυάλινες συσκευασίες (ανεξάρτητα από την πηγή: κάδοι, εμφιαλωτές, εστιατόρια, ξενοδοχεία κτλ) που συλλέγεται από την εν λόγω χώρα, το γεγονός ότι μπορεί εν συνεχεία να έχει εξαχθεί δεν έχει καμία συνέπεια

Εθνική Κατανάλωση γυάλινων συσκευασίων:
Η Εθνική παραγωγή όλων των γυάλινων συσκευασιών (συμπεριλαμβανομένων και των επιστρεφόμενων συσκευασίων), συν τις εισαγωγές (άδειες ή μη συσκευασίες), πλην των εξαγωγών (άδειες ή μη συσκευασίες)

Calculation formula:
National tonnage of cullet collected (tonnes) x 100 = ...national recycling rate (%)
National glass consumption (in tonnes)

Πίνακας 3-3: Χημική σύσταση των κύριων οξειδίων σε δείγματα υαλοθραύσματος [15]

	Χρώμα Υαλοθραύσματος					
	Πράσινο		***Καφέ***		***Λευκό***	
	Μέση τιμή % κατά βάρος	Τυπική απόκλιση % κατά βάρος	Μέση τιμή % κατά βάρος	Τυπική απόκλιση % κατά βάρος	Μέση τιμή % κατά βάρος	Τυπική απόκλιση % κατά βάρος
CaO	9,38	0,75	9,27	0,66	9,47	0,67
Al_2O_3	1,91	0,53	1,31	0,32	1,45	0,39
SiO_2	73,22	2,41	73,53	2,02	73,69	2,82
K_2O	0,48	0,13	0,41	0,11	0,39	0,07
Na_2O	17,41	2,67	17,58	2,38	18,06	2,44
Fe_2O	0,18	0,44	0,80	0,56	0,00	0,01
MnO	0,08	0,12	0,07	0,02	0,10	0,14
MgO	0,96	0,26	0,96	0,13	0,90	0,21
TiO_2	0,06	0,01	0,10	0,01	0,05	0,01
Cl	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00
SO_3	0,06	0,01	0,07	0,02	0,18	0,24

Πίνακας 3-4: Στοιχεία χαμηλής περιεκτικότητας στο υαλόθραυσμα [15]

	Χρώμα Υαλοθραύσματος					
	Πράσινο		***Καφέ***		***Λευκό***	
	Μέση τιμή mg/Kg	Τυπική απόκλιση mg/Kg	Μέση τιμή mg/Kg	Τυπική απόκλιση mg/Kg	Μέση τιμή mg/Kg	Τυπική απόκλιση mg/Kg
Cr	930	167	277	100	19	48
W	224	105	257	124	262	106
Ba	382	80	295	40	348	58
Pb	190	101	73	25	138	187
Sr	181	68	162	184	130	15
Zr	94	15	110	17	108	184
Ni	69	24	53	33	35	34
Rb	65	17	40	24	16	24
Zn	40	13	17	21	16	21
Cu	54	44	100	59	n/d	n/d

Προδιαγραφές ποιότητας υαλοθραύσματος

Η παραγωγή γυαλιού με τη χρήση ανακυκλωμένου υαλοθραύσματος απαιτεί το υλικό να έχει μία συγκεκριμένη ποιότητα, σε όρους τόσο ποσότητας προσμίξεων (συμπεριλαμβανομένων των κεραμικών, μετάλλων και οργανικού υλικού) όσο και ποσότητας γυαλιού άλλων χρωματισμών. Τυπικές απαιτήσεις παρουσιάζονται στους πίνακες 5 και 6.

Πίνακας 3-5: Τυπικά όρια των ιδιοτήτων του γυαλιού ως προς ανακύκλωση [15]

Ιδιότητες	***Τυπικά όρια***
Σιδηρούχα μέταλλα	<5 g/tonne
Μη σιδηρούχα μέταλλα	<20 g/tonne
Κεραμικά και πετρώματα	<20 g/tonne
Οργανικά	<3000 g/tonne
Υγρασία	-
Μέγεθος κόκκων	<50 mm

Πίνακας 3-6: Τυπικά όρια των προσμίξεων υαλοθραύσματος με γυαλί άλλων χρωματισμών [2]

Κυρίως χρώμα	***Τυπικά όρια***
Λευκό	Καφέ <2%
	Πράσινο <2%
Καφέ	Πράσινο <10%
	Λευκό <12%
Πράσινο	Καφέ <10%
	Λευκό <12%

Η ποιότητα του υαλοθραύσματος θα πρέπει να είναι εντός των προαναφερθέντων ορίων. Παρόλα αυτά, θέματα ποιότητας περιορίζουν τα όρια προσθήκης υαλοθραύσματος στην παραγωγή υαλόμαζας. Τα όρια αυτά είναι κατά προσέγγιση 70, 60 και 90% για το καφέ, το διάφανο και το πράσινο γυαλί αντίστοιχα. Καθώς αναπτύσσεται η τεχνολογία επεξεργασίας του υαλοθραύσματος εξελίσσεται και ο αυτόματος χρωματικός διαχωρισμός και η υψηλής απόδοσης απομάκρυνση των κεραμικών και μεταλλικών σωματιδίων, μέσα τα οποία αυξάνουν σταδιακά τα όρια ανεκτικότητας υαλοθραύσματος για την παραγωγή γυαλιού. Με αυτές τις τεχνολογικές εξελίξεις περισσότερες ροές απορριπτόμενου γυαλιού είναι διαθέσιμες προς ανακύκλωση, συμπεριλαμβανομένων και των συστημάτων συλλογής τα οποία προμηθεύονται πολυχρωματικό υλικό.

Εναλλακτικές Εφαρμογές του Υαλοθραύσματος

Χρήση του Υαλοθραύσματος ως κοκκώδους υλικού

Χρήση ως αδρανές υλικό σε βάσεις και υποβάσεις οδοστρωμάτων

Το θραυσμένο γυαλί είναι κατάλληλο υλικό για χρήση ως αδρανές υλικό, λόγω της μηδενικής υδατοαπορροφητικότητάς του και του σχήματος των κόκκων του. Αυτού του τύπου οι εφαρμογές είναι συνήθως δύο κατηγοριών: ως αδρανές σε σταθεροποιημένες (ασύνδετες) ή μη βάσεις και υποβάσεις.

Στην περίπτωση που το γυαλί χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υλικό για την κατασκευή υποβάσεων στα οδοστρώματα οι παράμετροι που πρέπει να ελεγχθούν, πέραν της κοκκομετρίας του γυαλιού, είναι η παγοπληξία, η διατμητική αντοχή, η φέρουσα ικανότητα και η σταθερότητα όγκου του τελικού υλικού [4]. Βάσεις και υποβάσεις με υαλόθραυσμα αποδείχτηκαν ανθεκτικές στην παγοπληξία [5], με ικανοποιητική φέρουσα ικανότητα [6] και σταθερότητα όγκου.

Ενώ το γυαλί ή μείγματα τα οποία περιέχουν γυαλί είναι πιθανό να ικανοποιούν τις αιτήσεις για τη χρήση ως αδρανές σε βάσεις και υποβάσεις οδοστρωμάτων, το μεγαλύτερο εμπόδιο για τη χρήση του είναι ότι μέχρι στιγμής δεν έχει καταχωρηθεί επίσημα στις τεχνικές προδιαγραφές κατασκευής των στρώσεων οδοστρωμάτων. Οι ελληνικές τεχνικές προδιαγραφές του ΕΛΟΤ «Στρώσεις οδοστρωμάτων από ασύνδετα αδρανή υλικά» (ΤΟ 1501-05-03-03-00:2009), «Στρώση έδρασης οδοστρώματος και επιχωμάτων από σταθεροποιημένα εδαφικά υλικά με υδραύσβεστο» (ΤΟ 1501-05-03-02-01:2009), «Στρώση έδρασης οδοστρώματος από σταθεροποιημένα εδαφικά υλικά με τσιμέντο και τσιμεντόδετα κοκκώδη υλικά» (ΤΟ 1501-05-03-02-02:2009), δεν συμπεριλαμβάνουν το γυαλί στα αδρανή υλικά τα οποία θα μπορούσαν να εξεταστούν σε αυτές τις εφαρμογές.

Χρήση ως αδρανούς σε ασφαλτικά υλικά

Οι απαιτήσεις για τα αδρανή τα οποία θα χρησιμοποιηθούν σε ασφαλτικά υλικά είναι καθορισμένες για πολλές χώρες. Πέραν από τις απαιτήσεις κοκκοδιαβάθμισης, διατμητικής αντοχής, φέρουσας ικανότητας και σταθερότητας όγκου, τα οποία ελέγχονται και στις προηγούμενες περιπτώσεις, υπάρχουν και επιπλέον απαιτήσεις τόσο στις προδιαγραφές της πρώτης ύλης όσο και στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού [4].

Στις Η.Π.Α. ήδη έχουν κατασκευαστεί πιλοτικά ασφαλτικά οδοστρώματα με αδρανή από γυαλί. Στις πιλοτικές εφαρμογές το γυαλί αντικατέστησε μόνο μέρος των αδρανών. Για να επιτευχθεί ένα αποδεκτό τελικό οδόστρωμα ήταν απαραίτητες μικρές τροποποιήσεις στις χρησιμοποιηθείσες κοκκομετρίες, σε σχέση με τα συμβατικά αδρανή. Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης γυαλιού στην άσφαλτο είναι η αντανακλαστικότητά του τελικού προϊόντος [27].

Χρήση ως αδρανούς στο σκυρόδεμα

Η χρήση του γυαλιού ως αδρανούς στο σκυρόδεμα εξετάστηκε για πρώτη φορά το 1963 [7]. Ενώ ορισμένες επιπλέον βαθύτερες έρευνες έγιναν στη δεκαετία 1970 και 1980 [8], οι περισσότερες έρευνες έχουν γίνει τα τελευταία 10 χρόνια.

Σε πολλές περιπτώσεις οι ερευνητές περιορίστηκαν στη χρήση του γυαλιού ως μερικού υποκατάστατου τόσο των χονδρόκοκκων όσο και των λεπτόκοκκων αδρανών ή και των δύο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση της πιθανότητας ανάπτυξης αλκαλοπυριτικής δράσης, και επομένως πιθανή μείωση της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος, με την αύξηση του περιεχόμενου γυαλιού. Παρόλα αυτά, φαίνεται να είναι εφικτή η αντικατάσταση του συνόλου των λεπτόκοκκων αδρανών από υαλόθραυσμα αρκεί να χρησιμοποιηθεί κατάλληλη κοκκομετρία ώστε το υλικό να έχει επαρκή πυκνότητα.

Η διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής αντίδρασης στο σκυρόδεμα οφείλεται στην παρουσία υψηλών ποσοστών αλκαλίων στο γυαλί. Σε υψηλές τιμές pH, όπως συμβαίνει με την παρουσία του τσιμέντου Portland, ο δεσμός πυριτίου-οξυγόνου στο γυαλί προσβάλλεται από ιόντα υδρογόνου δημιουργώντας μία γέλη [11], η οποία είναι ικανή να διογκωθεί απορροφώντας νερό [12].

Όπως έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές [13,14], το μέγεθος των κόκκων μεταξύ 1,18-0,60mm προκαλεί τη μέγιστη διαστολή. Μικρότερο ή μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων προκαλεί μικρότερη διαστολή, ιδιαίτερα όταν το μέγεθος των κόκκων μικραίνει.

Η επίδραση του χρώματος του γυαλιού στη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης έχει επίσης ερευνηθεί, παρόλα αυτά υπάρχει μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων. Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι τη μεγαλύτερη διαστολή την προκαλεί το γυαλί λευκού χρωματισμού ακολουθούμενο από το καφέ και μετά το πράσινο γυαλί, με το τελευταίο να παρουσιάζει διαστολή συγκρίσιμη με την αναφορά. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στο περιεχόμενο χρώμιο η ποσότητα του οποίου ποικίλει από χρωματισμό σε χρωματισμό. Άλλοι ερευνητές, οι οποίοι στην έρευνά τους συμπεριέλαβαν και το μπλε γυαλί, βρήκαν μικρές διαφορές στη συμπεριφορά των διάφορων χρωματισμών [14].

Ο έλεγχος της αλκαλοπυριτικής διαστολής μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη χρήση ουσιών που δρουν ως αναστολείς της αλκαλοπυριτικής δράσης. Ως ανασταλείς αλκαλοπυριτικής δράσης έχουν προταθεί διάφορα υλικά όπως η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα, η σκωρία υψικαμίνου και η πυριτική παιπάλη [9].

Χρήση σε τσιμεντόλιθους

Η χρήση του γυαλιού ως μέρος των αδρανών τσιμεντολίθων αποτελεί μία από τις πρώτες εφαρμογές σε εμπορικά προϊόντα. Λόγω του φόβου εκδήλωσης της αλκαλοπυριτικής δράσης, σε πιλοτική κλίμακα, έχει αντικατασταθεί μόνο το 10% των λεπτόκοκκων αδρανών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μελετών [28], η χρήση του υαλοθραύσματος ως μέρος των αδρανών στην παραγωγή τσιμεντόλιθων είναι δυνατή με αντοχές αντίστοιχες των συμβατικών τσιμεντόλιθων.

Χρήση σε πλάκες οδοστρώματος

Το προϊόν αυτό μπορεί να περιέχει μέχρι και 100% αδρανή από γυαλί. Η ιδέα είναι να δημιουργηθούν πλάκες με πρωτότυπο χρώμα και επιφανειακή υφή, η οποία μπορεί να υλοποιηθεί λόγω των αντανακλαστικών ιδιοτήτων του γυαλιού ενώ δεν μπορεί να επιτευχθεί με τα κοινά φυσικά αδρανή.

Άλλα προτερήματα είναι η μεγάλη μείωση της απορρόφησης νερού και η αντίσταση σε τριβή λόγω της υψηλής σκληρότητας του γυαλιού. Μία προοπτική είναι οι πλάκες να ενισχυθούν με τυχαίας κατανομής ίνες για την βελτίωση της ολκιμότητας και της αντοχής σε θραύση. Πρέπει να αναφερθεί ότι, μια βιομηχανία κατασκευής πλακών μπορεί να απορροφήσει πολύ σημαντικές ποσότητες υαλοθραύσματος.

Κατά την παρασκευή των πλακών πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στο τελικό κόστος του προϊόντος διότι, η αγορά των πλακών οδοστρώματος δεν είναι διαθέσιμη να στηρίξει μια πολύ υψηλότερη τιμή σε σχέση με αυτή που έχουν οι συνήθεις πλάκες. Επομένως, το κόστος των αδρανών από γυαλί θα πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το κόστος των φυσικών αδρανών.

Διακοσμητικές εφαρμογές

Άλλες ενδιαφέρουσες εφαρμογές αφορούν στο αρχιτεκτονικό και διακοσμητικό πεδίο. Μπορούν να δημιουργηθούν επιφάνειες με ελκυστική υφή και παρουσιαστικό εφαρμόζοντας γνωστές τεχνικές της αρχιτεκτονικής βιομηχανίας σκυροδέματος, ενώ ταυτόχρονα να αξιοποιηθούν πλήρως οι αισθητικές δυνατότητες του έγχρωμου γυαλιού. Τα αποτελέσματα μπορεί να είναι θεαματικά και ο αριθμός των δυνατών εφαρμογών απεριόριστος. Ορισμένες από αυτές τις εφαρμογές είναι: προκατασκευασμένα τοιχία, διαχωριστικοί τοίχοι, επενδύσεις ανελκυστήρων, οι ανώτερες επιφάνειες πάγκων, περιφράξεις χώρων στάθμευσης αυτοκινήτων, γλάστρες, κάδοι απορριμμάτων και πολλά άλλα. Όλες οι προαναφερθείσες εφαρμογές έχουν κοινό στοιχείο ότι είναι σχετικά φθηνές στην υλοποίησή τους. Επιπρόσθετα, λόγω της μοναδικής και πρωτότυπης εμφάνισής τους και του αισθητικού αποτελέσματος, υπάρχει η δυνατότητα της υψηλής κοστολόγησης, πολύ υψηλότερης από το κόστος των συστατικών τους. Ακόμα, μπορεί να ωφεληθούν από την καλή

διάθεση των περιβαλλοντικά ευσυνείδητων καταναλωτών, οι οποίοι είναι πρόθυμοι να πληρώσουν υψηλότερο κόστος για προϊόντα τα οποία προέρχονται από ανακυκλωμένα υλικά.

Πλακάκια Terrazzo

Μερικοί κατασκευαστές προκατασκευασμένου σκυροδέματος και παραγωγοί αρχιτεκτονικού σκυροδέματος παράγουν πλακάκια Terrazzo στα οποία χρησιμοποιούνται αρκετά ακριβά αδρανή όπως είναι τα θραύσματα μαρμάρου. Το υαλόθραυσμα αποτελεί ένα σχετικά χαμηλού κόστους εναλλακτικό προϊόν, ακόμα και αν πρέπει να διαχωριστεί χρωματικά. Λόγω του σχετικά υψηλού κόστους των ειδικών αδρανών και το υψηλό κόστος των πλακών Terrazzo, τα τελικά προϊόντα κατατάσσονται σε υλικά (υψηλής) προστιθέμενης αξίας. Παρόλο που δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες υαλοθραύσματος για την παραγωγή τους, όπως γίνεται με την παραγωγή προϊόντων ευρείας κυκλοφορίας, υπάρχει η δυνατότητα να ενταχθεί η παραγωγή τους στην τοπική οικονομία ανακύκλωσης γυαλιού.

Στοιχεία προσόψεων με εμφανή αδρανή

Οι αρχιτεκτονικές εφαρμογές με χρήση υαλοθραύσματος ως αδρανούς υλικού είναι πολλές και σχετίζονται με τη δημιουργία πρωτότυπων επιφανειακών υφών και χρωμάτων. Οι τεχνολογίες εμφανών αδρανών θα μπορούσαν κάλλιστα να συμπεριλάβουν το υαλόθραυσμα στις πρώτες τους ύλες. Το νέο υλικό δεν έχει σκοπό να ανταγωνιστεί ένα χαμηλού κόστους αντίστοιχο προϊόν. Ακόμα, δεν είναι απαραίτητο να προσομοιάσει άλλα υλικά όπως είναι η φυσική πέτρα. Μπορεί το τελικό προϊόν να μοιάζει με μάρμαρο ή με γρανίτη άλλα στην ουσία είναι σκυρόδεμα από γυαλί και εύκολα να μπορεί να αναγνωριστεί η προέλευσή του. Η αυξημένη αξία του τελικού προϊόντος προέρχεται από το γεγονός ότι τόσο το κοινό σκυρόδεμα όσο και το γυαλί είναι πολύ φθηνά υλικά αλλά όταν χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό μπορεί να επιτευχθεί μια τιμή που οριακά καθορίζεται από το κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος. Εφόσον τα εναλλακτικά υλικά έχουν πολύ υψηλότερο κόστος, η παραγωγή στοιχείων πρόσοψης από γυαλί διαθέτει μεγάλο περιθώριο να ικανοποιήσει τους αρχιτέκτονες ή άλλους επαγγελματίες σχεδιαστές με ειδικές απαιτήσεις. Είναι επίσης πιθανό, να αναπτυχθεί ένα σύστημα τύπου σάντουιτς από στοιχεία προσόψεως, με το επάνω στρώμα να αποτελείται από αρχιτεκτονικό σκυρόδεμα με γυαλί, υποστηριζόμενο από ένα μονωτικό στρώμα και ένα κοινό στρώμα από σκυρόδεμα.

Χρήση ως μέσο διήθησης

Το υαλόθραυσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσω διήθησης σε ένα σύστημα διήθησης νερού. Τα υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται ως μέσα διήθησης είναι η πυριτική άμμος ή ο ανθρακίτης. Αρκετές μελέτες [27] έχουν αναδείξει το γυαλί ως υψηλά αποδοτικό μέσο διήθησης. Το μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης του υαλοθραύσματος είναι η ικανότητά του να δεσμεύει υψηλές ποσότητες λεπτών σωματιδίων και η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του φίλτρου. Το γυαλί

δεν ευνοεί την ανάπτυξη βακτηριδίων διότι δεν έχει μικροπορώδη δομή. Επιπλέον, λόγω της γωνιώδους μορφής των κόκκων μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά τα λεπτά σωματίδια.

Χρήση ως αποξεστικό μέσο

Ψήγματα σπασμένου γυαλιού, που παράγονται από 100% ανακυκλώσιμο γυαλί, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικό υλικό για την απόξεση μεταλλικών επιφανειών. Αυτά τα ψήγματα γυαλιού αποδίδουν υψηλή απόδοση όμοια με αυτής των μεταλλικών αποξεστικών. Δεν περιέχουν ελεύθερο πυρίτιο, δεν είναι τοξικά, είναι αδρανή και δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα.

Τα γωνιώδη κομμάτια στα σπασμένα γυαλιά επιτρέπουν στη δημιουργία ενός τραχούς προφίλ της επιφάνειας και αφαιρούν επιστρώματα εποξικά, μπογιές, αλκύδια, βινύλιο, πισσάνθρακα και ελαστομερή. Τα ψήγματα γυαλιού είναι ελαφρύτερα από άλλες σκωρίες επιτρέποντας έτσι τη δυνατότητα μεγαλύτερης κατανάλωσης και μεγαλύτερου χρόνου παραγωγής [18]. Με τη χρήση τους παράγεται μια λευκή και καθαρή επιφάνεια. Όμοια με πολλές σκωρίες, τα ψήγματα σπασμένου γυαλιού έχουν σκληρότητα 5 – 6 στην κλίμακα Moh' s.

Ένα από τα περιβαλλοντικά τους πλεονεκτήματα, όπως προαναφέρθηκε, είναι η έλλειψη ελεύθερου πυριτίου. Παλαιότερα, η πυριτική άμμος ήταν το μοναδικό αποξεστικό μέσο που χρησιμοποιείτο σε ξηρές ανοικτές ψηγματοβολές. Η χρήση της συνδέθηκε με τη θανατηφόρα ασθένεια των πνευμόνων, τη σιλίκωση, η οποία προκαλείται από την εισπνοή κρυσταλλικού $Si0_2$, που περιέχεται σε ψηλά ποσοστά στη σύστασή της και το οποίο δημιουργεί σοβαρούς κινδύνους για την υγεία τόσο των εργαζομένων όσο και των ατόμων που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από την περιοχή εκπομπής. Τα ψήγματα από γυαλί δεν περιέχουν ελεύθερο κρυσταλλικό πυρίτιο, και επιπλέον είναι ελεύθερα από βαρέα μέταλλα όπως αρσενικό, ασβέστιο, βηρύλλιο, τιτάνιο κλπ, [19] τα οποία βρίσκονται στις σκωρίες των μετάλλων και του άνθρακα, που χρησιμοποιούνται ως αποξεστικά μέσα. Επίσης, το γεγονός ότι τα ψήγματα γυαλιού προέρχονται από ήδη χρησιμοποιημένα μπουκάλια τους προσδίδει ένα ακόμα περιβαλλοντικό πλεονέκτημα.

Τεχνητή άμμος

Η λειοτρίβηση και η κοκκομετρική διαβάθμιση του υαλοθραύσματος μπορεί να παράξει τεχνητή άμμο. Οι πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν την άμμο παραλίας, άμμο για τα εμπόδια, σε γήπεδα γκολφ, άμμο ενυδρείου, άμμο αγγειοπλαστικής, και άμμο για δάπεδα Terrazzo. Η τεχνητή άμμος ήδη παράγεται και εμπορεύεται από πολλές εταιρείες σε όλο τον κόσμο.

Αξιοποίηση των Χημικών Χαρακτηριστικών του Γυαλιού

Χρήση ως συστατικό του τσιμέντου

Το γυαλί είναι ένα άμορφο υλικό το οποίο είναι πλούσιο σε πυρίτιο, χαρακτηριστικά τα οποία και τα δύο μαζί το καθιστούν υποψήφιο ποζολανικό υλικό. Τα ποζολανικά υλικά αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου για την παραγωγή προϊόντων αντίστοιχων του τσιμέντου. Η πιθανότητα να χρησιμοποιηθεί κονιοποιημένο υαλόθραυσμα ως ποζολανικό υλικό για πρώτη φορά συζητήθηκε το 1973 [25]. Η ποζολανικότητα του γυαλιού έχει περαιτέρω εξεταστεί και από άλλους ερευνητές [26].

Το πιο χονδρό κλάσμα του αλεσμένου γυαλιού μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί ως filler και να αντικαταστήσει μέρος των λεπτόκοκκων αδρανών. Στην Σουηδία υπάρχει ένα πρότυπο προϊόν 'Microfiller', το οποίο αποτελείται από γυαλί σε σκόνη, και εκτενώς χρησιμοποιείται σε εφαρμογές έτοιμου σκυροδέματος. Τα κύρια πλεονεκτήματα του υλικού είναι η καλή εργασιμότητα, η αυξημένη θλιπτική αντοχή σε σχέση με την αναφορά, η οποία επιτυγχάνεται σε μεγάλες ηλικίες, η αντοχή στον παγετό, και η βελτιωμένη σταθερότητα στη μεταφορά.

Χρήση ως κονίας στο σκυρόδεμα (glascrete)

Το γυαλί μπορεί να λεπτοαλεστεί και να χρησιμοποιηθεί ως ποζολάνη για τη μερική αντικατάσταση του τσιμέντου. Τα ιδανικά ποζολανικά υλικά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, μεγάλη ειδική επιφάνεια και είναι άμορφα. Τέτοιες ιδιότητες απαντώνται σε υλικά όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και η πυριτική παιπάλη. Το λεπτοαλεσμένο γυαλί διαθέτει επίσης τις προαναφερθείσες ιδιότητες.

Ένα από τα ενδεχόμενα προβλήματα της ενσωμάτωσης του γυαλιού στο σκυρόδεμα είναι η αύξηση της αλκαλοπυριτικής δράσης [10]. Η τελευταία αφορά σε μια φυσικοχημική διαδικασία που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη μηχανική φθορά του σκυροδέματος. Το δραστικό πυρίτιο των αδρανών διαλύεται στο αλκαλικό διάλυμα των πόρων του τσιμέντου παράγοντας μία γέλη η οποία διογκώνεται προκαλώντας μείωση των αντοχών. Το άμορφο πυρίτιο στο γυαλί μπορεί να είναι υψηλά δραστικό και επομένως ενδεχόμενα επιτείνει την αλκαλοπυριτική δράση. Υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις [26] ότι άλλη μια σημαντική παράμετρος στη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης είναι και το χρώμα του υαλοθραύσματος, με το πράσινο γυαλί να δίνει τη μικρότερη διαστολή σε σχέση με το καφέ και το λευκό υαλόθραυσμα.

Αξιοποίηση των Ιδιοτήτων του Γυαλιού σε Υψηλές Θερμοκρασίες

Το γυαλί νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου γίνεται ρευστό σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα κεραμικά υλικά. Η ιδιότητα αυτή του γυαλιού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία σύνθετων υλικών.

Μια από τις ενδεχόμενες περιοχές για τη χρήση του γυαλιού σε εφαρμογές της κεραμικής παραγωγής είναι ως ευτηκτικό για την παρασκευή τούβλων και άλλων κατασκευαστικών κεραμικών. Καθώς το γυαλί βρίσκεται στην υγρή του μορφή μπορεί να καλύπτει τις επιφάνειες των σωματιδίων των αργίλων ή των άλλων ορυκτών βοηθώντας στη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση της θερμοκρασίας έψησης.

Στην Φιλανδία, υπάρχουν εταιρείες που χρησιμοποιούν το γυαλί ως κύριο συστατικό πλακιδίων, τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται για την εξωτερική επένδυση κτηρίων [15]. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή, η θερμοκρασία έψησης μειώνεται γύρω στους 400 ^{o}C σε σύγκριση με τα συμβατικά προϊόντα.

Το ιξώδες του γυαλιού μπορεί να ελεγχθεί με μεγάλη ακρίβεια με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας. Αυτό το χαρακτηριστικό του μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή αφρώδων γυαλιών. Με τη θερμική κατεργασία του γυαλιού σε κατάλληλες θερμοκρασίες και με τη χρήση κατάλληλων υλικών μπορεί να παραχθούν φυσαλίδες οι οποίες μπορούν να συγκρατηθούν στην κύρια μάζα του γυαλιού για σχετικά μεγάλη χρονική διάρκεια. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η παραγωγή αφρώδους γυαλιού το οποίο έχει πολλές υψηλής αξίας εφαρμογές.

Η διόγκωση του γυαλιού συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση μέσων διόγκωσης (όπως είναι το καρβιδίου του πυριτίου) τα οποία μπορεί να παράγουν αέρια σε υψηλές θερμοκρασίες (γύρω των 900 ^{o}C) μέσα στην κύρια μάζα του γυαλιού.

Το αφρώδες γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα εφαρμογών. Ο χαμηλός συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού το καθιστά κατάλληλο για χρήση ως μονωτικό κατασκευαστικό υλικό. Σε κοκκώδη μορφή το αφρώδες γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ελαφροβαρές αδρανές στο σκυρόδεμα. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γεωτεχνικές εφαρμογές είτε ως πληρωτικό υλικό είτε ως βελτιωτικό εδαφών σε συνδυασμό με την άσβεστο και το τσιμέντο. Επιπρόσθετα, η πορώδης φύση του το καθιστά ιδανικό μέσω για την ανάπτυξη πολλών φυτών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έργα στερέωσης πρανών με τη χρήση χλωρίδας.

Πίνακας 3-7: Περιληπτική παρουσίαση των κύριων εναλλακτικών χρήσεων του γυαλιού

ΕΦΑΡΜΟΓΗ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΘΟΥΝ	ΠΙΘΑΝΑ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ	ΠΙΘΑΝΑ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ
Αδρανή κατασκευών π.χ. τα κύρια χονδρόκοκκα αδρανή για οδοστρώματα	Θραυσμένα αδρανή πετρώματα	Παρόμοιο ή χαμηλότερο κόστος. Καλές μηχανικές αντοχές. Καλές αποστραγγιστικές ιδιότητες	Οι μηχανικές προδιαγραφές μπορεί να είναι για συγκεκριμένα υλικά Άλλα ανακυκλωμένα υλικά (π.χ. κατασκευαστικά απορρίμματα) είναι διαθέσιμα
Διακοσμητικό αδρανές	Θραυσμένα αδρανή / σκύρα πετρωμάτων	Διακοσμητικά χρώματα	Προσμίξεις όπως είναι οργανικά φορτία (σάκχαρα, ετικέτες), ή ανόργανα (δακτύλιοι Al, μεταλλικά καπάκια) Πιθανότητα τραυματισμού από κομμάτια γυαλιού
Υποκατάστατο του σκυροδέματος	Θραυσμένα αδρανή / σκύρα πετρωμάτων Μερικό υποκατάστατο του τσιμέντου ή ποζολανών όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα	Χαμηλό κόστος και διακοσμητικό χρώμα Το λεπτοαλεσμένο γυαλί δεν παρουσιάζει διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δρασης	Μπορεί να προκληθεί μείωση των μηχανικών αντοχών λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης
Υαλάσφαλτος	Θραυσμένα αδρανή πετρώματα	Παρόμοιο ή χαμηλότερο κόστος. Βελτιώνει τη νυχτερινή ορατότητα Μείωση της πυκνότητας	Το γυαλί μπορεί να αποκολληθεί από την επιφάνεια. Τα κομμάτια γυαλιού μπορεί να προκαλέσουν αμυχές και ζημιές στα λάστιχα.
Αποξεστικό υλικό	Πυριτική άμμο, ρινίσματα, τραχύ σίδηρο, γρανάτη, γυάλινες ακίδες, σκωρίες χαλκού ή νικελίου, ολιβίνη, οξείδιο του αλουμινίου	Ανταγωνιστικές τιμές. Αποτελεσματική απόδοση με γωνιώδη σωματίδια. Βελτίωση της ασφάλειας – το γυαλί δεν περιέχει κρυσταλλικό πυρίτιο και έχει χαμηλό περιεχόμενο βαρέων μετάλλων	Δεν έχουν παρατηρηθεί

Προσροφητικό ή ιοντοεναλλακτικό υλικό	Φυσικοί άργιλοι και ζεόλιθοι Ιπτάμενη τέφρα – ένυδρο ασβεστοπυρίτιο	Χαμηλό κόστος. Δεν αποκτά κολλώδεις ιδιότητες όταν βραχεί	Δεν υπάρχουν εγκαταστάσεις εμπορικής παραγωγής μέχρι σήμερα
Μέσο διήθησης	Πυριτική άμμο και λιθάνθρακα	Χαμηλό κόστος. Αντίσταση στην παραγωγή βακτηριδίων	Πρέπει να εγκριθεί η χρήση του από τις υγειονομικές υπηρεσίες
Ως ευτηκτική (flux)/συνθετική ουσία στα κεραμικά και τα τούβλα	Φυσικά ευκτητικά όπως είναι οι άργιλοι	Μείωση της θερμοκρασίας μαλάκυνσης. Μείωση του χρόνου έψησης και της κατανάλωσης καυσίμου	Δεν έχουν παρατηρηθεί
Μέσο Τριβής για σπίρτα και πυρομαχικά	Το γυαλί είναι το προτιμητέο υλικό		Δεν έχουν παρατηρηθεί
Πρόσθετο ή ευτηκτικό σε μεταλλικά χυτήρια	Υψηλής ποιότητας πυριτική άμμο	Μείωση κόστους.	Δεν έχουν παρατηρηθεί
Filler σε χρώματα και πλαστικά	Αργίλους, ανθρακικά άλατα κ.α.	Υψηλής αξίας προϊόντα	Απαιτείται ακριβής διαδικασία και πολύ λεπτοαλεσμένο υλικό
Υδροπονικό μέσο ριζοβολήματος (hydroponic rooting medium)	Διογκωμένα αργιλικά αδρανή	Ελεύθερη ροή και εύκολη αποστείρωση	Μπορεί να προκαλέσει αμυχές όταν γίνεται χειρισμός χωρίς γάντια

Λειοτρίβηση υαλοθραύσματος

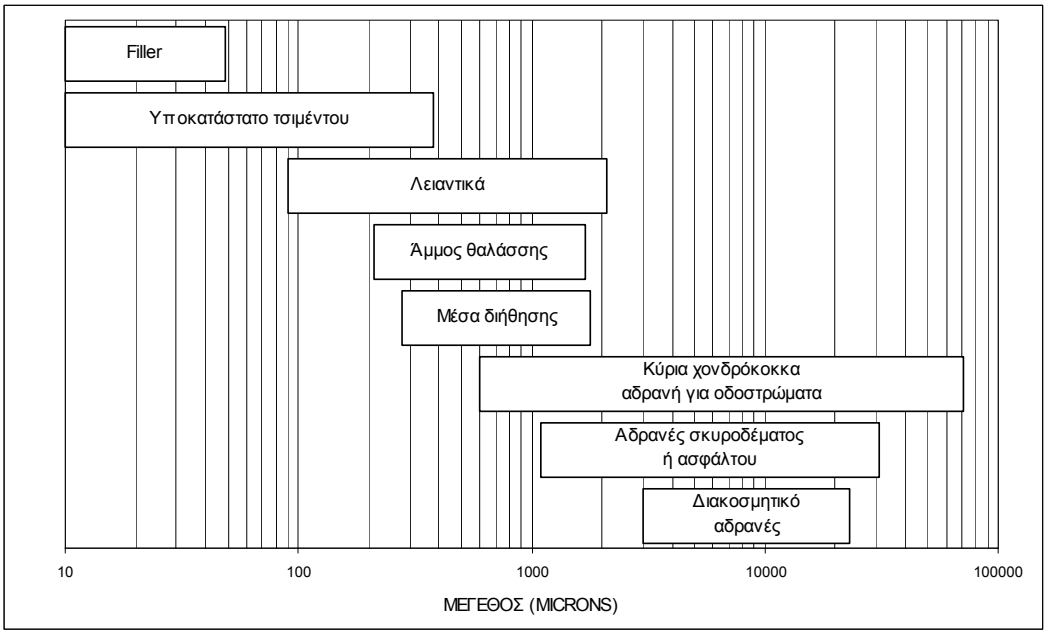
Οι εφαρμογές με χρήση ανακυκλωμένου γυαλιού συνήθως απαιτούν κάποιας μορφής μείωση του μεγέθους (κονιοποίηση) και κοκκομετρικό διαχωρισμό. Η διαδικασία που κάθε φορά απαιτείται εξαρτάται από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του τελικού προϊόντος. Μία τυπική κατάταξη μεγέθους για μια ποικιλία εφαρμογών παρουσιάζεται στο σχήμα 3-1.

Το γυαλί μπορεί να κονιοποιηθεί χρησιμοποιώντας παρόμοιο εξοπλισμό με αυτόν που απαιτείται για τις βιομηχανίες ορυκτών και αδρανών. Η θραύση του γυαλιού θεωρείται δύσκολη λόγω της λειαντικής φύσης των σωματιδίων του γυαλιού. Η αρχική θραύση των υάλινων δοχείων είναι σχετικά εύκολη λόγω του θρυμματισμού των πλάγιων τοιχωμάτων. Καθώς το προϊόν γίνεται λεπτότερο τα σωματίδια γίνονται λιγότερο επιμήκη και επομένως θραύονται δυσκολότερα. Ο μηχανισμός θραύσης του εξοπλισμού κονιοποίησης είναι γενικά είτε η κρούση είτε η θλίψη [20].

Οι μηχανές θλίψης, όπως είναι οι περιστρεφόμενες, οι κωνικές και οι σιαγωνοφόρες, είναι ικανές να θραύσουν σκληρά υλικά και έχουν την τάση να παράγουν προϊόντα σε μορφή πλακών.

Οι μηχανές θλίψης περιλαμβάνουν παλινδρομικούς κρουστήρες, περιστρεφόμενους δίσκους με μπάρες θραύσης, περιστροφικούς κυλίνδρους με πλάκες θραύσης, περιστροφικές μπάρες θραύσης, περιστρεφόμενες τουρμπίνες και ελικοειδείς ραβδωτούς κυλίνδρους. Ο μύλος με κρουστήρες με ενσωματωμένη σειρά από ελεύθερης περιστροφής κρουστήρες, είναι μια δημοφιλής επιλογή για τη θραύση του γυαλιού. Η ενσωμάτωση ενός προπετάσματος κάτω από τους κρουστήρες εξασφαλίζει ότι ελέγχεται το μέγιστο μέγεθος του προϊόντος. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής στο θάλαμο θραύσης μειώνοντας το ποσοστό εξόδου του υλικού. Ένα πλεονέκτημα της αύξησης του χρόνου παραμονής είναι το στρογγύλεμα της επιφάνειας των κόκκων ως αποτέλεσμα της εσω-σωματιδιακής τριβής που προκαλείται μέσα στο θάλαμο θραύσης.

Ορισμένα από τα υψηλής αξίας προϊόντα γυαλιού, όπως είναι προσροφητικά υλικά ή filler απαιτούν πολύ λεπτόκοκκο γυαλί. Πολλά από τα υλικά έχουν ελεγχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα με εξοπλισμό ο οποίος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αναλογία κλίμακας για εμπορικές εφαρμογές. Μύλοι άλεσης οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί για ορυκτά περιλαμβάνουν σφαιρόμυλους, κάθετους μύλους ανακίνησης, υγρόμυλους και περιστρεφόμενους μύλους. Απαιτείται εκτίμηση της καταλληλότητας του εξοπλισμού και του πιθανού κόστους της διαδικασίας ώστε να ελεγχθεί η βιωσιμότητα της εφαρμογής με χρήση λεπτοαλεσμένου γυαλιού.



Σχήμα 3-1: Τυπική κοκκομμετρία των εναλλακτικών προϊόντων γυαλιού [21]

Πειραματικά δεδομένα κατέδειξαν ότι ο σημαντικότερος μηχανισμός θραύσης των χονδρόκοκκων σωματιδίων γυαλιού πιθανότατα να είναι η απόξεση. Τα μικρά θραύσματα του γυαλιού είναι επιδεκτικά σε περαιτέρω θραύση λόγω τριβής (τα λεπτά σωματίδια εγκλωβίζονται μέσα στα μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία δρουν ως μέσω κονιοποίησης) παράγοντας το πολύ λεπτό υαλόθραυσμα. Για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής λεπτόκοκκων αδρανών, χωρίς την παρουσία υπέρλεπτων κλασμάτων, συνιστάται [21] η απομάκρυνση των χονδρών σωματιδίων, με στόχο τη μείωση της πιθανότητας κονιοποίησης των υάλινων σωματιδίων λόγω τριβής.

Το χονδρόκοκκο κλάσμα γίνεται αισθητά λιγότερο αντανακλών καθώς η διαδικασία άλεσης εξελίσσεται. Αυτό πιθανότητα να οφείλεται στην εκτράχυνση της επιφάνειας των κόκκων. Επίσης, με την άλεση παράγονται στρογγυλεμένοι κόκκοι. Τα πλεονεκτήματα από την παραγωγή της παραπάνω μορφής υάλινων αδρανών είναι: η μείωση της πιθανότητας τραυματισμών λόγω αμυχών, η ανθεκτικότητα στη κρούση των παραγόμενων κόκκων γυαλιού, το παρουσιαστικό των σωματιδίων (παράγονται σωματίδια όπως είναι τα λειασμένα βότσαλα από τη θάλασσα), η αύξηση της προσκόλλησης των σωματιδίων στο σκυρόδεμα ή στην άσφαλτο με πιθανή βελτίωση των αντοχών και μείωση της πιθανότητας της αποκόλλησης των αδρανών σωματιδίων.

Αξιολόγηση των Εναλλακτικών Εφαρμογών με Οικονομικούς και Περιβαλλοντικούς Όρους

Η βιομηχανία ανακύκλωσης δεν έχει αναπτυχθεί στην Ελλάδα και ένας από τους κύριους παράγοντες για το γεγονός αυτό είναι η στάση του κοινού ως προς την ανακύκλωση. Η ενημέρωση του κοινού και η αναγνώριση της ανάγκης για ανακύκλωση δεν είναι διαδεδομένα όσο σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες. Για παράδειγμα, τα νοικοκυριά στη Γερμανία και την Ολλανδία έχουν αναπτύξει εδώ και πολλά χρόνια τη συνήθεια να καθαρίζουν τις φιάλες πριν τις αποθέσουν στους ειδικούς κάδους, και να τις αποθέτουν τακτικά διαχωρισμένες ανάλογα με το χρώμα.

Η πιο κοινή 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 θεωρείται η λιγότερο επιθυμητή επιλογή, αλλά παραβιάζει και τη βασική περιβαλλοντική αρχή σύμφωνα με την οποία οι φυσικοί πόροι πρέπει κατά προτίμηση να ανακυκλώνονται και να επαναχρησιμοποιούνται αντί απλά να απορρίπτονται.

Αρκετές εφαρμογές έχουν προταθεί για την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του υαλοθραύσματος, όπως ως πληρωτικό ή αποστραγγιστικό υλικό, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών και αφρώδων υλικών, ως αδρανές στην άσφαλτο και το σκυρόδεμα. Δύο ζητήματα θα πρέπει

να λαμβάνονται υπόψη για την εκτίμηση της καταλληλότητας του πλήθους των προτεινόμενων εφαρμογών. Αρχικά, θα πρέπει να εκτιμηθούν η οικονομική βιωσιμότητα και το μέγεθος της αγοράς για το παραγόμενο προϊόν. Κατά δεύτερον, θα πρέπει να εκτιμηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την κάθε εναλλακτική εφαρμογή.

Η οικονομική αξία των προϊόντων προέρχεται από τη μοναδικότητα της αισθητικής τους εμφάνισης, τις μηχανικές τους αντοχές και την καινοτομία για τα οποία οι πιθανοί πελάτες θα πλήρωναν την προστιθέμενη αξία τους. Σε μια ελεύθερη αγορά με τους νόμους της προσφοράς και ζήτησης, κάθε καταναλωτικό αγαθό υπόκειται σε διάφορους παράγοντες επίδρασης, οι οποίοι είναι δύσκολο να προβλεφθούν. Το κόστος συλλογής, θραύσης, μεταφοράς και πιθανά καθαρισμού μπορούν να εκτιμηθούν με μεγάλη ακρίβεια. Η τιμή την οποία το τελικό προϊόν μπορεί να κοστολογηθεί ρυθμίζεται από τα ανταγωνιστικά προϊόντα. Για παράδειγμα, ο καταναλωτής δεν περιμένει να πληρώσει περισσότερο για λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα σε σύγκριση με τη φυσική άμμο. Μια σημαντική μεταβλητή είναι το αντίτιμο που έχει να πληρώσει η αρμόδια αρχή για την απόθεση των ανακυκλώσιμων υλικών. Επιπρόσθετα, το νομοθετικό πλαίσιο μπορεί να επέμβει με οικονομικά κίνητρα ώστε να αντισταθμιστεί η κατάσταση που έχει διαμορφωθεί από την προσφορά και τη ζήτηση.

Ένα από τα πιο δημοφιλή μέσα για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι η ανάλυση του κύκλου ζωής (life-cycle analysis) του προϊόντος, η οποία εξετάζει τις εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές από κάθε διαδικασία. Η εκτίμηση του κύκλου ζωής του προϊόντος μπορεί να επεκταθεί από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι την απόθεση και την ανακύκλωση του προϊόντος. Παρόλα αυτά, συνήθως μόνο ένα μέρος του κύκλου ζωής του προϊόντος εξετάζεται λεπτομερώς.

Τα αποτελέσματα από την περιβαλλοντική ανάλυση του κύκλου ζωής μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέτρα σύγκρισης για την περιβαλλοντική επίδραση του προϊόντος. Πρώτα από όλα, η σύγκριση των διαθέσιμων εναλλακτικών επιλογών επιτρέπει την αναγνώριση αυτών με τη μικρότερη επίδραση. Παρόλα αυτά, είναι πολύ σημαντικό η περιβαλλοντική επίδραση να είναι ανταγωνιστική με αυτή των συμβατικών προϊόντων. Για τη διασφάλιση μιας δίκαιης σύγκρισης, αυτή πρέπει να διεξαχθεί σε λειτουργικούς όρους. Η «λειτουργική μονάδα» η οποία θα επιλεγεί για τη σύγκριση θα πρέπει να επιλεγεί με μεγάλη προσοχή. Στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να είναι σχετικά απλό – τα υάλινα αδρανή μπορούν στις περισσότερες περιπτώσεις να συγκριθούν με τον αντίστοιχο όγκο των συμβατικών αδρανών. Παρόλα αυτά, όταν η λειτουργία του υλικού είναι πιο πολύπλοκη απαιτείται ένας πιο λεπτομερής ορισμός της λειτουργικής μονάδας.

Για παράδειγμα, η χρήση του γυαλιού στις κατασκευές συμπεριλαμβάνει τη χρήση κονιοποιημένου γυαλιού ως συστατικό του τσιμέντου στο σκυρόδεμα. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί το γυαλί μπορεί να δράσει ως ποζολανικό υλικό, που σημαίνει ότι το γυαλί απαιτεί και την παρουσία του

τσιμέντου ώστε να συνεισφέρει στην ανάπτυξη των ιδιοτήτων του σκυροδέματος. Συνεπώς, η προσέγγιση που πρέπει να γίνει είναι η σύγκριση μιας ποσότητας σύμμεικτου τσιμέντου με γυαλί η οποία θα είναι ικανή να επιτύχει αντοχές συγκρίσιμες με αυτές του τσιμέντου Portland.

Αντίστοιχα, σε άλλες εφαρμογές η σύγκριση μπορεί να είναι ακόμα πιο πολύπλοκη. Η λειτουργική μονάδα για τη χρήση ως μέσω διήθησης θα πρέπει, για παράδειγμα, να συμπεριλάβει παράγοντες όπως είναι η απόδοση και η διάρκεια.

Η σύγκριση μεταξύ εναλλακτικών εφαρμογών σε σχέση με τη σύγκριση με προϊόντα αντίστοιχης λειτουργίας πολύ συχνά οδηγούν σε πολύ διαφορετικά συμπεράσματα. Για παράδειγμα, η σύγκριση κονιοποιημένου γυαλιού για χρήση ως συστατικό του τσιμέντου στο σκυρόδεμα με το γυαλί το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως λεπτόκοκκο αδρανές θα οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι το πιο χονδρό υλικό έχει μικρότερη περιβαλλοντική επίδραση, λόγω της μικρότερης ποσότητας ενέργειας και ρύπων που προκύπτουν από την κατεργασία του υλικού. Παρόλα αυτά, η παραγωγή πιο λεπτού υλικού για τη χρήση του ως συστατικό του τσιμέντου προσθέτει σημαντική αξία στο υλικό σε όρους λειτουργίας του ως ποζολανικού υλικού. Γενικότερα, αποφάσεις οι οποίες βασίζονται στον περιβαλλοντικό κύκλο ζωής του προϊόντος θα πρέπει να δίνουν περισσότερη σημασία σε λειτουργικές συγκρίσεις.

Όσον αφορά τη βέλτιστη αξιοποίηση του υαλοθραύσματος ως εναλλακτικό υλικό είναι σημαντικό να επιλεγούν εφαρμογές που να στηρίζονται στις εξέχουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες του.

Εμπόδια στις Εναλλακτικές Εφαρμογές

Ενώ όλες οι εναλλακτικές εφαρμογές για το γυαλί προσφέρουν δυνατότητες για την οικονομική ρευστοποίηση από αυτήν την πηγή, η αφομοίωσή του από την πραγματική αγορά δεν μπορεί να αναμένεται ακαριαία. Συνήθως, απαιτείται ενημέρωση των χρηστών και των κατασκευαστών ως προς τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ένα πιο σημαντικό εμπόδιο για την αποδοχή ενός νέου προϊόντος από τη βιομηχανία είναι η έλλειψη τεχνικής κατανόησης του νέου προϊόντος καθώς και ο βέλτιστος τρόπος εφαρμογής του. Αυτό το εμπόδιο στη χρήση του προϊόντος είναι συχνά στενά συνδεδεμένο με τις προδιαγραφές και τα πρότυπα, ιδιαίτερα στον τομέα των κατασκευών. Σε πολλές χώρες, η ποιότητα και οι ιδιότητες ενός υλικού το οποίο χρησιμοποιείται από την κατασκευαστική βιομηχανία καθορίζονται από ένα εκτεταμένο εύρος προδιαγραφών. Με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται η ασφάλεια, η διάρκεια και η ποιότητα των οικοδομικών και κατασκευαστικών έργων. Η συμβατότητα ενός νέου υλικού με τα υπάρχοντα πρότυπα δεν είναι πάντα δυνατή.

Και ενώ η απόδειξη της συμβατότητας του υλικού από πλευράς εξέτασης και ανάλυσης των υλικών μπορεί να χρειαστεί σχετικά μικρή χρονική περίοδο, η συμβατότητας του σε υπάρχοντα πρότυπα δεν μπορεί να επιτευχθεί μέχρι την ανανεωμένη έκδοση τους. Η ανάπτυξη νέων προτύπων και προδιαγραφών είναι μία χρονοβόρα διαδικασία, λόγω του γεγονότος ότι τα περισσότερα σώματα προτύπων απαιτούν ισχυρές αποδείξεις που να καταδεικνύουν την αναγκαιότητα τους. Επιπλέον, πολύ συχνά απαιτείται η απόδειξη της απόδοσης ενός υλικού στην κατασκευή. Αυτό, πολλές φορές, είναι δύσκολο διότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι κατασκευαστές δεν είναι πρόθυμοι να χρησιμοποιήσουν ένα υλικό για το οποίο δεν υπάρχουν σειρές προδιαγραφών για τη χρήση του, με αποτέλεσμα να διαιωνίζεται η κατάσταση.

Η ανάπτυξη προδιαγραφών για τη χρήση του γυαλιού στο σκυρόδεμα, είναι απαραίτητη ώστε το υλικό αυτό να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές πεδίου και επίσης, αποτελεί το εργαλείο για την τεχνική καθοδήγηση των κατασκευαστών και των καταναλωτών.

Άλλο ένα σημαντικό εμπόδιο για τη χρήση του γυαλιού σε εναλλακτικές εφαρμογές είναι η έλλειψη κατάλληλων εγκαταστάσεων για την προεπεξεργασία του γυαλιού. Πολλές από τις εναλλακτικές εφαρμογές απαιτούν τη χρήση κονιοποιημένου γυαλιού, διαδικασία η οποία απαιτεί τη λειοτρίβηση του ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη κοκκομετρία. Επομένως, καθώς υπάρχει αβεβαιότητα στην αγορά για το νέο προϊόν, οι περισσότερες εταιρείες δεν θα ήταν πρόθυμες να ρισκάρουν την επένδυση σε νέες εγκαταστάσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

[1] www.feve.org

[2] WRAP, "Recycling Glass Market Study and Standards Review – 2003 Update", Waste and Resource Action Programme, Banbury, 81pp (2003)

[3] I. Dickie, N. Howard, BRE Digest 446 – Assessing environmental impacts of construction, BRE Centre for Sustainable Construction, Watford, 12pp (2000)

[4] Highways Agency, Manual of contract documents for highways works, Specifications for Highways works, 1, (1998)

[5] K.S. Henry, S.H., Morin Frost susceptibility of crushed glass used as construction aggregate, Journal of Cold Regions Engineering, 11, p. 326-333 (1997)

[6] Soil and Environmental Engineers, Re-Sourcing Associates, A Tool Kit for the use of Post-Consumer Glass as a Construction Aggregate, Clean Washington Center, Seattle, 92pp (1998)

[7] A. Schmidt, W.H.F. Saia, Alkali – aggregate reaction tests on glass used for exposed aggregate wall panel work, Journal of the American Concrete Institute, 60, p. 1235-1236 (1963)

[8] C.D. Jonhston, Waste glass as coarse aggregate for concrete, Journal of testing and Evaluation, 2, p. 344-350 (1974)

[9] C. Polley, S.M.Cramer, , De La Cruz, R.V., Potential for using waste glass in Portland cement concrete, Journal of Materials in Civil Engineering, 10, p. 210-211 (1998)

[10] W. Jin, C. Meyer, S. Baxter, "Glascrete"-concrete with glass aggregate, ACI Materials Journal, 97, 2000, p. 208-213 (2000)

[11] El-Shamy, T.M., Lewins, J., Douglas, R.W., The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions, Glass Technology, 13, p. 81-87 (1972)

[12] H. Scholze, Chemical durability of glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 52, p. 91-103 (1982)

[13] Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, D. Rodriguez, Studies on concrete containing ground waste glass, Cement and Concrete Research, 30, p. 91-100 (2000)

[14] E.A. Byars, B. Morales–Hernadez, Z. Huiying, Waste glass as a concrete aggregate and pozzolan, Concrete, p. 41-44 (2004)

[15] R. Dhir, T. Dyer, Maximising Opportunities for Recycling Glass, Proceedings of the Inter. Conf. Sustainable Waste Management: Waste Glass, Kingston, p. 1-16, (2004)

[16] Οδηγία 1994/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20ής Δεκεμβρίου 1994 για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας

[17] Οδηγία 2004/12/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 11ης Φεβρουαρίου 2004 που τροποποιεί την οδηγία 94/62/ΕΚ για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας

[18] Clean Washington Center. CWC Brief – Using glass as a blasting abrasive. http://cwc.org/briefs/glass.html

[19] C.J. Shin, V. Sonntag, Using Recovery glass as Construction Aggregate Feedstock, Transportation Research Record, 1437, p. 8-18 (1994)

[20] Clean Washington Center, Best Practice in Glass Recycling, Types of Glass Crushing Equipment, BP-GL2-01-04 (1996)

[21] Pascoe, R.D., Barley, R.W., Child, P.R., Autogenous Grinding of Glass Cullet in a Stirred Mill,Proceedings of the International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee, p. 15-27 (2001)

[22] New Hampshire Department of Environmental Services, Environmental Fact Sheet, NHDS Technical Bulletin SW-15 (1998)

[23] Municipal solid waste in the United States, 2009 Facts and figures, United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste (5306P) EPA530-R-10-012 (2010)

[24] C. Meyer, Recycled glass-From waste material to valuable resource. Proceedings of the International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee 1-10, (2001)

[25] M. Pattengill, T.C. Shutt, Use of ground glass as a pozzolan, Symposium on Utilization of Waste Glass in Secondary Products, Alberquerque, New Mexico (1973)

[26] T.D. Dyer, R.K. Dhir, Chemical reaction of glass cullet used as a cement component, ASCE Journal of Materials in Civil Engineering, p. 412-417 (2001)

[27] John Reindl, Reuse/recycling of Glass Cullet for Non-container Uses, Dane County Department of Public Works (1996)

[28] C. Meyer, N. Egosi, and C. Andela, Concrete with Waste Glass as Aggregate, Proceedings of the International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee 1-10 (2001)

ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΛΙΓΝΙΤΗ

Εισαγωγή

Ο ελληνικός λιγνίτης συνεισφέρει περίπου στο 60% των ενεργειακών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για ηλεκτροπαραγωγή στη χώρα μας [34]. Τα ελληνικά κοιτάσματα λιγνίτη χαρακτηρίζονται ως χαμηλής ποιότητας, με θερμογόνο δύναμη 4300-8600 Kj/Kg, υγρασία 41-59% και ποσότητα τέφρας 15-19% [35]. Από τη καύση των λιγνιτών στους καυστήρες των θερμοηλεκτρικών σταθμών της Δ.Ε.Η. Α.Ε. προκύπτουν κατάλοιπα τα οποία διακρίνονται σε ιπτάμενη τέφρα και τέφρα πυθμένα. Η ιπτάμενη τέφρα (fly ash) είναι το πλέον λεπτόκοκκο κατάλοιπο, το οποίο παρασύρεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα και αποτελείται κυρίως από σχεδόν σφαιρικά υαλώδη σωματίδια πυριτικής σύστασης. Χιλιάδες τόνοι τέφρας όλων των κατηγοριών προκύπτουν ετησίως από την καύση του λιγνίτη σε θερμοκρασίες 900-1200°C στους ελληνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Χαρακτηριστικά για το έτος 2007 η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας ανέρχονταν στους 11Mt (πίνακας 3-8). Το μεγαλύτερο μέρος της συνολικά παραγόμενης τέφρας (>90%) απορρίπτεται, μαζί με τα υπερκείμενα και ενδιάμεσα στείρα του λιγνίτη. [1]

Πίνακας 3-8: Δυναμικότητα ελληνικών ατμοηλεκτρικών σταθμών (ΑΗΣ) και ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη για το έτος 2007

ΑΗΣ	**Δυναμικότητα (MWe)**	**Ιπτάμενη Τέφρα (kt/y)**
Αγίου Δημητρίου	1595	3333
Αμυνταίου – Φιλώτα	600	1269
Καρδιάς	1225	2342
Πτολεμαΐδας	620	934
Μελίτης	330	894
Μεγαλόπλης	850	2274

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά και τη λεπτότητα του γαιάνθρακα, στην περίπτωση της Ελλάδας του λιγνίτη, της συνθήκες καύσεως, τον χρόνο παραμονής της στον καυστήρα, τη λειτουργική κατάσταση των μέσων συλλογής της και άλλες λειτουργικές παραμέτρους [36].

Λόγω της απότομης ψύξεως της, οι ιπτάμενες τέφρες αποτελούνται κυρίως από άμορφες ενώσεις. Παρόλα αυτά, είναι δυνατός και ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων είτε μέσω μίας άμεσης

αντίδρασης στερεάς φάσεως των περιεχομένων στον λιγνίτη ορυκτών είτε μέσω μίας διαδικασίας αποϋαλοποίησης της άμορφης φάσεως κατά τη διαδικασία ψύξεως [3].

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει μία πολύπλοκη ημικρυσταλλική δομή με σημαντικό αριθμό ορυκτολογικών φάσεων. Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών παρουσιάζονται στον πίνακα 3-9.

Πίνακας 3-9: Κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών

Οξείδια	**Ι.Τ. Πτολεμαΐδας**	**Ι.Τ. Αγ. Δημητρίου**	**Ι.Τ. Αμύνταιου**	**Ι.Τ. Καρδιάς**	**Ι.Τ. Μεγαλόπολης**
SiO_2 (Χαλαζίας)	+	+	+	+	+
$CaSO_4$ (Ανυδρίτης)	+	+	+	+	+
CaO(Άσβεστος)	+	+	+	+	-
$Ca(OH)_2$ (Πορτλανδίτης)	+	+	+	+	-
$(Na,Ca)AlSi_3O_8$ (άστριοι)	+	+	+	+	+
$Ca_2Al(Al,Si)_2O_8$ (γκελενίτης)	+	+	+	+	-
$CaAl_2Si_2O_8.4H_2O$ (Γισμονδίνης)	+	+	+	+	-
$Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ (διοψίδιος)	-	-	-	-	+
$CaCO_3$ (ασβεστίτης)	+	+	+	+	-
$NaAlSi_3O_8$ (αλβίτης)	-	-	-	-	+
$Ca_3Mg(SiO_4)_2$ (μεργουινίτης)	+	+	+	+	-
$Ca_2MgSi_2O_7$ (ακερμανίτης)	-	-	-	-	+

Από τα ορυκτά αυτά, μόνο ο χαλαζίας, οι άστριοι και ο ασβεστίτης έχουν πρωτογενή προέλευση. Ειδικά για τον τελευταίο έχει παρατηρηθεί ότι σε συνθήκες παρατεταμένης έκθεσης στην ατμόσφαιρα τέφρας πλούσιας σε άσβεστο (lime), η τελευταία μεταπίπτει σε ανθρακικό ασβέστιο[1].

Στο ανακλώμενο φως μπορούν να εντοπιστούν και μεταλλικές φάσεις, μη ουσιαστικής συμμετοχής, όπως μαγνητίτης με απομείξεις αιματίτη, θειούχα καθώς και σπινέλιοι.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, η λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα είναι ένα λεπτόκοκκο υλικό, του οποίου η κοκκομετρία κυμαίνεται από μερικά έως και 780μm, με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποτελούν οι πολύ μικροί κόκκοι.

Το λεπτομερές υλικό, του οποίου το μέγεθος είναι ως και ~75μm, έχει σχήμα σφαιρικό, ημισφαιρικό ή οβάλ και σχηματίζει μία αδιαφανή ή ημιδιαφανή μάζα, μέσα στην οποία υπάρχουν διάσπαρτα, μεγαλύτερα σωματίδια ποικίλου σχήματος, μερικά από τα οποία είναι αδιαφανή, άλλα είναι ημιδιαφανή και άλλα διαφανή. Τα περισσότερα διαφανή αντιστοιχούν συνήθως σε κρυσταλλικές φάσεις χαλαζία και άστριων. Ένα μέρος από τα αδιαφανή σωματίδια αντιστοιχεί σε άκαυστα τεμαχίδια λιγνίτη. Το υπόλοιπο αποτελείται από υαλώδη συναθροίσματα λεπτομερούς υλικού.

Στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας συμμετέχουν και μεταλλικά ορυκτά. Κάποια από αυτά βρίσκονται εγκλωβισμένα μέσα στα άκαυστα τεμαχίδια του λιγνίτη. Οι μεταλλικοί κόκκοι είναι συνήθως σφαιρικοί και απαντώνται σαν μεμονωμένα σφαιρίδια, πληρωμένα με μεταλλικό υλικό, σαν συγκολλημένα σφαιρίδια, σαν συναθροίσματα μικρών κόκκων ή σαν διάσπαρτοι ακανόνιστοι κόκκοι, ποικίλου σχήματος και μεγέθους (έως 50μm). Οι μεταλλικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας είναι συνήθως αιματίτης ή μαγνητίτης, μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης και σιδηροπυρίτης. Η ύπαρξη και άλλων θειούχων ενώσεων ή και σπινελίων στη δομή της λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας είναι πιθανή [7].

ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Ως προς τη χημική σύσταση τους σύσταση οι ιπτάμενες τέφρες είναι πλούσιες σε οξείδια του Si, Al και Ca [3].

Οι μέσες τιμές της χημικής σύστασης των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών παρουσιάζονται στον πίνακα 3-10.

Πίνακας 3-10: Χημική σύσταση των ελληνικών ιπταμένων τεφρών [11].

Οξείδια	**Ι.Τ. Πτολεμαΐδας**	**Ι.Τ. Αγίου Δημητρίου**	**Ι.Τ. Αμύνταιου**	**Ι.Τ. Καρδιάς**	**Ι.Τ. Μεγαλόπολης**
SiO_2	28-41	33-42	31-38	26-34	47-52
Al_2O_3	13-19	9-12	17-21	12-17	12-22
CaO	23-39	29-38	27-35	33-41	5-15
Fe_2O_3	4-7	5-6	2,5-4	4,5-5,5	5-10
MgO	2-4	4-6	3-5	2-6	1,5-3
K_2O	1,2-1,5	0,8-1	0,6-1,2	0,5-1	1,5-3
TiO_2	0,2-0,5	0,7-0,9	0,7-1,2	0,2-0,5	0,6-0,9
Na_2O	0,3-0,8	0,5-1,5	0,5-0,7	0,3-0,6	0,3-0,7
SO_3	4-8	4-9	4-9	6-8	3-5

Το SO_3 εμφανίζεται αυξημένο στις ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας, Καρδιάς, Αγίου Δημητρίου και Αμύνταιου σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία αυθιγενούς σιδηροπυρίτη και δευτερογενών θειικών ορυκτών του σιδήρου των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, καθώς και αυτοφυούς θείου σε σχισμές και ασυνέχειες του λιγνίτη.

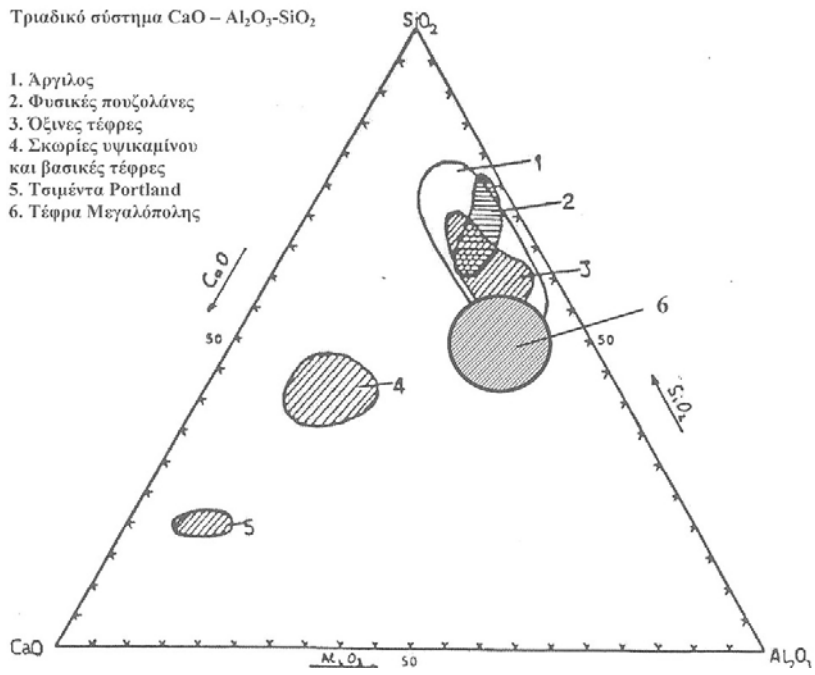
Το Fe_2O_3 εμφανίζεται σε υψηλότερα ποσοστά στη Μεγαλόπολη, χωρίς να συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση θείου. Στα στείρα ενδοστρωμένα υλικά του λιγνίτη των πεδίων Μεγαλόπολης είναι συχνή η παρουσία διαγενετικών συγκριμάτων που αποτελούνται από οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου. Αυτά τα συγκρίματα, μαζί με το χλωρίτη είναι υπαίτια για την αυξημένη συμμετοχή του σιδήρου στην Ι.Τ. Μεγαλόπολης.

Το ποσοστό του MgO σε όλες τις ιπτάμενες τέφρες είναι χαμηλότερο του 3% και δεν παρουσιάζεται με τη μορφή περικλάστου.

Η παρατηρούμενη διαφορά στο χημισμό των ανωτέρω τεφρών οφείλεται κυρίως στα διαφορετικά αρχικά ορυκτολογικά συστατικά των στείρων προσμείξεων του λιγνίτη. Κατά συνέπεια, το αυξημένο ποσοστό ασβεστίου στις τέφρες Πτολεμαΐδας και Καρδιάς αποδίδεται στην αυξημένη συμμετοχή του ασβεστίτη στα ενδοστρωμένα στον λιγνίτη υλικά. Στη Μεγαλόπολη τα στρώματα που εξορύσσονται μαζί με τον λιγνίτη είναι πλούσια σε αργίλους, χαλαζία και αστρίους. Αποτέλεσμα είναι η τέφρα που προκύπτει να εμφανίζει υψηλά ποσοστά πυριτίου, σιδήρου και αργίλιου [1].

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες εμφανίζουν δύο σημαντικά πλεονεκτήματα: περιέχουν σημαντικό ποσοστό άμορφης φάσης (~20-40%) και υψηλό ποσοστό CaO. Η σημαντική περιεκτικότητα σε άμορφη φάση καθιστά την τέφρα αξιόλογη τεχνητή ποζολάνη, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα σε CaO της προσδίδει επιπλέον και υδραυλικές ιδιότητες. Και τα δύο αυτά στοιχεία είναι πολύ σημαντικά για τη χρήση της τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου.

Η μελέτη της χημικής σύστασης της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε σύγκριση με τα δεδομένα που αναφέρονται στη ελληνική και διεθνή βιβλιογραφία διαπιστώνεται ότι οριακά δεν μπορεί, σύμφωνα με τις τιμές των SiO_2, και Al_2O_3, και CaO, να καταταχθεί στις πυριτικές τέφρες. Η περιοχή στην οποία εμφανίζονται οι πυριτικές τέφρες στο τριαδικό σύστημα Al_2O_3-SiO_2-CaO (Σχήμα 3-2) βρίσκεται πολύ κοντά και επικαλύπτεται εν μέρει με την περιοχή εμφάνισης των φυσικών ποζολανών (θηραϊκή γη, ηφαιστειακοί τόφφοι).



Σχήμα 3-2: Σύστημα ταξινόμησης της ιπτάμενης τέφρας με βάση τα κύρια οξείδια

ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΔΡΑΥΛΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται από το ποσοστό του δραστικού πυριτίου και ασβεστίου που περιέχει [8]. Η περιεκτικότητα σε δραστικό πυρίτιο και ασβέστιο των τεφρών από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, Καρδιάς και Μεγαλόπολης όπως καθορίζεται από τον Ευρωπαϊκό κανονισμό EN 197-1/94 παρουσιάζεται στον πίνακα 3-11. Η ιπτάμενη τέφρα από τον Α.Η.Σ. Μεγαλόπολης περιέχει το υψηλότερο ποσοστό συνολικού και δραστικού SiO_2 και το χαμηλότερο ποσοστό συνολικού και ελεύθερου CaO. Η ποζολανική αντίδραση οφείλεται στο δραστικό (άμορφο) SiO_2 που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα διότι αυτό έχει τη δυνατότητα να διαλυθεί σε αλκαλικό περιβάλλον και να δώσει ασβεστοπυριτικές ενώσεις. Αντίθετα, το κρυσταλλικό SiO_2 είναι αδρανές σε αλκαλικό περιβάλλον.

Πίνακας 3-11: Ποσοστό συνολικού και δραστικού CaO και SiO_2 ιπτάμενων τεφρών.

	Ι.Τ.ΑΗΣ ΠΤ/ΔΑΣ		**Ι.Τ. ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ**		**Ι.Τ.ΑΗΣ Μ/ΛΗΣ**
Ολικό SiO_2	30.16	40.3	31.27	25.22	51.26
Δραστ. SiO_2	**23.84**	**27.2**	**23.32**	**19.84**	**34.48**
Ολικό CaO	34.99	17.70	31.91	40.56	11.82
Ελεύθ. CaO	5.5	2.4	11.13	10.4	(2.0)
SO_3	6.28	5.13	7.45	6.7	2.91
CaO από SO_3	4.44	1.46	5.2		2.0
CaO από CO_3	1.49	(1.46)	5.09	(1.82)	0.46
Δραστ. CaO	**29.11**	**12.25**	**18.75**	**33.55**	**8.83**
αδιαλ. Υπολ.	20.48	35.4	20.92	14.08	40.0

Ο χαλαζίας και οι άστριοι συνεισφέρουν στο συνολικό πυρίτιο και το αδιάλυτο υπόλειμμα. Τα ορυκτά των αργίλων τα οποία κατά την καύση του λιγνίτη καταστρέφονται σχηματίζοντας υαλώδες ενώσεις, συνεισφέρουν στο συνολικό αλλά και στο δραστικό πυρίτιο [1].

Η υδραυλικότητα σχετίζεται με την ικανότητα ανάπτυξης αντοχών παρουσία νερού λόγω του σχηματισμού ενώσεων της μορφής $CaO\text{-}SiO_2\text{-}\ xH_2O$ (CSH).

Η διαφορά σε συνολικό CaO μεταξύ των τεφρών έχει σαν αποτέλεσμα τη διαφορά και στο ελεύθερο CaO. Στο υψηλό ποσοστό δραστικού CaO αποδίδονται και οι υδραυλικές ιδιότητες [1].

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης εμφανίζει κυρίως ποζολανικές ιδιότητες, λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε άσβεστο και κυρίως σε ελεύθερη άσβεστο αλλά και του υψηλού ποσοστού σε άμορφο πυρίτιο. Αντίθετα, οι ιπτάμενες τέφρες του βορείου πεδίου λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ελεύθερη άσβεστο εμφανίζουν λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες και ασθενέστερες, σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, ποζολανικές ιδιότητες [37].

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ – ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ – ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Οι τέφρες έχουν μια κατανομή κόκκων που βρίσκεται στην ζώνη 0,2 έως 200μm. Η μέγιστη ποσότητα που είναι μεγαλύτερη από 45μm καθορίζεται σαν όριο αποδοχής της τέφρας. Το όριο αυτό διαφέρει από χώρα σε χώρα. Στον πίνακα 3-12 παρουσιάζονται αυτά τα όρια:

Πίνακας 3-12: Όρια αποδοχής της ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες χώρες.

Χώρα	**max% που συγκρατείται στο κόσκινο 45μm**
Γερμανία	50
Καναδάς	34
Ισπανία	14
Ιαπωνία	25
Αγγλία	12.5
Αμερική	34

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης είναι πιο χονδρόκοκκη σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας με το 25% να διέρχεται από τα 45μm. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, και γενικότερα οι ιπτάμενες τέφρες βορείου πεδίου έχουν κοκκομετρία με το 50% των κόκκων να διέρχεται κάτω από τα 45μm.

Η ειδική επιφάνεια των τεφρών εκφρασμένη ως λεπτότητα Blaine κυμαίνεται από 2500 έως 5500 cm^2/g. Ως προς την πυκνότητα οι τέφρες κυμαίνονται από 2,13 έως 2,66 g/cm^3 [3].

pH

Το pH των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών κυμαίνεται μεταξύ του 10,7 και 12,6. Υπάρχει σαφείς ομοιότητα στις τιμές του pH μεταξύ των ιπτάμενων τεφρών Αγίου Δημητρίου, Καρδίας και Πτολεμαΐδας και γενικότερα του βορείου πεδίου και των ιπτάμενων τεφρών του νότιου πεδίου (Μεγαλόπολης, Μελίτης).

ΧΡΩΜΑ-ΥΓΡΑΣΙΑ

Το χρώμα των τεφρών εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 και άνθρακα. Ο κυρίαρχος παράγοντας είναι ο άκαυστος άνθρακας που αντιστοιχεί στην απώλεια πύρωσης. Απώλεια πύρωσης που φτάνει από 10% ως 12% προσδίδει 'μαύρο' ή 'γκρι' χρώμα. Η παρουσία του Fe_2O_3 προσδίδει καφέ χρώμα στην τέφρα.

Αναφορικά με την υγρασία των τεφρών, αυτή εξαρτάται από τον τρόπο αποθήκευσης του υλικού. Συνήθως, οι τέφρες αποθηκεύονται σε σωρούς δίπλα στους σταθμούς και η υγρασία τους είναι υψηλή. Αρκετές χώρες έχουν θεσπίσει όρια υγρασίας που κυμαίνονται από 1% έως 3% [3].

Κατηγορίες Ιπτάμενης Τέφρας

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας παίζει καθοριστικό ρόλο για την περαιτέρω αξιοποίησή της. Για την καλύτερη εκμετάλλευσή της έχουν θεσπιστεί συστήματα ταξινόμησης ως εξής:

Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 (Cement, Composition, Specifications and conformity criteria for low heat common cements) διαχωρίζει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες [5]:

α) Στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες περιέχουν λιγότερο από 10% CaO

β) Στις ασβεστολιθικές τέφρες (W), η οποίες περιέχουν 10-35% CaO

Οι τέφρες της πρώτης κατηγορίας παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ της δεύτερης κατηγορίας μπορεί να έχουν και υδραυλικές ιδιότητες.

Με βάση το Αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618 (Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete), οι τέφρες διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [3]:

α) Στις τέφρες τύπου N, οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO_2, Al_2O_3 και Fe_2O_3.

β) Στις τέφρες τύπου F που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή πισσούχων ανθράκων με τουλάχιστον 70% SiO_2, Al_2O_3 και Fe_2O_3,

γ) Στις τέφρες τύπου C, που είναι εκείνες που παράγονται από την καύση λιγνίτη και ημιπισσούχων ανθράκων και περιέχουν τουλάχιστον 50% αλλά λιγότερο από 70% SiO_2, Al_2O_3 και Fe_2O_3.

Σύμφωνα με τη διάκριση αυτή των ιπτάμενων τεφρών η περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) κυμαίνεται ανάλογα με την κατηγορία. Οι ελληνικές τέφρες και ιδίως αυτές της περιοχής Πτολεμαΐδας, ανήκουν στην κλάση C δηλαδή στην κατηγορία τεφρών υψηλού ποσοστού CaO, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 15-35%, σε αντίθεση με τις τέφρες της κλάσης F όπου το CaO είναι μικρότερο του 10% [4]. Επομένως οι ιπτάμενες τέφρες της κατηγορίας F έχουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ της κατηγορίας C έχουν ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες.

Πίνακας 3-13: Χημικές απαιτήσεις τεφρών κατά ASTM C618

	Κατηγορία	
	F	C
SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3	>70	>50
SO_3	≤5.0	≤5.0
Απώλεια πύρωσης	<6	<6

Οι ελληνικές τέφρες έχουν διαφορετική σύσταση σε σχέση με εκείνες άλλων ευρωπαϊκών κρατών, με αποτέλεσμα να μην πληρούν τις υπάρχουσες διεθνείς προδιαγραφές, που θα επέτρεπαν την ευρεία χρήση τους σε σύγχρονα προϊόντα, με χαμηλό κόστος και πιθανώς μαζικές παραγωγές και εξαγωγές στο εξωτερικό.

Η καταλληλότητα των πυριτικών ιπτάμενων τεφρών για τη χρήση τους στο σκυρόδεμα προσδιορίζεται στο πλαίσιο του ΕΛΟΤ ΕΝ 206−1 από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΝ 450−1.

Για τις ασβεστούχες τέφρες δεν υπάρχει Ευρωπαϊκό Πρότυπο και η δυνατότητα χρησιμοποίησης τους θα πρέπει να διασφαλίζεται με Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή, η οποία θα προσαρμόζεται στο ΕΛΟΤ ΕΝ 206−1 [12]. Για την κάλυψη αυτού του κενού δημιουργήθηκε η «Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ»» ΦΕΚ 551/2007 [6].

Σε αυτή τη Τεχνική Προδιαγραφή καθορίζονται οι απαιτήσεις ή τα όρια που θα πρέπει να πληρούνται από τις ασβεστούχες ελληνικές τέφρες για τη χρήση τους ως ποζολανικά πρόσμικτα με υδραυλικές ιδιότητες τύπου ΙΙ (κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 206−1, 2000 § 3.1.23 και 5.2.5) σε σκυρόδεμα (χυτό ή προκατασκευασμένο), καθώς επίσης και σε κονιάματα (ΕΛΟΤ ΕΝ Ν998−1), ενέματα ή άλλες εφαρμογές σε συνεργασία με τσιμέντο Portland σύμφωνα με ότι ορίζει το ΕΛΟΤ ΕΝ 206−1 και το σχετικό εθνικό προσάρτημα.

Ανάλογα με την επεξεργασία που έχουν υποστεί πριν τη διάθεσή τους στην αγορά οι Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες, όπως φαίνεται στον πίνακα 3-14 που ακολουθεί, κατηγοριοποιούνται ως : ΕΙΤ1 (Ακατέργαστες) και ΕΙΤ2 (Κατεργασμένες).

Πίνακας 3-14: Κατηγορίες Ελληνικών Ιπταμένων τεφρών

	R45	**SO_3**	**CaOf**
EIT1	≤45%	≤7%	----
EIT2	≤30%	≤5%	≤3%

Στην κατηγορία ΕΙΤ1, συμπεριλαμβάνονται οι ιπτάμενες τέφρες που διατίθενται όπως συλλέγονται (ακατέργαστες τέφρες) ή με στοιχειώδη ομογενοποίηση επιλεκτικά συλλεγόμενου υλικού, για τις οποίες μπορεί να καθορισθούν όρια ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση.

Συνήθως, οι απαιτήσεις ανάπτυξης αντοχής σε αυτή την κατηγορία είναι μικρές. Χαρακτηριστικό πεδίο εφαρμογής είναι η ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας και εδάφους για υπόβαση οδοστρωμάτων.

Στην κατηγορία ΕΙΤ2 (κατεργασμένες τέφρες) συμπεριλαμβάνονται οι ΙΤ που είναι δυνατό να υποκαταστήσουν ποσοστό τσιμέντου CEM I στο σκυρόδεμα φερουσών άοπλων κατασκευών. Για την παραγωγή κατεργασμένης τέφρας απαιτείται σύστημα ομογενοποίησης, άλεσης/υδρόλυσης και ποιοτικού ελέγχου ώστε να αποδίδεται ένα υλικό που να εμπίπτει στις κείμενες Προδιαγραφές.

Προβλήματα στη Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας

Τα προβλήματα στη χρήση της ιπτάμενης τέφρας σε δομικά υλικά είναι η ανομοιογένεια στη σύσταση της, η ανάγκη για συμπληρωματική άλεση, το υψηλό ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου, και τέλος οι, κατά καιρούς εμφανιζόμενες, υψηλές τιμές θειικών [10].

Είναι γεγονός ότι οι τέφρες ως παραπροϊόν μιας βασικής διεργασίας όπως είναι η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, έχουν ως εγγενή τους ιδιότητα την ανομοιομορφία τόσο ως προς τη χημική, όσο και ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση, με άμεση επίπτωση τη διαφοροποίηση στην εκδήλωση των ιδιοτήτων τους ως δομικού υλικού. Η ανομοιομορφία αυτή σχετίζεται με παράγοντες που αποδίδονται στην προέλευση του λιγνίτη (διαφορετική φύση των ανόργανων συστατικών, τρόπος απολήψεως του λιγνίτη κλπ), με παράγοντες που αποδίδονται στις συνθήκες καύσης (καύση σε διαφορετικές μονάδες ΑΗΣ, διαφορετικοί χρόνοι και θερμοκρασίες παραμονής των σωματιδίων στον φλογοθάλαμο) και με παράγοντες που σχετίζονται με τα διατιθέμενα μέσα συλλογής τους. Συμπληρωματική, αλλά όχι εξαντλητική άλεση του προϊόντος, έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση των ποζολανικών και υδραυλικών ιδιοτήτων των τεφρών. Οι ιδιότητες αυτές εμφανίζονται όταν έχουν κοκκομετρία μικρότερη των 45μm. Κάτω από αυτό το μέγεθος

συγκεντρώνεται το δραστικό τους κλάσμα, ενώ στο χονδρόκοκκο υλικό συγκεντρώνεται ο άκαυστος άνθρακας του οποίου το ποσοστό πρέπει επίσης να ελέγχεται. Το υψηλό ποσοστό θειικών (SO_3) που κατά καιρούς εμφανίζεται, είναι άμεσα συνυφασμένο τόσο με την προέλευση των λιγνιτών, όσο και με τις συνθήκες καύσης καθόσον δεσμεύεται με το CaO. Το υψηλό ποσοστό του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου, ήτοι εκείνο το οποίο δεν είναι ενωμένο με κάποιο άλλο οξείδιο στην τέφρα, είναι αποφασιστικός παράγοντας για την καταλληλότητα ή μη μιας τέφρας καθόσον η ενυδάτωση του εκτός από προβλήματα διογκώσεων, επιφέρει και σημαντικές θερμοκρασιακές αυξήσεις [4].

Χρήσεις – Εφαρμογές

Η ετήσια παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα για το 2011 εκτιμάται γύρω στους 10,5 εκατομμύρια τόνους. Λόγω της ιδιομορφίας της, η αξιοποίηση της ανέρχεται μόλις σε 25-30% εκ του οποίου περίπου το 8-11% στη βιομηχανία του τσιμέντου και περίπου το 17-20% στην κατασκευή υποστρωμάτων για τη διάστρωση δαπέδου ορυχείων, ενώ το υπόλοιπο 70-75% αποτίθεται η διατίθεται για την αποκατάσταση εδαφών [38].

Χρήση στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος

Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας σε μίγματα σκυροδέματος έχει μακροχρόνια εφαρμογή. Επομένως, έχει ελεγχθεί ως προς πολλές παραμέτρους και υπάρχει η καλή μαρτυρία συνεργασίας των δύο υλικών στο σκυρόδεμα. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής η ιπτάμενη τέφρα αξιοποιείται σε υψηλό ποσοστό (της τάξης του 45%) με βασικότερη εφαρμογή ως συνδετική κονία στο σκυρόδεμα, έχοντας όμως υψηλά ποσοστά και η εφαρμογή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου [39].

Αντίστοιχα, είναι και τα ποσοστά αξιοποίησης στην Ευρώπη με το συνολικό βαθμό αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας στον κατασκευαστικό τομές να φτάνει το 47%. Και στον ευρωπαϊκό χώρο η κύρια χρήση στον κατασκευαστικό τομέα είναι ως κονία στο σκυρόδεμα [39].

Στον ελλαδικό χώρο η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στον κατασκευαστικό τομέα είναι πολύ χαμηλή, με περίπου το 10% να αξιοποιείται από την τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή του ποζολανικού τσιμέντου CEM IV 32,5 [11].

Σύμφωνα και με τον παλαιό κανονισμό παραγωγής τσιμέντου, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να προστεθεί κατά την τελική άλεση του κλίνκερ και το νέο προϊόν θα πρέπει να πληροί τις απαιτήσεις του προτύπου EN 197-1. Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 206-1, προβλέπετε η

χρήση πρόσθετων συστατικών, συμπεριλαμβανομένης και της ιπτάμενης τέφρας, ως τέταρτα συστατικά στο σκυρόδεμα.

Τέτοιου είδους χρήση προϋποθέτει συμμόρφωση του υλικού σε κριτήρια ενός συστήματος ελέγχου που εφαρμόζεται σύμφωνα με προδιαγραφές ανεξάρτητα από το σύστημα ελέγχου που εφαρμόζεται στο τελικό προϊόν.

Η τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή σκυροδέματος ή προκατασκευασμένων προϊόντων σκυροδέματος εφ' όσον εμπίπτει σε κανονισμούς που εγγυώνται την ποιότητα του υλικού [22-23]. Βασικό χαρακτηριστικό της παραγωγής σκυροδέματος με ιπτάμενη τέφρα που πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά τον σχεδιασμό είναι ο χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης αντοχών, παρόλα αυτά, η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας συνεισφέρει στην ανθεκτικότητα του τελικού μίγματος, στη μείωση του πορώδους και στον περιορισμό της εξιδρώσεως [36]. Η χαμηλή τιμή του υλικού επιτρέπει την παραγωγή υψηλής αντοχής σκυροδεμάτων σε βιομηχανική κλίμακα με χαμηλό κόστος [13].

Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Πολλές μελέτες έχουν γίνει από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα όσον αφορά την εξέταση της δυνατότητας χρήσης των συνθετικών ζεόλιθων για σταθεροποίηση-στερεοποίηση ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα εδαφών. Στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων για την παρασκευή του ζεόλιθου χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από καύση άνθρακα (Coal Fly Ash) [18,20, 21, 40].

Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους που παράγονται από μία και μόνο καθαρή φάση, εκείνοι που παράγονται από την ΙΤ παρουσιάζουν δομικές και ποιοτικές διαφοροποιήσεις, όπως ακριβώς και οι φυσικοί ζεόλιθοι [41]. Η συνύπαρξη διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων, η ποικιλία των εναλλάξιμων κατιόντων αλλά και η έντονη παρουσία προσμείξεων, είναι ορισμένα από τα τυπικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων ζεολίθων. Το γεγονός αυτό περιορίζει, σχετικά, το εύρος εφαρμογής των παραγόμενων προϊόντων σε περιοχές όπου δεν απαιτείται υψηλή εκλεκτικότητα και εξειδίκευση. Τέτοιες εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση των εν λόγω ζεόλιθων ως ιονεναλλάκτες ή προσροφητικές επιφάνειες, ακόμη και ως βελτιωτικά εδαφών [15, 42, 43, 44, 45]. Εντούτοις, η αλλαγή των παραμέτρων της υδροθερμικής κατεργασίας ενδέχεται να επιδράσει ευεργετικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων των συνθετικών ζεόλιθων.

Οι ελληνικές τέφρες (Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης) έχουν μελετηθεί ως προς τη δυνατότητα τους να σχηματίζουν με υδροθερμική κατεργασία ζεόλιθο [14, 17,19] ο οποίος δύναται να χρησιμοποιηθεί για εξυγίανση εδαφών. Μάλιστα, η παρουσία και η δράση και της μη ενεργοποιημένης ΙΤ είναι επιθυμητή, στην κατεύθυνση της ενεργοποίησης περισσότερων μηχανισμών δέσμευσης μετάλλων. Πράγματι, ενώ το ενεργοποιημένο μέρος της ΙΤ αναπτύσσει,

ως επί το πλείστον, μηχανισμό ιονεναλλαγής, η μη ενεργοποιημένη ΙΤ δίνει μηχανισμούς επιφανειακής προσρόφησης και καταβύθισης. Επίσης, η μη ενεργοποιημένη ΙΤ, ακόμη και αν δεν κατορθώσει να δεσμεύσει ικανή συγκέντρωση μεταλλοκατιόντων, δύναται να αναπτύξει τις ποζολανικές και υδραυλικές της ιδιότητες ώστε να καταστήσει το τελικό προϊόν ασφαλές αναφορικά με ενδεχόμενη διάθεσή του.

Επίσης, οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητά προσρόφησης ανόργανων και οργανικών ρύπων από λύματα. Πιο συγκεκριμένα, οι ιπτάμενες τέφρες βορείου πεδίου δείχνουν να μπορούν να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα μέσω ενός μηχανισμού προσρόφησης από όξινα υγρά ρεύματα αποβλήτων [16, 46, 47]

Σύνθεση νέων υλικών

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αναμιχθεί με παραδοσιακές πρώτες ύλες για την παραγωγή κεραμικών πλακιδίων με αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας καθώς επίσης και το μέγεθος των κόκκων της δεν διαφέρει πολύ από αυτό των παραδοσιακών πρώτων υλών [30-33].

Τα τελευταία χρόνια διεξάγονται μελέτες για τη σύνθεση γεωπολυμερών υλικών, δηλαδή ανόργανων αργιλοπυριτικών άμορφων έως ημικρυσταλλικών πολυμερών αποτελούμενων από δεσμούς Si-O-Si, από ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, με σκοπό την εφαρμογής τους σε δομικά υλικά [48, 49].

Χρήση σε έργα οδοποιίας

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην υποδομή και στην επιδομή των έργων οδοποιίας [24, 25].

Η ιπτάμενη τέφρα λόγω του μικρότερου ειδικού της βάρους σε σύγκριση με τα συμβατικά εδαφικά υλικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή επιχωμάτων οδοποιίας. Η πρόσμιξη του εδαφικού υλικού με ιπτάμενη τέφρα, λόγω της σφαιρικότητας των κόκκων της αλλά και του χαμηλού ειδικού της βάρους, προσδίδει επιπρόσθετη εργασιμότητα στη στρώση και διευκολύνει τη συμπύκνωσή της. Απαιτεί, επίσης, μικρότερο ποσοστό υγρασίας σε σύγκριση με την κατασκευή στρώσης χωρίς ιπτάμενη τέφρα, γεγονός που διευκολύνει την επίτευξη υψηλότερης ξηράς πυκνότητας.

Επίσης, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή βάσεων και υποβάσεων οδοστρωμάτων [29]. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι σκόπιμο να συνοδεύεται από μηχανική σταθεροποίηση με τσιμέντο ή άσβεστο. Μια τέτοια στρώση μπορεί να αντικαταστήσει ισοδύναμης μηχανικής συμπεριφοράς δαπανηρότερες στρώσεις. Επιπρόσθετα, η μείωση της

υδροδιαπερατότητας που επιτυγχάνεται αντισταθμίζει το μειονέκτημα της αργής αρχικά απόκτησης αντοχής, καθιστώντας το οδόστρωμα λιγότερο ευπαθές στις μεταβολές υγρασίας.

Η χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στα ασφαλτικά μείγματα ενέχει θέση είτε αντικατάστασης μέρους του filler, είτε (σε μικρότερο βαθμό) της ασφάλτου [26-27]. Η χρησιμοποίηση αυτή οδηγεί σε μείωση του κόστους και κατά περίπτωση σε αύξηση του ορίου κόπωσης του ασφαλτομίγματος, σε μείωση της παραμορφωσιμότητάς του και σε αύξηση της εργασιμότητάς του. Η χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στα ασφαλτικά μείγματα επηρεάζει επίσης την ευστάθεια και τη διαπερατότητά τους.

Επίσης, στην ψυχρά επιτόπου ανακύκλωση ασφαλτικών μιγμάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό της τάξης του 10% (σε συνδυασμό με ασφαλτικό γαλάκτωμα). Η ανάμιξη αυτή επιδρά ευεργετικά στο τελικό αποτέλεσμα μειώνοντας τη διαπερατότητα της στρώσης, αυξάνοντας την αντοχή της και περιορίζοντας το ρυθμό ανάπτυξης παραμορφώσεων στα ίχνη των τροχών. Έχουν όμως παρατηρηθεί και δυσμενείς επιπτώσεις, όπως η αποκόλληση ψηφίδων κατά το στάδιο της κατασκευής της στρώσης [2, 28].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

[1] Μ. Σταματάκη, Δ. Φραγκούλη, Α. Παπαγεωργίου, Διημερίδα: Η διακύμανση της ποιότητας της Ελληνικής ιπτάμενης τέφρας και η επίδρασή της στην παραγωγή τεφροτσιμέντου, Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[2] Α. Κοκκάλης, Διημερίδα: Ιπτάμενη τέφρα και οδοστρωσία : υφιστάμενη κατάσταση, δυνατότητες και προοπτικές, Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[3] ASTM Standard C618 – 08. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.

[3] Α. Σακελλαρίου, Α. Παπαθανασίου, Κ. Τσιφλάς, Διημερίδα: Συμβολή του εργασηρίου σκυροδέματος του ΚΔΕΠ/ΔΕΗ στις διεργαστηριακές δοκιμές για αξιολόγηση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών, Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης, (1997)

[4] Σ. Τσίμας, Α. Μουτσάτσου, Διημερίδα: Εμπειρία από τη λειτουργία της μονάδας άλεσης κατεργασίας τέφρας στην Πτολεμαΐδα, Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[5] BS EN 197-1:2011, Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements

[6] ΦΕΚ 551/2007 Αριθμ. ΔΙΠΑΔ/οικ. 281/Φ200 Έγκριση Εθνικής Τεχνικής Προδιαγραφής «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ».

[7] Μ. Δημητρούλα, Φ. Γερούκη, Α. Φωσκολος, Διημερίδα:'Ορυκτολογική, ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη της ιπτάμενης τέφρας των ΑΗΣ. Κοζάνης-Πτολεμαΐδας', Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[8] S. Antiohos, S. Tsimas, Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems Cement and Concrete Composites, 27(2), p. 171-181 (2005)

[9] Ι. Ν. Μάρκου, Δ. Κ. Ατματζίδης, Διημερίδα:'Ιδιότητες και απόδοση αιωρημάτων λειοτριβημένης ιπτάμενης τέφρας για εμπλουτισμό εδαφών', Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[10] Σ. Τσίμας, Διημερίδα: 'Ελληνική τέφρα ΑΕ Γιατί όχι; ή Η τελευταία ευκαιρία της ιπτάμενης τέφρας', Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[11] S. Tsimas, A. Moutsatsou-Tsima, High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives, Cement and Concrete Composites, 27(2), p. 231-237 (2005)

[12] Ι. Παπαγιάννη, Η σκοπιμότητα του σχεδίου για την αξιοποίηση της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας, Σχέδιο Εθνικών Προδιαγραφών για την αξιοποίηση της τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο, ημερίδα Τ.Ε.Ε. – Τμήμα Δυτ. Μακεδονίας, Κοζάνη (2005)

[13] Ι. Παπαγιάννη, Διημερίδα: Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας στο σκυρόδεμα και στα προϊόντα του, Αμφ. ΤΕΙ Κοζάνης (1997)

[14] A. Moutsatsou, V. Protonotarios Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes, China Particuology, 4(2), p. 65-69 (2006)

[15] R.S Iyer, J.A Scott, Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry, Resources, Conservation and Recycling, 31(3), p. 217-228 (2001)

[16] A. Moutsatsou, E. Chalarakis, A. Korkolis, S. Tsimas, The use of fly ash in the retention of

metals from industrial wastes, in: Proceedings of the V Congresso Internacional de Quimica de l anque, (3) on Solid, Liquid and Gaseous Wastes and their Best Destination, Tenerife-Canary Islands, Spain, (1998)

[17] A. Moutsatsou, E. Stamatakis, K. Hatzitzotzia, V. Protonotarios, The utilization of Ca-rich and Ca–Si-rich fly ashes in zeolites production, Fuel, 85, (5–6), p. 657-663 (2006)

[18] Miki Inada, Yukari Eguchi, Naoya Enomoto, Junichi Hojo Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition, Fuel, 84(2–3), p. 299-304 (2005)

[19] Th. Mouhtaris, D. Charistos, N. Kantiranis, A. Filippidis, A. Kassoli-Fournaraki, A. Tsirambidis, GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions Microporous and Mesoporous Materials, 61(1–3), p. 57-67 (2003)

[20] Anna F. Bertocchi, Marcello Ghiani, Roberto Peretti, Antonio Zucca, Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn, Journal of Hazardous Materials, 134, (1–3), p. 112-119 (2006)

[21] A.T. Lima, Lisbeth M. Ottosen, Alexandra B. Ribeiro, Assessing fly ash treatment: Remediation and stabilization of heavy metals Journal of Environmental Management, 95, Supplement, p. S110-S115 (2012)

[22] Χ. Χαραλαμπίδου, Ι. Παπαγιάννη Μηχανικά χαρακτηριστικά σκυροδέματος με τσιμέντο υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα, 2° Πανελλήνιο Συνέδριο, Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, Κοζάνη (2009)

[23] Ι. Παπαγιάννη, Ε. Αναστασίου, Σκυρόδεμα υψηλής αντοχής με μεγάλη περιεκτικότητα τέφρας ΕΙΤ2 των Ελληνικών προδιαγραφών, 2° Πανελλήνιο Συνέδριο, Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, Κοζάνη (2009)

[24] Gökhan Baykal, Ayşe Edinçliler, Altuğ Saygılı, Highway embankment construction using fly ash in cold regions, Resources, Conservation and Recycling, 42(3), p. 209-222 (2004)

[25] Ι. Παπαγιάννη, Α. Παπαβασιλείου, Ι. Τραγόπουλος, Σ. Σελεβός, Η ιπτάμενη τέφρα ως υλικό υποβάσεων οδοστρωμάτων, , 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο, Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, Κοζάνη (2009)

[26] S.E. Zoorob, J.G. Cabrera, Design and construction of a road pavement using fly-ash in hot rolled asphalt, Studies in Environmental Science, 71, p. 149-165 (1997)

[27] J.B.M. Hudales, The use of M.W.I, fly ash in asphalt for road construction, Studies in Environmental Science, 60, p. 227-232 (1994)

[28] Bora Cetin, Ahmet H. Aydilek, Yucel Guney Stabilization of recycled base materials with high carbon fly ash, Resources, Conservation and Recycling, 54(11), p. 878-892 (2010)

[29] Weiguo Shen, Mingkai Zhou, Wei Ma, Jinqiang Hu, Zhi Cai, Investigation on the application of steel slag–fly ash–phosphogypsum solidified material as road base material, Journal of Hazardous Materials, 164(1), p. 99-104 (2009)

[30] Jae Myung Kim, Hyung Sun Kim, Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, Journal of the European Ceramic Society, 24(9), p. 2825-2833 (2004)

[31] Radomir Sokolar, Lucie Vodova, The effect of fluidized fly ash on the properties of dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body, Ceramics International, 37(7), p. 2879-2885 (2011)

[32] Radomir Sokolar, Lenka Smetanova, Dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasodium triphosphate addition, Ceramics International, 36(1), p. 215-221 (2010)

[33] Zhang Haiying, Zhao Youcai, Qi Jingyu, Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile, Journal of Hazardous Materials, 141(1), p. 106-114 (2007)

[34] EUROCOAL. European Association for Coal and Lignite (2011).

[35] N. Koukouzas, E. Kakaras, P. Grammelis The lignite electricity-generating sector in Greece: Current status and future prospects, International Journal of Energy Research, 28(9), p. 785–798, (2004)

[36] Σ. Τσίμας και Α. Τσιβιλής. Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου. Ε.Μ.Π., Αθήνα (2000)

[37] Σ.Γ. Ίτσκος, Ιπτάμενη Τέφρα. Οι δύο όψεις: βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν. Εκδόσεις Γ. Τσαβδαρίδης, Πτολεμαΐδα, (2000)

[38] Θ. Παπαδέλης. Γ. Χατζηφώτης, Α. Καστανάκη και Δ. Σωτηρόπουλος, Ιπτάμενη τέφρα: ένα παραπροϊόν της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνιτικούς ΑΗΣ. 2^{ο} Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση, Αιανή Κοζάνης (2009)

[39] Ε. Αναστασίου, Αξιοποίηση σκωρίας χαλυβουργίας και ιπτάμενων λιγνιτικών τεφρών στην παραγωγή ειδικών σκυροδεμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (2009)

[40] X. Querol, N. Moreno, J.C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, International Journal of Coal Geology, 50(1–4), p. 413-423 (2002)

[41] M. Park, L. C. Choong, T. L. Woo, C. K. Myung, C. Jyung, H. H. Nam, Molten salt method for the synthesis of zeolitic materials II. Characterization of zeolitic materials. Microporous and Mesoporous Materials, 37, p. 91-98 (2000)

[42] Cheng-Fang Lin, Shun-Shin Lo, Herng-Yuh Lin, Yichin Lee, Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. Journal of Hazardous Materials, 60, p. 217-226 (1998)

[43] G. Steenbruggen, G.G. Hollman, The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. Journal of Geochemical Exploration, 62, p. 305-309 (1998)

[44] A. Garcia-Sanchez, A. Alastuey, X. Querol, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soil. The Science of the Total Environment, 242, p. 179-188 (1999)

[45] P. K. Kolay, D.N. Singh Characterization of an alkali activated lagoon ash and its application for heavy metal retention. Fuel, 81, p. 483-489 (2002).

[46] Evan Diamadopoulos, Socrates Ioannidis, George P. Sakellaropoulos, As(V) removal from aqueous solutions by fly ash, Water Research, 27(12), p. 1773-1777 (1993)

[47] K. Komnitsas, G. Bartzas, I. Paspaliaris, Clean up of acidic leachates using fly ash barriers: Laboratory column studies, Global NEST: The International Journal 6(1) p. 81-89 (2004)

[48] Kostas Komnitsas, Dimitra Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, Minerals Engineering, 20(14), p. 1261-1277 (2007)

[49] Dimitrios Panias, Ioanna P. Giannopoulou, Theodora Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301(1–3), p. 246-254 (2007)

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΣΚΩΡΙΕΣ

Οι μεταλλουργικές σκωρίες (slags) είναι παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διαδικασία παραγωγής μετάλλων ή κραμάτων τους. Ο τύπος των σκωριών που παράγονται ποικίλλουν ως προς τη χημική σύσταση, το ειδικό βάρος και το πορώδες.

Συνολικά, οι ακόλουθες οικογένειες σκωρίας μπορεί να απαντηθούν σήμερα στην Ευρώπη:

1. Σκωρία Υψικαμίνου (Blast furnace slag), αερόψυκτη ή κοκκοποιημένη
2. Σκωρία κλιβάνου οξυγόνου (Basic oxygen furnace slag)
3. Σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου (Electric arc furnace slag)
4. Δευτερογενείς μεταλλουργικές σκωρίες (Secondary metallurgical slag) π.χ σκωρία κάδων (ladle slag)
5. Άλλες σκωρίες

Μέσα από την προσεκτική επιλογή των πρώτων υλών, τη διατήρηση μίας κατάλληλης γραμμής διεργασιών, τον αυστηρό έλεγχο της διαδικασίας παραγωγής και τις κατάλληλες κατεργασίες ψύξης μπορούν να παραχθούν υψηλής ποιότητας προϊόντα σκωρίας για μία πλειάδα εφαρμογών.

Οι διεργασίες παραγωγής της σκωρίας αποτελούν το κύριο κριτήριο για την αναγνώρισή τους και την κατάταξη τους επομένως [10]:

Η ***σκωρία υψικαμίνου*** παράγεται κατά την παραγωγή του σιδήρου με μία διαδικασία θερμο-χημικής αναγωγής σε υψικάμινο. Παράγεται με μία συνεχή διεργασία με την τήξη του ασβεστόλιθου (ή/και δολομίτη) και άλλων βελτιωτικών έψησης μαζί με τα υπολείμματα της πηγής άνθρακα και των μη μεταλλικών συστατικών που προκύπτουν από το σιδηρούχο ορυκτό. Η σκωρία υψικαμίνου παράγεται σε θερμοκρασία υψηλότερη των 1500°C. Ανάλογα με τον τρόπο ψύξης της ρευστής σκωρίας μπορεί να διαχωριστεί μεταξύ κρυσταλλικής αερόψυκτης σκωρίας υψικαμίνου και υαλώδους κοκκοποιημένης σκωρίας υψικαμίνου.

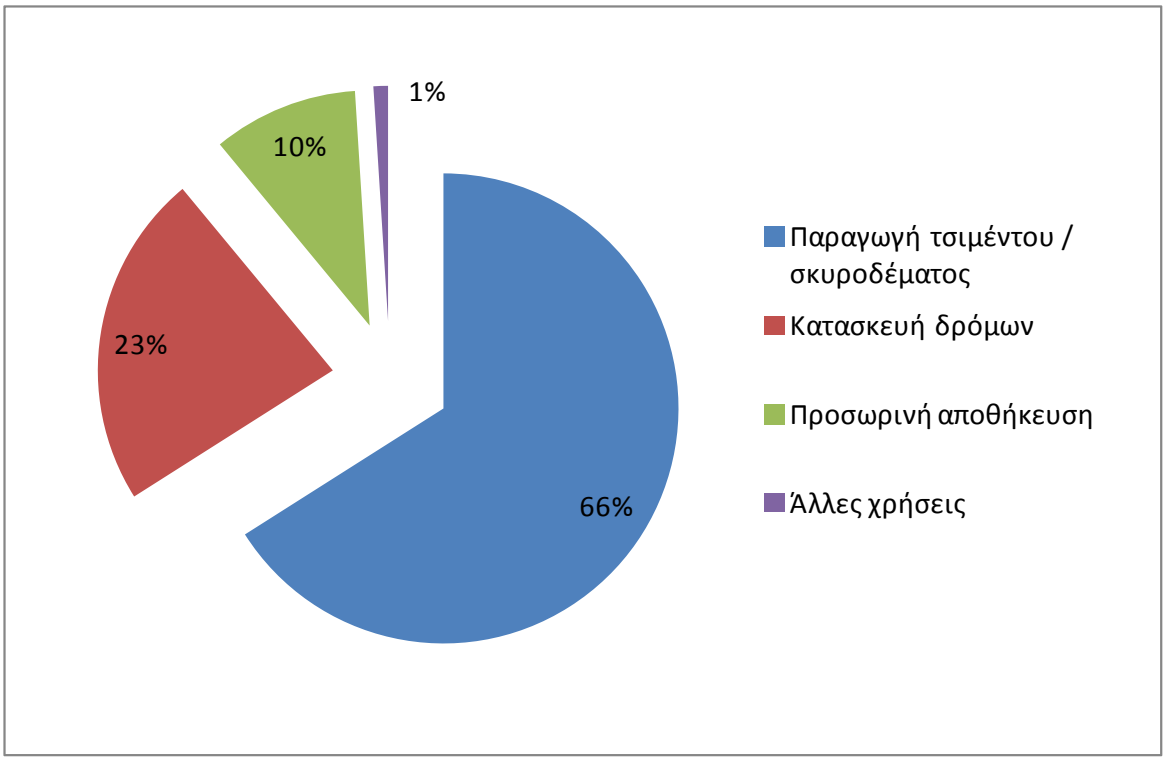
Η ***σκωρία μεταλλάκτη (Βασικού κλιβάνου οξυγόνου)*** παράγεται κατά τη μετατροπή του ρευστού μετάλλου σε χάλυβα κατά τη διάρκεια μίας ασυνεχούς διεργασίας σε ένα κλίβανο οξυγόνου. Η σκωρία παράγεται κατά την προσθήκη βελτιωτικών έψησης (όπως είναι ο δολομίτης ή η ασβεστόλιθος) στη διάρκεια κατεργασίας του τηγμένου μετάλλου με εμφύσηση οξυγόνου. Λόγω των συνθηκών οξείδωσης ορισμένα στοιχεία οξειδώνονται μερικά και συνεισφέρουν στη δημιουργία της σκωρίας. Επιπρόσθετα, ορισμένα συστατικά οξειδώνονται προς παραγωγή αερίων και άλλα δεσμεύονται χημικά στη σκωρία. Η ρευστή σκωρία, με θερμοκρασία έκχυσης γύρω τους 1600°C, ψύχεται με αέρα υπό ελεγχόμενες συνθήκες προς τον σχηματισμό κρυσταλλικής σκωρίας.

Η ***σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου (από την παραγωγή χάλυβα)*** σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της τήξης παλαιοσιδήρου σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου. Η σκωρία γεννάται κατά την προσθήκη βελτιωτικών έψησης, όπως είναι ο ασβεστόλιθος ή ο δολομίτης. Ορισμένα στοιχεία από το τήγμα οξειδώνονται και συνεισφέρουν στον σχηματισμό της σκωρίας. Η ταχεία ψύξη της σκωρίας ηλεκτρικής κλιβάνου πραγματοποιείται με καταιγισμό νερού μέχρι η σκωρία να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης είναι οι κοκκοποιημένες σκωρίες να συγκρατούν την αποδιοργανωμένη τους άμορφη δομή και να παραμένουν σε ένα χημικά σταθερό, άμορφο και υαλώδη στάδιο, έχοντας υπολανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Η απότομη ψύξη των σκωριών είναι επιβεβλημένη για να αποκτήσει η σκωρία την υαλώδη δομή. Αντιθέτως, η αργή ψύξη της λιωμένης σκωρίας έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κρυσταλλικών ανόργανων μειγμάτων τα οποία την καθιστούν υλικό μικρής τσιμεντοειδούς αξίας [6].

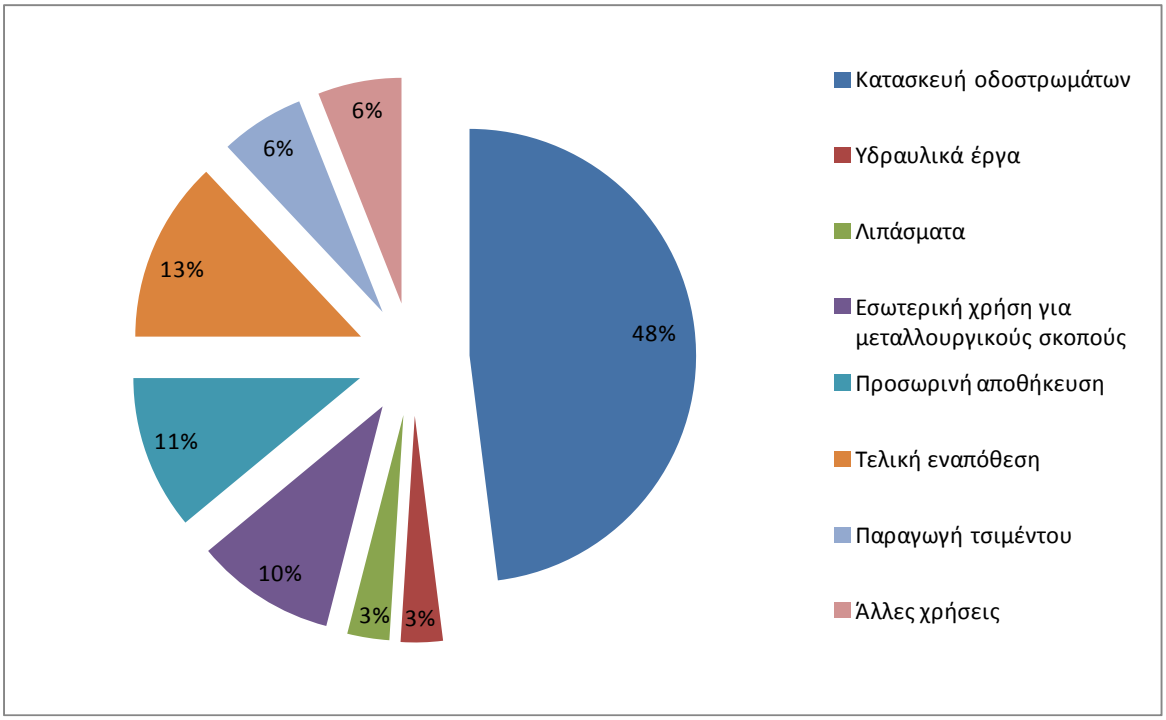
Η ***σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου (από την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα ή βελτιωμένων χαλυβδοκραμάτων)*** παράγεται από την παραγωγή ανοξείδωτου ή βελτιωμένου χάλυβα σε διαφόρων ειδών μεταλλουργικές κλιβάνους (ηλεκτρικού τόξου, μεταλλάκτη, κάδου). Σε αυτή την περίπτωση σίδηρος ή παλαιοσίδηρος τήκεται μαζί με κράματα προς τον σχηματισμό ανοξείδωτου χάλυβα μέσω μίας αναγωγικής πυρομεταλλουργικής διαδικασίας. Η σκωρία παράγεται με την προσθήκη βελτιωτικών έψησης και μέσων αναγωγής π.χ. ασβεστόλιθος ή δολομίτης, ενώσεων πυριτίου ή αργιλίου. Η ρευστή σκωρία, με θερμοκρασία έκχυσης 1600°C, ελέγχεται και επεξεργάζεται, αν είναι απαραίτητο, ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητές της. Υπό ψύξη με ελεγχόμενες συνθήκες παράγεται κρυσταλλική σκωρία, ενώ με απότομη ψύξη υαλώδης σκωρία.

Η επανάχρηση των παραπροϊόντων από την παραγωγή σιδήρου ή χάλυβα έχει της απαρχές της από πολύ παλιά. Η πρώτη αναφορά για χρήση σκωρίας είναι από τον Αριστοτέλη το 350 π.Χ., ο οποίος αναφέρει τη χρήση της σκωρίας ως φάρμακο[9]. Κατά τη διάρκεια των επόμενων αιώνων η σκωρία χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως κατασκευαστικό υλικό. Η ανακάλυψη των λανθανουσών υδραυλικών ιδιοτήτων της σκωρίας υψικαμίνου εκίνησε μία νέα εποχή στην αξιοποίηση της.

Επομένως, ενώ αρχικά η χρήση των σκωριών περιοριζόταν κυρίως στην οδοποιία και μάλιστα συνήθως σε έργα που γίνονταν κοντά στα εργοστάσια παραγωγής, η εικόνα αυτή άλλαξε. Στην Ευρώπη, μετά από εντατική έρευνα των τελευταίων 30 ετών, το 90% της παραγόμενης ποσότητας σκωριών χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές, όπως στις τσιμεντοβιομηχανίες, στην κατασκευή οδικών έργων, σε υδραυλικές κατασκευές, για λιπάσματα κ.α., ενώ περίπου το 10% αποτίθεται στο περιβάλλον. Η Γερμανία αποτελεί τη χώρα με τα υψηλότερα ποσοστά στη χρήση σκωριών χρησιμοποιώντας, σε διάφορες εφαρμογές, το 93% της παραγόμενης ποσότητας και εναποθέτοντας το 7%. Στα σχήματα 3-5 έως 3-7 παρουσιάζονται αναλυτικά οι εφαρμοσμένες χρήσεις των σκωριών ανάλογα με τον τύπο τους, ενώ στα σχήματα 3-3 και 3-4 στατιστικά στοιχεία για την αξιοποίηση της σκωρίας στην Ε.Ε.



Σχήμα 3-3: Χρήση σκωρίας υψικαμίνου στην Ευρώπη 25,6 εκατομμύρια τόνοι, [Euroslag statistics 2010] [1]



Σχήμα 3-4: Χρήσεις σκωρίας χαλυβουργίας στην Ευρώπη 22,3 εκατομμύρια τόνοι, [Euroslag statistics 2010] [1]

Για πάνω από 25 χρόνια, παρά τη γενική χρήση της σκωρίας στον τομέα των κατασκευών, υπήρξε ένα συνεχές επιχείρημα σχετικά με το αν η σκωρία είναι απόβλητο ή παραπροϊόν. Ακόμα και σήμερα, η σκωρία ταξινομείται διαφορετικά στα ευρωπαϊκά κράτη-μέλη.

Πριν από την αναθεώρηση της οδηγίας πλαίσιο για τα απόβλητα - (Οδηγία 2008/98/ΕΚ) [2] το 2008, δεν υπήρχε ορισμός των παραπροϊόντων στην ευρωπαϊκή νομοθεσία. Η οδηγία επιτρέπει πλέον έναν σαφή ορισμό των κριτηρίων που χαρακτηρίζουν ένα παραπροϊόν, το οποίο παύει να θεωρείται απόβλητο και, μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο προϊόν.

Η σιδηρούχα σκωρία που διατίθεται στην αγορά ικανοποιεί τις απαιτήσεις των εθνικών και των ευρωπαϊκών εναρμονισμένων προτύπων και προδιαγραφών που σχετίζονται τόσο με τις τεχνικές όσο και τις περιβαλλοντικές πτυχές σε σχέση με την προβλεπόμενη χρήση. Για το λόγο αυτό, η ευρωπαϊκή βιομηχανία χάλυβα θεωρεί τη σκωρία ως ένα παραπροϊόν.

Σκωρία από την παραγωγή σιδηρονικελίου στην Ελλάδα

Στη χώρα μας παράγονται σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα. Η εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. είναι ο μοναδικός φορέας αξιοποίησης των σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων της χώρας μας και ο μοναδικός παραγωγός νικελίου στην Ευρώπη από κοιτάσματα κοινοτικού χώρου. Η ΛΑΡΚΟ εκμεταλλεύεται νικελιούχους λατερίτες με υπόγειες και επιφανειακές εκμεταλλεύσεις στην Στερεά Ελλάδα, στην Εύβοια και την Καστοριά. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου σιδηρονικελίου εξάγεται επιφέροντας υψηλές χρηματικές εισροές κάθε χρόνο. Η παραγωγή της ανέρχεται στο 2-3% της παραγωγής νικελίου του δυτικού κόσμου και αντιστοιχεί στο 6-7% της κατανάλωσης πρωτογενούς νικελίου της Ευρωπαϊκής χαλυβουργίας ανοξείδωτου χάλυβα [4,5].

Το σιδηρονικέλιο παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη μέσω πυρο-μεταλλουργικής διεργασίας, η οποία μπορεί να αναλυθεί στις παρακάτω επιμέρους φάσεις:

1. Ανάμιξη μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα για τη διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος.

2. Προθέρμανση και μερική αναγωγή του μεταλλουργικού μίγματος σε περιστροφικές καμίνους.

3. Αναγωγική τήξη του προϊόντος περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.

4. Εμπλουτισμός σε νικέλιο και εξευγενισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (Oxygen Blown Matte Converter), κοκκοποίηση, διακίνηση, αποθήκευση και διάθεση του τελικού προϊόντος στην αγορά.

Όπως προκύπτει από την παραγωγική διαδικασία, κατά την 3η φάση πραγματοποιείται ο βασικός διαχωρισμός της σκωρίας από το FeNi. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε Ni, ο όγκος της παραγόμενης σκωρίας είναι αρκετά μεγάλος.

Οι ηλεκτρικές κάμινοι και οι μεταλλάκτες αποτελούν τις βασικές πηγές παραγωγής αποβλήτων (σκωριών, κόνεων, απαερίων και νερού ψύξης για το κέλυφος και για την κοκκοποίηση της σκωρίας) στη μεταλλουργία.

Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου (~1650 ^{o}C) παραλαμβάνεται σε κάδους. Η κοκκοποίηση της σκωρίας στη ΛΑΡΚΟ πραγματοποιείται με βίαιη ψύξη με χρήση θαλασσινού νερού με αποτέλεσμα να στερεοποιείται ως άμορφο υαλώδες υλικό. Η διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφεύγονται πιθανές εκρήξεις. Βραδύτερη ψύξη χωρίς υδροβολή είναι δυνατόν να δημιουργήσει συμπαγείς όγκους σκωρίας μερικώς ή ολικώς κρυσταλλωμένους με πολύ μειωμένο πορώδες.

Η χημική σύστασή της σκωρίας παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 3-15.

Πίνακας 3-15: Χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σιδηρονικελίου [3]

Συστατικό	***Περιεκτικότητα (%)***
FeO	38,8
Fe_2O_3	2,76
Ni	0,10
Co	0,02
SiO_2	32,74
CaO	3,73
MgO	2,76
Al_2O_3	8,32
Cr_2O_3	3,07
MnO	0,44
S	0,18
C	0,11

Η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.700.000 τόνους. Περίπου 450.000 τόνοι χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου, ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο Portland ή ως υλικό αντικατάστασης των αδρανών καθώς και στην κατασκευή δρόμων αντί του ασβεστολίθου. Ποσότητα σκωριών περίπου 150.000 τόνων πωλείται σε βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής, ενώ ένα μικρό μέρος πωλείται σε παραγωγούς οικοδομικών προϊόντων (κεραμίδια, τούβλα κ.ά). Η υπόλοιπη ποσότητα απορρίπτεται στη θάλασσα. Εκτός από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες πρέπει να μελετώνται και να τεκμηριώνονται με επιστημονικό τρόπο, η διάθεση στη θάλασσα περιλαμβάνει και ένα σημαντικό οικονομικό κόστος (περίπου 650.000 €/έτος) [7]

Εκτός από τη χρήση της σκωρίας σιδηρονικελίου ως υλικό αμμοβολής άλλες εν δυνάμει χρήσεις της, περιλαμβάνουν [8]:

Χρήσεις ως υλικό υποστρώματος και κάλυψης. Ο τομέας αυτός παρουσιάζει ενδιαφέρον επειδή το υλικό, εκτός από την επικάλυψη σωλήνων και καλωδίων σε δίκτυα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα δρόμων. Επίσης, υπάρχει δυνατότητα χρήσης της σκωρίας για επίχωση αστικών απορριμμάτων. Το πρόβλημα με τις χρήσεις αυτές έγκειται στο μεγάλο κόστος μεταφοράς της.

Χρήσεις σε αντιολισθητικούς ασφαλτοτάπητες. Η εφαρμογή της μεθόδου βραδείας ψύξης στη σκωρία δίνει τη δυνατότητα προώθησης σημαντικών ποσοτήτων στην αγορά. Ο τομέας των αντιολισθητικών ταπήτων παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον, λόγω των αυξημένων αναγκών του Ελληνικού οδικού δικτύου και της σχετικής δυσκολίας χρήσης άλλων κατάλληλων και οικονομικών υλικών.

Χρήσεις στη βιομηχανία κεραμικών, πυριμάχων και οικοδομικών υλικών. Η σκωρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κεραμική βιομηχανία και για την παραγωγή οικοδομικών υλικών π.χ. τούβλα, κεραμίδια. Στη βιομηχανία πυριμάχων κατασκευάζονται τούβλα με 50% σκωρία για θερμοσυσσωρευτές, τζάκια κλπ. Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής αυτής έγκεινται στην παραγωγή νέων κεραμικών προϊόντων με λεπτότερα τοιχώματα και στην εξοικονόμηση πρώτων υλών και ηλεκτρικής ενέργειας.

Σκωρία από την παραγωγή χάλυβα στην Ελλάδα

Ο χάλυβας (κοινώς ατσάλι) είναι κράμα σιδήρου–άνθρακα που περιέχει λιγότερο από 2,06% κ.β. άνθρακα, λιγότερο από 1,0% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου. Είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο και βρίσκει εφαρμογή από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων.

Στην Ελλάδα δραστηριοποιούνται πολλές βιομηχανίες παραγωγής χάλυβα. Τα εργοστάσια χαλυβουργίας είναι συγκεντρωμένα στις περιοχές Αττικής, Θεσσαλονίκης και Μαγνησίας. Η ετήσια παραγωγή σκωρίας από τις ελληνικές εταιρείες παραγωγής χάλυβα παρουσιάζεται στον πίνακα 3-16.

Πίνακας 3-16: Μέση ετήσια παραγωγή σκωριών ($tx10^6$) [11]

Παραγωγός	**Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου**	**Σκωρία Κάδου**	**Σκωρία Φίλτρου**
ΣΙΔΕΝΟΡ	0,17	0,05	0,03
Ελληνική Χαλυβουργία	0,016	0,025	0,036
Χαλυβουργία Θεσσαλίας	0,012	0,05	0,01
Χαλυβουργική	0,03	0,015	0,028

Η τυπική χημική σύσταση σκωριών ηλεκτρικού κλιβάνου δίνεται στον πίνακα 3-17.

Πίνακας 3-17: Τυπική χημική σύσταση σκωριών ηλεκτρικού κλιβάνου (% κ.β.) [12]

Ένωση	**Σύσταση**
CaO	40-52
SiO_2	10-19
FeO	10-40
MgO	5-10
Al_2O_3	1-3
S	0,5-1

Υπάρχει μεγάλη διακύμανση τιμών στα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των σκωριών ανάλογα με τον τύπο τους. Είναι χαρακτηριστικό ότι, το φαινόμενο ειδικό βάρος των σκωριών είναι συνήθως μεγαλύτερο του συνήθους ειδικού βάρους των φυσικών αδρανών οδοστρωσίας. Το ειδικό βάρος των σκωριών ηλεκτρικών κλιβάνων είναι μικρότερο του αντίστοιχου των σκωριών φίλτρου, των δε σκωριών φίλτρου είναι μικρότερο των σκωριών ελάστρων. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα οξειδίων σιδήρου και άλλων μετάλλων. Στον πίνακα 3-18 παρουσιάζονται ορισμένες φυσικές ιδιότητες της σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου.

Πίνακας 3-18**:** Φυσικές Ιδιότητες Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου

Ιδιότητα	**Τιμή**
Ειδικό βάρος	3.2 – 3.6
Μονάδα βάρους	1600 - 1920 kg/m3
Υδαταπορροφητικότητα	3%

Αξιοποίηση σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου

Περίπου το 65% της παγκόσμιας παραγωγής σε σκωρία ηλεκτρικού κλιβάνου χρησιμοποιείται στον τομέα της οδοποιίας και της δόμησης, ενώ το υπόλοιπο αποθηκεύεται ή χρησιμοποιείται σε άλλες εφαρμογές [13]. Στην Ευρώπη το 2010 περίπου το 37% της σκωρίας χάλυβα που παρήχθη χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή τσιμέντου [1]. Στην Ελλάδα από το συνολικό ποσό των σκωριών ηλεκτρικών κλιβάνων που υφίστανται επεξεργασία κάθε χρόνο, περίπου το 55%, χρησιμοποιείται στην παραγωγή χονδρόκοκκων αδρανών για την κατασκευή δρόμων και λιγότερο από 1% στην παραγωγή τσιμέντου.

Έχει διαπιστωθεί ότι η σκωρία ηλεκτρικού κλιβάνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς του κατασκευαστικού κλάδου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, στην παραγωγή τσιμέντου, είτε ως πρώτη ύλη ή σε μεταγενέστερο στάδιο, ως (λανθάνων) υδραυλικό ή ποζολανικό υλικό [14,15,17,23,26]. Μελέτες, επίσης έχουν διεξαχθεί για τη χρήση του ως αδρανές στο σκυρόδεμα [24,26,27]. Επιπλέον, μπορεί να αξιοποιηθεί στην οδοποιία, ως χονδρόκοκκο αδρανές λόγω της σκληρότητάς της και της σημαντικής αντοχής της σε φθορά έναντι της τριβής και της κρούσης. Ως χονδρόκοκκο αδρανές χρησιμεύει στην κατασκευή βάσεων ή υποβάσεων δρόμων [17,18,19] καθώς και ως συστατικό ασφαλτομίγματων ή στις επιφάνειες πεζοδρομίων [11,20,21,22,25]. Μια ακόμη μέθοδος αξιοποίησης των σκωριών είναι στην παραγωγή άμμου αμμοβολής για την προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών και εφαρμογές σε τοιχοποιίες για αναπαλαιώσεις κτιρίων. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν χρησιμοποιώντας σκωρία ηλεκτρικού κλιβάνου συγκριτικά με άλλα υλικά, οφείλονται κυρίως στη σκληρότητα αλλά και στη γωνιώδη φύση του υλικού σε κοκκομετρίες κάτω των 1,5mm. Στο πεδίο των υδραυλικών κατασκευών, τα αδρανή σκωρίας χρησιμοποιούνται, κυρίως λόγω της αδιαπερατότητας τους από το νερό, σε φράγματα και αναχώματα, στη σταθεροποίηση κοιτών και όχθεων ποταμών και στην πλήρωση διαβρωμένων τμημάτων σε κοίτες ποταμών.

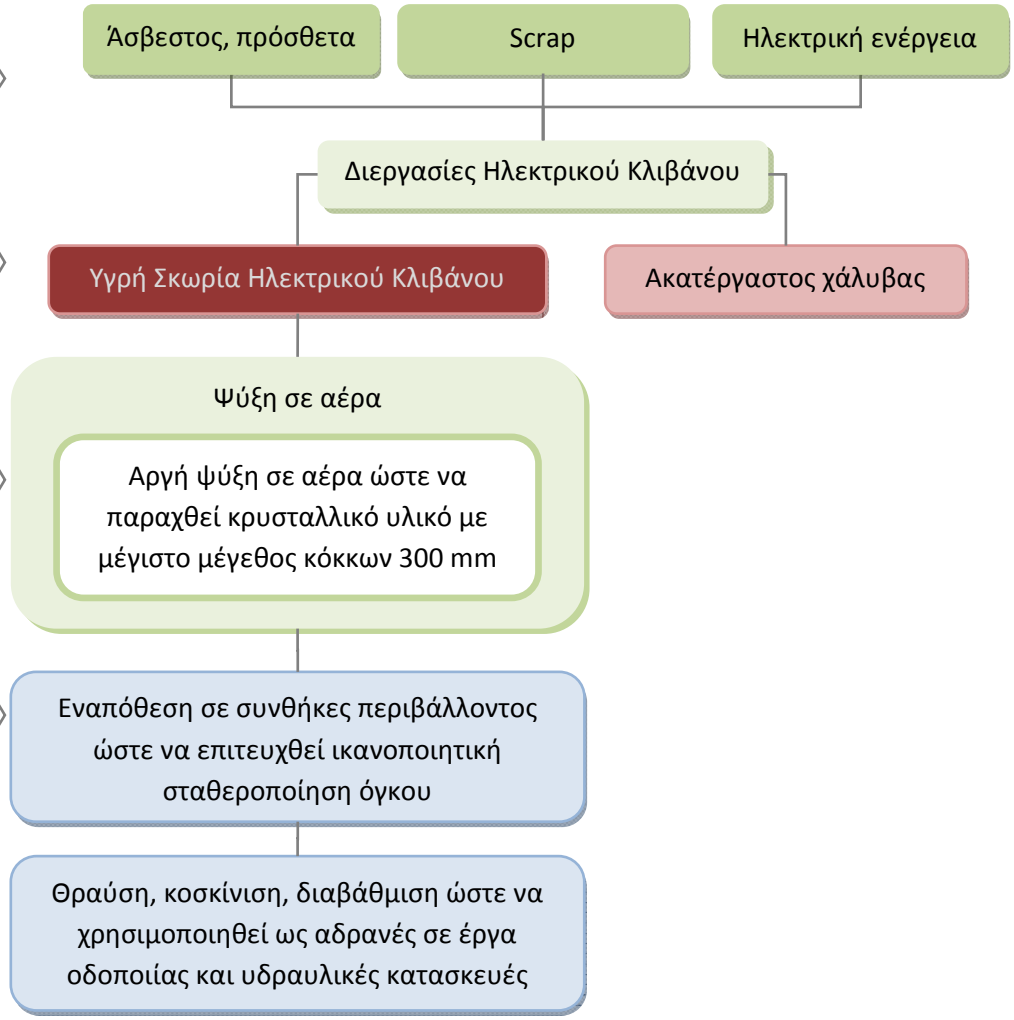
Σε χώρες με γενικευμένη έλλειψη αδρανών, όπως το Βέλγιο, η Ολλανδία αλλά και σε περιοχές της Γερμανίας, της Γαλλίας, της Δανίας η χρήση αδρανών σκωρίας αποτελεί μια ικανοποιητική λύση για πολλές εφαρμογές. Ακόμη όμως και σε κράτη όπου τα φυσικά σκληρά αδρανή δεν είναι σπάνια (όπως οι Η.Π.Α.), οι σκωρίες χρησιμοποιούνται σε αντιολισθηρούς τάπητες. Εντυπωσιακό είναι το παράδειγμα της Μεγάλης Βρετανίας, μιας χώρας με αφθονία σκληρών αδρανών, όπου η χρήση των αδρανών σκωρίας σε αντιολισθηρούς τάπητες αποτελεί κοινή πρακτική.

Στην Ελλάδα τεχνικοί, οικονομικοί και οικολογικοί λόγοι έχουν προκαλέσει ένα αυξημένο ενδιαφέρον για εφαρμογή των σκωριών σε διάφορα έργα. Το ζήτημα της χρήσης των αδρανών σκωρίας σε αντιολισθηρούς τάπητες, που είναι μια από τις συνηθέστερες εφαρμογές, συνιστά ένα θέμα ξεχωριστής σημασίας για την Ελλάδα, όπου βρίσκεται σε εξέλιξη το πρόγραμμα υλοποίησης οδικών αξόνων.

Σχήμα 3-5: Εφαρμογές Σκωρία Χαλυβουργίας – Σκωρία Ηλεκτρικού Κλιβάνου

Στάδιο Διεργασίας	Μέτρα που επηρεάζουν την ποιότητα	Ιδιότητες που επηρεάζονται
Προετοιμασία πρώτων υλών	Επιλογή, κατάταξη και προ-επεξεργασία των πρώτων υλών σε σχέση με την χημική σύσταση της σκωρίας	Χημική σύσταση π.χ. CaO, SiO2, P2O5, FeOx, MgO, ιχνοστοιχεία
Διεργασία τήξεως	Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών (O2, προσθήκη ασβέστου, ποιότητα παλαιοσιδήρου), στάδιο μείωσης πριν την αξιοποίηση	Θερμοκρασία, σύσταση των προϊόντων, (π.χ. FeO, MgOfree), σταθεροποίηση όγκου
Θερμική επεξεργασία	Αργή ψύξη	Δομή, πορώδες, αντοχή, κοκκομετρική διαβάθμιση
Φυσικο-μηχανική Διεργασία	Θραύση, κοσκίνηση, διαβάθμιση	Μέγεθος κόκκων, σχήμα, κοκκομετρική διαβάθμιση

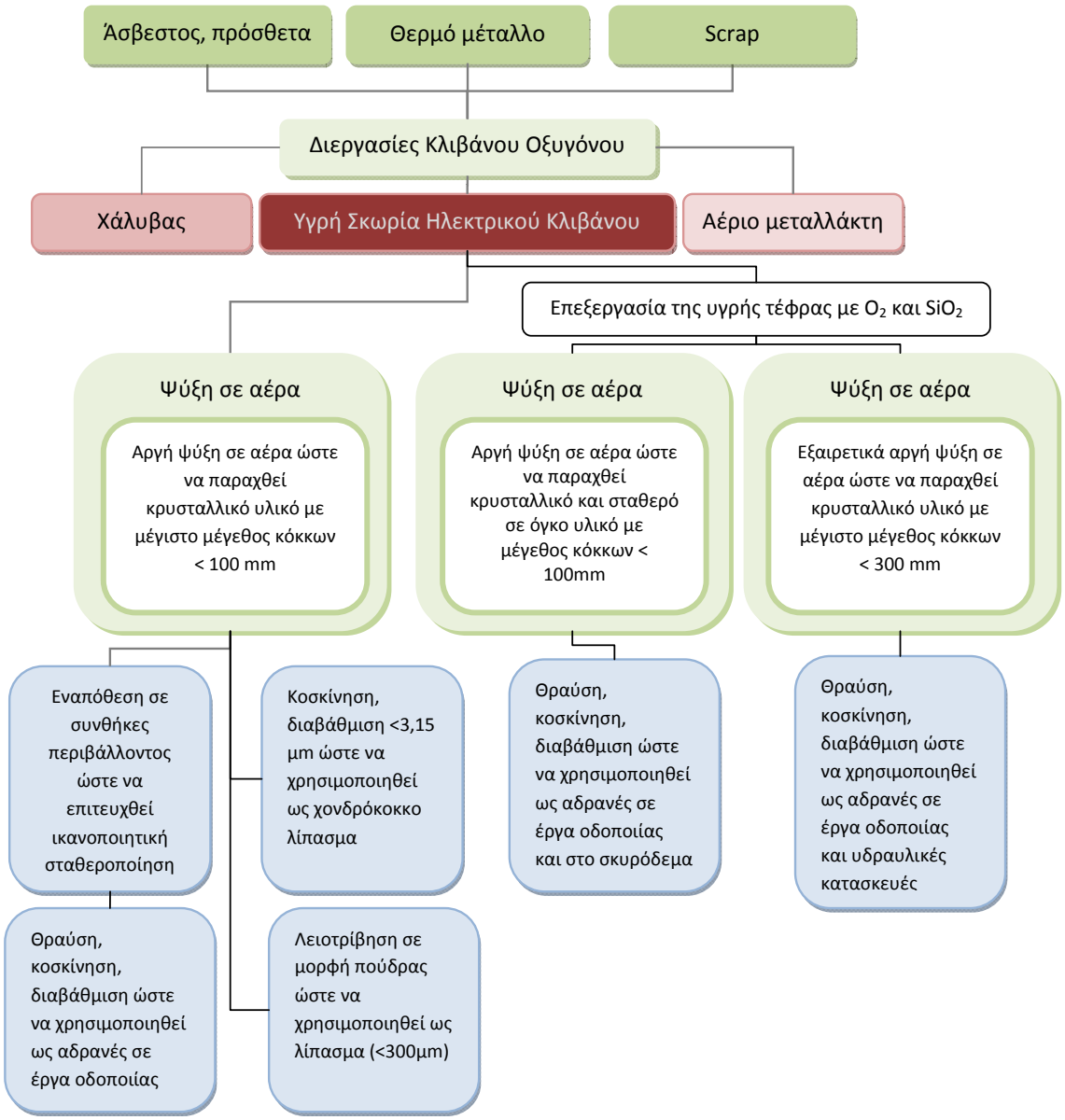
Όλα τα στάδια υπόκειται σε συνεχή έλεγχο παραγωγής όπως, δειγματοληψία, φυσική/χημική ανάλυση και έλεγχο



Σχήμα 3-6: Εφαρμογές Σκωρία Χαλυβουργίας – Σκωρία Κλιβάνου Οξυγόνου

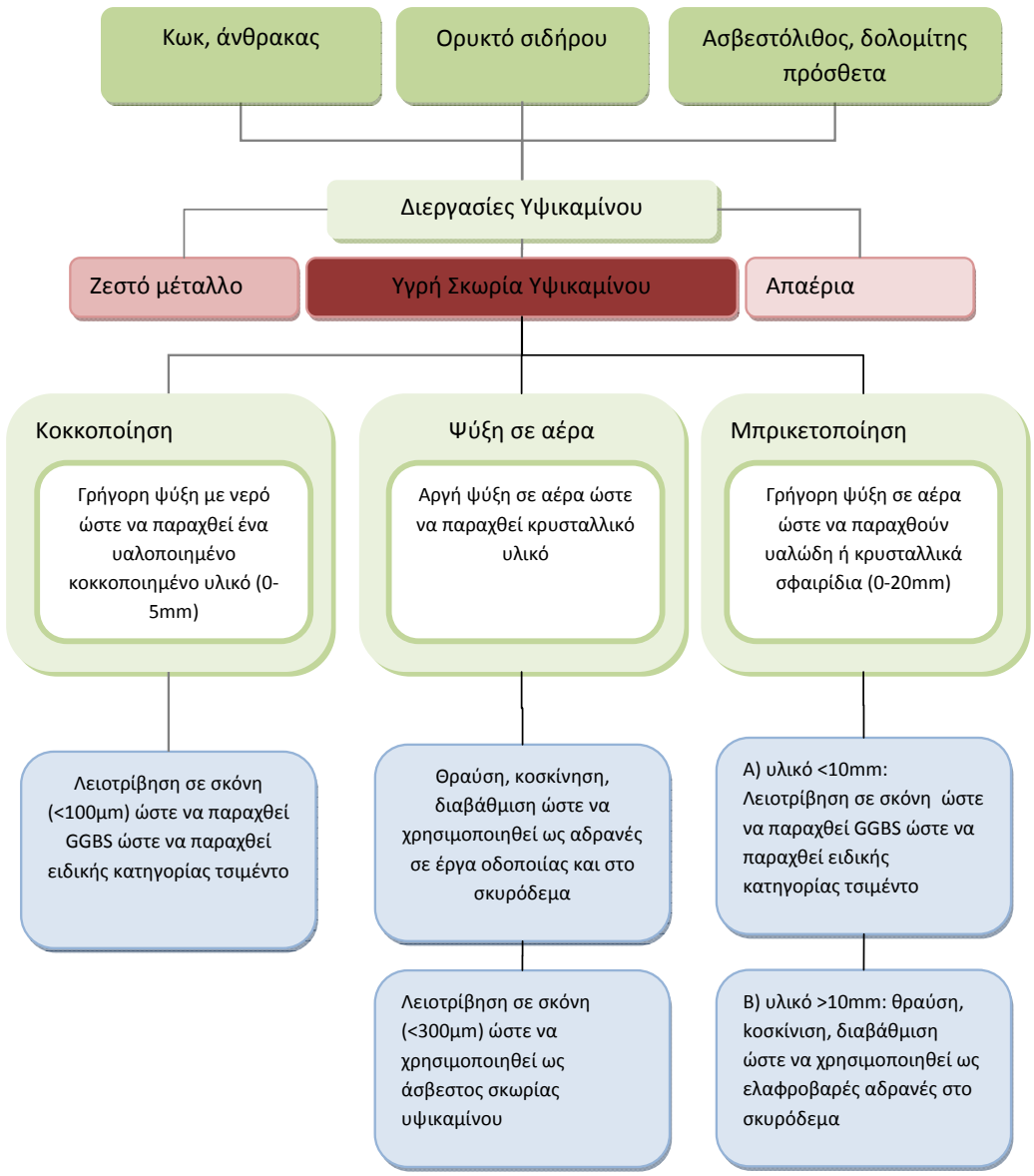
Στάδιο Διεργασίας	Μέτρα που επηρεάζουν την ποιότητα	Ιδιότητες που επηρεάζονται
Προετοιμασία πρώτων υλών	Επιλογή, κατάταξη και προ-επεξεργασία των πρώτων υλών σε σχέση με την χημική σύσταση της σκωρίας	Χημική σύσταση π.χ. CaO, SiO2, P2O5, FeOx, MgO, ιχνοστοιχεία
Διεργασία τήξεως	Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών (ρυθμός O2, ρυθμός ασβέστου και παλαιοσιδήρου	Θερμοκρασία, σύσταση των προϊόντων, (π.χ. FeO, MgOfree), σταθεροποίηση όγκου
Θερμική επεξεργασία	Ελεγχόμενη ψύξη	Δομή, πορώδες, αντοχή, κοκκομετρική διαβάθμιση
Φυσικο-μηχανική Διεργασία	Θραύση, κοσκίνηση, διαβάθμιση, λειοτρίβηση	Μέγεθος κόκκων, σχήμα, κοκκομετρική διαβάθμιση

Σκωρία χαλυβουργίας – Σκωρία Κλιβάνου Οξυγόνου
Όλα τα στάδια υπόκεινται σε συνεχή έλεγχο παραγωγής όπως, δειγματοληψία, φυσική/χημική ανάλυση και έλεγχο



Σχήμα 3-7: Εφαρμογές Σκωρία Χαλυβουργίας – Σκωρία Υψικαμίνου

Στάδιο Διεργασίας	Μέτρα που επηρεάζουν την ποιότητα	Ιδιότητες που επηρεάζονται
Προετοιμασία πρώτων υλών	Επιλογή, κατάταξη και προ-επεξεργασία των πρώτων υλών σε σχέση με την χημική σύσταση της σκωρίας	Χημική σύσταση π.χ. CaO, SiO2, Al2O3, MgO, αλκάλια
Διεργασία τήξεως	Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών (θερμοκρασία υψικαμίνου, ελαχιστοποίηση του άνθρακα, ροή αερίου κτλ)	Θερμοκρασία, σύσταση των προϊόντων
Θερμική επεξεργασία	Διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης: 1. Γρήγορη a. Εμφύσηση αέρα b. Κοκκοποίηση c. μπρικετοποίηση 2. Ενδιάμεση a. Αφροισμός 3. Αργή a. Ψύξη με αέρα	Υαλώδης φάση, δομή, πορώδες Πυκνότητα, αντοχή, πορώδες Αντοχή, πορώδες, αντίσταση στη τριβή, μέγεθος κόκκων
Φυσικο-μηχανική Διεργασία	Θραύση, κοσκίνηση, διαβάθμιση, άλεση	Μέγεθος κόκκων, σχήμα, κοκκομετρική διαβάθμιση



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

[1] www.euroslag.com European Slag Association

[2] «Νόμος-Πλαίσιο για τα απόβλητα» Οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19ης Νοεμβρίου 2008 «για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών»

[3] Δήμητρα Ζαχαράκη, Κώστας Κομνίτσας, Ανθεκτικότητα ανόργανων πολυμερών σκωρίας - καολινίτη σε διάφορα περιβάλλοντα, 5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Ζωγράφου (2009)

[4] Μ. Ν. Ζευγώλης, Ι. Γαϊτάνος, Νικέλιο. Μια γενική θεώρηση, Μεταλλειολογικά- Μεταλλουργικά Χρονικά, 59, σ. 21-27 (1984)

[5] Μ. Ν. Ζευγώλης, Η ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ. Ανάπτυξη και προοπτικές, Ορυκτός Πλούτος, 99, σ. 39-49 (1996)

[6] Μ. Ν. Ζευγώλης, Προστασία του περιβάλλοντος στη μεταλλουργία και τεχνολογία των υλικών, Ε.Μ.Π. Αθήνα (1990)

[7] Y. Kirillidi and E. Frogoudakis, Electric arc furnace slag utilization, In Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, p. 768–772 (2005)

[8] Η Οδηγια 96/61/ΕΚ για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχο της Ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές Προτάσεις για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές Παράγωγη & Μεταποίηση Μέταλλων, ΥΠΕΧΩΔΕ Αθήνα (2001)

[9] The European Slag Association, Position paper on the Legal Status of Slags, January 2006.

[10] The European Slag Association, Position paper on the status of ferrous slag complying with the waste framework directive 2008/98/CE (Article 5/6) and the REACH Regulation, April 2012.

[11] Α. Μουρατίδης, Φ. Κεχαγιά, Χρήση Σκωριών Χαλυβουργίας σε Αντιολισθηρούς Τάπητες, 2ο Πανελλήνιο συνέδριο Οδοποιίας, Βόλος (2005)

[12] Ι. Λιάπης, Χ. Στρατής, Η πρόοδος στην ανακύκλωση βιομηχανικών παραπροϊόντων, 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη δόμηση, Θεσσαλονίκη (2009)

[13] H. Motz, J. Geiseler, Products of steel slags an opportunity to save natural resources, Waste Management, 21 p. 285–293 (2001).

[14] S.R. Rao, Waste management series 7, in: Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes, 2006)

[15] E. Tsakiridis, G.D. Papadimitrious and S. Tsivilis, Utilization of steel slag for portland cement clinker production. J. Hazard. Materials, 152(2), p. 805–811 (2008).

[16] C. Shi, Steel slag—its production, processing, characteristics, and cementitious properties. ASCE J. Mater. Civil Eng., 16(3), p. 230–236 (2004)

[17] W. Shen, M. Zhou and W. Ma, et al. Investigation on the application steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material. J. Hazard. Materials, 164 (1), p. 99–104 (2009)

[18] P. Suer, J. Lindqvist and M. Arm, et al. Reproducing ten years of road ageing—accelerated carbonation and leaching of EAF steel slag. Sci. Total Environ., 407, p. 511–518 (2009).

[19] H. Motz and J. Geiseler, Products of steel slags an opportunity to save natural resources. Waste Management, 21, p. 285–293 (2001)

[20] P. Ahmedzade and B. Sengoz, Evaluation of steel slag coarse aggregate in hot mix asphalt. J. Hazard. Materials, 165 p. 300–305 (2009)

[21] Y. Xue, S. Wu and H. Hou, et al. Experimental investigation of basic oxygen furnace slag used as aggregate in asphalt mixture. J. Hazard. Materials, B138, p. 261–268 (2006)

[22] Y. Huang, R. Bird and O. Heidrich, A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements. Resour. Conserv. Recy., 52, p. 58–73 (2007)

[23] Ε. Αναστασίου, Ι. Παππαγιάννη, Έλεγχος Καταλληλότητας Σκωρίας Κάδου (Ladle Furnace Slag) σαν Συμπληρωματική Κονία για την Παραγωγή Σκυροδέματος, 1° Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη δόμηση, Θεσσαλονίκη, 73-81 (2005)

[24] I. Papayianni, E. Anastasiou, 'Heavyweight Concrete with Steel Slag Aggregates', in R.K. Dhir et al (eds.) Role of Concrete in Nuclear Facilities, Proc. of the Int. Congress Global construction: ultimate concrete opportunities. Dundee, Scotland p.25-32 (2005).

[27] Ι. Λιάπης, Συμπεριφορά σκωρίων χαλυβουργίας στις αντιολισθηρές στρώσεις, 1° Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων ΤΕΕ,: Αθήνα (2008)

[26] Ι. Παπαγιάννη, Ε. Αναστασίου, Μ. Παπαχριστοφόρου, Ι. Τσιπτσής, Μ. Μπέλλα, Μελέτη σκυροδέματος για βιομηχανικά δάπεδα, 1° Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων ΤΕΕ, Αθήνα (2008)

[27] Ε. Αναστασίου, Ι. Παπαγιάννη, Παραγωγή ειδικών σκυροδεμάτων υψηλού οικολογικού προφιλ με τη χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων, 1° Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη δόμηση, Θεσσαλονίκη, σ. 101-110, (2005)

[28] Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, Δ. Βελισσαρίου, Ν. Κατσιώτης, Χ. Ρισκάκης, Προοπτικές αξιοποίησης της σκωρίας Η/Κ παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ στην παραγωγή τσιμέντων, Συνέδριο του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας: "Περιβάλλον & Ανάπτυξη", Αθήνα (2012)

ΧΡΗΣΗ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Η χρήση των ανακυκλωμένων υλικών στην κατασκευή είναι μία από τις πιο ελκυστικές επιλογές, λόγω της μεγάλης ποσότητας που μπορεί να ανακυκλωθεί, των χαμηλών απαιτήσεων στη ποιότητα της ανακυκλωμένης πρώτης ύλης και της εκτεταμένης κατασκευαστικής βιομηχανίας. Τα τελευταία χρόνια αρκετές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα και ως υποκατάστατο του τσιμέντου [1-13]. Το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα είναι ένα άμορφο υλικό με μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο και ασβέστιο, επομένως θεωρητικά μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποζολανικό υλικό.

Χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτης ύλης για την παραγωγή τσιμέντου

Σύμφωνα με τη χημική του σύσταση (όπως φαίνεται και στον πίνακα 4-1) το υαλόθραυσμα αποτελείται κυρίως από SiO_2 γεγονός που το καθιστά υποψήφια πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου. Η κύρια ανησυχία σε αυτή την εναλλακτική εφαρμογή είναι ο τρόπος με τον οποίο τα αλκάλια του γυαλιού θα επηρεάσουν τα άλλα ορυκτά υλικά στο κλίνκερ. Πρόσφατα, δύο μελέτες έχουν διεξαχθεί για τη χρήση του υαλοθραύσματος ως πυριτικής πρώτης ύλης για την παραγωγή τσιμέντου, τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και με δοκιμαστική παραγωγή [14, 15].

Οι Chen et al.[14] χαρακτήρισαν 32 τύπους γυαλιού και παρατήρησαν ότι η χημική τους σύσταση δεν διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το χρώμα ή την προέλευση του γυαλιού, αλλά εξαρτάται από την εφαρμογή του. Η τυπική σύσταση του υαλοθραύσματος ικανοποιεί την απαίτηση των πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου, όσον αφορά το περιεχόμενο σε αλκάλια, το οποίο πρέπει να κυμαίνεται από 0-22%. Το περιεχόμενο σε αλκάλια (Na_2O) των υάλινων μπουκαλιών (που αποτελούν απόρριμμα στο Χονγκ Κονγκ) κυμαίνεται από 10-19% με το μέσο όρο περίπου στο 15%. Δύο δοκιμές σε βιομηχανική κλίμακα διεξήχθησαν με τροφοδοσία σε γυαλί 1 τόνο/ώρα για 24 ώρες και 1,77 τόνους/ώρα για 56 ώρες. Οι ρυθμοί τροφοδοσίας των άλλων πρώτων υλών παρέμειναν σταθεροί στους 280-290 τόνους/ώρα. Τα καυσαέρια από την καπνοδόχο δεν έδειξαν σημαντικές μεταβολές στη συγκέντρωση των ρύπων. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι το περιεχόμενο σε αλκάλια όλων των πρώτων υλών έδειξε μικρή αύξηση σε σχέση με τις μέσες τιμές της προηγούμενης χρονιάς. Μία λεπτομερής ανάλυση της ποιότητας του τσιμέντου έδειξε ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα του τσιμέντου με το συγκεκριμένο ρυθμό τροφοδοσίας γυαλιού. Επίσης, δεν διαπιστώθηκε να υπάρχει κάποια δυσμενής επίδραση στη λειτουργία της περιστροφικής κλιβάνου λόγω της τροφοδοσίας του γυαλιού.

Ορισμένα πολύ ενδιαφέροντα φαινόμενα παρατηρήθηκαν από τη μελέτη των Xie and Xi [15]. Διαπιστώθηκε ότι, η προσθήκη γυαλιού μέσα στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αυξημένης υγρής φάσης μεταξύ των 950 και 1250 ^{o}C, μείωση του περιεχόμενου C_3S στο κλίνκερ και τον σχηματισμό NC_8A_3, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία σκλήρυνση λόγω του υψηλού περιεχόμενου σε αλκάλια και το σχηματισμό ενώσεων $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$. Τελικά, το 40% του Na_2O και το 80% του K_2O απομακρύνεται όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 1350 ^{o}C και καμία άλλη αλλαγή δεν παρατηρείται πέρα από αυτή τη θερμοκρασία. Επομένως, το μεγαλύτερο ποσοστό του Na_2O θα παραμείνει στο κλίνκερ αν το γυαλί χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου.

Χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα

Αρκετές μελέτες είχαν διεξαχθεί τη δεκαετία του ’60 [16, 17] για τον έλεγχο της δυνατότητας χρήσης του γυαλιού ως αδρανούς για την παραγωγή σκυροδέματος. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά λόγω της ρηγμάτωσης του τελικού προϊόντος. Τα τελευταία χρόνια εξετάζεται [1-7, 18] εκ νέου η χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα. Οι Meyer and Baxter [1,2] διεξήγαγαν μία εκτενή εργαστηριακή έρευνα για τη χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα. Σύμφωνα με την προαναφερόμενη μελέτη μπορεί να παραχθεί σκυρόδεμα με αδρανή από υαλόθραυσμα χρησιμοποιώντας ASTM Type III τσιμέντο Portland, 20% μετακαολίνη και κατάλληλη ποσότητα υπερρευστοποιητών. Οι Chen et al. [18] εξέτασαν τις ιδιότητες του σκυροδέματος το οποίο περιέχει ως λεπτόκοκκο αδρανές γυαλί από ηλεκτρονικές συσκευές (E-glass). Το τελικό υλικό παρουσίασε πολύ καλές μηχανικές αντοχές και αντοχή σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Η χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα δεν παρουσιάζει κάποια έντονη επίδραση στην εργασιμότητα του νωπού σκυροδέματος, αλλά μειώνει την κάθιση, τον περιεχόμενο αέρα και το ειδικό βάρος του [6, 18]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των υπαρχόντων μελετών, η παραγωγή σκυροδέματος με αδρανή από υαλόθραυσμα θα απαιτούσε τη χρήση μεγαλύτερης ποσότητας νερού από ότι με τα συμβατικά αδρανή [3]. Η θλιπτική αντοχή, η αντοχή σε κάμψη και γενικότερα οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονται ανάλογα με την αύξηση της ποσότητας των αδρανών από υαλόθραυσμα. Στη μελέτη των Topcu and Canbaz [6] η μείωση της θλιπτικής αντοχής ήταν ιδιαίτερα αισθητή όταν το ποσοστό σε υαλόθραυσμα ξεπερνούσε το 20%.

Ο Terro [19] μελέτησε την επίδραση της αντικατάστασης λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων αδρανών από ανακυκλωμένο γυαλί στις ιδιότητες των νωπών και σκληρυνόμενων σκυροδεμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από τα αποτελέσματα ήταν φανερό ότι, η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος από ανακυκλωμένο γυαλί μειώνεται ως και 20%, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 700°C. Παρόλα αυτά, όταν η αντικατάσταση των αδρανών περιορίζεται στο 10% και η θερμοκρασία σκλήρυνσης

αυξηθεί στους 150 ^{o}C τότε το δοκίμιο με υαλόθραυσμα επιτυγχάνει υψηλότερη θλιπτική αντοχή σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Γενικότερα, σε μικρές αντικαταστάσεις αδρανών (μέχρι 10%) οι ιδιότητες των νωπών και σκληρυνόμενων δοκιμίων ήταν καλύτερες από ότι σε υψηλότερες αντικαταστάσεις.

Σύμφωνα με τα τεστ ψύξης – απόψυξης (ASTM C666) που διεξήχθησαν από τους Pollery et al [3] διαφάνηκε ότι το σκυρόδεμα με αδρανή από ανακυκλωμένο γυαλί έδειξε μικρότερη ανεκτικότητα στις μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα.

Οι Corinaldesi et al. [19] μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες και τη μικροδομή κονιαμάτων τσιμέντου με αντικατάσταση 30-70% των λεπτόκοκκων αδρανών. Από τα αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκε, από τη μακροσκοπική παρατήρηση, φθορά των δοκιμίων λόγω της αλληλεπίδρασης των αδρανών από υαλόθραυσμα με το τσιμέντο όταν η κοκκομετρία του υαλοθραύσματος δεν ξεπερνούσε τα 100μm. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση των μηχανικών αντοχών λόγω της θετικής συμμετοχής του υαλοθραύσματος στη μικροδομή του υλικού.

Διαστολή των κονιαμάτων και των σκυροδεμάτων που περιέχουν αδρανή από υαλόθραυσμα

Η διαστολή των σκυροδεμάτων τα οποία περιέχουν αδρανή από υαλόθραυσμα έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Το χρώμα του γυαλιού φαίνεται να επηρεάζει την τελική απόδοση του υλικού, παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα είναι αντιφατικά. Πιο συγκεκριμένα, σε άλλες μελέτες παρουσιάζονται αποτελέσματα με το καφέ γυαλί να προκαλεί τη μεγαλύτερη διαστολή ακολουθούμενο από το λευκό γυαλί [9], ενώ σε άλλες μελέτες [22] τη μεγαλύτερη διαστολή την προκαλεί το λευκό γυαλί ακολουθούμενο από το καφέ γυαλί. Το πράσινο υαλόθραυσμα, πιθανότατα λόγω του Cr_2O_3 που περιέχει, μπορεί να αναστείλει την πιθανή διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης όταν χρησιμοποιείται ως αδρανές στο σκυρόδεμα. Επιπρόσθετα, πολλοί ερευνητές [20, 21] δεν παρατήρησαν σημαντική διαφορά μεταξύ των χρωματισμών του υαλοθραύσματος.

Αντιφατικά αποτελέσματα παρουσιάζονται και στο χείριστο μέγεθος κόκκων σε σχέση με τη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης. Σύμφωνα με τη μελέτη των Jin et al.[22] το κοινό λευκό γυαλί επέδειξε μεγαλύτερη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης σε μία κοκκομετρία της τάξης των 1,18mm, ενώ σύμφωνα με τους Zhu and Byars, [23] η διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης αυξάνει με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων.

Διάφορες προσπάθειες έχουν γίνει ώστε να μειωθεί ή να εξαλειφθεί η διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης στο σκυρόδεμα. Μία μέθοδος που έχει προταθεί είναι η επίτευξη του κατάλληλου πορώδους ώστε τα προϊόντα της αλκαλοπυριτικής δράσης να διεισδύσουν μέσα στους

πόρους ή να απορροφήσουν την πίεση λόγω διαστολής. Εργαστηριακά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η αύξηση του πορώδους ή η χρήση πορωδών ελαφροβαρών αδρανών στο σκυρόδεμα είναι μία αποτελεσματική μέθοδος για τη μείωση ή την εξάλειψη της διαστολής λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης.

Οι Meyer και Baxter [2] διαπίστωσαν ότι η αύξηση του αερακτικού στα μίγματα του σκυροδέματος μπορεί να μειώσει κατά 50% τη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης. Σε μία άλλη μελέτη βρέθηκε ότι τα δοκίμια σκυροδέματος δεν διαστέλλονται καθόλου αν χρησιμοποιηθεί αφρώδες γυαλί ως αδρανές [24]. Η χρήση εναλλακτικών υλικών όπως είναι η λειοτριβημένη σκωρία υψικαμίνου, η ιπτάμενη τέφρα, η πυριτική παιπάλη κ.α. μπορεί να μειώσουν ή να περιορίσουν την αλκαλοπυριτική δράση [2, 22, 23].

Η χρήση του υαλοθραύσματος ως υποκατάστατο του τσιμέντου

Το υαλόθραυσμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποζολανικό υλικό λόγω της χημικής του σύστασης [25]. Αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί για τη μελέτη των ποζολανικών ιδιοτήτων του λειοτριβημένου γυαλιού και τη χρήση του ως υποκατάστατο του τσιμέντου στο σκυρόδεμα [7, 8, 10, 5, 12,13].

Σύμφωνα με τη μελέτη των Dyer and Dhir [8], ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας στο σύμμεικτο τσιμέντο με υαλόθραυσμα μειώνεται με την αύξηση του υαλοθραύσματος στο μείγμα. Αυτό πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι όποια ποζολανική δράση παρουσιάζει το γυαλί θα συμβεί στις μεγαλύτερες ηλικίες και περιλαμβάνει μόνο μικρά ποσά θερμότητας.

Οι Shao et al. [7] μελέτησαν τη θλιπτική αντοχή, ως δείκτη της ποζολανικής δράσης για τρεις κοκκομετρίες υαλοθραύσματος από λαμπτήρες (150-75 μm, 75-38 μm, <38μm) και για αντικατάσταση 30%. Από τις μετρήσεις φαίνεται ότι, σύμφωνα με το ASTM C618, το υαλόθραυσμα κάτω από τα 38μm καλύπτει τις απαιτήσεις του προτύπου για την αντοχή των 7 ημερών. Το κλάσμα των 75-38 μm οριακά δεν κάλυπτε την τιμή της αντοχής για τις 7 ημέρες αλλά τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά για τις 21 ημέρες. Η παρουσία της πυριτικής παιπάλης σε ποσοστό 15% και αντίστοιχο ποσοστό υαλοθρύασματος όλων των κοκκομετριών δεν ενίσχυσε ιδιαίτερα την ποζολανική δράση του γυαλιού.

Σε μία άλλη μελέτη [26] βρέθηκε ότι η αντοχή των παστών τσιμέντου με υαλόθραυσμα μπορεί να αυξηθεί ως και 25% για 10% αντικατάσταση στις 90 ημέρες. Η λεπτότητα του γυαλιού σε αυτή τη μελέτη ήταν 400m^2/kg αλλά δεν δίνονταν η χημική του σύσταση.

Οι Dyer και Dhir [8] μελέτησαν τη θλιπτική αντοχή κονιαμάτων τσιμέντου με λευκό, πράσινο και καφέ υαλόθραυσμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης υπάρχει ξεκάθαρα διαφορετική συμπεριφορά του υαλοθραύσματος ανάλογα τον χρωματισμό. Τα δείγματα με

πράσινο και λευκό υαλόθραυσμα επέδειξαν μικρή αύξηση της αντοχής στις 28 ημέρες, με βαθμό αντικατάστασης 10%, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Σε αντίθεση με αύτη τη συμπεριφορά, το δοκίμιο που περιείχε καφέ υαλόθραυσμα οριακά ανέπτυξε τις αντοχές του δοκιμίου αναφοράς. Ο ρυθμός ανάπτυξης της θλιπτικής αντοχής ήταν ιδιαίτερα αυξημένος μεταξύ των 7 και των 28 ημερών σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα ποζολανική αντίδραση.

Οι Chen et al. [18] διαπίστωσαν ότι και το «ηλεκτρονικό» γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του τσιμέντου όταν έχει κοκκομετρία μικρότερη από 75 μm καθώς και ως filler για την παραγωγή σκυροδέματος όταν έχει κοκκομετρία μεγαλύτερη από 75 μm.

Σε αυτές τις εφαρμογές λόγω της χαμηλής κοκκομετρίας του γυαλιού δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαστολή λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης [2, 7, 8, 12].

Πίνακας 4-1: Χημική σύσταση διαφόρων εμπορικών γυαλιών [27]

Γυαλί και χρήσεις	SiO2	Al2O3	B2O3	Na2O	K2O	MgO	CaO	BaO	PbO	Άλλα
Κοινό γυαλί										
Φιάλες	66–75	0,7–7		12–16	0,1–3	0,1–5	6–12			
Επίπεδο γυαλί με τεχνολογία Float	73–74			13,5–15	0,2	3,6–3,8	8,7–8,9			
Επίπεδο γυαλί με τεχνολογία Sheet	71–73	0,5–1,5		12–15		1,5–3,5	8–10			
Λαμπτήρες	73	1		17		4	5			
Μαγειρικά σκεύη ασφαλείας	75	1,5		14			9,5			
Βοριοπυριτικό γυαλί										
Χημικά σκεύη	81	2	13	4						
Φαρμακευτικά σκεύη	72	6	11	7	1					
Λαμπτήρες βολφραμίου	74	1	15	4						
Γυαλιά μολύβδου										
Καθοδικός σωλήνας έγχρωμης τηλεόρασης	54	2		4	9				23	
Σωλήνες νέον	63	1		8	6				22	
Ηλεκτρονικά τμήματα	56	2		4	9				29	
Οπτικά πρίσματα	32			1	2				65	
Γυαλιά βαρίου										
Οθόνες έγχρωμης τηλεόρασης	65	2		7	9	2	2	2	2	10% SrO
Οπτικά πρίσματα	36	4	10						41	9%ZnO
Αργιλοπυριτικά γυαλιά										
Σωλήνες καύσης	62	17	5	1		7	8			
Ίνες γυαλιού	64,5	24,5		0,5		10,5				
Resistor substrates	57	16	4			7	10	6		

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

[1] C. Meyer, S. Baxter, W. Jin, Alkali-aggregate reaction in concrete with waste glass as aggregate. In: Proceedings of 4th Materials Engineering Conference: Materials for the New Millennium. Reston, Va: ASCE; p. 1388–97 (1996).

[2] C. Meyer and S. Baxter, Use of recycled glass and fly ash for precast concrete." Rep. NYSERDA 98-18(4292-IABR-IA-96) to New York State Energy Research and Development Authority, Dept. of Civil Engineering and Engineering Mechanics, Columbia University, New York (1998)

[3] C. Pollery, S.M. Cramer, R.V. De La Cruz, Potential for using waste glass in portland cement concrete, Journal of Materials in Civil Engineering, 10(4), p.210–9 (1998)

[4] Z.P. Bazant, G. Zi, C. Meyer, Fracture mechanics of ASR in concretes with waste glass particles of different sizes, Journal of Engineering Mechanics, 126, p. 226–32 (2000)

[5] E.A. Byars, B. Morales-Hernandez, H.Y. Zhu, Waste glass as concrete aggregate and pozzolan, Concrete, 38(1), p. 41–4 (2004)

[6] I.B. Topcu, M. Canbaz, Properties of concrete containing waste glass. Cement and Concrete Research, 34, p. 267–74 (2004)

[7] Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, D. Rodriguez, Studies on concrete containing ground waste glasses, Cement and Concrete Research, 30(1), p.91–100 (2000)

[8] T.D. Dyer, R.K. Dhir, Chemical reactions of glass cullet used as cement component. Journal of Materials in Civil Engineering, 13(6), p. 412–7 (2001)

[9] R. Dhir, T. Dyer, A. Tano, Y. Cui, Towards maximizing the value and sustainable use of glass, Concrete, 38(1), p. 38–40 (2004)

[10] A. Shayan, A. Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete. Cement and Concrete Research, 34, p. 81–9 (2004)

[11] E.A. Byars, B. Morales-Hernandez, H.Y. Zhu, Waste glass as concrete aggregate and pozzolan. Concrete, 38(1), p.41–47 (2004)

[12] C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. Cement and Concrete Research, 35, p. 987–93 (2005)

[13] A. Shayan, A. Xu, Performance of powder as pozzolsnci materials in concrete: A filed trail on concrete slabs. Cement and Concrete Research, 36 p. 457–68 (2006).

[14] G. Chen, H. Lee, K.L. Young, P.L. Yue, A. Wong, T. Tao, K.K. Choi, Glass recycling in cement production—an innovative approach, Waste Management, 22, p. 747–53 (2002)

[15] Z. Xie, Y. Xi, Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of portland cement, Materials Structure, 35, p. 510–5 (2002)

[16] R.G. Pike, D. Hubbard, E.S. Newman, Binary silicate glasses in the study of alkali-aggregate reaction. Highway Research Board bulletin, 1275, p.39–44 (1960)

[17] C.D. Johnston, Waste glass as coarse aggregate for concrete. Journal of Testing and Evaluation, 2(5) p. 344–50 (1974)

[18] C.H. Chen, R. Huang, J.K. Wu, C.C. Yang, Waste E-glass Particles used in cementitious mixtures, Cement and Concrete Research, 36, p. 449–56 (2006).

[19] Mohamad J. Terro, Properties of concrete made with recycled crushed glass at elevated temperatures, Building and Environment, 41(5), p. 633-639 (2006)

[20] S.B. Park, B.C. Lee, J.H. Kim, Studies on mechanical properties of concrete containing waste glass aggregate, Cement and Concrete Research, 34(12), p. 2181–9 (2004)

[21] K. Sobolev, P. Turker, S. Soboleva, G. Iscioglu, Utilization of waste glass in ECOcement: strength properties and microstructural observations, Waste Management, 27, p. 971–6 (2007)

[10] W. Jin, C. Meyer, S. Baxter, "Glascrete"-concrete with glass aggregate, ACI Materials Journal, 97, 2000, p. 208-213 (2000)

[23] H. Zhu, E.A. Byars, Post-Consumer Glass in Concrete: Alkali-Silica Reaction and Case Studies, Proceedings of the Inter. Conf. Sustainable Waste Management: Waste Glass, p. 99-108, Kingston (2004)

[24] V. Ducman, A. Mladenovič, J.S. Šuput, Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali–silica reactivity, Cement and Concrete Research, 32(2), p. 223-226 (2002)

[25] ASTM C618:02, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete

[26] Tadahiro Nishikawa, Manabu Takatsu, Masaki Daimon, Fracture behavior of hardened cement paste incorporating mineral additions, Cement and Concrete Research, 25(6), p. 1218-1224 (1995)

[27] G. W. McLellan, E. B. Shand, Glass Engineering Handbook, McGraw-Hill, Inc. (1984)

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομηχανική επανάσταση άλλαξε τον κόσμο, αποτελώντας μεγάλο στάδιο στην πορεία της ανθρωπότητας. Παρόλα αυτά, η βιομηχανοποίηση συνοδεύεται από την παραγωγή αποβλήτων, τα οποία μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στο φυσικό περιβάλλον. Δυστυχώς, τα περιβαλλοντικά ζητήματα έχουν κερδίσει σε δημοτικότητα μεταξύ της κοινωνίας, των κυβερνήσεων και των βιομηχανικών λόγω των αρνητικών περιβαλλοντικών ζητημάτων.

Στην παρούσα κατάσταση των διαδικασιών παραγωγής καταναλώνονται τεράστιοι τόνοι διαφόρων μορφών πρώτων υλών και φυσικών πόρων. Υπάρχουν πάρα πολλοί λόγοι που συνηγορούν στην αύξηση της ποσότητας των αποβλήτων που πρέπει να αξιοποιηθούν ή να επαναχρησιμοποιηθούν. Μερικοί από αυτούς είναι η μείωση του κόστους διάθεσης, η ελαχιστοποίηση της έκτασης γης που δεσμεύεται από τη διάθεση των αποβλήτων, τα οικονομικά οφέλη από την πώληση των παραγόμενων νέων προϊόντων και η αντικατάσταση των πρώτων υλών από παραπροϊόντα.

Ένα μεγάλο μέρος των αποβλήτων αποτελείται από τα ανόργανα απόβλητα. Ως ανόργανα μπορούν αν οριστούν τα υπολείμματα, απορρίμματα κατεργασίας ή άλλα υλικά που παράγονται κατά την εξαγωγή και την επεξεργασία υλικών προς τη δημιουργία νέων προϊόντων [1,2]. Δεν υπάρχει ένα καθιερωμένο σύστημα αναγνώρισης και ταξινόμησης το οποίο να λαμβάνει υπόψη του τα σημαντικά οικονομικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, ιδιαίτερα την ενδεχόμενη τελική χρήση τους και το βαθμό επεξεργασίας που απαιτείται. Ένα απλό σύστημα έχει προταθεί από τους Harrison et al. [2] με τέσσερις περιγραφικές κατηγορίες:

Τύπος 1 αποβλήτου: αντιπροσωπεύει τα απόβλητα τα οποία θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν με ελάχιστη επεξεργασία, σε μεγάλο βαθμό ως κατασκευαστικά υλικά – όπως τα κλασικά βιομηχανικά ορυκτά μεγάλου όγκου και χαμηλής αξίας. Η αγορά των υλικών αυτών θα βρίσκεται μέσα σε μία μικρή ακτίνα από το χώρο εξόρυξης, αλλά μεγάλες ποσότητες του αποβλήτου θα μπορούν να απομακρυνθούν.

Τύπος 2 αποβλήτου: τα απόβλητα αυτά θα απαιτούσαν μόνο μία μικρή επεξεργασία για την παραγωγή νέων προϊόντων. Μεγάλες ποσότητες των αποβλήτων θα μπορούσαν να απομακρυνθούν μαζί με μικρές ποσότητες από την παραγωγή ενός δευτερεύοντος αποβλήτου. Η αγορά θα είναι σε μεγάλο βαθμό τοπική με δυνατότητα επέκτασης σε εθνικό εμπόριο.

Τύπος 3 αποβλήτου: τα απόβλητα αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πολύτιμων ορυκτών και θα απαιτείτο ένα σημαντικό επίπεδο, πιθανότατα πολύπλοκων, διαδικασιών για την επεξεργασία τους. Το μειονέκτημα αυτού του τύπου είναι ο μεγάλος όγκος των αποβλήτων που θα παραμείνουν στο χώρο και οι μεγάλες κεφαλαιακές επενδύσεις που θα απαιτηθούν για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Είναι πιθανό ότι η αγορά για αυτά της υψηλής αξίας βιομηχανικά ορυκτά προϊόντα να είναι διεθνής.

Τύπος 4 απόβλητου: τα απόβλητα αυτά περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες από ένα εξαιρετικά πολύτιμο ορυκτό (ή περιεχόμενο σε μέταλλα) με παρόμοιες απαιτήσεις και μειονεκτήματα με τον τύπο 3 αποβλήτου.

Θα πρέπει να γίνει δεκτό ότι δεν μπορεί να υπάρχει μηδενική παραγωγή αποβλήτων από οποιαδήποτε διαδικασία κατασκευαστική, βιομηχανική ή μετατροπής και παραγωγής ενέργειας. Συνεπάγεται ότι, για την αποτελεσματική χρήση των παγκόσμιων πόρων η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των αποβλήτων είναι αναγκαία. Ανακύκλωση είναι η επιλογή, ταξινόμηση και επανένταξη των αποβλήτων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ίδιων ή παρόμοιων προϊόντων με το μητρικό υλικό. Επαναχρησιμοποίηση είναι η διαδικασία στην οποία υποβάλλονται τα απόβλητα ώστε να παράγουν ένα χρήσιμο προϊόν το οποίο δεν είναι όμοιο με το υλικό του οποίου η παραγωγή δημιούργησε τα απόβλητα.

Τα τελευταία χρόνια έχει διεξαχθεί σημαντική έρευνα για την παραγωγή υαλοκεραμικών υλικών από ανόργανα απόβλητα, όπως είναι οι ιπτάμενες τέφρες και οι σκωρίες. Η προσαρμοστικότητα της παραγωγικής διαδικασίας των υαλοκεραμικών επιτρέπει τη χρήση παραπροϊόντων και αποβλήτων, όπως προκύπτει από έρευνες για τη χρήση ιπτάμενης τέφρας άνθρακα [55-58], λάσπης από την υδρομεταλλουργική κατεργασία του ψευδαργύρου [59-61], σκωρίας από την παραγωγή χάλυβα [62-65], τέφρας και σκωρίας από την καύση απορριμμάτων [39, 40, 66-73], λάσπης από την παραγωγή αλουμινίου [74], άμμου χυτηρίου [75] κλπ. Επίσης, αρκετές μελέτες έχουν δημοσιευθεί για τη σταθεροποίηση πυρηνικών αποβλήτων στη μάζα υάλων και υαλοκεραμικών [76-77].

Για την παραγωγή του κατάλληλου μητρικού γυαλιού, το οποίο θα κρυσταλλωθεί στη συνέχεια, μπορεί να απαιτείται και η προσθήκη και άλλων πρώτων υλών πέραν των απορριμμάτων. Παρόλα αυτά, επειδή στόχος είναι η βελτιστοποίηση της ποσότητας του απορρίμματος το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί, η ποσότητα των άλλων πρώτων υλών (εκτός του απορρίμματος) είναι όσον το δυνατόν χαμηλή.

Λόγω της μεγάλης ποικιλίας βιομηχανικών αποβλήτων που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των υαλοκεραμικών και συνεπώς λόγω των διαφορετικών χημικών συστάσεων και μορφολογιών

αυτών των αποβλήτων, έχουν αναπτυχθεί πολλές διαδικασίες επεξεργασίας τους, με αποτέλεσμα την παραγωγή υαλοκεραμικών με μεγάλη ποικιλία σε μικροδομή και ιδιότητες.

Η σκωρία υψικαμίνου είναι από τα πρώτα απόβλητα το οποίο εξετάστηκε για την παραγωγή υαλοκεραμικών. Αυτού του τύπου οι σκωρίες αποτελούνται από CaO, SiO_2 και MgO σε μεγάλες ποσότητες, σε συνδυασμό με μικρότερης περιεκτικότητας συστατικά όπως MnO, Fe_2O_3 και S. Η πρώτη προσπάθεια για την παραγωγή υαλοκεραμικών από σκωρία έγινε από την British Iron and Steel Research Association με την παραγωγή του γνωστού «Slagceram» το οποίο παράγεται με τη συμβατική θερμική διαδικασία των δύο σταδίων [78]. Ένα αντίστοιχο υλικό παράχθηκε την ίδια περίοδο και από την πρώην Σοβιετική Ένωση το «Slagsitall» [79]. Πιο πρόσφατες μελέτες ερευνούν τη χρήση μέσων πυρηνοποίησης στη σκωρία υψικαμίνου για την παραγωγή υαλοκεραμικών με τη συμβατική θερμική διαδικασία των δύο σταδίων [3] καθώς και τη χρήση άλλων τύπων μεταλλουργικών σκωριών όπως σκωρία από κλίβανο οξυγόνου [5].

Όσον αφορά την τέφρα από την καύση άνθρακα, τόσο η τέφρα πυθμένα, όσο και η ιπτάμενη τέφρα έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υαλοκεραμικών. Η εφαρμογή αυτή αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο επαναχρησιμοποίησης της τέφρας πέραν από τη χρήση της για κατασκευή οδοστρωμάτων ή τη χρήση της στο τσιμέντο. Υπάρχουν πολλές διαφορές μεταξύ της τέφρας πυθμένα και της ιπτάμενης τέφρας [80]. Π.χ. η ιπτάμενη τέφρα έχει μικρότερο ποσοστό εναπομένοντος περιεχόμενου άνθρακα, έχει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα σφαιρικών σωματιδίων και πολύ λεπτότερα σωματίδια. Παρόλο που υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις στη σύσταση της τέφρας άνθρακα ανά χώρα παραγωγής, ως γενικός κανόνας μπορεί να λεχθεί ότι, η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα περιέχει περισσότερο πυρίτιο και λιγότερο ασβέστιο από ότι η σκωρία υψικαμίνου.

Υαλοκεραμικά από σκωρία μεταλλουργικών διεργασιών

Όπως προαναφέρθηκε η σκωρία υψικαμίνου είναι από τα πρώτα βιομηχανικά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υαλοκεραμικών. Η παραγωγή του υαλοκεραμικού επιτυγχάνεται με τη συμβατική μέθοδο δύο σταδίων. Πρόσφατες μελέτες εστιάζονται στην προσθήκη μέσων πυρηνοποίησης για την παραγωγή αντίστοιχων υαλοκεραμικών. Ειδικότερα, έχει μελετηθεί η προσθήκη του οξειδίου του τιτανίου σε μίγματα με σκωρία υψικαμίνου [3] με την εφαρμογή της συμβατικής μεθόδου δύο σταδίων. Οι μεταλλουργικές σκωρίες συνήθως περιέχουν TiO_2 σε χαμηλή περιεκτικότητα, παρόλα αυτά εξετάστηκε από τον Ovecoglu η αύξηση της συγκέντρωσής του. Η θερμοκρασία πυρηνοποίησης όπως διαπιστώθηκε από τη θερμική ανάλυση των δειγμάτων, ήταν οι 725°C και οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης από τους 950-1100°C. Οι κύριες παραγόμενες κρυσταλλικές φάσεις του προκύπτοντος υαλοκεραμικού ήταν μελιλίτης, γκελενίτης ($Ca_2Al_2SiO_7$) και ακερμανίτης ($Ca_2MgSi_2O_7$). Η παρουσία του οξειδίου του τιτανίου

δείχνει να ευνοεί τις μηχανικές αντοχές του τελικού προϊόντος. Άλλο ένα παράδειγμα της χρήσης του TiO_2 για την παραγωγή υαλοκεραμικών από σκωρία χαλυβουργίας προέρχεται από τη μελέτη των Gomes et al [4]. Σε αυτή την περίπτωση για την παραγωγή των υαλοκεραμικών χρησιμοποιήθηκαν και άλλες πρώτες ύλες όπως ασβεστόλιθος, άμμος, βωξίτης και ιλμενίτης. Από τη μελέτη της μικροδομής και τη θερμική ανάλυση των υλικών σε αυτή την περίπτωση οι θερμοκρασίες των 720 και 883 ^oC ταυτοποιήθηκαν ως θερμοκρασίες πυρηνοποίησης και κρυστάλλωσης αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον ισχυρισμό των μελετητών επιτυγχάνεται ομοιογενής κρυστάλλωση και οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις είναι διοψίδιος ($CaMgSi_2O_6$) και αυγίτης ($(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Al,Si)_2O_6$).

Οι Ferreira et al. [5] εξέτασαν ένα άλλο τύπο σκωρίας, τη σκωρία κλιβάνου οξυγόνου και παρήγαγαν υαλοκεραμικά με ικανοποιητικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Για να επιτευχθεί η κατάλληλη αναλογία οξειδίων χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ποσότητες άμμου και Na_2O. Και σε αυτή την περίπτωση εφαρμόστηκε η θερμική μέθοδος των δύο σταδίων με θερμοκρασία πυρηνοποίησης 660 ^oC και κρυστάλλωσης 775 ^oC. Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις ήταν αυγίτης και βολαστονίτης ($CaSiO_3$).

Οι Fredericci et al. [6] παρήγαγαν υαλοκεραμικά από σκωρία υψικαμίνου και εξέτασαν τη δυνατότητα κρυστάλλωσης τόσο στην επιφάνεια όσο και ομοιογενώς. Από τα αποτελέσματα της έρευνας προέκυψε ότι η σκωρία υψικαμίνου κρυσταλλώνεται κυρίως επιφανειακά και δευτερευόντως εσωτερικά.

Σε μία προσπάθεια μείωσης του κόστους παραγωγής των υαλοκεραμικών, αναπτύχθηκε από το Imperial College of London η παραγωγή υαλοκεραμικών από σκωρία υψικαμίνου με μία πιο απλή θερμική διαδικασία κρυστάλλωσης [7]. Το υλικό που παράχθηκε ονομάστηκε «Silceram» και εξετάστηκε εκτενώς. Το τελικό προϊόν προέκυψε από σκωρία υψικαμίνου μαζί με περίπου 30% κ.β. από απόβλητο σχιστόλιθου ανθρακωρυχείου και μικρές ποσότητες καθαρών οξειδίων. Μία τυπική σύσταση του μητρικού γυαλιού του «Silceram» είναι SiO_2: 48,3, TiO_2: 0,6, Al_2O_3: 13,3, Cr_2O_3, 0,8, Fe_2O_3: 4,0, MnO: 0,4, MgO: 5,7, CaO: 24,7, Na_2O: 1,2, K2O: 1,1. Ιδιαίτερης σημασίας είναι το περιεχόμενο σε Cr_2O_3 και Fe_2O_3, καθώς αυτά τα οξείδια μπορούν να δράσουν ως μέσα πυρηνοποίησης, ενώ η ταυτόχρονη παρουσία τους επιφέρει συνεργιστική δράση. Η παρουσία αυτών των οξειδίων ευνοεί τον σχηματισμό μικρών κρυστάλλων σπινέλιου, ο οποίος με τη σειρά του δρα ως μέσο πυρηνοποίησης για τη δημιουργία των κύριων κρυσταλλικών φάσεων πυρόξενου. Όταν υπάρχει μόνο Cr_2O_3 δημιουργούνται πρωτογενείς πυρήνες σπινέλιου ($MgCr_2O_4$) σε μία στενή θερμοκρασιακή περιοχή γύρω στους 1350^oC. Πρωτογενείς πυρήνες μπορούν να δημιουργηθούν όταν και τα δύο οξείδια (Cr_2O_3 και Fe_2O_3) είναι παρόντα, αλλά σε αυτή την περίπτωση δημιουργούνται και δευτερογενείς πυρήνες. Η δευτερογενής πυρηνοποίηση προκαλείται σε μία θερμοκρασιακή περιοχή 850-1150 ^oC με περιοχή μέγιστης πυρηνοποίησης τους

950 ^{o}C. Το σημαντικό σημείο στη θερμική κατεργασία είναι ότι το θερμοκρασιακό εύρος της διαδικασίας κρυστάλλωσης επικαλύπτεται με το θερμοκρασιακό εύρος της δευτερογενούς πυρηνοποίησης, επομένως είναι δυνατή η κρυστάλλωση σε ένα απλό στάδιο θερμικής κατεργασίας (τροποποιημένη συμβατική μέθοδος ενός σταδίου). Η κύρια κρυσταλλική φάση είναι πυρόξενος με σύσταση πολύ κοντινή με αυτή του διοψίδιου. Μικρές ποσότητες ανορθίτη μπορεί να είναι παρούσες μετά από μία μακρά θερμική κατεργασία [8]. Σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση και τις παραμέτρους της εφαρμοσθείσας κατεργασίας, οι παραγόμενοι κρύσταλλοι επιτυγχάνουν διαφορετικό βαθμό δενδριτικής μορφολογίας. Παραδείγματος χάριν, τα παραγόμενα από καθαρά συστατικά «Silceram» έχουν εντονότερη δενδριτική δομή από ότι τα «Silceram» προερχόμενα από σκωρία. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις ιδιότητες των δύο τύπων προϊόντων [9]. Τα υλικά ελέγχονται ως προς τη θερμική τους αντίσταση, τη φθορά, την αντοχή σε τριβή κ.α. ώστε να χρησιμοποιηθούν σε κατασκευαστικές εφαρμογές.

Πολλοί ερευνητές ακολούθησαν την τροποποιημένη συμβατική μέθοδο του ενός σταδίου όπως ο Francis [10], ο οποίος έλεγξε την ικανότητα υαλοποίησης και μετέπειτα αποϋαλοποίησης διαφορετικής κοκκομετρίας σκωρίας υψικαμίνου σε διάφορα θερμοκρασιακά εύρη. Οι παραγόμενες κρυσταλλικές φάσεις ήταν γκελενίτης, διοψίδιος και $BaAl_2Si_2O_8$. Οι Pisciella et al [11] χρησιμοποίησαν τη συμβατική μέθοδο ενός σταδίου για την παραγωγή υαλοκεραμικών από μίγματα σκωρίας υψικαμίνου, υδρομεταλλουργικής ιλύος ψευδαργύρου, ερυθράς ιλύος, αποστραγγιστικής ιλύος και υαλοθραύσματος.

Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν γίνει για την εφαρμογή της μεθόδου πυροσυσσωμάτωσης για την παραγωγή υαλοκεραμικών από μεταλλουργικές σκωρίες [12, 13, 14]. Κατά τη διαδικασία αυτή διαμορφώνονται ταμπλέτες των πρώτων υλών και ακολουθείται μία υψηλής θερμοκρασίας θερμική επεξεργασία. Η πυροσυσσωμάτωση είναι μια κοινή διαδικασία στην παραγωγή κεραμικών και έχει εφαρμοστεί και στην παραγωγή υαλοκεραμικών. Η μέθοδος αυτή ακολουθείται μόνο όταν υπάρχει προφανές όφελος, διότι υφίστανται περιορισμοί σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των συστατικών τα οποία μπορούν να ταμπλετοποιηθούν και επιπρόσθετα ένα κόστος για την παραγωγή λεπτής σκόνης ώστε να επιτευχθεί η ταμπλετοποίηση [15]. Σε πολλές περιπτώσεις, η συμπίεση και πυρωσυσσωμάτωση σκόνης υάλου παρουσιάζει μικρό πλεονέκτημα, επειδή απαιτείται υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος μπορεί να μην διαφέρουν σημαντικά από τα υαλοκεραμικά που προκύπτουν από τη συμβατική μέθοδο.

Υαλοκεραμικά από ιπτάμενη τέφρα και τέφρα πυθμένα από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς

Υαλοκεραμικά από ιπτάμενη τέφρα άνθρακα παράχθηκαν αρχικά από τους DeGuire και Risbud [16]. Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν διαφορετική από τη συμβατική μέθοδο δύο

σταδίων. Το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης ήταν σχετικά μικρό, ίσως λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε TiO_2 που θα μπορούσε να δράσει ως μέσο πυρηνοποίησης. Οι Cumpston et al. [17] χρησιμοποίησαν για την υαλοποίηση και τη μετέπειτα κρυστάλλωση της ιπτάμενης τέφρας άνθρακα $CaCO_3$ και TiO_2. Σε αυτή την περίπτωση η κύρια κρυσταλλική φάση ήταν ο ανορθίτης. Η προσθήκη του $CaCO_3$ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου τήξεως του μίγματος, ενώ η αυξημένη παρουσία του TiO_2 δεν είχε ως αποτέλεσμα την αναμενόμενη αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης του υλικού.

Αντίστοιχες μελέτες από τους Erol et al έλαβαν χώρα με χρήση ιπτάμενων τεφρών άνθρακα από διάφορες πηγές, χωρίς την προσθήκη άλλων υλικών και μέσων πυρηνοποίησης και με εφαρμογή της συμβατικής μεθόδου δύο σταδίων [18, 19]. Σε αυτή την περίπτωση η κύρια κρυσταλλική φάση που δημιουργήθηκε ήταν αργιλικός διοψίδιος ($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$). Ανάλογα με τον τύπο της τέφρας η θερμοκρασία πυρηνοποίησης κυμάνθηκε μεταξύ 680-728 ^oC ενώ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης μεταξύ 924-960 ^oC. Ένα αναπάντεχο πόρισμα από τις προαναφερόμενες μελέτες ήταν ότι για ορισμένες εκ των χρησιμοποιούμενων τεφρών, η αύξηση του χρόνου πυρηνοποίησης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων. Για τους υπόλοιπους τύπους τεφρών τα αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα, καθώς, η αύξηση του χρόνου κρυστάλλωσης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων και του βαθμού της κρυστάλλωσης.

Ιπτάμενες τέφρες άνθρακα μελετήθηκαν από τους Leroy et al. [20]. Λόγω του υψηλού ιξώδους των τηγμένων τεφρών ήταν απαραίτητη η προσθήκη καθαρού Na_2CO_3 και $CaCO_3$. Η κύρια κρυσταλλική φάση ήταν εσσενεΐτης ($CaFeAlSiO_6$) και ως δευτερεύουσα φάση νεφελίτης (NaAlSiO4). Οι μελετητές ανέφεραν ότι τα παραγόμενα υαλοκεραμικά εκτός από τις αποδεκτές μηχανικές αντοχές επέδειξαν και υψηλή αισθητική ποιότητα με μορφή αντίστοιχη αυτής του σκούρου μαρμάρου.

Οι Peng et al. παρήγαγαν υαλοκεραμικά σφαιρικών νανοκρυστάλλων από ιπτάμενες τέφρες υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας σε αλούμινα [21, 22]. Οι παραγόμενοι κρύσταλλοι αποδόθηκαν σε δομή βολαστονίτη.

Οι Barbieri et al [23, 24, 25] δημοσίευσαν μία σειρά από επιστημονικά άρθρα για την παραγωγή υαλοκεραμικών από ιπτάμενη τέφρα μαζί με άλλα απόβλητα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε αφενός απόβλητο δολομίτη από μεταλλευτική κατεργασία ($CaMg(CO_3)_2$) προκειμένου για την αύξηση του περιεχόμενου CaO και MgO και αφετέρου υαλόθραυσμα για την αύξηση των SiO_2, Na_2O και CaO στο μητρικό γυαλί. Με αυτό τον τρόπο μελετήθηκε σειρά χημικών συστάσεων και ποικιλία παραγόμενων υαλοκεραμικών. Έτσι, παραδείγματος χάριν, όταν στην ιπτάμενη τέφρα άνθρακα προστέθηκε μόνο υαλόθραυσμα, η κύρια κρυσταλλική φάση ήταν βολαστονίτης. Με την προσθήκη επιπλέον και δολομίτη, η κρυσταλλική φάση του βολαστονίτης εντοπίστηκε, μετά από

θερμική κατεργασία, σε μία στενή θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από τους 1000 ^{o}C, ενώ στις υπόλοιπες εξεταζόμενες θερμοκρασίες η κύρια κρυσταλλική φάση ήταν διοψίδιος.

Σε αντίθεση με την ιπτάμενη τέφρα, η τέφρα πυθμένα δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε αντίστοιχο αριθμό μελετών. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ανομοιογενή φύση της, η οποία περιέχει πολύ πιο χονδρούς κόκκους και μεγάλη ποσότητα άκαυστου άνθρακα, ο οποίος δεν ευνοεί την παραγωγή υαλοκεραμικών. Παρόλα αυτά, οι Kniess et al. [26] παρήγαγαν υαλοκεραμικά με τη συμβατική μέθοδος της δομής $Li_2OAl_2O_3SiO_2$. Η τέφρα πυθμένα πριν από τη χρήση υποβλήθηκε σε μαγνητικό διαχωρισμό ώστε να μειωθεί η περιεχόμενη ποσότητα σιδήρου και να ελεγχθεί καλύτερα η κρυστάλλωση των υάλων. Για να επιτευχθεί η υαλοποίηση χρησιμοποιήθηκαν επίσης TiO_2, Al_2O_3 και Li_2CO_3. Τα υαλοκεραμικά αυτά παρουσίασαν χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής.

Μίγματα τέφρας άνθρακα και υαλοθραύσματος έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υαλοκεραμικών με πυροσυσσωμάτωση [27]. Σε πιο πρόσφατες μελέτες, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υαλοκεραμικών με ειδικές ιδιότητες όπως μαγνητικές [28] με χρήση τέφρας άνθρακα και βοριοπυριτικό γυαλί. Η κύρια παραγόμενη κρυσταλλική φάση ήταν χριστοβαλίτης, καθώς και φάσεις τύπου φερρίτη.

Οι Francis et al. [29, 30] διερεύνησαν επίσης τον συνδυασμό ιπτάμενης τέφρας άνθρακα και υαλοθραύσματος με τη μέθοδο της πυροσυσσωμάτωσης και στη συνέχεια με κρυστάλλωση. Η ανάπτυξη της μικροδομής μεταβαλλόταν ανάλογα με το ποσοστό του υαλοθραύσματος και τη θερμική κατεργασία. Για παράδειγμα, στους 1000 ^{o}C παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού στου υαλοθραύσματος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των κρυσταλλικών φάσεων του SiO_2. Από την άλλη πλευρά η αυξημένη παρουσία του υαλοθραύσματος είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του σχηματισμού πυρόξενων και ανορθίτη.

Υαλοκεραμικά από τέφρα άνθρακα έχουν παραχθεί και με τη μέθοδο Petrurgic. Με την εφαρμογή αυτής της μεθόδου οδηγούμαστε στην ανάπτυξη υαλοκεραμικών με ελεγχόμενη, συνήθως πολύ αργή, ψύξη του μητρικού γυαλιού από την τετηγμένη κατάσταση παραλείποντας τη διατήρηση σε ενδιάμεση θερμοκρασία. Με τη μέθοδο αυτή, η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη κρυστάλλων μπορεί να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια της ψύξεως. Η μέθοδος αυτή θεωρείται πιο οικονομική τόσο από την τροποποιημένη συμβατική μέθοδο όσο και από τη μέθοδο της πυροσυσσωμάτωσης. Στις δύο τελευταίες μεθόδους καταναλώνονται μεγαλύτερα ποσά ενέργειας λόγω της επαναθέρμανσης του γυαλιού σε δύο στάδια σε υψηλή θερμοκρασία, ένα για την πραγματοποίηση της διαδικασίας εσωτερικής πυρηνοποίησης και ένα για τη διαδικασία ανάπτυξης κρυστάλλων [29, 38].

Οι Francis et al. [29] ανέπτυξαν υαλοκεραμικά με χρήση ιπτάμενης τέφρας άνθρακα και υαλοθραύσματος. Για την παραγωγή των υαλοκεραμικών εφαρμόστηκαν δύο ρυθμοί ψύξης του υλικού 10°C/min και 1°C/min. Με την εφαρμογή του αργού ρυθμού ψύξης αυξάνεται η

πιθανότητα για το σχηματισμό πλαγιοκλάστων με την αύξηση της προσθήκης υαλοθραύσματος. Για ακόμα μία φορά το αισθητικό αποτέλεσμα ήταν υψηλό με παραγωγή υαλοκεραμικών με γυαλιστερό μαύρο χρώμα. Με την εφαρμογή του πιο γρήγορου ρυθμού ψύξης ευνοείται η παραγωγή κρυσταλλικής φάσης δενδριτικού μαγνητίτη στον οποίο οφείλονται και οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

Οι Kim et al. [30] παρουσίασαν μία εργασία με εφαρμογή μίας θερμικής κατεργασίας λίγο διαφορετικής από τη μέθοδο Petrurgic, αλλά βασισμένη στις ίδιες αρχές. Με τη μέθοδο αυτή παρήγαγαν υαλοκεραμικά από ιπτάμενη τέφρα άνθρακα με την προσθήκη CaO και TiO_2. Το παραγόμενο υαλοκεραμικό είχε μονολιθική κρυσταλλική δομή $(Ca_{0.05})AlSi_{0.75}P_{0.5}O_{4.5}$. Τα υαλοκεραμικά αυτά παρουσίασαν πολύ υψηλή δυσθραυστότητα.

Παραγωγή υαλοκεραμικών από άλλα απόβλητα

Ένα μεγάλο και συνεχώς αυξανόμενο πρόβλημα είναι η διάθεση μεγάλης ποσότητας στερεών αποβλήτων από την καύση των αστικών απορριμμάτων. Ανάλογα με τη σύσταση των αστικών απορριμμάτων περίπου το 10-25% παραμένει ως υπόλειμμα με τη μορφή τέφρας πυθμένα, ιπτάμενης τέφρα ηλεκτρόφιλτρων και σκωρίας. Ιδιαίτερα, η παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα είναι πολύ δύσκολο να διαχειριστεί λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα (όπως, As, Pb, Sb, Sn, Sr) καθώς και λόγω της παρουσίας οργανικών ρυπαντών.

Η υαλοποίηση των αποβλήτων δίνει τη δυνατότητα της ακινητοποίησης των τοξικών ουσιών σε μία αδρανή υαλώδη μάζα [31]. Διάφορες τεχνολογίες υαλοποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία υπολειμμάτων καύσης, από τη συμβατική μέθοδο του ηλεκτρικού κλιβάνου μέχρι τεχνολογίες πλάσματος [32-37]. Το τελικό προϊόν σε όλες τις περιπτώσεις είναι ένα υαλώδες υλικό το οποίο έχει εγκλωβίσει στη μάζα του όλα τα τοξικά στοιχεία και τα βαρέα μέταλλα. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μία προσπάθεια για την αναβάθμιση των φυσικών, αισθητικών και μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος ώστε να δύναται να χρησιμοποιηθεί ως κατασκευαστικό υλικό. Επομένως, οι περισσότερες έρευνες σε αυτόν το τομέα εστιάζουν στην παραγωγή υαλοκεραμικών με ανώτερες ιδιότητες από αυτές της παραγόμενης υάλου από τέφρα αστικών απορριμμάτων. Στον πίνακα 5-1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα συστήματα που ερευνήθηκαν για την παραγωγή υαλοκεραμικών από τέφρα καύσης αστικών απορριμμάτων.

Εκτός από τη σκωρία υψικαμίνου, την ιπτάμενη τέφρα και την τέφρα από την καύση των οικιακών απορριμμάτων υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίηση και άλλων τύπων πυριτικών αποβλήτων για την παραγωγή υαλοκεραμικών. Ο πίνακας 5-2 αποτελεί μία σύνοψη των αποβλήτων και των συστημάτων που έχουν διερευνηθεί για την παραγωγή υαλοκεραμικών.

Πίνακας 5-1 : Συστήματα υαλοκεραμικών από υπολείμματα καύσης απορριμμάτων

Αρχικό υλικό	**Μέθοδος παραγωγής**	**Κύρια κρυσταλλική φάση**	**Πυκνότητα (g cm^{-3})**	**Σκληρότητα (GPa)**	**Βιβλιογραφική αναφορά**
100% vitrified filter dust from waste incinerators	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Diopside	2,89	7,9	Boccaccini et al. [39-40]
Vitrified glass of incinerator fly ash	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Akermanite	3,02±0,01	6,6±0,2	Romero et al. [41]
65 wt% incinerator fly ash + 35 wt% glass cullet	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Clinoestatite and Akermanite	2,95	5,9	Romero et al. [42]
Vitrified mixture of 75 wt% MSW incinerator fly ash + 20 wt%SiO2, 5 wt%MgO, and 2 wt%TiO2	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Diopside	2,78	6,73	Park et al. [43]
10 wt% steel dust + 90 wt% incinerator fly ash	Συμβατική μέθοδος ενός σταδίου	Augite, Akermanite, Donathite	3,20	8,5	Cheng [44]
100% vitrified incinerator fly ash	Μέθοδος κόνεως	Gehlenite	2,07	n/r	Cheng et al. [45]
100% vitrified incinerator fly ash	Συμβατική μέθοδος ενός σταδίου/Μέθοδος κόνεως	Gehlenite	2,70-2,80/2,5	8-9/2-3	Cheng et al. [46]
Vitrified glass frits containing 60 parts of incinerator fly ash, 25 parts of glass cullet, 25 parts of quartz, and 4 parts of H3BO3	Μέθοδος κόνεως	Ferrobustamite	2,61/2,65/2,65	5,57/5,88/5,67	Karamanov et al. [47]
Bottom ash – Bergamo, Italy + waste from kaolin ore extraction	Μέθοδος κόνεως	Feldspars (anorthite & albite), and pyroxenes (diopside & augite)	2,2	2	Appendino et al. [48]

Πίνακας 5-2: Συστήματα υαλοκεραμικών από πυριτικά απόβλητα

Αρχικό υλικό	**Μέθοδος παραγωγής**	**Κύρια κρυσταλλική φάση**	**Πυκνότητα (g cm−3)**	**Σκληρότητα (GPa)**	**Βιβλιογραφική αναφορά**
Feldspar with combinations of limestone dust, Na2CO3, Fe2O3, Cr2O3, phosphorus slurry, alumina, metallurgy slag, and/or CaF2	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Diopside or diopside-hedenbergite solid solution	2,63-2,76	3,53-4,94	Gorokhovsky et al. [49]
100 wt% sewage sludge incinerated ash +15 wt% CaO	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Anorthite and wollastonite	n/r	n/r	Endo et al. [50]
100 wt% sewage sludge incinerated ash +50 wt% limestone	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Anorthite, diopside, and forsterite	3,00	6 (Mohs' hardness)	Suzuki et al. [51]
90 wt% sewage sludge incinerated ash + 10 wt% CaO	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Diopside	2,87	6,23	Park et al. [52]
37.2 wt% calcined goethite + 23.0 wt% granite + 37.8 wt% glass cullet + 2.0 wt% TiO2	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Titanomagenetite, franklinite (zinc ferrite) and diopside pyroxenes	3,10	9,5	Marabini et al. [53]
60 wt% goethite + 10 wt% dolomite + 30 wt% glass cullet	Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων	Magnetite and franklinite	3,41 (του μητρικού γυαλιού)	6,85 (του μητρικού γυαλιού)	Romero et al. [54]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] D.J. Harrison, A.J. Bloodworth, J.M. Eyre, M. Macfarlane, C.J. Mitchell, P.W. Scott, and E.J. Steadman, Utilisation of mineral waste: Case studies. BGS Commissioned Report CR/02/227N (2002)

[2] D.J. Harrison, A.J. Bloodworth, J.M. Eyre, M. Macfarlane, C.J. Mitchell, P.W. Scott, and E.J. Steadman, Minerals from waste: Project Summary Report. BGS Commissioned Report CR/02/228N (2002)

[3] M.L. Öveçoğlu, Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100 °C, Journal of the European Ceramic Society, 18(2), p. 161-168 (1998)

[4] V. Gomes, C. D. G. de Borba, H. G. Riella, Production and characterization of glass ceramics from steelwork slag, Journal of Materials Science, 37(12), p. 2581-2585 (2002).

[5] E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, L. A. M.Scudeller, Glass and glass-ceramic from basic oxygen furnace (BOF) slag, Glass Science and Technology, 75(2) p.75-86 (2002).

[6] C. Fredericci, E. D. Zanotto, E. C. Ziemath, , Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 273, p. 64-75 (2000).

[7] R. D. Rawlings, Production and Properties of Silceram Glass Ceramics, in Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications. Eds. T. Manfredini, G.C. Pellacani and J. M. Rincon. Mucchi Editore, Modena, Italy p. 115-133 (1997).

[8] S. Carter, C. B. Ponton, R. D. Rawlings, P. S. Rogers, Microstructure, chemistry, elastic properties and internal-friction of Silceram glass-ceramics, Journal of Materials Science, 23, p. 2622-2630(1988).

[9] H. S. Kim, R. D.Rawlings, P. S. Rogers, Sintering and crystallization phenomena in Silceram glass, Journal of Materials Science, 24, p. 1025-1037 (1989).

[10] A.A. Francis, Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material, Journal of the European Ceramic Society, 24(9), p.2819-2824 (2004)

[11] P. Pisciella, S. Crisucci, A. Karamanov, M. Pelino, Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes Waste Management, 21(1), p. 1-9 (2001)

[12] R. Cimdins, I. Rozenstrauha, L. Berzina, J. Bossert, M. Bücker, Glassceramics obtained from industrial waste, Resources, Conservation and Recycling, 29(4), p. 285-290 (2000)

[13] Hongyu Liu, Hongxia Lu, Deliang Chen, Hailong Wang, Hongliang Xu, Rui Zhang, Preparation and properties of glass–ceramics derived from blast-furnace slag by a ceramic-sintering process, Ceramics International, 35(8), p. 3181-3184 (2009)

[14] I. Rozenstrauha, R. Cimdins, L. Berzina, D. Bajare, J. Bossert, A. R. Boccaccini, Sintered glass-ceramic matrix composites made from Latvian silicate wastes, Glass Science and Technology, 75, p. 132-139 (2002).

[15] Fei Peng, Kai-Ming Liang, Hua Shao, An-Min Hu, Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified red mud, Chemosphere, 59(6), p. 899-903 (2005)

[16] E. J. DeGuire, S. H. Risbud, Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash, Journal of Materials Science, 19, p. 1760-1766 (1984)

[17] B. Cumpston, F. Shadman, S. Risbud, Utilization of coal-ash minerals for technological ceramics, Journal of Materials Science, 27, p. 1781-1784 (1992).

[18] M.Erol, U.Demirler, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu, M. L. Öveçoğlu, Characterization investigations of glass-ceramics developed from Seyitömer thermal power plant fly ash, Journal of the European Ceramic Society, 23, p. 757-763(2003)

[19] M. Erol, A. Genç, M. L. Ovecoglu, E. Yücelen, S. Küçükbayrak, Y.Taptık, Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes, J. European Ceramic Society, 20, p. 2209-2214 (2000).

[20] C. Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes, Production of glass-ceramics from coal ashes,Journal of the European Ceramic Society, 21(2), p. 195-202 (2001)

[21] F. Peng, K. Liang, A. Hu, H. Shao, Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified coal fly ash, Fuel, 83(14-15), p. 1973-1977 (2004)

[22] F. Peng, K.Liang, A.Hu, Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash, Fuel, 84, p. 341-346 (2005)

[23] L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincon, M. Romero, Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash, Fuel, 78, p. 271-276 (1999)

[24] L. Barbieri, A. M. Ferrari, I. Lancellotti, C. Leonelli, J. Ma. Rincon, M. Romero, Crystallization of (Na2O-MgO)-CaO-Al2O3-SiO2 Glassy Systems Formulated from Waste Products, J. American Ceramic Society, 83p. 2515-2520 (2000)

[25] L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, G. C.Pellacani, J. Ma. Rincon, M. Romero, Nucleation and Crystallization of New Glasses from Fly Ash Originating from Thermal Power Plants, J. American Ceramic Society,84, p. 1851-1858 (2001)

[26] C. T. Kniess, C. D. G. de Borba, E. Neves, N. C. Kuhnen, H. G. Riella, Obtaining and Characterizing Li2O-Al2O3-SiO2 Glass-Ceramics Using Coal Bottom Ash as Raw Material, Interceram, 51, p.140-143 (2002)

[27] A. R. Boccaccini, M. Bucker, J. Bossert, K.Marszalek, , Glass Matrix Composites from Coal Flyash and Waste Glass, Waste Management ,17, p. 39-45 (1997)

[28] A. A. Francis, R. D.Rawlings, R. Sweeney, A. R. Boccaccini, Processing of coal ash into glass ceramic products by powder technology and sintering, Glass Technology, 43, p. 58-62 (2002)

[29] A.A. Francis, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini, Glass–ceramics from mixtures of coal ash and soda-lime glass by the petrurgic method, J. Materials Science Letters, 21, p. 975–980 (2002)

[30] J. M. Kim, H. S. Kim, Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, J. European Ceramic Society, 24, p. 2825-2833 (2004)

[31] R.Gutman, Thermal technologies to convert solid waste residuals into technical glass products, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol, 69, p. 285-299 (1996)

[32] S.Sakai, M. Hiraoka, , Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes, Waste Management, 20, 249-258 (2000)

[33] Y. J. Park, J. Heo, , Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator, Journal of Hazardous Materials, B91, p. 83-93 (2002)

[34] C. C. Tzeng, Y. Y. Kuo, T. F. Huang, D. L. Lin, Y. J. Yu, Treatment of radioactive wastes by plasma incineration and vitrification for final disposal, Journal of Hazardous Materials, 58, p. 207-220 (1998)

[35] T. W. Cheng, J. P. Chu, C. C.Tzeng, Y. S.Chen, Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology, Waste Management, 22, p. 485-490 (2002)

[36] K. E. Haugsten, B.Gustavson, Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration, Waste Management , 20, p. 167-176 (2000)

[37] K. Nishida, Y. Nagayoshi, H. Ota, H. Nagasawa, Melting and stone production using MSW incinerated ash, Waste Management, 21, p. 443-449 (2001)

[38] Dinh Hieu Vu, Kuen-Sheng Wang, Jung-Hsing Chen, Bui Xuan Nam, Bui Hoang Bac, Glass–ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash, Waste Management, 32, p. 2306–2314 (2012)

[39] M. Romero, R. D. Rawlings, J. Ma. Rincón, Development of a New Glass Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration, J. European Ceramic Society, 19, p. 2049-2058 (1999)

[40] A. R. Boccaccini, M. Köpf, , W. Stumpfe, Glass-Ceramics from Filter Dusts From Waste Incinerators, Ceramics International, 21, p. 231-235 (1995).

[41] M. Romero, R. D.Rawlings, J. Ma. Rincon, Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration, J. Non-Crystalline Solids, 271, p. 106-118 (2000)

[42] M. Romero, J. Ma. Rincon, R. D. Rawlings, A. R. Boccaccini, Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics, Materials Research Bulletin, 36, p.383-395 (2001)

[43] Y. J. Park, J.Heo, Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling, Ceramics International, 28, p. 689-694 (2002)

[44] T.W. Cheng, Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash, Chemosphere, 50, p. 47-51 (2003)

[45] T. W. Cheng, T. H. Ueng, Y. S. Chen, J. P. Chiu, Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, Ceramics International, 28, p. 779-783 (2002)

[46] T. W. Cheng, Y. S. Chen, On formation of CaO-Al2O3-SiO2 glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash, Chemosphere, 51, p. 817-824 (2003)

[47] A. Karamanov, M. Pelino, M. Salvo, I. Metekovits, Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes. Part II. The influence of the particle size and heat-treatment on the properties, Journal of the European Ceramic Society, 23, p. 1609-1615 (2003)

[48] P. Appendino, M. Ferraris, I. Matekovits, M.Salvo, Production of glass-ceramic bodies from bottom ashes of municipal solid waste incinerators, Journal of the European Ceramic Society, 24, p. 803-810 (2004)

[49] A. Gorokhovsky, J. I.Escalante-Garcia, V. Gorokhovsky, D. Mescheryakov, Inorganic Wastes in the Manufacture of Glass and Glass-Ceramics: Quartz-Feldspar Waste of Ore-Refining, Metallurgical Slag, Limestone Dust, and Phosphorus Slurry, Journal of the American Ceramic Society, 85, p. 285-287 (2002)

[50] H. Endo, Y. Nagayoshi, K. Suzuki, Production of glass ceramics from sewage sludge, Water Science and Technology, 36, p. 235-241 (1997)

[51] S. Suzuki, M. Tanaka, T. Kaneko, Glass-ceramic from sewage sludge ash, Journal of Materials Science, 32, p. 1775-1779 (1997)

[52] Y. J. Park, S. O. Moon, J. Heo, Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, Ceramics International, 29, p. 223-227 (2003)

[53] A. M. Marabini, P. Plescia, D. Maccari, F. Burragato, M. Pelino, New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre, International Journal of Mineral Processing, 53, p. 121-134 (1998)

[54] M. Romero, J. Ma. Rincon, Preparation and Properties of High Iron Oxide Content Glasses Obtained from Industrial Wastes, Journal of the European Ceramic Society, 18, p. 153-160 (1998)

[55] S. Kumar, K. K. Singh, P. Ramachandrarao, Synthesis of Cordierite from Fly Ash and Its Refractory Properties, J. Materials Science Letters, 19, p. 1263-1265 (2000)

[56] A. R. Boccaccini, M. Bücker, J. Bossert, Glass and Glass-Ceramics from Coal Flyash and Waste Glass, Tile and Brick International, 12, p. 515-518 (1996)

[57] R. Cioffi, P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro and G. Quattroni, Glass-ceramics from fly ash with added Li2O. Journal of the European Ceramic Society, 13, p. 143-148 (1994)

[58] M. Erol, S. Kucukbayrak, A. Ersoy-Mericboyu, M. L.Ovecoglu, Crystallisation behaviour of glasses produced from fly ash, J. European Ceramic Society, 21, p. 2835-2841 (2001)

[59 L.] Montanaro, N. Bianchini, J. Ma.Rincon, M.Romero, Sintering Behaviour of Pressed Red Mud Wastes from Zinc Hydrometallurgy, Ceramics International, 27, p. 29-37 (2001)

[60] M. Romero, J. Ma.Rincón, S. Musik, V. Kozhukharov, Mössbauer Effect and X-ray Distribution Function Analysis in Complex Na2O-CaO-ZnO-PbO-Fe2O3-Al2O3-SiO2 Glasses and Glass-Ceramics, Mater. Res. Bull., 34, p. 1107-1115 (1998)

[61] A. Karamanov, P. Pisciella, C. Cantalini, M. Pelino, Influence of Fe3+/Fe2+ Ratio on the Crystallisation of Iron-Rich Glasses Made with Industrial Wastes, J. American Ceramic Society, 83, p. 3153-3157 (2000)

[62] L. I. Frantseyuk, I. V. Blintsova, A. E. Seredkin, Synthesis of Slag-Glass Ceramics, Glass and Ceramics, 53, p. 356-361 (1996)

[63] J. A. Topping, The Fabrication of Glass-Ceramic Materials Based on Blast Furnace Slag. A Review, J. Canadian Ceramic Society, 45, p. 63-67 (1976)

[64] T. Shaoqiu, L. Zhonjung, Ch. Guorong, Studies of the Crystallisation of Antimony-Containing Slag Glass-Ceramic, J. American Ceramic Society, 75, p. 440-446 (1992)

[65] G. A. Khater, The Use of Saudi Slag for the Production of Glass-ceramic Materials, Ceramics International, 28, p. 59-67 (2002)

[66] A. R. Boccaccini, M. Petitmermet, E. Wintermantel, Glass-ceramics from Municipal Incinerator Fly Ash, Am. Ceram. Soc. Bulletin, 76, p. 75-78 (1997)

[67] J. Ma. Rincón, M. Romero, A. R. Boccaccini, Microstructural Characterisation of a Glass and a Glass-Ceramic Obtained from Municipal Incinerator Fly Ash, J. Materials Science, 34, p. 4413-4423 (1999)

[68] L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, Thermal and Chemical Behaviour of Different Glasses Containing Steel Flyash and Their Transformation into Glass-Ceramics, J. European Ceramic Society, 22, p. 1759-1765 (2002)

[69] A. Polettini, R. Pomi, L. Trinci, A. Muntoni, S. Lo Mastro, Engineering and Environmental Properties of Thermally Treated Mixtures Containing MSWI Fly Ash and Low-Cost Additives, Chemosphere, 56, p. 901-910 (2004)

[70] K. S. Wang, K.Y. Chiang, J.K. Perng, C.J. Sun, The Characteristics Study on Sintering of Municipal Solid Waste Incinerator Ashes, J. Hazardous Materials, 59, p. 201-210 (1998)

[71] H. S. Kim, J. M. Kim, T. Oshikawa, K. Ikeda, Production and Properties of Glass-Ceramics from Incinerator Fly Ash, Mater. Sci. Forum, 439, p. 180-185 (2003)

[72] J.M.Kim, H.S. Kim, Glass-Ceramic Produced from a Municipal Waste Incinerator Fly Ash with High Cl Content, J. European Ceramic Society, 24, p. 2373-2382 (2004)

[73] L. Stoch, Homogeneity and Crystallisation of Vitrified Municipal Waste Incinerator Ashes, Glass Technology, 45, p. 71-73 (2004)

[74] P.Zhang, J. Yan, Mossbauer and Infrared Spectroscopy Investigation on Glass-Ceramics Using Red Mud, Z. Metallk., 91, p. 764-768 (2000)

[75] Z. Gao, C. H.Drummond III, Thermal Analysis of Nucleation and Growth of Crystalline Phases in Vitrified Industrial Wastes, J. American Ceramic Society, 82, p. 561-565 (1999)

[76] S.V. Raman, Microstructures and leach rates of glass-ceramic nuclear waste forms developed by partial vitrification in a hot isostatic press. Journal of Materials Science, 33 p. 1887-1895 (1998)

[77] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, C.Fillet, Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from SiO2-Al2O3-CaO-ZrO2-TiO2 glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): study of internal crystallization. Journal of Nuclear Materials, 335, p. 14-32 (2004)

[78] M. W. Davies, B. Kerrison, W. E. Gross, W. J. Robson, and D. F. Wichell, Slagceram: a glass-ceramic from blast-furnace slag, Journal of Iron Steel Institute. 208(4), p. 348-370 (1970)

[79] A. I. Berezhnoi, "Glass-Ceramics and Photo-Sitalls" Trans. from Russian, Plenum Press, New York and London (1970)

[80] E. Benavidez, C. Grasselli, N. Quaranta, Densification of ashes from a thermal power plant, Ceramics International, 29, p. 61-68 (2003)

[81] T.W. Cheng, Effect of additional materials on the properties of glass–ceramic produced from incinerator fly ashes. Chemosphere, 56, p. 127–131 (2004)

[82] M. Aloisi, A. Karamanov, G. Taglieri, F. Ferrante, M. Pelino, Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes. J. Hazardous Materials, B137, p.138–143 (2006)

[83] A.A. Francis, R.D. Rawlings, R. Sweeney, A.R. Boccaccini, Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass. J. Non-Crystalline Solids, 333, p. 187–193 (2004)

[84] L. Barbieri, A.C. Bonamartini, I. Lancellotti, 2000. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass–ceramics from municipal and industrial wastes. J. European Ceramic Society, 20, p. 2477–2483 (2000)

[85] G. Qian, Y. Song, C. Zhang, Y. Xia, H. Zhang, P. Chui, 2006. Diopside-based glass–ceramics from MSW fly ash and bottom ash. Waste Management, 26, p. 1462– 1467 (2006)

[86] M. Romero, J.M. Rincon, , 1999. Surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the Na2O–CaO–ZnO–PbO–Fe2O3–Al2O3–SiO2 system derived from a goethite waste, J. American Ceramic Society, 82, p. 1313–1317 (1999)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΠΕΔΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η ανακύκλωση του υαλοθραύσματος καθίσταται συνεχώς και πιο αναγκαία κυρίως λόγω της ανάγκης διάθεσης των στερεών απορριμμάτων, της μείωσης των κατάλληλων χώρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χώροι υγειονομικής ταφής και των Ευρωπαϊκών Κανονισμών που υποβάλουν αυστηρούς περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Το γυαλί, κυρίως αυτό που προέρχεται από τα γυάλινα δοχεία συσκευασίας ποτών, αποτελεί ένα από τα κύρια οικιακά απορρίμματα. Λόγω του ανάμεικτου χρώματος το υαλόθραυσμα έχει περιορισμένη χρήση μετά από διαλογή στην υαλουργία, επομένως είναι απαραίτητη και η ανάπτυξη νέων εφαρμογών για την αξιοποίησή του.

Πρόσφατα, έχουν αναφερθεί αρκετές νέες εφαρμογές του υαλοθραύσματος όπως η χρήση του ως αδρανούς υλικού στην άσφαλτο [1], ως συνδετικής ύλης στα κεραμικά και τα τούβλα [2] ή ως filler στα χρώματα και τα πλαστικά [3]. Παρόλα αυτά, όλες οι προαναφερθείσες εφαρμογές είναι υπό εξέταση και πολλές φορές απαιτούν μεγάλες επενδύσεις ώστε να επιτευχθεί η εφαρμογή τους.

Πιο πρόσφορη μοιάζει η χρήση του γυαλιού σε προϊόντα τσιμέντου, κυρίως λόγω της ποσότητας του απορρίμματος που μπορεί να απορροφηθεί [4,7]. Ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά ήδη αποβλήτων με τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης στο τσιμέντο με στόχο τη βελτίωση των μηχανικών και χημικών τους ιδιοτήτων. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι η χρήση ιπτάμενης τέφρας, μεταλλικών σκωριών ή σκωριών υψικαμίνων [5] και πυριτικής παιπάλης σε μίγματα τσιμέντου [6].

Κριτήριο για την επιλογή των δομικών υλικών τα οποία θα μπορούσαν να παραχθούν εναλλακτικά από ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα ήταν η ποσότητα του υαλοθραύσματος η οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή τους αλλά και η μέγιστη αξιοποίηση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του υαλοθραύσματος.

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. Σε αυτή τη βάση, στην πρώτη σειρά πειραμάτων της παρούσης διατριβής έγινε έλεγχος της ποζολανικής δράσης του γυαλιού με τη μέτρηση μιας σταθερής ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου επί σταθερής ποσότητας υαλοθραύσματος. Πιο συγκεκριμένα, η ποζολανική δράση ενός υλικού μπορεί να καθοριστεί με την εφαρμογή του Chapelle Test [8] ή με το τροποποιημένο Chapelle Τεστ κατά French Norm NF P 18-513, Annexe A [9]. Επιπρόσθετα, η πιθανή ποζολανική δράση του γυαλιού προσδιορίστηκε και με μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Τα αποτελέσματα από το Chapelle test δεν αποτελούν απόλυτη απόδειξη της ποζολανικής δράσης ενός υλικού. Κρίνεται απαραίτητο, η πιθανή ποζολανική δράση του υαλοθραύσματος να εξεταστεί και βάση των αποκτούμενων μηχανικών αντοχών του παραγόμενου σύμμεικτου τσιμέντου με υαλόθραυσμα. Για τον παραπάνω λόγο, αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του λεπτοαλεσμένου υαλοθραύσματος σε πάστες τσιμέντου. Τα ποσοστά αντικατάστασης κυμάνθηκαν από 5-20% και ελέγχθηκαν δύο κοκκομετρίες υαλοθραύσματος: το κλάσμα κάτω από τα 90μm και το κλάσμα κάτω από τα 45 μm για όλους τους χρωματισμούς υαλοθραύσματος δηλαδή για το καφέ, το λευκό, το πράσινο και το πολυχρωματικό υαλόθραυσμα. Για τον καθορισμό του βαθμού ενυδάτωσης των σύμμεικτων παστών μελετήθηκε το χημικά δεσμευμένο νερό και το περιεχόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου. Επιπρόσθετα, μέσω της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών σε καθορισμένες ηλικίες ενυδάτωσης μπορεί να διερευνηθεί η ανάπτυξη της ποζολανικής δράσης του πρόσθετου υλικού. Σε μία προσπάθεια να εξακριβωθεί η πιθανή ενεργοποίηση του υαλοθραύσματος λόγω της παρουσίας ενός ποζολανικού υλικού, προετοιμάστηκαν αντίστοιχα δείγματα με 5% Ιπτάμενη τέφρα και 5% υαλόθραυσμα. Σε αντίστοιχες αντικαταστάσεις τόσο υαλοθραύσματος όσο και ιπτάμενης τέφρας εξετάστηκε και η επίδραση της παρουσίας NaOH 1N ώστε να διερευνηθεί η πιθανή αλκαλική ενεργοποίηση του γυαλιού.

Αντίστοιχα, εξετάστηκε η επίδραση του χρώματος και της κοκκομμετρίας του υαλοθραύσματος στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών κονιαμάτων τσιμέντου. Ο βαθμός αντικατάστασης κυμάνθηκε από 5-25% για τις ηλικίες των 2, 7 και 28 ημερών. Και σε αυτή την περίπτωση εξετάστηκε η πιθανή συνεργιστική δράση της ιπτάμενης τέφρας. Περαιτέρω, έγινε μία σύγκριση, όσον αφορά την απόκτηση μηχανικών αντοχών και την αντίστοιχη ανάπτυξη ποζολανικής δράσης, του ανακυκλωμένου υαλοθραύσματος με την υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα. Η χρησιμοποιηθείσα ιπτάμενη τέφρα προέρχονταν από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαϊδας και είχε χρησιμοποιηθεί για την κατακράτηση βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια είχε υαλοποιηθεί στους 1450°C. Οι μηχανικές αντοχές των δοκιμίων εξετάστηκαν στους 25°C και στους 80°C.

Τελικά, το υαλόθραυσμα εφαρμόστηκε σε εμπορικά προϊόντα τσιμέντου, δηλαδή σε επιχρίσματα τσιμέντου και στο σκυρόδεμα. Για την παραγωγή των επιχρισμάτων χρησιμοποιήθηκαν τόσο λευκό όσο και φαιό τσιμέντο ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε αλκάλια στα τελικά προϊόντα. Όσον αφορά το σκυρόδεμα, αντικαταστάθηκε μέρος των λεπτόκοκκων και των χονδρόκοκκων αδρανών καθώς και μέρος του τσιμέντου από λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα. Το ποσοστό αντικατάστασης των αδρανών καθορίστηκε από τη μελέτη της σύνθεσης κοκκομετρικών καμπυλών με χρήση τόσο των συμβατικών αδρανών όσο και του υαλοθραύσματος, ώστε να επιτευχθούν εμπορικά προϊόντα.

Με στόχο να αξιοποιηθεί τη δυνατότητα διαλυτοποίησης της πυριτίας του υαλοθραύσματος μέσω ενός μηχανισμού από-πολυμερισμού με τη χρήση ιόντων υδροξειδίου τα οποία μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του γυαλιού αποδυναμώνοντας τους δεσμούς οξυγόνου, αλλά και

να αποφευχθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις του NaOH επί του τσιμέντου, προετοιμάστηκε σειρά δειγμάτων με τη χρήση εναλλακτικών κονιών. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η αλκαλική ενεργοποίηση του γυαλιού χωρίς προσθήκη άλλου υλικού, με την παρουσία ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, αλλά και με την παρουσία σκωρίας χάλυβα ηλεκτρικής καμίνου. Για την αλκαλική ενεργοποίηση επιλέχθηκε NaOH 6N και εξετάστηκε η ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 60°C. Αντίστοιχα, παρασκευάστηκαν κονιάματα από αλκαλικά ενεργοποιημένο γυαλί ή γυαλί με σκωρία χάλυβα, τόσο με κοινά αδρανή όσο και με αδρανή από υαλόθραυσμα.

Η ενυδάτωση όλων των παραγόμενων δοκιμίων μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD), θερμική ανάλυση (DTA-TG) καθώς και με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).

Το γυαλί νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου γίνεται ρευστό σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τις πρώτες ύλες από τις οποίες παράγεται. Η ιδιότητα αυτή του γυαλιού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία σύνθετων υλικών. Μια από τις ενδεχόμενες περιοχές για τη χρήση του γυαλιού σε εφαρμογές της κεραμικής παραγωγής είναι ως ευτηκτικού υλικού ή ως πηγής SiO_2 για την παρασκευή υάλων και υαλοκεραμικών.

Σε μία δεύτερη σειρά δειγμάτων, έγινε μια προσπάθεια παραγωγής γυαλιού και υαλοκεραμικών αξιοποιώντας ένα οικιακό απόρριμμα (το γυαλί) και τέσσερα βιομηχανικά παραπροϊόντα: ιπτάμενη τέφρα από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας, ιπτάμενη τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης, σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία λατερίτη για την παρασκευή σιδηρονικελίου και σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου από την παραγωγή χάλυβα.

Για την επιλογή της καταλληλότερης διαδικασίας παραγωγής υαλοκεραμικών εξετάστηκαν αρχικά και οι τέσσερις εναλλακτικές μέθοδοι. Δηλαδή, εφαρμόστηκε η συμβατική μέθοδος ενός και δύο σταδίων, η μέθοδος της πυροσσυσωμάτωσης και η μέθοδος της ελεγχόμενης αρχή ψύξης, για την υαλοποίηση και στη συνέχεια την κρυστάλλωση της λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η δυνατότητα υαλοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων χωρίς τη χρήση άλλων πρώτων υλών. Σε επόμενο στάδιο, έγινε μία προσπάθεια υαλοποίησης των παραπροϊόντων με τη χρήση και άλλων πρώτων υλών. Πιο συστηματικά, ελέγχθηκε η επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας του SiO_2 στις παρτίδες παραγωγής των υάλων. Επομένως, μία σειρά δειγμάτων προετοιμάστηκε με ανάμειξη των βιομηχανικών παραπροϊόντων και πηγές SiO_2, οι οποίες μπορεί να ήταν άμμος, ιπτάμενη τέφρα ή υαλόθραυσμα σε κατάλληλες αναλογίες ώστε να επιτυγχάνεται εμπλουτισμός των τελικών παρτίδων σε SiO_2.

Τα παραγόμενα γυαλιά αναλύθηκαν με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) ώστε να αποτιμηθεί η θερμοκρασία μεταπτώσεως και για την παροχή ενδείξεων σχετικά με τη θερμοκρασία στην οποία

μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερη ανάπτυξη κρυστάλλων [11]. Με βάση τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης, η κρυστάλλωση των παραγόμενων υάλων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 900, 950, 1000°C για χρονικά διαστήματα 2-4 ωρών. Η κρυσταλλικότητα των παραγόμενων προϊόντων ερευνήθηκε με τη χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ καθώς και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Όλα τα παραγόμενα προϊόντα τόσο τα υαλοποιημένα όσο και τα κρυσταλλικά υποβλήθηκαν σε εξέταση εκπλυσιμότητας και τεστ χημικής διάβρωσης. Περαιτέρω, προσδιορίσθηκαν βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών, όπως η πυκνότητα, η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα τους.

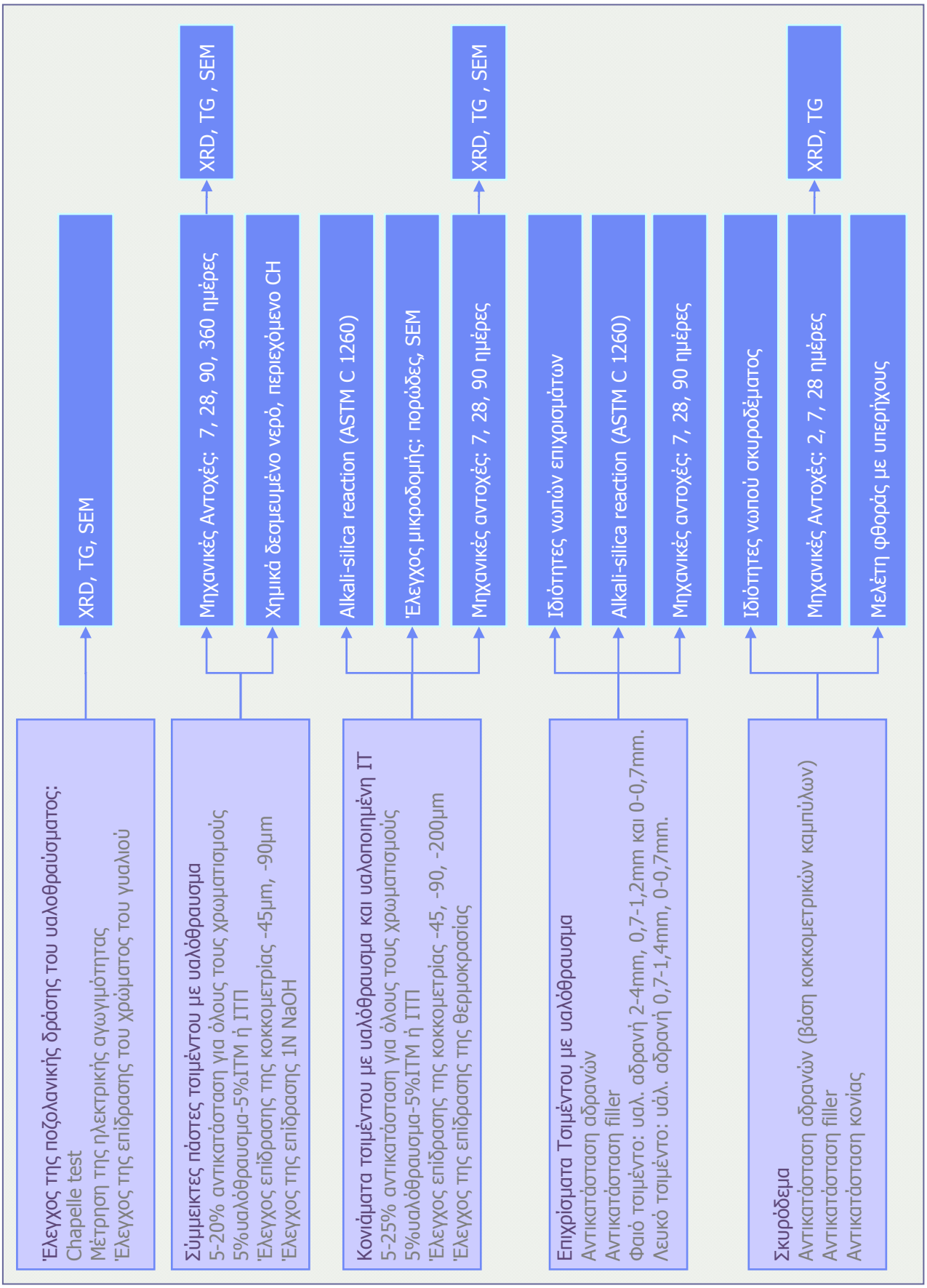
Άλλη μία ιδιότητα του γυαλιού που μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή δομικών υλικών είναι το ιξώδες του. Η τελευταία ιδιότητα μπορεί να ελεγχθεί με μεγάλη ακρίβεια με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας. Αυτό το χαρακτηριστικό του γυαλιού μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή αφρώδων γυαλιών. Η διόγκωση του γυαλιού συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση μέσων διόγκωσης τα οποία μπορεί να παράγουν αέρια σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα στην κύρια μάζα του γυαλιού. Σε κοκκώδη μορφή το αφρώδες γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ελαφροβαρές αδρανές στο σκυρόδεμα και μάλιστα έχει παρατηρηθεί ότι σε αυτή τη μορφή δεν προκαλεί διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης.

Για την παραγωγή του αφρώδους γυαλιού χρησιμοποιήθηκε SiC ως διογκωτικό μέσο σε αναλογία 1-5% κ.β. και ελέγχθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας του υαλοθραύσματος στη μικροδομή του τελικού προϊόντος. Επίσης, σε ορισμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε 20% Ιπτάμενη Τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας και άλλα παρήχθησαν από αμιγώς υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας. Σε αυτές τις περιπτώσεις το διογκωτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε σε αναλογίας 3% κ.β..

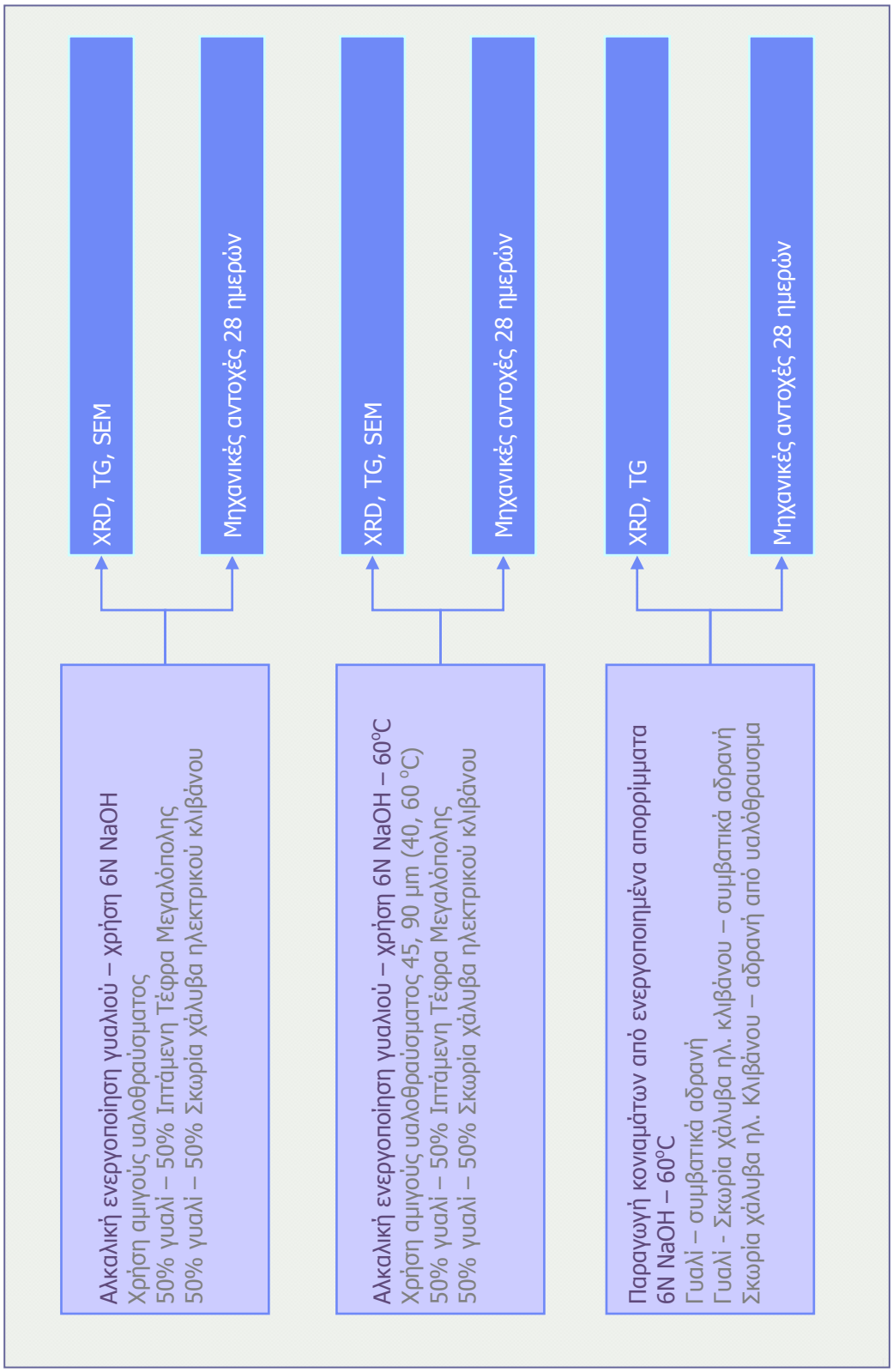
Τα τελικά προϊόντα εξετάστηκαν ως προς την πυκνότητα, το πορώδες, ενώ παρατηρήθηκε η μικροδομή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται διαγραμματικά στα παρακάτω σχήματα 6-1 έως 6-4.

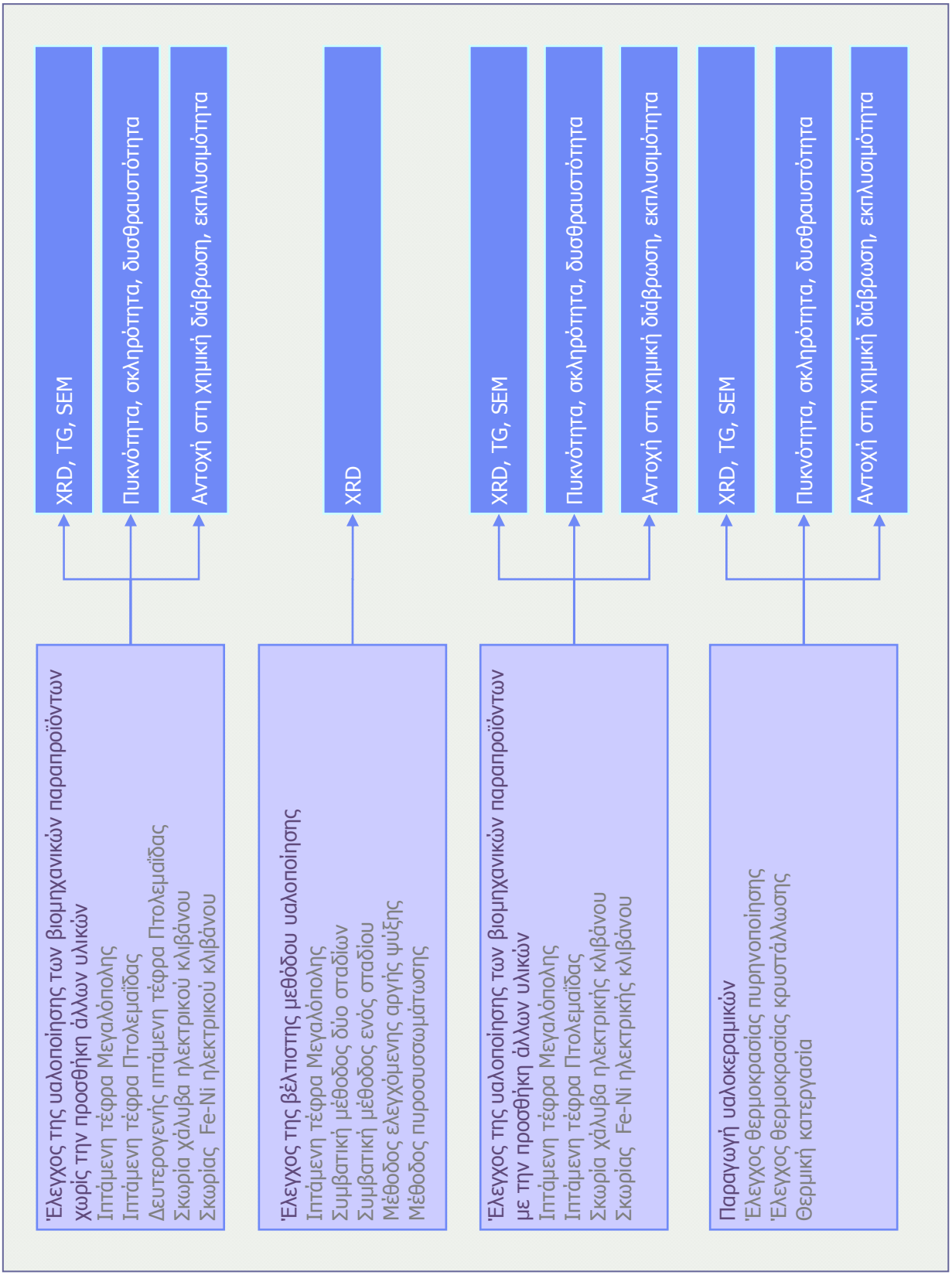
Σχήμα 6-1: Πειραματική διαδικασία της χρήσης υαλοθραύσματος σε προϊόντα τσιμέντου



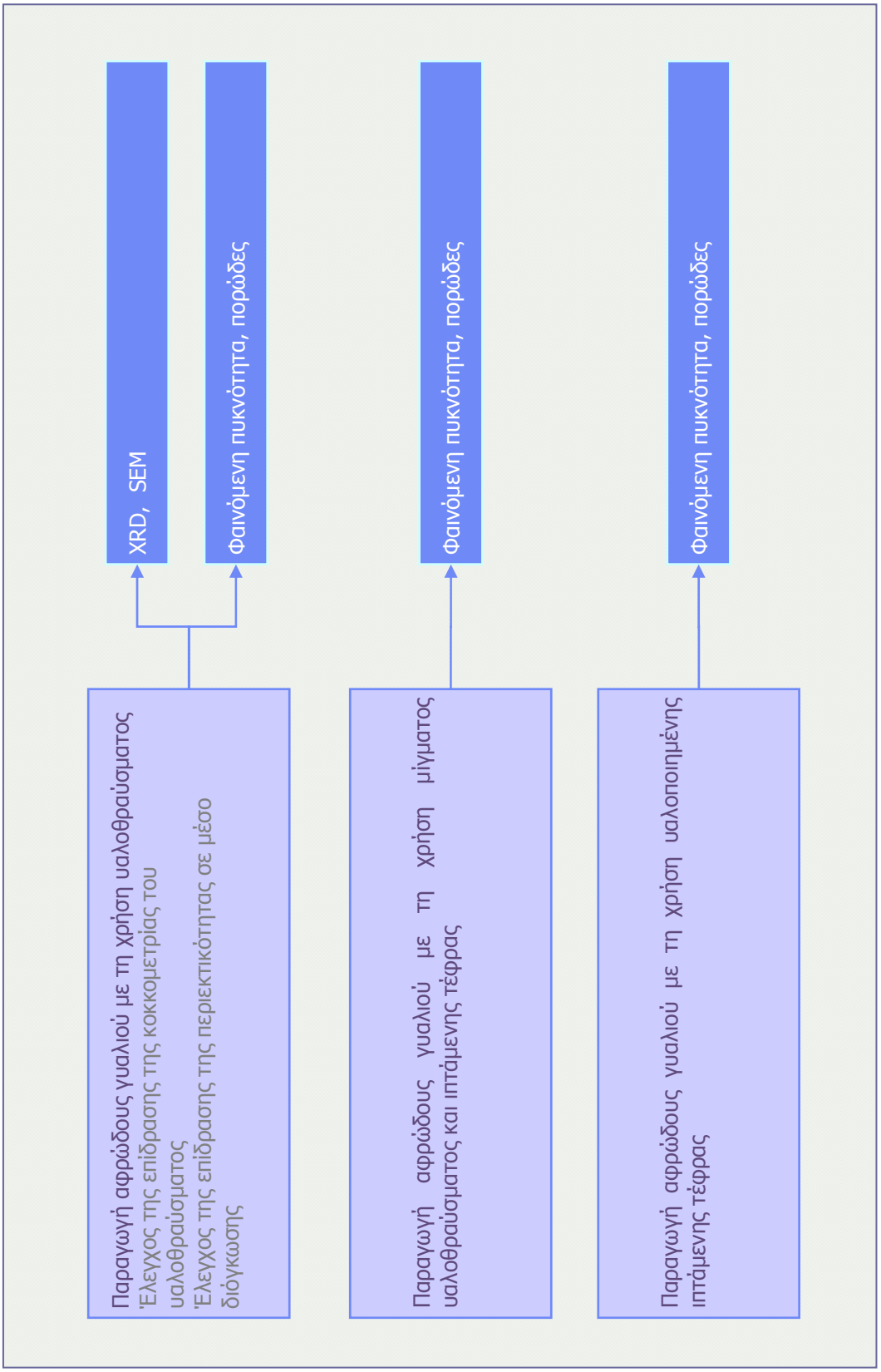
Σχήμα 6-2: Πειραματική διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης του υαλοθραύσματος



Σχήμα 6-3: Πειραματική διαδικασία της παραγωγής υάλων και υαλοκεραμικών



Σχήμα 6-4: Πειραματική διαδικασία της παραγωγής αφρώδους γυαλιού



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] R.D. Pascoe, R.W. Barley, P.R. Child, Autogenous Grinding of Glass Cullet in a Stirred Mill, Proc. Int. Symp. Recycling and Reuse of Glass Cullet, Thomas Thelford, Dundee, Scotlant, p. 15-27 (2001)

[2] N.F. Youssef, M.F. Abadir, M.A.O. Shater, Utilization of soda glass (cullet) in the manufacture of wall and floor tiles, Journal of the European Ceramic Society, 18, p.1721-1727 (1998)

[3] C. Meyer, N. Egosi, C. Andela, Concrete with waste glass as aggregate, Proc. Int. Symp. Recycling and Reuse of Glass Cullet, Thomas Thelford, Dundee, Scotlant, p. 179-188 (2001)

[4] J.W. Figg, Reaction between cement and artificial glass in concrete, Proc. Int. conf. Alkali-Aggregate reaction in concrete, Cape Town, South Africa, (1981)

[5] C. Shi, J. Qian, High performance materials from industrial slags - a review, Resources Conservation & Recycling, 29, p. 195-207 (1999)

[6] W. E. Ellis Jr, E.H. Riggs, W.B. Butler, Comparative Results of Utilization of FLy Ash, Silica Fume and GGBFS in Reducing the Chloride Permeability of Concrete, Proc. Sec. Int. Conf. Durability of Concrete I, V. M. Malhotra, Montreal, Canada, p. 443-458 (1991)

[7] Guohua Chen, Harry Lee, King Lun Young, Po Lock Yue, Adolf Wong, Thomas Tao, Ka Keung Choi, Glass recycling in cement production—an innovative approach, Waste Management, 22(7), p. 747-753 (2002)

[8] R. Largent, Estimation de l' activite pouzzolanique, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 93, Ref. 2143, p. 61-65. (1978)

[9] www.metakaolin.info

[10] M.P. Luxán, F. Madruga, J. Saavedra, Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, Cement and Concrete Research, 19(1), p. 63-68 (1989)

[11] C. Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes, Production of glass-ceramics from coal ashes, Journal of the European Ceramic Society, 21, p. 195-202 (2001)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ

Το υαλόθραυσμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή προήρθε από την εσωτερική ανακύκλωση της υαλουργίας ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε.. Το γυαλί που χρησιμοποιείται στην ελληνική αγορά και αντίστοιχα παράγεται από την ελληνική υαλουργία, είναι κυρίως τριών χρωματισμών: λευκό (flint), πράσινο (green) και καφέ (amber) και αντίστοιχων χρωματισμών είναι και το προκύπτον υαλόθραυσμα.

Επειδή το υλικό αυτό προέρχονταν είτε από το ρεύμα της απορριπτόμενης υαλόμαζας είτε από το ρεύμα των ανακυκλωμένων φιαλών σε κάθε περίπτωση πριν από τη χρησιμοποίησή του απαιτήθηκε καθαρισμός και ξήρανση αυτού. Ανάλογα δε με την εφαρμογή, λειοτριβήθηκε σε εργαστηριακό μύλο και διαχωρίστηκε με κοσκίνηση με χρήση σειράς πρότυπων κόσκινων στα ανάλογα κλάσματα.

Δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ των τριών χρωματισμών υαλοθραύσματος παρότι το χρώμα του γυαλιού είναι πολύ σημαντική παράμετρος στη διαδικασία παρασκευής του [1,2]. Μικρές ποσότητες μετάλλων, όπως σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκός κ.α. αρκούν για να δώσουν διαφορετικό χρωματισμό[3].

Επειδή στην τσιμεντοβιομηχανία η περιεκτικότητα σε αλκάλια εκφράζεται με την περιεκτικότητα σε οξείδια των αλκαλίων [4] κρίθηκε απαραίτητο και στην περίπτωση της χρήσης του γυαλιού σε προϊόντα τσιμέντου να γίνει η ίδια μετατροπή των αλκαλίων σε οξείδια των αλκαλίων. Θεωρήθηκε ότι, όλα τα αλκάλια εμφανίζονται με τη μορφή οξειδίων δηλαδή Na_2O και K_2O. Η μέση τιμή του οξειδίου του νατρίου είναι περίπου 13% κ.β. ενώ για το οξείδιο του καλίου είναι περίπου 0,6% κ.β.. Χρησιμοποιώντας την ορολογία του τσιμέντου το ισοδύναμο του οξειδίου του νατρίου $(Na_2O)_e$ είναι ίσο με 0,658% K_2O+ %Na_2O. Επομένως, είναι ασφαλές να ειπωθεί ότι το ισοδύναμο του οξειδίου του νατρίου $(Na_2O)_e$ είναι ίσο με την περιεκτικότητα σε οξείδιο του νατρίου λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξείδιο του καλίου.

Για την ανάλυση των περιεχομένων κύριων και δευτερευόντων μετάλλων και των ιχνοστοιχείων και συγκεκριμένα των πυριτίου (Si), αργιλίου (Al), σιδήρου (Fe), ασβεστίου (Ca), μαγνησίου (Mg), καλίου (K), νατρίου (Na) καθώς και χρωμίου (Cr) χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer AAS-3300).

Η προκατεργασία του υαλοθραύσματος με τη μέθοδο της σύντηξης και διαλυτοποίησης είναι απαραίτητη για την πλήρη διαλυτοποίηση των μετάλλων και την πλήρη αποσύνθεση των οργανικών υλικών πριν την ανάλυση.

Για τη δημιουργία του προς ανάλυση διαλύματος, ορισμένο βάρος από το δείγμα του προς εξέταση γυαλιού συντήκεται με βόρακα του λιθίου (Li2B4O7), το οποίο στη συνέχεια διαλυτοποιείται πλήρως με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) με θέρμανση υπό ανάδευση.

Για τη μέτρηση του κατακρατηθέντος θείου στα δείγματα γυαλιού ακολουθήθηκε σταθμική μέθοδος. Πιο συγκεκριμένα, η σύντηξη και η διαλυτοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται με την προαναφερθείσα μεθοδολογία και στη συνέχεια ακολουθείται καταβύθιση των ιόντων SO_4^{2-} που περιέχονται στο λαμβανόμενο διάλυμα με $BaCl_2$.

Στον πίνακα 7-1 φαίνεται η χημική σύσταση και των τριών χρωματισμών υαλοθράσματος που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες.

Πίνακας 7-1: Χημική σύσταση υαλοθραύσματος

%(w/w)	Πράσινο Υαλόθραυσμα	Καφέ Υαλόθραυσμα	Λευκό Υαλόθραυσμα
SiO_2	69,40-71,60	70,20-72,20	69,30-72,00
Al_2O_3	1,40-2,20	1,70-2,10	1,30-2,20
Fe_2O_3	0,20-0,70	0,20-0,50	0,30-0,60
CaO	9,60-10,70	9,50-11,20	9,70-11,70
MgO	2,40-3,10	2,30-2,90	1,70-3,20
SO_3	0,10-0,40	0,10-0,50	0,30-0,60
Na_2O	11,90-14,00	12,30-14,00	11,70-14,80
K_2O	0,30-0,60	0,40-0,80	0,40-0,70
Na_2O+ K_2O	12,2-14,6	12,7-14,8	12,1-15,5
Cr_2O_3	0,20-0,30	0,01-0,10	-
Loss of ignition	-	-	-

Μία απλή σύγκριση μεταξύ της σύστασης του γυαλιού και του τσιμέντου Portland όπως φαίνεται στον πίνακα 7-4 δείχνει τις σημαντικές διαφορές μεταξύ των υλικών. Εκτός από τα οξείδια των αλκαλίων, το γυαλί περιέχει περίπου 70 % κ.β. οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και 18%κ.β. από άλλα οξείδια. Στο τσιμέντο Portland κυριαρχεί η παρουσία των οξειδίων του ασβεστίου, κυρίως με τη μορφή ασβεστοπυριτικών οξειδίων.

Η πυκνότητα των χρησιμοποιηθέντων υαλοθραυσμάτων μετρήθηκε με τη μεθοδολογία καταβύθισης-επίπλευσης, σε συσκευή σύγκρισης, που ακολουθεί τις προδιαγραφές της ASTM C729-75 [8]. Με αυτή τη συσκευή μπορούν να μετρηθούν πυκνότητες από 1,1 έως 3,3 g / cm^3, για στερεά σώματα και κυρίως για γυαλιά. Για να υπολογισθεί η πυκνότητα των δοκιμίων, χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$D_{δειγματος} = D_{προτύπου} \pm 0{,}0018 \cdot \Delta T$$

όπου $D_{δείγματος}$ είναι η ζητούμενη πυκνότητα των πειραματικών δοκιμίων, $D_{προτύπου}$ είναι η πυκνότητα των πρότυπων δειγμάτων που δίνεται για κάθε τέτοιο δείγμα και τέλος ΔT είναι η διαφορά θερμοκρασίας της καταβύθισης του προτύπου από τη θερμοκρασία καταβύθισης του προς μέτρηση δείγματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στον ανωτέρω τύπο, το θετικό πρόσημο ισχύει αν τα προς μέτρηση δείγματα καταβυθιστούν σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τα πρότυπα δείγματα. Το αρνητικό πρόσημο στον τύπο θα ισχύει στην αντίθετη περίπτωση.

Στον πίνακα 7-2 που ακολουθεί, καταγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πειραματικής διαδικασίας. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται ο αριθμός του δείγματος που μετρήθηκε. Στη δεύτερη και στην τρίτη στήλη αναγράφονται οι θερμοκρασίες καταβύθισης των προτύπων και των προς μέτρηση δειγμάτων αντίστοιχα. Στην τέταρτη στήλη αναγράφεται το τελικό αποτέλεσμα των υπολογισμών, που αφορά την πυκνότητα των δειγμάτων γυαλιού που μετρήθηκαν. Οι μονάδες της πυκνότητας είναι: gr / cm^3 και τα standard δείγματα έχουν δεδομένη πυκνότητα 2,4996 gr / cm^3 στους 24°C.

Πίνακας 7-2: Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας των δειγμάτων υαλοθραύσματος

Όνομα δείγματος	**T_{STD} (°C)**	**$T_{δείγματος}$ (°C)**	**Πυκνότητα (g/cm^3)**
Λευκό Υαλόθραυσμα	31,2	29,6	2,5010
Πράσινο Υαλόθραυσμα	31,4	30,2	2,5015
Καφέ Υαλόθρυασμα	31,6	30,1	2,5024

Η σκληρότητα μετρήθηκε με βάση τη μέθοδο Vickers με χρήση της συσκευής Buehler Micromet 2100 Microhardness Tester, με ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο. Οι μετρήσεις έγιναν με φορτίο 300 g, για χρονικό διάστημα 10 s και διατηρήθηκαν σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Τα τελικά αποτελέσματα είναι μέσες τιμές τουλάχιστον 5 μετρήσεων (πίνακας 7-3).

Στην περίπτωση αυτή η σκληρότητα (Η) ορίζεται από το λόγο δύναμης - πίεσης (Ρ) που ασκεί ο "εισαγωγέας" προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (Μ) και υπολογίζεται από τον εξής τύπο: $H = P/M$

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του γυαλιού με τη βοήθεια ενός εισαγωγέα από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας με γωνία κορυφής (α) ίση με 136°. Το εμβαδόν της επιφανείας του αποτυπώματος υπολογίζεται γεωμετρικά και δίνεται από τον εξής τύπο:

$$M = d^2 / [2 \sin (a/2)]$$

όπου d: η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος. Από την αντικατάσταση των παραπάνω σχέσεων προκύπτει ο γενικός τύπος της σκληρότητας κατά Vickers (HV):

$$HV = P/d^2 \cdot [2 \sin (a/2)] \Rightarrow HV = (1,8544) \cdot P/d^2$$

Πίνακας 7-3: Αποτελέσματα μέτρησης σκληρότητας δειγμάτων υαλοθραύσματος

Όνομα δείγματος	**Σκληρότητα (MPa)**
Λευκό Υαλόθραυσμα	5600
Πράσινο Υαλόθραυσμα	5550
Καφέ Υαλόθρυασμα	5650

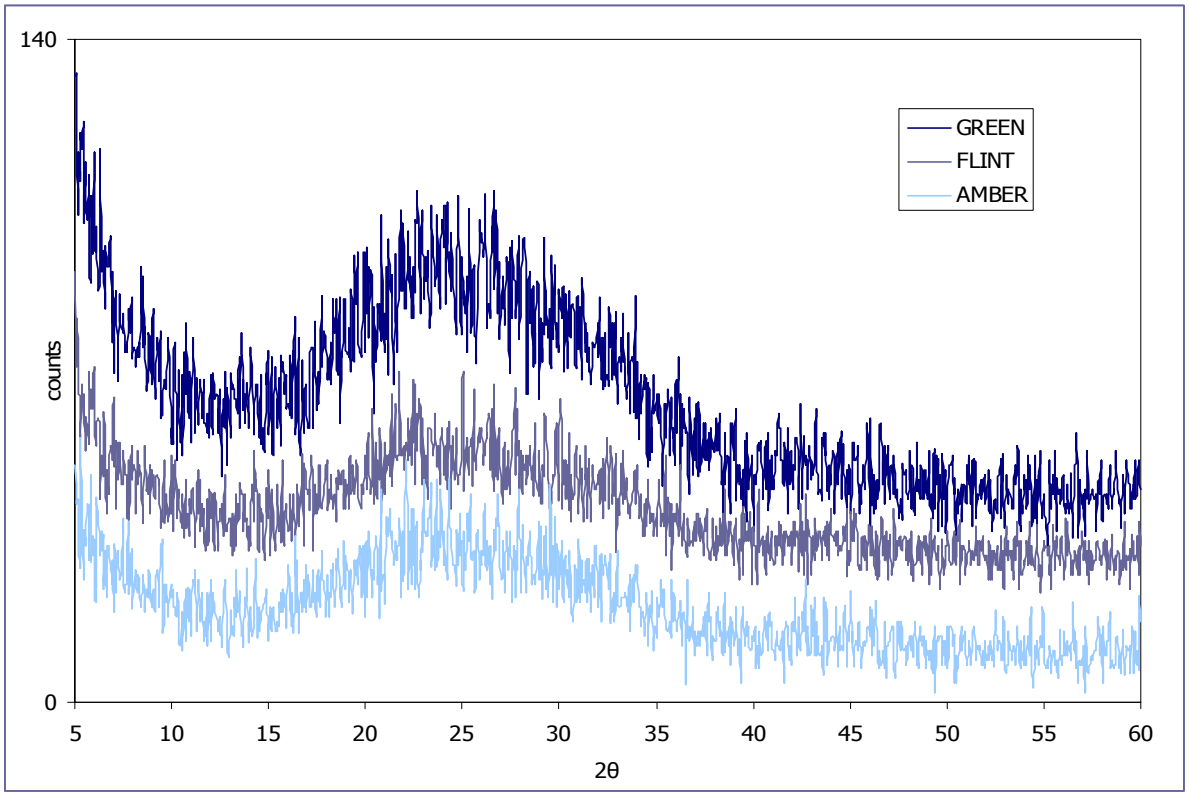
Γενικότερα, στο εμπορικό γυαλί νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου οι τιμές σκληρότητας κυμαίνονται από 4700 εώς 6100 MPa.

Συγκρίνοντας το υαλόθραυσμα με τη Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα (πίνακας 7-4) διαπιστώνεται ότι το γυαλί περιέχει περισσότερα διοξείδιο του πυριτίου από τη Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα, παρόλα αυτά το ισοδύναμο των ενεργών συστατικών (SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3) είναι σχετικά χαμηλό στο γυαλί αλλά αρκετά κοντά με την Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης που αποτελεί ένα ποζολανικό υλικό. Σε σχέση με το ASTM C618 [5] το γυαλί ικανοποιεί τις βασικές χημικές απαιτήσεις για να χαρακτηριστεί ως ποζολάνη. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν ικανοποιεί την προαιρετική απαίτηση για την περιεκτικότητα σε αλκάλια λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οξείδιο του νατρίου. Για να ικανοποιεί το γυαλί τη φυσική απαίτηση σε λεπτότητα θα πρέπει να λειοτριβηθεί σε <45μm. Το κλάσμα των 90μm οριακά μπορεί να χαρακτηριστεί ποζολανικό σε σχέση με το κλάσμα που περνάει από το κόσκινο των 45μm. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκαν και άλλα κλάσματα εκτός από το κλάσμα των 45μm οφείλεται στο γεγονός ότι και πιο χονδρά κλάσματα μπορούν να μας δώσουν ασφαλή στοιχεία για την ποζολανική συμπεριφορά του γυαλιού.

Πίνακας 7-4: Σύγκριση υαλοθραύσματος με το τσιμέντο Portland και τη λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα

%(w/w)	Πράσινο Υαλόθραυσμα	Τσιμέντο Portland	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας
SiO_2	69,40-71,60	20,28	51,26	30,16
Al_2O_3	1,40-2,20	4,75	19,39	14,93
Fe_2O_3	0,20-0,70	3,76	8,44	5,10
CaO	9,60-10,70	65,01	11,82	34,99
MgO	2,40-3,10	1,61	2,27	2,69
SO_3	0,10-0,40	2,55	2,91	6,28
Na_2O	11,90-14,00	0,17	0,53	1,01
K_2O	0,30-0,60	0,35	1,81	0,4
Na_2O+ K_2O	12,2-14,6	0,52	2,34	1,41
SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3	71-74,5	28,79	79,09	50,19
Cr_2O_3	0,20-0,30	-	-	-
Loss of ignition	-	2,31	1,67	3,95

Η μη κρυσταλλικότητα του γυαλιού επιβεβαιώθηκε με την τεχνική της Περίθλασης ακτίνων-Χ (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter). Το γράφημα των τριών χρωματισμών γυαλιού εικονίζεται στο σχήμα 7-1.



Σχήμα 7-1: Διαγράμματα Περίθλασης ακτίνων-Χ των τριών χρωματισμών υαλοθραύσματος

ΛΙΓΝΙΤΙΚΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

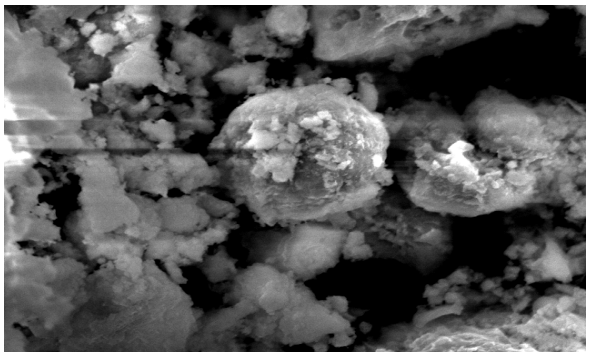
Η χημική ανάλυση των δειγμάτων της λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο όπως περιγράφηκε για το υαλόθραυσμα. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στο πίνακα 7-4.

Οι μετρήσεις του pH (Hanna Instruments-pH 301) κατέδειξαν pH ίσο με 12,3 για την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και 11,4 για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης. Οι υψηλές τιμές του pH που εμφανίζουν τα υδατικά διαλύματα των τεφρών, περιορίζουν στο ελάχιστο τη διαλυτότητα των τοξικών και βαρέων μετάλλων, που περιέχονται σε αυτές, με αποτέλεσμα να περιορίζονται και στο ελάχιστο οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον όταν οι τέφρες υφίστανται εξαλλοίωση [6].

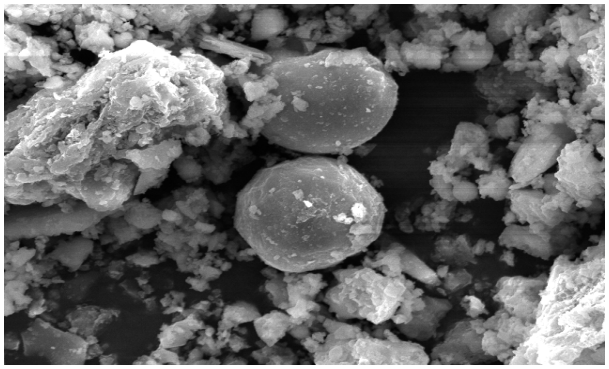
Το ειδικό βάρος των τεφρών μετρήθηκε με τη μέθοδο της ληκύθου και βρέθηκε ίσο με 2,60 g ml^{-1} για την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και 2,66 g ml^{-1} για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης.

Η θερμική συμπεριφορά των ιπτάμενων τεφρών εκτιμήθηκε με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Mettler TGA/SDTA851^e). Οι πρώτες ύλες λειοτριβήθηκαν (<45μm) και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας από τους 25 έως τους 1400 ^oC με ρυθμό 10 ^oC/min σε ατμόσφαιρα N_2. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης παρουσιάζονται στο σχήμα 7-5. Η κορυφή στους 200-260 ^oC αποδίδεται σε μερική μετατροπή του FeO σε Fe_2O_3. Η κορυφή στους 350-500^oC αποδίδεται στη διάσπαση του $Ca(OH)_2$ όπως και στην καύση του περιεχομένου άνθρακα, ενώ στους 550-750^oC παρατηρείται η διάσπαση των ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου.

Η μορφολογία των ελληνικών Ι.Τ. μελετήθηκε με τη βοήθεια μικροανάλυσης η οποία και πραγματοποιήθηκε με χρήση του μικροαναλυτή OXFORD ISIS 300 ενσωματωμένου σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEOL 5600 Scanning Electron Microscope - SEM). Οι αντίστοιχες φωτογραφίες ελήφθησαν by back scattered electron detector (τύπου-Compo) και φαίνονται στα σχήματα 7-2 και 7-3 για τις δύο ιπτάμενες τέφρες.



Σχήμα 7-2: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (10mm)



Σχήμα 7-3: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (10mm)

Στα σχήματα 7-2 και 7-3 φαίνεται ότι το λεπτομερές υλικό έχει σχήμα σφαιρικό, ημισφαιρικό ή οβάλ και σχηματίζει μία αδιαφανή ή ημιδιαφανή μάζα, μέσα στην οποία υπάρχουν διάσπαρτα, μεγαλύτερα σωματίδια ποικίλου σχήματος, μερικά από τα οποία είναι αδιαφανή, άλλα είναι ημιδιαφανή και άλλα διαφανή. Τα περισσότερα διαφανή αντιστοιχούν σε ορυκτές φάσεις με σαφείς οπτικές ιδιότητες και αναγνωρίζονται αμέσως σαν χαλαζίας και άστριοι. Στο ανακλώμενο φως διαπιστώθηκε, ότι ένα μέρος από τα αδιαφανή σωματίδια αντιστοιχεί σε άκαυστα τεμαχίδια λιγνίτη, ενώ οι κενόσφαιρες αποτελούνται κυρίως από αργίλιο και πυρίτιο.

Όπως έχει προαναφερθεί οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες περιέχουν μεγάλη ποσότητα σφαιροειδών σωματιδίων, τα οποία και συνιστούν το 50% περίπου των συνολικών τεμαχιδίων, αλλά και γωνιώδεις κόκκους μεγαλύτερου μεγέθους. Σε γενικές γραμμές, η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης εμφανίζει σφαιρίδια μεγαλύτερης διαμέτρου, ενώ η μέση διάμετρος των σφαιριδίων της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας δεν ξεπερνά τα 30μm. Τα σφαιρίδια αυτά σχηματίζονται κατά την απότομη ψύξη της τέφρας στην φάση του τήγματος. Γενικά, το μέγεθος των σχηματιζομένων σωματιδίων αποτελεί συνάρτηση του είδους του λιγνίτη, της ομοιογένειας του, του βαθμού άλεσης πριν την καύση του, καθώς και του συστήματος συλλογής της εκάστοτε ιπτάμενης τέφρας.

Η κρυσταλλική δομή των ιπτάμενων τεφρών προσδιορίστηκε με την τεχνική της Περίθλασης ακτίνων-Χ (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 7-4.

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΣΚΩΡΙΕΣ

Πίνακας 7-5: Μέσες τιμές της χημικής σύστασης των πρώτων υλών

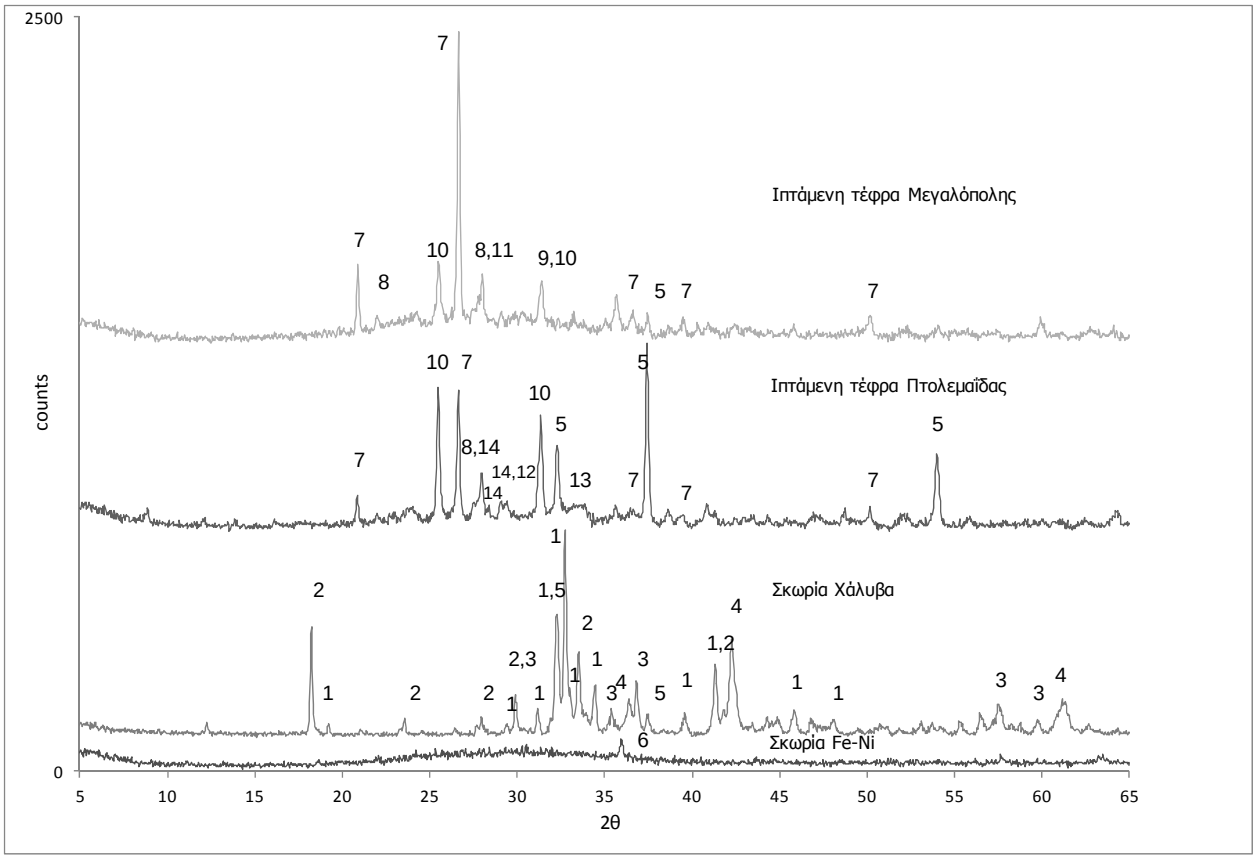
%(w/w)	Σκωρία Fe-Ni	Σκωρία Χάλυβα	Λιγνιτική Ιπτάμενη τέφρα Μεγ/λης	Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα Πτολ/δας	Λευκό Γυαλί
FeO	41,10	17,00	-	-	
Fe_2O_3	2,60	-	8,44	5,10	0,45
MnO	-	7,50	-	-	
Ni-Co	0,14	-	-	-	
SiO_2	33,70	16,00	51,26	30,16	70,65
CaO	3,30	41,00	11,82	34,99	10,70
MgO	3,40	4,50	2,27	2,69	2,45
Al_2O_3	9,30	7,00	19,39	14,93	1,75
Na_2O	-	-	0,53	1,01	13,25
K_2O	-	-	1,81	0,4	0,55
Cr_2O_3	4,30	0,56	-	-	-
SO_3	0,85	6,63	2,91	6,28	0,45

Για την παραγωγή των υαλοκεραμικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν εκτός των προαναφερόμενων υλικών και δύο μεταλλουργικές σκωρίες. Η μία σκωρία προέρχεται από ηλεκτρική κάμινο από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία λατερίτη και η παραγωγή της ανέρχεται περίπου σε 1,5 εκατομμύρια τόνους σκωρίας ετησίως. Η δεύτερη αποτελεί τη σκωρία ηλεκτρικής καμίνου κατά την παραγωγή χάλυβα από scrap. Η παραγωγή της σκωρίας αυτής κυμαίνεται σε 9000 τόνους το χρόνο. Οι χημικές συστάσεις των δύο σκωριών παρουσιάζονται στον πίνακα 7-5. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο όπως περιγράφηκε για το υαλόθραυσμα και επεκτάθηκε για τα στοιχεία Νικέλιο (Ni), Κοβάλτιο (Co) και Μαγγάνιο (Mn).

Για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου η σκωρία αποσυντίθεται με μίγμα HF και HCl παρουσία μονοχλωριούχου ιωδίου που δρα σαν οξειδωτικό μέσο. Το ιώδιο που ελευθερώνεται κατά την αντίδραση του δισθενούς σιδήρου με το μονοχλωριούχο ιώδιο ICl, εκχυλίζεται με τετραχλωράνθρακα και μετράται η απορρόφηση του σχηματιζόμενου ροζ διαλύματος φασματοφωτομετρικά.

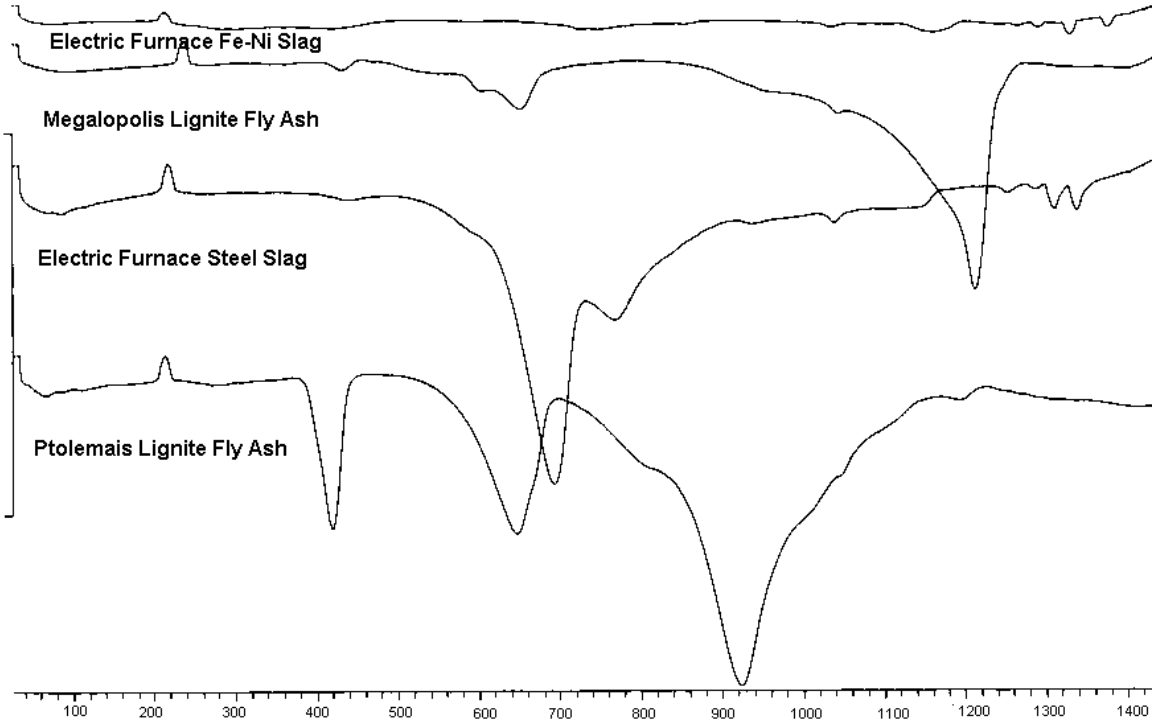
Οι μετρήσεις του pH (Hanna Instruments-pH 301) κατέδειξαν pH ίσο με 11,52 για τη σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής κλιβάνου και 11,4 για τη σκωρία Fe-Ni ηλεκτρικής κλιβάνου.

Το ειδικό βάρος των τεφρών μετρήθηκε με τη μέθοδο της ληκύθου και βρέθηκε ίσο με 3,40 g ml^{-1} για τη σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής κλιβάνου και 3,66 g ml^{-1} για τη σκωρία Fe-Ni ηλεκτρικής κλιβάνου.



Σχήμα 7-4: Διαγράμματα περίθλασης X-ray των ιπτάμενων τεφρών και των μεταλλουργικών σκωριών:1. Ca_2SiO_4 (PDF:29-0371), 2. $Ca_5Al_6O_{14}$ (PDF:03-0149), 3. Fe_3O_4, (PDF:02-1035) 4. FeO (PDF:01-1223) , 5. CaO (PDF:37-1497), 6. $2(Mg, Fe)O{\cdot}SiO_2$ (PDF:02-1060), 7. SiO_2 (PDF:46-1045), 8. $CaAl_2S_2O_8$ (PDF:41-1486), 9. $Ca_2Al_2SiO_7$ (PDF:35-0755), 10. $CaSO_4$ (PDF:37-1496), 11. $NaAlSi_3O_8$ (PDF:01-0739), 12. $CaCO_3$ (PDF:29-0371), 13. $Ca(OH)_2$ (PDF:04-0733), 14. $CaAl_2Si_2O_8.4H_2O$ (PDF:38-0382)

Η κρυσταλλική δομή των σκωριών προσδιορίστηκε με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 7-4.



Σχήμα 7-5: DTG καμπύλες των ιπτάμενων τεφρών και των μεταλλουργικών σκωριών

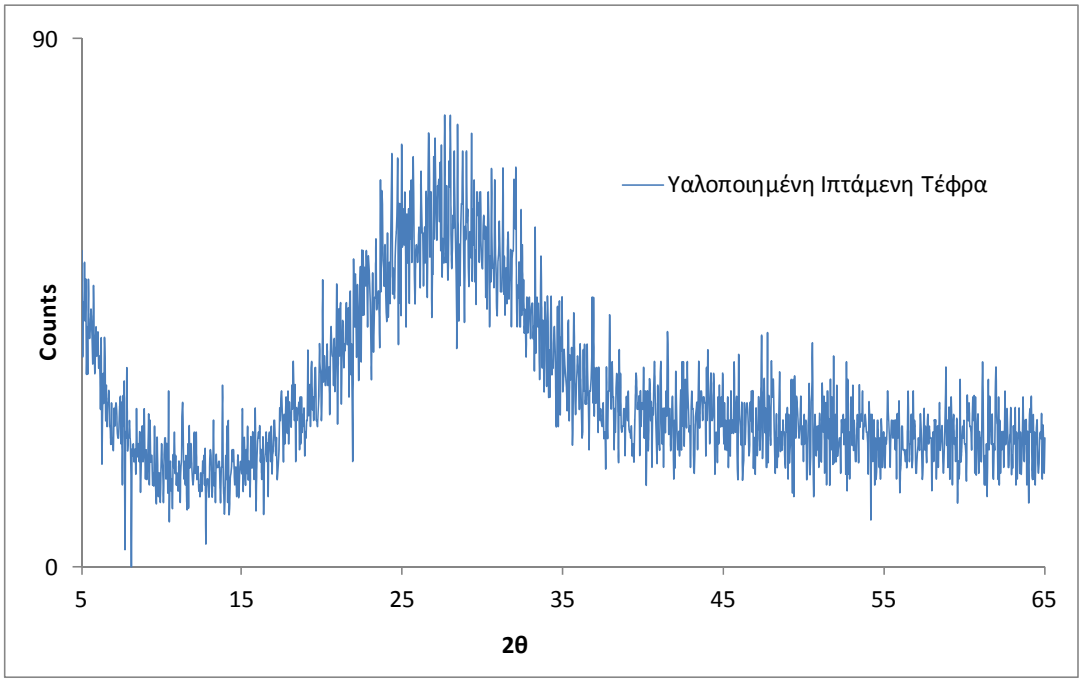
Η θερμική συμπεριφορά των μεταλλουργικών σκωριών εκτιμήθηκε με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Mettler TGA/SDTA851^e). Οι πρώτες ύλες λειοτριβήθηκαν (<45μm) και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας από τους 25 έως τους 1400 ^oC με ρυθμό 10 ^oC/min σε ατμόσφαιρα N_2. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης παρουσιάζονται στο σχήμα 7-5. Η κορυφή στους 200-260 ^oC αποδίδεται σε μερική μετατροπή του FeO σε Fe_2O_3. Η κορυφή στους 350-500^oC αποδίδεται στη διάσπαση του $Ca(OH)_2$ όπως και στην καύση του περιεχομένου άνθρακα, ενώ στους 550-750^oC παρατηρείται η διάσπαση των ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου. Η κορυφή στους 650-750^oC της σκωρίας χάλυβα ηλεκτρικής καμίνου μπορεί να αποδοθεί και στην παρουσία πτητικών χλωριούχων αλκαλίων από τις πρώτες ύλες. Στους 1200 ^oC η κορυφή αποδίδεται στη διάσπαση θειικών ενώσεων [7].

ΥΑΛΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Έχει αποδειχθεί από άλλους μελετητές [9] ότι η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας λόγω του αυξημένου ποσοστού σε CaO μπορεί να επιτύχει πολύ καλή κατακράτηση μετάλλων. Αυτά τα μέταλλα μπορούν να σχηματίσουν κέντρα κρυστάλλωσης και να ενισχύσουν την περαιτέρω κρυστάλλωση του τελικού προϊόντος. Με αυτό το σκεπτικό, εξετάστηκε και η εφαρμογή χρησιμοποιημένης σε υγρά απόβλητα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας στην παραγωγή γυαλιών και υαλοκεραμικών.

Επομένως, σε ένα πρώτο στάδιο 300g ιπτάμενης τέφρας προστέθηκαν σε 5L υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε 100ppm από τα ακόλουθα μέταλλα Cu, Zn, Ni, Cd, Fe, Mn, ώστε να προσομοιαστεί ένα επιβαρυμένο με μέταλλα υγρό απόβλητο. Το μίγμα μετά από ανάδευση μίας ώρας διηθήθηκε και το ίζημα ξηράνθηκε στους 100°C. Η % κατακράτηση μετάλλων υπολογίστηκε από τη μέτρηση των εναπομεινάντων μετάλλων στο διήθημα με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer 3300). Τα αποτελέσματα κατακράτησης ήταν 98, 99, 85, 85, 99, και 80% αντίστοιχα.

Σε ένα δεύτερο στάδιο, για τη διαδικασία της υαλοποίησης, πραγματοποιήθηκε τήξη των παραπροϊόντων σε κατάλληλες αναλογίες με χρήση πυράντοχων κεραμικών καλουπιών σε ηλεκτρικό φούρνο στους 1450°C για δύο ώρες. Στη συνέχεια, μετά τη θερμική κατεργασία η υαλόμαζα χυτεύτηκε σε μεταλλικά καλούπια τα οποία είχαν προθερμανθεί λίγο υψηλότερα από τις θερμοκρασίες μεταπτώσεως των υλικών και η υαλόμαζα στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως φαίνεται από την εξέταση του υλικού με περίθλαση ακτίνων-Χ (σχήμα 7-6) το προκύπτον υλικό είναι άμορφο.



Σχήμα 7-6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ της υαλοποιημένης ιπτάμενης τέφρας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] N.S. Papadopoulos, A.K. Moutsatsou, Influence of coloured cullet during production of amber glass. Part 1. Obtaining the appropriate colour and physicochemical characteristics, Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A, 44(3,1) p. 123-127 (2003)

[2] N. Papadopoulos, A. Moutsatsou, The influence of coloured cullet during the production of amber glass Part II: Investigation of chromophores content and blisters. Glass Technology, 44(3), p. 128–31 (2003)

[3] W.A. Weyl, Coloured Glasses, Society of Glass Technology (1986)

[4] Σταμάτης Τσίμας - Σωτήρης Τσιβιλής, ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ (2011)

[5] ASTM C 618:02, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete

[6] A. Moutsatsou, V. Protonotarios, Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes, China Particuology, 4(2), p. 65-69 (2006)

[7] R.C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis, Academic Press, London (1970)

[8] ASTM C729-75, Standard Test Method for Density of Glass by the Sink-Float Comparator (2000)

[9] A. Moutsatsou, E. Chalarakis, A. Korkolis, S. Tsimas, The use of fly ash in the retention of metals from industrial wastes, in: Proceedings of the V Congresso Internacional de Quimica de l anque, (3) on Solid, Liquid and Gaseous Wastes and their Best Destination, Tenerife-Canary Islands, Spain (1998)

ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Σύμφωνα με το ASTM C618-02 [3], το απαιτούμενο % σύνολο των οξειδίων SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3 για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως ποζολανικό είναι 70%. Το γυαλί ικανοποιεί αυτό το κριτήριο σύμφωνα με τη χημική του σύσταση, δηλαδή το γυαλί μπορεί να καταταχθεί ως Class N natural pozzolan. Παρόλα αυτά αυτό το κριτήριο δεν είναι αρκετό για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως ποζολανικό.

Η μέτρηση μιας σταθερής ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου επί ποζολανικών υλικών βοηθάει στον καθορισμό της ποζολανικότητάς τους. Πιο συγκεκριμένα, η ποζολανική δράση ενός υλικού μπορεί να καθοριστεί με την εφαρμογή του Chapelle test [2,4,5,6,7] ή με το τροποποιημένο Chapelle τεστ κατά French norm NF P 18-513, Annexe A [1]. Αντίστοιχο, τέστ περιγράφεται και στο Π.Δ. 240/80 [10], παρόλα αυτά, επιλέχθηκε το Chapelle test ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχες διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές.

Σύμφωνα με αυτό το τεστ, 1 g υλικού αντιδρά με 1 g $Ca(OH)_2$ σε 250 ml νερού. Το μη αντιδρών υδροξείδιο μετράται ογκομετρικά με χρήση HCl εν συνεχεία το αποτέλεσμα εκφράζεται σε g $Ca(OH)_2$ ανά g του εξεταζόμενου υλικού. Η όλη διαδικασία γίνεται υπό συνεχή ανάδευση για 16 ώρες στους 90 ° C. Το πιθανό $CaCO_3$ υπολογίζεται από τα θερμοβαρυμετρικά διαγράμματα.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την τιτλοδότηση είναι οι παρακάτω:

$Ca(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$

Η ποζολανική αντίδραση περιγράφεται με την παρακάτω χημική αντίδραση:

$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.4H_2O$

Ο ρυθμός της ποζολανικής δράσης μπορεί να καθοριστεί με ένα συμπληρωματικό τεστ κατά το οποίο το υλικό προς εξέταση αντιδρά με περίσσεια $Ca(OH)_2$ και παραμένει για 2, 7 28, 90 ημέρες στους 40° C και μετράται ογκομετρικά το μη αντιδρών $Ca(OH)_2$ με χρήση HCl.

Τα ιζήματα από όλες τα παραπάνω τεστ μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter) και θερμοβαρυμετρικά με TG (Mettler TGA/SDTA851^e).

Άλλη γρήγορη μέθοδος, η οποία παρέχει αξιόπιστη αξιολόγηση της πιθανής ποζολανικής δράσης ενός υλικού με χρήση απλών συσκευών και αντιδραστηρίων, είναι η μέτρηση της αγωγιμότητας

του υλικού [8]. Με αυτή τη μέθοδο μικρή ποσότητα του προς εξέταση υλικού μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα.

Επομένως, μία σειρά από δείγματα προετοιμάστηκαν ώστε να μελετηθεί η μεταβολή που προκαλείται στην αγωγιμότητα ενός συγκεκριμένου διαλύματος με το χρόνο με την προσθήκη ενός υλικού σε σχέση με την αρχική αγωγιμότητα του διαλύματος. Οι μεταβλητές μπορεί να είναι το είδος του διαλύματος, ο χρόνος εξέτασης, η ποσότητα του δείγματος προς εξέταση με εφαρμογή της γραμμικότητας των αποτελεσμάτων στις διαφορετικές συνθήκες. Η αγωγιμότητα σταθμίστηκε σταθερά στους 25 ^{o}C, δεδομένου ότι ακόμα και πολύ μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές μεταβολές στην αγωγιμότητα.

Αρχικά, μελετήθηκε η μεταβολή της αγωγιμότητας σε διάλυμα NaOH 1M. Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα 200 ml διαλύματος NaOH 1M στους 40 ^{o}C υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια προστέθηκαν 5 g του προς εξέταση υλικού και μετρήθηκε μετά από 2 λεπτά ξανά η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος στους 40 ^{o}C υπό συνεχή ανάδευση. Η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας προκύπτει από την αφαίρεση της τελικής αγωγιμότητας μείον την αρχική αγωγιμότητα.

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως μη ποζολανικό εάν έχει μεταβολή ηλεκτρικής αγωγιμότητας μικρότερη από 0,4 mS/cm, έχει μεταβλητή ποζολανική δράση εάν η μεταβολή της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας είναι μεταξύ 0,4-1,2 mS/cm και έχει καλή ποζολανική δράση εάν η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από 1,2 mS/cm.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

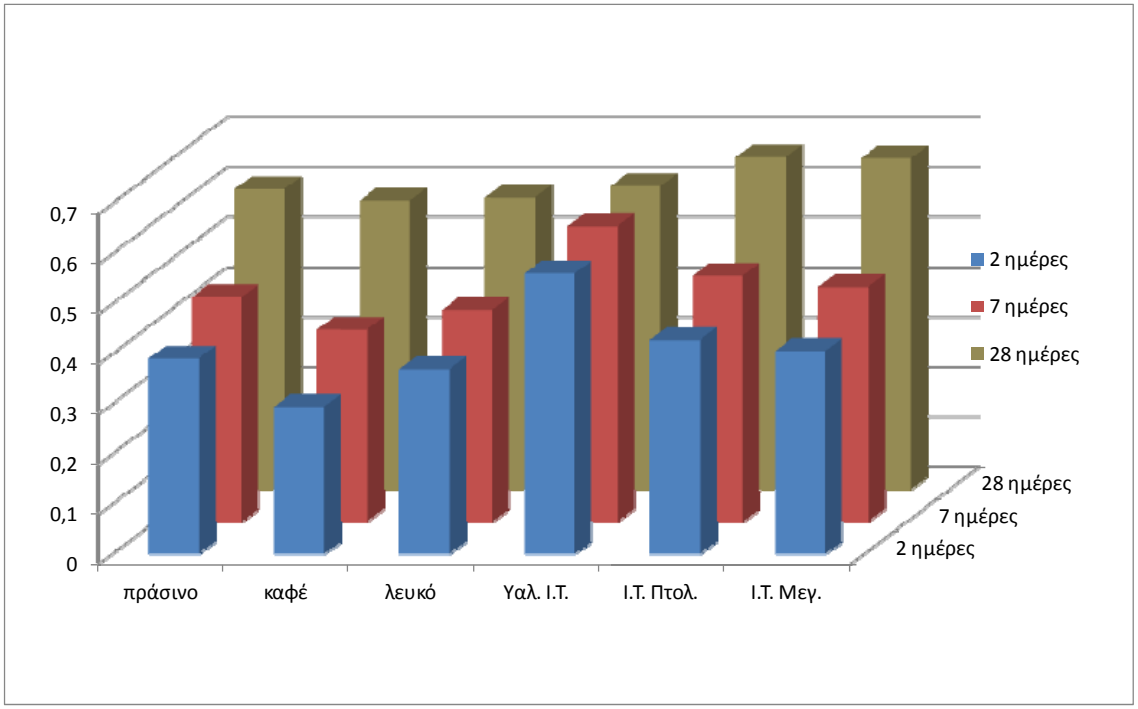
Τα αποτελέσματα από το τεστ ποζολανικής δράσης σύμφωνα με το τεστ Chapelle παρουσιάζονται στον πίνακα 8-1:

Πίνακας 8-1: $Ca(OH)_2$ που αντιδρά σύμφωνα με το τεστ Chapelle

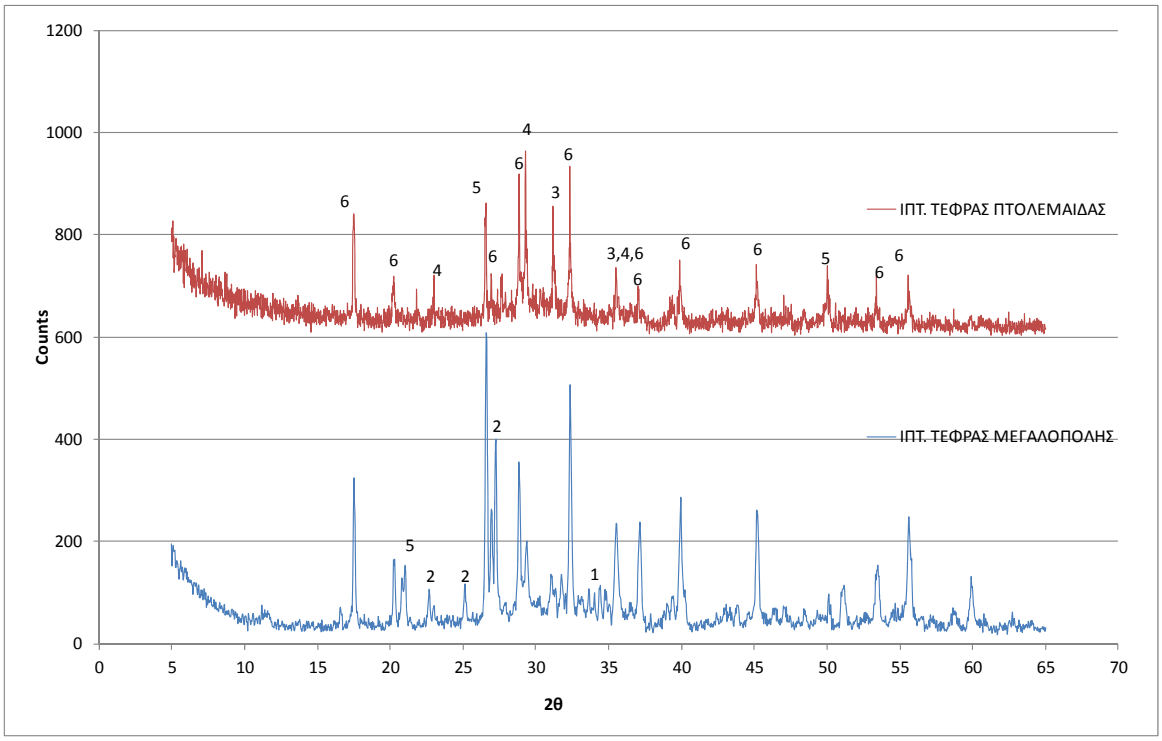
	g $Ca(OH)_2$ reacted / g δείγματος
πράσινο	0,3011
καφέ	0,3346
λευκό	0,2907
Υαλοποιημένο υλικό	0,2672
Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας	0,3817
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	0,3721

Είναι φανερό ότι το υαλόθραυσμα με κοκκομετρία 90μm έδειξε μικρότερη ποζολανική δράση από την Ιπτάμενη Τέφρα [7] με μικρές διακυμάνσεις ανά χρωματισμό. Η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας έδειξε τη μικρότερη ποζολανική δράση σε σχέση με τα εξεταζόμενα υλικά. Όσον αφορά στο υαλόθραυσμα, το καφέ υαλόθραυσμα έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά ακολουθούμενο από το πράσινο υαλόθραυσμα. Το λευκό υαλόθραυσμα παρουσιάζει τη μικρότερη ποζολανική δράση σε σχέση με των δύο άλλων χρωματισμών υαλοθραύσματα.

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα του ρυθμού ποζολανικής δράσης παρουσιάζονται στο σχήμα 8-1.

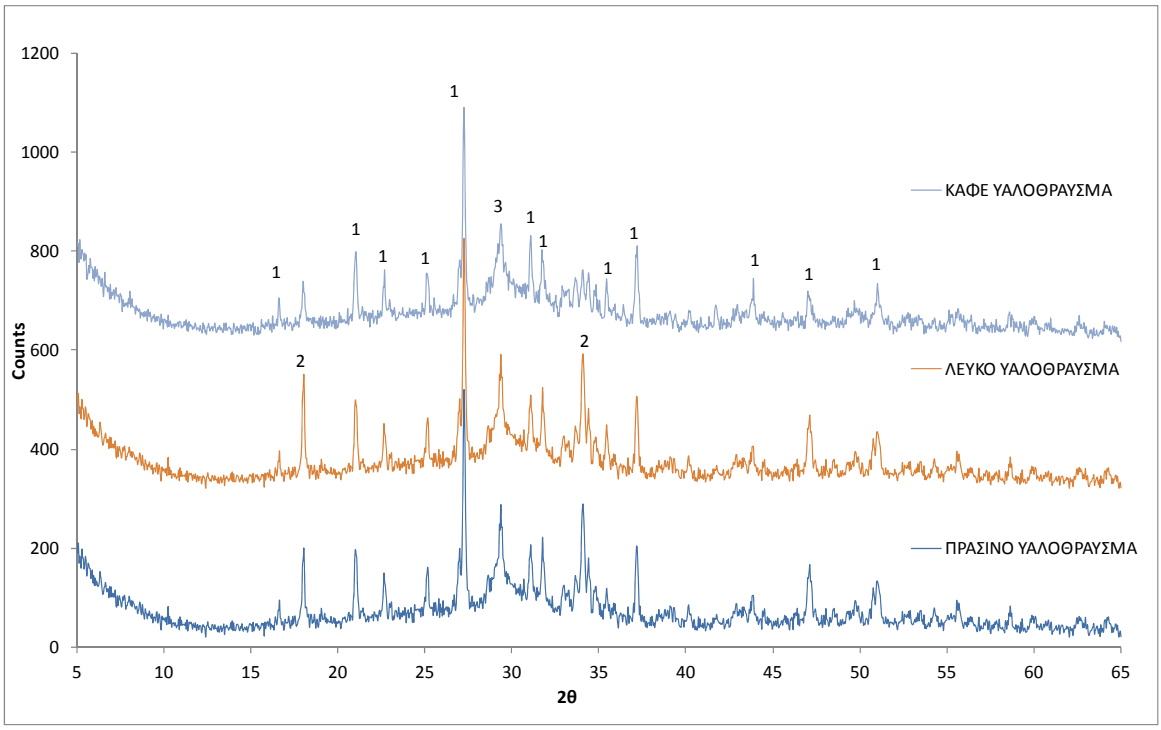


Σχήμα 8-1: Ρυθμός ανάπτυξης ποζολανικής δράσης



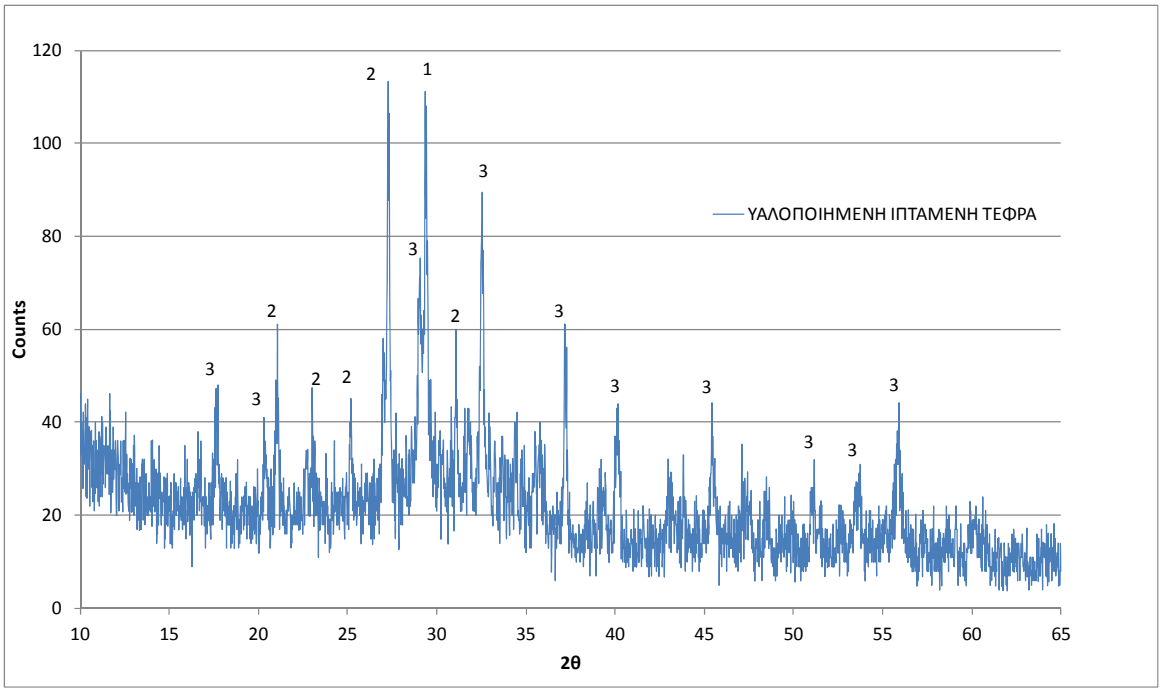
Σχήμα 8-2: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ Chapelle

[1] $Ca(OH)_2$, [2] $CaSi_2O_4 \cdot H_2O$, [3] $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$,[4] $CaCO_3$, [5] SiO_2,[6] $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$



Σχήμα 8-3: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ Chapelle

[1] $CaSi_2O_4 \cdot H_2O$, [2] $Ca(OH)_2$, [3] $CaCO_3$



Σχήμα 8-4: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ Chapelle

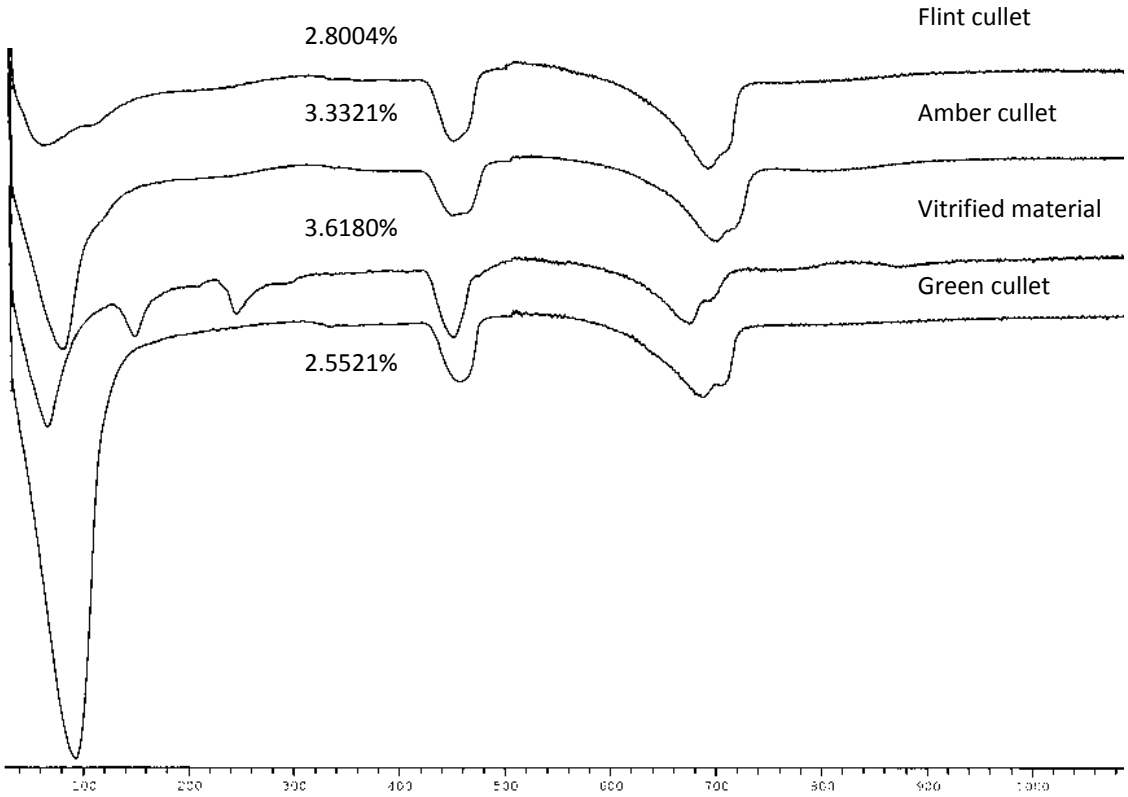
[1] $CaCO_3$, [2] $CaSi_2O_4 \cdot H_2O$, [3] $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$

Τα αποτελέσματα του ρυθμού ανάπτυξης της ποζολανικής δράσης παρουσιάζουν μία λίγο διαφορετική εικόνα. Όσον αφορά στο υαλόθραυσμα, το πράσινο υαλόθραυσμα έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά ακολουθούμενο από το λευκό υαλόθραυσμα, με τις χαμηλότερες τιμές να παρουσιάζει το καφέ υαλόθραυσμα. Γενικότερα, οι τιμές της ποζολανικότητας των υαλοθραυσμάτων είναι κοντινές, αλλά και πάλι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές των δύο ιπτάμενων τεφρών. Η Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας παρουσίασε μικρή υπεροχή σε σχέση με την Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης. Σε αυτή τη σειρά δειγμάτων, η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα έδειξε υψηλή αντίδραση με το υδροξείδιο του ασβεστίου ιδιαίτερα στις 7 και στις 28 ημέρες ξεπερνώντας τις αντίστοιχες τιμές που παρουσίασαν οι ιπτάμενες τέφρες. Πιθανότατα, στις συνθήκες της εξέτασης να ευνοείται η αντίδραση του υαλοποιημένου αποβλήτου με το υδροξείδιο του ασβεστίου.

Από την εξέταση των ιζημάτων του τεστ ποζολανικής δράσης με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ παρατηρείται ελάχιστη ποσότητα μη αντιδρώντος υδροξειδίου του ασβεστίου σε όλα τα δείγματα, καθώς και ανθρακικό ασβέστιο πιθανά από την αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το CO_2 της ατμόσφαιρας. Επίσης, στα δείγματα των τεφρών παρατηρείται και εναπομείναν SiO_2 (σχήμα 8-2). Επιπρόσθετα, μπορούν να αναγνωριστούν και κορυφές ένυδρων προϊόντων, διαφορετικές όμως για κάθε υλικό. Το υαλόθραυσμα παρουσιάζει κυρίως ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις, ενώ οι ιπτάμενες τέφρες και το υαλοποιημένο απόβλητο παρουσιάζουν

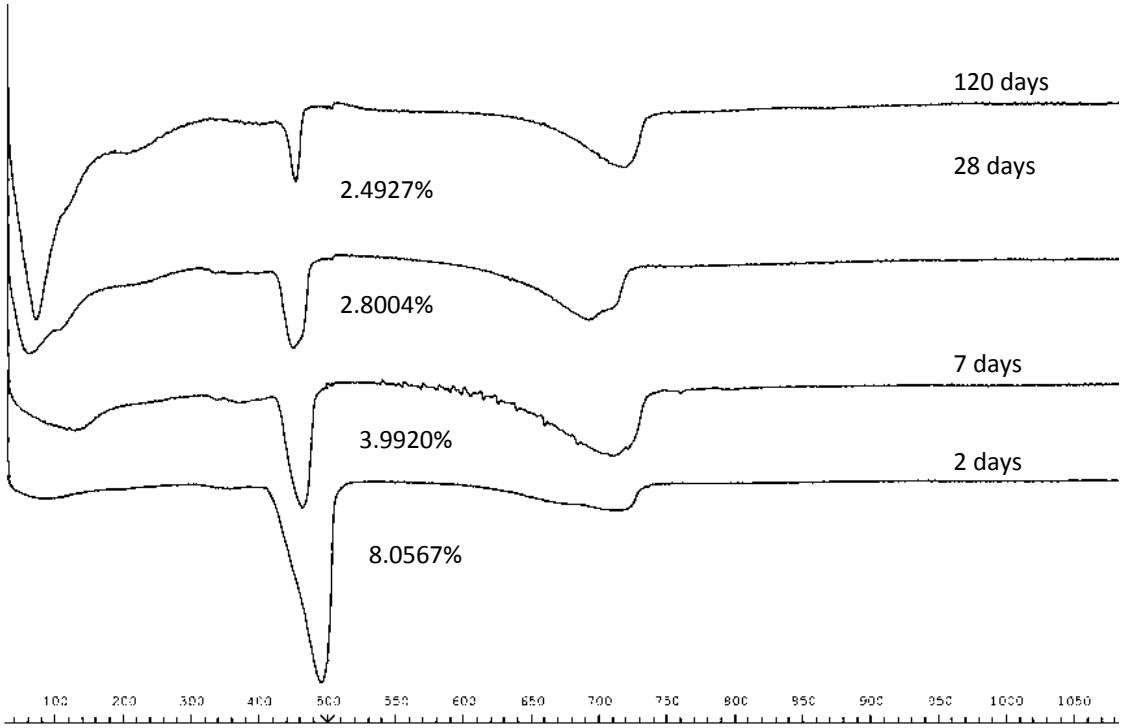
και ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις. Είναι φανερό ότι η αρχική χημική σύσταση των υλικών είναι και αυτή που καθορίζει τις δημιουργούμενες ένυδρες φάσεις.

Τα ιζήματα από τα τεστ εξέτασης του ρυθμού ποζολανικής δράσης αναλύθηκαν θερμοβαρυμετρικά. Οι καμπύλες από τη θερμική ανάλυση των ιζημάτων παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα 8-5 και 8-6.



Σχήμα 8-5: DTG καμπύλες των ιζημάτων από τα τεστ ποζολανικής δράσης στις 28 ημέρες

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα προϊόντα ενυδάτωσης σε σχέση με την κατανάλωση του $Ca(OH)_2$ εφαρμόστηκε η θερμική ανάλυση DTG –TG. Η κορυφή που παρουσιάζεται από τους 90-200^oC μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των ενυδατωμένων φάσεων (calcium silicate hydrates, calcium aluminate hydrates and sulphoaluminate hydrates). Η κορυφή από τους 400-500^oC οφείλεται στη διάσπαση του $Ca(OH)_2$, ενώ η κορυφή από τους 620-750^oC οφείλεται στη διάσπαση του $CaCO_3$. Λόγω της ενανθράκωσης του $Ca(OH)_2$ η παρουσία του $CaCO_3$ ήταν αισθητή σε όλα τα ιζήματα. Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 8-6, είναι εμφανής η αύξηση της έντασης της κορυφής από τους 90-200^oC σε σχέση με την ταυτόχρονη μείωση του $Ca(OH)_2$, επομένως αύξηση των ένυδρων ενώσεων.

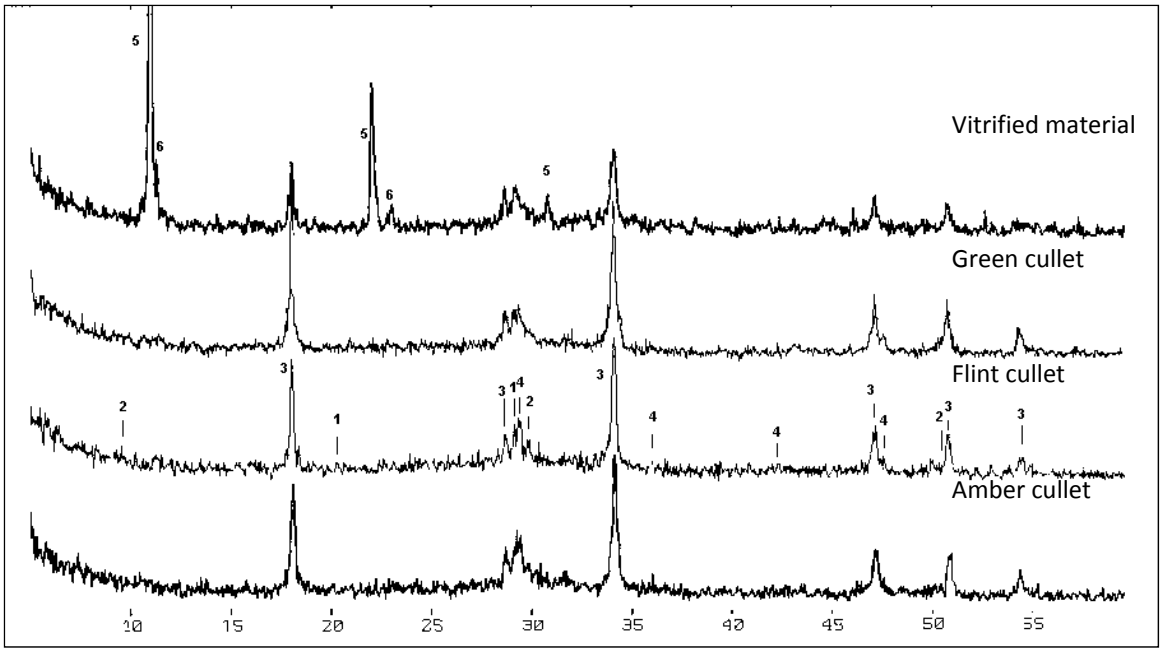


Σχήμα 8-6: DTG καμπύλες των ιζημάτων του λευκού γυαλιού από τα τεστ ποζολανικής δράσης

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υαλοθραυσμάτων (σχήματα 8-7 έως 8-10) προκύπτουν αντίστοιχα συμπεράσματα. Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι κυρίως άμορφες ενώσεις, γεγονός που υποβοηθά την προσβολή τους από το ατμοσφαιρικό CO_2. Η παρουσία του $CaCO_3$ ήταν και εδώ αισθητή σε όλα τα ιζήματα καθώς και το εναπομείναν $Ca(OH)_2$. Επιπρόσθετα, είναι εμφανής ο σχηματισμός ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων και ένυδρων ασβεσταργιλικών ενώσεων. Ιδιαίτερα το υαλοποιημένο υλικό παρουσίασε κορυφές ένυδρων ασβεσταργιλικών ενώσεων. Αντίστοιχα, αποτελέσματα με το υαλοποιημένο απόβλητο παρουσιάζονται και στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ (σχήματα 8-11, 8-12) των δύο ιπτάμενων τεφρών.

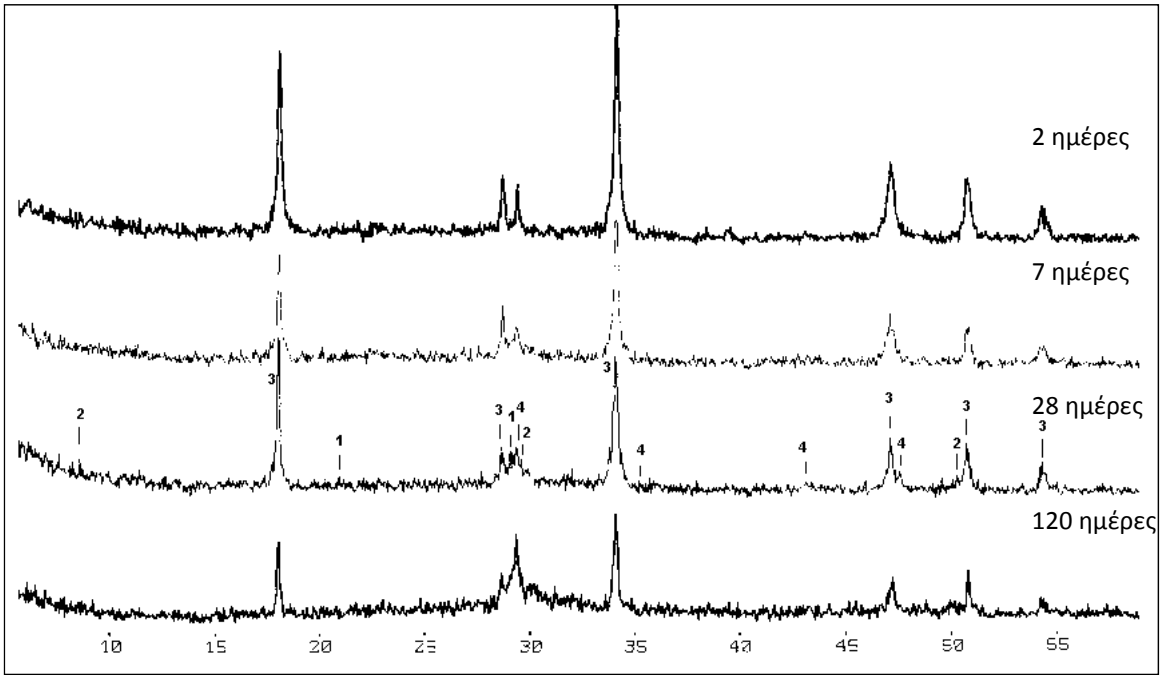
Μέχρι στιγμής είναι φανερό ότι η ποζολανική δράση στο γυαλί παρουσιάζεται στις μεταγενέστερες ηλικίες και επιπλέον η παρουσία του υαλοθραύσματος δεν συνεισφέρει σημαντικά στις πρώιμες αντιδράσεις ενυδάτωσης.

Πολλοί ερευνητές έχουν παρατηρήσει ότι τα αποτελέσματα από το Chapelle test δεν είναι πάντοτε ενδεικτικά για την ποζολανική δράση ενός υλικού, πάντα σε συνδυασμό με την ειδική επιφάνεια του εκάστοτε υλικού, επομένως δεν επιτυγχάνεται η καλύτερη επιλογή του ποζολανικού υλικού. Είναι, λοιπόν σαφές, ότι παρά τη γνώση των παραπάνω χαρακτηριστικών είναι απαραίτητο να μετρηθούν και οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών [9].



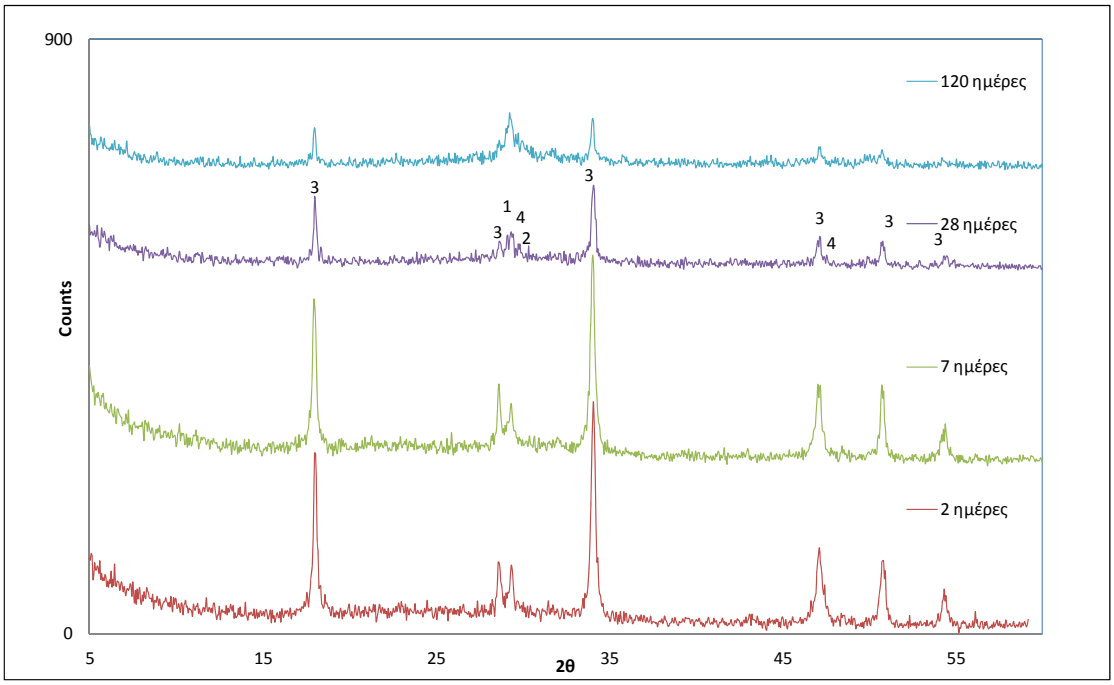
[1] Ca $Al_2Si_6O_{16}$· 4 H_2O, [2] $CaSi_2O_5$· $2H_2O$, [3] $Ca(OH)_2$, [4] $CaCO_3$, [5] $Ca_2Al(OH)_7$ $3H_2O$, [6] $Ca_4Al_2O_6CO_3$ $11H_2O$

Σχήμα 8-7: XRD διαγράμματα του ιζήματος από το τεστ ποζολανικής δράσης στις 28 ημέρες



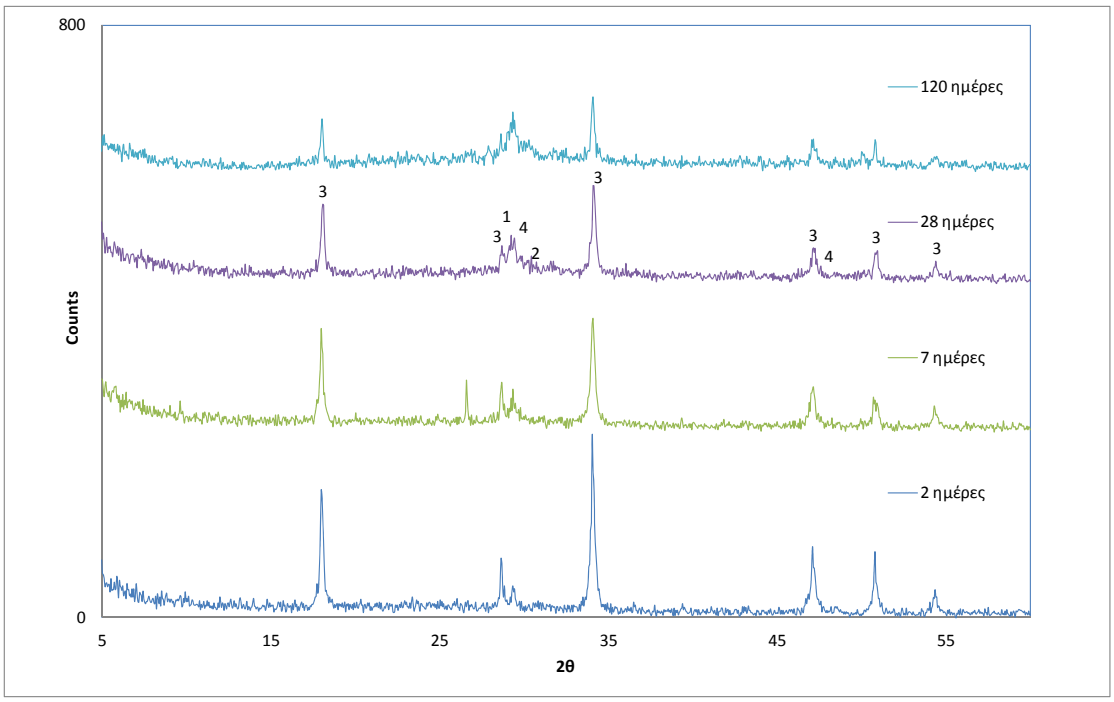
[1] Ca $Al_2Si_6O_{16}$· 4 H_2O, [2] $CaSi_2O_5$· $2H_2O$, [3] $Ca(OH)_2$, [4] $CaCO_3$

Σχήμα 8-8: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του λευκού γυαλιού από το τεστ ποζολανικής δράσης



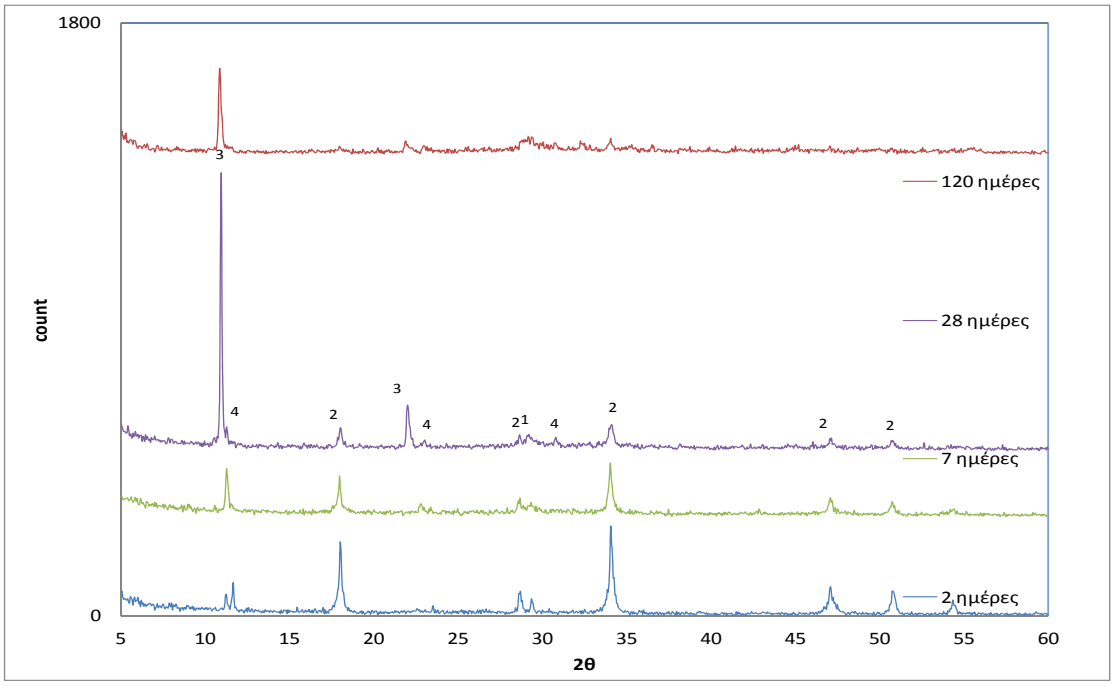
Σχήμα 8-9: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του πράσινου γυαλιού από το τεστ ποζολανικής δράσης

[1] Ca $Al_2Si_6O_{16}$· 4 H_2O, [2] $CaSi_2O_5$· $2H_2O$, [3] $Ca(OH)_2$, [4] $CaCO_3$



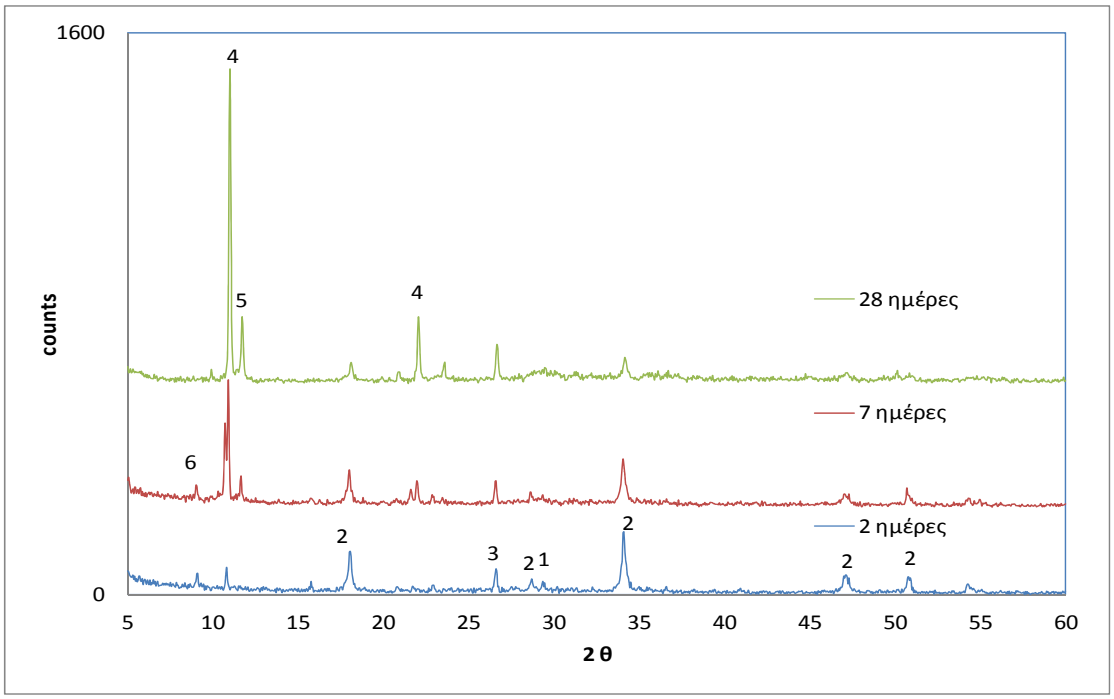
Σχήμα 8-10: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του καφέ γυαλιού από το τεστ ποζολανικής δράσης

[1] Ca $Al_2Si_6O_{16}$· 4 H_2O, [2] $CaSi_2O_5$· $2H_2O$, [3] $Ca(OH)_2$, [4] $CaCO_3$



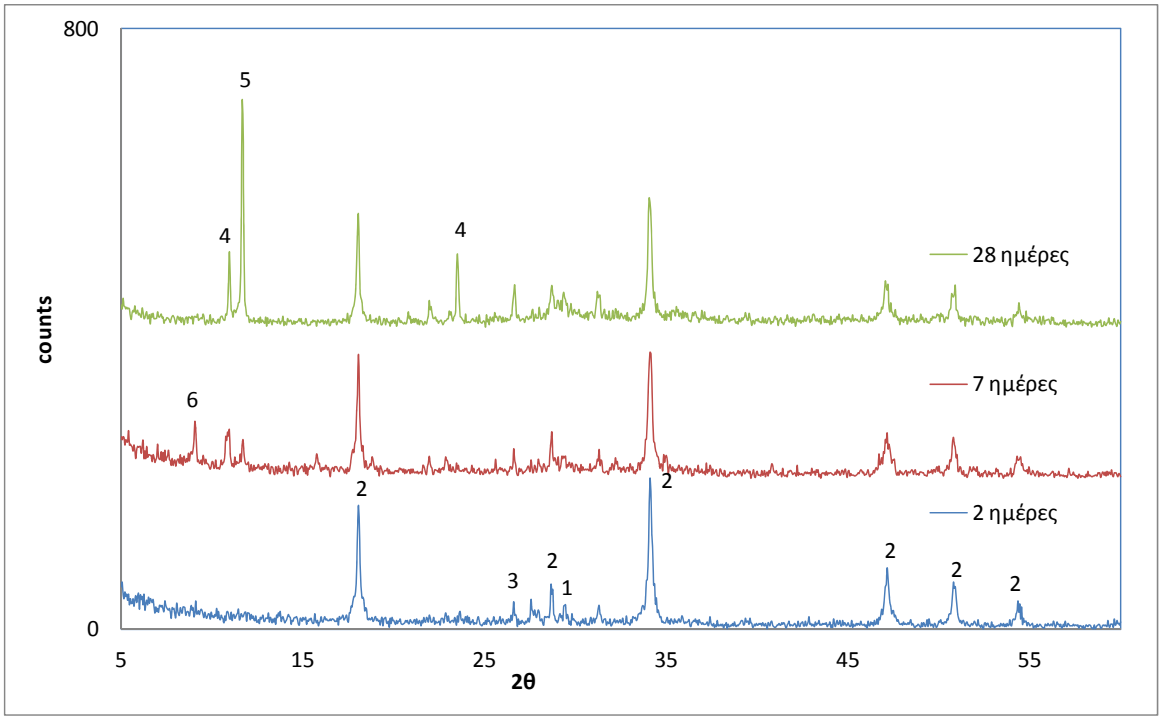
Σχήμα 8-11: XRD διαγράμματα των ιζημάτων του υαλοποιημένου υλικού από το τεστ ποζολανικής δράσης

[1] $CaCO_3$, [2] $Ca(OH)_2$, [3] $Ca_2Al(OH)_73H_2O$, [4] $Ca_4Al_2O_6CO_3$ $11H_2O$



Σχήμα 8-12: XRD διαγράμματα των ιζημάτων της Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης από το τεστ ποζολανικής δράσης

[1] $CaCO_3$, [2] $Ca(OH)_2$, [3] SiO_2, [4] $Ca_2Al(OH)_73H_2O$, [4] $Ca_3(CO_3)(SiO_3)(SO_4).14H_2O$, [6] $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.25H_2O$



Σχήμα 8-13: XRD διαγράμματα των ιζημάτων της Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας από το τεστ ποζολανικής δράσης

[1] $CaCO_3$, [2] $Ca(OH)_2$, [3] SiO_2, [4] $Ca_2Al(OH)_7 3H_2O$, [4] $Ca_3(CO_3)(SiO_3)(SO_4).14H_2O$, [6] $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.25H_2O$

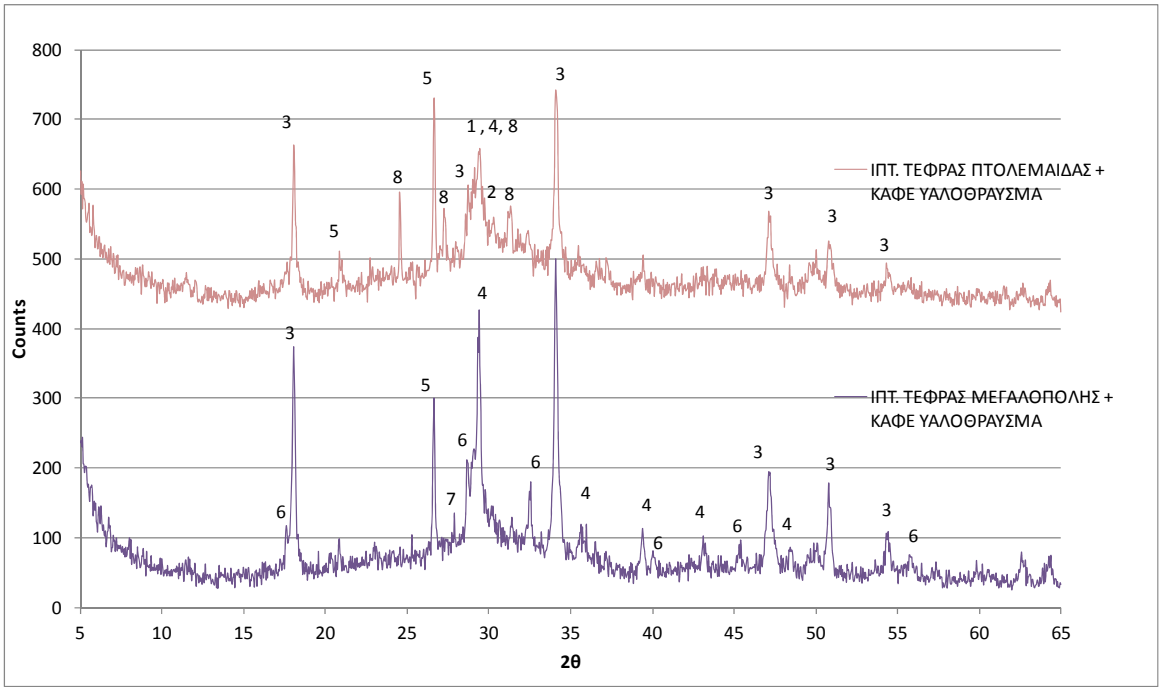
Με σκοπό να διερευνηθεί η ενδεχόμενη ενίσχυση της ποζολανικής δράσης σε μίγματα υαλοθραύσματος και ιπτάμενης τέφρας, αντίστοιχα τέστ ποζολανικής δράσης διεξήχθησαν με αναλογία υαλοθραύσματος/ιπτάμενη τέφρα 1/1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8-2.

Πίνακας 8-2: Αντιδρόν $Ca(OH)_2$ σύμφωνα με το τεστ Chapelle

	g Ca(OH)2 reacted / g δείγματος
Πράσινο υαλόθραυσμα Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	0,3889
Λευκό υαλόθραυσμα Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	0,3675
Πράσινο υαλόθραυσμα Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας	0,3522
Λευκό υαλόθραυσμα Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας	0,3881

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι το λευκό υαλόθραυσμα συνεργάζεται καλύτερα με την ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας ενώ το πράσινο υαλόθραυσμα με την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, δίνοντας τιμές αντιδρώντος υδροξειδίου του ασβεστίου ανά γραμμάριο δείγματος λίγο μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των δύο ιπτάμενων τεφρών.

Αντίστοιχα, αν παρατηρήσουμε τα διαγράμματα ακτίνων-Χ (σχήμα 8-14) για τα ιζήματα από το τεστ ποζολανικής δράσης παρατηρούμε ότι το γυαλί με την ιπτάμενη τέφρα αλληλεπιδρούν δίνοντας διαφορετικά ένυδρα προϊόντα. Η παρουσία του πορτλαντίτη είναι πολύ πιο έντονη σε αυτά τα δείγματα και υπάρχει και ποσότητα μη αντιδρώντος λαρνίτη.



Σχήμα 8-14: XRD διαγράμματα των ιζημάτων των τεφρών με καφέ υαλόθραυσμα από το τεστ ποζολανικής δράσης

[1] $Ca_3SiO_5.5H_2O$, [2] $Ca(OH)_2$, [3] $Ca(OH)_2$, [4] $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$, [5] SiO_2, [6] Ca_2SiO_5, [7] $CaAl_2(SiO_4)_2$, [8] $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$

Η ποζολανική δράση του γυαλιού των τριών χρωματισμών σύμφωνα με τη μέτρηση της μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 8-3.

Από τα αποτελέσματα της μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι φανερό ότι το λεπτοαλεσμένο γυαλί αποτελεί μέτρια ποζολανικό υλικό [8]. Παρόλα αυτά, η ποζολανική του δράση φαίνεται να αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων.

Πίνακας 8-3: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του λεπτοαλεσμένου γυαλιού

Ηλ. Αγωγ. / **Υλικό**	***Λευκό γυαλί <90μm***	***Λευκό γυαλί <45μm***	***Πράσινο γυαλί <90μm***	***Πράσινο γυαλί <45μm***	***Καφέ γυαλί <90μm***	***Καφέ γυαλί <45μm***
mS/cm	0,65	0,81	0,69	0,86	0,66	0,83
Χαρακτηρισμός ποζολανικότητας υλικού	Μεταβλητά ποζολανικό υλικό	Μεταβλητά ποζολανικό υλικό	Μεταβλητά ποζολανικό υλικό	Μεταβλητά ποζολανικό υλικό	Μεταβλητά ποζολανικό υλικό	Μεταβλητά ποζολανικό υλικό

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] www.metakaolin.info

[2] R. Largent, Estimation de l' activite pouzzolanique, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 93, Ref. 2143, p. 61-65 (1978)

[3] American Society for Testing and Materials, C 618 – 02 ; Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

[4] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis,E., E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Applied Clay Science, 20, p.73–80 (2001)

[5] S.K. Antiohos, V.G. Papadakis, E. Chaniotakis, S. Tsimas, Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes, Cement and Concrete Research, 37, p. 877–885 (2007)

[6] S.K. Antiohos, E. Chouliara, S. Tsimas Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material, China Particuology, 4(2), p. 73-76 (2006)

[7] S. Antiohos, K. Maganari, S. Tsimas, Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials, Cement and Concrete Composites, 27(3), p. 349-356 (2005)

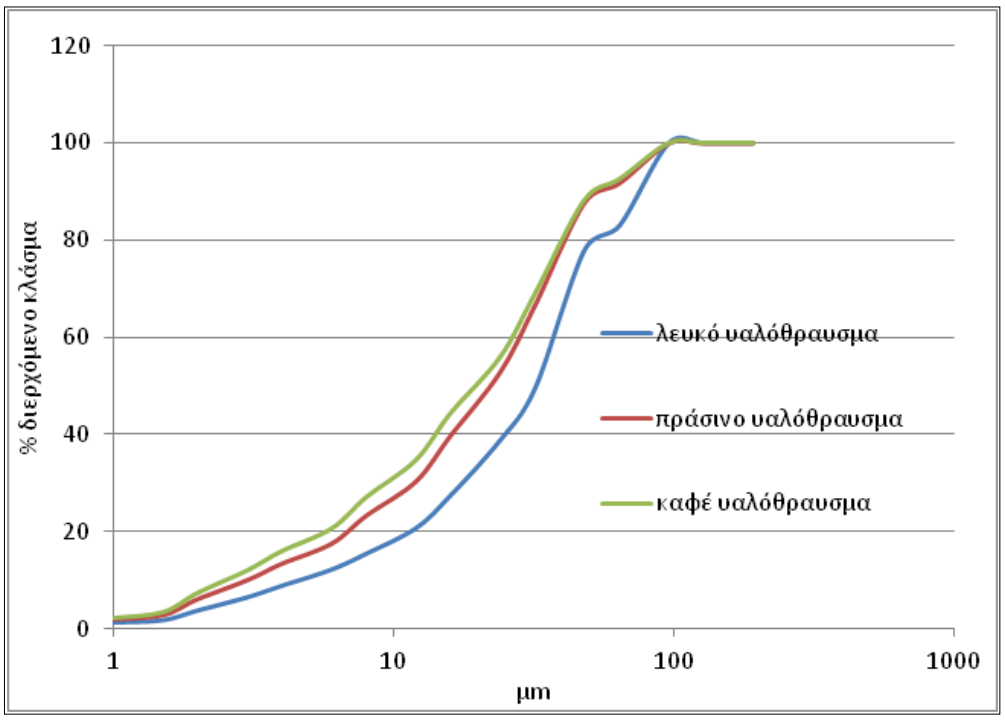
[8] M.P. Luxán, F. Madruga, J. Saavedra, Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, Cement and Concrete Research, 19(1), p. 63-68 (1989)

[9] J. Thiery, P. Soukatchoff, United States Patent 4994114, Method for Selecting a Pozzolan Intended to be Incorporated into a Composite Material Comprising Cement and Glass, 19, (1991)

[10] Π.Δ. 244/80 - Περί Κανονισμού Τσιμέντων για Έργα από Σκυρόδεμα (Προεντεταμένο, Οπλισμένο και Άοπλο)

ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ – ΠΑΣΤΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το ανακυκλωμένο γυαλί λειοτριβήθηκε σε σφαιρόμυλους και χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα –90μm (75%<45 μm) καθώς και το κλάσμα -45 μm. Η κοκκομετρική ανάλυση του χρησιμοποιούμενου γυαλιού -90 μm (Granulometre 715 D314) έδειξε τα αποτελέσματα του σχήματος 9-1. Οι ιπτάμενες τέφρες τόσο από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης όσο και από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας λειοτριβήθηκαν ώστε να έχουν κοκκομετρία 75% <45μm. Το χρησιμοποιούμενο τσιμέντο ήταν κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ (OPC) I 42,5.



Σχήμα 9-1: Ανάλυση κοκκομετρίας χρησιμοποιούμενου γυαλιού <90μm

Στη συνέχεια ετοιμάστηκαν πάστες τσιμέντου με αντικατάσταση του τσιμέντου από υαλόθραυσμα με κοκκομετρία <90μm και <45μm σε ποσοστά που κυμαίνονταν από 5-20% και για τους τρεις χρωματισμούς για τις ηλικίες των 7, 28, 90, 360 ημερών. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα δοκίμια με 20% ισόποσο μίγμα των τριών χρωματισμών υαλόθραυσμα ώστε να εξεταστεί η πιθανότητα απαίτησης για διαλογή των υαλοθραυσμάτων ανάλογα με το χρωματισμό. Επιπρόσθετα, προετοιμάστηκαν δοκίμια με 5% Ιπτάμενη τέφρα και 5% υαλόθραυσμα ώστε να εξακριβωθεί η πιθανή ενεργοποίηση του υαλοθραύσματος λόγω της παρουσίας της ιπτάμενης τέφρας καθώς και συγκριτικά δοκίμια από τις δύο ιπτάμενες τέφρες με αντικατάσταση από 5-20%. Σε μία δεύτερη σειρά δειγμάτων, έγινε εξέταση της επίδρασης υδροξειδίου του νατρίου στις πάστες τσιμέντου ώστε να διερευνηθεί πιθανή αλκαλική ενεργοποίηση του γυαλιού. Για τη σειρά

αυτή πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε NaOH 1M και διατηρήθηκαν οι ίδιες αναλογίες όπως περιγράφθηκαν παραπάνω.

Η αναλογία κονίας/νερού η οποία καθορίστηκε σε 3/1 όπως προέκυψε από τη μελέτη της εργασιμότητας των παστών με μετρήσεις εξάπλωσης σε νωπές πάστες τσιμέντου (EN 1015-3)[17].

Το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό εξετάστηκε σε όλες τις σύμμεικτες πάστες ώστε να αξιολογηθεί ο βαθμός ενυδάτωσης στις πάστες στις 2, 7, 28 και 360 ημέρες και υπολογίστηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Y.M. Zhang et al [1].

Πιο συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού των ενυδατωμένων παστών, 1g από το δοκίμιο της πάστας τσιμέντου-γυαλιού ξηράνθηκε στους 60°C μέχρι σταθερού βάρους ώστε να παραληφθεί ξηρή ποσότητα του υλικού και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 950 ^{o}C μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους. Ο υπολογισμός του χημικά δεσμευμένου νερού δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [1, 7]:

$$W_n = \frac{W_1 - W_2}{W_2} - \frac{r_{rc}}{1 - r_{rc}}$$

Όπου W_n είναι το χημικά δεσμευμένο νερό, W_1 και W_2 είναι το βάρος του δείγματος πριν και μετά την πύρωση αντίστοιχα, r_{rc} είναι ο συντελεστής ο οποίος σταθμίζει την απώλεια πύρωσης και το βάρος του τσιμέντου και του υαλοθραύσματος ή της ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιείται σε κάθε δοκίμιο. Ο τελευταίος υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$r_{rc} = p_r r_r + p_c r_c$$

Όπου p_r και p_c είναι το ποσοστό κατά βάρος του γυαλιού ή της ιπτάμενης τέφρας και του τσιμέντου αντίστοιχα και r_r και r_c είναι η απώλεια πύρωσης του γυαλιού ή της ιπτάμενης τέφρας και του τσιμέντου αντίστοιχα.

Τα δοκίμια εξετάστηκαν με XRD (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter), TG (Mettler TGA/SDTA851e), SEM (Philips XL30 ESEM) ώστε να εκτιμηθεί η ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων.

Από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων υπολογίστηκε και το περιεχόμενο υδροξείδιο [18] του ασβεστίου για συγκεκριμένες ηλικίες.

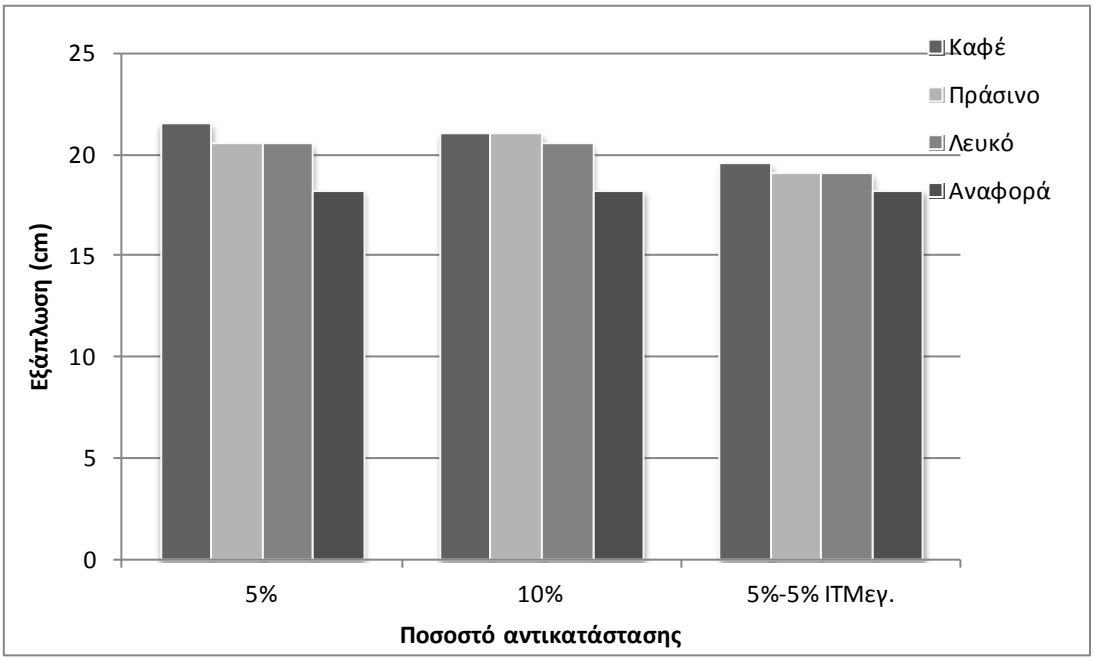
Πίνακας 9-1: Συνθέσεις παραγόμενων παστών με υαλόθραυσμα

Όνομα Σύνθεσης	Λευκό Υαλόθραυσμα	Πράσινο Υαλόθραυσμα	Καφέ Υαλόθραυσμα	Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης
P-C					
P-F-5	5				
P-G-5		5			
P-A-5			5		
P-F-10	10				
P-G-10		10			
P-A-10			10		
P-F-15	15				
P-G-15		15			
P-A-15			15		
P-F-20	20				
P-G-20		20			
P-A-20			20		
P-FGA-20	20/3	20/3	20/3		
P-P-5				5	
P-M-5					5
P-P-10				10	
P-M-10					10
P-P-15				15	
P-M-15					15
P-P-20				20	
P-M-20					20
P-FP-5	5			5	
P-GP-5		5		5	
P-AP-5			5	5	
P-FM-5	5				5
P-GM-5		5			5
P-AM-5			5		5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Για την επιλογή του λόγου κονίας /νερού που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δοκιμίων σύμμεικτων παστών με υαλόθραυσμα έγινε εξέταση των παραγόμενων παστών ως προς την εργασιμότητά τους. Η εργασιμότητα των παστών μετρήθηκε μέσω της εξάπλωσης των νωπών παστών τσιμέντου σύμφωνα με το EN 1015-3 [3]. Από τα αποτελέσματα της εξάπλωσης για διάφορες αναλογίες κονίας/νερού επιλέχθηκε η αναλογία 3/1.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης εξάπλωσης των νωπών παστών τσιμέντου με υαλόθραυσμα και αναλογία κονίας/νερού 3/1 παρουσιάζονται στο σχήμα 9-2.



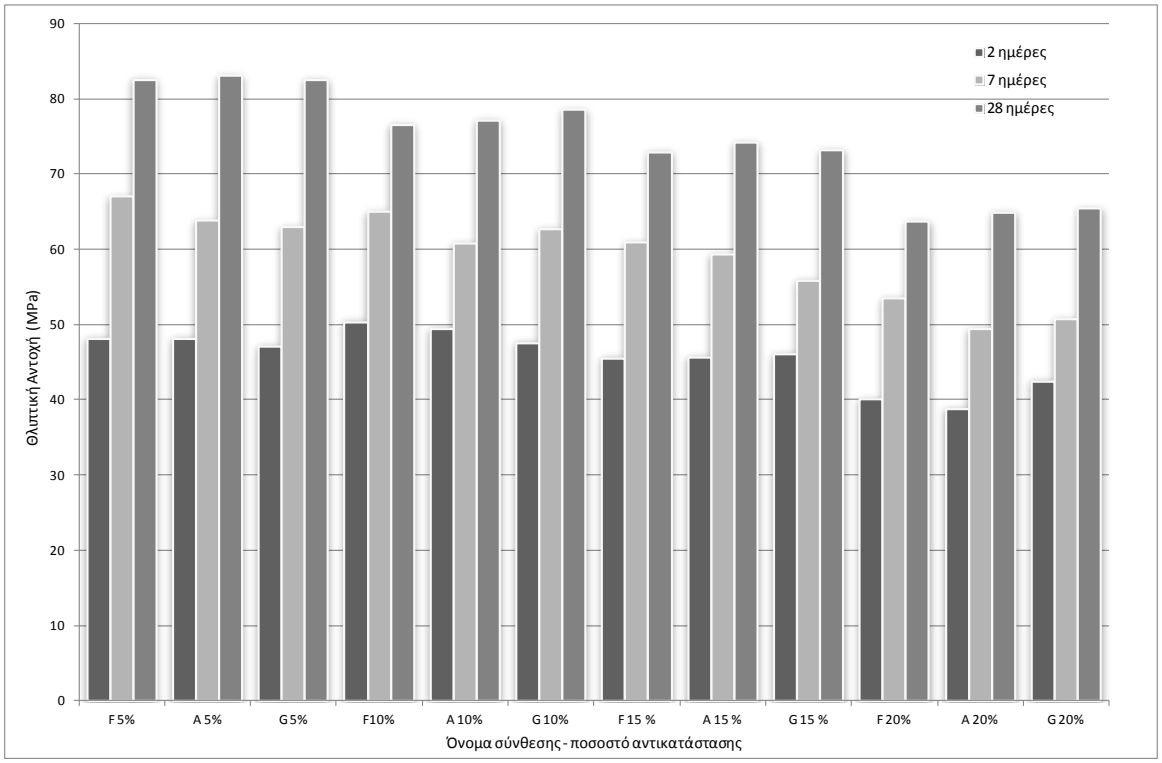
Σχήμα 9-2: Εξάπλωση των παραγόμενων παστών σε σχέση με το ποσοστό αντικατάστασης

Από ότι παρατηρείται από τα αποτελέσματα όλα τα δείγματα των παστών επέδειξαν εξάπλωση από 18-21cm. Η εργασιμότητα των μιγμάτων αυξάνεται με την παρουσία του γυαλιού στις πάστες τσιμέντου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα του γυαλιού επομένως στη μείωση της απαίτησης για νερό στο μείγμα [15,16]. Οι σύμμεικτες πάστες τσιμέντου με γυαλί και ιπτάμενη τέφρα έχουν μικρότερη εξάπλωση από τις σύμμεικτες πάστες τσιμέντου με υαλόθραυσμα. Η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας οδηγεί σε μείωση της εργασιμότητας των παστών λόγω της μικροδομής της.

Υαλόθραυσμα <90μm

Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής των παστών με υαλόθραυσμα μικρότερο από 90μm παρουσιάζονται στο σχήμα 9-3 και 9-11.

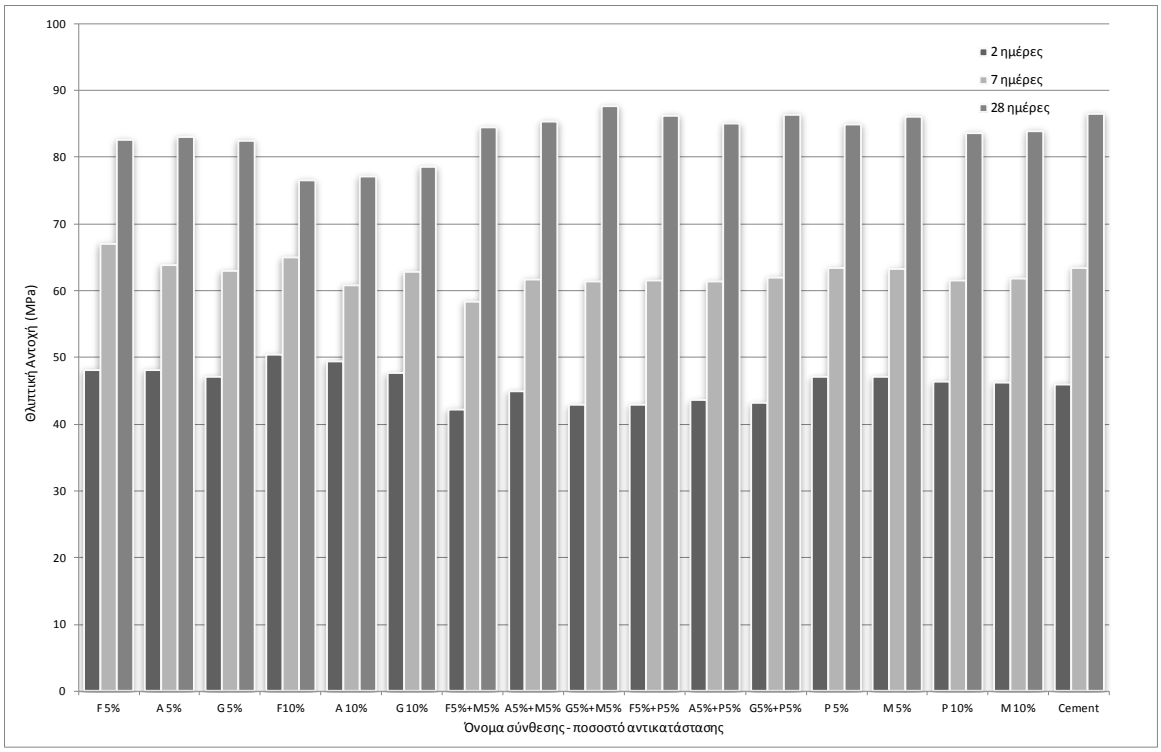
Τα αποτελέσματα της ποζολανικής δράσης επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής. Είναι φανερό ότι οι δύο ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm.



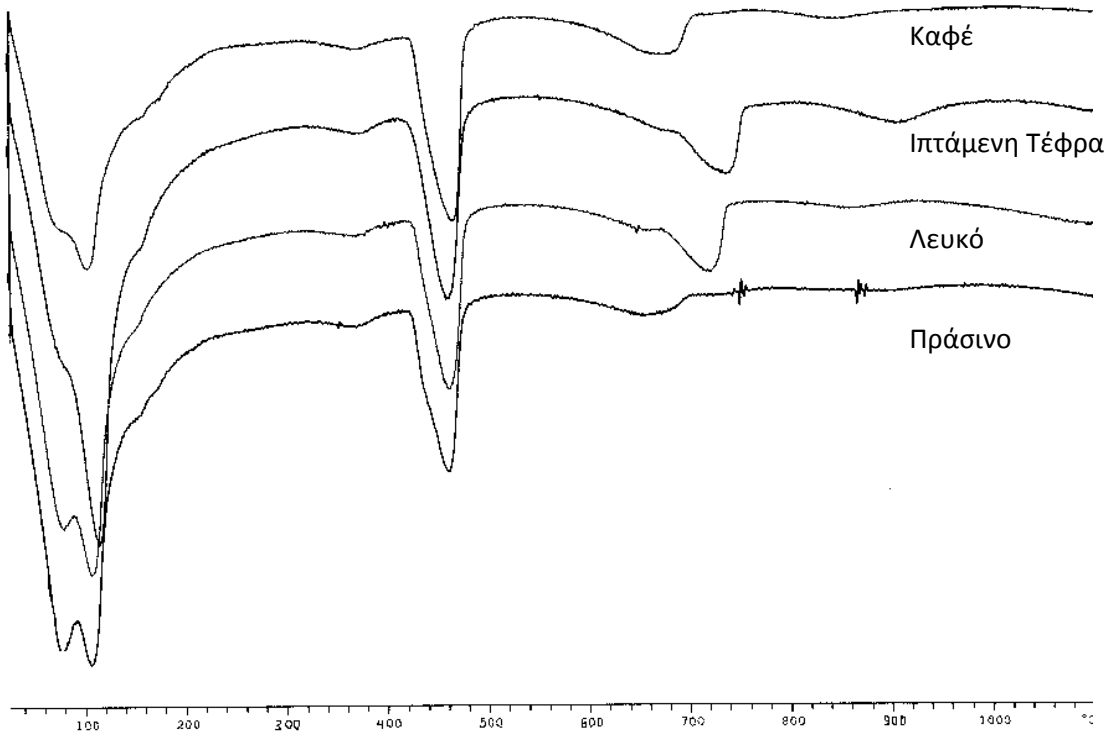
Σχήμα 9-3: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm

Για αντικατάσταση τσιμέντου με υαλόθραυσμα κοκκομετρίας μικρότερης από 90μm για όλες τις αντικαταστάσεις και για όλους τους χρωματισμούς υαλοθραύσματος παρατηρείται μείωση της θλιπτικής αντοχής των παστών. Όσο αυξάνει το ποσοστό αντικατάστασης τόσο μειώνεται η θλιπτική αντοχή των παστών.

Μέχρι την ηλικία των 28 ημερών το υαλόθραυσμα δείχνει να αλληλεπιδρά με την ιπτάμενη τέφρα ενισχύοντας την ποζολανική δράση. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα στη θλιπτική αντοχή των παστών όταν βρίσκεται σε μίγματα με λευκό γυαλί, ενώ η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης δείχνει να αλληλεπιδρά καλύτερα με το πράσινο υαλόθραυσμα. Αυτό φαίνεται από το σχήμα 9-4 όπου οι αντίστοιχες αντικαταστάσεις μόνο με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν μικρότερες τιμές θλιπτικής αντοχής από ότι οι σύνθετες πάστες με ιπτάμενη τέφρα, υαλόθραυσμα και τσιμέντο.



Σχήμα 9-4: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm



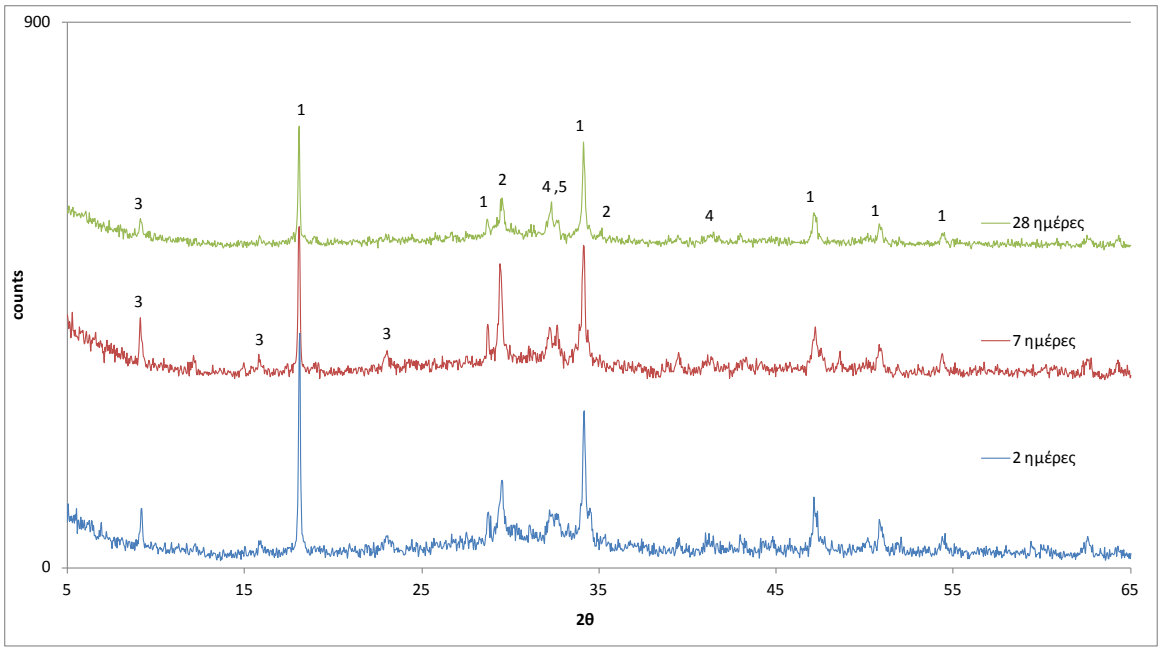
Σχήμα 9-5: Καμπύλες DTG των παστών τσιμέντου - γυαλιού στις 28 ημέρες για αντικαταστάσεις 20%

Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα δεν επιβεβαιώνονται σε μεγαλύτερες ηλικίες. Όπως φαίνεται στο σχήμα 9-11, στις 360 ημέρες τα δείγματα με υαλόθραυσμα και ιπτάμενη τέφρα επέδειξαν την μικρότερη θλιπτική αντοχή σε σχέση με τα δείγματα μόνο με υαλόθραυσμα ή μόνο με ιπτάμενη τέφρα στις αντίστοιχες αντικαταστάσεις. Πιθανότατα, σε μεγαλύτερες ηλικίες να εκδηλώνεται διαστολή των δοκιμίων λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης με την συνεισφορά και των αλκαλίων των ιπτάμενων τεφρών.

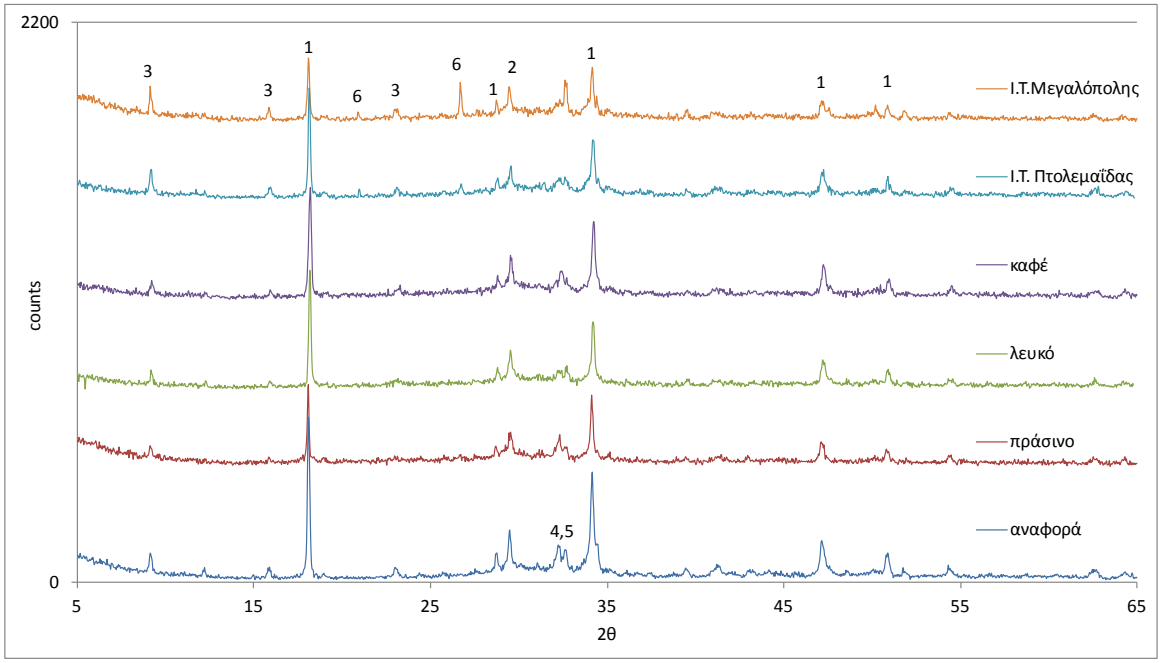
Από την άλλη πλευρά, η παρουσία του υαλοθραύσματος φαίνεται να ευνοεί την αντοχή σε κάμψη των παστών για ηλικίες μεγαλύτερες των 7 ημερών (σχήμα 9-9). Ιδιαίτερα σε χαμηλές αντικαταστάσεις τα μίγματα γυαλιού-τσιμέντου δίνουν υψηλότερες τιμές αντοχής σε κάμψη σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς.

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα προϊόντα ενυδάτωσης σε σχέση με την κατανάλωση του $Ca(OH)_2$ εφαρμόστηκε η θερμική ανάλυση DTG –TG (σχήμα 9-5 και 9-12). Η κορυφή που παρουσιάζεται από τους 90-200^oC μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των ενυδατωμένων φάσεων (calcium silicate hydrates, calcium aluminate hydrates and sulphoaluminate hydrates) [9]. Η κορυφή από τους 400-500^oC οφείλεται στη διάσπαση του $Ca(OH)_2$ [10,12], ενώ η κορυφή από τους 620-750^oC οφείλεται στη διάσπαση του $CaCO_3$ [11]. Οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης ήταν παρεμφερείς για όλα τα δείγματα για αντικατάσταση της τάξης του 20% κ.β.. Αντίστοιχα, παρεμφερείς ήταν και οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης για αντικαταστάσεις από 5-20% τσιμέντου με υαλόθραυσμα. Από τις καμπύλες θερμικής ανάλυσης υπολογίστηκε και το συνολικό κατά βάρος περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ της τελικής πάστας.

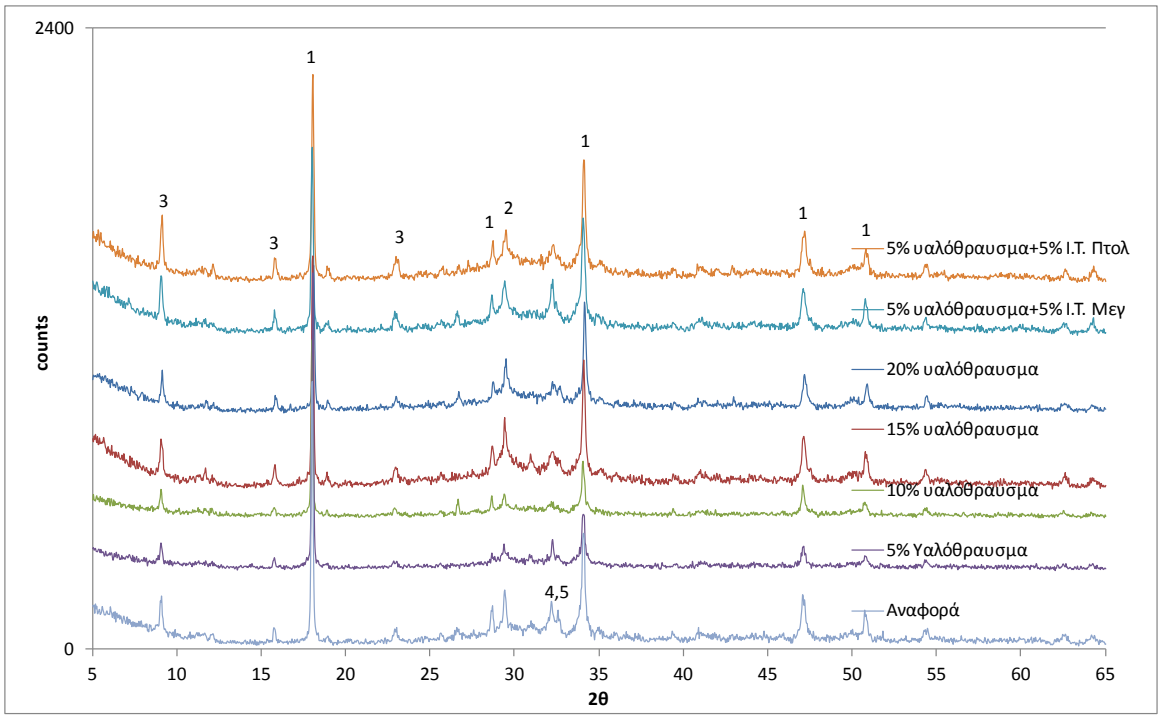
Αντίστοιχα, τα προϊόντα ενυδάτωσης επιβεβαιώθηκαν και από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ (σχήματα 9-6 έως 9-8). Σημαντική παρουσία πορτλαντίτη και εντριγκίτη διαπιστώθηκε σε όλα τα δείγματα κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης. Η παρουσία του καλσίτη σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν θα πρέπει να αποδοθεί στην ενανθράκωση των δειγμάτων κατά τη διάρκεια παραμονής στον ατμοσφαιρικό αέρα μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής τους. Η μείωση που παρατηρείται στην ένταση των κορυφών του βελίτη και του αλίτη κατά την αύξηση των ημερών οφείλεται στην ενυδάτωσής προς την παραγωγή ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Στα δοκίμια με τέφρα παρατηρείται αυξημένη ποσότητα εντριγκίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, πιθανά λόγω της έντονης παρουσίας του ανυδρίτη που υπάρχει στις ιπτάμενες τέφρες. Επίσης, εγγενή κρυσταλλικά συστήματα που υπάρχουν στις τέφρες, όπως είναι ο χαλαζίας, εμφανίζονται και στα διαγράμματα των ενυδατωμένων παστών.



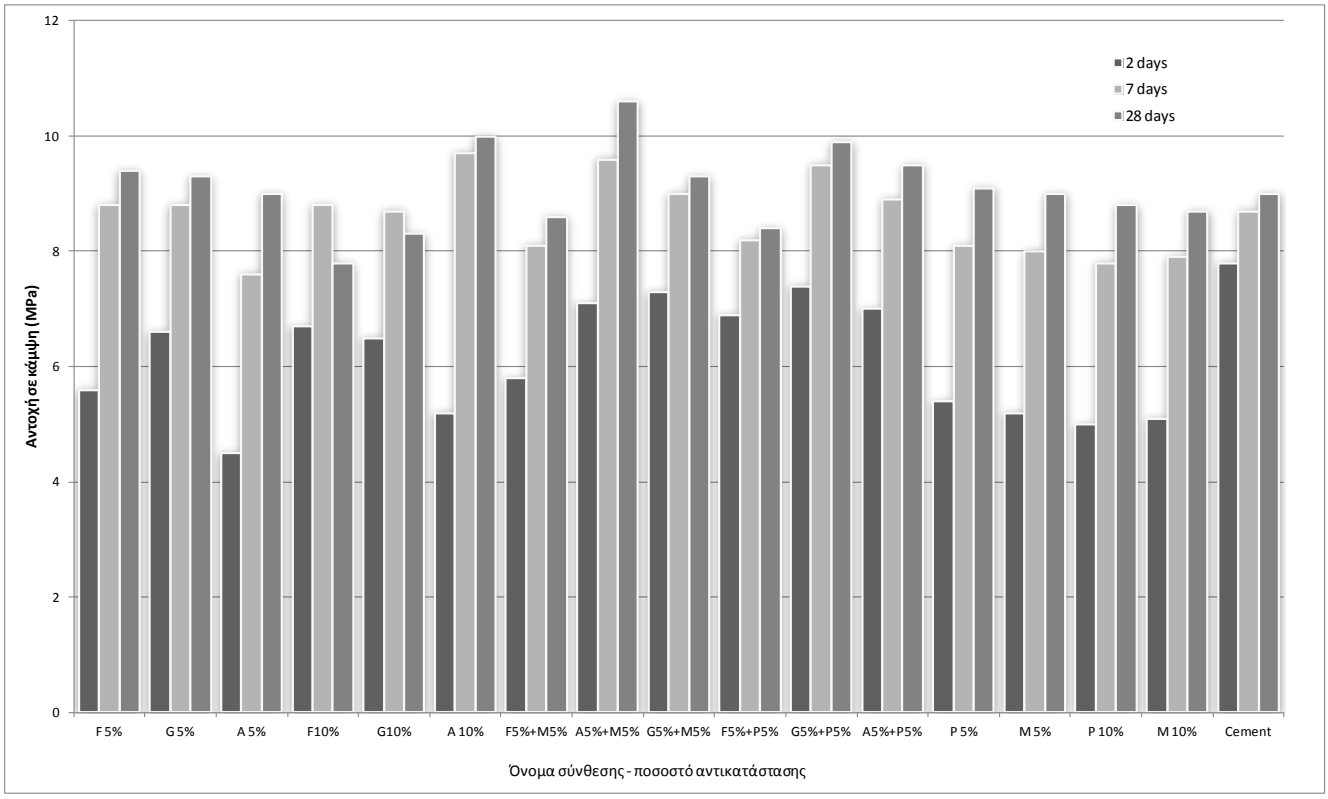
Σχήμα 9-6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δοκιμίου με 20% πράσινο υαλόθραυσμα, (1. Πορτλαντίτης, 2. Καλσίτης, 3. Εντριγκίτης, 4. Αλίτης, 5. Βελίτης)



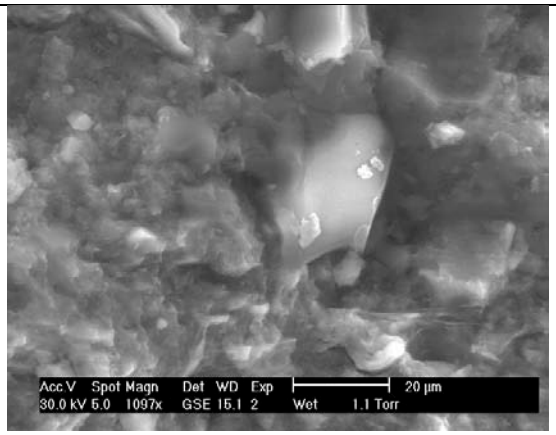
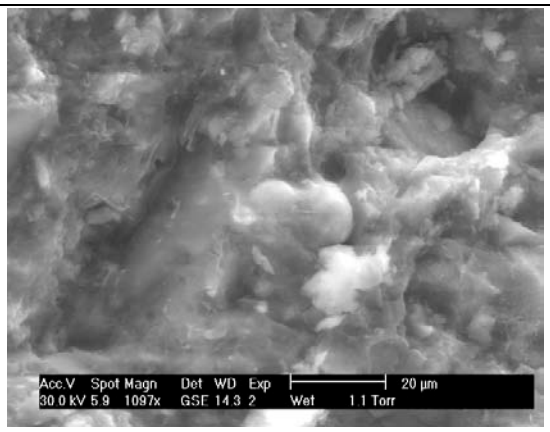
Σχήμα 9-7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των δοκιμίων για όλες τις αντικαταστάσεις με αντικατάσταση 20% στις 28 ημέρες (1. Πορτλαντίτης, 2. Καλσίτής, 3. Εντριγκίτης, 4. Αλίτης, 5. Βελίτης, 6. Χαλαζίας)



Σχήμα 9-8: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των δοκιμίων για όλες τις αντικαταστάσεις με αντικατάσταση 20% στις 360 ημέρες (1. Πορτλαντίτης, 2. Καλσίτής, 3. Εντριγκίτης, 4. Αλίτης, 5. Βελίτης)

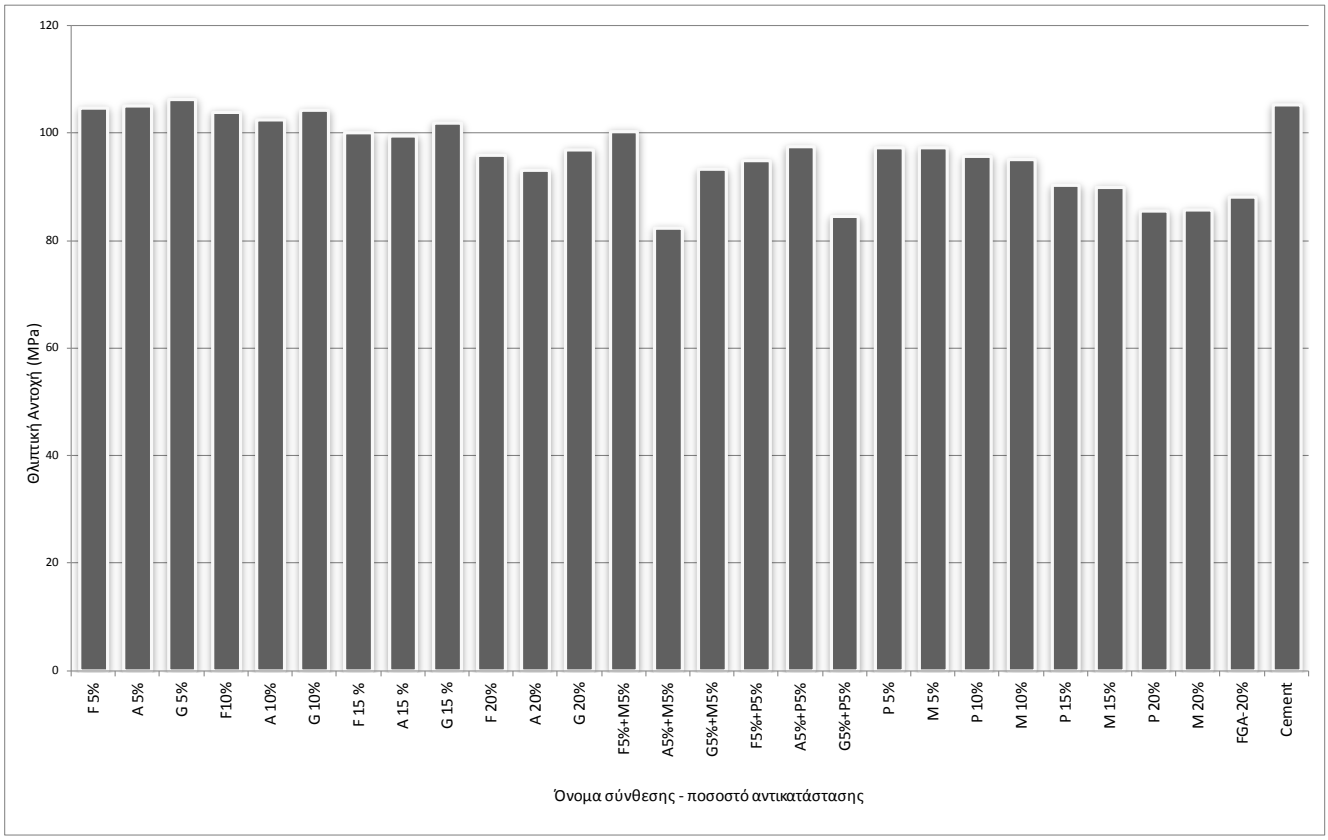


Σχήμα 9-9: Αντοχή σε κάμψη των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm

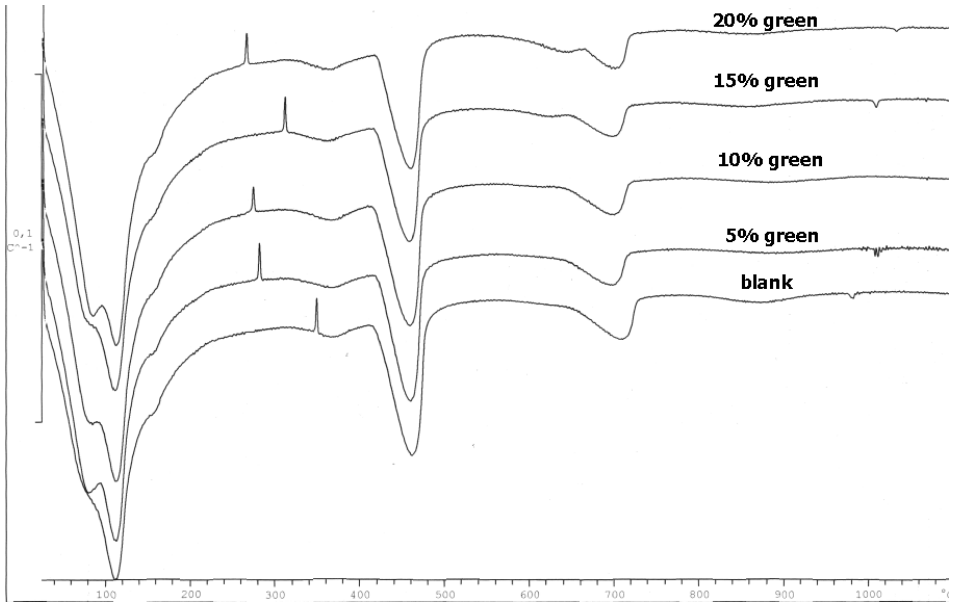
	
Σύμμεικτη πάστα με λευκό υαλόθραυσμα <90μm	Σύμμεικτη πάστα με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης

Σχήμα 9-10: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σύμμεικτων παστών 28 ημερών

Από τις εικόνες (σχήμα 9-10) του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φαίνεται ότι το γυαλί σε ορισμένες περιοχές έχει αντιδράσει με την παραγωγή C-S-H gels όπως κατέδειξε και η ανάλυση EDX. Από την άλλη πλευρά υπάρχουν και κόκκοι γυαλιού που δείχνουν τελείως ανέπαφοι. Αντίστοιχα, διαφαίνονται σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας τα οποία έχουν αντιδράσει διατηρώντας παρόλα αυτά το σφαιρικό σχήμα.

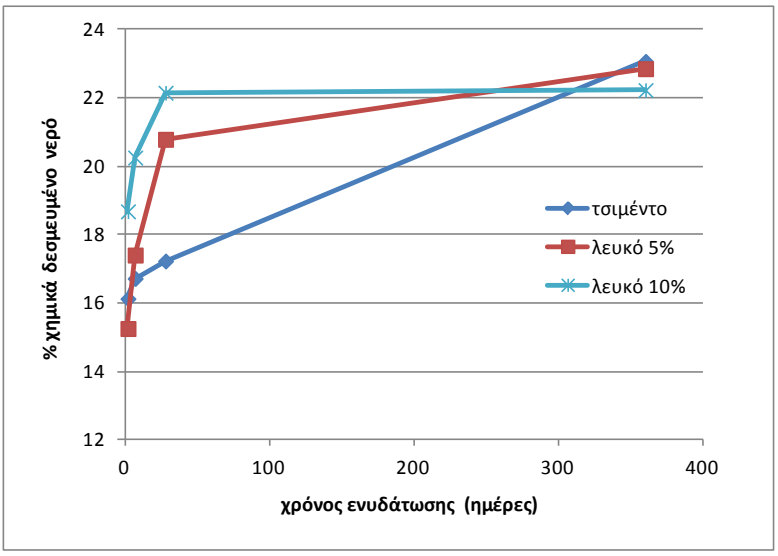


Σχήμα 9-11: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <90μm στις 360 ημέρες.

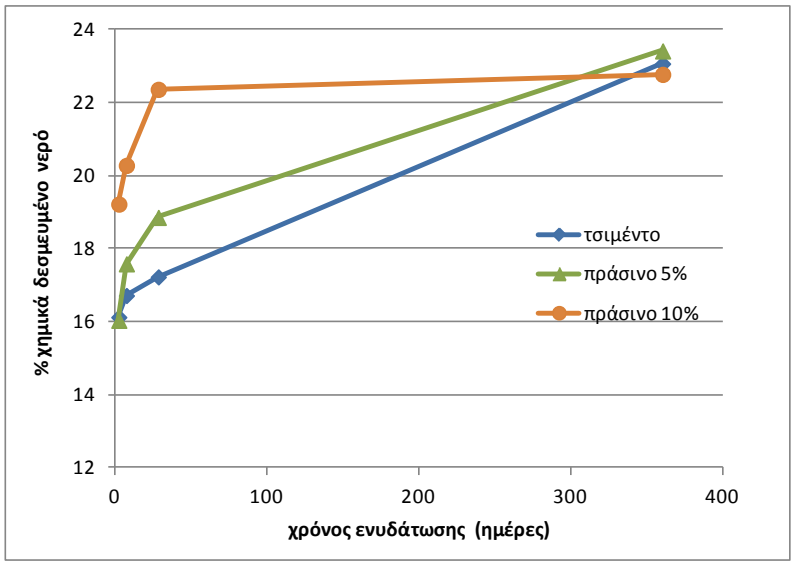


Σχήμα 9-12: Καμπύλες DTG των παστών με πράσινο υαλόθραυσμα για όλες τις αντικαταστάσεις στις 360 ημέρες

Το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό των παστών τσιμέντου χρησιμοποιείται για να εξακριβωθεί ο βαθμός της ενυδάτωσης [13]. Στα σχήματα 9-13 έως 9-19 παρουσιάζεται το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό για πάστες γυαλιού – τσιμέντου για αντικαταστάσεις από 5-20% κ.β. για όλες τις ηλικίες από 2-360 ημέρες. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις αντίστοιχες αντικαταστάσεις με ιπτάμενη τέφρα από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης καθώς και το χημικά δεσμευμένο νερό για τις πάστες με 5% υαλόθραυσμα όλων των χρωματισμών και 5% Ιπτάμενης Τέφρας και των δύο τύπων.

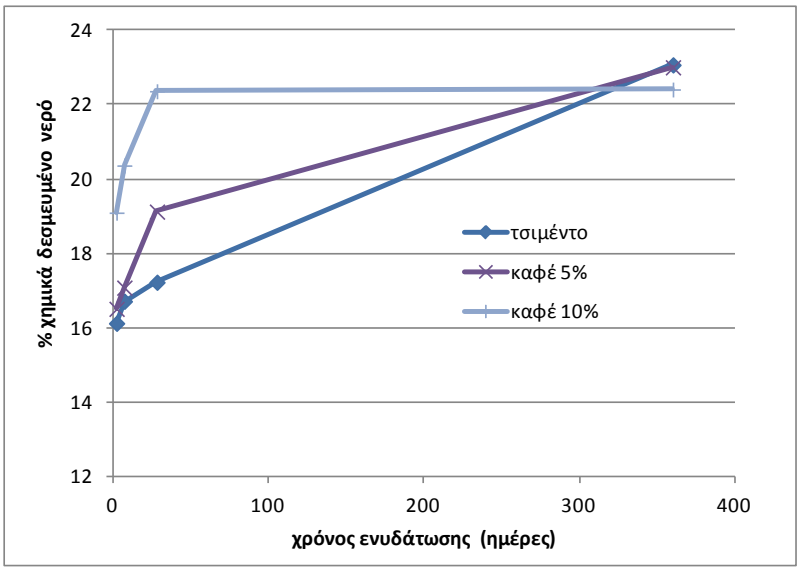


Σχήμα 9-13: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-λευκού υαλοθραύσματος

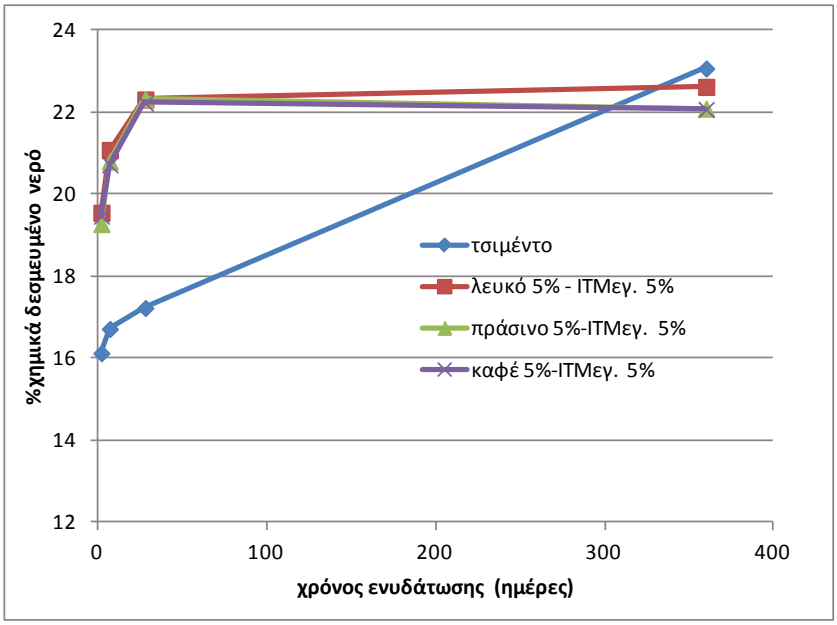


Σχήμα 9-14: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-πράσινου υαλοθραύσματος

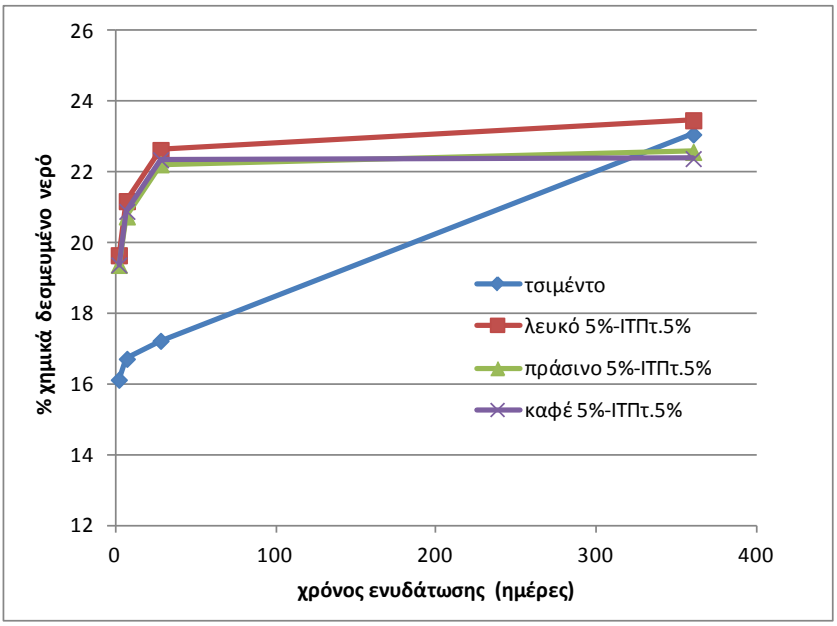
Λόγω της πολυπλοκότητας της ποζολανικής δράσης σε σχέση με την ενυδάτωση του τσιμέντου και διότι το νερό που είναι ενωμένο στα προϊόντα της ποζολανικής δράσης δεν είναι καθορισμένο, ο άμεσος καθορισμός του βαθμού ενυδάτωσης από το χημικά δεσμευμένο νερό δεν είναι δυνατό να καθοριστεί με απόλυτη βεβαιότητα [1,2]. Παρόλα αυτά το χημικά δεσμευμένο νερό δίνει μία εικόνα της ποσότητας των σχηματισμένων ενυδατωμένων προϊόντων, παρέχοντας επομένως μία επιπρόσθετη ένδειξη της επίδρασης της παρουσίας υαλοθραύσματος στα εξεταζόμενα συστήματα.



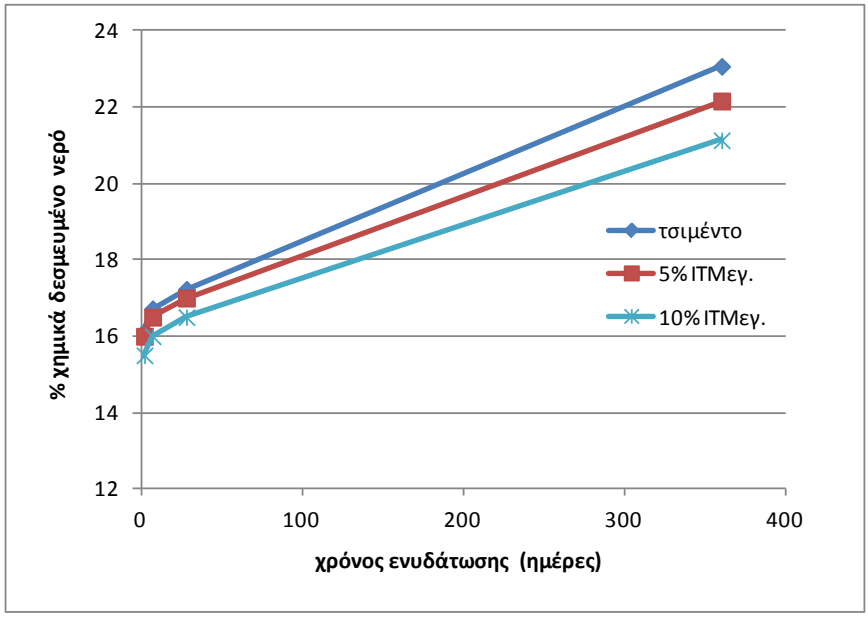
Σχήμα 9-15: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-καφέ υαλοθραύσματος



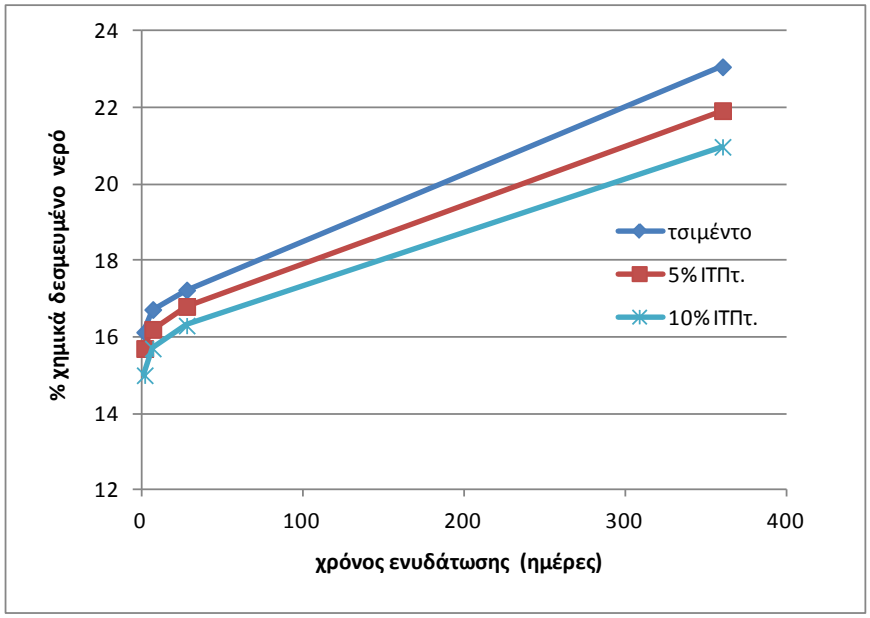
Σχήμα 9-16: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-υαλοθραύσματος – Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης



Σχήμα 9-17: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-υαλοθραύσματος – Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας



Σχήμα 9-18: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου – Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης



Σχήμα 9-19: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου – Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι όλες οι πάστες στις οποίες έχει αντικατασταθεί τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα έχουν μειωμένο περιεχόμενο σε χημικά δεσμευμένο νερό σε σχέση με τις πάστες αναφοράς. Αυτή η τάση έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [3]. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στη διττή επίδραση της παρουσίας μίας ποζολάνης σε πάστες τσιμέντου. Αρχικά, το ποσοστό του τσιμέντου είναι μικρότερο από το δείγμα αναφοράς, επομένως μικρότερο ποσοστό

συμμετέχει στην αντίδραση ενυδάτωσης και τα ποζολανικά υλικά που αντικαθιστούν το τσιμέντο χρειάζονται μικρότερη ποσότητα νερού για να ενυδατωθούν.

Οι πάστες με αντικατάσταση 5% τσιμέντου από γυαλί παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Η περαιτέρω εξέταση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι το χημικά δεσμευμένο νερό που περιέχεται ανά μονάδα βάρους της κονίας είναι μεγαλύτερο για τις πάστες που περιέχουν υαλόθραυσμα σε σχέση με τις πάστες που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη ότι οι πάστες με λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα κατανάλωσαν περισσότερο νερό για την ενυδάτωσή τους από ότι οι πάστες με ιπτάμενη τέφρα για τα ίδια ποσοστά αντικατάστασης. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην υψηλότερη ενυδάτωση του τσιμέντου λόγω της παρουσίας σκόνης γυαλιού διότι το γυαλί έχει σχεδόν μηδενική απορρόφηση νερού επομένως αυξάνει ο λόγος νερού προς τσιμέντο στις πάστες.

Το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό των παστών που περιέχουν υαλόθραυσμα παραμένει σταθερό μετά τις 28 ημέρες υποδεικνύοντας ότι υπάρχει ελάχιστη δευτερεύουσα ενυδάτωση των παστών. Από την άλλη πλευρά οι πάστες που περιέχουν τις δύο ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν αύξηση του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού μετά τις 28 ημέρες, γεγονός που υποδεικνύει ότι διεξάγεται και δευτερεύουσα αντίδραση ενυδάτωσης.

Η προσθήκη ενός δευτερογενούς τσιμεντιτικού υλικού σε πάστες τσιμέντου έχει ως αποτέλεσμα αλλαγές στο χημικά δεσμευμένο νερό που περιέχεται στις πάστες. Είναι δύσκολα πειραματικά να καθοριστεί η αλλαγή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού λόγω της προσθήκης ενός υποκατάστατου του τσιμέντου δεδομένου ότι το νερό που σχετίζεται με την ποζολανική αντίδραση του υποκατάστατου του τσιμέντου είναι δύσκολο να διαχωριστεί από το νερό της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Γι' αυτό το λόγω έχει προταθεί από τους Schwarz et al ένα απλό μαθηματικό μοντέλο ώστε να απομονωθεί η μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού λόγω της προσθήκης ενός υποκατάστατου του τσιμέντου.

Το ολικό χημικά δεσμευμένο νερό $(W_n)_T$ της πάστας τσιμέντου η οποία εμπεριέχει και ένα υλικό υποκατάστασης μπορεί να εκφραστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$(W_n)_T = (W_n)_c\, m_c + (W_n)_r\, m_r \quad (1)$$

όπου $(w_n)_c$ και $(w_n)_r$ είναι το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό για το τσιμέντο και το υποκατάστατο υλικό αντίστοιχα και m_c, m_r είναι οι αναλογίες βάρους τους. Αν το υλικό υποκατάστασης είναι απλώς ένα filler τότε $(w_n)_r=0$.

Ένα υλικό υποκατάστασης σε ένα σύστημα πάστας τσιμέντου μπορεί να ενισχύει της ενυδάτωση του διαθέσιμου τσιμέντου. Σε αυτή την περίπτωση το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω σχέση:

$$(W_n)_c = (W_n)_{c-0} + (W_n)_{c-r} \qquad (2)$$

όπου $(w_n)_{c-0}$ είναι το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό της πάστας τσιμέντου χωρίς κανένα υλικό υποκατάστασης, και $(w_n)_{c-r}$ είναι το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό ως αποτέλεσμα της ενίσχυσης της ενυδάτωσης του τσιμέντου λόγω της παρουσίας ενός υλικού υποκατάστασης. $(w_n)_r = (w_n)_{c-0}$ όταν δεν υπάρχει υλικό υποκατάστασης στο σύστημα της πάστας.

Επομένως, η σχέση (1) γίνεται:

$$(W_n)_T = [(W_n)_{c-0} + (W_n)_{c-r}]\, m_c + (W_n)_r\, m_r \qquad (3)$$

ή αν εκφραστεί με διαφορετικό τρόπο:

$$(W_n)_T - (W_n)_{c-0}\, m_c = (W_n)_{c-r}\, m_c + (W_n)_r\, m_r \qquad (4)$$

Το δεξί μέρος της εξίσωσης (4) δίνει μία έκφραση της αλλαγής του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού σε μία τροποποιημένη πάστα $[(\Delta w_n)_r]$ ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης του τσιμέντου και της ενίσχυσης της ενυδάτωσης των κόκκων τσιμέντου λόγω της παρουσίας του υλικού υποκατάστασης.

$$[(\Delta W_n)_r] = (W_n)_{c-r}\, m_c + (W_n)_r\, m_r \qquad (5)$$

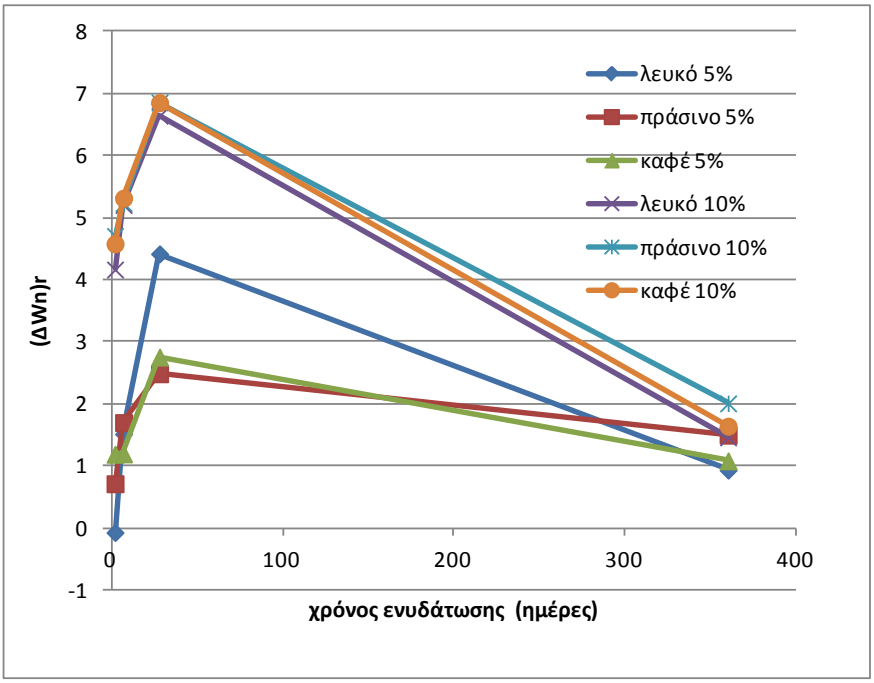
Ο όρος $(\Delta w_n)_r$ δίνει μία ένδειξη της σύνθετης επίδρασης της ενίσχυσης της ενυδάτωσης του τσιμέντου λόγω της αύξησης του λόγου νερού/τσιμέντου σε μία πάστα με filler, και τη δευτερογενή ενυδάτωση σε μία πάστα η οποία έχει τροποποιηθεί με ένα ποζολανικό υλικό. Επειδή όλοι οι όροι στο αριστερό μέρος της εξίσωσης (4) είναι γνωστοί, ο υπολογισμός του $(\Delta w_n)_r$ μπορεί να γίνει ευθέως. Για μία πάστα αμιγώς από τσιμέντο ο όρος $(\Delta w_n)_r$ είναι πάντα μηδέν. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος δεν ξεχωρίζει μεμονωμένα την ενίσχυση της ενυδάτωσης και τη δευτερογενή αντίδραση.

Για ένα υποκατάστατο του τσιμέντου όπως το γυαλί το οποίο δεν απορροφά νερό στις πρώιμες ηλικίες η επίδραση του $(w_n)_{c-r}$ είναι εξέχουσα στην τιμή του $(\Delta w_n)_r$. Σε μεγαλύτερες ηλικίες η επίδραση του $(w_n)_r$ θα υπερέχει αν το υλικό υποκατάστασης είναι ποζολανικό. Όταν η τιμή του $(\Delta w_n)_r$ μειώνεται με το χρόνο ύστερα από μία συγκεκριμένη ηλικία (αυτό μπορεί να γίνει όταν η επίδραση της ενίσχυσης της ενυδάτωσης του τσιμέντου, αν υπάρχει, λόγω του υλικού υποκατάστασης $(w_n)_{c-r}$ μειώνεται και η ποζολανική δράση δεν αντισταθμίζει αυτή τη μείωση) μπορεί να θεωρηθεί ως μία ένδειξη ότι το υλικό υποκατάστασης δεν επιδρά στο σύστημα σε αυτές

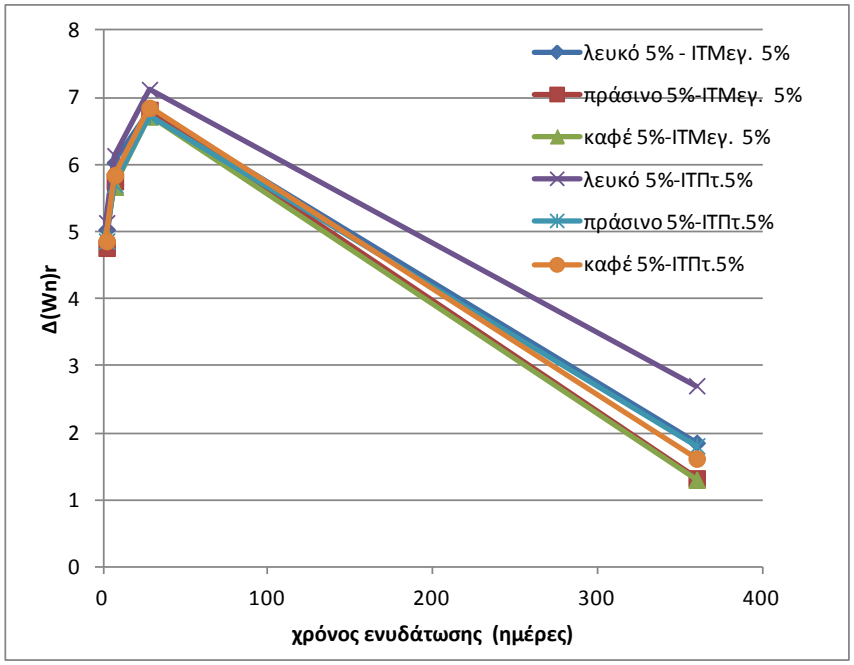
τις ηλικίες. Αν η $(\Delta w_n)_r$ είναι μικρότερη του μηδενός σημαίνει ότι το $(W_n)_T$ είναι μικρότερο από το $(W_n)_{c-0}\, m_c$, γεγονός που δείχνει ότι η υποκατάσταση του υλικού δεν είναι αποτελεσματική σε αυτήν την ηλικία.

Εφαρμόζοντας τους παραπάνω μαθηματικούς τύπους στα αποτελέσματα του χημικά δεσμευμένου νερού για το σύστημα παστών τσιμέντου γυαλιού για αντικαταστάσεις από 5-10% κ.β. για τις ηλικίες 2, 7, 28 , 360 ημερών καθώς και για τις αντίστοιχες αντικαταστάσεις ιπτάμενης τέφρας – τσιμέντου και γυαλιού – ιπτάμενης τέφρας – τσιμέντου προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα (σχήματα 9-20 έως 9-22).

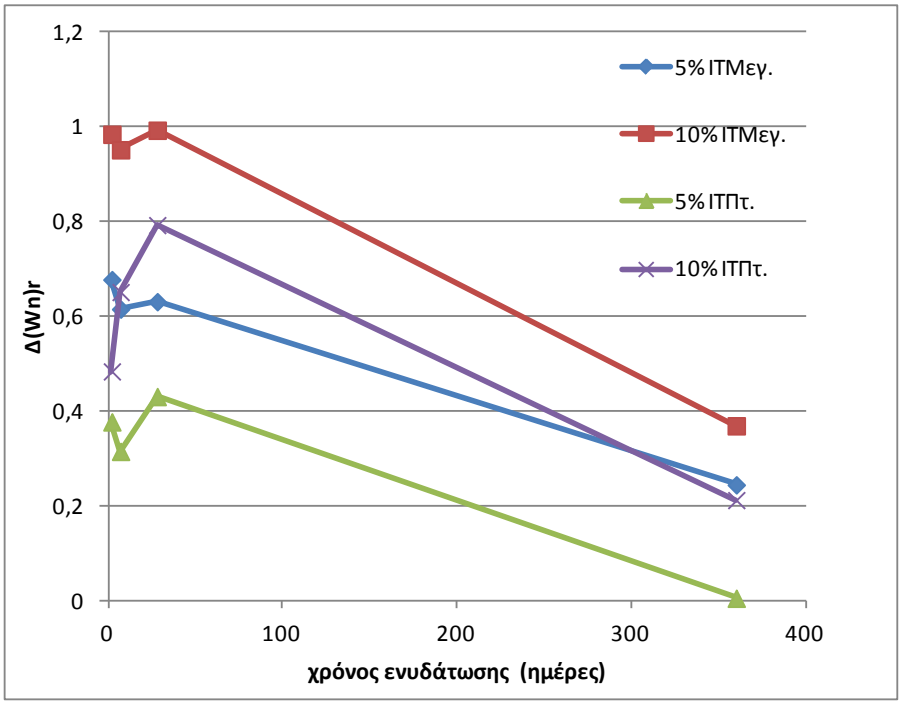
Από τα διαγράμματα φαίνονται οι τιμές του $(\Delta w_n)_r$ σε σχέση με τις ημέρες ενυδάτωσης. Είναι φανερό ότι οι τιμές του $(\Delta w_n)_r$ αυξάνονται για όλες τις αντικαταστάσεις 5-10% και χρωματισμούς γυαλιού μέχρι τις 28 ημέρες. Ιδιαίτερα για τις αντικαταστάσεις 10% έχουμε μεγαλύτερη μεταβολή του χημικά δεσμευμένου νερού. Η αύξηση αυτή του $(\Delta w_n)_r$ καταδεικνύει την αύξηση της ενυδάτωσης των κόκκων τσιμέντου λόγω του μεγαλύτερου λόγου νερού/τσιμέντο και ιδιαίτερα για τις αντικαταστάσεις 10%. Σε μεγαλύτερους χρόνους ενυδάτωσης (360 ημέρες) η μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού παρουσιάζει κοντινές τιμές για αντικαταστάσεις 5-10%. Η συμπεριφορά των δειγμάτων με ισόποση ποσότητα υαλοθραύσματος όλων των χρωματισμών και ιπτάμενη τέφρα ήταν παρόμοια με αυτή των δειγμάτων μόνο με υαλόθραυσμα αντίστοιχων αντικαταστάσεων.



Σχήμα 9-20: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης.

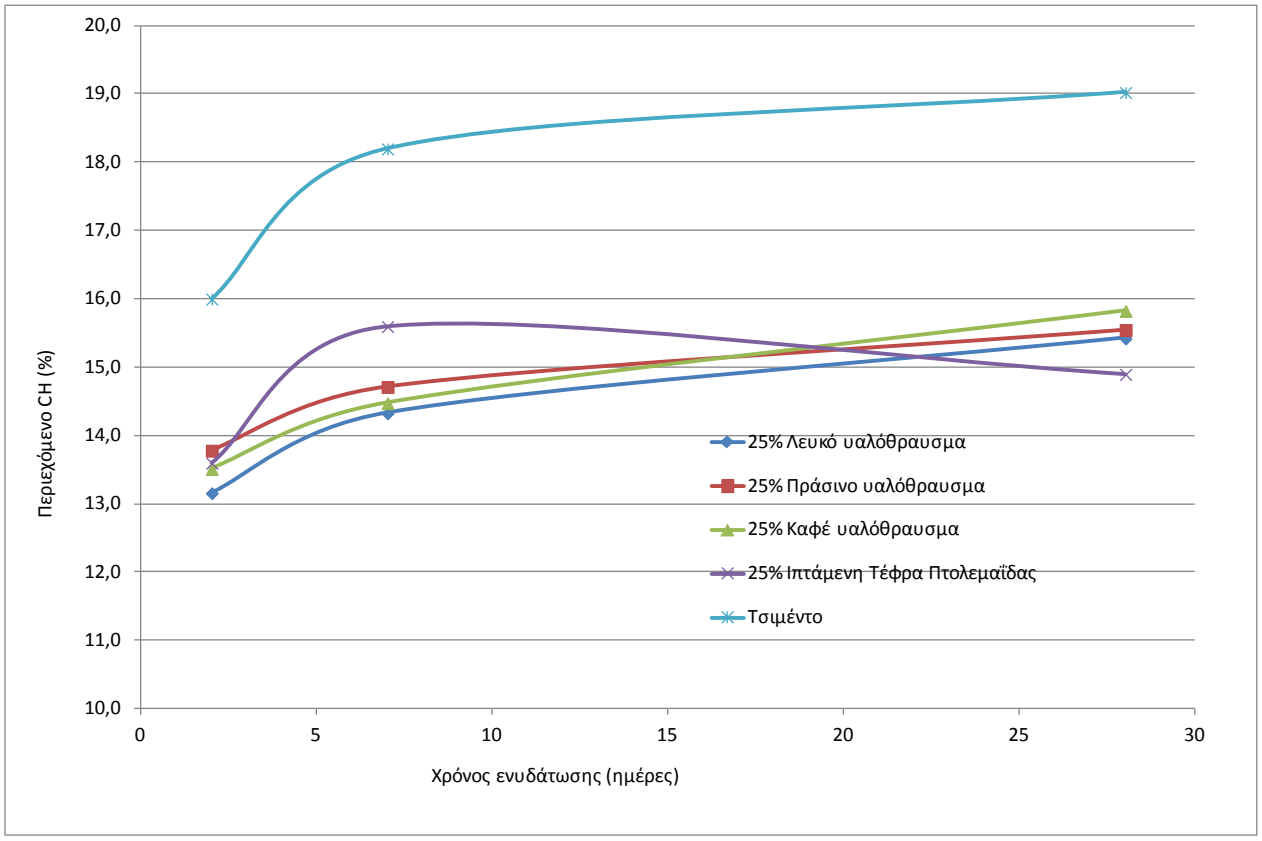


Σχήμα 9-21: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης.



Σχήμα 9-22: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης.

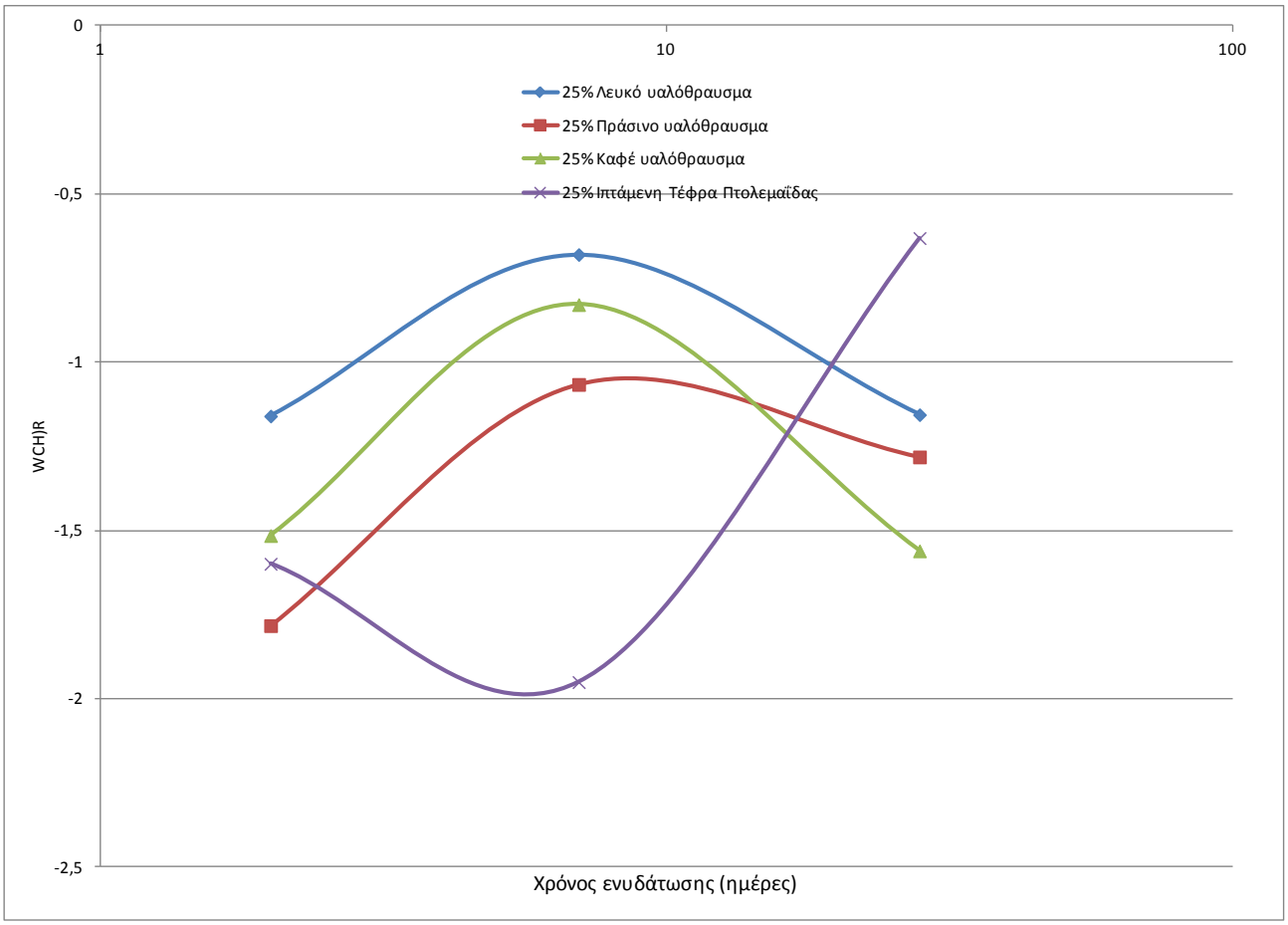
Τα δείγματα με αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου μόνο με ιπτάμενη τέφρα είτε από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης είτε από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα δείγματα με αντίστοιχες αντικαταστάσεις με υαλόθραυσμα. Η μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού παρουσίασε αρχικά μία μείωση μέχρι τις 7 ημέρες και στη συνέχεια αύξηση μέχρι τις 28 ημέρες. Όπως προαναφέρθηκε η αρχική μείωση της μεταβολής μπορεί να οφείλεται στο μικρότερο ποσοστό του τσιμέντου που συμμετέχει στην αντίδραση ενυδάτωσης ενώ στη συνέχεια αυξάνει λόγω της ποζολανικής δράσης της ιπτάμενης τέφρας.



Σχήμα 9-23: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 25% και υαλόθραυσμα < 90μm

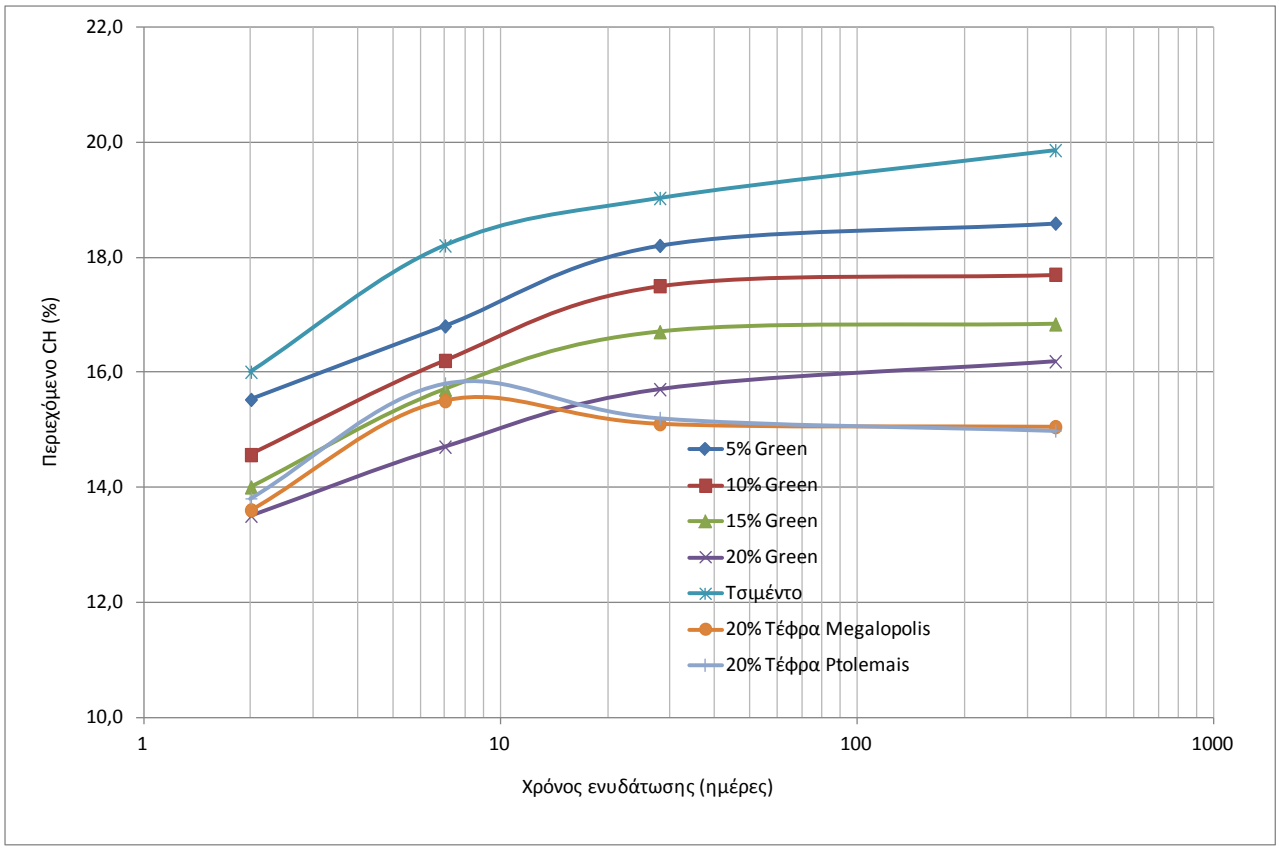
Στο σχήμα 9-23 παρουσιάζεται το περιεχόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου [14] σε σχέση με τις ημέρες ενυδάτωσης για αντικατάσταση της τάξης του 25%. Το περιεχόμενο CH για μίγματα τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας όπως έχει αποδειχθεί και από άλλους ερευνητές [5,6,7] μειώνεται με την παρουσία της ιπτάμενης τέφρας. Τις πρώτες ημέρες μπορεί να υπάρχει μία αύξηση αλλά μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, λόγω της αναπτυσσόμενης ποζολανικής δράσης της ιπτάμενης τέφρας.

Οι πάστες με υαλόθραυσμα < 90 μm παρουσίασαν μειωμένο περιεχόμενο CH σε σχέση με το δείγμα αναφοράς για την ηλικία των 2 ημερών, στις 7 ημέρες η διαφορά αυτή μειώθηκε για να αυξηθεί και πάλι στις 28 ημέρες. Η μειωμένη τιμή στις πρώτες ημέρες μπορεί να οφείλεται μόνο και μόνο στο γεγονός ότι σε αυτή την κοκκομετρία το υαλόθραυσμα δρα ως υλικό πλήρωσης.



Σχήμα 9-24: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 25% και υαλόθραυσμα < 90μm

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ για αντικαταστάσεις από 5-20% για υαλόθραυσμα <90μm (σχήμα 9-25) παρατηρείται μείωση του. Μάλιστα όσο αυξάνεται το ποσοστό αντικατάστασης μειώνεται το αντίστοιχο περιεχόμενο $Ca(OH)_2$. Η συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας είναι διαφορετική και ιδιαίτερα για τις μεγάλες ηλικίες παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$. Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά των παστών είναι καλύτερα να διερευνήσουμε τη μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες.



Σχήμα 9-25: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% πράσινου υαλοθραύσματος < 90μm και ιπτάμενης τέφρας

Για τη διερεύνηση η σχέση μεταξύ του περιεχόμενου CH σε σχέση με το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου με γυαλί όλων των χρωματισμών ή ιπτάμενης τέφρας, η μείωση του περιεχόμενου CH υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση [4]:

$$(W_{CH})_R = (W_{CH})_{PC}\,(c/c + f) - (W_{CH})_{PC\text{-}GA}$$

Όπου $(W_{CH})_R$ είναι η μείωση του περιεχόμενου CH (%), $(W_{CH})_{PC}$ είναι το περιεχόμενο CH στην πάστα με αμιγές τσιμέντο (%), $(c/c + f)$ είναι το ποσοστιαίο βάρος του τσιμέντου και $(W_{CH})_{PC\text{-}GA}$ είναι το περιεχόμενο CH στη σύνθετη πάστα.

Πιο συγκεκριμένα, η ενυδάτωση του τσιμέντου αυξάνεται με την παρουσία ενός ποζολανικού υλικού, με αποτέλεσμα την αρνητική τιμή της μείωσης του περιεχόμενου CH στις αρχικές ημέρες της ενυδάτωσης. Αυτή η εξίσωση βασίζεται στην παραδοχή ότι το CH που παράγεται ανά μονάδα βάρους του τσιμέντου σε συγκεκριμένες ηλικίες ενυδάτωσης είναι ανεξάρτητο του περιβάλλοντος ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland.

Μία μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες η οποία ισούται με μηδέν δείχνει ότι η προσθήκη του υλικού υποκατάστασης του τσιμέντου δεν έχει επίδραση στην ενυδάτωση του συστήματος υποκατάστατου-τσιμέντου.

Μία θετική μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ υποδεικνύει ότι αναπτύσσεται ποζολανική δράση από την παρουσία του υποκατάστατου υλικού και επομένως καταναλώνεται ποσότητα του $Ca(OH)_2$ που έχει παραχθεί από την ενυδάτωση του τσιμέντου με το νερό.

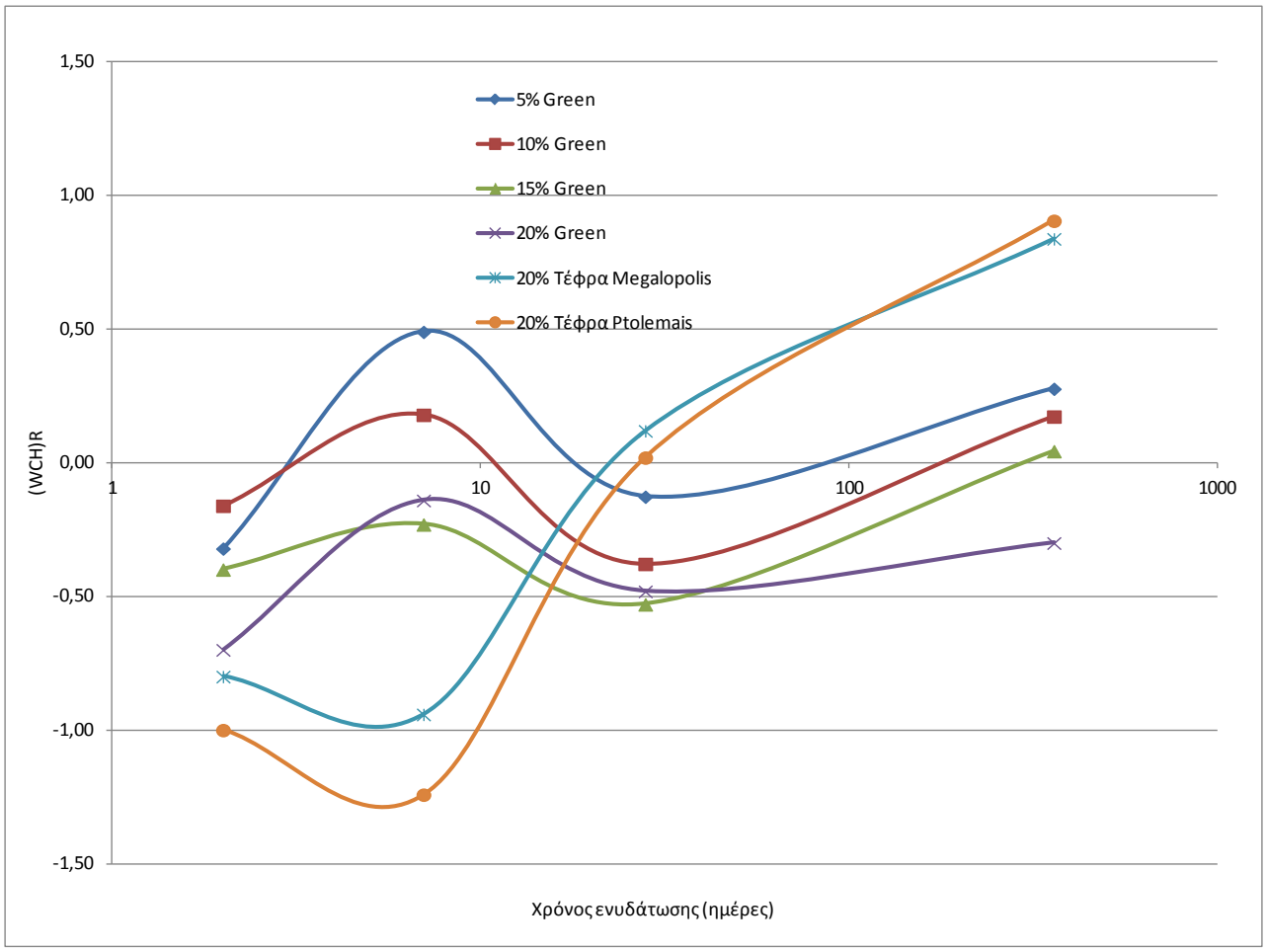
Ένα αρνητικό αποτέλεσμα δείχνει ότι επιπλέον υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζεται με τη παρουσία του υποκατάστατου υλικού, είτε λόγω της ενυδάτωσης του είτε λόγω της αύξησης της ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Οι λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες περιέχουν ελεύθερο υδροξείδιο του ασβεστίου το οποίο είναι επιπλέον διαθέσιμο στο μίγμα του τσιμέντου και μπορεί να αντιδράσει με αυτό. Γι' αυτό το λόγο παρατηρείται μία αύξηση του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου σε αρχικούς χρόνους ενυδάτωσης. Στη συνέχεια λόγω της ανάπτυξης της ποζολανικής δράσης των τεφρών παρατηρείται μείωση του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου η οποία εκφράζεται με θετικές τιμές του όρου $(W_{CH})_R$. Είναι αξιοσημείωτο ότι για δείγματα των ίδιων ηλικιών η μεταβολή της μείωσης του περιεχόμενου CH λόγω των διαφορετικών ποσοστών αντικατάστασης δεν είναι τόσο εμφανής όσο η μείωση του περιεχόμενου CH (σχήμα 9-24). Επιπλέον το περιεχόμενο CH μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας τόσο από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης όσο και από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας.

Αντίστοιχα, το περιεχόμενο CH στις πάστες με υαλόθραυσμα αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης αλλά είναι μειωμένο σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Όσο αυξάνεται το περιεχόμενο υαλόθραυσμα στα μίγματα τσιμέντου – υαλοθραύσματος τόσο μειώνεται το περιεχόμενο CH. Και πάλι για να αποκωδικοποιηθεί η συμπεριφορά του υαλοθραύσματος στις πάστες τσιμέντου μελετήθηκε η μείωση του περιεχόμενο CH. Οι τιμές του $(W_{CH})_R$ για όλες τις αντικαταστάσεις με υαλόθραυσμα <90 μm είναι αρνητικές και μάλιστα κοντά στο μηδέν, επομένως, πιθανότατα το υαλόθραυσμα <90 μm να μη συμβάλει ιδιαίτερα στην ποζολανική δράση του υλικού. Θετική τιμή παρουσιάζεται για αντικατάσταση της τάξης του 5%-10% και οριακά για 15 % αντικατάσταση σε μεγαλύτερες ηλικίες ενυδάτωσης (σχήμα 9-26).

Στο σχήμα 9-27 παρουσιάζεται το περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ κατά βάρος της συνολικής τελικής πάστας τσιμέντου – γυαλιού ή ιπτάμενης τέφρας στις 360 ημέρες. Παρατηρείται μείωση του περιεχόμενου CH όσο αυξάνεται η ποσότητα του περιεχόμενου γυαλιού ή της ιπτάμενης τέφρας. Οι πάστες τσιμέντου με υαλόθραυσμα παρουσίασαν αντίστοιχη συμπεριφορά ανεξάρτητα από το χρωματισμό του υαλοθραύσματος. Μεγαλύτερη μείωση σε συνάρτηση με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης παρουσιάζουν τα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα. Όπως προαναφέρθηκε

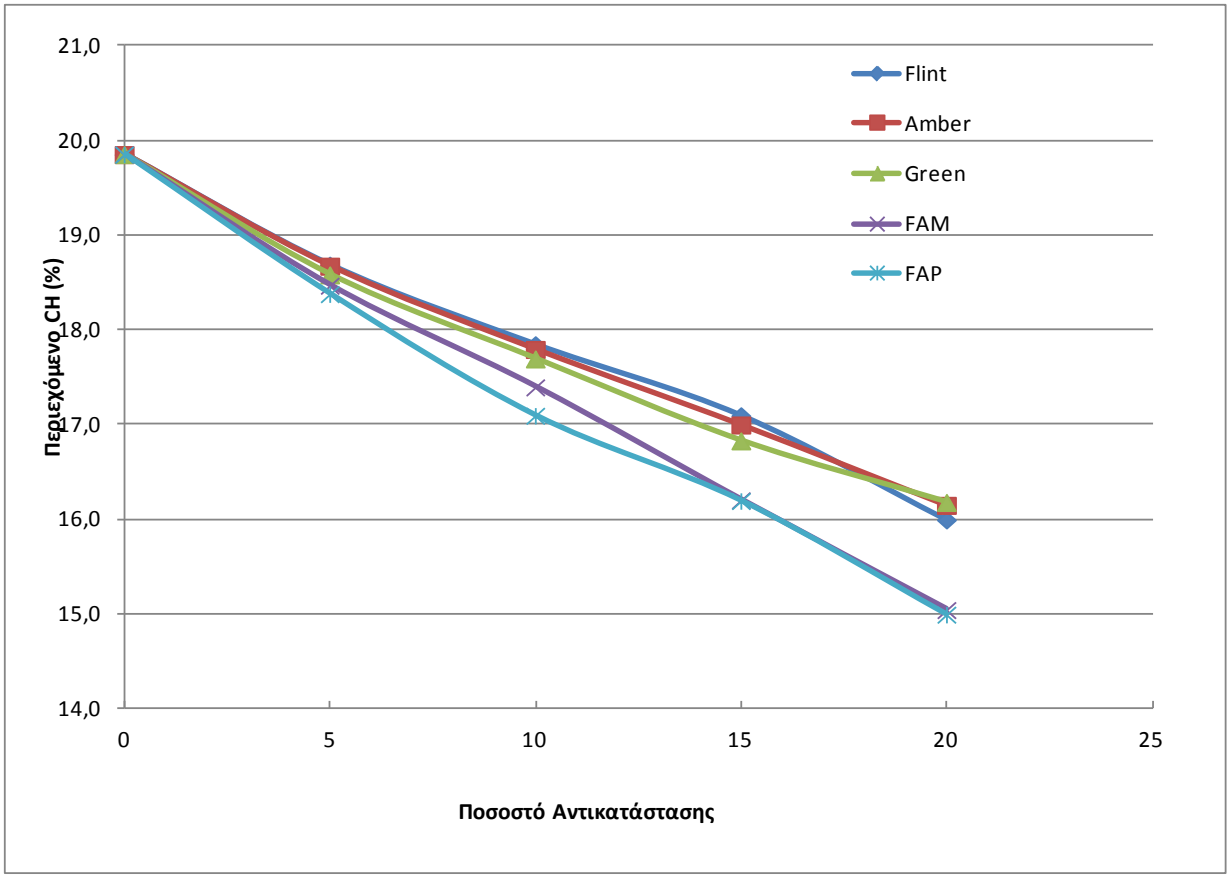
η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας σε πάστες τσιμέντου μπορεί να αυξήσει την ενυδάτωση στις πρώιμες ηλικίες, αλλά στη συνέχεια θα υπάρχει κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου λόγω της ανάπτυξης της ποζολανικής δράσης.



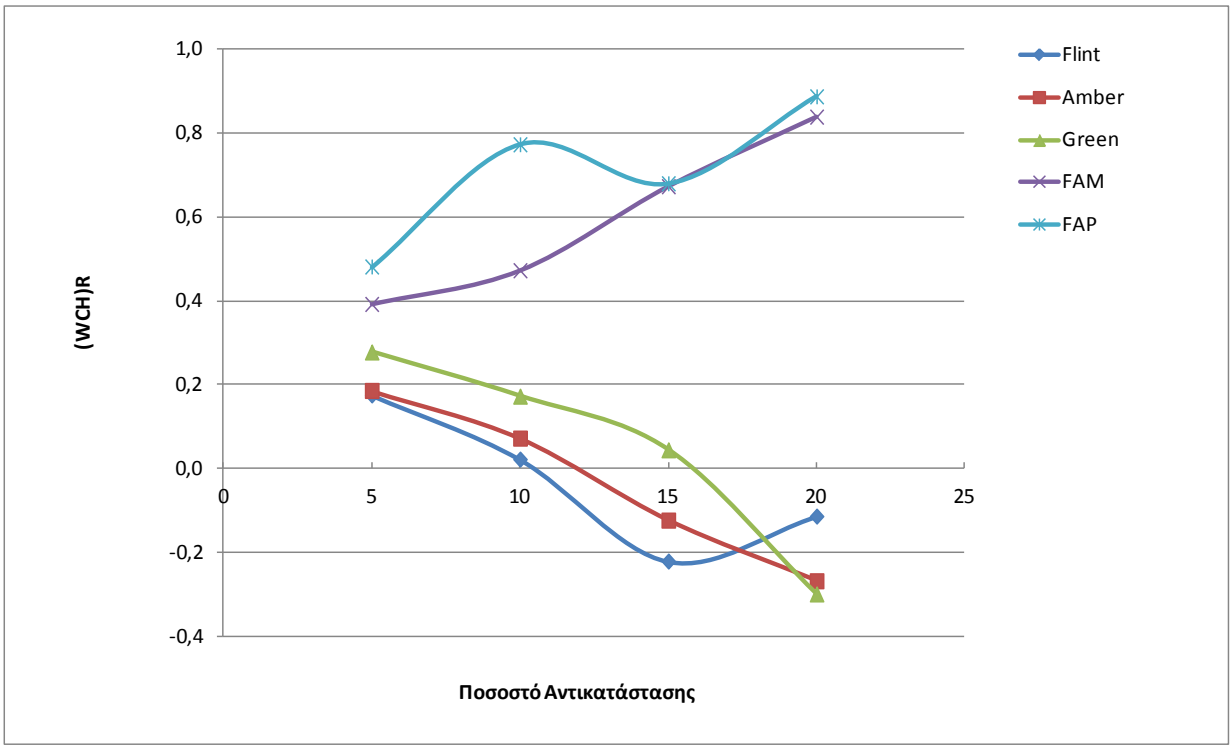
Σχήμα 9-26: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% πράσινου υαλοθραύσματος < 90μm και ιπτάμενης τέφρας

Οι τιμές της μείωσης του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου (σχήμα 9-28) είναι θετικές στις 360 ημέρες για όλες τις αντικαταστάσης της ιπτάμενης τέφρας τόσο από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης όσο και από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας. Η τιμή της μεταβολής του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της τέφρας στα μίγματα.

Το υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη από 90μm παρουσιάζει και αυτό μείωση της τιμής του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου με την αύξηση της περιεκτικότητας των παστών σε υαλόθραυσμα. Παρόλα αυτά η μεταβολή του υδροξειδίου του ασβεστίου είναι θετική μόνο για αντικαταστάσεις της τάξεως 5-10% για όλους τους χρωματισμούς υαλοθραύσματος.



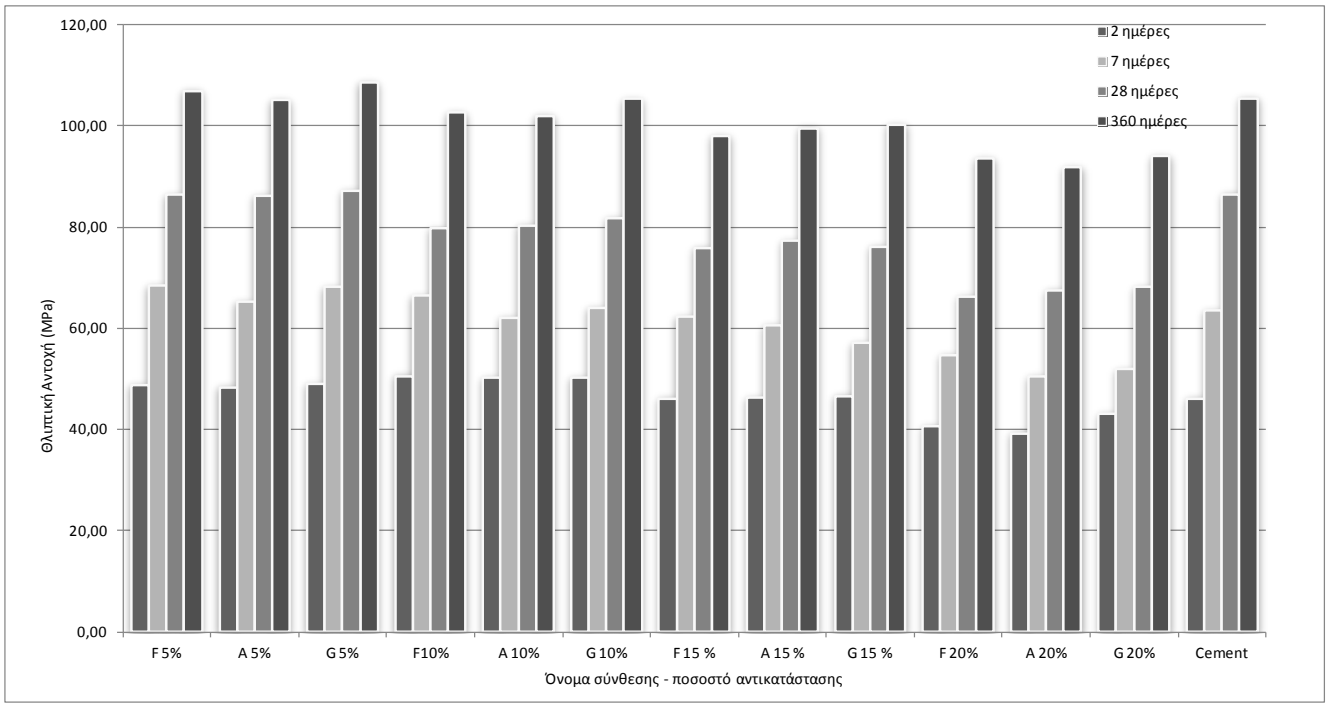
Σχήμα 9-27: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% ιπτάμενης τέφρας και υαλοθραύσματος < 90μm στις 360 ημέρες



Σχήμα 9-28: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% ιπτάμενης τέφρας και υαλοθραύσματος < 90μm στις 360 ημέρες

Υαλόθραυσμα <45μm

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 9-29) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα θλιπτικής αντοχής με χρήση υαλοθραύσματος με κοκκομετρία <45μm.



Σχήμα 9-29: Θλιπτική αντοχή των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <45μm

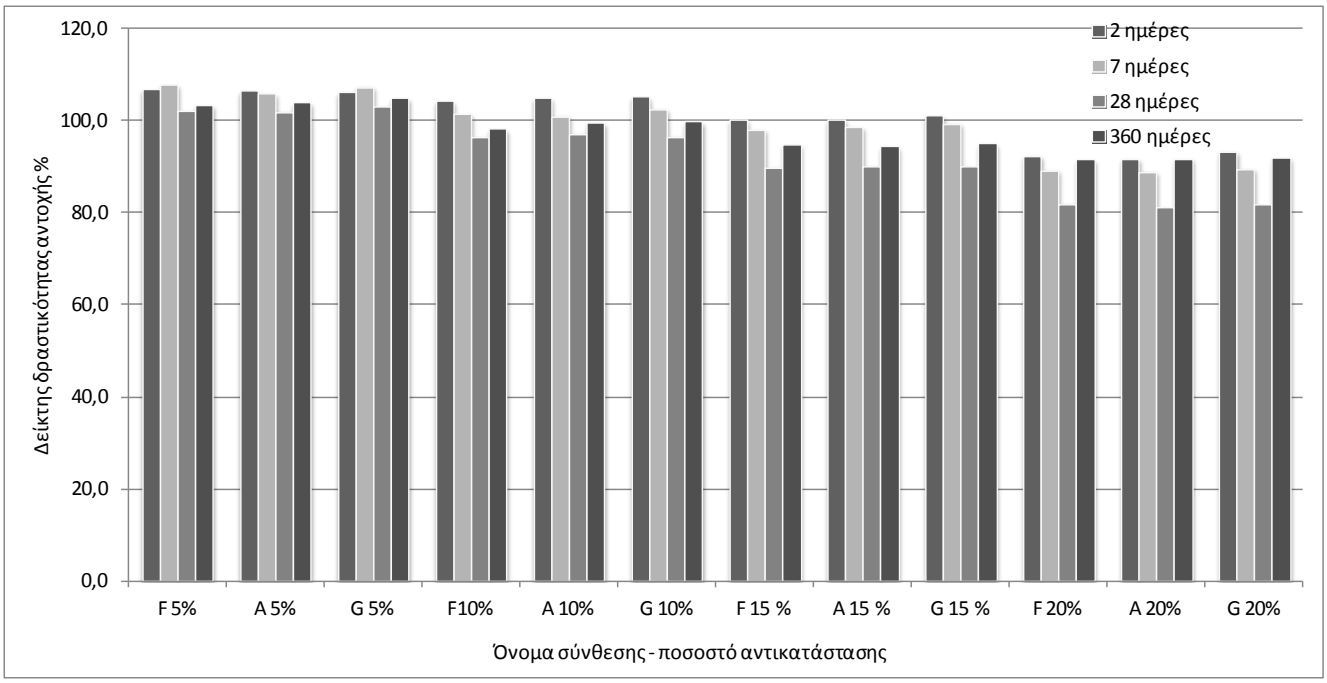
Είναι φανερό ότι η μείωση του μεγέθους των κόκκων ευνόησε την αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων σύνθετων παστών. Αν εκφράσουμε τα αποτελέσματα με τη μορφή του δείκτη δραστικότητας αντοχής (σχήμα 9-30) σύμφωνα με τη σχέση όπως περιγράφεται στο ASTM C 311 [8]

Strength Activity Index (SAI) = (A/B) x 100

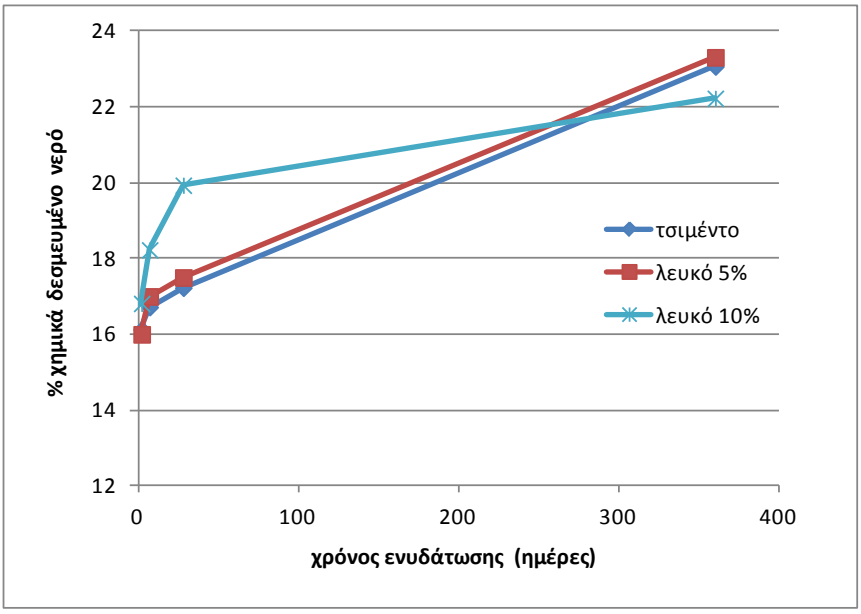
Όπου A = η μέση θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων σύνθετου τσιμέντου

B = η μέση θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου αναφοράς

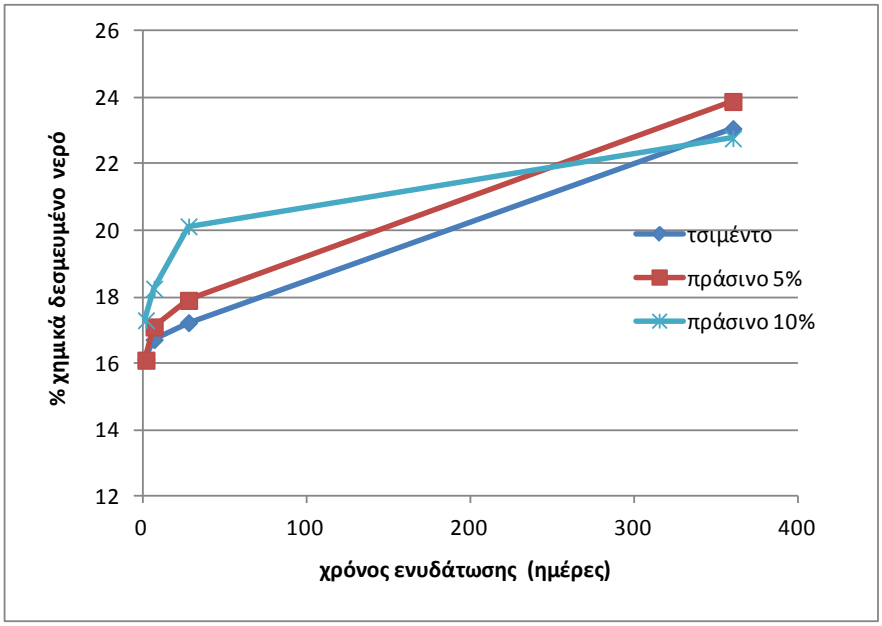
Φαίνεται ότι για αντικαταστάσεις της τάξεως του 5% η θλιπτική αντοχή είναι υψηλότερη από το δείγμα αναφοράς για όλους τους χρωματισμούς και για αντικαταστάσεις της τάξεως του 10% οι τιμές της θλιπτικής αντοχής είναι ελάχιστα επιδεινωμένες για τις 28 και τις 360 ημέρες.



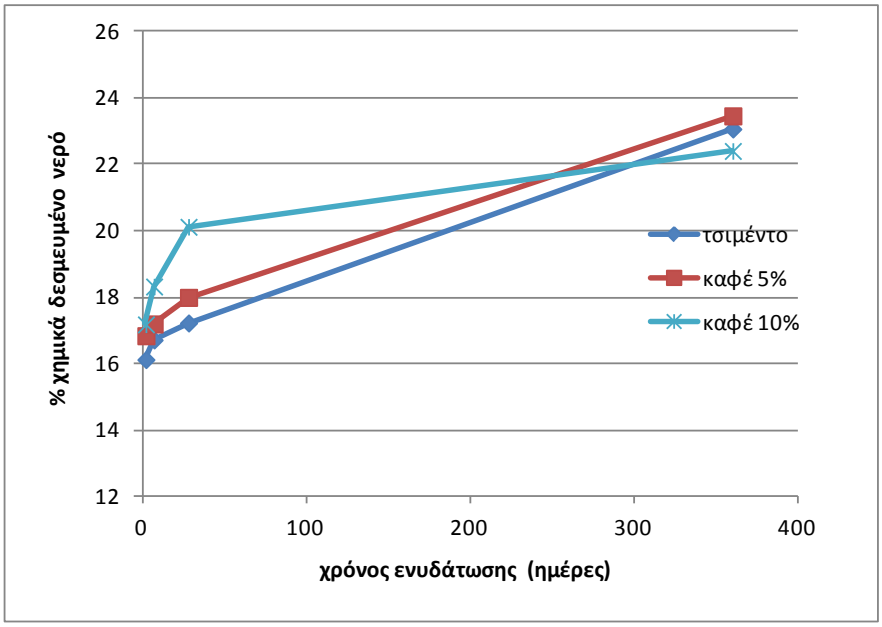
Σχήμα 9-30: Δείκτης δραστικότητας αντοχής των παστών με αντικατάσταση γυαλιού <45μm



Σχήμα 9-31: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου- λευκού υαλοθραύσματος <45 μm



Σχήμα 9-32: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου- πράσινου υαλοθραύσματος <45 μm

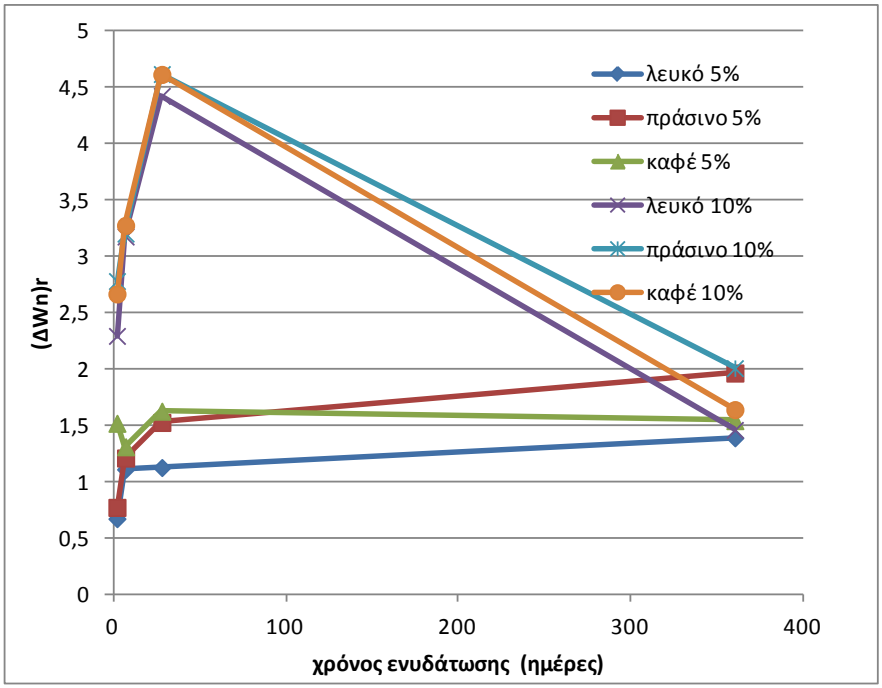


Σχήμα 9-33: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου-καφέ υαλοθραύσματος <45 μm

Όσον αφορά το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό (σχήματα 9-31 έως 9-33), οι πάστες με αντικατάσταση 5% τσιμέντου από γυαλί παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Οι πάστες με 10% γυαλί παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό χημικά δεσμευμένου νερού στις 28 ημέρες σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην υψηλότερη ενυδάτωση του τσιμέντου

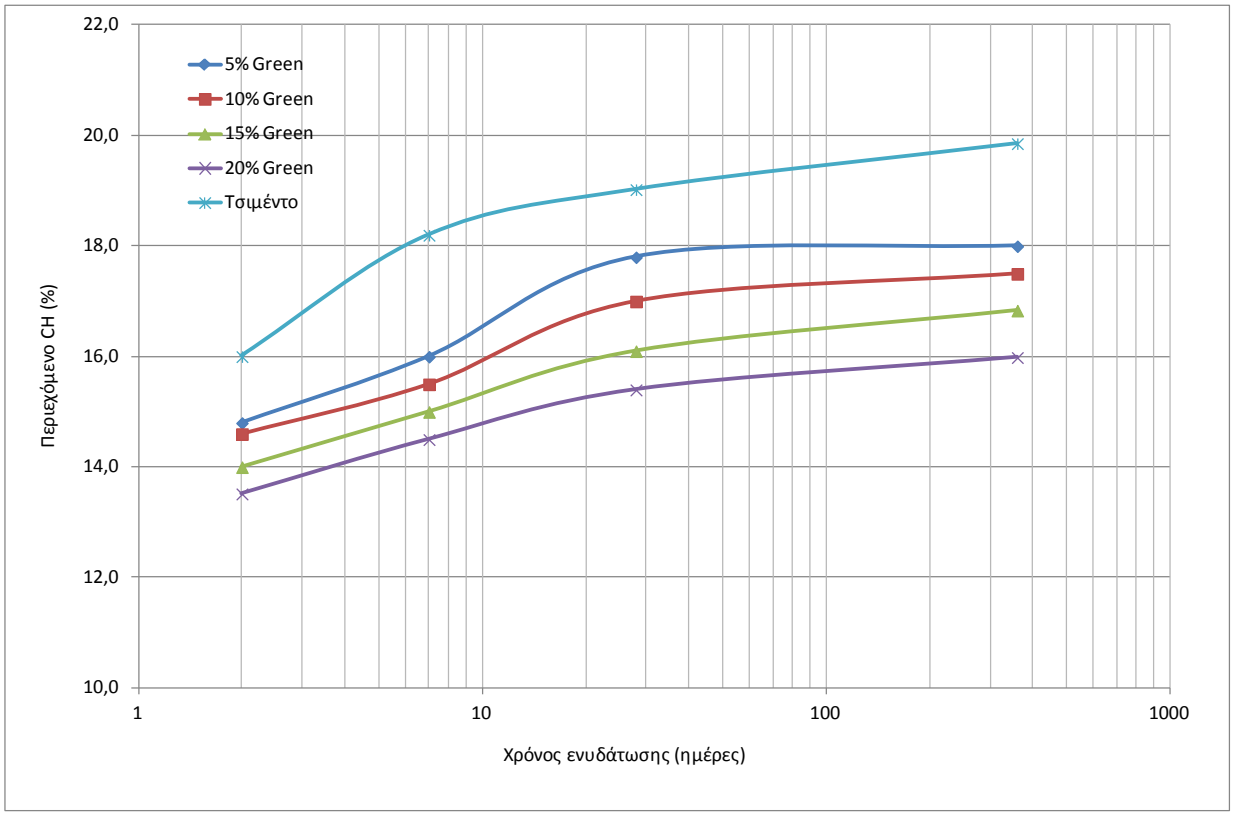
λόγω της παρουσίας σκόνης γυαλιού διότι το γυαλί έχει σχεδόν μηδενική απορρόφηση νερού επομένως αυξάνει ο λόγος νερού προς τσιμέντο στις πάστες.

Το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό των παστών που περιέχουν υαλόθραυσμα < 45μm αυξάνει μετά τις 28 ημέρες υποδεικνύοντας ότι υπάρχει δευτερεύουσα ενυδάτωση των παστών. Η αύξηση είναι μικρότερη για το χημικά δεσμευμένο νερό των παστών για 10% υαλόθραυσμα σε σχέση με τις πάστες με αντικατάσταση 5%.



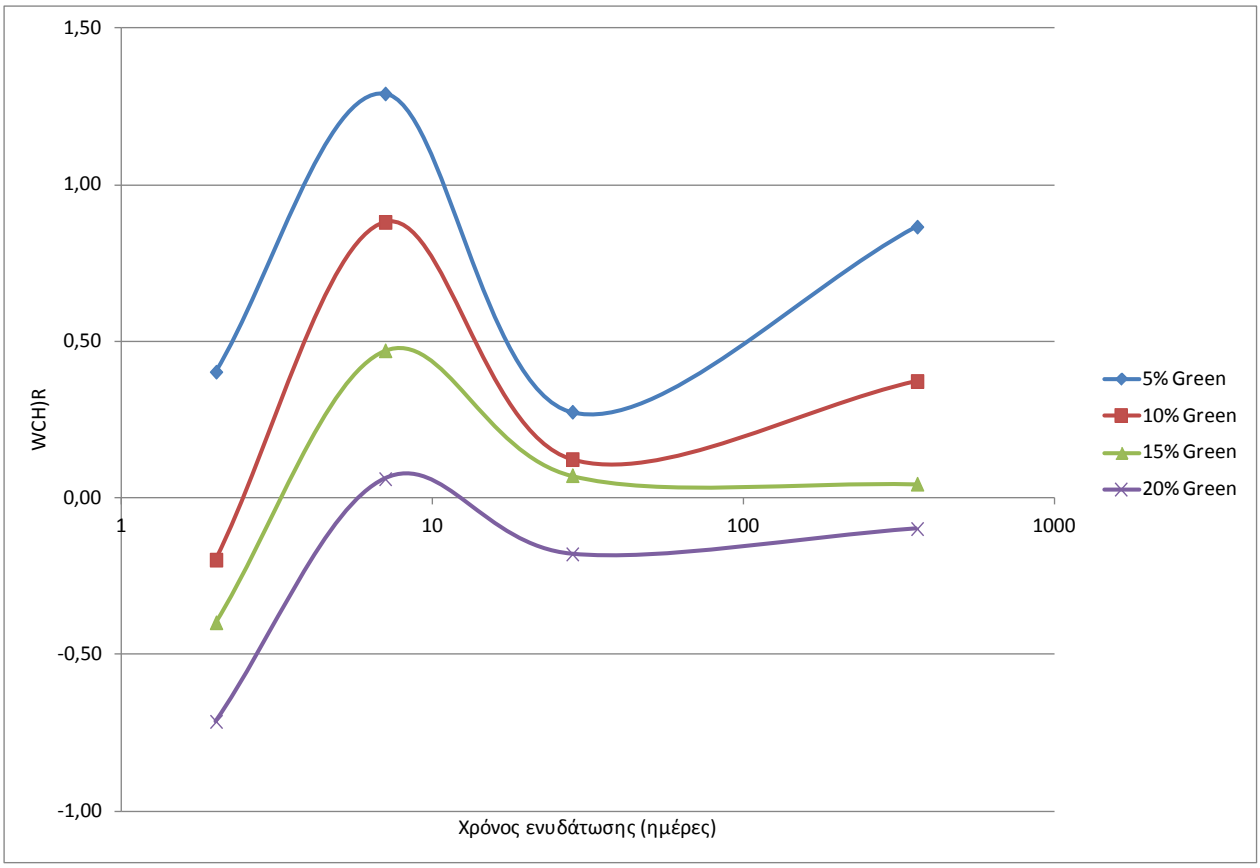
Σχήμα 9-34: Μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του υλικού υποκατάστασης (υαλόθραυσμα <45μm)

Από το σχήμα 9-34 φαίνεται ότι οι τιμές του $(\Delta w_n)_r$ σε σχέση με τις ημέρες ενυδάτωσης αυξάνονται για όλες τις αντικαταστάσεις 5 -10% και χρωματισμούς γυαλιού μέχρι την ηλικία των 28 ημερών. Ιδιαίτερα για τις αντικαταστάσεις 10% έχουμε μεγαλύτερη μεταβολή του χημικά δεσμευμένου νερού. Η αύξηση αυτή του $(\Delta w_n)_r$ καταδεικνύει την αύξηση της ενυδάτωσης των κόκκων τσιμέντου λόγω του μεγαλύτερου λόγου νερού/τσιμέντο και ιδιαίτερα για τις αντικαταστάσεις 10%. Στη συνέχεια για αντικαταστάσεις 5% οι τιμές του $(\Delta w_n)_r$ αυξάνουν μέχρι τις 360 ημέρες ενώ αντίθετα μειώνονται για τις αντικαταστάσεις 10%. Η μείωση της τιμής του $(\Delta w_n)_r$ με το χρόνο ύστερα από μία συγκεκριμένη ηλικία δείχνει ότι η επίδραση της ενίσχυσης της ενυδάτωσης του τσιμέντου, αν υπάρχει, λόγω του υλικού υποκατάστασης $(w_n)_{c-r}$ μειώνεται και η ποζολανική δράση δεν αντισταθμίζει αυτή τη μείωση.



Σχήμα 9-35: Περιεχόμενο $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% υαλοθραύσματος < 45μm

Το περιεχόμενο CH στις πάστες με υαλόθραυσμα μικρότερο από 45 μm (σχήμα 9-35) αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς είναι μειωμένο για όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης και για όλους τους χρωματισμούς υαλοθραύσματος. Όσο αυξάνεται το περιεχόμενο υαλόθραυσμα στα μίγματα τσιμέντου – υαλοθραύσματος τόσο μειώνεται το περιεχόμενο CH. Και πάλι για να αποκωδικοποιηθεί η συμπεριφορά του υαλοθραύσματος στις πάστες τσιμέντου μελετήθηκε η μείωση του περιεχόμενο CH. Οι τιμές του $(W_{CH})_R$ για όλες τις αντικαταστάσεις με υαλόθραυσμα <45 μm (σχήμα 9-36) είναι θετικές για αντικαταστάσεις της τάξεως 5-15% για όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης. Είναι φανερό ότι το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα παρουσιάζει ποζολανική συμπεριφορά που εκφράζεται με την κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου στο μίγμα.

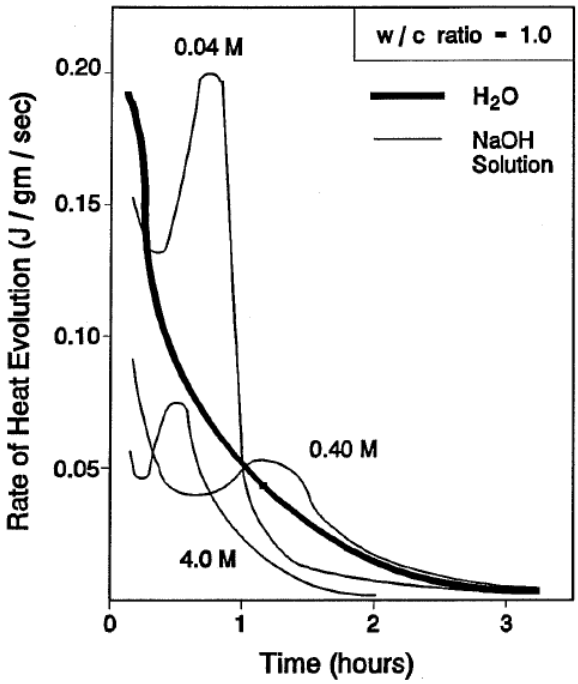


Σχήμα 9-36: Μείωση του περιεχόμενου $Ca(OH)_2$ στις πάστες τσιμέντου για αντικατάσταση 5-20% ιπτάμενης τέφρας και υαλοθραύσματος < 45μm

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΤΑ ΣΥΜΜΕΙΚΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ

Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής από την προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου στα σύμμεικτα τσιμέντα με υαλόθραυσμα και ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζονται στο σχήμα 9-39.

Γενικότερα, η παρουσία των αλκαλίων στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών φάσεων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των πρώιμων αντοχών (θλιπτική αντοχή) του τσιμέντου (μέχρι τις 7 ημέρες) και μείωση της αντοχής στις 28 ημέρες [19]. Η αύξηση των πρώιμων αντοχών προκύπτει από τον αυξημένο ρυθμό ενυδάτωσης των ασβεστοπυριτικών φάσεων. Η μείωση της θλιπτικής αντοχής στις 28 ημέρες οφείλεται κυρίως στην αλλαγή της μορφολογίας των προϊόντων ενυδάτωσης. Η αλλαγή της μορφολογίας οφείλεται σε δύο παράγοντες: τον αυξημένο ρυθμό της αρχικής ενυδάτωσης και την αυξημένη απαίτηση σε νερό για την ίδια εργασιμότητα. Η γρήγορη αντίδραση ενυδάτωσης στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης των ασβεστοπυριτικών φάσεων έχει ως αποτέλεσμα μία πιο χονδροειδή και ανομοιογενή μικροδομή των C-S-H gels. Αυτή η δομή οδηγεί σε εγγενείς αντοχές.

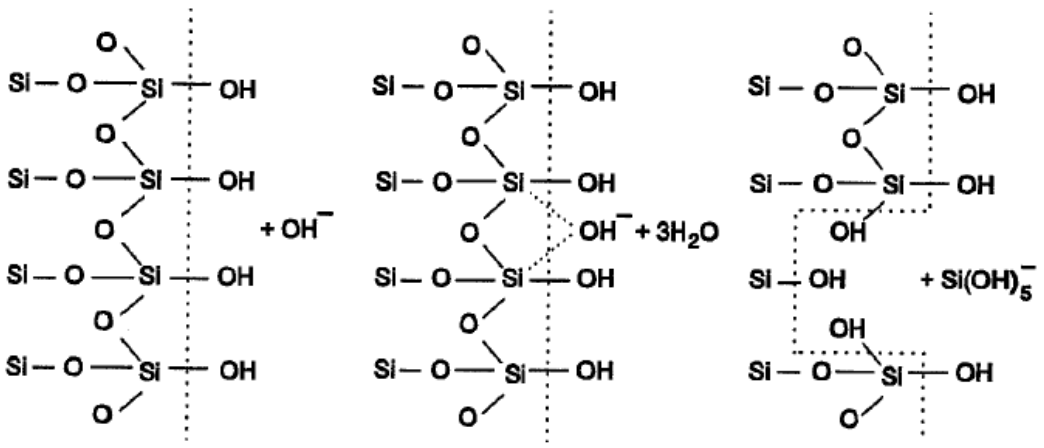


Σχήμα 9-37: Θερμιδομετρικές Καμπύλες της ενυδάτωσης των παστών C_3A σε νερό και διάλυμα NaOH [20]

Με την παρουσία του υδροξειδίου του νατρίου αυξάνεται ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας στα πρώτα λεπτά ενυδάτωσης (σχήμα 9-37). Με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH μειώνεται ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας. Αυτή η μειωμένη δραστικότητα του C_3A παρουσιάζεται λόγω του σχηματισμού ενός επαρκούς φράγματος διάχυσης. Τα αλκάλια αυξάνουν τον ρυθμό της

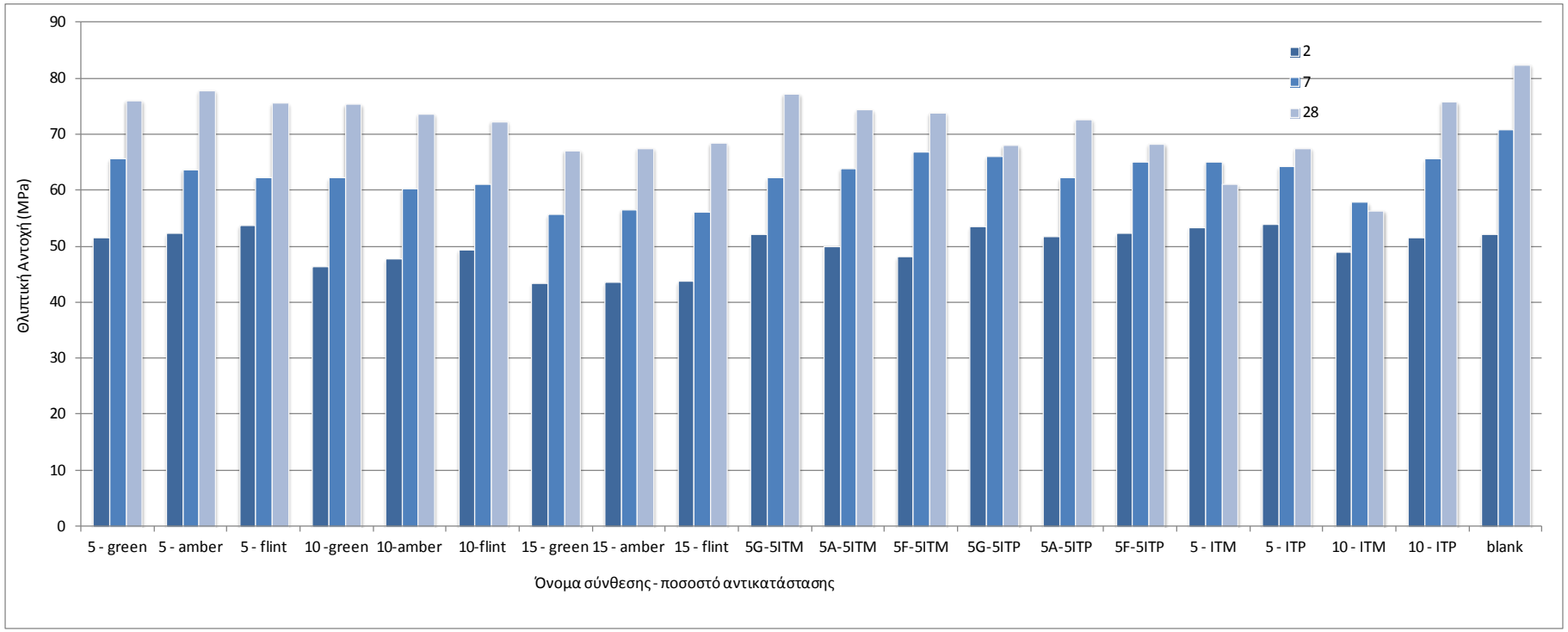
μετατροπής των εξαγωγικών υδροξειδίων σε κυβικά υδροξείδια, C_3AH_6, και μειώνουν το μέγεθος αυτών των υδροξειδίων.

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξειδίων των αλκαλίων μειώνεται η διαλυτότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου αλλά αυξάνεται η διαλυτότητα του υδροξειδίου του αργιλίου. Τα αλκαλικά υδροξείδια είναι πολύ διαλυτά και επομένως απελευθερώνουν γρήγορα (OH^-) στο διάλυμα. Το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι επομένως δύσκολο να διαλυθεί στο διάλυμα των πόρων το οποίο ήδη περιέχει ιόντα υδροξειδίου.

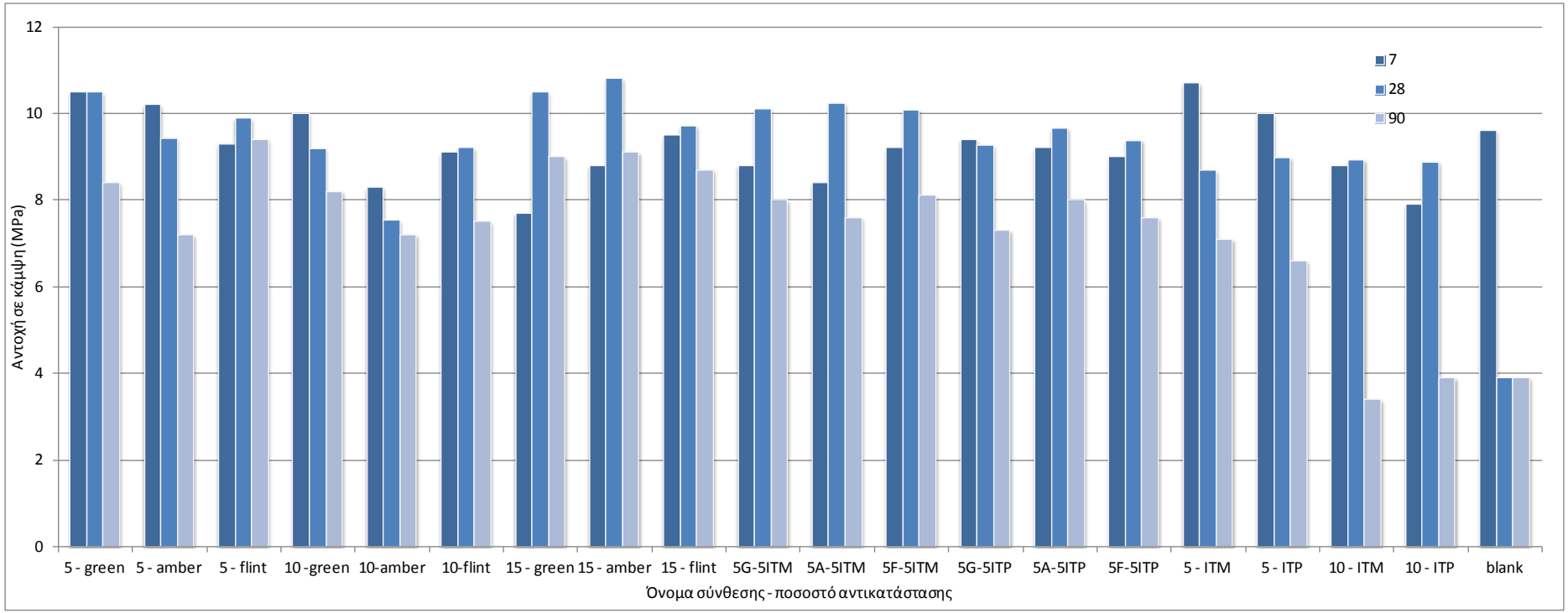


Σχήμα 9-38: Μηχανισμός της διαλυτοποίησης της πυριτίας με την παρουσία ιόντων υδροξυλίου [21]

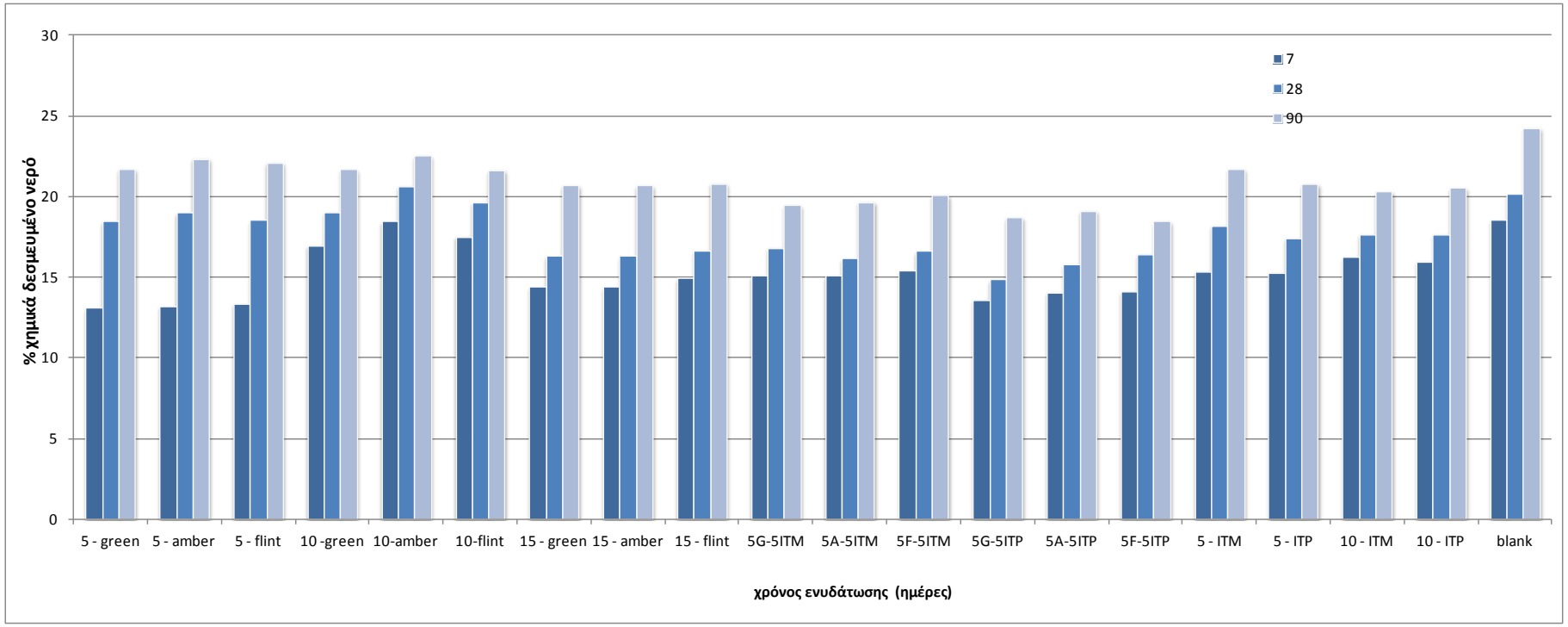
Ο μηχανισμός της διαλυτοποίησης της πυριτίας στο νερό περιλαμβάνει ένα καταλυτικό από-πολυμερισμό δια μέσου υδρολύσεως. Επομένως, απαιτείται ένας «καταλύτης» ο οποίος θα πρέπει να προσροφηθεί στην επιφάνεια του γυαλιού. Η χημική προσρόφηση αυξάνει τον αριθμό συνδιάταξης (coordination number) των ατόμων του πυριτίου, αποδυναμώνοντας τους υποκείμενους δεσμούς οξυγόνου. Τα ιόντα υδροξειδίου αποτελούν τέτοιου τύπου καταλύτες (σχήμα 9-38).



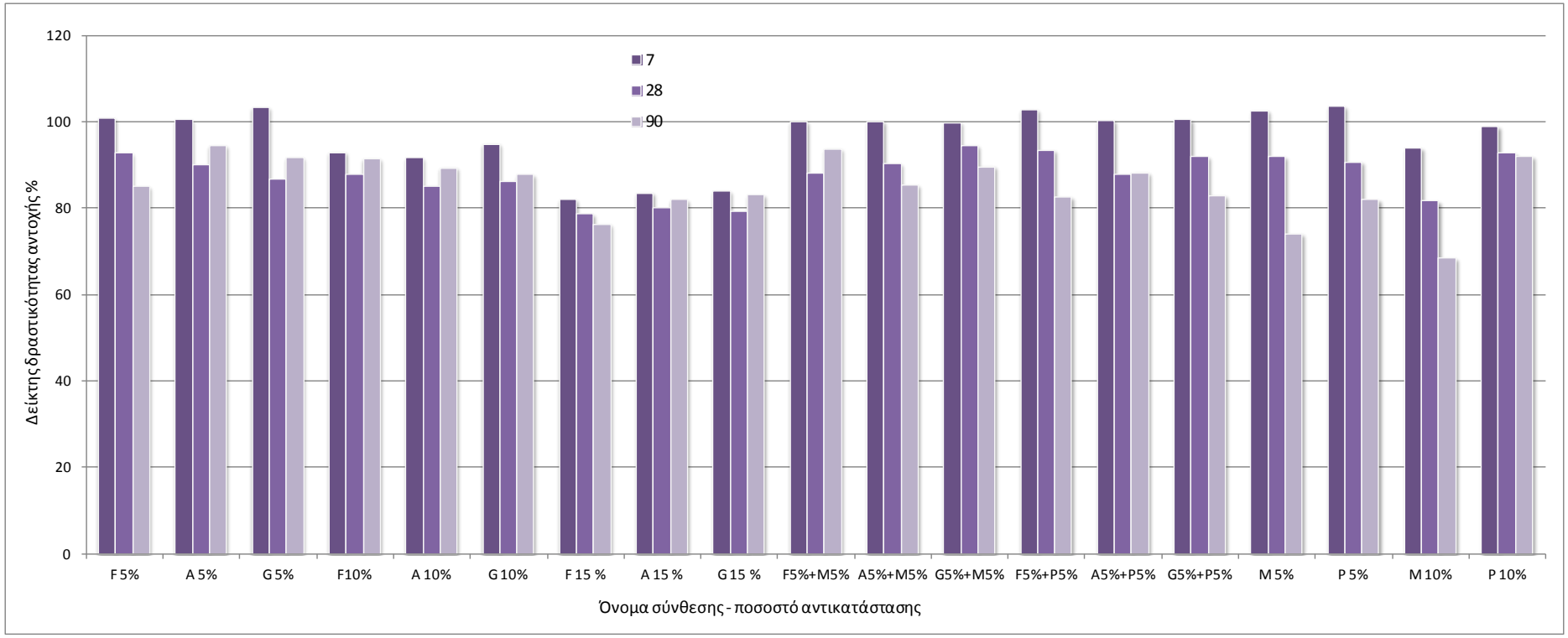
Σχήμα 9-39: Θλιπτική αντοχή των σύμμεικτων παστών γυαλιού, ιπτάμενης τέφρας και τσιμέντου με προσθήκη NaOH



Σχήμα 9-40: Αντοχή σε κάμψη των σύμμεικτων παστών γυαλιού, ιπτάμενης τέφρας και τσιμέντου με προσθήκη NaOH



Σχήμα 9-41: % Περιεχόμενο Χημικά Δεσμευμένο Νερό στα συστήματα τσιμέντου – υαλοθραύσματος – ιπτάμενης τέφρας



Σχήμα 9-42: Δείκτης δραστικότητας αντοχής των σύμμεικτων παστών παρουσία NaOH

Από τα διαγράμματα είναι σαφές ότι παρουσιάζεται μείωση της θλιπτικής αντοχής των παστών με την παρουσία του υδροξειδίου του νατρίου. Τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη (σχήμα 9-40) δείχνουν ότι υπάρχει μία τάση για αύξηση της αντοχής στην πλειοψηφία των δοκιμίων, ιδιαίτερα για αντικατάσταση 5% με υαλόθραυσμα. Για να αποκωδικοποιηθούν τα αποτελέσματα υπολογίστηκε ο δείκτης δραστικότητας αντοχής.

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα του δείκτη δραστικότητας αντοχής (σχήμα 9-42) για αντικαταστάσεις υαλοθραύσματος της τάξης του 5% η ανασταλτική επίδραση της παρουσίας του υδροξειδίου του νατρίου στην πάστα του τσιμέντου δείχνει να περιορίζεται από την ενεργοποίηση του υαλοθραύσματος στο μίγμα μέχρι τις 7 ημέρες ενυδάτωση. Παρόλα αυτά, η παραπάνω συμπεριφορά δεν συνεχίζει να παρουσιάζεται και στις επόμενες ηλικίες κατά τις οποίες η δράση του NaOH είναι επιβραδυντική όπως προαναφέρθηκε.

Το χημικά δεσμευμένο νερό (σχήμα 9-41) είναι υψηλότερο στις πάστες με αμιγές τσιμέντο σε σχέση με τις σύμμεικτες πάστες, γεγονός που συνηγορεί στην αρνητική επίδραση της παρουσίας του υδροξειδίου του νατρίου στις πάστες τσιμέντου [22].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] Y.M. Zhang, W. Sun, H.D. Yan, Hydration of high-volume fly ash cement pastes, Cement Concrete Composites, 22, p. 445– 452 (2000)

[2] L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon, Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems, Cement Concrete Research, 30 (5), p. 747– 756 (2000)

[3] Nathan Schwarz, Narayanan Neithalath, Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration, Cement and Concrete Research, 38(4), p. 429-436 (2008)

[4] Ya Mei Zhang, Wei Sun, Han Dong Yan, Hydration of high-volume fly ash cement pastes, Cement and Concrete Composites, 22(6), p. 445-452 (2000)

[5] Vagelis G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems Part I. Low-calcium fly ash, Cement and Concrete Research, 29, p. 1727–1736 (1999)

[6] K. De Weerdt, K.O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes, Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, Cement & Concrete Composites, 33, p. 30–38 (2011)

[7] S Antiohos, S Tsimas, Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime: Part I. Compressive strength and pozzolanic reaction rate, Cement and Concrete Research, 34 (5) p. 769-779 (2004)

[8] ASTM C 311 Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete

[9] Vladimír Lach, Bohumil Novotný, Use of thermal analysis for the study of the cement paste reactions during the hydration Thermochimica Acta, 93, p. 597-600 (1985)

[10] V.S. Ramachandran, Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes, Cement and Concrete Research, 9(6), p. 677-684 (1979)

[11] Bryan K. Marsh, Robert L. Day, Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, Cement and Concrete Research, 18(2), p. 301-310 (1988)

[12] Štefan Slanička, Ján Madej, Doris Jakubeková, DTA contribution to study of hydration fly ash - portland cement pastes Thermochimica Acta, 93(5), p. 601-604 (1985)

[13] Bryan K. Marsh, Robert L. Day, Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, Cement and Concrete Research, 18 (2), p. 301-310 (1988)

[14] Qiang Zeng, Kefei Li, Teddy Fen-chong, Patrick Dangla, Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes, Construction and Building Materials, 27(1), p. 560-569 (2012)

[15] S.C. Kou, C.S. Poon, Properties of self-compacting concrete prepared with coarse and fine recycled concrete aggregates, Cement and Concrete Composites, 3(9), p. 622-627 (2009)

[16] Her-Yung Wang, Wen-Liang Huang, A study on the properties of fresh self-consolidating glass concrete (SCGC), Construction and Building Materials, 24(4), p. 619-624 (2010)

[17] EN 1015-3: 1999, Μέθοδοι ελέγχου κονιαμάτων δόμησης - Προσδιορισμός συνεκτικότητας νωπού κονιάματος (με τράπεζα εξαπλώσεως) (1999)

[18] Arkamitra Kar, Indrajit Ray, Avinash Unnikrishnan, Julio F. Davalos, Estimation of C–S-H and calcium hydroxide for cement pastes containing slag and silica fume, Construction and Building Materials, 30, p. 505-515 (2012)

[19] R. B. Freeman, Optimization of the physical and compositional characteristics of fly ash cement for the production of sulfate resistant concrete, dissertation, University of Texas at Austin, (1992)

[20] G.A.C.M. Spierings, H.N. Stein, The influence of Na2O on the hydration of C3A. I. Paste hydration Cement and Concrete Research, 6(2), p. 265-272 (1976)

[21] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, New York (1979)

[22] Inam Jawed, Jan Skalny, Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement, Cement and Concrete Research, 8(1), p. 37-51 (1978)

ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ – ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Για την παρασκευή των κονιαμάτων τσιμέντου χρησιμοποιήθηκε ανακυκλωμένο γυαλί το οποίο λειοτριβήθηκε σε σφαιρόμυλους και διαχωρίστηκε σε τρία κλάσματα: -200μm +90μm και –90μm καθώς και το κλάσμα -45μm ώστε να μελετηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας του γυαλιού στα μίγματα του τσιμέντου. Οι χρησιμοποιούμενες ιπτάμενες τέφρες προέρχονται από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης όσο και από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία επεξεργασία. Το χρησιμοποιούμενο τσιμέντο ήταν κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ (OPC) I 42,5 και η άμμος που χρησιμοποιήθηκε στα κονιάματα ήταν σύμφωνη με το ASTM C778 [7].

Η επίδραση του χρώματος του υαλοθραύσματος στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των κονιαμάτων ελέγχθηκε με την παρασκευή δοκιμίων σύμφωνα με το EN 196 Part I [8] και με βαθμό αντικατάσταση του τσιμέντου 25% από άσπρο, πράσινο και καφέ γυαλί για τις ηλικίες των 2, 7, 28, 90 ημερών. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα δοκίμια με 25% ισόποσο μίγμα των τριών χρωματισμών υαλόθραυσμα ώστε να εξεταστεί η πιθανότητα απαίτησης για διαλογή των υαλοθραυσμάτων ανάλογα με το χρωματισμό. Όμοια, παρασκευάστηκαν δοκίμια με 25% αντικατάσταση από υαλοποιημένο υλικό και συγκριτικά δοκίμια με 25% αντικατάσταση από τις δύο λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες.

Οι πραγματοποιηθείσες συνθέσεις παρουσιάζονται στο πίνακα 10-1.

Πίνακας 10-1: Συνθέσεις κονιαμάτων για αντικατάσταση 25%

Όνομα Σύνθεσης	Λευκό Υαλόθραυσμα	Πράσινο Υαλόθραυσμα	Καφέ Υαλόθραυσμα	Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	Υαλοποιημένη Ιπτάμενη Τέφρα
F.200	25 (200μm)					
G.200		25 (200μm)				
A.200			25 (200μm)			
F.90	25 (90μm)					
G.90		25 (90μm)				
A.90			25 (90μm)			
M-FGA-25	25/3 (90μm)	25/3 (90μm)	25/3 (90μm)			
F-25-45	25 (45μm)					

G-25-45		25 (45μm)				
A-25-45			25 (45μm)			
FAP				25		
FAM					25	
Vit.90						25 (90μm)

Στη συνέχεια διερευνήθηκε η βέλτιστη αντικατάσταση τσιμέντου από υαλόθραυσμα. Γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη από 90μm καθώς και με κοκκομετρία μικρότερη από 45μm και ετοιμάστηκαν δοκίμια κονιαμάτων τσιμέντου με αντικατάσταση του τσιμέντου από υαλόθραυσμα σε ποσοστά που κυμαίνονταν από 5-20% και για τους τρεις χρωματισμούς.

Οι πραγματοποιηθείσες συνθέσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 10-2.

Πίνακας 10-2: Συνθέσεις κονιαμάτων για αντικαταστάσεις 5-20%

Όνομα Σύνθεσης	Λευκό Υαλόθραυσμα	Πράσινο Υαλόθραυσμα	Καφέ Υαλόθραυσμα
F.5	5		
G.5		5	
A.5			5
F.10	10		
G.10		10	
A.10			10
F.15	15		
G.15		15	
A.15			15
F.20	20		
G.20		20	
A.20			20

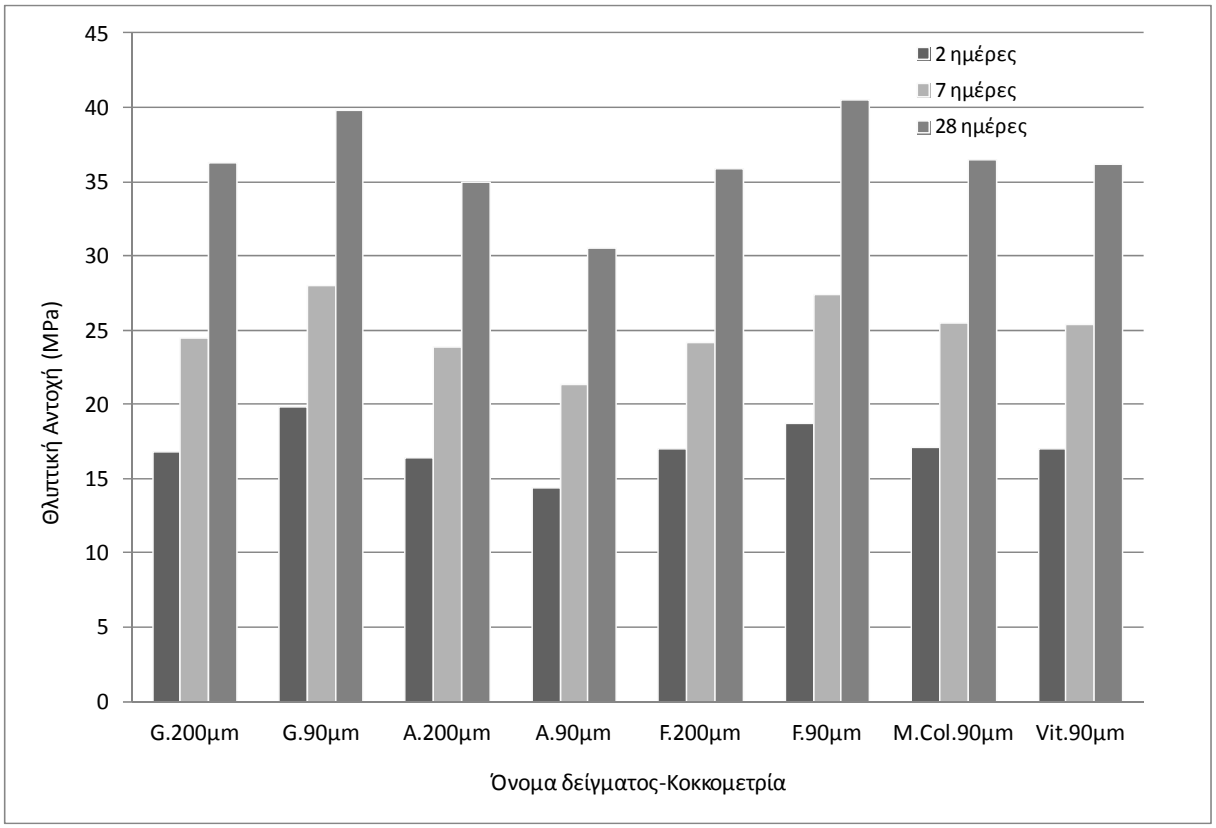
Απαραίτητη καθίσταται και η εξέταση της αλκαλοπυριτικής δράσης λόγω των υψηλών ποσοστών των αλκαλίων στα μίγματα του τσιμέντου. Η ενδεχόμενη αλκαλοπυριτική αντίδραση εξετάστηκε σε δοκίμια τα οποία περιείχαν 25% υαλόθραυσμα αντί τσιμέντου σύμφωνα με το ASTM C1260 [9].

Τα δοκίμια εξετάστηκαν με XRD (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter), SEM (Philips XL30 ESEM) ώστε να εκτιμηθεί η ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων και εκτιμήθηκε

το πορώδες των κονιαμάτων με ποροσιμετρία υδραργύρου (Porosimeter 2000 Fisons Instruments).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

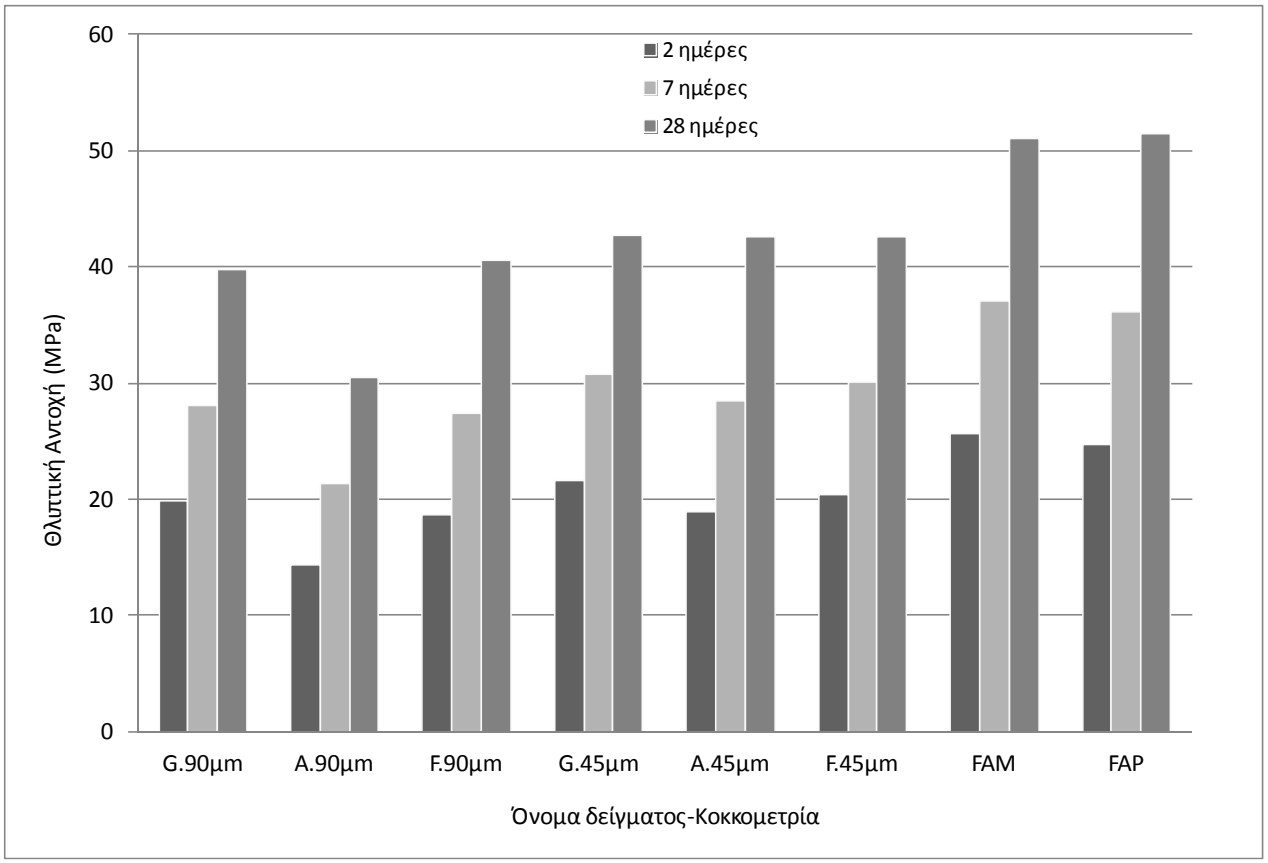
Τα αποτελέσματα τις θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων κονιαμάτων τσιμέντου με αντικατάσταση 25% κ.β. παρουσιάζονται στο σχήμα 10-1 .



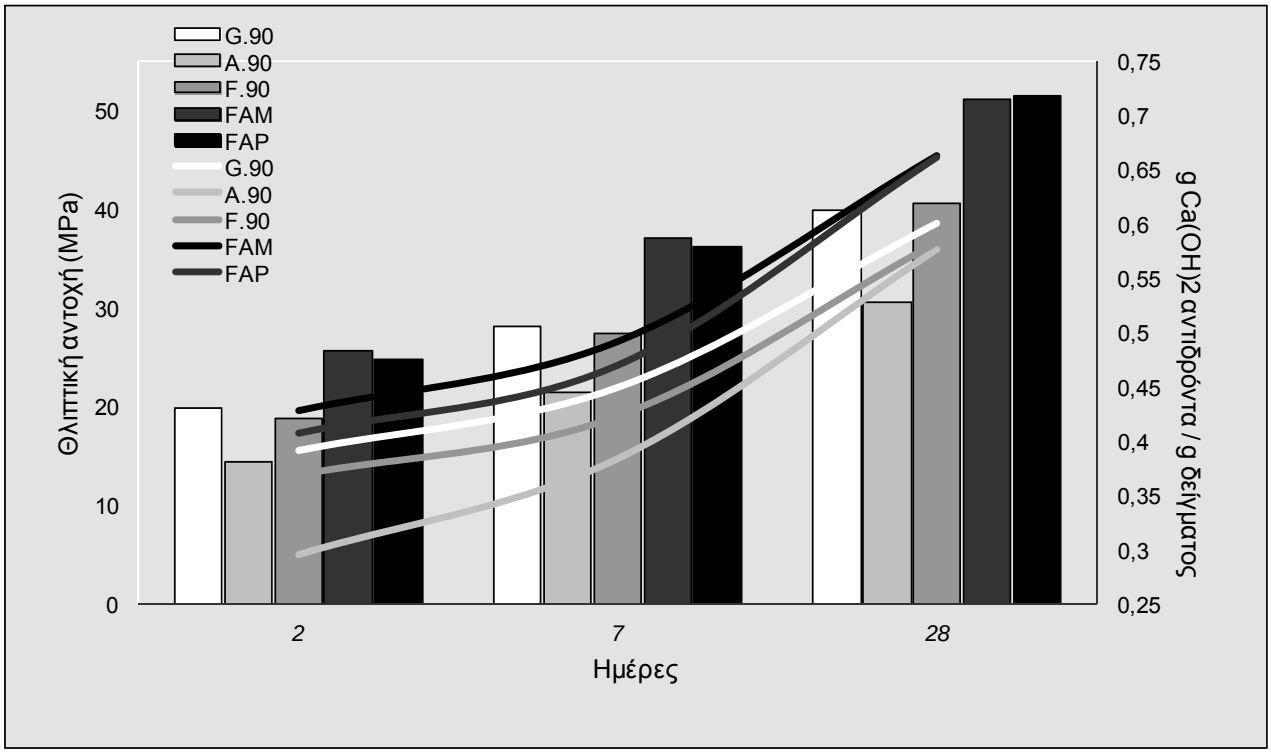
Σχήμα 10-1: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα και υαλοποιημένο υλικό για κοκκομετρίες 90 και 200 μm.

Όπως είναι φανερό από τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται διαφορές όσον αφορά το χρωματισμό του γυαλιού. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσίασαν τα δοκίμια με υαλόθραυσμα πράσινου και λευκού χρωματισμού ακολουθούμενα από τα αντίστοιχα δοκίμια με ανάμεικτο υαλόθραυσμα. Τα δοκίμια με υαλόθραυσμα καφέ χρωματισμού έδειξε την χειρότερη συμπεριφορά. Η παρουσία του καφέ υαλοθραύσματος στο ανάμεικτου χρωματισμού γυαλί φαίνεται να επηρεάζει τις αντίστοιχες αντοχές.

Αντίθετα, για κοκκομετρίες υαλοθραύσματος μικρότερες από 45 μm (σχήμα 10-2) φαίνεται ότι ο χρωματισμός του υαλοθραύσματος δεν επηρεάζει αισθητά τις τελικές αντοχές για αντικατάσταση της τάξεως του 25% κ.β.. Επιπρόσθετα, υπάρχει αισθητή βελτίωση της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων σε σχέση με την κοκκομετρία του χρησιμοποιούμενου υαλοθραύσματος. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το υαλόθραυσμα τόσο αυξημένη είναι η θλιπτική του αντοχή. Οι λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες έχουν αισθητά πιο αυξημένες αντοχές σε αυτής της τάξης αντικαταστάσεις.



Σχήμα 10-2: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα κοκκομετρίας 45 μm και λιγνιτικών ιπτάμενων τεφρών



Σχήμα 10-3: Συγκριτικό διάγραμμα της θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα κοκκομετρίας 90 μm και λιγνιτικών ιπτάμενων τεφρών με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του τεστ ποζολανικής δράσης.

Τα αποτελέσματα της ποζολανικής δράσης, σύμφωνα με το τεστ Chapelle, επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής (σχήμα 10-3). Είναι φανερό ότι οι δύο ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm.

Πίνακας 10-3: Διαστολή των δοκιμίων λόγω αλκαροπυριτικής δράσης

	1η ημέρα (νερό) μm	2η ημέρα μm	5η ημέρα μm	7η ημέρα μm	9η ημέρα μm	12η ημέρα μm	16η ημέρα μm	23η ημέρα μm
F.90	0,2016	0,0000	-0,0288	-0,0352	-0,0064	-0,0864	-0,0928	-0,1376
A.90	0,1590	-0,3552	-0,3456	-0,3456	-0,3392	-0,3328	-0,3328	-0,3520
G.90	0,1856	-0,0576	-0,0640	-0,0704	-0,0576	-0,0480	-0,0480	-0,0704
υαλοποιημένο	0,1664	-0,0576	-0,0608	-0,0608	-0,0512	-0,0448	-0,0384	-0,1568
αναφορά	0,2016	-0,0320	-0,0384	-0,0256	-0,0064	-0,0032	-0,0192	-0,0576

Σε αντίθεση με την αναμενόμενη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης, τα δοκίμια κονιαμάτων παρουσίασαν μια μικρή συρρίκνωση (πίνακας 10-3). Τα αποτελέσματα της αλκαλοπυριτικής δράσης αποτελούν μία ακόμα απόδειξη ότι το λεπτά αλεσμένο γυαλί έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαστολής λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης προς όφελος της ποζολανικής δράσης που παρουσιάζει σε μικρές κοκκομετρίες. Το καφέ υαλόθραυσμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μεταβολή κατά τη διάρκεια της πρώτης μέρας πιθανότατα λόγω της συγκέντρωσης σε Fe_2O_3, και το οποίο έχει την ιδιότητα να υδρολύεται ακόμα και στο νερό. Κατά συνέπεια, όταν τα δοκίμια τοποθετούνται σε αλκαλικό περιβάλλον, λόγω της συσσωμάτωσης και καθίζησης, παρουσιάζουν μια αρχική μείωση του μεγέθους τους.

Είναι φανερό ότι σε κοκκομετρίες μεγαλύτερες των 90 μm δεν είναι δυνατή η χρήση του γυαλιού ως υποκατάστατο του τσιμέντου. Στο σχήμα 10-4 που παρουσιάζονται οι θλιπτικές αντοχές των κονιαμάτων ανά χρωματισμό και ανά ποσοστό αντικατάστασης, φαίνεται ότι η μέγιστη αντικατάσταση τσιμέντου από υαλόθραυσμα κυμαίνεται στο 10% για κοκκομετρία υαλοθραύσματος μικρότερη των 90μm.

Παρόλο που η χημική σύσταση του υαλοθράσματος ανά χρωματισμό δεν εμφανίζει μεγάλες μεταβολές, η επίδραση του χρωματισμού είναι σημαντική στο τελικό προϊόν. Είναι φανερό ότι τα οξείδια που δίνουν το χρωματισμό στο γυαλί είναι πολύ σημαντικά στη συμπεριφορά του όταν χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του τσιμέντου.

Επιπρόσθετα, τα γυαλιά ανάλογα τον χρωματισμό τους έχουν διαφορετική οξειδωτική αξία (πίνακας 10-4). Από τον πίνακα μπορούμε να καταλάβουμε ότι το καφέ υαλόθραυσμα αποτελεί ένα «αναγωγικό» γυαλί σε σχέση με το λευκό και το πράσινο υαλόθραυσμα τα οποία είναι

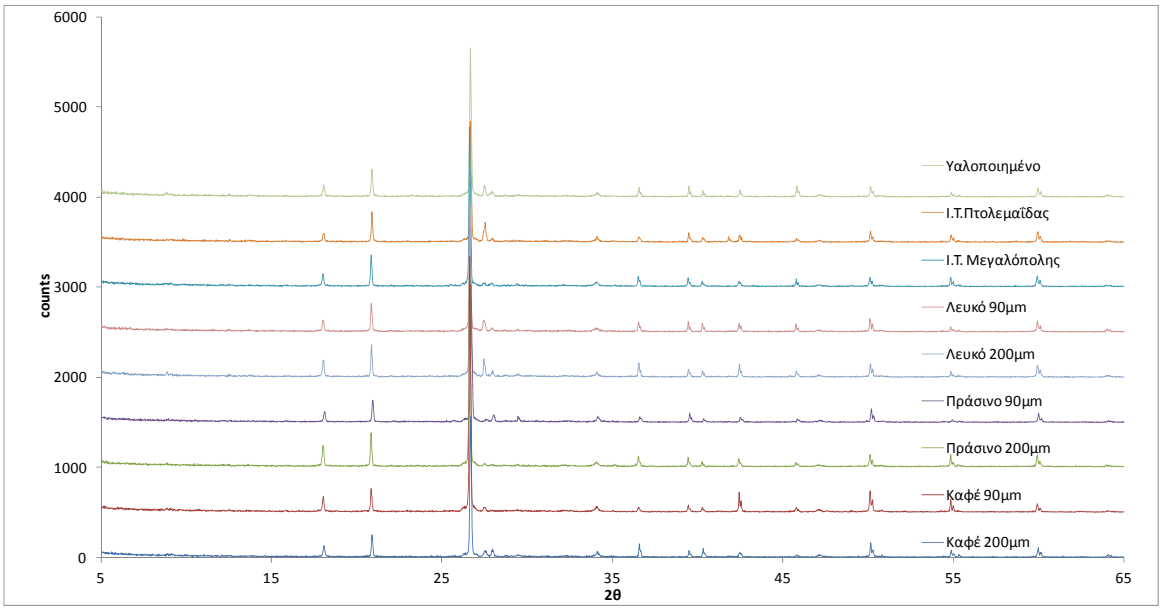
«οξειδωτικά» γυαλιά. Πιθανότατα, σε αυτό το χαρακτηριστικό του καφέ υαλοθραύσματος να οφείλεται και η διαφορετική συμπεριφορά στα σύμμεικτα συστήματα γυαλιού και τσιμέντου.

Από την άλλη πλευρά, η μικρή διαφορά στις αντοχές μεταξύ του λευκού και του πράσινου γυαλιού πιθανά να οφείλεται στη δυσθραυστότητα του λευκού υαλοθραύσματος σε σχέση με τα υαλοθραύσματα των άλλων χρωματισμών η οποία μεταφράζεται στην παραγωγή ενός πιο χονδρόκοκκου υλικού. Χαρακτηριστικό είναι ότι για τον ίδιο χρόνο λειοτρίβησης το λευκό γυαλί με κοκκομετρία μικρότερη από 90μm παρουσίασε ποσοστό 78% κάτω από τα 45 μm, ενώ το πράσινο ποσοστό 87,3% και το καφέ ποσοστό 88,3% για τις αντίστοιχες κοκκομετρίες.

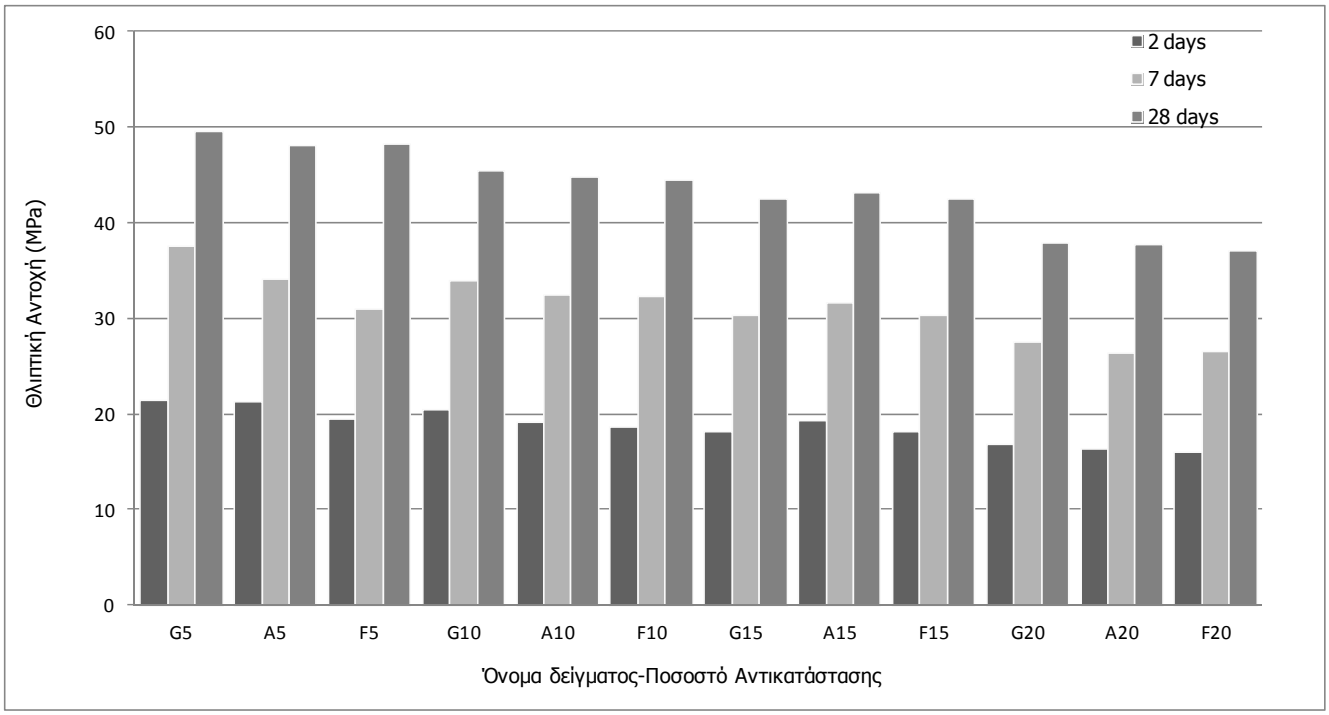
Πίνακας 10-4: Οξειδοαναγωγική αξία εμπορικών γυαλιών [10]

Χρώμα	**Οξειδοαναγωγική αξία**
Καφέ	-25
Γαλαζοπράσινο	-10
Πράσινο σμαραγδί	-5
Λευκά	+5
Λευκά οξειδωμένα	+10
Πράσινα UV απορροφητικά	+20

Αντίστοιχα, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ (σχήμα 10-4) δεν μας παρέχουν αρκετές πληροφορίες για την ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων διότι οι κορυφές αυτές είναι δύσκολο να διακριθούν λόγω της άμορφης φύσης τους αλλά και λόγω της παρουσίας των αδρανών. Παρόλα αυτά, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα με κύριες κορυφές αυτές των πυριτικών αδρανών (SiO_2), επίσης μπορεί ανεπαίσθητα να διακριθεί η παρουσία εντιγκίτη, πορτλαντίτη και ασβεστοπυριτικών ενώσεων (Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4).



Σχήμα 10-4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ για όλα τα κονιάματα με κοκκομετρία 200-90 μm στις 28 ημέρες



Σχήμα 10-5: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα <90μm

Σύμφωνα με το ASTM C618-02 [1] προτείνεται ότι για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό σαν ποζολανικό υλικό θα πρέπει να έχει κατά ελάχιστο 75% τιμή του δείκτη δραστικότητας αντοχής (strength activity index).

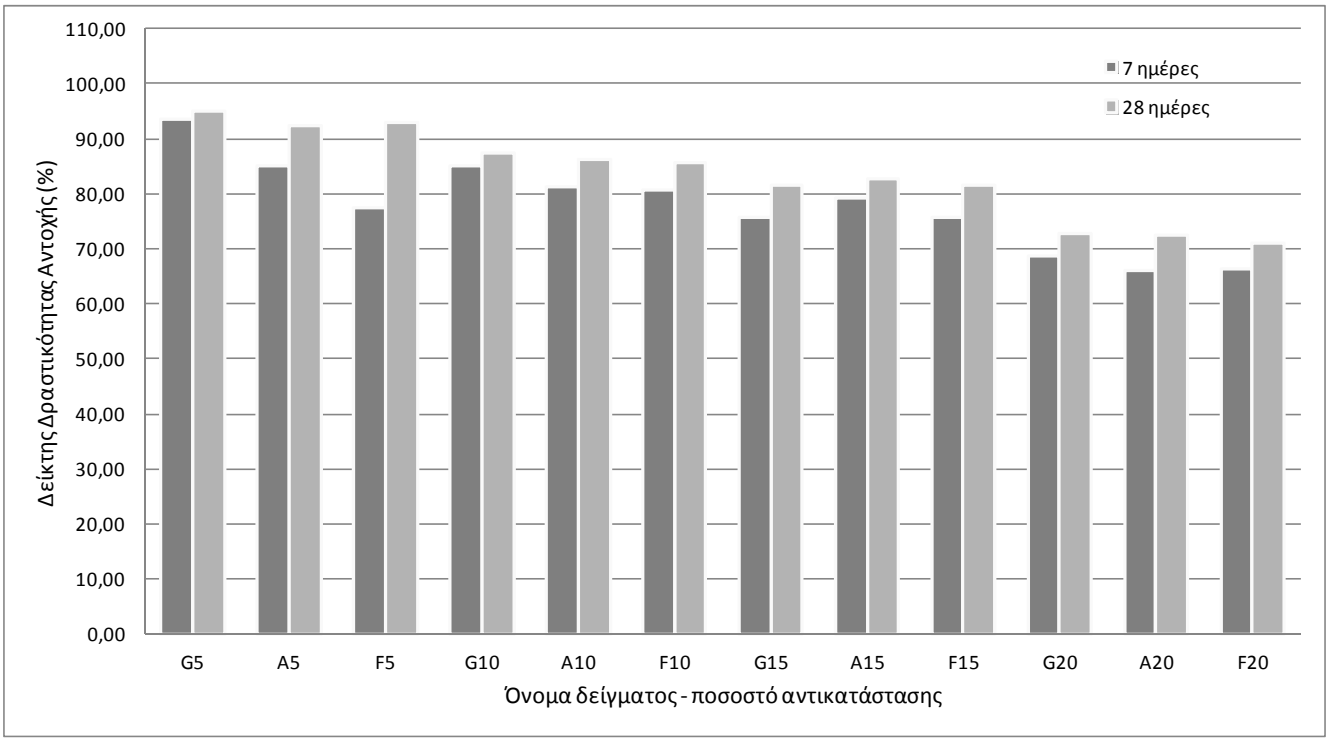
Όπως περιγράφεται στο ASTM C 311 [2] ο δείκτης δραστικότητας αντοχής καθορίζεται από την παρακάτω σχέση:

Strength Activity Index (SAI) = (A/B) x 100

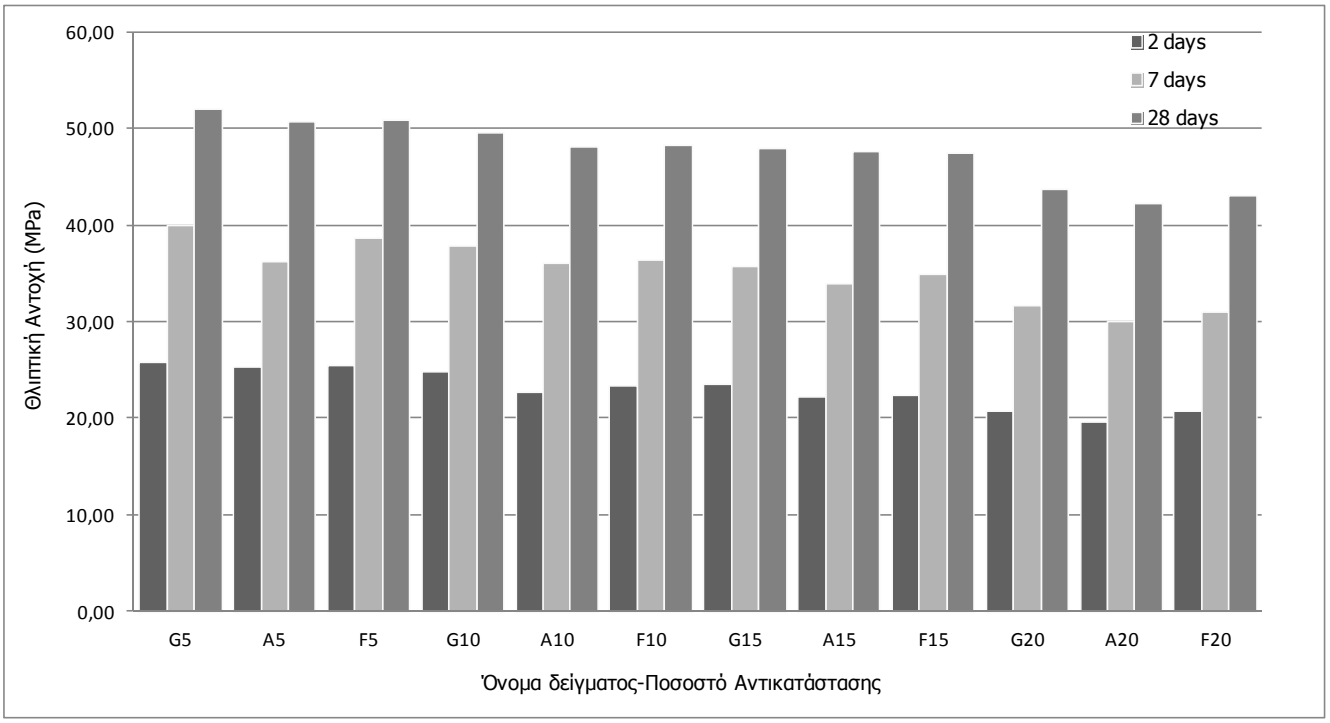
Όπου A = η μέση θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων σύνθετου τσιμέντου

B = η μέση θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου αναφοράς

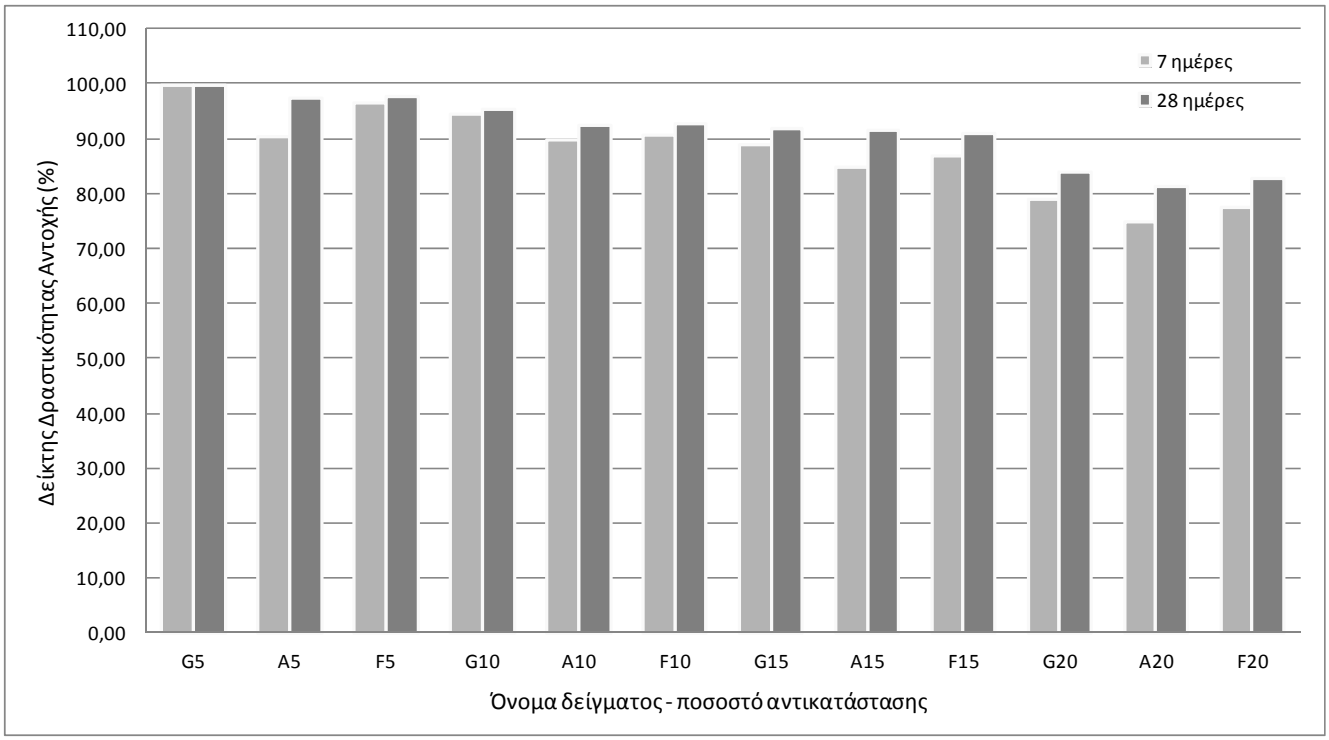
Όπως είναι φανερό από το σχήμα 10-6 του δείκτη δραστικότητας αντοχής το υαλόθραυσμα με κοκκομετρία <90μm παρουσιάζει ποζολανική δράση και ιδιαίτερα για μικρές αντικαταστάσεις τσιμέντου. Παρόλα αυτά, το κριτήριο του δείκτη δραστικότητας αντοχής κατά ASTM C618-02 για ένα ποζολανικό υλικό δεν καλύπτεται από το υαλόθραυσμα με κοκκομετρία <90μm. Πιο συγκεκριμένα για αντικατάσταση 20% κυμαίνεται από 71-73% για τις 28 ημέρες, λίγο χαμηλότερο από το 75% που απαιτεί το κριτήριο. Αντίστοιχα, για τις 7 ημέρες κυμαίνεται από 66-69%, αρκετά χαμηλότερα από το κριτήριο του ASTM C618-02. Το πράσινο γυαλί παρουσιάζει υπεροχή σύμφωνα με τις δείκτες δραστικότητας σε σχέση με τα υαλοθραύσματα των άλλων χρωματισμών.



Σχήμα 10-6: Δείκτης Δραστικότητας Αντοχής για υαλόθρασμα <90μm τις 28 ημέρες.



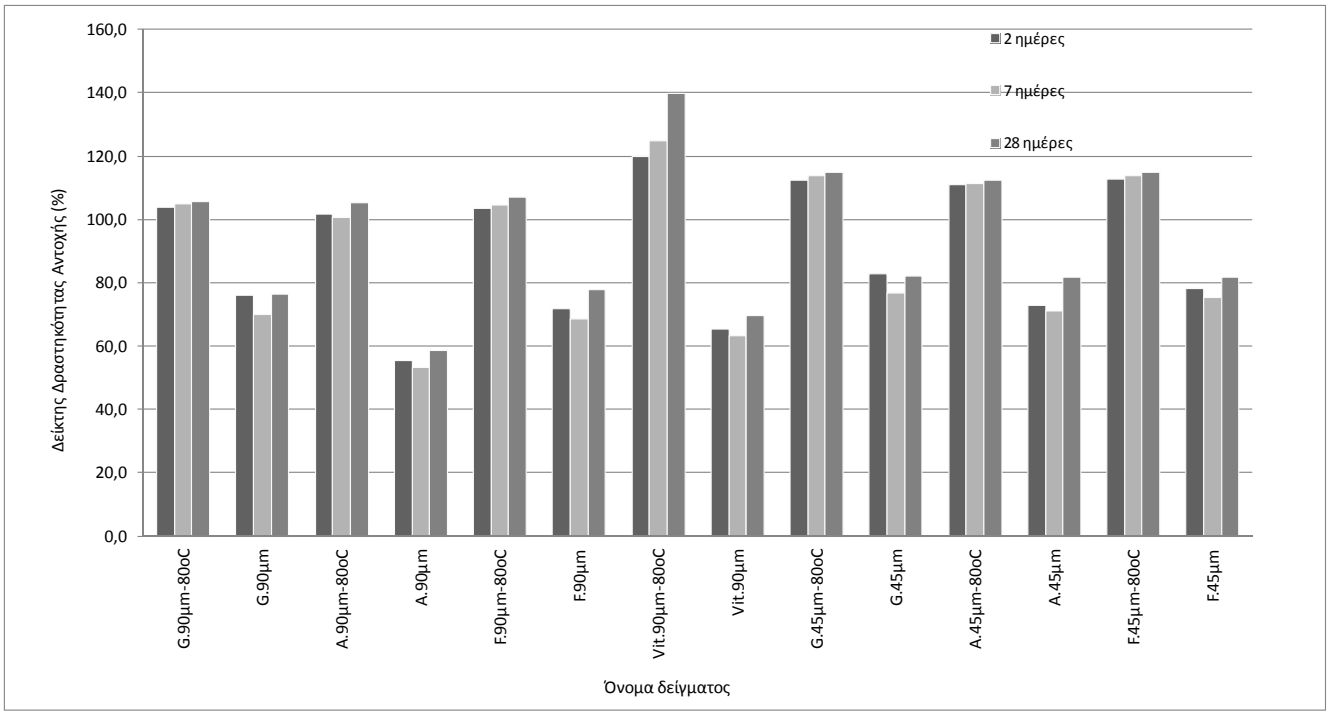
Σχήμα 10-7: Θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων τσιμέντου με υαλόθραυσμα <45μm



Σχήμα 10-8: Δείκτης Δραστικότητας Αντοχής για υαλόθραυσμα <45μm τις 28 ημέρες.

Τα αποτελέσματα είναι πολύ πιο ικανοποιητικά όταν χρησιμοποιείται υαλόθραυσμα μικρότερο από 45μm (σχήμα 10-7). Σε αυτή την περίπτωση για αντικατάσταση 20% του τσιμέντου με υαλόθραυσμα ικανοποιείται το κριτήριο του ASTM C618-02 με δείκτη δραστικότητας αντοχής μεγαλύτερο από 75% για όλους τις χρωματισμούς υαλοθραύσματος. Πιο συγκεκριμένα, το πράσινο υαλόθραυσμα παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά με δείκτη δραστικότητας αντοχής 83,94% ακολουθούμενο από το λευκό υαλόθραυσμα με δείκτη δραστικότητας αντοχής 82,71% και τελευταίο το καφέ υαλόθραυσμα με δείκτη δραστικότητας αντοχής 81,25% για τις 28 ημέρες. Αντίστοιχα, για τις 7 ημέρες ο δείκτης δραστικότητας αντοχής είναι 78,93% για το πράσινο υαλόθραυσμα, 77,45% για το λευκό και 75,03% για το καφέ υαλόθραυσμα (σχήμα 10-8).

Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής των κονιαμάτων των σκληρυμένων στους 80°C παρουσιάζονται στο σχήμα 10-9. Είναι φανερό ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στις μηχανικές αντοχές των κονιαμάτων. Ιδιαίτερα η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα επέδειξε πολύ αυξημένη θλιπτική αντοχή σε σχέση με το δείγμα αναφοράς με δείκτη δραστικότητας αντοχής 140%. Τα κονιάματα με υαλόθραυσμα παρουσίασαν αύξηση της θλιπτικής αντοχής τους ανάλογη με τη μείωση της κοκκομετρίας. Το υαλόθραυσμα με κοκκομετρία 45μm παρουσίασε αύξηση πάνω από 10% σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για τις ποζολανικές αντιδράσεις μεταξύ της ποζολάνης και του υδροξειδίου του ασβεστίου σε σχέση με αυτή της ενυδάτωσης του τσιμέντου.



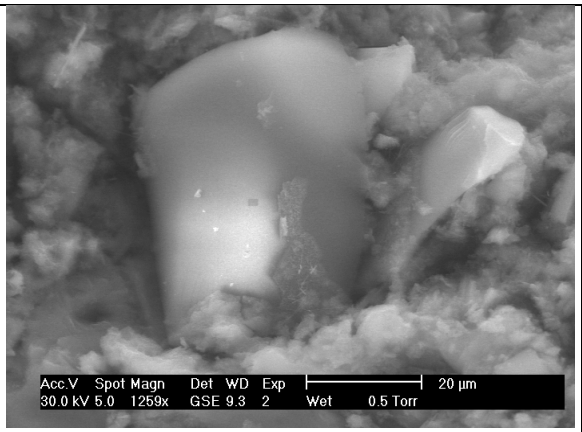
Σχήμα 10-9: Δείκτης Δραστικότητας Αντοχής για υαλόθραυσμα <90 μm και <45μm και υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα στους 80°C

Πίνακας 10-5: Μετρήσεις ποροσιμετρίας των κονιαμάτων τσιμέντου με λευκό υαλόθραυσμα και αντικατάσταση 25%

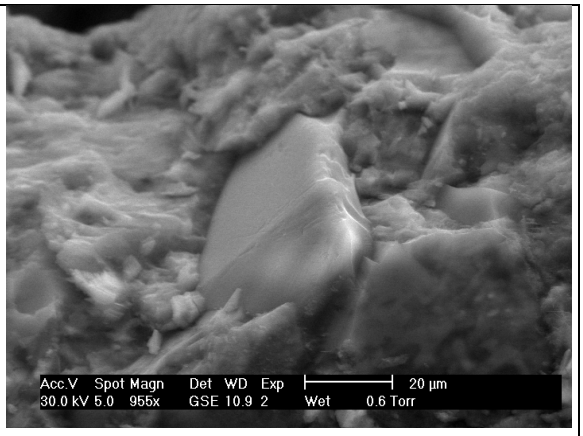
	total cum. vol.	**spec surf. area**	**pore radius aver.**	**bulk den.**	**corr. bulk den.**	**total sample por.**
	(mm^3/g)	(m^2/g)	(micron)	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(%)
7 ημέρες	73,64	3,66	0,11	2,14	2,54	15,75
28 ημέρες	59,25	3,72	0,07	2,20	2,53	13,03

Pore size distribution

	50-10	10 - 5	5 - 1	1-0,5	0,5-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	0,001-0,0000
Spec. Vol. (mm^3/g)	micron									
7 ημέρες	0,68	1,02	2,05	4,68	34,21	49,76	70,22	73,1	73,64	73,64
28 ημέρες	0	0,12	0,61	1,02	12,35	34,47	55,58	58,64	59,25	59,25
Rel. Vol. (mm^3/g)	micron									
7 ημέρες	0,68	0,34	1,03	2,63	29,53	15,55	20,46	2,88	0,54	0
28 ημέρες	0	0,12	0,49	0,41	11,33	22,12	21,11	3,06	0,61	0



Κόκκος γυαλιού σε κονίαμα με πράσινο υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm και αντικατάσταση 25%



Κόκκος γυαλιού σε κονίαμα με καφέ υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm και αντικατάσταση 25%

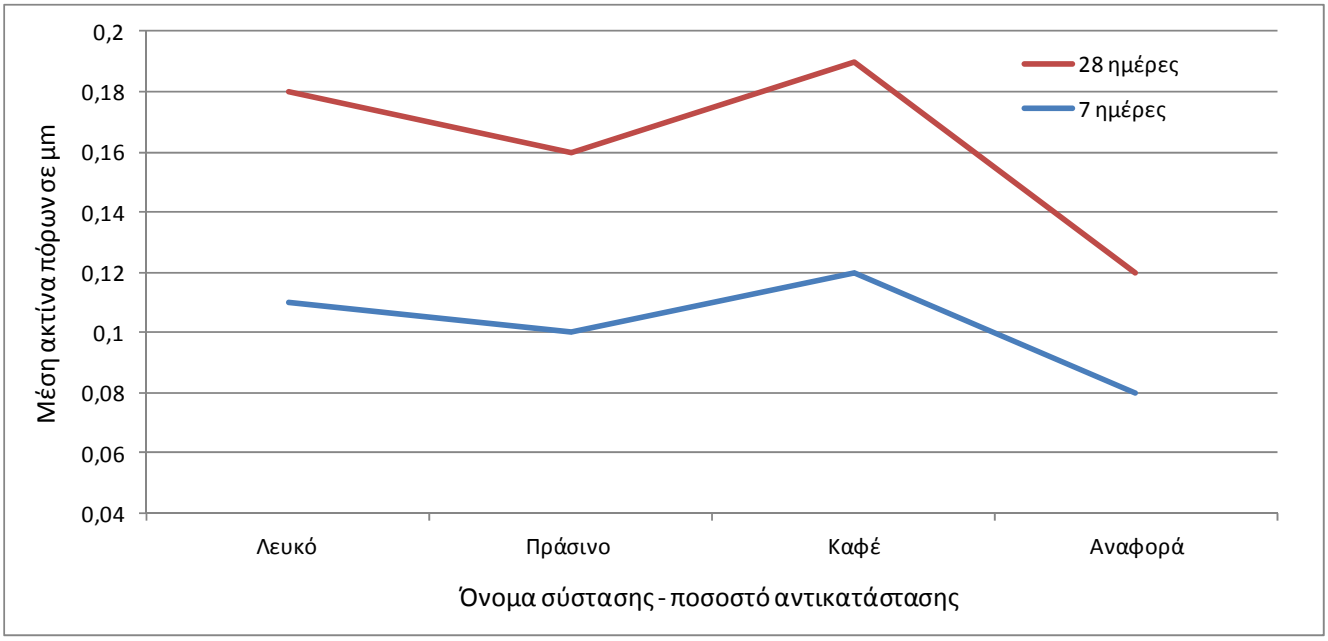
Κόκκος γυαλιού σε κονίαμα με καφέ υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm και αντικατάσταση 25%

Σχήμα 10-10: Εικόνες ηλεκτρικού μικροσκοπίου των κονιαμάτων με υαλόθραυσμα στις 28 ημέρες

Από τις εικόνες του μικροσκοπίου φαίνεται ότι το γυαλί σε ορισμένες περιοχές έχει αντιδράσει με την παραγωγή C-S-H gels όπως κατέδειξε και η ανάλυση EDX. Από την άλλη πλευρά υπάρχουν και κόκκοι γυαλιού που δείχνουν τελείως ανέπαφοι όπως φαίνεται με το κόκκο του καφέ υαλοθραύσματος στο παρακάτω σχήμα 10-10.

Περαιτέρω εξέταση του πορώδους των κονιαμάτων τσιμέντου δείχνει ένα μικροπορώδες υλικό. Όπως φαίνεται στον πίνακα 10-4, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μέτρηση πορώδους κονιαμάτων με λευκό υαλόθραυσμα, κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης των κονιαμάτων υπάρχει μία μετακίνηση προς τους μικρότερους πόρους. Λόγω της μεγαλύτερης παρουσίας των προϊόντων ενυδάτωσης στις μεγαλύτερες ηλικίες παρουσιάζεται μείωση του πορώδους του υλικού [3,4,5,6]. Τα δείγματα από λευκό, πράσινο και καφέ υαλόθραυσμα παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους με μικρές αποκλίσεις στις τιμές της μέσης ακτίνας πόρων. Από την άλλη πλευρά το αντίστοιχο δοκίμιο αναφοράς παρουσίασε μικρότερες

τιμές μέσης ακτίνας πόρων, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες αντοχές σε θλίψη που ανέπτυξαν τα δοκίμια (σχήμα 10-11).



Σχήμα 10-11: Μέση ακτίνα πόρων των δοκιμίων με αντικατάσταση 25% σε υαλόθραυσμα και κοκκομετρία <90μm

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] American Society for Testing and Materials, C 618 – 02 ; Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete

[2] American Society for Testing and Materials, ASTM C 311 – 02; Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete.

[3] Tzen-Chin Lee, Wei-Jer Wang, Ping-Yu Shih, Kae-Long Lin, Enhancement in early strengths of slag-cement mortars by adjusting basicity of the slag prepared from fly-ash of MSWI, Cement and Concrete Research, 39(8), p. 651-658 (2009)

[4] Tzen-Chin Lee, Wei-Jer Wang, Ping-Yu Shih, Slag–cement mortar made with cement and slag vitrified from MSWI fly-ash/scrubber-ash and glass frit, Construction and Building Materials, 22(9), p. 1914-1921 (2008)

[5] M. Röβler, I. Odler, Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes I. Effect of porosity, Cement and Concrete Research, 15(2), p. 320-330 (1985)

[6] I. Odler, M. Rößler, Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration, Cement and Concrete Research, 15(3), p. 401-410 (1985)

[7] American Society for Testing and Materials, ASTM C778 - 02: Standard Specification for Standard Sand

[8] ΕΛΟΤ EN 196-1: Methods of testing cement-Determination of strength

[9] American Society for Testing and Materials, ASTM C1260 - 01: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)

[10] Ν. Παπαδόπουλος, Μελέτη της Επίδρασης Χρωμοφόρων Οξειδίων Ανακυκλούμενου Γυαλιού στις Ιδιότητες της Υάλου, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα (2002)

ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ – ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Όσον αφορά την εφαρμογή του γυαλιού στα επίχρισμα τοιχοποιίας, παρασκευάστηκε κοινό επίχρισμα από λευκό και φαιό τσιμέντο με αντικατάσταση λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων αδρανών αλλά και του filler από λευκό, καφέ και πράσινο υαλόθραυσμα σε αναλογίες που παρουσιάζονται στους πίνακες 11-2, 11-3.

Ο στόχος της μελέτης ήταν η παρασκευή εμπορικών προϊόντων τα οποία τελικά θα μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν ως επιχρίσματα τοιχοποιίας. Η μεταβλητή η οποία διατηρήθηκε σταθερή ήταν η σύνθεση του επιχρίσματος δηλαδή ο λόγος τσιμέντου με τα αδρανή, ώστε να γίνει εμφανές ποια από τις ιδιότητες του επιχρίσματος επηρεάζονται από την αντικατάσταση των κοινών αδρανών από τα αδρανή από υαλόθραυσμα.

Το φαιό τσιμέντο επιλέχθηκε στη πρώτη σειρά συνθέσεων με βάση το κόστος του προϊόντος. Για την παρασκευή των επιχρισμάτων από φαιό τσιμέντο το υαλόθραυσμα λειοτριβήθηκε και διαχωρίστηκε σε κλάσματα αντίστοιχα με τα κλάσματα των κοινών αδρανών των επιχρισμάτων δηλαδή σε κοκκομετρίες 2-4mm, 1,2-2mm και 0-0,7mm.

Η ποσότητα του τσιμέντου και της υδρασβέστου παρέμειναν σταθερά και πιο συγκεκριμένα το τσιμέντο σε ποσοστό 9% κ.β. και η υδράσβεστος σε ποσοστό 3% κ.β. Επιπρόσθετα, παρέμεινε σταθερή η αναλογία των αδρανών σε σχέση με το τσιμέντο ακριβώς η ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται για την παρασκευή αντίστοιχων εμπορικών προϊόντων. Τα χημικά πρόσθετα (ρευστοποιητής, αερακτικό) διατηρήθηκαν επίσης σταθερά.

Το λευκό τσιμέντο επιλέχθηκε στη δεύτερη σειρά συνθέσεων με βάση το αισθητικό αποτέλεσμα για την εφαρμογή του επιχρίσματος κονιαμάτων για αρχιτεκτονικές χρήσεις. Ειδικότερα, επειδή περιέχει σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε αλκάλια μπορεί αυτό να αποτελέσει μια θετική παράμετρο για την παρεμπόδιση της αλκαλοπυριτικής αντίδρασης επομένως και μείωση της φθοράς του υλικού. Η χημική σύσταση του τσιμέντου παρουσιάζεται στον πίνακα 11-1.

Πίνακας 11-1: Χημική σύσταση λευκού τσιμέντου

Οξείδια	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	LOI
% κ.β.	68,4	22,3	4,89	0,20	2,25	0,70	0,29	0,05	0,10	3,09

Για την παρασκευή επιχρισμάτων από λευκό τσιμέντο τα φυσικά αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη απαρτίζονταν από δύο κλάσματα αντίστοιχα με αυτά των φυσικών αδρανών. Πιο συγκεκριμένα, το πιο χονδρόκοκκο κλάσμα ήταν κοκκομετρίας 0,7-1,4mm και το πιο λεπτόκοκκο κάτω από 0,7mm.

Σε αυτή τη σειρά δειγμάτων εκτός από τη μέτρηση των μηχανικών τους αντοχών εξετάστηκαν και οι ιδιότητες των νωπών κονιαμάτων και πιο συγκεκριμένα το συγκρατούμενο νερό (EN 1015-8)[1], ο περιεχόμενος αέρας (EN 1015-7)[2], το ειδικό βάρος (EN 1015-6)[3] και η εξάπλωση (EN 1015-3)[4].

Η ποσότητα του τσιμέντου και της υδράσβεστου παρέμειναν σταθερά και πιο συγκεκριμένα το τσιμέντο σε ποσοστό 9,5% κ.β. και η υδράσβεστος σε ποσοστό 9% κ.β. Επιπρόσθετα, παρέμεινε σταθερή η αναλογία των αδρανών σε σχέση με το τσιμέντο ακριβώς η ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται για την παρασκευή αντίστοιχων εμπορικών προϊόντων. Τα χημικά πρόσθετα (ρευστοποιητής, αερακτικό) διατηρήθηκαν επίσης σταθερά.

Τα κονιάματα επιχρισμάτων παρασκευάστηκαν κατά EN 196 Part I[5].

Για κάθε σύνθεση τρία δοκίμια διαστάσεων 25 x 25 x 285 mm προετοιμάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για το τεστ της αλκαλοπυριτικής δράσης σύμφωνα με το ASTM C1260 [6], το οποίο αποτελεί το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο τεστ για τον έλεγχο της αλκαλοπυριτικής δράσης [9]. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε δοκίμιο το οποίο αποθηκεύτηκε σε απιονισμένο νερό στους 80°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια τα δοκίμια μεταφέρθηκαν σε διάλυμα 1 M NaOH στους 80 ^{o}C όπου και παρέμειναν μέχρι τη στιγμή της μέτρησής τους. Η διαστολή των δοκιμίων μετρήθηκε μέσα σε 15 ± 5 s μετά από την απομάκρυνσή τους από το υδατικό ή αλκαλικό διάλυμα. Πάρθηκαν μετρήσεις διαστολής στις 1^{η}, 4^{η}, 7^{η}, 14^{η}, 21^{η} και 28^{η} μέρα.

Πίνακας 11-2: Σύνθεση επιχρισμάτων με φαιό τσιμέντο

Κωδικός σύνθεσης	CP	GCG1	GCG2	GCG3	GCG4
Σύνθεση επιχρίσματος	%	%	%	%	%
Αδρανή (2-4mm)	11	-	11	11	11
Αδρανή (1,2-2mm)	14	14	14	14	14
Αδρανή (0,7-1,2mm)	19	19	8	19	19
Αδρανή (0-0,7mm)	40	40	40	33	33
Τσιμέντο	9	9	9	9	9
Filler	4	4	4	-	-
Υδράσβεστος	3	3	3	3	3
Χημικά πρόσθετα	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Υαλόθραυσμα Λευκό (2-4mm)		11			
Υαλόθραυσμα Λευκό (0,7-1,2mm)			11		
Υαλόθραυσμα Λευκό (0-0,7mm)				7	
Υαλόθραυσμα Λευκό (filler)				4	11

Πίνακας 11-3: Σύνθεση επιχρισμάτων με λευκό τσιμέντο

Σύνθεση επιχρίσματος (% κ.β.)		Άσπρο			Πράσινο			Καφέ		
Κωδικός σύνθεσης		GCFC	GCFF	GCFFi	GCGC	GCGF	GCGFi	GCAC	GCAF	GCAFi
Αδρανή	0,7-1,4mm	-	11	11	-	11	11	-	11	11
	0-0,7mm	57,5	-	57,5	57,5	-	57,5	57,5	-	57.5
Τσιμέντο		9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Filler		13	13	-	13	13	-	13	13	-
Υδράσβεστος		9	9	9	9	9	9	9	9	9
Χημικά πρόσθετα		0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145
Υαλόθραυσμα 0,7-1,4mm		11	-	-	11	-	-	11	-	-
Υαλόθραυσμα 0-0,7mm		-	57,5	-	-	57,5	-	-	57,5	-
Υαλόθραυσμα (filler)		-	-	13	-	-	13	-	-	13

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Τα αποτελέσματα από την αντικατάσταση των αδρανών σε επιχρίσματα με φαιό τσιμέντο παρουσιάζονται στον πίνακες 11-4.

Πίνακας 11-4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νωπών επιχρισμάτων από φαιό τσιμέντο.

Κωδικός σύνθεσης	CP	GCG1	GCG2	GCG3	GCG4
Απαιτούμενο νερό mL	330	330	330	320	330
Εξάπλωση cm	17,1	17,5	16,8	17	17
Συγκρατούμενο νερό %	98,2	98,1	98,38	97,41	97,66
Περιεχόμενος αέρας %	20	18,5	19	19,5	19
Ειδικό βάρος g/cm3	1,74	1,75	1,78	1,77	1,8

Εξετάζοντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νωπών επιχρισμάτων με αδρανή από υαλόθραυσμα σε σχέση με το δείγμα αναφοράς παρατηρείται ότι το απαιτούμενο νερό έχει αντίστοιχες τιμές. Το συγκρατούμενο νερό μειώνεται σε όλα τα δείγματα εκτός από το δείγμα GCG2 στο οποίο παρατηρείται και μείωση της εξάπλωσης, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα η εξάπλωση είναι αντίστοιχη με το δείγμα αναφοράς. Η μείωση του συγκρατούμενου νερού μπορεί να οφείλεται στη μηδενική υδατοαπορροφητικότητα του γυαλιού. Αντίστοιχα, παρατηρείται μείωση του περιεχόμενου αέρα σε όλα τα δείγματα με αδρανή από υαλόθραυσμα με αντίστοιχη αύξηση του ειδικού βάρους. Η αύξηση του ειδικού βάρους δεν ήταν αναμενόμενη λόγω του μικρότερου ειδικού βάρους του γυαλιού σε σχέση με τα κοινά αδρανή, η οποία όμως πιθανότατα να οφείλεται στη μείωση του περιεχόμενου αέρα των νωπών επιχρισμάτων.

Πίνακας 11-5: Αντοχή σε θλίψη και κάμψη των επιχρισμάτων από φαιό τσιμέντο.

Κωδικός σύνθεσης	CP	GCG1	GCG2	GCG3	GCG4
Θλιπτική αντοχή 7d (MPa)	2,5	2	2,1	2,1	2,1
Θλιπτική αντοχή 28d (MPa)	3,6	4,4	4,6	4,7	4,9
Θλιπτική αντοχή 90d (MPa)	4	4	4,2	4,3	4,7
Αντοχή σε κάμψη 7d (MPa)	0.9	0,9	0,9	1	1
Αντοχή σε κάμψη 28d (MPa)	1,9	2	2	2	1,9
Αντοχή σε κάμψη 90d (MPa)	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8

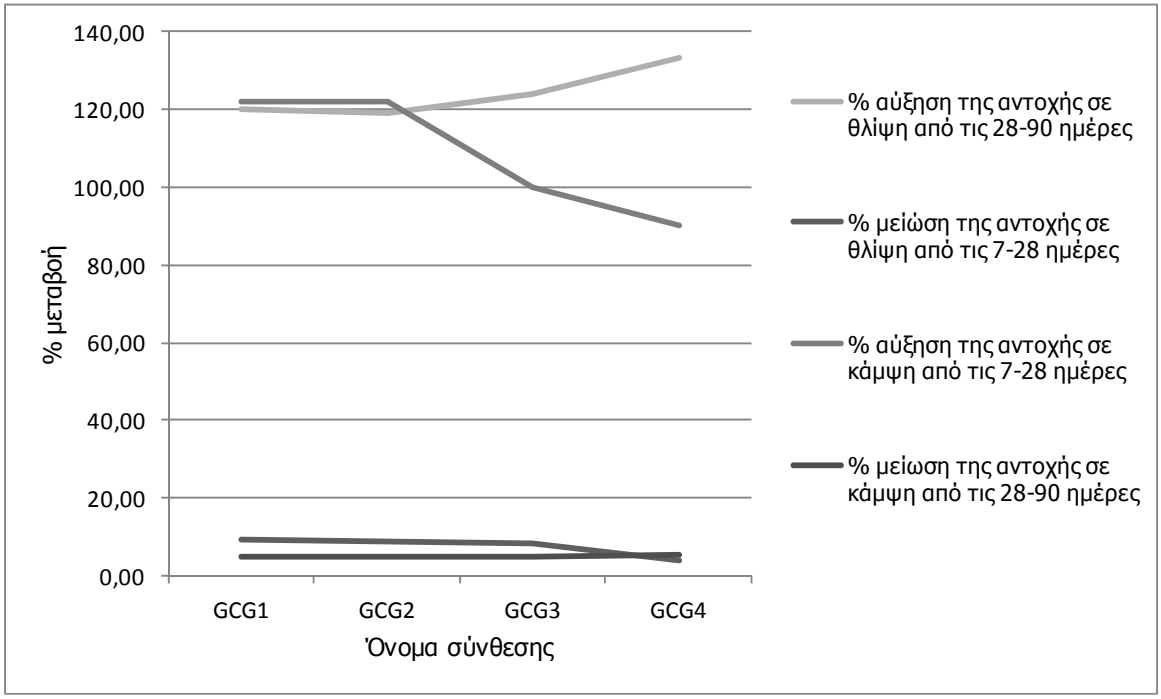
Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής των δειγμάτων καθώς και του δείγματος αναφοράς παρουσιάζονται στον πίνακα 11-5. Από τα αποτελέσματα διαφαίνεται ότι ο ρυθμός απόκτησης αντοχών για τα επιχρίσματα με γυαλί σε σχέση με το δείγμα αναφοράς είναι μικρότερος μέχρι τις 7 ημέρες, αυξάνεται μέχρι τις 28 ημέρες και πάλι μειώνεται μέχρι τις 90 ημέρες. Η θλιπτική αντοχή

των δοκιμίων στα οποία το γυαλί χρησιμοποιήθηκε ως filler είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια.

Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη. Στις μεγάλες ηλικίες από τις 28 μέχρι τις 90 ημέρες παρουσιάζεται μείωση της αντοχής σε κάμψη αντίστοιχη με αυτή που παρουσιάζεται στη θλιπτική αντοχή. Πιθανότατα, αυτό μπορεί να οφείλεται στη λεία επιφάνεια των αδρανών από υαλόθραυσματα τα οποία εμφανίζουν επίσης και σειρές από απότομα σπασίματα γεγονότα τα οποία έχουν την τάση να μειώνουν τη συνάφεια μεταξύ της μήτρας του τσιμέντου και των αδρανών από υαλόθραυμα. Επιπρόσθετα, η μείωση της αντοχής στις 90 ημέρες είναι αισθητά πιο εμφανής στη θλιπτική αντοχή παρά στην αντοχή σε κάμψη. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι η επίδραση της ασθενέστερης συνάφειας λόγω της παρουσίας των αδρανών από υαλόθραυσμα να είναι πιο αισθητή στη θλιπτική αστοχία από ότι στην καμπτική.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της σχέσης μεταξύ της θλιπτικής αντοχής σε σχέση με την αντοχή σε κάμψη.

Το ποσοστό της μεταβολής της θλιπτικής αντοχής και της αντοχής σε κάμψη παρουσιάζεται στο σχήμα 11-1.



Σχήμα 11-1: Μεταβολή της θλιπτικής και της αντοχής σε κάμψη των δοκιμίων

Από το σχήμα παρατηρείται ότι στις συνθέσεις που η αύξηση της αντοχής σε θλίψη από τις 7 στις 28 ημέρες ήταν μεγαλύτερη παρουσιάζεται και η μικρότερη μείωση από τις 28 στις 90 ημέρες. Αντίθετα, η μείωση της αντοχής σε κάμψη από τις 28 στις 90 ημέρες ήταν σχεδόν σταθερή για όλες τις συνθέσεις.

Πίνακας 11-6: Αποτελέσματα των αναλύσεων των επιχρισμάτων τοιχοποιίας με λευκό τσιμέντο

	Αναφορά	Άσπρο			Πράσινο			Καφέ		
Κωδικός σύνθεσης	GC	GCFC	GCFF	GCFFi	GCGC	GCGF	GCGFi	GCAC	GCAF	GCAFi
Απαιτούμενο νερό mL	510	495	505	505	495	505	500	490	510	500
Εξάπλωση cm	17,3	17,4	17,2	17,7	17,4	17,4	17,8	17,2	17,5	17,4
Συγκρατούμενο νερό %	87,32	87,42	86,5	89,82	88,60	84,65	88,64	86,08	86,06	86,14
Περιεχόμενος αέρας %	9	9,5	13,5	8,6	8,5	11	9	9,4	12	6,6
Ειδικό βάρος g/cm3	1,71	1,8	1,65	1,82	1,82	1,71	1,82	1,8	1,67	1,87

	Αναφορά	Άσπρο			Πράσινο			Καφέ		
Κωδικός σύνθεσης	GC	GCFC	GCFF	GCFFi	GCGC	GCGF	GCGFi	GCAC	GCAF	GCAFi
Θλιπτική αντοχή 7d (MPa)	0,9	0,6	0,7	0,9	0,9	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9
Θλιπτική αντοχή 28d (MPa)	3,3	2,6	2,5	3,5	2,6	2,9	3,6	2,7	2,4	4,1
Θλιπτική αντοχή 90d (MPa)	3,5	2,9	3,6	3,8	2,7	3,8	4	2,7	2,7	4,7
Αντοχή σε κάμψη 7d (MPa)	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6
Αντοχή σε κάμψη 28d (MPa)	1,1	1,1	1,3	1,5	1,1	1,3	1,5	1,1	1,2	1,6
Αντοχή σε κάμψη 90d (MPa)	1,4	1,1	1,1	1,6	0,9	1,4	1,5	0,9	1,3	1,7

Όπως έχει προαναφερθεί το λευκό τσιμέντο περιέχει σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε αλκάλια γεγονός το οποίο μπορεί να αποτελέσει μια θετική παράμετρο για την παρεμπόδιση της αλκαλοπυριτικής αντίδρασης επομένως και μείωση της φθοράς του υλικού.

Από τη μέτρηση της εξάπλωσης του νωπού κονιάματος για τον προσδιορισμός της συνεκτικότητας του λήφθηκε ένα εύρος τιμών οι οποίες κυμαίνονταν από 17,2 έως 17,7 cm διατηρώντας σταθερή την ποσότητα του ρευστοποιητή σε όλες τις συνθέσεις. Η αντικατάσταση των αδρανών τόσο των χονδρόκοκκων όσο και των λεπτόκοκκων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εργασιμότητας των επιχρισμάτων. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι τα αδρανή από γυαλί έχουν πιο λεία εξωτερική επιφάνεια και σχεδόν μηδενική απορρόφηση νερού. Επιπρόσθετα, η αντικατάσταση του filler από γυαλί φαίνεται να έχει τη θετικότερη επίδραση στην εργασιμότητα του επιχρίσματος σε σχέση με την αντικατάσταση τόσο των χονδρόκοκκων όσο και των λεπτόκοκκων αδρανών.

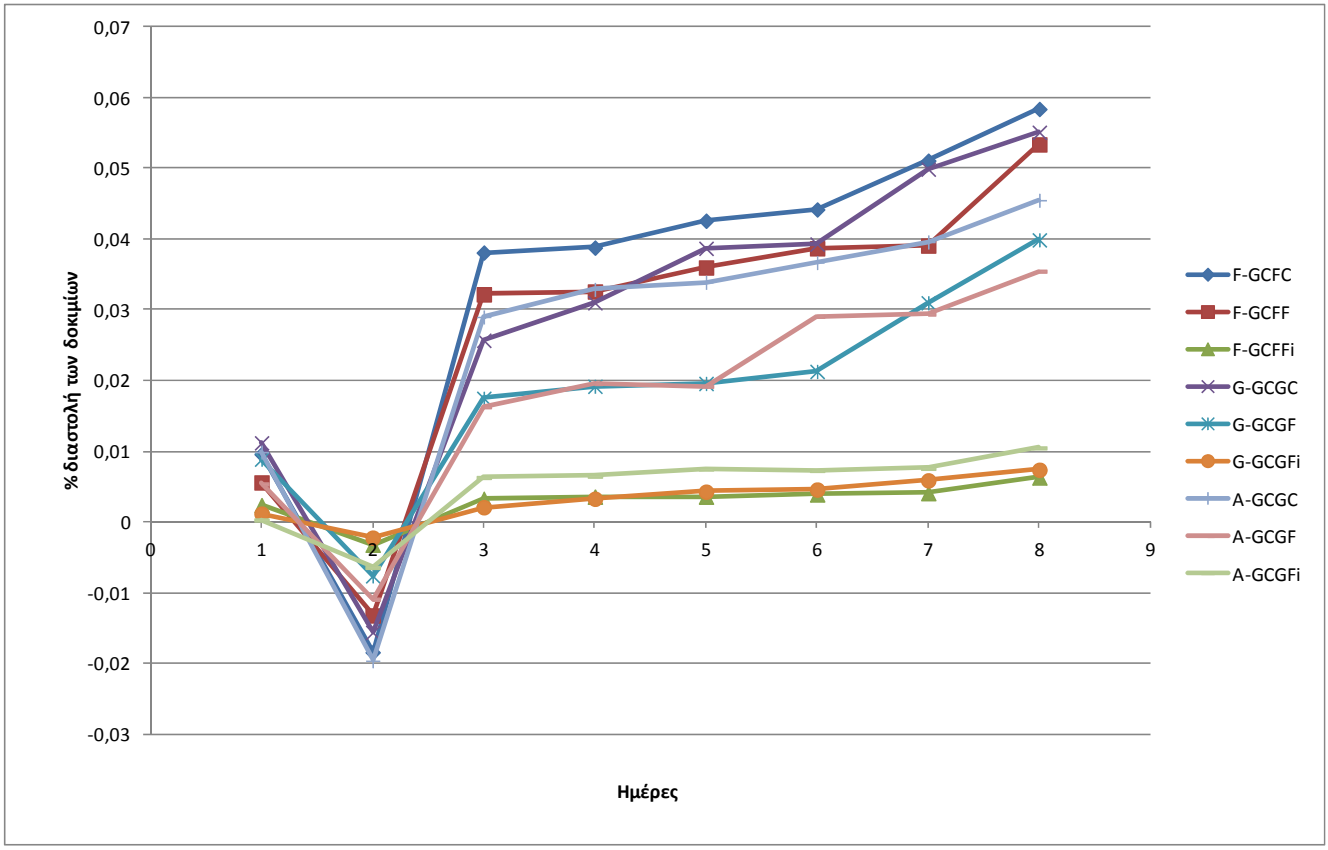
Τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη των δειγμάτων καθώς και του δείγματος αναφοράς παρουσιάζονται στον πίνακα 11-6. Από τα αποτελέσματα διαφαίνεται ότι υπάρχει αύξηση της αντοχής σε κάμψη σε όλα τα δοκίμια στα οποία το γυαλί χρησιμοποιήθηκε ως filler. Αντίθετα, όταν το γυαλί αντικατέστησε τα δύο κλάσματα των αδρανών υπήρχε αύξηση της αντοχής σε κάμψη όλων των δοκιμίων από τις 7 στις 28 ημέρες αλλά υπήρχε μικρή επιδείνωση από τις 28 στις 90 ημέρες σε ορισμένες από τις συνθέσεις. Στις ηλικίες από 28 μέχρι τις 90 ημέρες η αντοχή σε κάμψη φαίνεται να επηρεάζεται περισσότερο από την κοκκομετρία των αδρανών από γυαλί παρά από τα χαρακτηριστικά της μήτρας τσιμέντου.

Στον προαναφερόμενο πίνακα παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα με φαιό τσιμέντο υπήρξε συνεχής αύξηση της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων από τις 7 στις 28 και μετέπειτα στις 90 ημέρες. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στη σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια του λευκού τσιμέντου σε σχέση με το φαιό τσιμέντο, επομένως και στην παρεμπόδιση της αλκαλοπυριτικής δράσης λόγω της παρουσίας των αδρανών από υαλόθραυμα.

Παρατηρώντας οπτικά τα δοκίμια διακρίνεται ένας μικρός χρωματισμός αυτών στους τόνους του πράσινου για τα δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε πράσινο υαλόθραυσμα, στους τόνους του καφέ στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκε καφέ υαλόθραυσμα ενώ δεν υπήρχε μεταβολή του χρώματος των δοκιμίων στα οποία χρησιμοποιήθηκε λευκό υαλόθραυσμα. Επομένως, είναι φανερό ότι τα επιχρίσματα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και για αρχιτεκτονικούς σκοπούς λόγω του χρωματισμού τους [7].

Όσον αφορά το τεστ αλκαλοπυριτικής δράσης σύμφωνα με το ASTM C 1260 [6] σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή λόγω διαστολής των δοκιμίων και μάλιστα κάτω από το όριο του 0,10 % που ορίζει το πρότυπο (σχήμα 11-2). Παρατηρείται ότι, τα δείγματα στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί το υαλόθραυσμα ως filler έδειξαν τη μικρότερη μεταβολή λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης. Όταν το υαλόθραυσμα αντικατέστησε μέρος των λεπτόκοκκων και των χονδρόκοκκων αδρανών οι τιμές τις διαστολής ήταν στα ίδια επίπεδα. Τα δοκίμια με

αντικατάσταση των χονδρόκοκκων αδρανών έδειξαν τη μεγαλύτερη μεταβολή για όλους τους χρωματισμούς του γυαλιού.



Σχήμα 11-2: % διαστολή των δοκιμίων των επιχρισμάτων με λευκό τσιμέντο

Η σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε αλκάλια που περιέχει το λευκό τσιμέντο φαίνεται να αποτελεί μια θετική παράμετρο για την παρεμπόδιση της αλκαλοπυριτικής αντίδρασης επομένως και μείωση της φθοράς του υλικού. Επίσης, οι μικρότερης κοκκομετρίας κόκκοι του γυαλιού απαιτούν μικρότερη ενέργεια για να διαλυθούν σε σχέση με το χονδρόκοκκο γυαλί. Επομένως, οι λεπτοί κόκκοι θα διαλυθούν γρήγορα και θα συμβάλουν στην παραγωγή ενυδατωμένων φάσεων κατά τις πρώιμες ηλικίες. Στη συνέχεια λόγω της κατανάλωσης των αλκαλίων κατά τη διάρκεια της ποζολανικής δράσης του υλικού δεν θα υπάρχουν αρκετά αλκάλια στις ύστερες ηλικίες για την παραγωγή αλκαλοπυριτικής δράσης [8]. Για τους παραπάνω λόγους η διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης είναι τόσο μικρή όταν χρησιμοποιείται το υαλόθραυσμα ως filler.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] EN 1015-8: Μέθοδοι ελέγχου κονιαμάτων δόμησης - Προσδιορισμός κατακράτησης νερού από το νωπό κονίαμα.

[2] ΕΛΟΤ EN 1015-7:1998 Μέθοδοι ελέγχου κονιαμάτων δόμησης - Προσδιορισμός περιεχόμενου αέρα νωπού κονιάματος.

[3] ΕΛΟΤ EN 1015-6:1998 Μέθοδοι ελέγχου κονιαμάτων δόμησης - Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας νωπού κονιάματος.

[4] ΕΛΟΤ EN 1015-3:1999 Μέθοδοι ελέγχου κονιαμάτων δόμησης - Προσδιορισμός συνεκτικότητας νωπού κονιάματος (με τράπεζα εξαπλώσεως)

[5] ΕΛΟΤ EN 196-1: Methods of testing cement-Determination of strength

[6] ASTM C1260: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method) US: American Society of Testing Materials (2001)

[7] Tung-Chai Ling, Chi-Sun Poon, Shi-Cong Kou, Feasibility of using recycled glass in architectural cement mortars, Cement and Concrete Composites, 33 (8), p. 848-854 (2011)

[8] Bashar Taha, Ghassan Nounu, Using lithium nitrate and pozzolanic glass powder in concrete as ASR suppressors, Cement and Concrete Composites, 30(6), p. 497-505 (2008)

[9] Chang-Seon Shon, Shondeep L. Sarkar, Dan G. Zollinger, Anal K. Mukhopadhyay, Can modifications to astm c 1260 alkali silica reactivity test method alleviate its inherent limitations? International Center for Aggregates Research (ICAR) 11th Annual Symposium (2003)

ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Στην παρούσα σειρά δειγμάτων επιδιώκεται η ανεύρεση συνδυασμών ανακυκλωμένου γυαλιού ως αδρανούς, οι οποίοι να δίνουν σκυρόδεμα με επαρκή αντοχή. Μετά από συστηματική μελέτη των κοκκομετρικών καμπύλων επιλέχθηκε να εξεταστεί η αντικατάσταση 0-60% των αδρανών του σκυροδέματος, τόσο των λεπτόκοκκων όσο και των χονδρόκοκκων και χρήση αμιγούς τσιμέντου. Λόγω της φύσης του το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα, το οποίο συνιστά ένα άμορφο υλικό, πλούσιο σε διοξείδιο του πυριτίου, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποζολανικό υλικό [10]. Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά, εξετάστηκε επιπρόσθετα η χρήση του ως υποκατάστατο του τσιμέντου στο σκυρόδεμα τόσο με χρήση κοινών αδρανών όσο και με αδρανή που προέρχονται από την ανακύκλωση γυαλιού.

Το πρώτο πρόβλημα που προέκυψε ήταν ο περιορισμός στο μέγεθος των αδρανών λόγω του λεπτού (μικρότερου από 0,5 cm) πάχους του υαλοθραύσματος. Αυτό δημιουργεί πρόβλημα στη χρήση του ως χονδρόκοκκου αδρανούς διότι για να επιτευχθεί η μέγιστη κοκκομετρία θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί υαλόθραυσμα με μεγάλη διαφορά στη σχέση πάχους/πλάτους στο σχήμα των αδρανών. Τα συγκεκριμένα αδρανή δεν καλύπτουν την προδιαγραφή για το σχήμα των αδρανών του σκυροδέματος, αφού αποτελούν πεπλατυσμένα και επιμήκη αδρανή. Παρόλα αυτά, δεν απορρίφθηκε εκ των προτέρων η χρήση τους, αλλά θα κριθούν από τα προκύπτοντα αποτελέσματα [1,2,3,4].

Άλλη μια παράμετρος που λήφθηκε σοβαρά υπόψη είναι η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας σε όλη τη διαδικασία, ώστε να προκύψει ένα οικονομικό προϊόν. Αυτό θα επιτευχθεί με τη μείωση της άλεσης του υαλοθραύσματος. Επομένως, για τη χρήση του υαλοθραύσματος ως χονδρόκοκκο ή λεπτόκοκκο αδρανές δεν πραγματοποιήθηκε άλεση, αλλά τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν όπως προέκυψαν από την εσωτερική ανακύκλωση της υαλοβιομηχανίας. Άλεση πραγματοποιήθηκε μόνο στην περίπτωση κατά την οποία το υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο του τσιμέντου ή ως κατώτερο κλάσμα στα αδρανή. Πιο συγκεκριμένα, για την αντικατάσταση του τσιμέντου από γυαλί, το ανακυκλωμένο υαλόθρασμα λειοτριβήθηκε έτσι ώστε να διέρχεται ολοκληρωτικά από κόσκινο 90 μm.

Παλαιότερες έρευνες αναφέρουν ότι, το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα μπορεί να μειώσει τη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης όπως ακριβώς συμβαίνει και με άλλα υλικά όπως είναι οι τέφρες, οι σκωρίες και η πυριτική παιπάλη [5]. Για να γίνει εκτίμηση της δυνατότητας αναστολής της αλκαλοπυριτικής δράσης και κατά συνέπεια αποφυγή στη μείωση των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων σκυροδεμάτων ελέγχθηκε συγκριτικά και η χρήση ιπτάμενης τέφρας ως ποζολανικού

υλικού και κατά συνέπεια υποκατάστατο του τσιμέντου στις ίδιες αναλογίες που χρησιμοποιήθηκε και το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα.

Η κοκκομετρία των υαλοθραυσμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 12-2. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και οι κοκκομετρίες των συμβατικών αδρανών.

Οι αναλογίες των 9 τελικών συστάσεων των σκυροδεμάτων (πίνακας 12-1) πρόεκυψαν από συστηματική μελέτη της σύνθεσης κοκκομετρικών καμπυλών με χρήση τόσο των συμβατικών αδρανών όσο και του υαλοθραύσματος, ώστε να επιτευχθούν εμπορικά προϊόντα.

Για να επιτευχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα διατηρήθηκε ο λόγος νερού/κονίας σταθερός. Με δεδομένο ότι στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η δημιουργία ενός εμπορεύσιμου τελικού προϊόντος, η κάθιση του νωπού σκυροδέματος διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 120±10mm. Με σταθερές αυτές τις παραμέτρους είναι φανερό ότι η μεταβαλλόμενη παράμετρος είναι ο ρευστοποιητής. Ως ρευστοποιητής χρησιμοποιήθηκε ένα συνθετικό πολυμερές.

Για κάθε σύσταση πραγματοποιήθηκαν 3 δείγματα και χυτεύθηκαν σε καλούπια διαστάσεων 15X15X15 (cm) και μελετήθηκαν οι ηλικίες των 7, 28 και 90 ημερών.

Όλα τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τις ιδιότητες των νωπών σκυροδεμάτων και πιο συγκεκριμένα ως προς την κάθιση (ΣΚ 309)[6], τον περιεχόμενο αέρα (ASTM C231)[7] και το ειδικό βάρος (kg/m^3) (ASTM C 138)[8].

Στη συνέχεια μετρήθηκε η θλιπτική αντοχή των σκληρυμένων σκυροδεμάτων στις αντίστοιχες ηλικίες (ΣΚ 304)[9] και μελετήθηκαν αντίστοιχα δοκίμια με θερμική ανάλυση TG (Mettler TGA/SDTA851e) και με περίθλαση ακτίνων X, XRD (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter), ώστε να εκτιμηθεί η ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων.

Στα δοκίμια που ήδη έχουν υποβληθεί στη μέτρηση της θλιπτικής αντοχής εφαρμόστηκε η μέθοδος μέτρησης της ταχύτητας διάδοσης των υπερηχητικών κυμάτων. Η μέθοδος των υπερήχων αποτελεί μια έμμεση μη καταστροφική μέθοδο εκτίμησης της ποιότητας του σκυροδέματος μέσω της καταγραφής της ταχύτητας των υπερήχων στα δοκίμια σκυροδέματος. Η μέθοδος εφαρμόστηκε στα δοκίμια που ήδη είχαν υποβληθεί στη μέτρηση της θλιπτικής αντοχής ούτως ώστε να διερευνηθεί η έκταση της φθοράς των δοκιμίων λόγω της άσκησης θλιπτικών δυνάμεων σε αυτά. Οι επιλεγμένες επιφάνειες πάνω στις οποίες τοποθετήθηκαν ο πομπός και ο δέκτης της συσκευής παραγωγής υπερηχητικών κυμάτων (apparatus: 58-E48, Controls Testing Equipments Ltd) ήταν αυτές με τη μικρότερη ρηγμάτωση. Η ταχύτητα διάδοση των υπερηχητικών κυμάτων μετρήθηκε τόσο στο κέντρο των παράλληλων εδρών, αλλά και κατά διαδοχικά διαστήματα στις παράπλευρες επιφάνειες, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 12-1.

Πίνακας 12-1: Συνθέσεις σκυροδεμάτων τσιμέντου

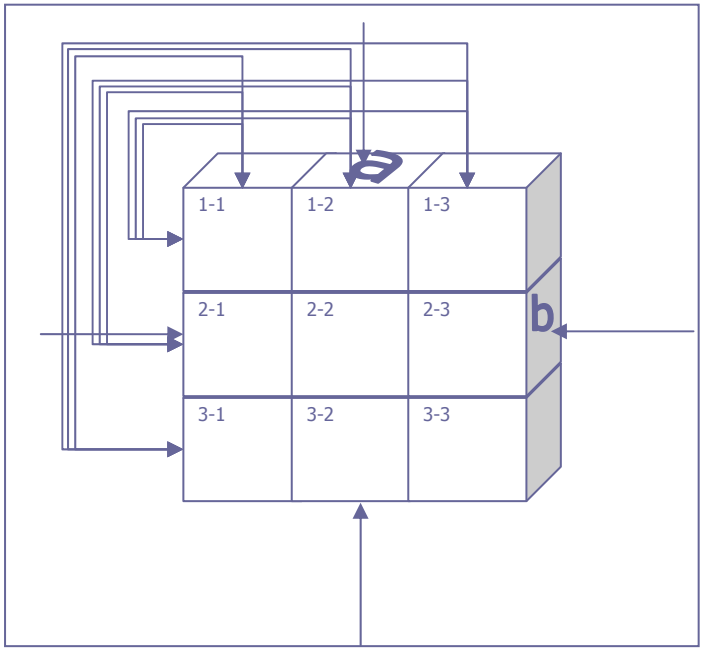
Όνομα σύνθεσης	Τσιμέντο	Χαλίκι	Γαρμπίλι	Άμμος	Χονδρό Υαλόθραυσμα	Λεπτό Υαλόθραυσμα	Υπέρλεπτο Υαλόθραυσμα	Ι.Τ. Μεγαλόπολης	Πρόσθετο	Νερό
kg/1 m^3										
ΣΓ/0	310	765	170	935					1,65	195
ΣΓ/1	310	765	170	467,5		397			0,8	195
ΣΓ/2	248	765	170	467,5		397	51		0,992	195
ΣΓ/3	248	765	170	935			51		0,992	195
ΣΓ/4	310	385		935	530				2,4	195
ΣΓ/5	310	385		467,5	530	397			2,3	195
ΣΓ/6	310	745	165	905			51		1,7	195
ΣΓ/7	248	765	170	467,5		397		51	0,992	195
ΣΓ/8	248	765	170	935				51	0,992	195
ΣΓ/9	310	650		935	270				1,7	195

Πίνακας 12-2. Κοκκομετρία συμβατικών αδρανών και υαλοθραυσμάτων

Διερχόμενο Ποσοστό %	Χαλίκι Λατομείου	Γαρμπίλι Λατομείου	Άμμος Λατομείου	Υαλόθραυσμα Χονδρόκοκκο	Υαλόθραυσμα Λεπτόκοκκο
31,5	100	100	100	100	100
16	27,8	97,1	100	67,8	99,8
8	1,1	19,8	100	28,6	94,5
4	1,0	2,1	98,1	9,9	21,9
2	0,9	1,7	69,7		16,0
1	0,9	1,6	45,7		4,8
0,5			30,1		1,3
0,25			20,6		0,3
0					

Ανάλογα τη χρήση του, το υαλόθραυσμα είτε διαχωρίστηκε στα κατάλληλα κλάσματα, είτε λειοτριβήθηκε και έπειτα διαχωρίστηκε. Σωματίδια από το υαλόθραυσμα μεγαλύτερα από 3 mm μπορούσαν να αναγνωριστούν ως κομμάτια από σπασμένες φιάλες, τα οποία διατηρούσαν το επίπεδο σχήμα και τη λεία επιφάνεια των μητρικών φιαλών. Οι αιχμηρές επιφάνειες και γωνίες θραύσης του γυαλιού επικρατούν κάνοντας δύσκολη τη διαχείριση του υλικού και καθιστώντας απαραίτητη τη χρήση χοντρών γαντιών. Μερική ρηγμάτωση ήταν εμφανής σε αρκετά σωματίδια και όλα τα σωματίδια του γυαλιού παρουσίασαν σημαντική ευθραυστότητα κατά τη διάρκεια της διαχείρισης και ανάμιξής τους. Σωματίδια του γυαλιού μεταξύ 1,5 και 3 mm παρουσίασαν ορισμένα από τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά ενώ σωματίδια γυαλιού μικρότερα από τα 1,5 mm είχαν αξιοσημείωτα διαφορετικές ιδιότητες. Το υαλόθραυσμα που μπορεί να παραχθεί από ένα κοινό θραυστήρα και έχει κοκκομετρία μικρότερη από 1,5 mm δεν μπορεί εύκολα να αναγνωριστεί ως κομμάτι από σπασμένη φιάλη, τουναντίον είναι παρεμφερές με άμμο λατομείου. Αυτά τα σωματίδια γυαλιού είναι πολύ πιο εύκολο να διαχειριστούν αφού δεν παρουσιάζουν αιχμηρές πλευρές και γωνίες και δεν έχουν αξιοσημείωτη ευθραυστότητα.

Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, της τοποθέτησης και της σταθεροποίησης παρατηρήθηκαν όμοιες ιδιότητες για το σχήμα των χονδόκοκκων σωματιδίων του γυαλιού. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια ήταν εξαιρετικά αιχμηρά και οι προεξοχές δημιουργούσαν κίνδυνο τραυματισμού με συνέπεια να απαιτείται η χρήση χοντρών γαντιών. Η πάστα τσιμέντου δεν ήταν ικανή να καλύψει όλες τις αιχμηρές άκρες των χονδρόκοκκων αδρανών λόγω της παρουσίας αιχμηρών γωνιωδών κορυφών. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά βελτιώνονται σημαντικά με τη χρήση μόνο λεπτόκοκκου γυαλιού.



Σχήμα 12-1: Θέσεις πομπού και δέκτη για τη μέτρηση των υπερηχητικών κυμάτων στα δοκίμια σκυροδέματος

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

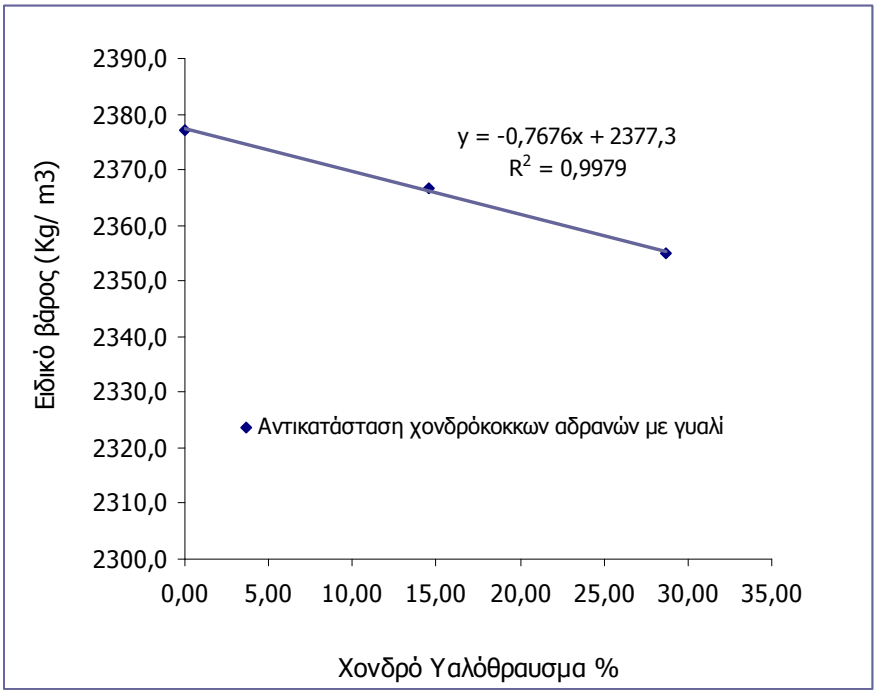
Από τις μετρήσεις των ιδιοτήτων των νωπών κονιαμάτων, και πιο συγκεκριμένα από τη μέτρηση της κάθισης (ΣΚ 309)[6], του περιεχόμενου αέρα (ASTM C231)[7] και του ειδικού βάρους (kg/m3) (ASTM C 138)[8] προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 12-3.

Πίνακας 12-3: Ιδιότητες νωπών συνθέσεων

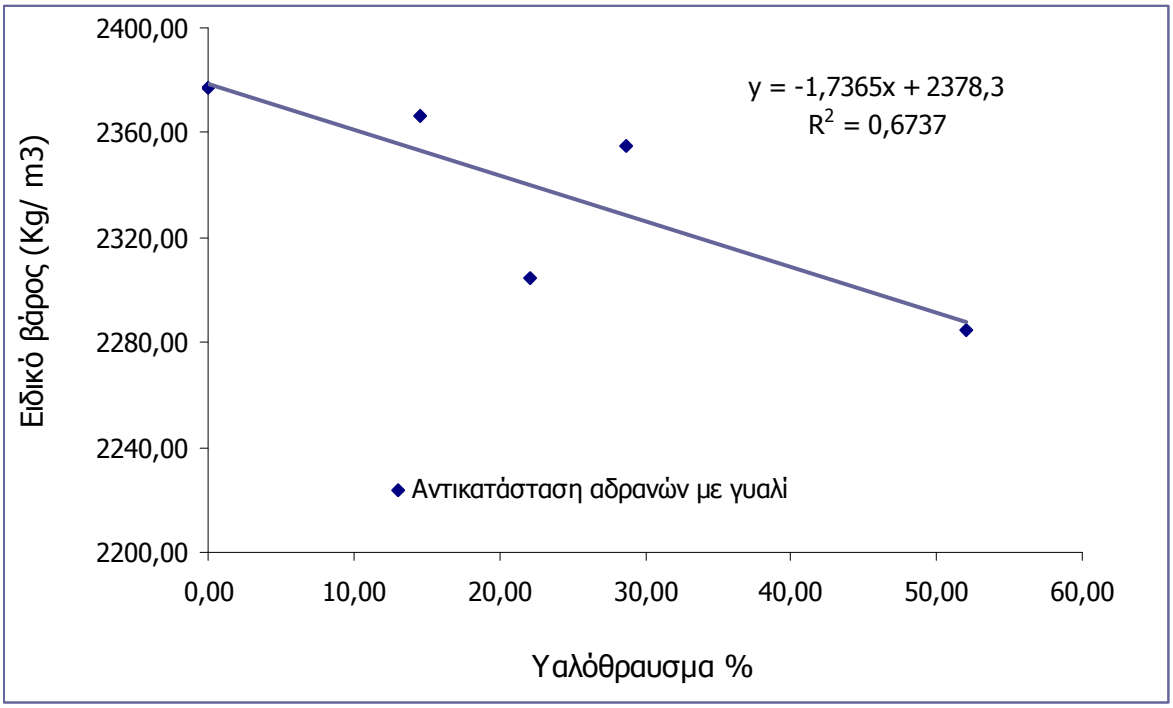
	Ειδικό βάρος (Kg/ m^3)	Περιεχόμενος Αέρας (%)	Κάθιση (mm)
ΣΓ/0	2377	2	120
ΣΓ/1	2305	2	130
ΣΓ/2	2295	3,2	130
ΣΓ/3	2365	1,9	110
ΣΓ/4	2355	2	120
ΣΓ/5	2285	2,8	120
ΣΓ/6	2371	1,7	120
ΣΓ/7	2294	2	110
ΣΓ/8	2365	2,1	110
ΣΓ/9	2367	2,3	120

Τα αποτελέσματα από τη μέτρηση του περιεχόμενου αέρα στα νωπά σκυροδέματα έδειξαν μία τάση για αύξηση του με την παρουσία υαλοθραύσματος τόσο στις συνθέσεις που περιείχαν υαλόθραυσμα τόσο ως αδρανές όσο και ως κονία. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην πεπλατυσμένη μορφή των κόκκων του ανακυκλωμένου γυαλιού που προέρχεται από φιάλες αποθήκευσης τροφίμων. Μόνη εξαίρεση παρουσιάζει η περίπτωση της χρήσης υαλοθραύσματος ως κατώτερου κλάσματος των λεπτόκοκκων αδρανών. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μείωση του περιεχόμενου αέρα.

Ενώ το ειδικό βάρος του δοκιμίου του σκυροδέματος χωρίς υαλόθραυσμα ήταν 2377 Kg/m^3, λαμβάνοντας υπόψη τη γραμμική σχέση μεταξύ του ποσοστού προσθήκης υαλοθραύσματος και του ειδικού βάρους του δοκιμίου, παρατηρείται μείωση στις τιμές του ειδικού βάρους με την προσθήκη υαλοθραύσματος ως υποκάστατο των αδρανών (σχήματα 12-2, 12-3). Αντίστοιχα παρατηρείται μείωση του ειδικού βάρους όλων των συνθέσεων, με το γεγονός αυτό οφείλεται στο μικρότερο ειδικό βάρος του γυαλιού σε σχέση με τα κοινά αδρανή. Η προαναφερόμενη παρατήρηση έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες [11,19] γεγονός το οποίο ισχυροποιεί το συμπέρασμα ότι το ειδικό βάρος σκυροδέματος το οποίο περιέχει αδρανή από υαλόθραυσμα είναι μικρότερο από ένα σκυρόδεμα με συμβατικά αδρανή.



Σχήμα 12-2: Μεταβολή του ειδικού βάρους των δοκιμίων σκυροδέματος σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε χονδρόκοκκα αδρανή από υαλόθραυσμα



Σχήμα 12-3: Μεταβολή του ειδικού βάρους των δοκιμίων σκυροδέματος σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε αδρανή από υαλόθραυσμα

Παρατηρώντας την ποσότητα προσθήκης ρευστοποιητή στις διάφορες συνθέσεις, είναι φανερό ότι η χρήση του υαλοθραύσματος ως χονδρόκοκκου αδρανούς απαιτεί αύξηση της ποσότητας του

ρευστοποιητή, ενώ στην αντίθετη περίπτωση, η παρουσία του υαλοθραύσματος ως λεπτόκοκκου αδρανούς ή ως κονίας μειώνει την αντίστοιχη απαίτηση. Η πρώτη παρατήρηση πιθανά να οφείλεται στην πεπλατυσμένη μορφή των κόκκων του ανακυκλωμένου γυαλιού που προέρχεται από φιάλες [18]. Όπως έχει προαναφερθεί στα χονδρόκοκκα αδρανή από υαλόθραυσμα δεν ικανοποιείται η προδιαγραφή για το σχήμα των αδρανών του σκυροδέματος, αφού αποτελούν πεπλατυσμένα και επιμήκη αδρανή έχοντας πολύ μικρό λόγο πάχος/πλάτος. Αντίθετα με τη μείωση της κοκκομετρίας των αδρανών μειώνεται και η απαίτηση σε ρευστοποιητή, καθώς ο λόγος πάχος/πλάτος αυξάνει ριζικά γεγονός που συνεπικουρείται και από τη μηδενική τιμή υδατοαπορρόφησης του γυαλιού με αποτέλεσμα τη μείωση δέσμευσης νερού.

Οι θλιπτικές αντοχές των συνθέσεων παρουσιάζονται στο διάγραμμα 12-4 για τις αντίστοιχες ημέρες. Η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος με τσιμέντο I 42,5 χωρίς την προσθήκη υαλοθραύσματος ήταν 41,4 MPa στις 28 ημέρες. Στα περισσότερα από τα δείγματα παρατηρείται μείωση της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων με τα ποσοστά μείωσης να παραμένουν σταθερά στις διάφορες ηλικίες (πίνακας 12-4).

Πίνακας 12-4: Ποσοστό μεταβολής της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων σκυροδέματος

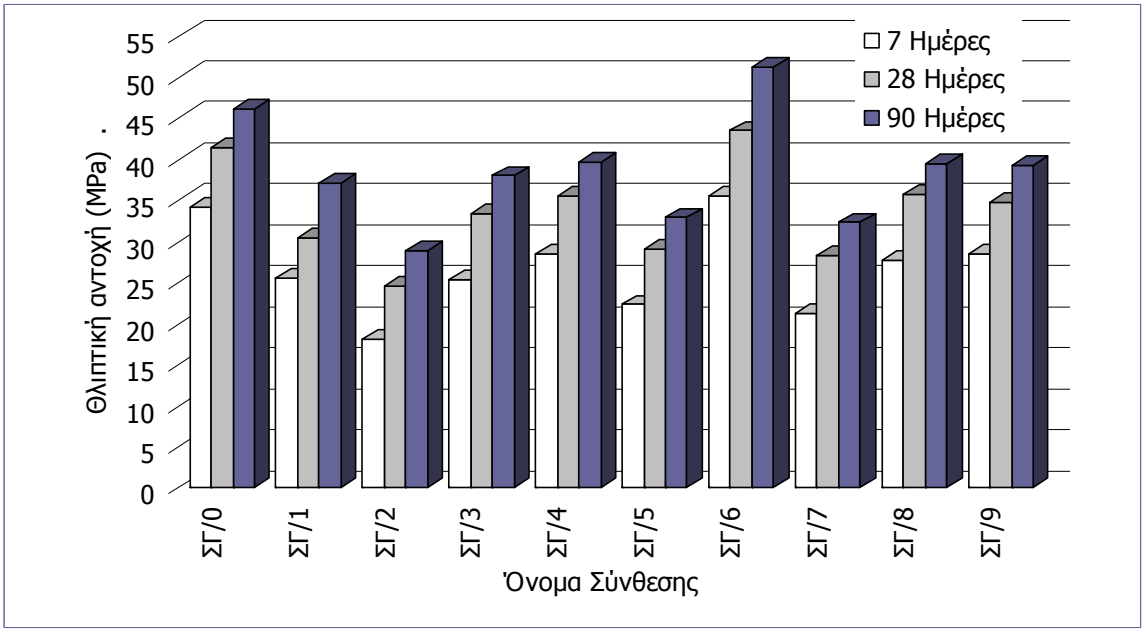
Ποσοστό μεταβολής της θλιπτικής αντοχής (%)	7 Ημέρες	28 Ημέρες	90 Ημέρες
ΣΓ/0			
ΣΓ/1	24,93	26,33	19,52
ΣΓ/2	46,92	40,82	37,53
ΣΓ/3	25,51	19,57	17,57
ΣΓ/4	16,72	14,01	13,88
ΣΓ/5	34,60	29,95	28,63
ΣΓ/6	-4,40	-5,07	-11,28
ΣΓ/7	37,83	31,88	29,93
ΣΓ/8	18,77	13,77	14,53
ΣΓ/9	16,72	15,94	14,97

Η υψηλή ευθραυστότητα του γυαλιού η οποία οδηγεί σε ρηγμάτωση πιθανότητα να οδηγεί και στην ατελή πρόσφυση στη διεπιφάνεια μεταξύ του γυαλιού και του τσιμέντου. Λόγω της φτωχής γεωμετρίας των χονδρών κόκκων του γυαλιού δεν μπορεί να επιτευχτεί μία ομοιογενής κατανομή των αδρανών. Επομένως, η χρήση χονδρόκοκκου ανακυκλωμένου γυαλιού μειώνει τη θλιπτική αντοχή παρουσιάζοντας την ίδια μείωση ανεξάρτητα από το ποσοστό αντικατάστασης (ΣΓ/4,

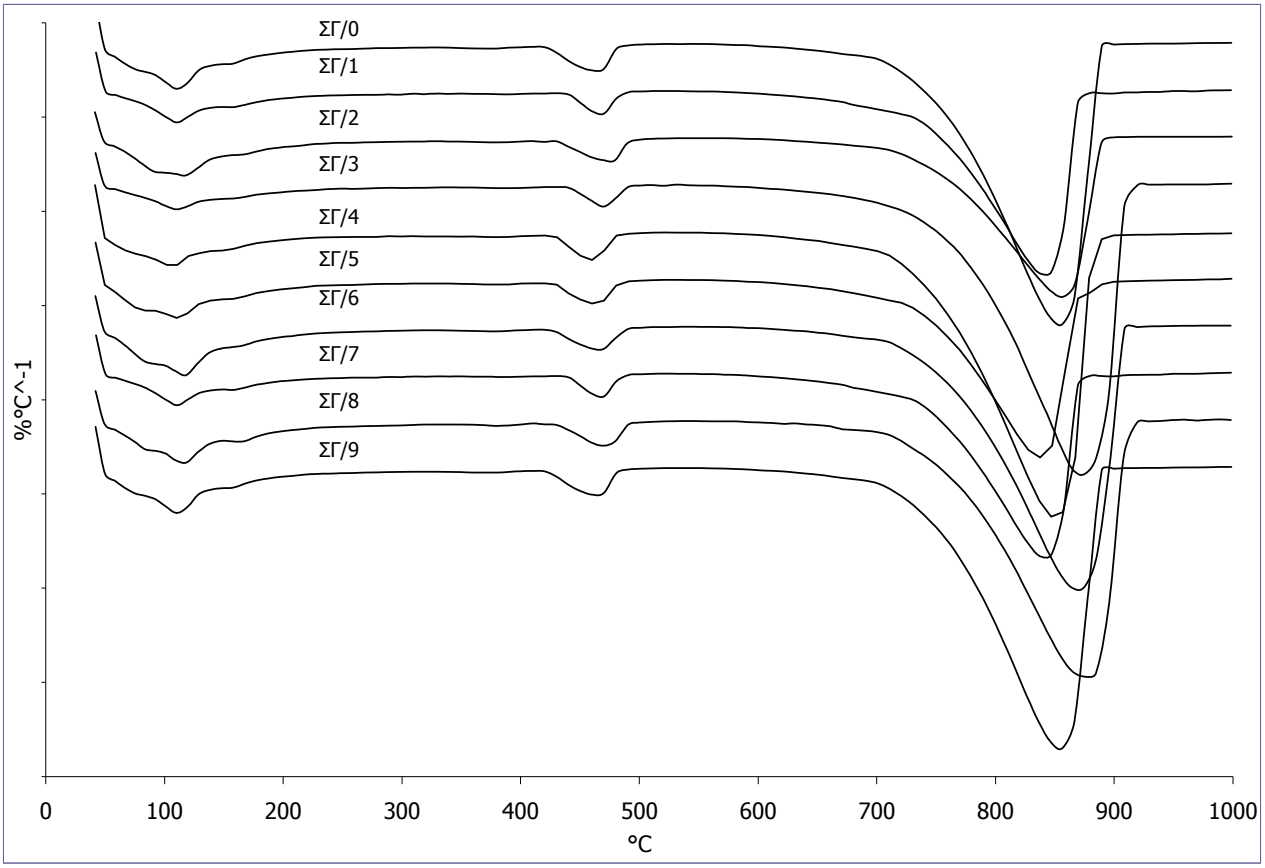
ΣΓ/9). Περαιτέρω μείωση παρατηρείται όταν επιπλέον μέρος των αδρανών αντικατασταθεί με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα (ΣΓ/5).

Την φτωχότερη απόδοση, όσον αφορά τη θλιπτική αντοχή, παρουσιάζουν τα δοκίμια στα οποία μέρος των αδρανών έχει αντικατασταθεί με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα με ακραία περίπτωση τα δοκίμια στα οποία έχει αντικατασταθεί και μέρος του τσιμέντου με λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα. Το γεγονός αυτό δεν αντιβαίνει στις βιβλιογραφικές αναφορές σύμφωνα με τις οποίες το μέγεθος των κόκκων του γυαλιού που προκαλεί και τη μέγιστη διαστολή λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης κυμαίνεται από 1-2,5 mm [12]. Η αλκαλοπυριτική αντίδραση διεξάγεται μεταξύ ενός στερεού (το αντιδρών αδρανές) και ενός υγρού (του υγρού στους πόρους του σκυροδέματος) και κατατάσσεται στις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις στερεού-υγρού [13]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια του αδρανούς, που έχει άμεση σχέση με την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, να είναι ένας κύριος παράγοντας για τον ρυθμό της αντίδρασης. Ωστόσο, πέρα από μία κοκκομετρία, ο ρυθμός της αλκαλοπυριτικής δράσης μειώνεται και η ποζολανική δράση ενεργοποιείται [14]. Φυσικά τα όρια αυτά δεν έχουν με ακρίβεια καθοριστεί και επηρεάζονται από πολλούς άλλους παράγοντες.

Η Ιπτάμενη Τέφρα δεν δείχνει να ευνοεί με την παρουσία της στην αποτροπή της αλκαλοπυριτικής δράσης. Πιθανότατα, η ελληνική ιπτάμενη τέφρα λόγω της υψηλής παρουσίας σε αλκάλια να μην είναι κατάλληλη για τη χρήση της ως αναστολέας της αλκαλοπυριτικής δράσης.



Σχήμα 12-4: Θλιπτική αντοχή των παραγόμενων συνθέσεων

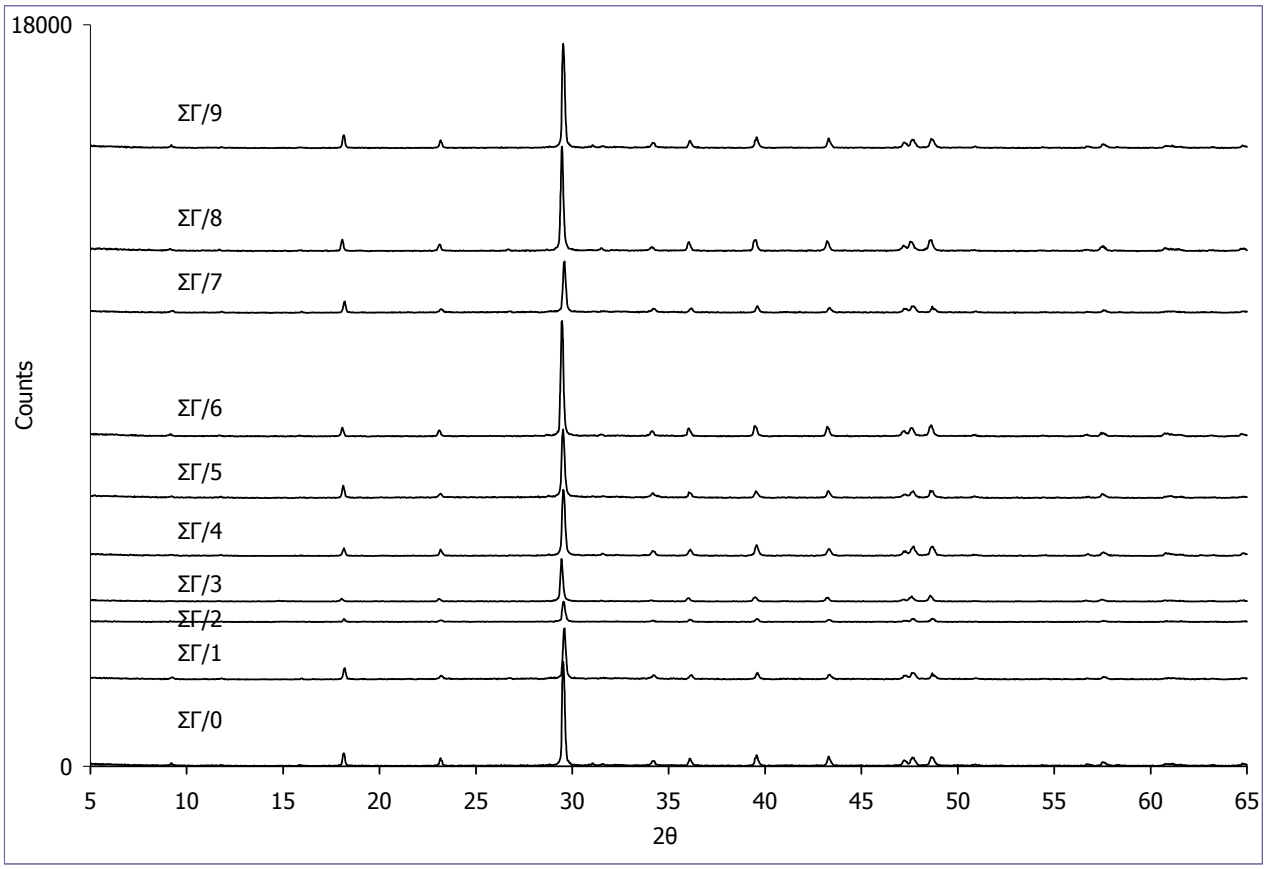


Σχήμα 12-5: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DTG όλων των συστάσεων στις 28 ημέρες.

Πολύ ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα όταν το υαλόθρασμα χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει το κατώτερο κλάσμα των συμβατικών αδρανών. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αύξηση της θλιπτικής αντοχής σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται, τόσο στην πιθανή ποζολανική δράση που ενδέχεται να παρουσιάσει το υαλόθραυσμα [15,17] όσο και στην καλύτερη κοκκομετρική κατανομή που μπορεί να επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός υλικού μικρότερου από 90 μm.

Από τις καμπύλες θερμικής ανάλυσης (σχήμα 12-5) προκύπτει ότι σε όλες τις συνθέσεις παρατηρείται αντίστοιχη θερμική συμπεριφορά. Η αιχμή στους 90-200°C μπορεί να αντιστοιχιστεί με την παρουσία των προϊόντων ενυδάτωσης. Η αιχμή στους 400-500°C μπορεί να αποδοθεί στην αφυδάτωση του $Ca(OH)_2$. Επίσης, όλα τα δείγματα παρουσίασαν μια αιχμή στους 620-750°C η οποία μπορεί να ερμηνευτεί από την αποσύνθεση του $CaCO_3$.

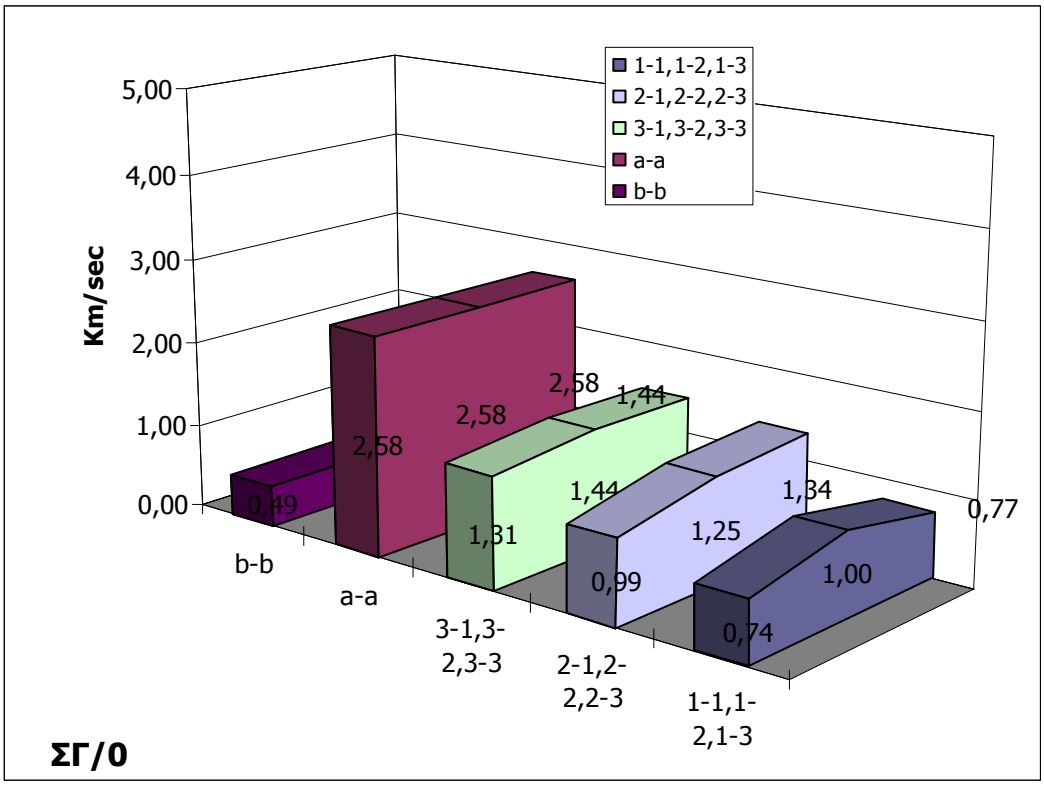
Αντίστοιχα, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ (σχήμα 12-6) δεν μας παρέχουν αρκετές πληροφορίες για την ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων διότι οι κορυφές αυτές είναι δύσκολο να διακριθούν λόγω της άμορφης φύσης τους αλλά και λόγω της παρουσίας των αδρανών. Παρόλα αυτά, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα με κύριες κορυφές αυτές των ασβεστιτικών αδρανών ($CaCO_3$), ενώ είναι αισθητή η παρουσία εντριγκίτη, χαλαζία, πορτλαντίτη, ασβεστοπυριτικών ενώσεων (Ca_3SiO_5) και λαρνίτη (Ca_2SiO_4).



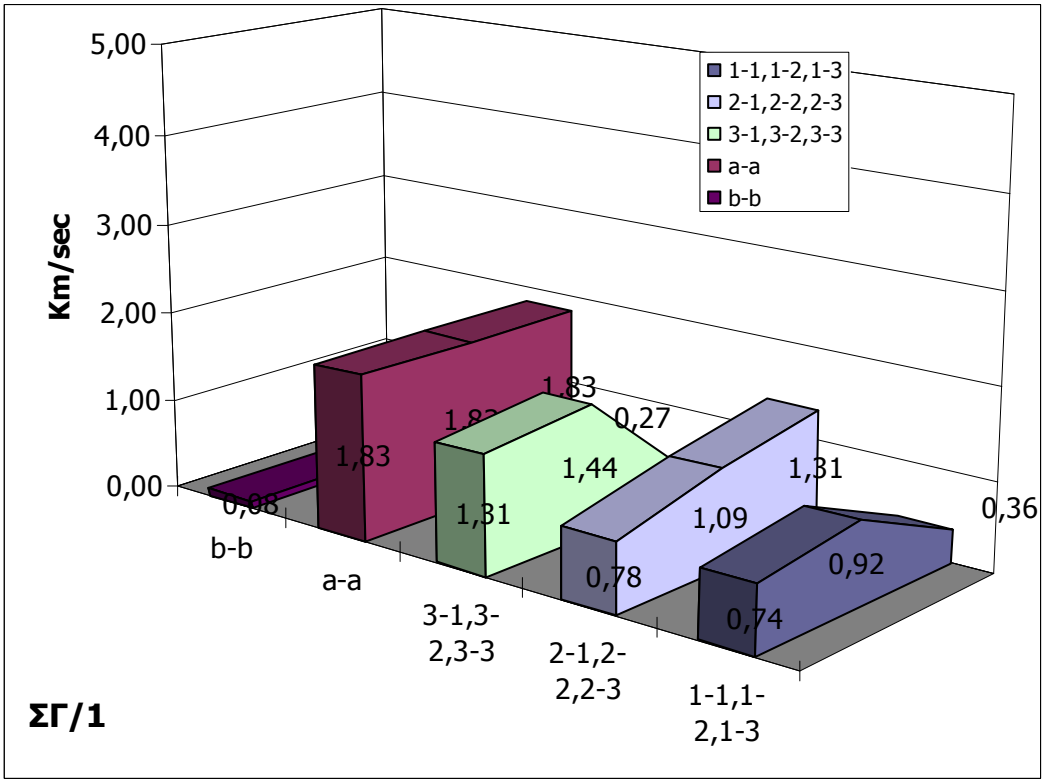
Σχήμα 12-6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ όλων των συνθέσεων στις 28 ημέρες.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης της ταχύτητας των υπερήχων παρουσιάζονται στα σχήματα 12-7 έως 12-16. Η μέθοδος εφαρμόστηκε στα δοκίμια που ήδη είχαν υποβληθεί στη μέτρηση της θλιπτικής αντοχής ούτως ώστε να διερευνηθεί η έκταση της φθοράς των δοκιμίων λόγω της άσκησης θλιπτικών δυνάμεων σε αυτά. Η ανάλυση της διάδοσης των κυμάτων σε ένα κατεστραμμένο μέσο έχει διεξαχθεί από πολλούς ερευνητές. Η κλασική χρήση των δεδομένων της ακουστικής αποσκοπεί στην εύρεση του είδους της κατανομής των ρωγμών σε σχέση με τα αποτελέσματα της μέτρησης των ακουστικών κυμάτων. Το πρόβλημα γενικά είναι πολύ πολύπλοκο και τα αποτελέσματα δεν είναι πάντα αντιπροσωπευτικά της πραγματικότητας [16].

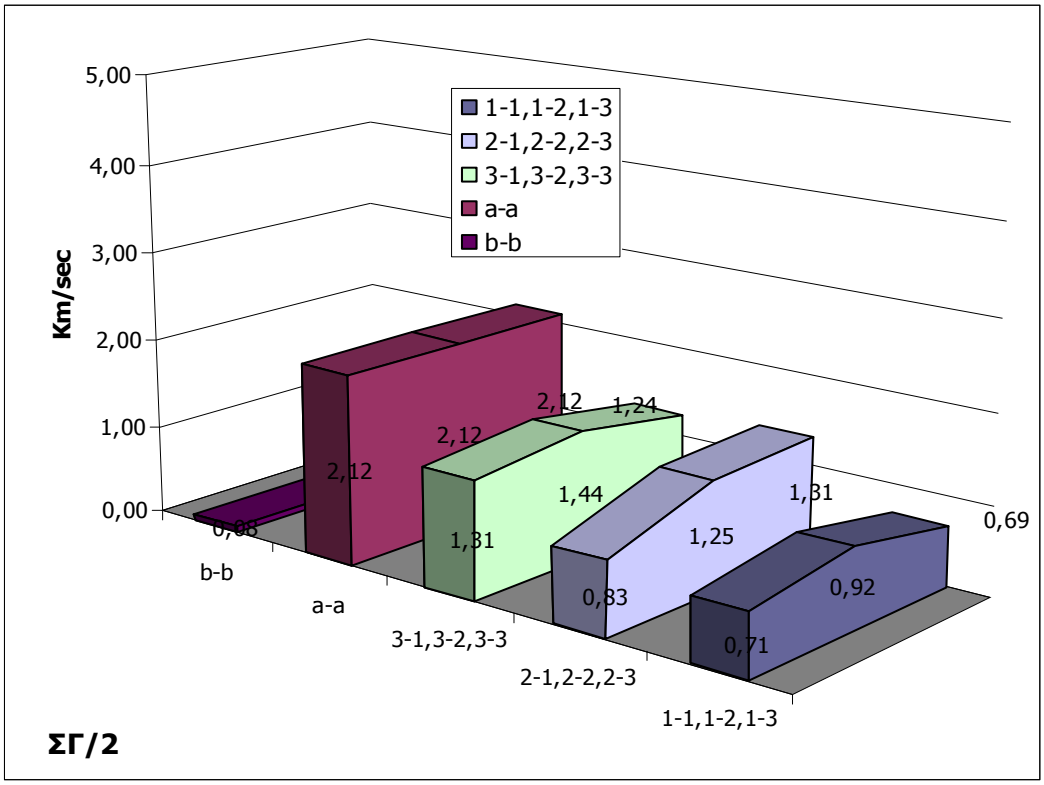
Από τις τιμές των μετρήσεων διαφαίνεται ότι η έκταση της φθοράς στα δοκίμια όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο υπέρλεπτο υαλόθραυσμα είναι μικρότερη σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Από την άλλη πλευρά, η χρήση τόσο χονδρού όσο και λεπτού υαλοθραύσματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της φθοράς των δοκιμίων. Η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας δεν φαίνεται να επηρεάζει αισθητά το μέγεθος της φθοράς των δοκιμίων.



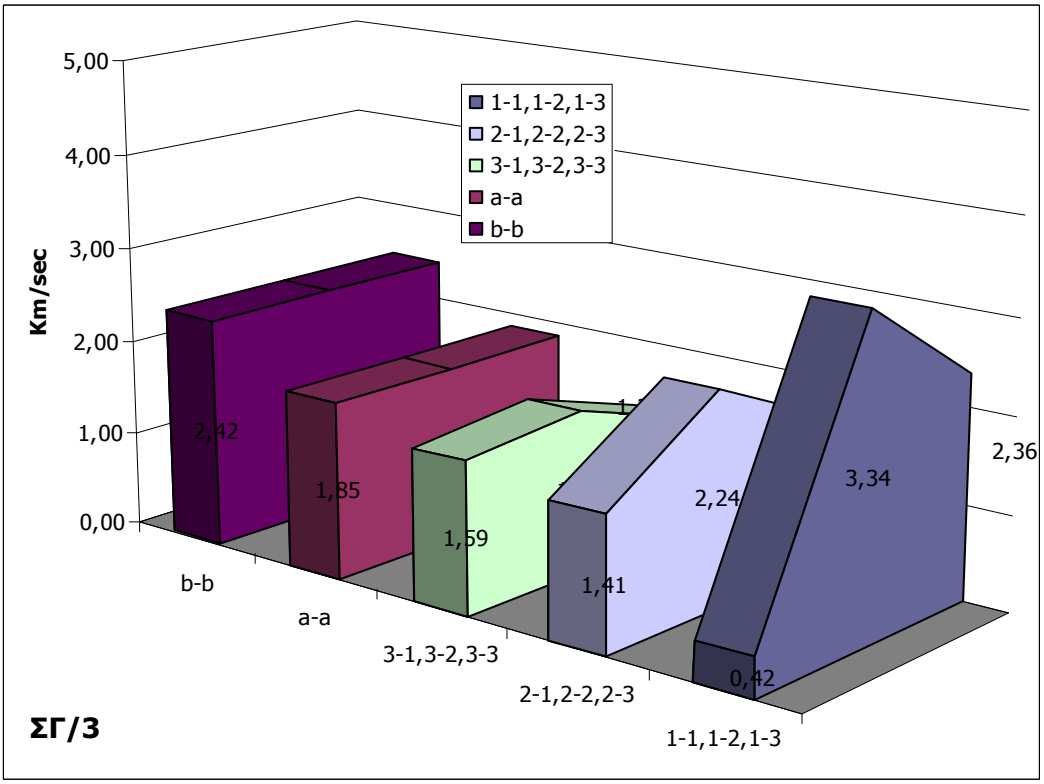
Σχήμα 12-7: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



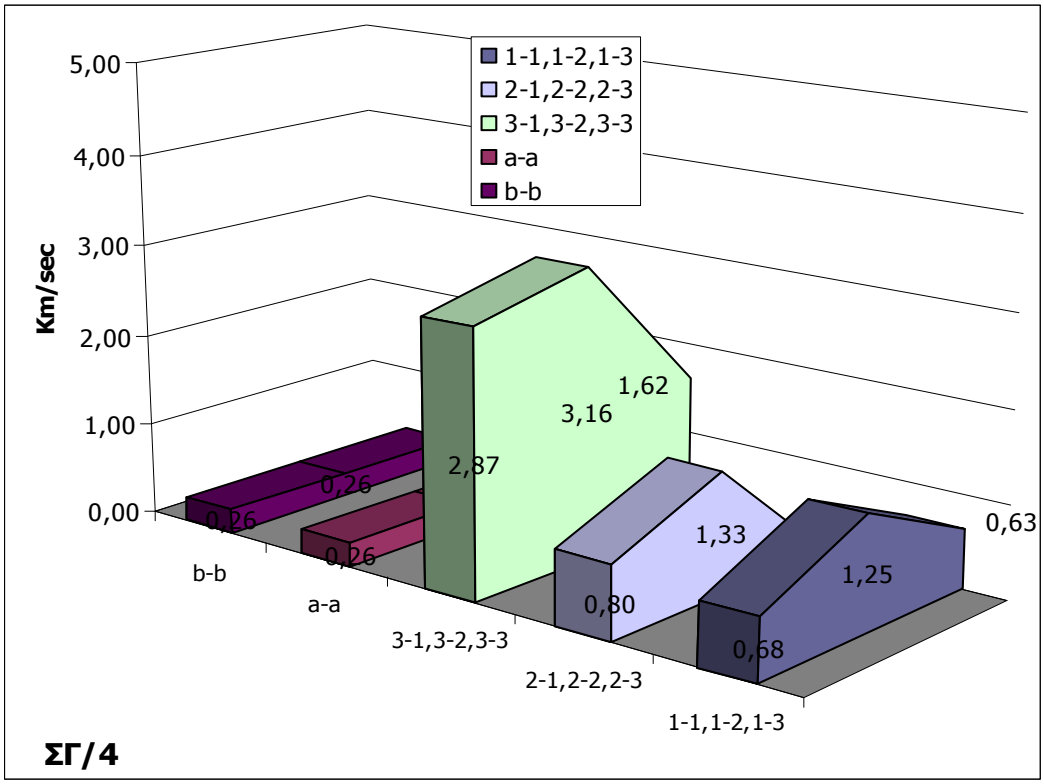
Σχήμα 12-8: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



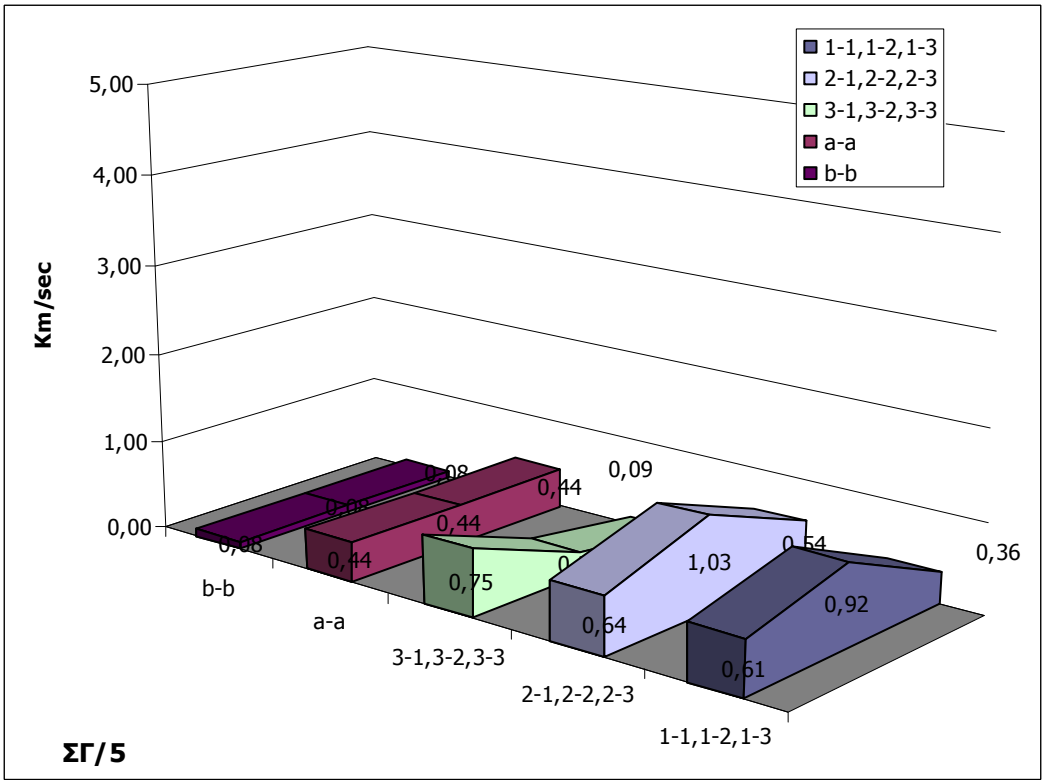
Σχήμα 12-9: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



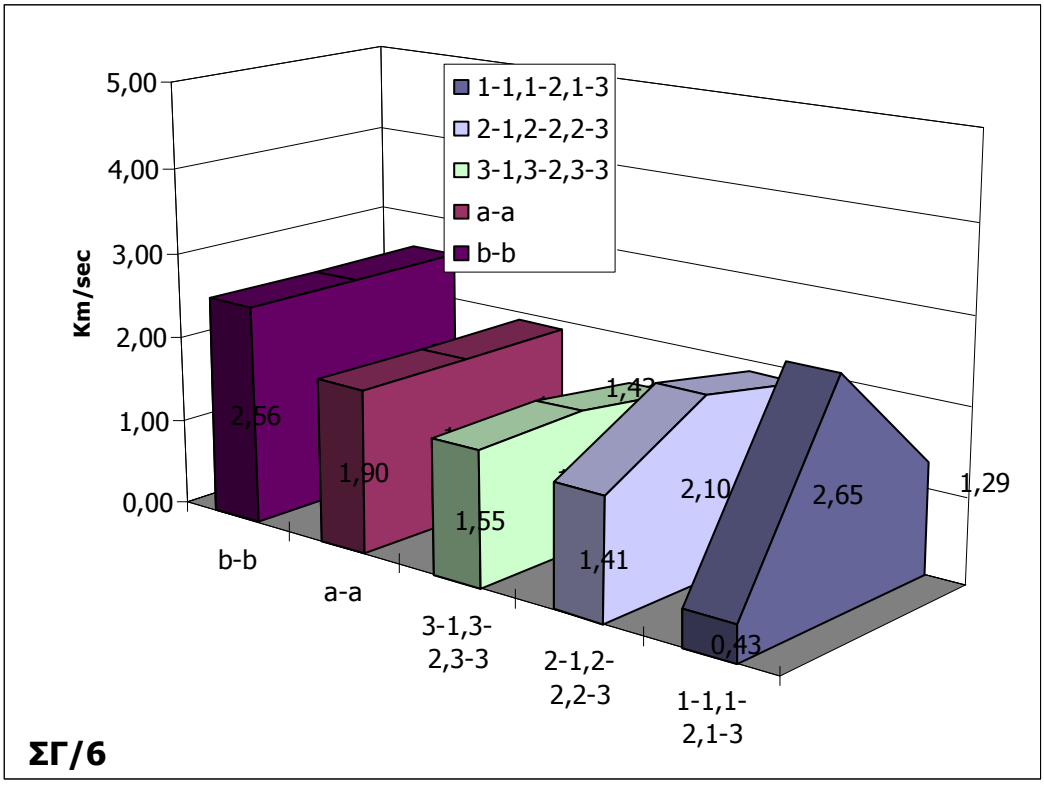
Σχήμα 12-10: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



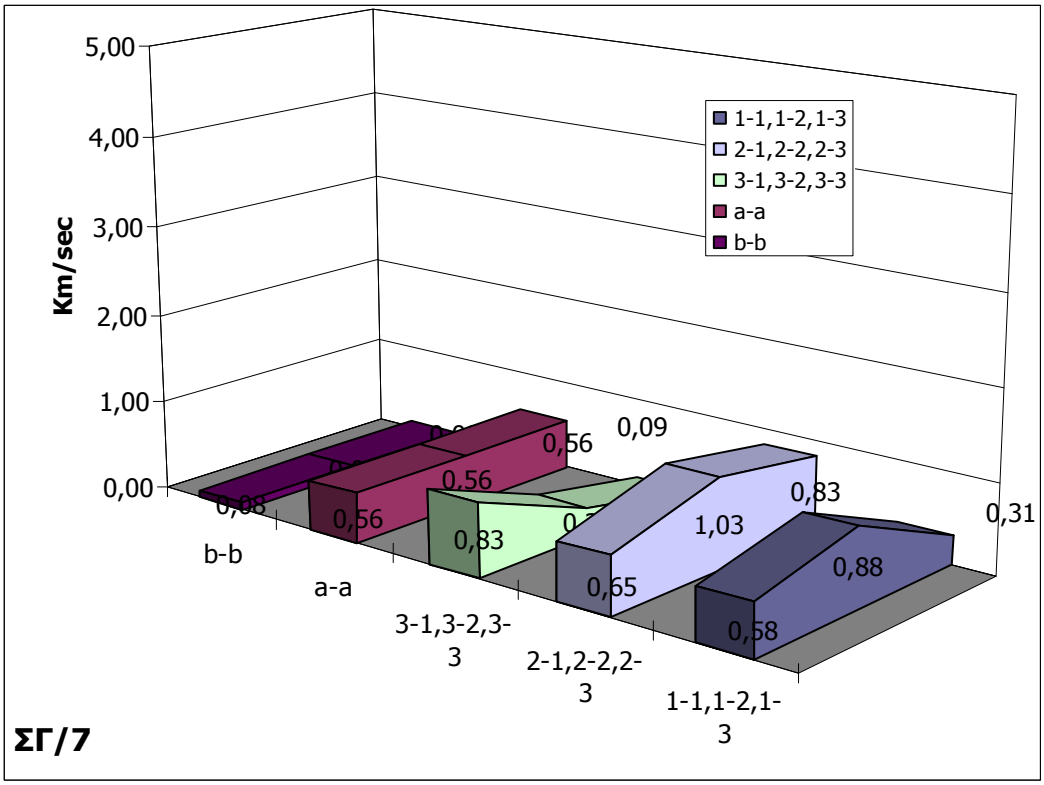
Σχήμα 12-11: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



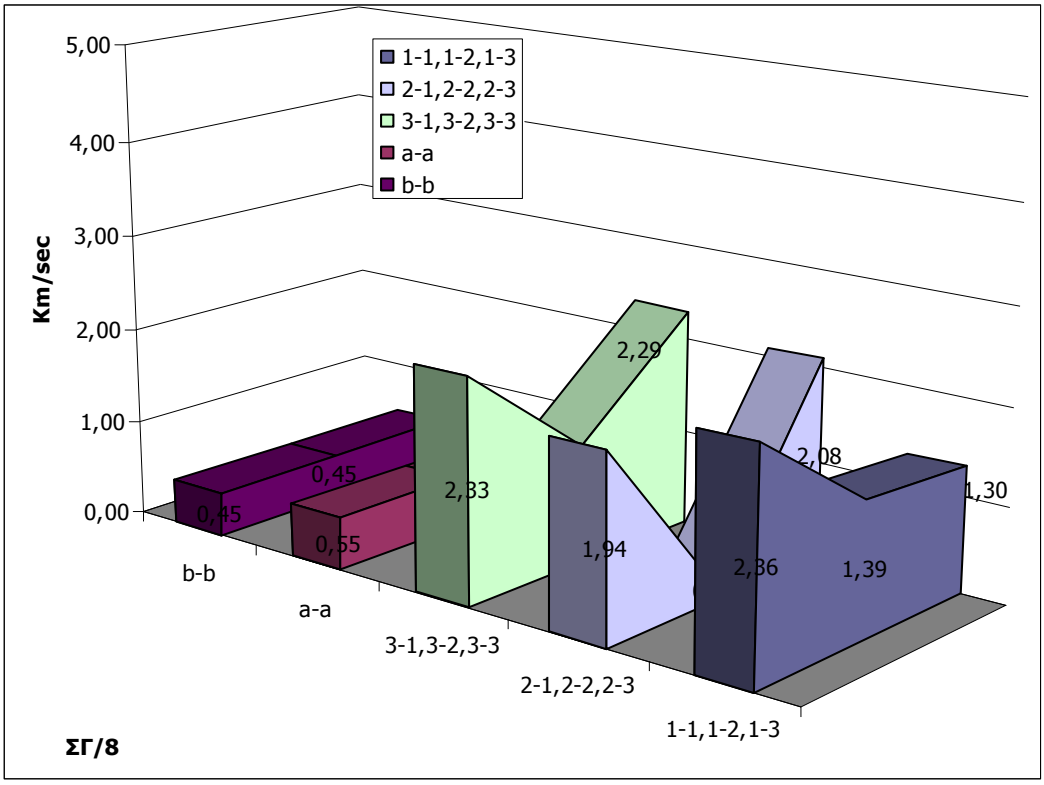
Σχήμα 12-12: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



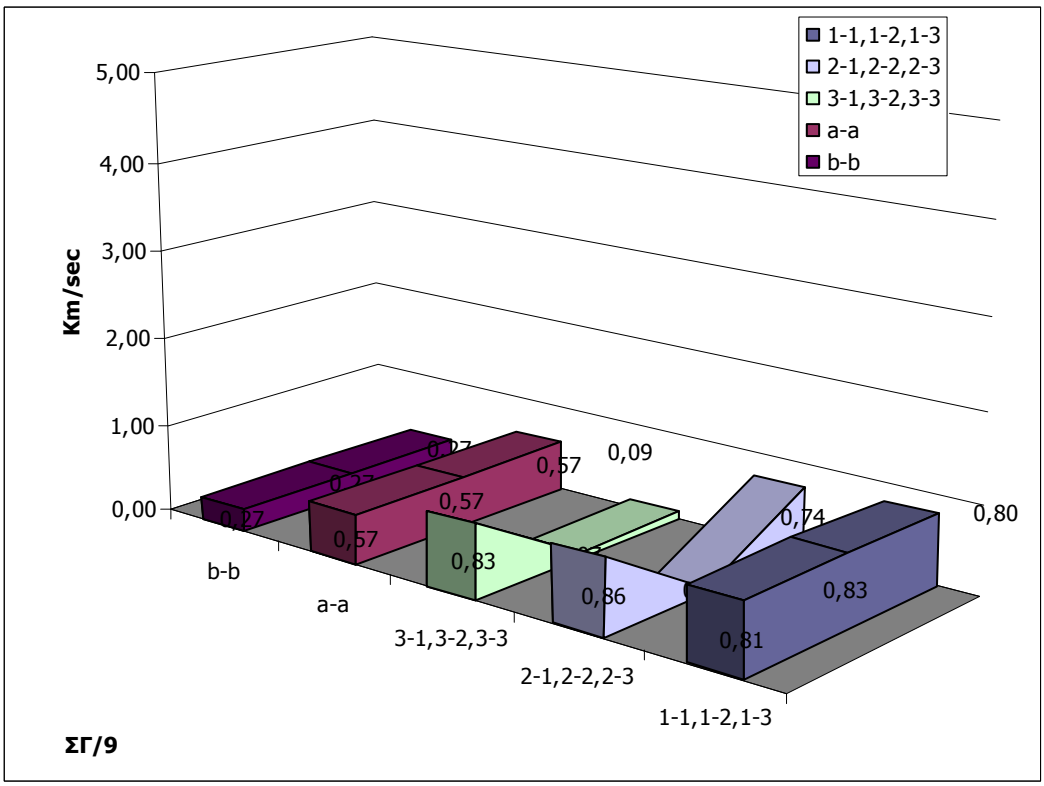
Σχήμα 12-13: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



Σχήμα 12-14: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



Σχήμα 12-15: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.



Σχήμα 12-16: Μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων σε συνδυασμό αποστάσεων στα δοκίμια σκυροδέματος τα οποία έχουν ήδη υποβληθεί σε μέτρηση θλιπτικής αντοχής.

ΑΛΚΑΛΟΠΥΡΙΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Από ορυκτολογική άποψη τα αδρανή από ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα θεωρούνται ως άμορφης δομής, γεγονός που τα κατατάσσει ως υψηλής δραστικότητας πυριτικά αδρανή, όταν χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα ή σε κονιάματα τσιμέντου [22].

Η αλκαλοπυριτική διαστολή και η συνεπακόλουθη φθορά μπορεί να θεωρηθεί ως συνάρτηση διαφορετικών παραμέτρων.

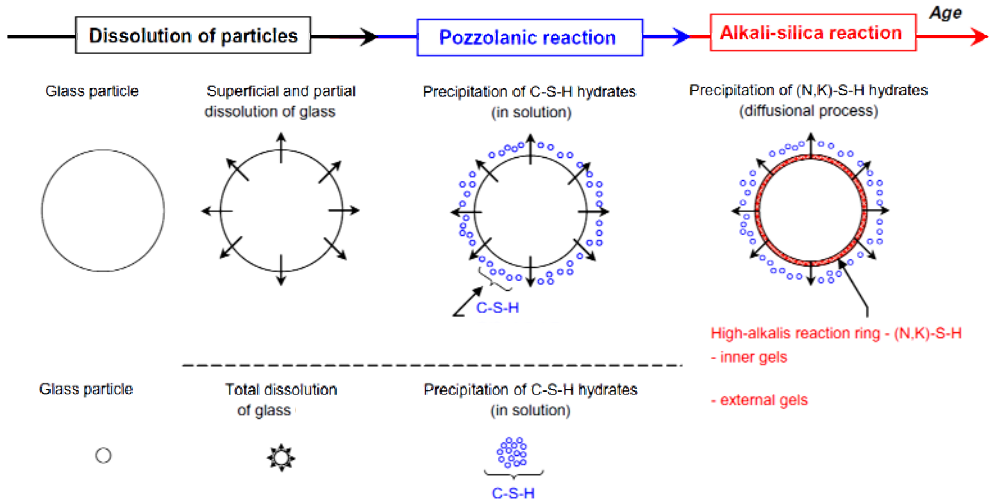
ASR_{crack}: f(A, R_{si}, OH^-, m, t. D_{sol}, Gel_{Nat}, E_c) [22]

Όπου A: το περιεχόμενο σε αλκάλια (Na, K), Rsi: το περιεχόμενο ενεργό πυρίτιο στα αδρανή, OH- : η συγκέντρωση των υδροξυλιόντων , m: η υγρασία, t: ο χρόνος, Dsol: ο βαθμός της διαλυτότητας του ενεργού πυριτίου, Gel Nat: η φύση της γέλης λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης (όπως είναι το πάχος, η ευκολία διείσδυσης και η πυκνότητα), Ec: ο δείκτης ελαστικότητας του μίγματος του σκυροδέματος.

Παρά το γεγονός ότι η παρουσία λεπτού υαλοθραύσματος σε προϊόντα τσιμέντου θα αυξήσει το περιεχόμενο του σε αλκάλια αυτό δεν συνεπάγεται άμεσα και την αύξηση της πιθανότητας για ανάπτυξη αλκαλοπυριτικής δράσης. Αυτό το γεγονός οφείλεται στην κατανάλωση των αλκαλίων στη δομή του C-S-H κατά τη διάρκεια της ποζολανικής δράσης, η οποία και προηγείται της αλκαλοπυριτικής, και επομένως δεν θα υπάρχουν αρκετά αλκάλια ώστε να προκαλέσουν αλκαλοπυριτική δράση.

Η παρουσία της σκόνης γυαλιού σε προϊόντα τσιμέντου ως υλικό υποκατάστασης του τσιμέντου οδηγεί σε μεταβολές της συγκέντρωσης των ιόντων OH- στο διάλυμα των πόρων του υλικού γεγονός το οποίο θεωρείται ως άμεσος λόγος για τη μείωση του κινδύνου διαστολής λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης.

Η ενέργεια που απαιτείται για τη διάλυση των λεπτών κόκκων υαλοθραύσματος είναι αρκετά χαμηλότερη από ότι η ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη της διάσπασης και τη διάλυση των μεγαλύτερων κόκκων γυαλιού. Επομένως, το διαλελυμένο ενεργό πυρίτιο των λεπτών κόκκων γυαλιού καθώς και τα αλκάλια του θα συμβάλουν στη δημιουργία γέλης C-S-H κατά τις πρώιμες ηλικίες και άρα θα κατανεμηθούν στο διαθέσιμο χώρο της δομής των προϊόντων ενυδάτωσης.



Σχήμα 12-17: Τα στάδια της αντίδρασης του υαλοθραύσματος παρουσία τσιμέντου [21]

Τα στάδια της αντίδρασης των χονδρόκοκκων κόκκων γυαλιού θα μπορούσαν να είναι τα εξής:

1. Ανάπτυξη της μίας ποζολανικής αντίδρασης που διεξάγεται στο εξωτερικό στρώμα του κόκκου. Κατά την έναρξη της αντίδρασης η επιφάνεια επαφής των κόκκων με το υδατικό διάλυμα ευνοεί την ταχεία διάλυση του δικτύου της πυριτίας.
2. Παραγωγή ενυδατωμένων φάσεων C–(N,K)–S–H. Η παρουσία του ασβεστίου κοντά στους κόκκους καθιστά δυνατή την καθίζηση ενυδατωμένων φάσεων όμοιων με C-S-H όταν ο λόγος C/S είναι σχετικά υψηλός. Η παραγωγή αυτή συνεχίζεται μέχρι την ανάπτυξη μίας διαδικασίας διάχυσης, η οποία και επιβραδύνει την προσβολή του δικτύου της πυριτίας.
3. Αλλαγή στην κινητική της αντίδρασης οδηγεί στην παραγωγή αλκαλοπυριτικής γέλης. Η διαδικασία διάχυσης γίνεται κυρίαρχη λόγω του σχηματισμού ενός φράγματος το οποίο περιορίζει την επαφή μεταξύ των κόκκων και του διαλύματος. Τα αλκάλια διεισδύουν μέσα στα σωματίδια του γυαλιού και αντιδρούν με το πυρίτιο με την παραγωγή αλκαλοπυριτικής γέλης.

Η χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανές στο σκυρόδεμα ή στα κονιάματα τσιμέντου μπορεί να ακολουθείται από συγκεκριμένες προφυλάξεις, όπως η χρήση τεφρών χαμηλού ασβεστίου ή κατάλληλα χημικά όπως είναι ενώσεις του λιθίου [20] ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα για εκδήλωση αλκαλοπυριτικής δράσης.

Η παρουσία τεφρών χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο παράγει γέλες λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης υψηλού ιξώδους, οι οποίες είναι πιο λεπτόρευστες από τις αντίστοιχες που παράγονται στους πόρους ενός κοινού τσιμέντου. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι γέλες αυτές να διεισδύουν και σιγά σιγά να διανέμονται στη μικροδομή του προϊόντος τσιμέντου, επομένως να μειώνεται τοπικά ο κίνδυνος διαστολής λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης.

Λόγω του χαμηλού λόγου Ca / Si στις τέφρες με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, τα παραγόμενα προϊόντα ενυδάτωσης μπορεί να δεσμεύσουν αποτελεσματικά τα αλκάλια στη δομή τους και η δομή C-S-H να ανταποδώσει την έλλειψη ασβεστίου στο προϊόν του τσιμέντου.

Ο περιορισμός της αλκαλοπυριτικής δράσης λόγω της παρουσίας προϊόντων του λιθίου οφείλεται: στη διαφορορετική φύση των παραγόμενων γελών, τόσο σε σχέση με αυτές της αλκαλοπυριτικής όσο και με τις C-S-H, στη μείωση της ικανότητας διαλυτοποίσης του ενεργού πυριτίου του γυαλιού με την εφαρμογή μίας επικαλυπτικής δράσης στην επιφάνεια των σωματιδίων, στην μείωση της πιθανότητας του διαλελυμένου ενεργού πυριτίου να πολυμεριστεί εκ νέου και να δημιουργήσει γέλες λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης, στην αύξηση της απωστικής δύναμη μεταξύ των σωματιδίων της γέλης. Συνεπώς, με την παρουσία ενώσεων του λιθίου μειώνεται η ικανότητα διόγκωσης.

Περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη [23]

Η επαναχρησιμοποίηση του απορριπτόμενου γυαλιού στο τσιμέντο ή γενικότερα σε προϊόντα τσιμέντου έχει πολλά οφέλη:

- Μείωση του κόστους διάθεσης των αποβλήτων, το οποίο είναι πιθανό να αυξηθεί λόγω πιθανών φόρων στους χώρους υγειονομικής ταφής.
- Προστασία του περιβάλλοντος λόγω της εξοικονόμησης μεγάλων ποσοτήτων πρώτων υλών κάθε χρόνο.
- Παράταση της ζωής των χώρων υγειονομικής ταφής, συμβάλλοντας στη διατήρηση της υπαίθρου
- Εξοικονόμηση ενέργειας και μείωση των εκπομπών CO_2, NO_x, και άλλων αέριων ρύπων που εκπέμπονται κατά την παραγωγή του κλίνκερ
- Αυξάνει την ευαισθητοποίηση του κοινού για το πρόβλημα των απορριμμάτων και τα οφέλη της ανακύκλωσης.
- Προσφορά πολλών εναλλακτικών χρήσεων για ανακυκλωμένα προϊόντα με βάση το γυαλί, χωρίς να υπάρχει συμβιβασμός στο κόστος ή στην ποιότητα.

Τα οικονομικά οφέλη από την επαναχρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων απορριμμάτων σε προϊόντα τσιμέντου μπορεί αν είναι πολύ σημαντική. Στις Η.Π.Α. το κόστος για την απόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής κυμαίνεται από 40-100$ ο τόνος απορρίμματος, ενώ τα αδρανή του σκυροδέματος κοστίζουν περίπου 5-10$ ο τόνος ενώ των συμπληρωματικών υδραυλικών υλικών 30-80$/τόνος. Το κόστος για τη λειοτρίβηση του γυαλιού μπορεί να κυμαίνεται από 15-30$ ο τόνος ανάλογα την κλίμακα παραγωγής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] ΥΑ Δ14/19164 (ΦΕΚ 315/Β/1997), Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος του 1997 (ΚΤΣ-97),

[2] ΚΥΑ Δ14/50504 (ΦΕΚ 537/Β/01.05.2002), Προσαρμογή του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ-97) προς τις απαιτήσεις του εναρμονισμένου προτύπου ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1 "Τσιμέντο-Μέρος 1:Σύνθεση. προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα"

[3] ΕΛΟΤ 408: Θραυστά αδρανή δια συνήθη σκυροδέματα

[4] EN 12620: Αδρανή για σκυρόδεμα

[5] C. Polley, S.M. Cramer, R.V. De la Cruz, Potential for using waste glass in Portland cement concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 10, p. 201-211 (1998)

[6] ΣΚ-309, Μέθοδος δοκιμής καθίσεως, ΥΠΕΧΩΔΕ ΕΚ3α, Απόφαση ΕΚ3α/4240/713, 28/3/1986

[7] ASTM C231, Standard Test Method for Air Content of Freshly Mixed Concrete by the Pressure Method

[8] ASTM C 138, Standard Test Method for Density (Unit Weight), Yield, and Air Content (Gravimetric) of Concrete

[9] ΣΚ 304, Μέθοδος προσδιορισμού αντοχής σε θλίψη δοκιμίων σκυροδέματος, ΥΠΕΧΩΔΕ ΕΚ3α, Απόφαση ΕΚ3α/4241/714, 28/3/1986

[10] Y. Shao, L. Thibaut, S. Moras, D. Rodrigues 2000. Studies on Concrete Containing Ground Waste Glass. Cement and Concrete Research, 30, p. 91-100 (2000)

[11] Ilker Bekin Topcu, Mehmet Canbaz, Properties of concrete containing waste glass, Cement and Concrete Research, 34, p. 267-274 (2004)

[12] W. Jin, C. Meyer, S. Baxter, "Glascrete" - concrete with glass aggregate. ACI Materials Journal, 97(2), p. 208-213 (2000)

[13] R.N. Swamy, The Alkali-Silicate reaction in concrete, Department of Mechanical and Process Engineering University of Sheffield, Blackie and Son Ltd, Glasgow, Great Britain (1992)

[14] Ahmad Shayan, Aimin Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete, Cement and Concrete Research, 34(1), p. 81-89 (2004)

[15] T.D. Dyer, R.K. Dhir, Chemical Reaction of Glass Cullet used as Cement Component, Journal of Materials in Civil Engineering, 13, p. 412-417 (2001)

[16] Yves Berthaud, Damage measurements in concrete via an ultrasonic technique, Cement and Concrete Research, 21, p. 219-228 (1991)

[17] Zainab Z. Ismail, Enas A. AL-Hashmi, Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete, Waste Management, 29(2), p. 655-659 (2009)

[18] Seung Bum Park, Bong Chun Lee, Jeong Hwan Kim, Studies on mechanical properties of concrete containing waste glass aggregate, Cement and Concrete Research, 34(12), p. 2181-2189 (2004)

[19] Ahmad Shayan, Aimin Xu, Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs, Cement and Concrete Research, 36(3), p. 457-468 (2006)

[20] L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete – Critical review of treatment methods, Cement and Concrete Composites, 31(8), p. 606-610 (2009)

[21] Rachida Idir, Martin Cyr, Arezki Tagnit-Hamou Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet Cement and Concrete Composites, 33(1), p. 19-29 (2011)

[22] Bashar Taha, Ghassan Nounu, Using lithium nitrate and pozzolanic glass powder in concrete as ASR suppressors, Cement and Concrete Composites, 30(6), p. 497-505 (2008)

[23] Caijun Shi, Keren Zheng, A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete Resources, Conservation and Recycling, 52(2), p. 234-247 (2007)

ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε έλεγχος της δυνατότητας αλκαλικής ενεργοποίησης του γυαλιού καθώς και η χρήση του με άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων παστών και κονιαμάτων.

Οι πάστες από σκωρία χαλυβουργίας, ιπτάμενη τέφρα και υαλόθραυσμα παρήχθησαν με τις παρακάτω αναλογίες (πίνακας 13-1). Τα δοκίμια ξηράνθηκαν τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και στους 60 ^{o}C. Η αλκαλική ενεργοποίηση τους έγινε με διάλυμα NaOH 6M. Η σκωρία χαλυβουργίας και το υαλόθραυσμα λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία κάτω από τα 90 μm. Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια κατεργασία.

Για τον περαιτέρω έλεγχο της δυνατότητας ενεργοποίησης του υαλοθραύσματος αυτό λειοτριβήθηκε και σε κλάσμα κάτω από τα 45 μm και ελέγχθηκε και μία χαμηλότερη θερμοκρασία σκλήρυνσης οι 40 ^{o}C.

Πίνακας 13-1: Πρώτες ύλες και θερμοκρασία για την παραγωγή των ενεργοποιημένων παστών

Όνομα σύνθεσης	Υαλόθραυσμα	Σκωρία Χαλυβουργίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	Θερμοκρασία
	% κ.β.	% κ.β.	% κ.β.	
G6-40-45	100			40 ^{o}C
G6-60-45	100			60 ^{o}C
G6-40-90	100			40 ^{o}C
G6-60-90	100			60 ^{o}C
GS6	50	50		25°C
GS6-60	50	50		60 ^{o}C
GF6	50		50	25 ^{o}C
GF6-60	50		50	60 ^{o}C

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν και κονιάματα τόσο με κοινά αδρανή ή με αδρανή από υαλόθραυσμα. Το γυαλί λειοτριβήθηκε και διαχωρίστηκε στην κατάλληλη κοκκκομετρία ώστε να συμφωνεί με το ASTM C778.

Τα δοκίμια των κονιαμάτων παρασκευάστηκαν από 1 μέρος γυαλί με κοκκομετρία μικρότερη από 90 μm ή γυαλί και σκωρία ή σκωρία και 3 μέρη αδρανών. Η αναλογία του αλκαλικού διαλύματος ως προς τα στερεά υλικά ήταν ½ (πίνακας 13-2). Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το EN 196-1 δηλαδή ετοιμάστηκαν πρισματικά δοκίμια 4X4X16.

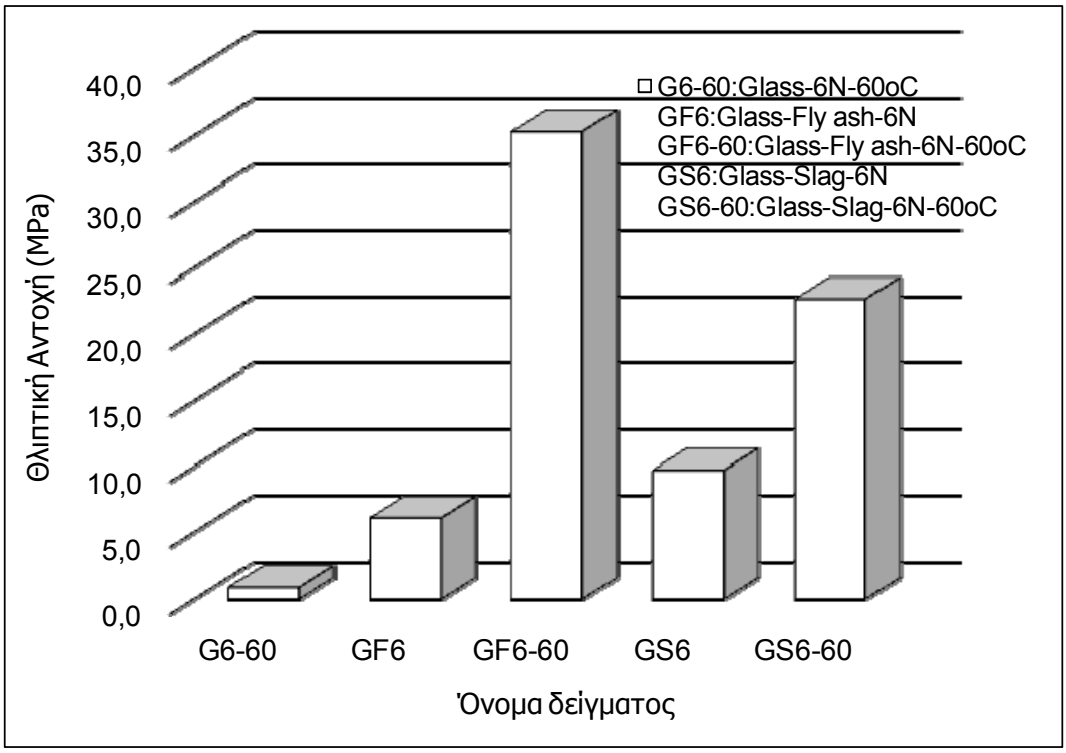
Η ενυδάτωση των δοκιμίων εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων-X (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter), θερμοβαρυμετική ανάλυση (Mettler TGA/SDTA851^{e}) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Philips XL30 ESEM). Επιπλέον, οι μηχανικές αντοχές όλων των παστών και τον κονιαμάτων μετρήθηκαν σύμφωνα με το EN 196 Part I.

Πίνακας 13-2: Πρώτες ύλες και θερμοκρασία για την παραγωγή των ενεργοποιημένων κονιαμάτων

Όνομα σύνθεσης	Υαλόθραυσμα	Σκωρία Χαλυβουργίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου	Πυριτικά αδρανή	Αδρανή από υαλόθραυσμα	Θερμοκρασία
	% κ.β.	% κ.β.	% κ.β.	% κ.β.	
Slag - Quartz aggregates		25	75		60 ^{o}C
Glass - Slag - Quartz aggregates	12,5	12,5	75		60 ^{o}C
Slag - Glass aggregates		25		75	60 ^{o}C
Glass - Slag - Quartz aggregates	25		75		60 ^{o}C

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων των παστών με γυαλί, ιπτάμενη τέφρα και σκωρία χαλυβουργίας παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα 13-1 για την ηλικία των 28 ημερών. Αντίστοιχα οι αντοχές σε κάμψη παρουσιάζονται στο σχήμα 13-2.

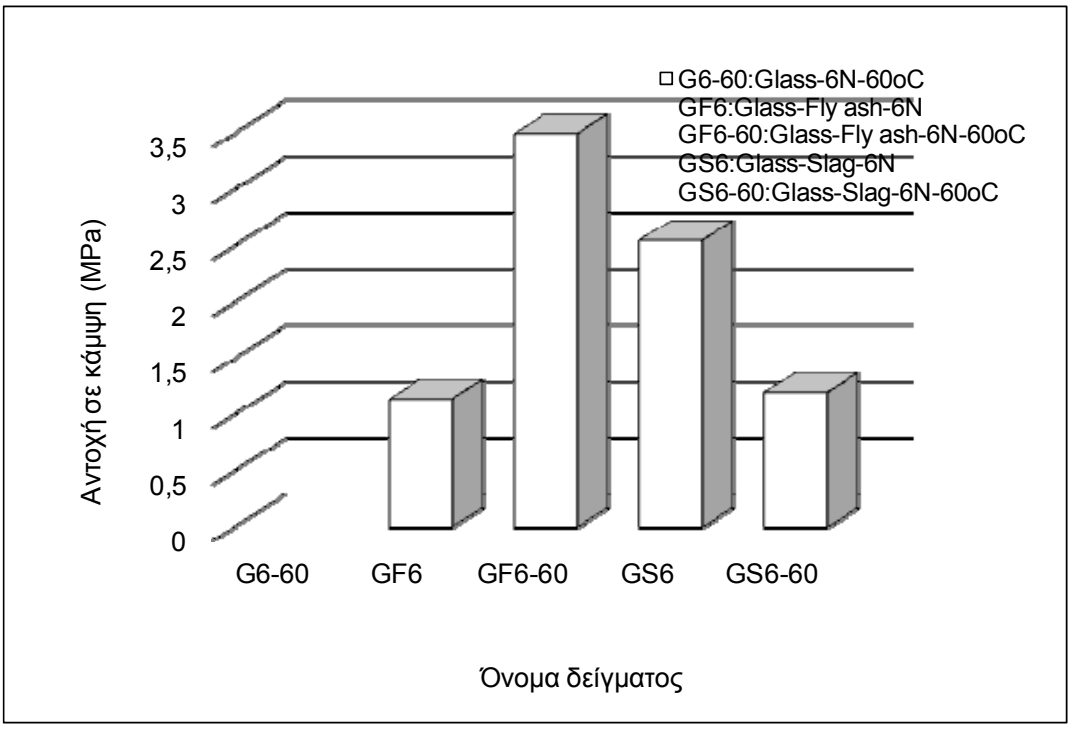


Σχήμα 13-1: Θλιπτική αντοχή των δοκιμίων παστών στις 28 ημέρες.

Το δοκίμια GF6-60 (50% γυαλί και 50% ιπτάμενη τέφρα με ξήρανση στους 60 ^{o}C) παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα. Παρόλο που το δοκίμιο με γυαλί και σκωρία παρουσίασε μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή σε σχέση με το αντίστοιχο από γυαλί και ιπτάμενη τέφρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα αποτελέσματα αντιστράφηκαν όταν τα δείγματα παρέμειναν στους 60 ^{o}C. Όπως είναι γνωστό η διαλυτοποίηση και αντίδραση της ιπτάμενης τέφρας σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες [1]. Αντίθετα, σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος η αντίδραση της ιπτάμενης τέφρας είναι αργή.

Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη των δοκιμίων δηλαδή το δοκίμιο GF6-60 (50% γυαλί και 50% ιπτάμενη τέφρα με ξήρανση στους 60 ^{o}C) παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα. Και πάλι ενώ το δοκίμιο με γυαλί και σκωρία παρουσίασε μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με το αντίστοιχο από γυαλί και ιπτάμενη τέφρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα αποτελέσματα αντιστράφηκαν όταν τα δείγματα παρέμειναν στους 60 ^{o}C. Στην περίπτωση της

αντοχής σε κάμψη το δοκίμιο με γυαλί και σκωρία έδειξε μικρότερη αντοχή σε κάμψη στους 60 ^{o}C σε σχέση με την αντοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

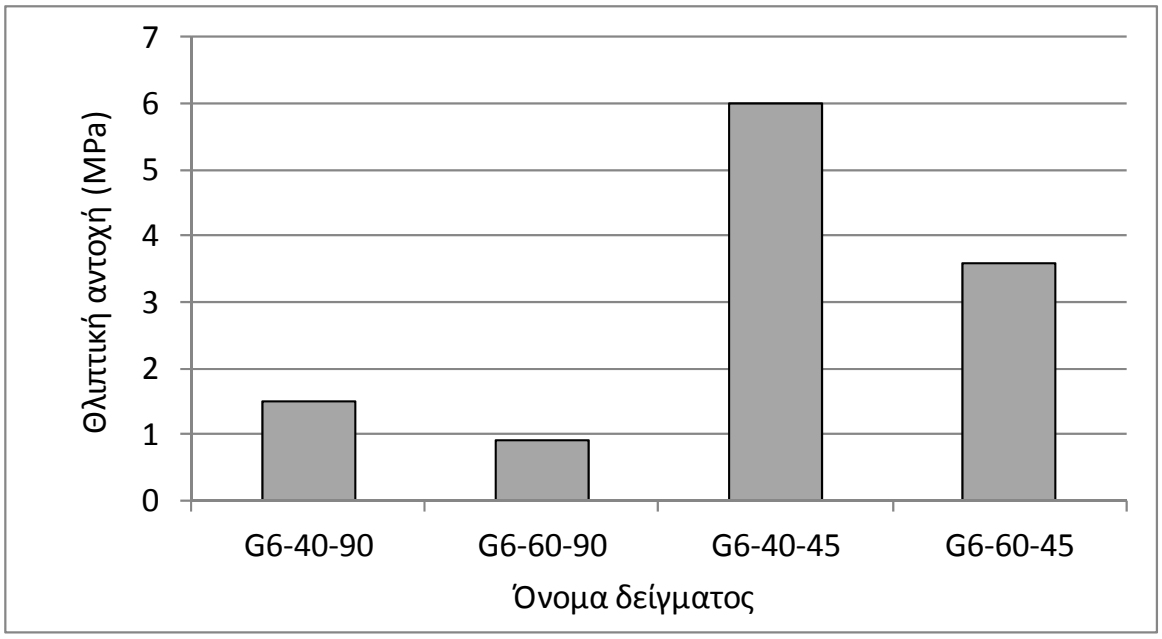


Σχήμα 13-2: Αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων παστών στις 28 ημέρες

Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη των δοκιμίων δηλαδή το δοκίμιο GF6-60 (50% γυαλί και 50% ιπτάμενη τέφρα με ξήρανση στους 60 ^{o}C) παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα. Και πάλι ενώ το δοκίμιο με γυαλί και σκωρία παρουσίασε μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με το αντίστοιχο από γυαλί και ιπτάμενη τέφρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα αποτελέσματα αντιστράφηκαν όταν τα δείγματα παρέμειναν στους 60 ^{o}C. Στην περίπτωση της αντοχής σε κάμψη το δοκίμιο με γυαλί και σκωρία έδειξε μικρότερη αντοχή σε κάμψη στους 60 ^{o}C σε σχέση με την αντοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το τετραεδρικό SiO_4 το οποίο είναι κοινό σε όλα τα πυριτικά γυαλιά είναι επιδεκτικό σε μία πυρηνόφιλη προσβολή κυρίως από OH^- προς το σχηματισμό μίας δραστικής ενδιάμεσης μορφής με αύξηση του αριθμού συνδιάταξης, η οποία μπορεί να αποσυντεθεί διαρρηγνύοντας το δεσμό Si-O-Si [3].

Η θερμοκρασία περιβάλλοντος φαίνεται να μην είναι επαρκής για την πλήρη αντίδραση του γυαλιού παρά την υψηλή συγκέντρωση σε αλκάλια. Οι χαμηλές αντοχές στα δείγματα με γυαλί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί ακόμα να οφείλονται στο σχηματισμό ένυδρων ενώσεων τύπου C-S-H, που πιθανά να συνεισφέρουν στη συνοχή της κύριας μάζας σε αυτή τη θερμοκρασία. Αυτές οι ένυδρες ενώσεις μπορεί να σχηματιστούν από την παρουσία του ασβεστίου που προέρχεται από το ίδιο το γυαλί [4].



Σχήμα 13-3: Θλιπτική αντοχή των δοκιμίων παστών στις 28 ημέρες

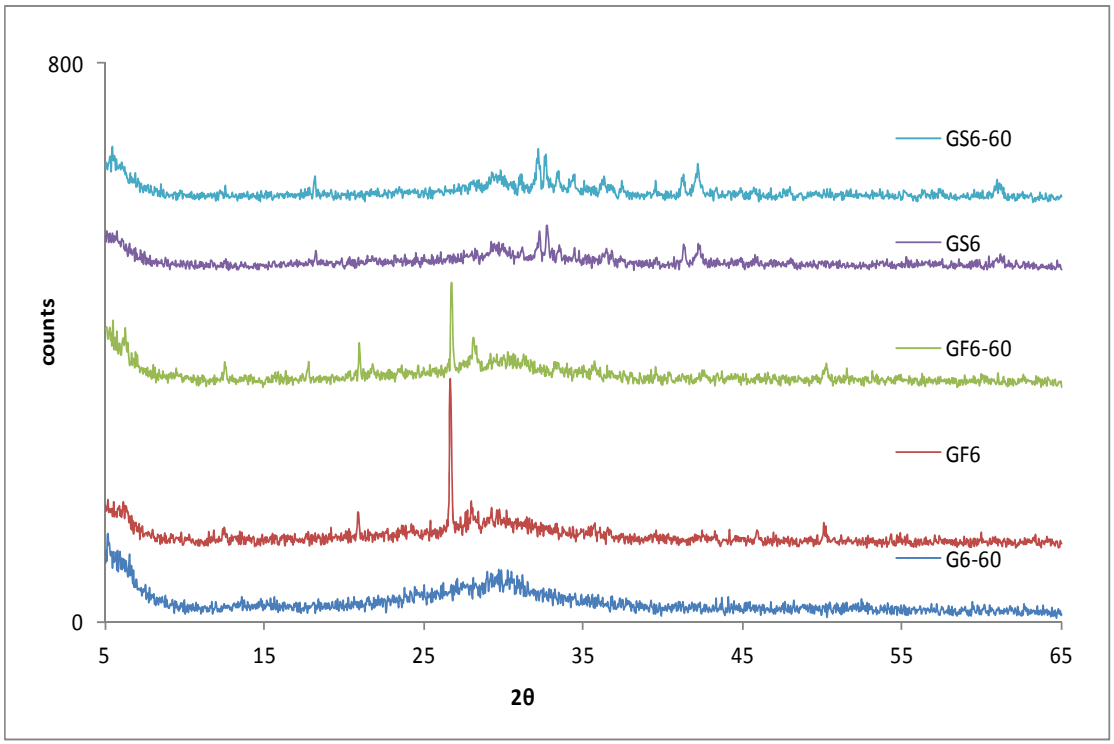
Στο σχήμα 13-3 παρουσιάζεται η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων μόνο με υαλόθραυσμα σε κοκκομετρία 45 και 90 μm και σε θερμοκρασία 40 και 60 ^{o}C.

Είναι φανερό ότι, η κοκκομετρία έχει αξιοσημείωτη επίδραση στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων. Όσο μειώνεται η κοκκομετρία του γυαλιού τόσο αυξάνεται η μηχανική του αντοχή.

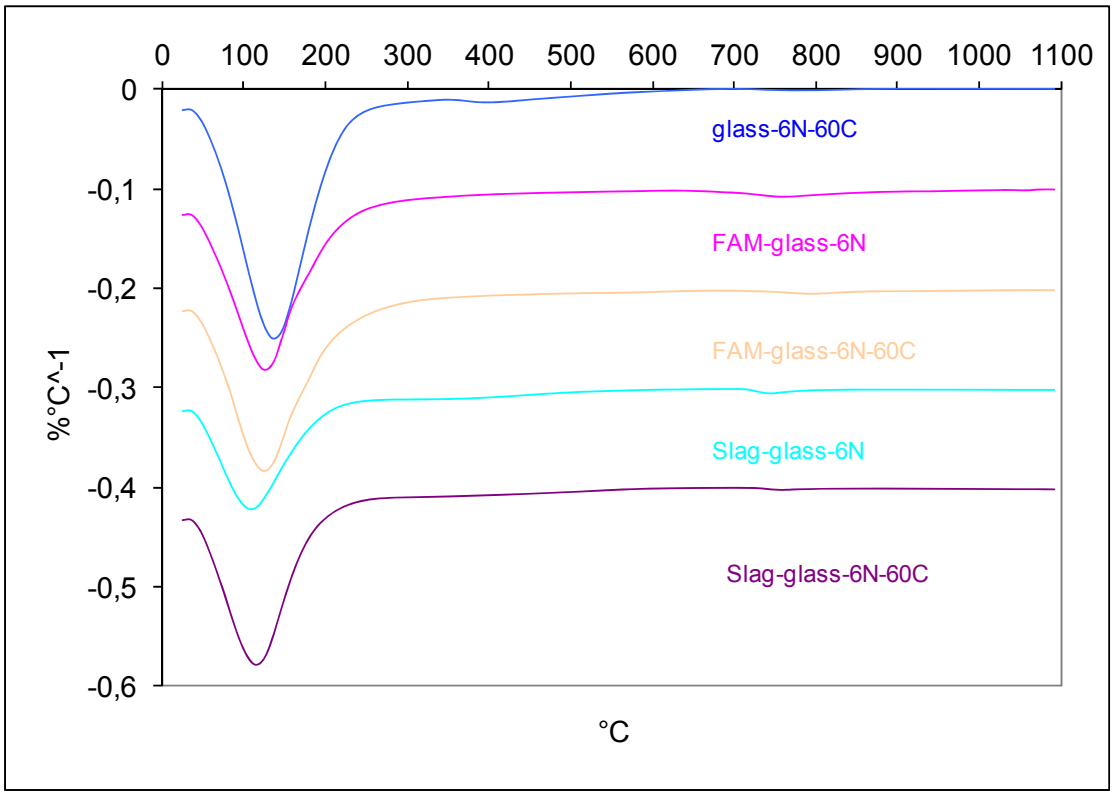
Η αύξηση της θερμοκρασία είχε δυσμενείς επιπτώσεις στη θλιπτική αντοχή των δοκιμίων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στην αφυδάτωση της δομής των γελών και επομένως την εμφάνιση αυξημένης συρρίκνωσης των δοκιμίων [6].

Επιπρόσθετα, οι μειωμένες αντοχές στους 60 ^{o}C μπορούν να εξηγηθούν λόγω της γρήγορης αντίδρασης του γυαλιού σε αυτή τη θερμοκρασία. Αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη μίας στρώσης γύρω από τους κόκκους του γυαλιού, η οποία παρεμποδίζει την περαιτέρω αντίδρασή τους. Τα μη αντιδρώντα σωματίδια του γυαλιού μπορεί να παράξουν αλκαλοπυριτικού τύπου γέλες σε συνάρτηση με το χρόνο οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε διόγκωση και επομένως σε φθορά των δοκιμίων.

Η εξέταση με περίθλαση ακτίνων –Χ των παραπάνω δειγμάτων (σχήμα 13-4) έδειξε ότι τα προκύπτοντα υλικά είναι κυρίως άμορφα με ορισμένες κρυσταλλικές κορυφές που μπορεί να αποδοθούν σε δομές εντριγκίτη [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)12\cdot26H_2O$], πορτλαντίτη [$Ca(OH)_2$], χαλαζία ($SiO_2$) ο οποίος δεν έχει αντιδράσει και από κορυφές ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων [$(CaO)x\cdot SiO_2\cdot(H_2O)y$].



Σχήμα 13-4: Διαγράμματα XRD των παραγόμενων παστών

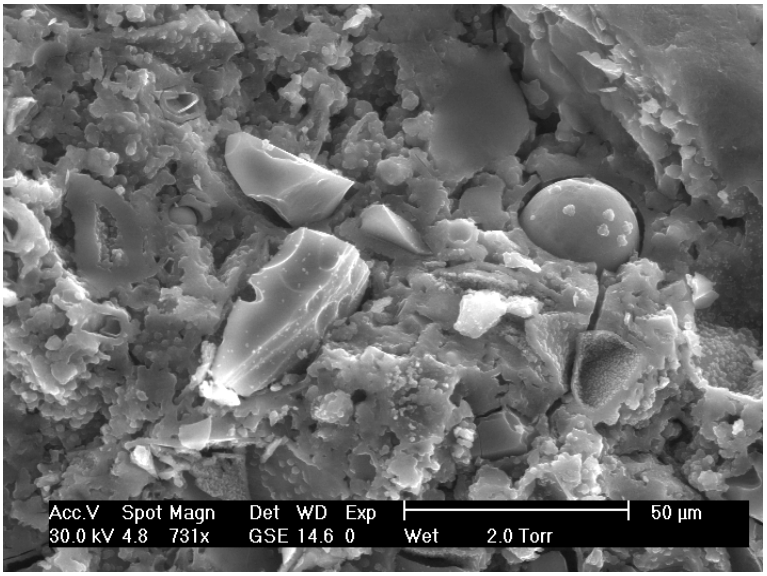


Σχήμα 13-5: Διαγράμματα DTG των παραγόμενων παστών

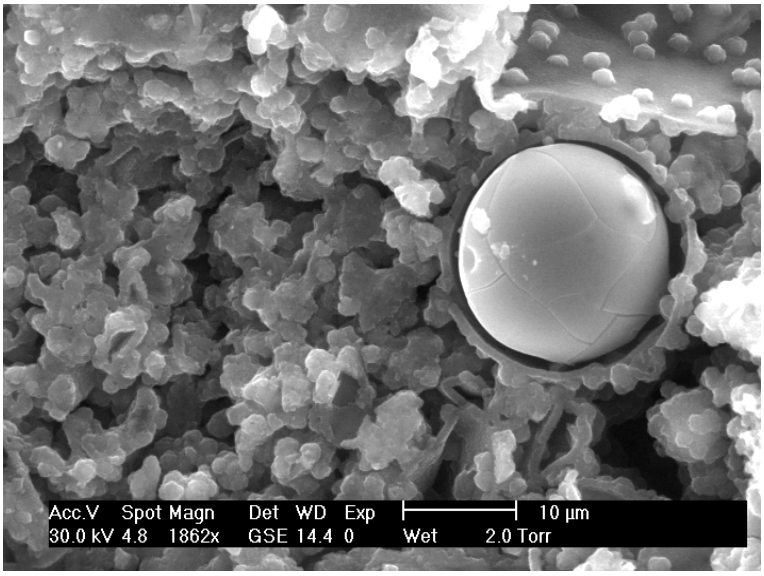
Στο σχήμα 13-5 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης για τις πάστες γυαλιού με σκωρία χαλυβουργίας ή με ιπτάμενη τέφρα. Η κορυφή στους 90-110 °C οφείλεται στον σχηματισμό C-S-

Η. Η επιμήκυνση στα αριστερά της κύριας κορυφής στους 130-170 ^{o}C μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό φάσεων AFm-type. Η παρουσία μίας μικρής κορυφής στους 330-400 ^{o}C μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό φάσεων υδροταλκίτη (hydrotalcite-type).

Οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των παστών με γυαλί και ιπτάμενη τέφρα (σχήμα 13-6 έως 13-7) πιστοποιούν ότι υπάρχουν σωματίδια ιπτάμενης τέφρας τα οποία δεν έχουν αντιδράσει και παραμένουν λεία και σφαιρικά. Επιπλέον, ορισμένα σωματίδια γυαλιού μπορούν να αναγνωριστούν στις εικόνες τα οποία επίσης δεν έχουν αντιδράσει.

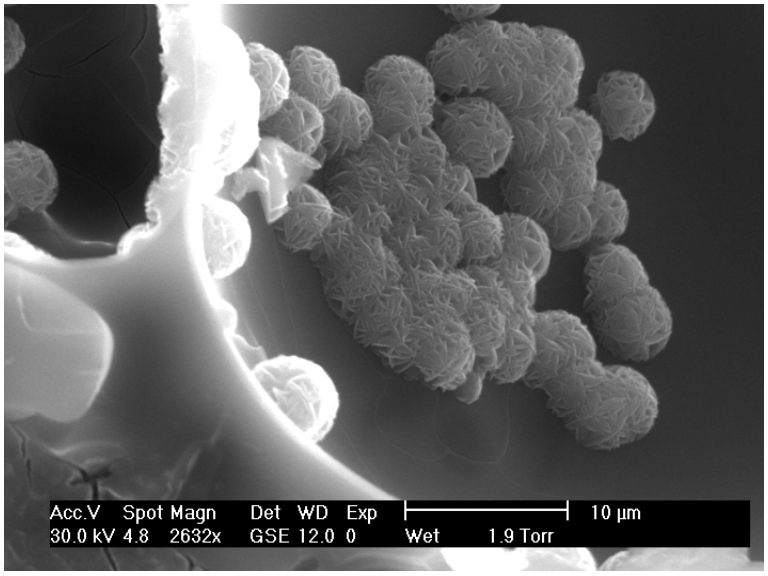


Σχήμα 13-6: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

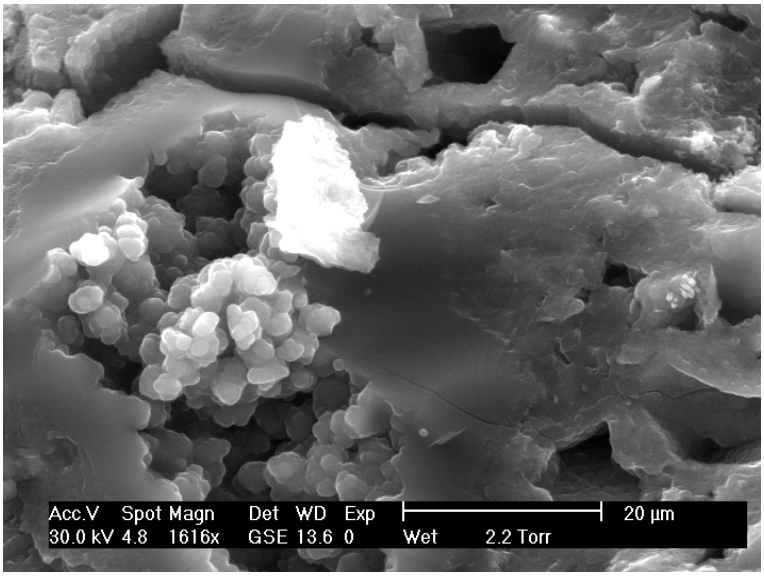


Σχήμα 13-7: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όταν τα αντίστοιχα δείγματα παρέμειναν για τις αντίστοιχες ημέρες στους 60°C (σχήμα 13-8, 13-9) τότε βελονοειδείς κρύσταλλοι εμφανίζονται μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Κατά τον σχηματισμό τους διατηρούν το αρχικό σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Επιπρόσθετα, το τελικό υλικό δείχνει πιο συμπαγές.



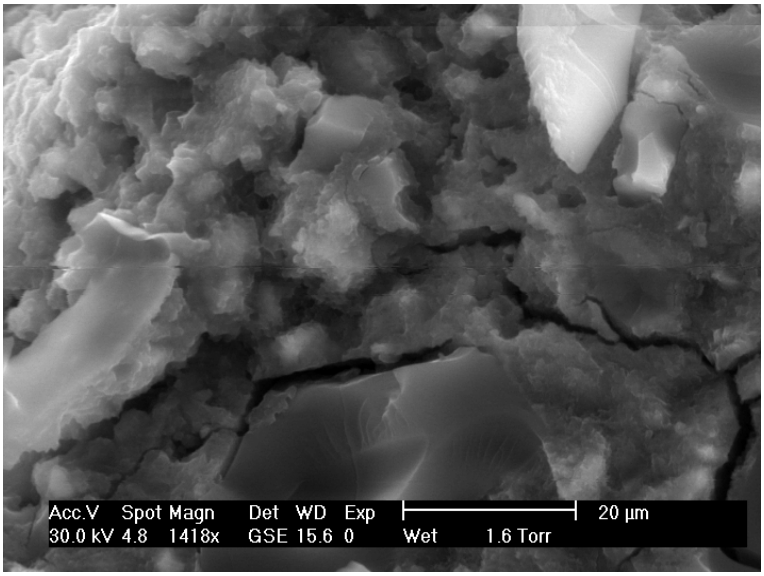
Σχήμα 13-8: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH στους 60 °C



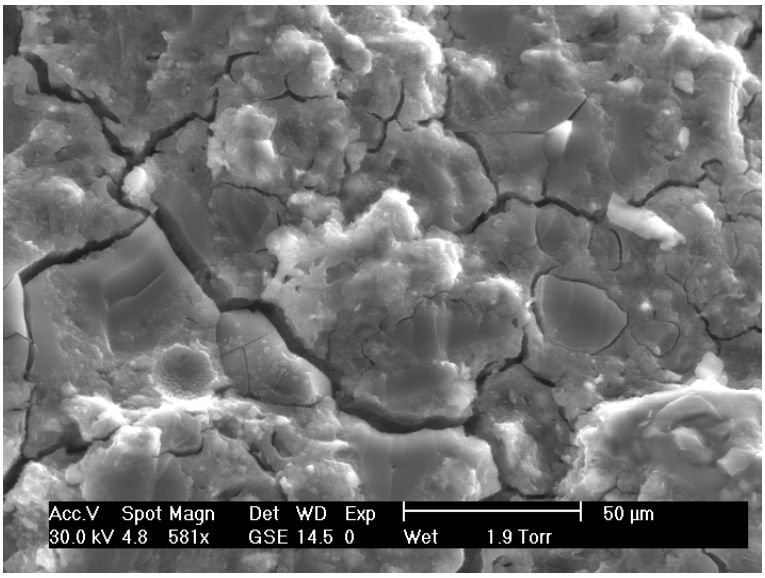
Σχήμα 13-9: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού ιπτάμενης τέφρας με 6M NaOH στους 60 °C

Στα σχήματα 13-10 και 13-11 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρουσιάζονται τα δείγματα από την αλκαλική ενεργοποίηση γυαλιού με σκωρία χαλυβουργίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 60 °C.

Στα δείγματα τα οποία διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι εμφανή τα μη αντιδρώντα σωματίδια του γυαλιού. Το υλικό που προέκυψε από τη διατήρηση των δοκιμίων στους 60 ^{o}C παρουσίασε έντονη ρήγματωση σε όλη την έκταση του δοκιμίου.



Σχήμα 13-10: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού σκωρίας χαλυβουργίας με 6M NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

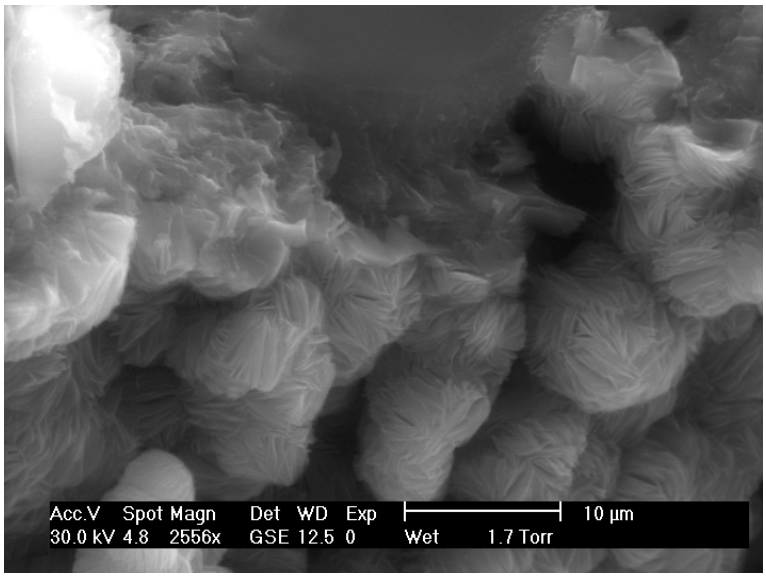


Σχήμα 13-11: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού σκωρίας χαλυβουργίας με 6M NaOH στους 60 ^{o}C

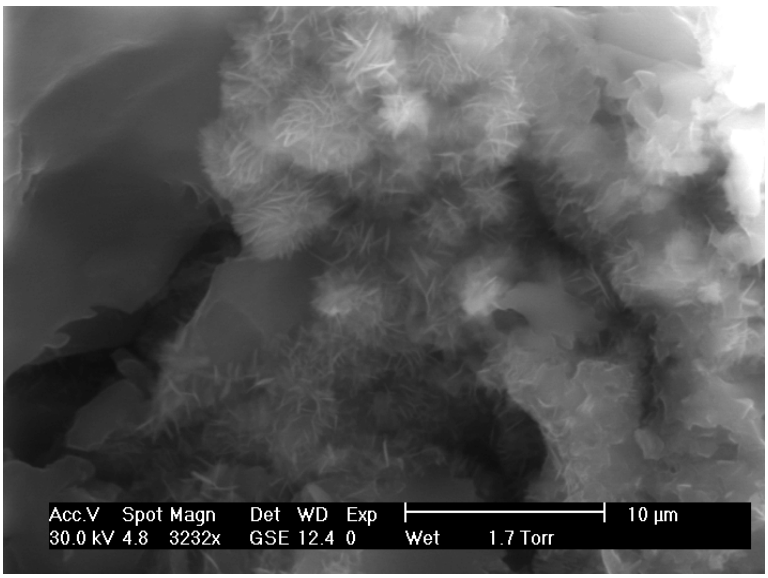
Στα σχήματα 13-12 και 13-13 των εικόνων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου εμφανίζονται οι ενεργοποιημένες πάστες από γυαλί. Στις παρούσες συνθήκες παρατηρείται ο σχηματισμός ζεολίθου. Η αυξημένη αλκαλικότητα ευνοεί τον σχηματισμό υδρόξυ-σοδαλίτη (hydroxylsodalite), ο

οποίος εμφανίζεται λόγω της σύνθετης ενδοανάπτυξης πλακοειδών κρυστάλλων ή με τη μορφή σφαιροειδών συσσωματωμάτων.

Σε περιοχές με χαμηλότερη αλκαλικότητα ευνοείται ο σχηματισμός Na-P ο οποίος εμφανίζεται ως χαρακτηριστικός σφαιρουλίτης (spherulite) [2].



Σχήμα 13-12: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού με 6M NaOH στους 60 °C

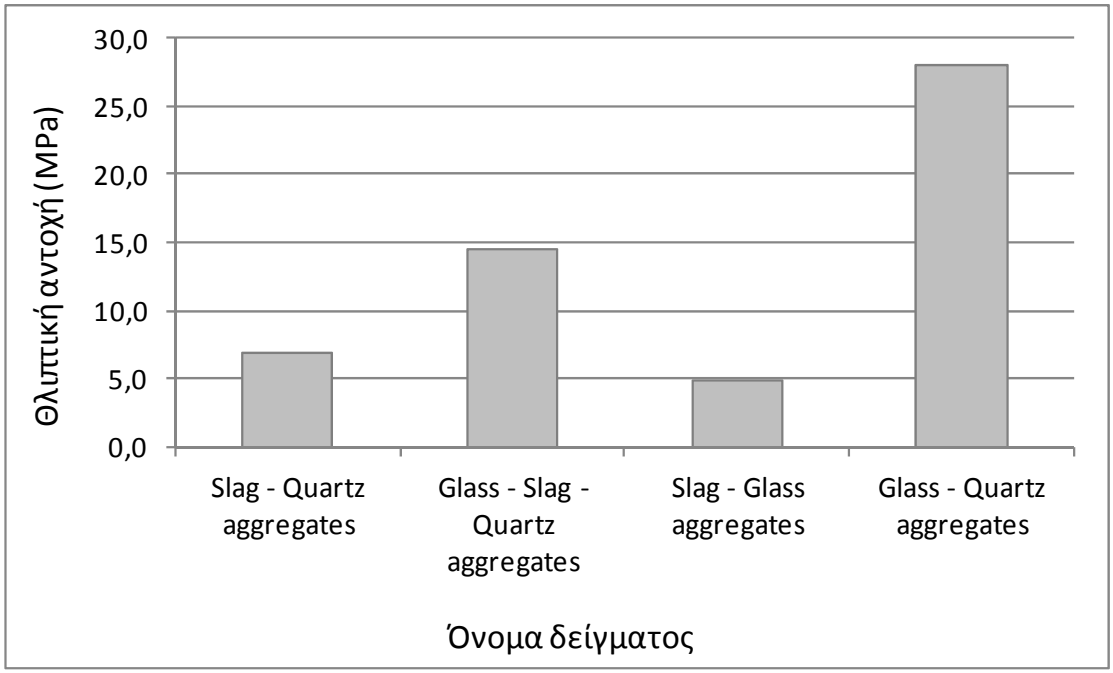


Σχήμα 13-13: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από την ενεργοποιημένη πάστα γυαλιού με 6M NaOH στους 60 °C

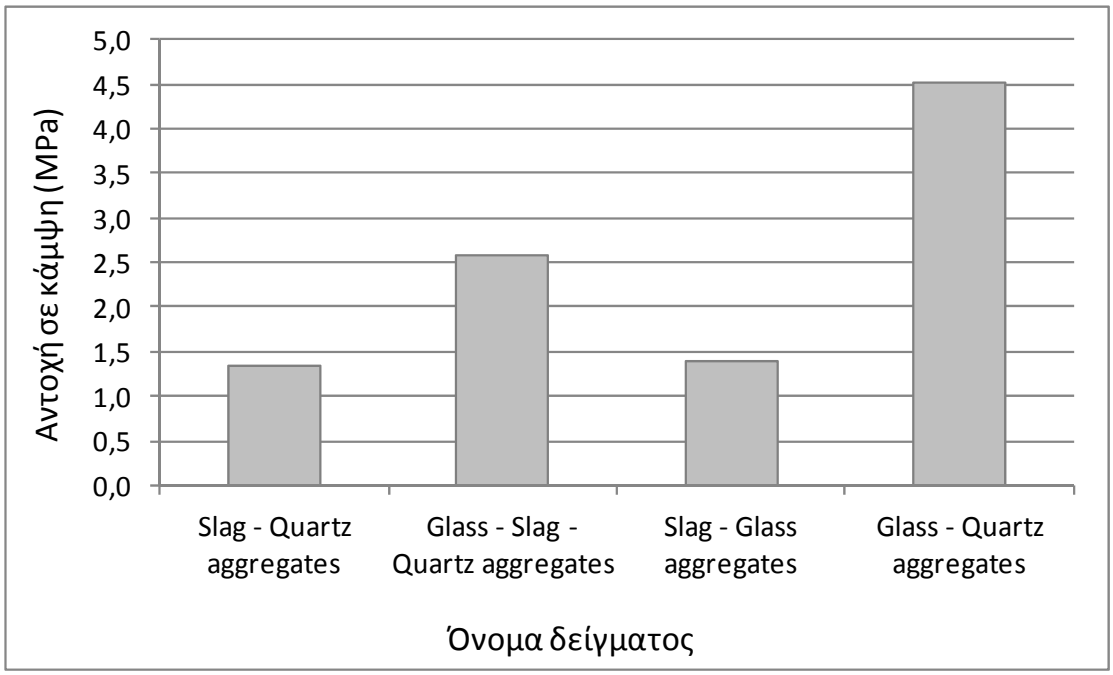
Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής και αντοχής σε κάμψη των παραγόμενων κονιαμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 13-14 και 13-15 αντίστοιχα. Τα κονιάματα από γυαλί και πυριτικά

αδρανή παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Το γυαλί φαίνεται να συνεργάζεται καλά με τα πυριτικά αδρανή με αποτέλεσμα να επιτυγχάνει θλιπτική αντοχή της τάξεως των 28MPa.

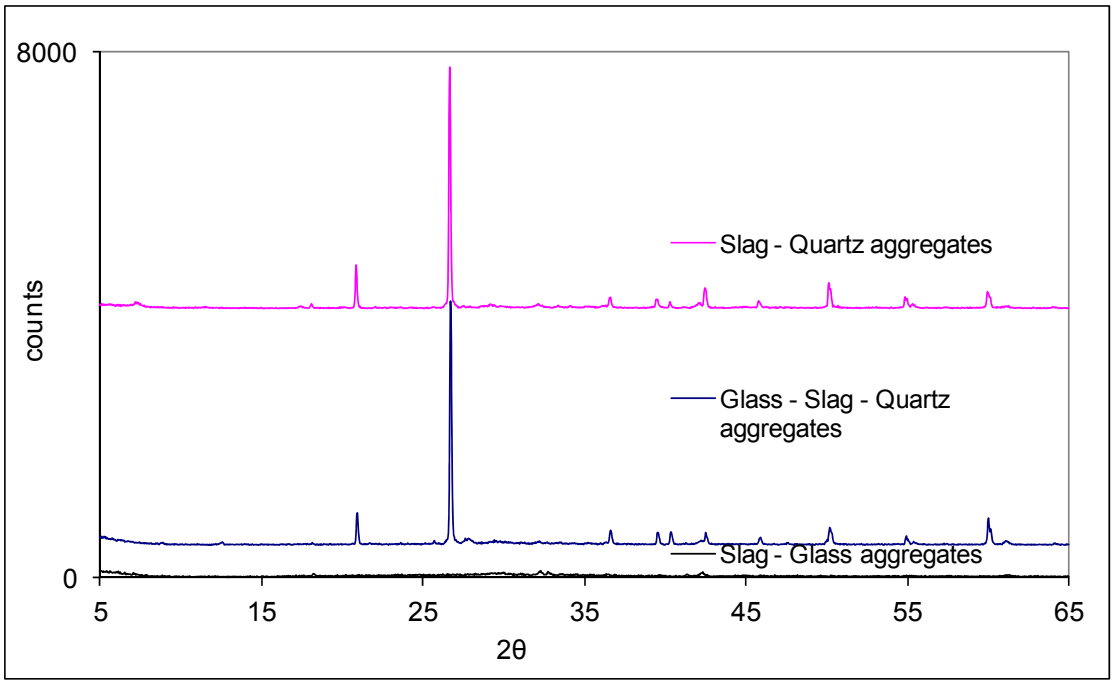
Από τα διαγράμματα XRD (σχήμα 13-16) μπορούμε να διακρίνουμε τις κορυφές του χαλαζία λόγω των πυριτικών αδρανών. Το δείγμα με αδρανή από υαλόθραυσμα παρουσιάζει κυρίως άμορφη φάση με ορισμένες κρυσταλλικές κορυφές που μπορεί να αποδοθούν σε δομές ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων [$(CaO)x \cdot SiO_2 \cdot (H_2O)y$].



Σχήμα 13-14: Θλιπτική αντοχή των δοκιμίων κονιαμάτων στις 28 ημέρες.



Σχήμα 13-15: Αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων κονιαμάτων στις 28 ημέρες



Σχήμα 13-16: Διαγράμματα XRD των παραγόμενων κονιαμάτων

Η ανάπτυξη αυξημένων μηχανικών αντοχών του γυαλιού με πυριτικά αδρανή πιθανά να οφείλεται στη μείωση του νερού, λόγω της κατανάλωσης του για τη διαβροχή της άμμου, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο και το πορώδες του υλικού. Η μείωση του πορώδους είναι ευεργετική για την ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών. Επιπρόσθετα, η συνοχή μεταξύ της πάστας και του πυριτικού αδρανούς πιθανότατα να αυξήθηκε λόγω της επιφανειακής προσβολής της άμμου σε ένα ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] A. Palomo, M.W. Grutzeek, M.T Blanko, Alkali activated fly ashes. A cement for the future, Cement and Concrete Research, 29, p. 53-64(1999)

[2] N. Petrova, G.N. Kirov, Zeolitization of glass: a calorimetric study, Thermchimica acta, 296/270, p. 443-452 (1995)

[3] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, New York (1979)

[4] Rachida Idir, Martin Cyr, Arezki Tagnit-Hamou Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet Cement and Concrete Composites, 33(1), p. 19-29 (2011)

[5] F. Puertas, S. MartõÂnez-RamõÂrez, S. Alonso, T. VaÂzquez, Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products, Cement and Concrete Research, 30, 1625-1632 (2000)

[6] J.G.S van Jaarsveld, J.S.J van Deventer, G.C Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers,Chemical Engineering Journal, Volume 89, Issues 1–3, 63-73 (2002)

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Η ανάπτυξη των συνθέσεων υάλου από λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα ή μεταλλουργική σκωρία αποτελεί μία πρόκληση σε σχέση με την πολυπαραμετρική βελτιστοποίηση των παρακάτω απαιτήσεων: την αποδοχή των βιομηχανικών παραπροϊόντων στην παραγωγή υάλου, την ικανότητα επεξεργασία του τήγματος, την ανθεκτικότητα του παραγόμενου γυαλιού και τη συνολική οικονομία.

Το κριτήριο αποδοχής είναι απαραίτητο για το τελικό προϊόν το οποίο πρέπει να δράση ως ένα φράγμα ενάντια στην έκλυση βαρέων μετάλλων ή άλλων επικινδύνων στοιχείων στο περιβάλλον. Το ιξώδες ενός τήγματος υάλου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, είναι η πιο σημαντική μεταβλητή η οποία επηρεάζει την ταχύτητα και τη ρευστότητα του τήγματος γυαλιού. Το ιξώδες καθορίζει το ρυθμό τήξης των πρώτων υλών, το ρυθμό δημιουργίας φυσαλίδων, το ποσοστό ομογενοποίησης και επιπλέον την ποιότητα του τελικού προϊόντων γυαλιού. Ως πιθανό βιομηχανικό υλικό το παραγόμενο γυαλί θα πρέπει να έχει καλή χημική αντοχή και ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Το περιορισμένο ποσοστό προσθέτων στη διαδικασία υαλοποίησης είναι ο βασικός παράγοντος που επηρεάζει τη συνολική οικονομία του προϊόντος. Σε γενικές γραμμές, η χημική ανθεκτικότητα και το ιξώδες είναι οι κύριοι παράγοντες που χρησιμοποιούνται για την αποδοχή ενός γυαλιού [21].

Η δομή του γυαλιού συνήθως, όπως έχει προαναφερθεί θεωρείται ως ένα τυχαίο δίκτυο. Τα στοιχεία ταξινομούνται σε τρεις τύπους: άτομα σχηματιστές δικτύου, όπως Si, B, P, Ge, άτομα τροποποιητές δικτύου όπως Na, K, Li, Ca, Mg και τα ενδιάμεσα όπως Al, Fe, Zη, Ti, Mo.

Η χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού επηρεάζεται κυρίως από τη σύνθεση του γυαλιού. Υπάρχει δημοσιευμένη εκτενής έρευνα η οποία εστιάζεται στη σχέση σύνθεσης-ανθεκτικότητας. Ένα μεγάλο μέρος αυτής της πληροφορίας είναι διαθέσιμο σε απλά συστήματα. Δυστυχώς, τα αποτελέσματα δεν μπορεί να είναι ποσοτικά συγκρίσιμα λόγω της απουσίας όμοιας προσέγγισης στις δοκιμές και στη μέτρηση της ανθεκτικότητας.

Επιπλέον πολλά αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά. Ωστόσο, κάποιοι γενικοί κανόνες μπορούν να εφαρμοστούν, όπως οι ακόλουθοι: τα συστατικά που σχηματίζουν τους ισχυρότερους δεσμούς στο γυαλί έχουν ως αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση της ανθεκτικότητας του γυαλιού και του γυαλιού από απορρίμματα, ενώ εκείνα που σχηματίζουν τους πιο ασθενείς δεσμούς γενικά αποδεικνύεται ότι είναι περισσότερο δυσμενή στην ανθεκτικότητα του παραγόμενου γυαλιού.

Η προσθήκη SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, και ZrO_2 μπορεί να βελτιώσει την ανθεκτικότητα του γυαλιού και η προσθήκη οξειδίων αλκαλιών μπορεί να μειώσει την ανθεκτικότητα. Αν τα ανόργανα οξείδια από τα απόβλητα έχουν ανεπαρκή ποσοστό σχηματιστών δικτύου τότε το ποσοστό θα πρέπει να αναπληρώνεται κατά τη διάρκεια της θερμικής διαδικασίας.

Για την παραγωγή γυαλιού και υαλοκεραμικών επιλέχθηκαν τέσσερα βιομηχανικά παραπροϊόντα: ιπτάμενη τέφρα από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας, ιπτάμενη τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης, σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία λατερίτη για την παρασκευή σιδηρονικελίου και σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου από την παραγωγή χάλυβα. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας χρησιμοποιήθηκε και μετά τη χρήση της ως απορρυπαντής βαρέων και τοξικών μετάλλων κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα από την εσωτερική ανακύκλωση υαλουργίας. Η χρησιμοποιούμενη άμμος Αιγύπτου αποτελείται κατά 99,6% από χαλαζία.

Τα κύρια συστατικά της λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας είναι: SiO_2 το οποίο αποτελεί σχηματιστή (δομικά οξείδια) υαλώδους δικτυώματος κατά Zachariasen για την παραγωγή γυαλιών, Al_2O_3 το οποίο αποτελεί ενδιάμεσο οξείδιο το οποίο υπό συνθήκες μπορεί να δράσει ως σχηματιστής δικτύου και CaO, MgO, FeO τα οποία αποτελούν τροποποιητές πλέγματος. Αντίστοιχα, οι μεταλλουργικές σκωρίες έχουν τα ίδια δομικά (σχηματιστές) οξείδια και οξείδια τροποποιητές αλλά περιέχουν επίσης Fe_2O_3, οξείδιο το οποίο μπορεί να δράσει ως ενδιάμεσο οξείδιο. Είναι φανερό ότι τα επιλεγμένα βιομηχανικά απορρίμματα, λόγω των περιεχόμενων οξειδίων τους, μπορούν να παράσχουν μετά από τήξη μια χρήσιμη προκαταρκτική παρτίδα για την παραγωγή υάλων και υαλοκεραμικών. Ενδεχομένως, η προσθήκη ενισχυτικών συστατικών στην παρτίδα να οδηγήσει σε μείωση της θερμοκρασίας τήξης.

Σύμφωνα με την τρέχουσα τεχνογνωσία η ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη δείχνει να περιέχει την κατάλληλη αναλογία οξειδίων ώστε να σχηματίσει γυαλί κατά τη θερμική διαδικασία υαλοποίησης, επομένως είναι πιθανό να μην απαιτούνται πρόσθετα υλικά για την υαλοποίησή της. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει υψηλό ποσοστό SiO_2 και Al_2O_3, αλλά και υψηλή περιεκτικότητα σε τροποποιητές δικτύου γυαλιού. Παρόλο που οι τροποποιητές δικτύου μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην ανθεκτικότητα του τελικού υλικού είναι πολύ σημαντικοί για τον έλεγχο του ιξώδους του τήγματος γυαλιού και της θερμικής συμπεριφοράς.

Στο τήγμα του γυαλιού δεν θα πρέπει να δημιουργηθούν κρύσταλλοι, οι οποίοι θα μπορούσαν να δυσχεράνουν τη διαδικασία τήξης. Η δημιουργία κρυστάλλων διαφοροποιεί εντελώς την ανθεκτικότητα του γυαλιού.

Όλα τα υλικά λειοτριβήθηκαν ώστε να έχουν κοκκομετρία κάτω από τα 90μm εκτός από την ιπτάμενη τέφρα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα παραπάνω παραπροϊόντα είναι κυρίως άμορφα

υλικά με την ιπτάμενη τέφρα και τη σκωρία χάλυβα να παρουσιάζουν και κρυσταλλικούς σχηματισμούς.

Για την επιλογή της καταλληλότερης διαδικασίας υαλοποίησης αρχικά εξετάστηκαν και οι τέσσερις εναλλακτικές μέθοδοι. Δηλαδή η συμβατική μέθοδος ενός και δύο σταδίων, η μέθοδος της πυροσσυσωμάτωσης και η μέθοδος της ελεγχόμενης αρχή ψύξης για την υαλοποίηση και στη συνέχεια την κρυστάλλωση της λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης. Από τα αποτελέσματα ήταν φανερό ότι για τα συγκεκριμένα βιομηχανικά απόβλητα η καταλληλότερη μέθοδος από-υαλοποίησης ήταν η συμβατική μέθοδος δύο σταδίων.

Επομένως, για τη διαδικασία της υαλοποίησης πραγματοποιήθηκε τήξη των παραπροϊόντων σε κατάλληλες αναλογίες με χρήση πυράντοχων κεραμικών καλουπιών σε ηλεκτρικό φούρνο στους 1450°C για δύο ώρες. Στη συνέχεια μετά τη θερμική κατεργασία η υαλόμαζα χυτεύτηκε σε μεταλλικά καλούπια τα οποία είχαν προθερμαστεί λίγο υψηλότερα από τις θερμοκρασίες μεταπτώσεως των υλικών και στη συνέχεια η υαλόμαζα στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η βέλτιστη θερμοκρασία πυρηνοποίησης είναι η θερμοκρασία κατά την οποία σχηματίζονται πυρήνες πιο αποτελεσματικά. Για να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία πυρηνοποίησης, τα δείγματα εξετάστηκαν με διαφορική θερμική ανάλυση. Η βέλτιστη θερμοκρασία πυρηνοποίησης προσδιορίζεται 50-100 ^{o}C από τη θερμοκρασία Tg [4].

Αρχικά εξετάστηκε η δυνατότητα υαλοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων χωρίς τη χρήση άλλων πρώτων υλών, ώστε να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υάλων και υαλοκεραμικών. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας του SiO_2 στις παρτίδες. Επομένως, μία σειρά δειγμάτων προετοιμάστηκε με ανάμειξη των βιομηχανικών παραπροϊόντων με πηγές SiO_2, οι οποίες μπορεί να ήταν άμμος, ιπτάμενη τέφρα ή υαλόθραυσμα σε κατάλληλες αναλογίες ώστε να επιτυγχάνεται εμπλουτισμός των τελικών παρτίδων σε SiO_2.

Τα παραγόμενα δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 14-1.

Τα παραγόμενα γυαλιά αναλύθηκαν με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) ώστε να αποτιμηθεί η θερμοκρασία μεταπτώσεως και για να υπάρχει μία ένδειξη για τη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να γίνει η αποτελεσματικότερη ανάπτυξη κρυστάλλων [22]. Η ανάλυση διεξήχθη σε δείγματα σκόνης με μέσο μέγεθος κόκκων <45μm σε θερμοζυγό (Mettler TGA/SDTA851e). Τα δείγματα θερμάνθηκαν με 10°C/min από τους 25°C μέχρι τους 1350°C, σε δειγματοφορέα πλατίνας. Με βάση τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης και την ερμηνεία των εξώθερμων κορυφών επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.

Στη συνέχεια ακολούθησε αποϋαλοποίηση των παραγόμενων γυαλιών σε θερμοκρασία 900, 950, 1000 ^{o}C για 2 ώρες.

Όλα τα παραγόμενα προϊόντα, τόσο τα υαλοποιημένα όσο και τα κρυσταλλικά, υποβλήθηκαν σε εξέταση εκπλυσιμότητας σύμφωνα με το DIN 38414 S4. Σημειώνουμε ότι το τεστ αυτό δεν εφαρμόζεται σε υπέρλεπτα υλικά, παρόλα αυτά, στην περίπτωσή μας τα υλικά λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία μικρότερη από 45μm ώστε να εξεταστεί η χείριστη περίπτωση.

Από την εκτίμηση του χρώματος των δειγμάτων των γυαλιών, η οποία διεξήχθη σε UV/Vis spectrometer Perkin Elmer model L-20, φάνηκε ότι οι χρωματισμοί κυμαίνονται από olive-green μέχρι dark amber χρώμα, σύμφωνα με το C.I.E. system.

Πίνακας 14-1: % κ.β. ποσοστό των πρώτων υλών ανά δείγμα

% κ.β.	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9	G-10	G-11	G-12	G-13	G-14	G-15
Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	100	80	60								88,40	83,37	80		64
Λιγνιτική Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας				100	80	100								71,42	
Σκωρία Fe-Ni ηλεκτρικού κλιβάνου							100								
Σκωρία χάλυβα ηλεκτρικού κλιβάνου			40					100	60	77					
Υαλόθραυσμα		20			20				40					14,29	20
Άμμος Αιγύπτου										23					
Μέταλλα						+									
K_2CO_3											11,60				
Na_2CO_3													20	14,29	16
$KNaCO_3$												16,63			

Για τη μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων υάλων και υαλοκεραμικών μετρήθηκε η πυκνότητα και η σκληρότητα των παραγόμενων υλικών. Η σκληρότητα μετρήθηκε με βάση τη μέθοδο Vickers με χρήση της συσκευής Buehler Micromet 2100 Microhardness Tester, με ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο. Οι μετρήσεις έγιναν με φορτίο 300 g, για χρονικό διάστημα 10 s και διατηρήθηκαν σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Τα τελικά αποτελέσματα είναι μέσες τιμές τουλάχιστον 5 μετρήσεων. Η δυσθραυστότητα υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση Evans με φορτίο 1kg για χρονικό διάστημα 10 s.

$Kc\Phi/H\sqrt{a}=0,15k(C/a)^{-3/2}$

Όπου, Kc η δυσθραυστότητα, Φ περιοριστικός παράγοντας (~3), H η σκληρότητα, a το μισό της διαμέτρου του αποτυπώματος, C το μήκος της ρωγμής από το κέντρο του αποτυπώματος. Η σταθερά k για μεγάλες τιμές C/a παίρνει την τιμή 3,2.

Η πυκνότητα μετρήθηκε σύμφωνα με το ASTM C729-75.

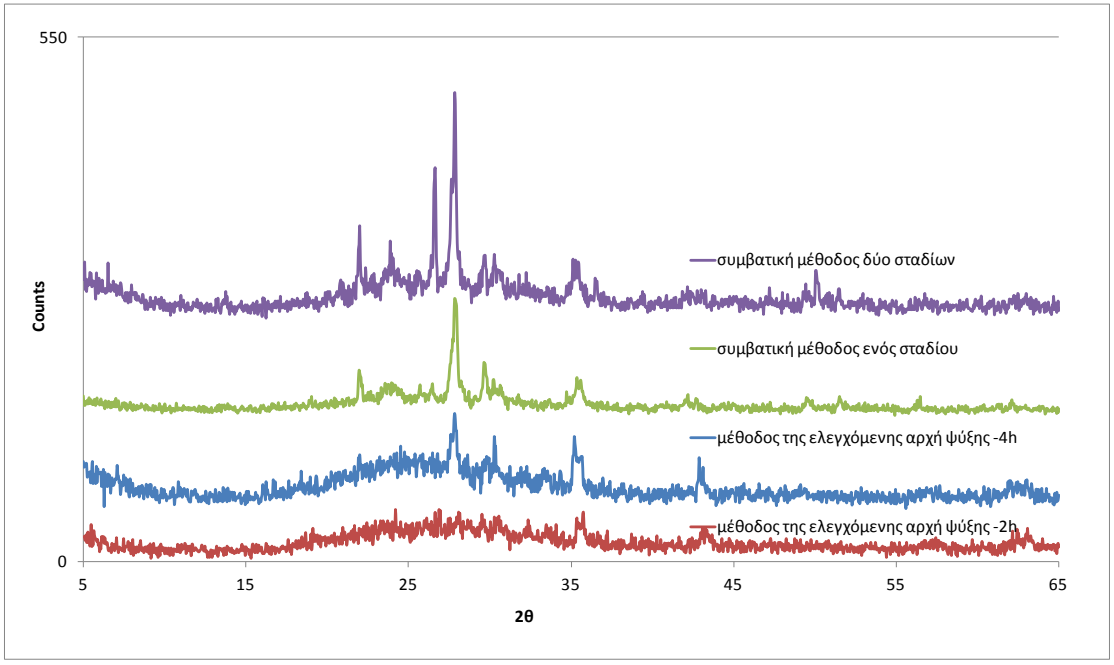
Η κρυσταλλικότητα των παραγόμενων προϊόντων ερευνήθηκε με τη χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ (Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter).

Για τη μελέτη της χημικής αντίστασης των παραγόμενων γυαλιών εφαρμόστηκε η μέθοδος P-W που ακολουθεί τις προδιαγραφές της ASTM C225-85 [23]. Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε μέσα σε αυτόκλειστο στους 121°C, και το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε βρισκόταν υπό μορφή σκόνης. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίζεται ποσότητα 5g γυαλιού από κάθε δείγμα σε μορφή σκόνης και μεταφέρεται σε κωνική φιάλη. Προστίθενται 25ml απιονισμένου νερού και η φιάλη σφραγίζεται. Όλες οι φιάλες τοποθετούνται στο αυτόκλειστο όπου αφήνονται για περίπου μισή ώρα από τη στιγμή που το αυτόκλειστο θα αποκτήσει τη σταθερή θερμοκρασία των 121°C. Έπειτα διακόπτεται η λειτουργία του αυτοκλείστου και αφήνονται μέσα τα δείγματα για περίπου 45 λεπτά. Στη συνέχεια το διήθημα τιτλοδοτείται με H_2SO_4 0,02M με δείκτη ερυθρό του μεθυλίου. Προσδιορίσθηκαν επίσης οι καταναλώσεις σε 3 δείγματα νερού που αποτέλεσαν και τα τυφλά δείγματα.

Επιπρόσθετα, τα παραγόμενα υαλοκεραμικά υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στους 95 ^{o}C σε διάλυμα HCl και NaOH. Πιο συγκεκριμένα 2g από κάθε παραγόμενο υαλοκεραμικό τοποθετήθηκε σε 50 ml διαλύματος 0,01 mol/l HCl και 0,01 mol/l NaOH στους 95 ^{o}C για μία ώρα. Στη συνέχεια μετρήθηκε η απώλεια βάρους των δειγμάτων[24].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Για την επιλογή της καταλληλότερης διαδικασίας υαλοποίησης αρχικά εξετάστηκαν και οι τέσσερις εναλλακτικές μέθοδοι. Από τα αποτελέσματα (σχήμα 14-1) ήταν φανερό ότι για τα συγκεκριμένα βιομηχανικά απόβλητα η καταλληλότερη μέθοδος από-υαλοποίησης ήταν η συμβατική μέθοδος δύο σταδίων. Τα αποτελέσματα με τη μέθοδο της πυροσυσσωμάτωσης ήταν το ίδιο ικανοποιητικά επομένως για λόγους ενεργειακής κατανάλωσης και κόστους επιλέχθηκε η πρώτη διαδικασία. Με τη διαδικασία υαλοποίησης ενός σταδίου παρουσιάστηκε μειωμένο ποσοστό κρυστάλλωσης των τελικών προϊόντων ενώ ακόμα μικρότερο ποσοστό κρυστάλλωσης παρατηρήθηκε με τη μέθοδο της ελεγχόμενης αργής ψύξης.

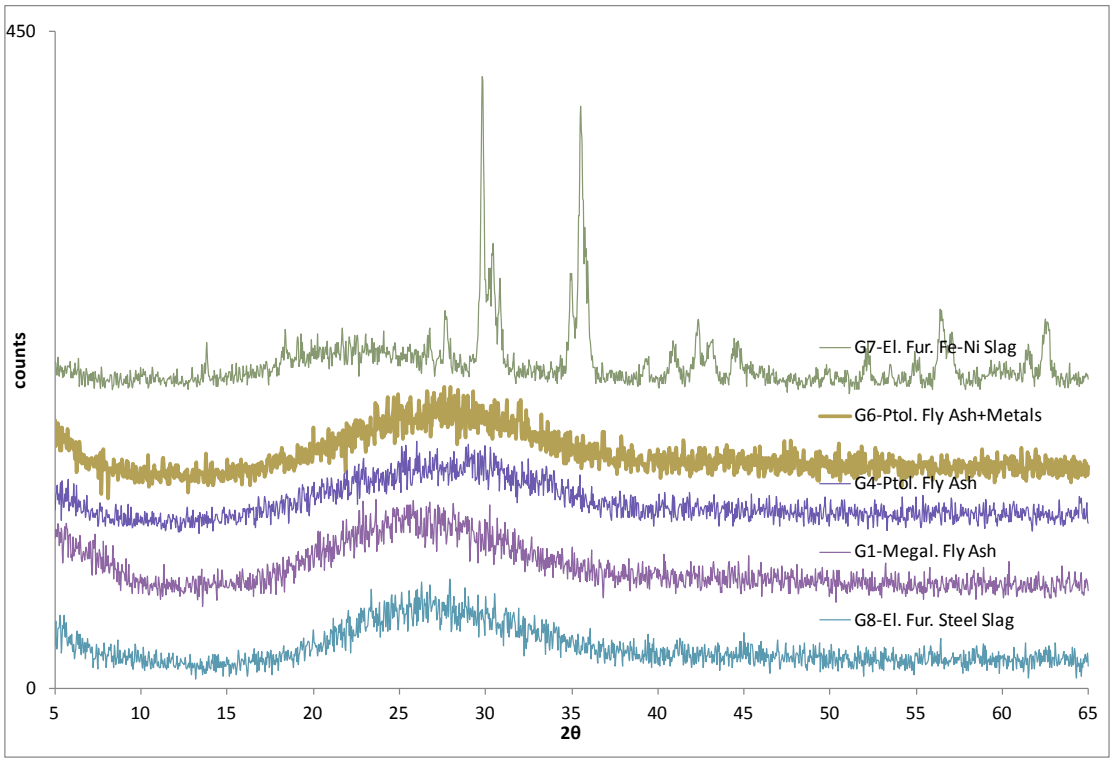


Σχήμα 14-1: Διάγραμμα ακτίνων-Χ της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης η οποία έχει υαλοποιηθεί με 3 διαφορετικές μεθόδους και έχει αποϋαλοποιηθεί στους 1000 ^{o}C για 2 ώρες.

Αρχικά εξετάζονται τα παραγόμενα γυαλιά από την υαλοποίηση των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Τα υαλοποιημένα υλικά που λήφθηκαν από τη θερμική κατεργασία είναι ομοιογενή με ελάχιστες εμφανείς φυσαλίδες. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό ιξώδες των υλικών. Όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό των SiO_2 και Al_2O_3, τόσο υψηλότερο είναι το ιξώδες του τήγματος. Η αύξηση του ποσοστού τροποποιητών δικτύου μειώνει ραγδαία το ιξώδες του τήγματος. Η θερμοκρασία της υαλοποίησης διατηρήθηκε στους 1450°C και δεν αυξήθηκε περαιτέρω ώστε να

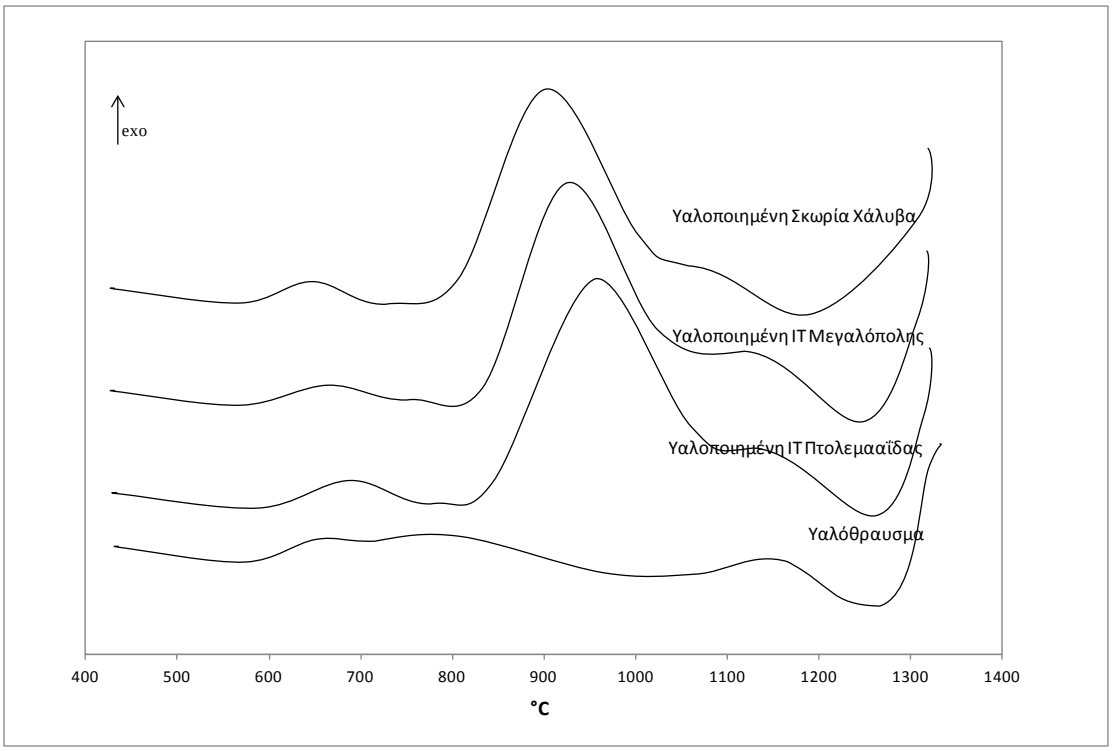
μειωθεί ο κίνδυνος πτητικότητας των βαρέων μετάλλων. Όταν το τήγμα έχει ιξώδες μικρότερο από 100Pas τότε είναι εύκολο να χυτευτεί σε καλούπι. Επομένως, η προσθήκη τροποποιητών δικτύου περιορίστηκε στο 20%.

Τα διαγράμματα ακτίνων-Χ μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 1450°C παρουσιάζονται στο σχήμα 14-2.



Σχήμα 14-2: Διάγραμμα ακτίνων-Χ των βιομηχανικών παραπροϊόντων μετά από θερμική κατεργασία στους 1450 ^{o}C

Μετά τη θερμική διεργασία η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και η σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής καμίνου υαλοποιήθηκαν δίνοντας άμορφα προϊόντα. Αντίθετα, η σκωρία σιδηρονικελίου κρυσταλλοποιήθηκε σε ένα βαθμό μετά τη θερμική κατεργασία. Και πιο συγκεκριμένα οι κρυσταλλικές φάσεις αυγίτη ($Ca(Mg, Al,Fe)Si_2O_6$), διοψίδιου ($Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$), ανορθίτη ($CaAl_2Si_2O_8$), χρωμίτη ($FeCr_2O_4$), σιδηρονικελίου (Fe-Ni), Λευκίτη ($KAlSi_2O_6$), Μαγνητίτη ($FeFe_2O_4$) μπορούν να αναγνωριστούν από τα διαγράμματα.



Σχήμα 14-3: Καμπύλες DTA των υαλοποιημένων υλικών

Η θερμοκρασία υαλώσεως (Tg) για τα παραγόμενα γυαλιά κυμαίνεται από τους 650-670 ^{o}C (σχήμα 14-3). Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tx) αυξάνει με την αύξηση του περιεχόμενου SiO_2. Η ικανότητα σχηματισμού γυαλιού μπορεί να εκτιμηθεί από την παρακάτω εξίσωση [1]:

$$S = \frac{(Tc - Tx)(Tx - Tg)}{Tg}$$

Όπου Tc η θερμοκρασία μέγιστης εξώθερμης αντίδρασης

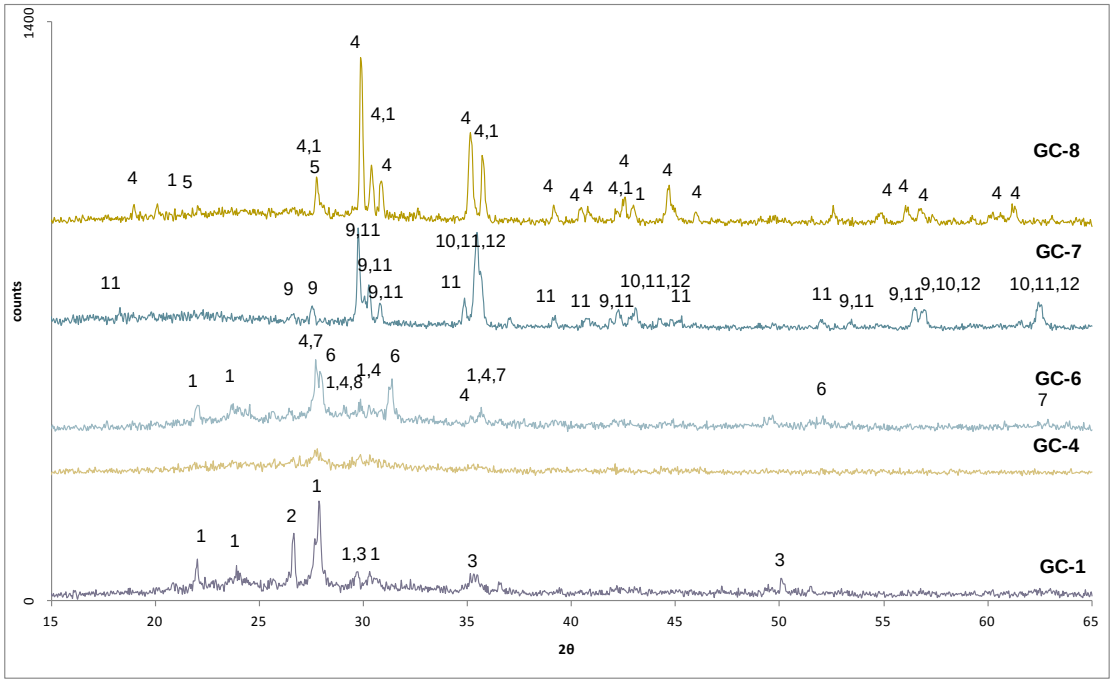
Πίνακας 14-2: Τιμές της ικανότητας σχηματισμού γυαλιού S

	Tg	**Tx**	**Tm**	**S**
G1	660	805	935	28,56
G4	670	810	980	35,52
G8	630	800	900	26,98

Τη μεγαλύτερη τάση για σχηματισμό γυαλιού δείχνει να έχει η λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας ακολουθούμενη από την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (πίνακας 14-2). Τη μικρότερη τάση παρουσιάζει η σκωρία χάλυβα. Αν και γενικότερα οι τιμές είναι υψηλές σε σχέση με τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές [1].

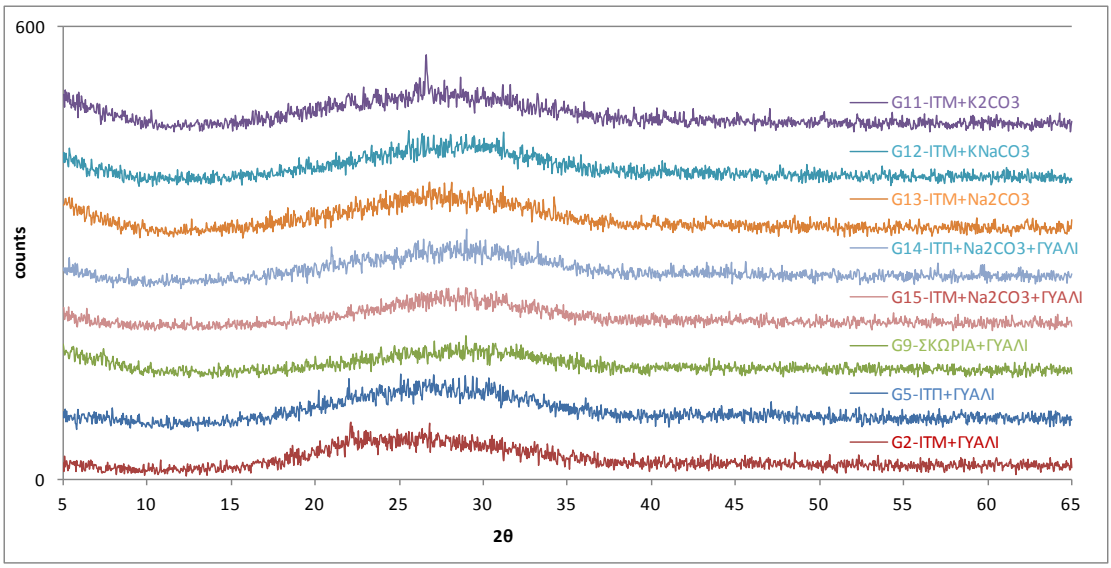
Όλα τα δείγματα που περιείχαν ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας και σκωρίας χάλυβα υαλοποιήθηκαν στους 1450°C , όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα XRD (σχήματα 14-5 και 14-7).

Με τη διαδικασία της κρυστάλλωσης στους 1000°C για 2 ώρες (σχήμα 14-4) για όλα τα μητρικά γυαλιά από βιομηχανικά απόβλητα επιτυγχάνεται κρυστάλλωση μόνο στο μητρικό γυαλί από ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και στο μητρικό γυαλί από σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής κλιβάνου. Το μητρικό γυαλί από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας δεν από-υαλοποιήθηκε στους 1000 ^{o}C, από την άλλη πλευρά η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας που έχει κατακρατήσει μέταλλα κατόρθωσε να σχηματίσει κρυστάλλους σε αυτή τη θερμοκρασία. Όσον αφορά το δείγμα που προκύπτει από τη σκωρία Fe-Ni ηλεκτρικής κλιβάνου δεν παρατηρούνται ουσιαστικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κρυστάλλωσης διότι το δείγμα παρουσίαζε ήδη κρυσταλλική δομή.

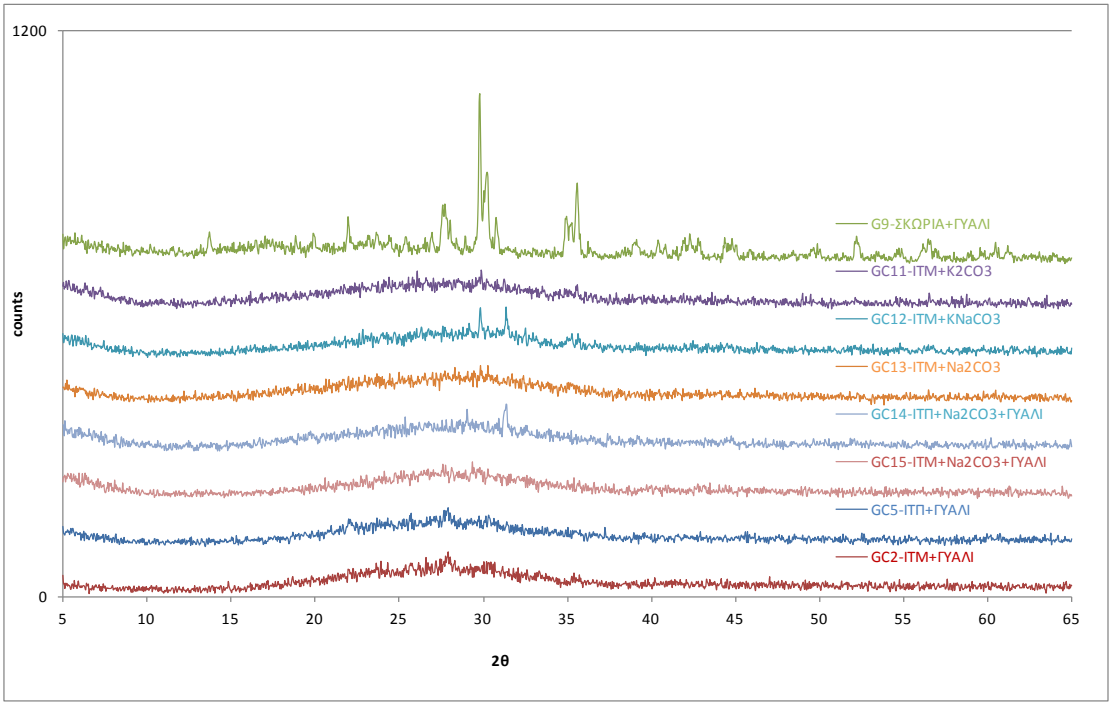


Σχήμα 14-4: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 1000°C, 2h)

1. PDF:41-1486-$CaAl_2Si_2O_8$, 2. PDF:33-1161-SiO_2, 3. PDF: 4-0201-$Ca(Fe,Mg)SiO_6$, 4. PDF: 41-1370-$Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$, 5. PDF: 20-548-$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$, 6. PDF: 35-0755-$Ca_2Al_2SiO_7$, 7. PDF: 39-1346- Fe_2O_3, 8. PDF: 43-1460-$CaSiO_3$, 9. PDF: 24-0202-$Ca(Mg, Al,Fe)Si_2O_6$, 10. PDF: 38-0466-$Ca(Mg, Fe, Al) (Si, Al)_2O_6$, 11. PDF: 34-0140-$FeCr_2O_4$, 12. PDF: 19-0629-$FeFe_2O_4$



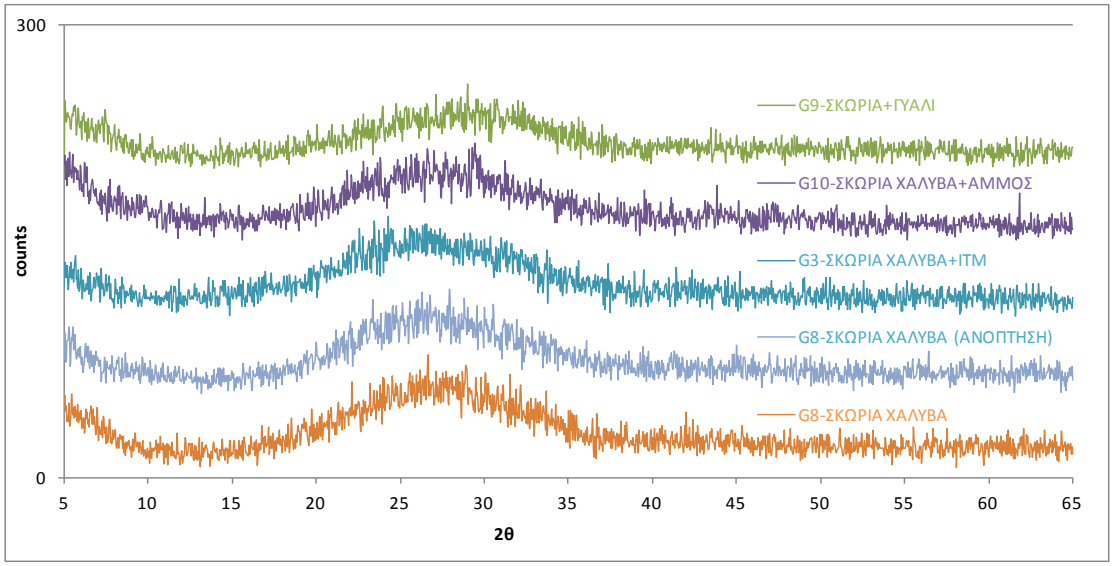
Σχήμα 14-5: Διάγραμμα ακτίνων-Χ των βιομηχανικών παραπροϊόντων με πρόσθετα μετά από θερμική κατεργασία στους 1450 ^{o}C



Σχήμα 14-6: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 1000°C, 2h)

Η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (δείγμα G1) μπορεί να δώσει υαλοκεραμικό υλικό μετά τη διαδικασία κρυστάλλωσης. Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που μπορούν να αναγνωριστούν από τα διαγράμματα XRD είναι ανορθίτης ($CaAl_2Si_2O_8$), χαλαζίας (SiO_2) και αυγίτης ($Ca(Fe,Mg,)SiO_6$). Παρόλα αυτά, η προσθήκη υαλοθραύσματος (σχήμα 14-6) δείχνει να μειώνει το βαθμό κρυστάλλωσης, όπως διαπιστώνεται από τα αντίστοιχα δείγματα (δείγμα GC-1 σε σύγκριση

με το δείγμα GC-2). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του Na_2O και K_2O στη δομή του υαλοθραύσματος, τα οποία δρουν ως τροποποιητές δικτύου και είναι πιθανό να καταστέλλουν την αντίδραση κρυστάλλωσης [2]. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα όταν για την παραγωγή γυαλιού προστεθεί K_2CO_3, Na_2CO_3 ή $KNaCO_3$.

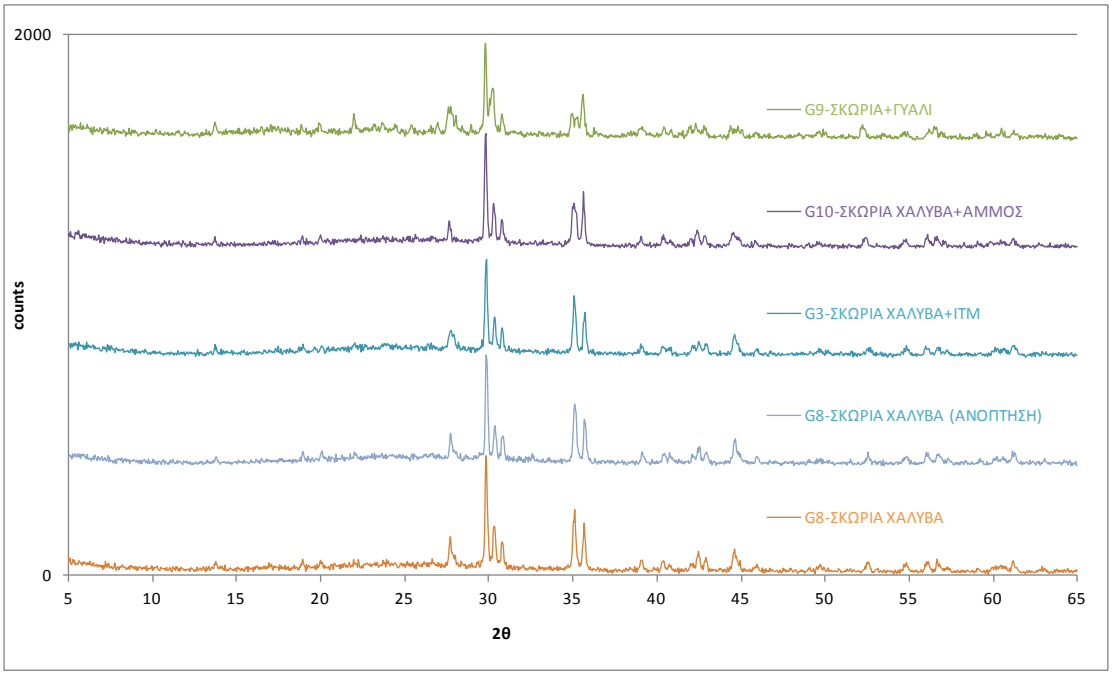


Σχήμα 14-7: Διάγραμμα ακτίνων-Χ όλων των παραγόμενων γυαλιών με σκωρία χάλυβα

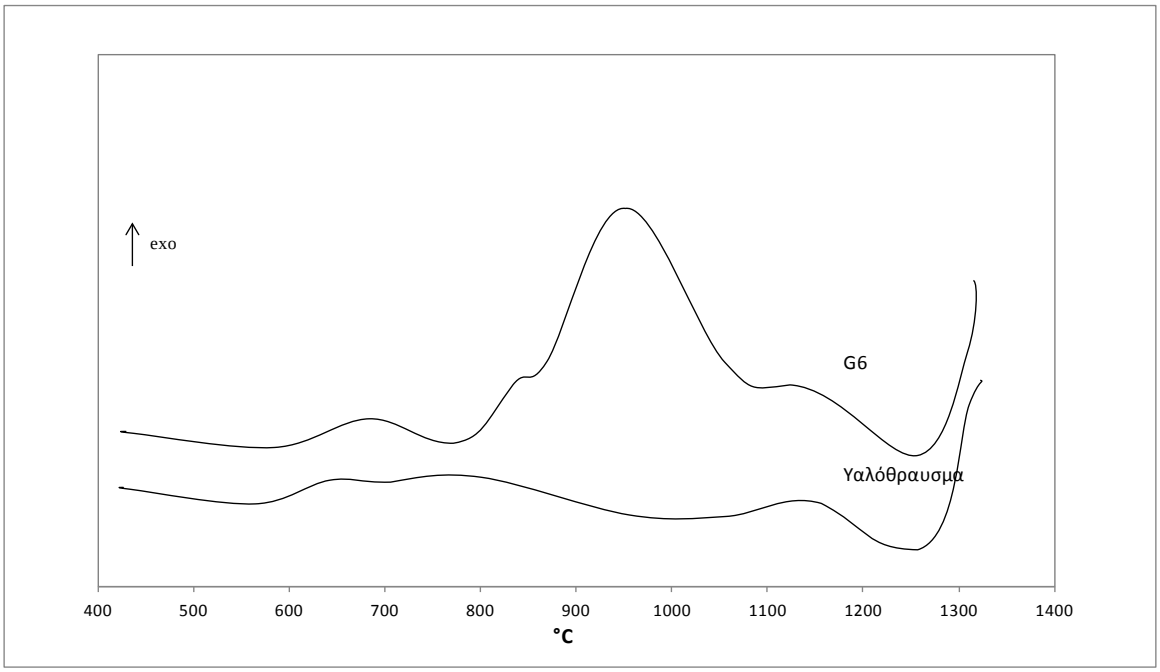
Τα διαγράμματα XRD των προκυπτόντων υαλοκεραμικών από λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (δείγμα G1) έδειξαν ότι το υαλοποιημένο δείγμα μπορεί να από-υαλοποιηθεί στους 900°C και σταδιακά να αναπτυχθεί κρυστάλλωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (σχήμα 14-11).

Όσον αφορά τα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, το δείγμα G6 δείχνει να έχει τη μεγαλύτερη τάση κρυστάλλωσης, όπως διαφαίνεται από την ανάλυση XRD (σχήματα 14-4, 14-6 και 14-10). Είναι φανερό ότι, η παρουσία των μετάλλων έστω και σε μικρές ποσότητες ευνοεί την κρυστάλλωση. Επομένως, ο βαθμός κρυστάλλωσης είναι ξεκάθαρα συνάρτηση της αρχικής σύστασης. Από την εξέταση της κρυσταλλικής δομής του δείγματος GC6 θα μπορούσε να αναφερθεί ότι οι κύριες φάσεις που είναι παρούσες είναι ανορθίτης ($CaAl_2S_2O_8$), διοψίδιος ($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$), γκελενίτης ($Ca_2Al_2SiO_7$), μαγγεμίτης (Fe_2O_3) και βολαστονίτης ($CaSiO_3$). Όλα τα υπόλοιπα δείγματα που αποτελούνταν κυρίως από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας δεν παρουσίασαν μεγάλη τάση για κρυστάλλωση κατά τη διαδικασία από-υαλοποίησης, παρά μόνο με επέκταση της διαδικασίας κρυστάλλωσης για 4 ώρες (σχήμα 14-10). Η ικανότητα του δείγματος G6 να κρυσταλλοποιηθεί είναι επίσης φανερή από το διάγραμμα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης του αρχικού υαλοποιημένου υλικού. Από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως και τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης μπορεί να επαληθευθεί η τάση του παραγόμενου υαλοποιημένου υλικού προς τη μετατροπή σε ένα ημικρυσταλλικό υλικό. Στο σχήμα 14-9 παρουσιάζεται η καμπύλη DTA του δείγματος G6 και δείγματος υαλοθραύσματος. Η έντονη κορυφή στους 800-

1000°C είναι ευδιάκριτη, από την άλλη πλευρά το υαλόθραυσμα δεν παρουσιάζει κάποια τάση προς κρυστάλλωση.

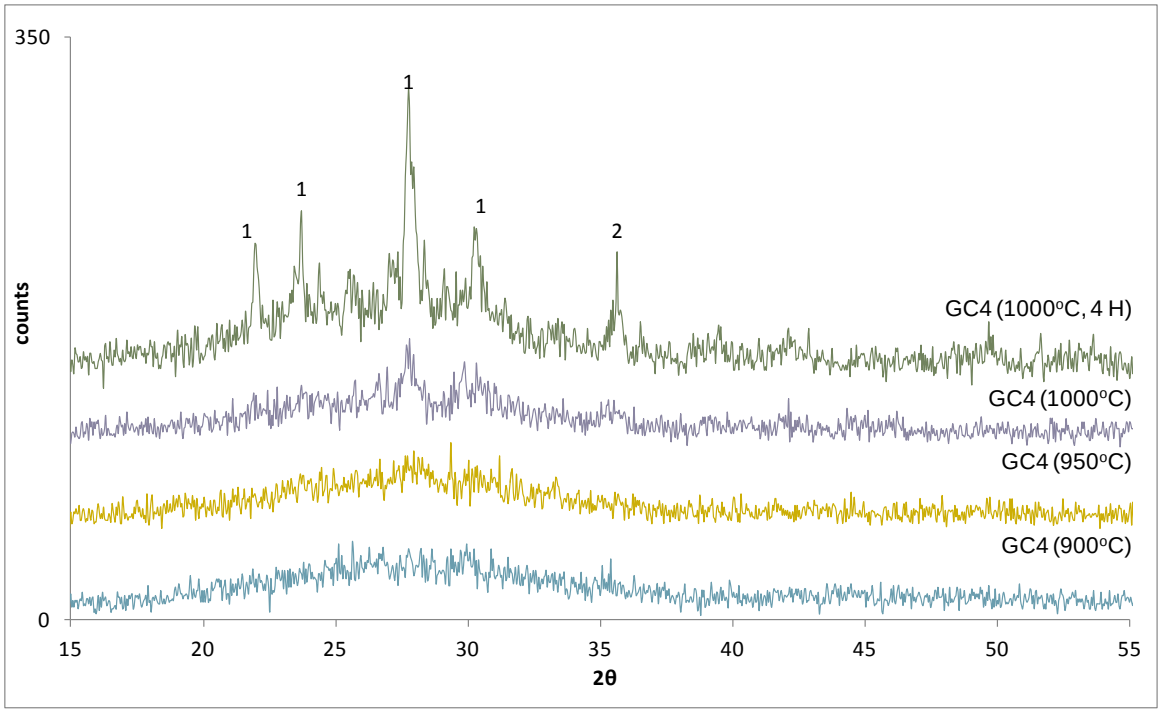


Σχήμα 14-8: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών με σκωρία χάλυβα (devitrification: 1000°C, 2h)



Σχήμα 14-9: Καμπύλη DTA του δείγματος G6 και του υαλοθραύσματος

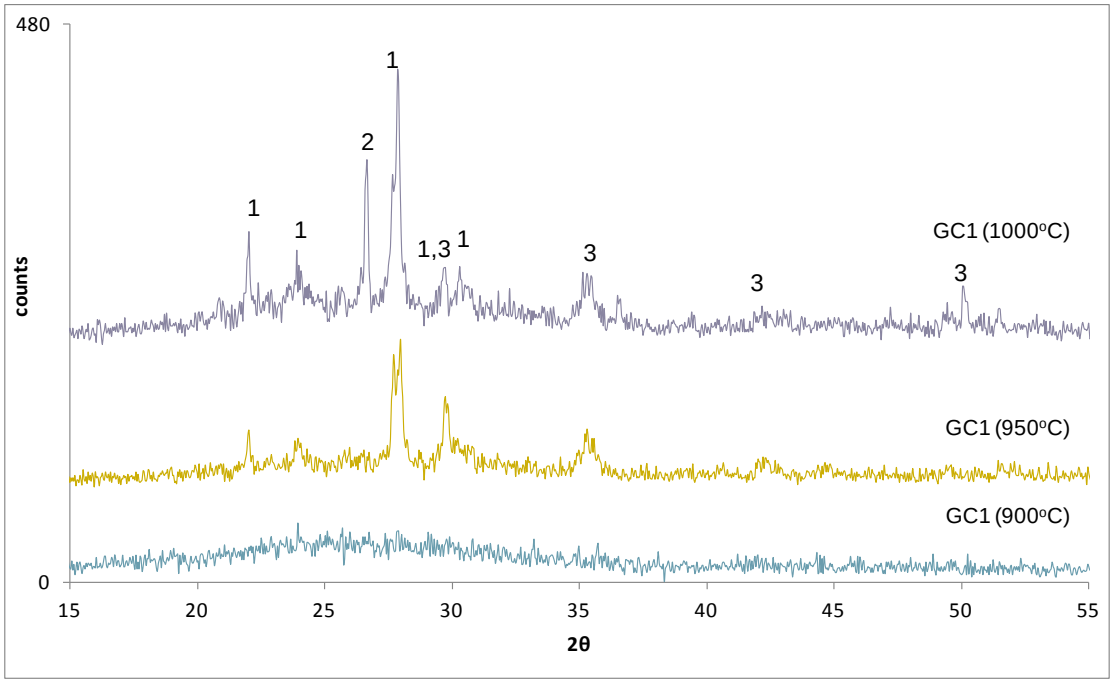
Σύμφωνα με τη θεωρία της σταθερής ενέργειας στη δομή μίας μονάδας γυαλιού, οι δομικές μονάδες σε ένα σύστημα γυαλιού $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ είναι $[SiO_4]$ και $[AlO_4]Ca[AlO_4]$[3]. Όταν θερμανθούν σε θερμοκρασία πυρηνοποίησης, το ελεύθερο Ca^{2+} έχει την τάση να ενώνεται με τη δομική μονάδα $[SiO_4]$ ώστε αρχικά να παράγεται βολαστονίτης. Κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης η δομική μονάδα $[AlO_4]Ca[AlO_4]$ οδηγείται στην αναδιάταξη και στην ένωση με $[SiO_4]$ ώστε να σχηματιστεί ανορθίτης ως η κύρια κρυσταλλική φάση στο σύστημα του υαλοκεραμικού [4]. Τα ιόντα μετάλλων στο μητρικό γυαλί αναδιατάσσονται και δίνουν τη δομή των κρυστάλλων, επομένως και άλλες κρυσταλλικές φάσεις μπορούν να δημιουργηθούν όπως διοψίδιος, καλσίτης, γκελενίτης και μουλλίτης να σχηματιστούν στο σύστημα του υαλοκεραμικού [5].



Σχήμα 14-10: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h)
GC-1: 1. PDF:41-1486-$CaAl_2Si_2O_8$, 2. PDF: 4-0201-$Ca(Fe,Mg,)SiO_6$

Όλα τα υαλοποιημένα δείγματα τα οποία αποτελούνταν από σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής καμίνου (δείγματα G-8, G-9, G-10) τα οποία υποβλήθηκαν στη διαδικασία κρυστάλλωσης παρουσίασαν κρυσταλλικούς σχηματισμούς (σχήμα 14-8). Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που παρουσιάστηκαν ήταν διοψίδιος ($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$), ανορθίτης ($CaAl_2Si_2O_8$), ασβεστούχος αλβίτης ($(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$). Το προκύπτον υαλοκεραμικό από το μείγμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης και σκωρίας χάλυβα ηλεκτρικής κλιβάνου (δείγμα G3-σχήμα 14-8) ήταν παρόμοιο με τα δείγματα που είχαν ως κύριο συστατικό σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής καμίνου. Η παρουσία της άμμου

Αιγύπτου (δείγμα G10-σχήμα 14-14) δείχνει να ευνοεί την παραγωγή ανορθίτης ενώ η παρουσία του υαλοθραύσματος (δείγμα G9-σχήμα 14-8) προωθεί την παραγωγή ασβεστούχου αλβίτη.

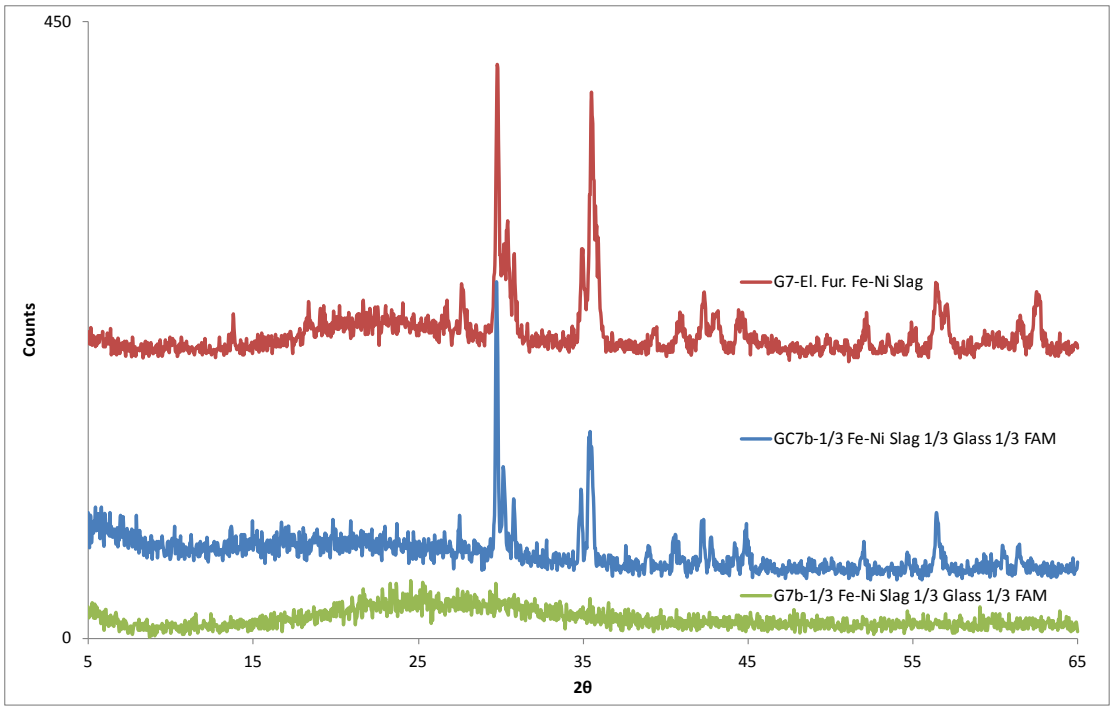


Σχήμα 14-11: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h)
GC-1: 1. PDF:41-1486-$CaAl_2Si_2O_8$, 2. PDF:46-1045-SiO_2, 3. PDF: 4-0201-$Ca(Fe,Mg,)SiO_6$

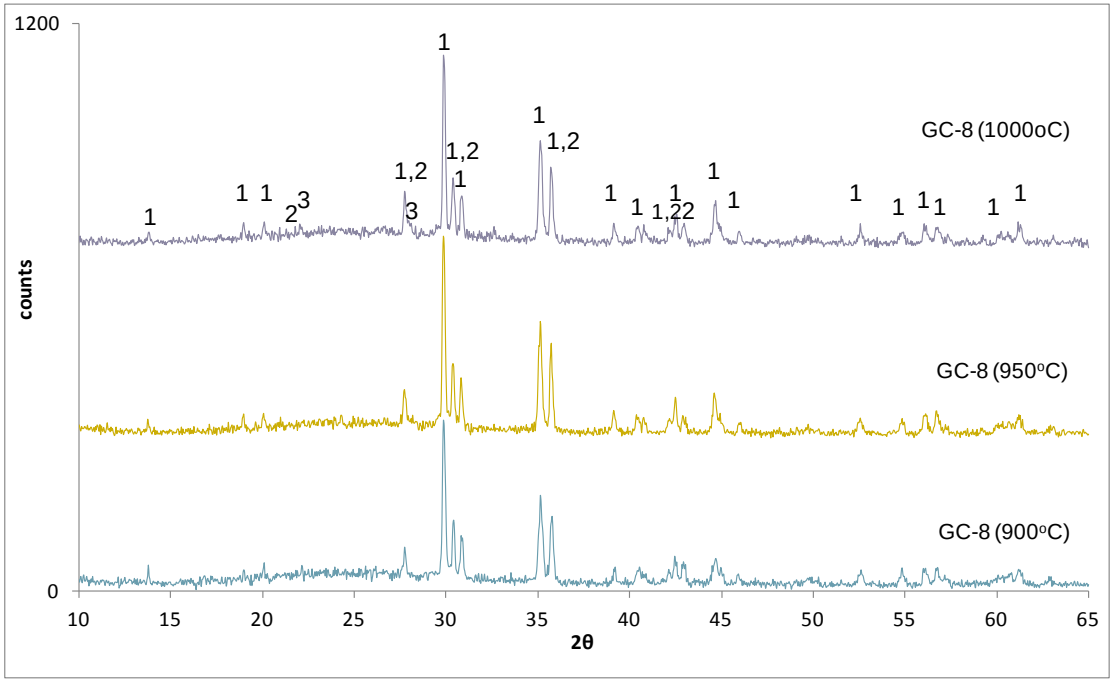
Δεν υπάρχει σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας από-υαλοποίησης της σκωρίας χάλυβα (σχήμα 14-13). Η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης δεν αλλάζει σημαντικά το τελικό προϊόν. Παρόλα αυτά, η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης απαιτεί μεγαλύτερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (σχήμα 14-15).

Λόγω της μη δυνατότητας υαλοποίησης της σκωρίας σιδηρονικελίου παρασκευάστηκε ένα νέο δείγμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε 1/3 σκωρία σιδηρονικελίου, 1/3 υαλόθραυσμα και 1/3 ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη αναλογία μορφοποιητών και τροποποιητών δικτύου.

Με αυτό τον τρόπο κατέστη δυνατή η υαλοποίηση της σκωρίας σιδηρονικελίου με την παραγωγή ενός άμορφου υλικού (σχήμα 14-12). Μετά τη θερμική επεξεργασία κρυστάλλωσης στους 950°C το παραγόμενο υαλοκεραμικό ήταν αντίστοιχο με το υλικό που προέκυψε από την έψηση της σκωρίας στους 1450 °C.

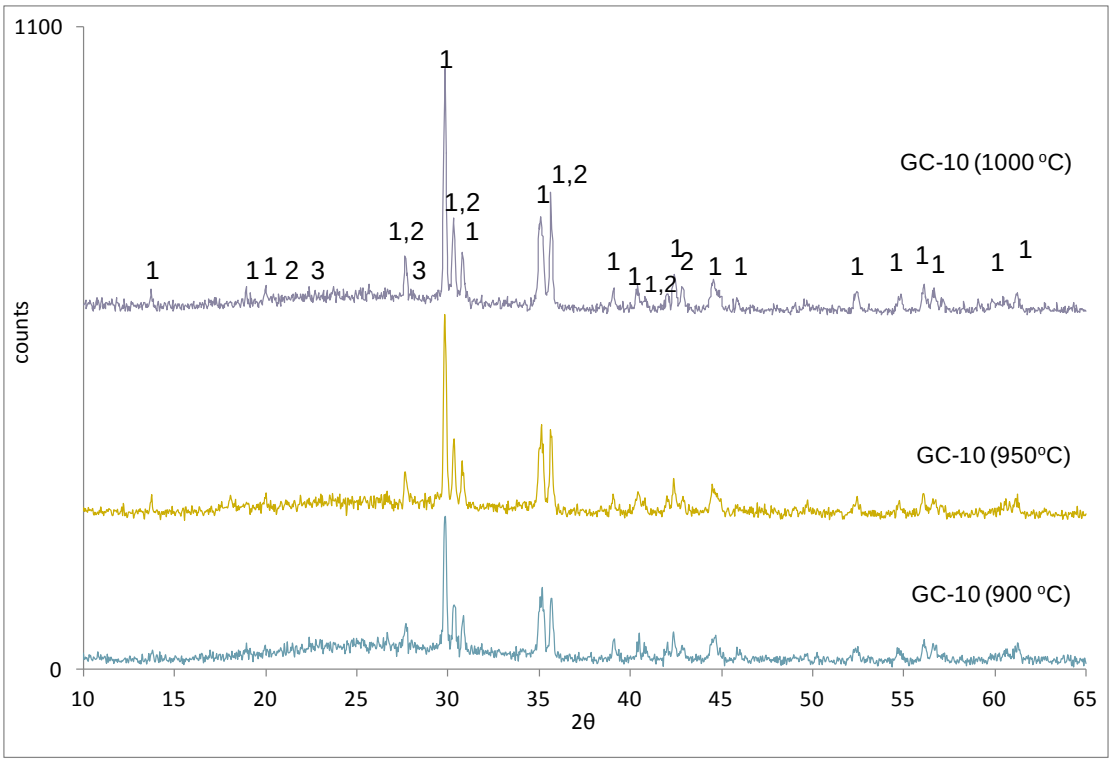


Σχήμα 14-12: XRD των παραγόμενων υάλων και υαλοκεραμικών από σκωρία σιδηρονικελίου



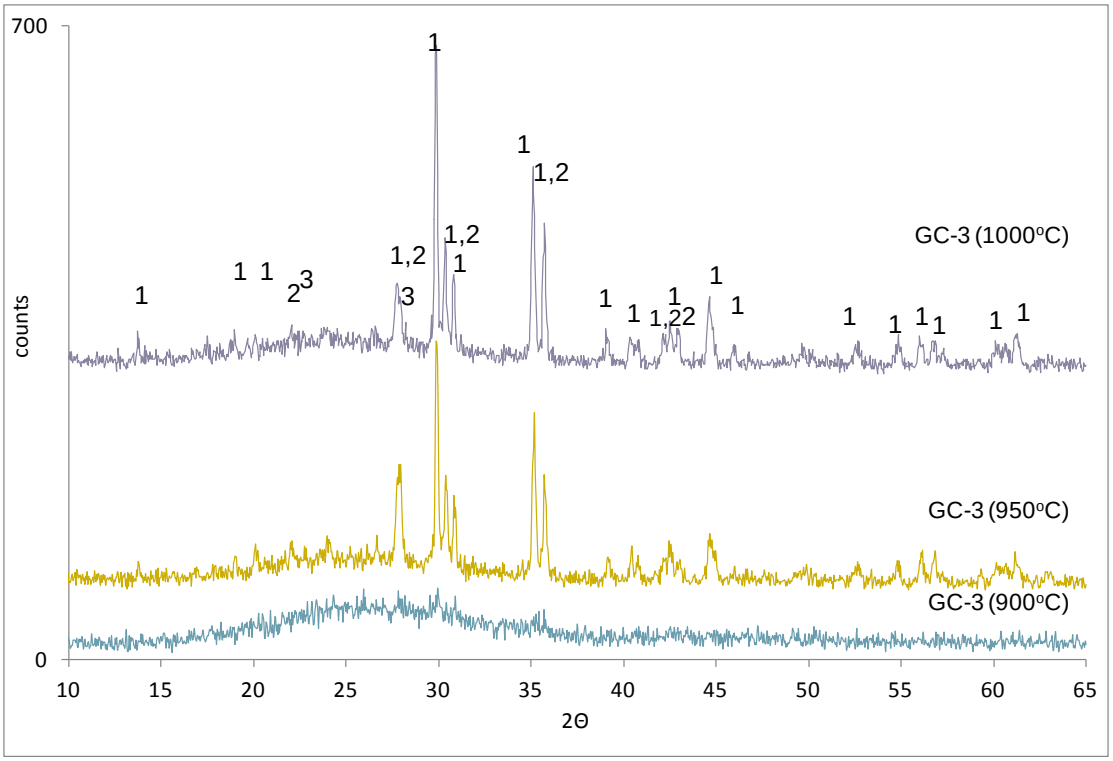
Σχήμα 14-13: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h)

1. PDF: 41-1370-$Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$, 2. PDF:41-1486-$CaAl_2Si_2O_8$, 3. PDF: 20-548-$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$.



Σχήμα 14-14: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h)

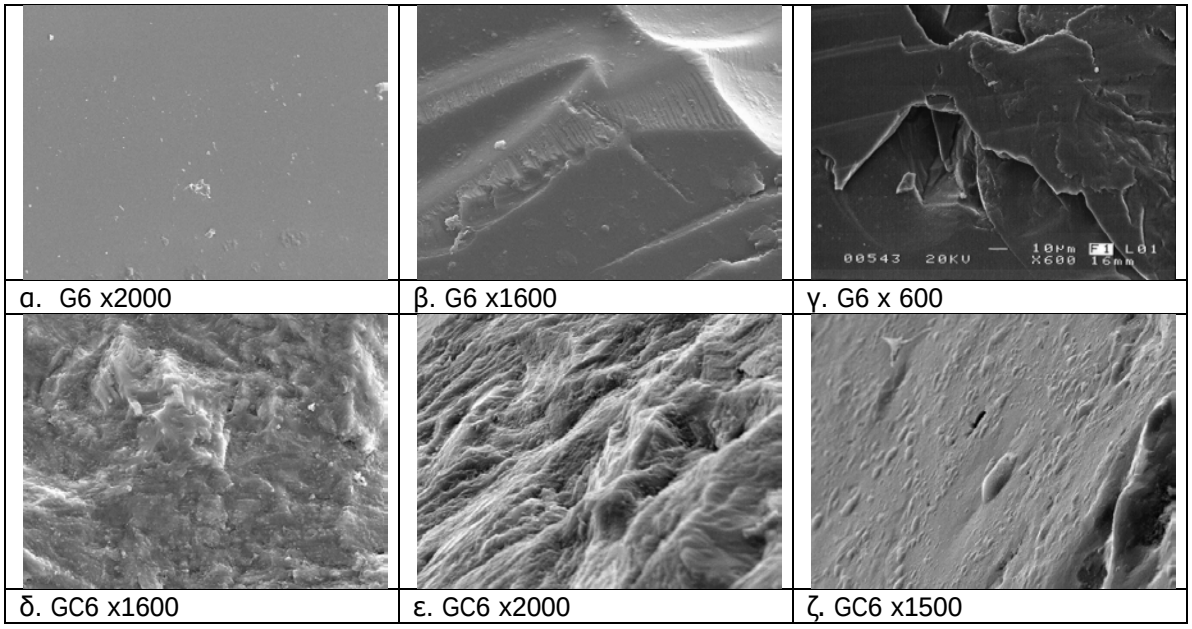
G-10: 1. PDF: 41-1370-Ca(Mg,Al)(Si,Al)$_2$O$_6$, 2. PDF:41-1486-CaAl$_2$Si$_2$O$_8$, 3. PDF: 20-548-(Na,Ca)(Si,Al)$_4$O$_8$



Σχήμα 14-15: XRD των παραγόμενων υαλοκεραμικών (devitrification: 900, 950, 1000°C, 2h)

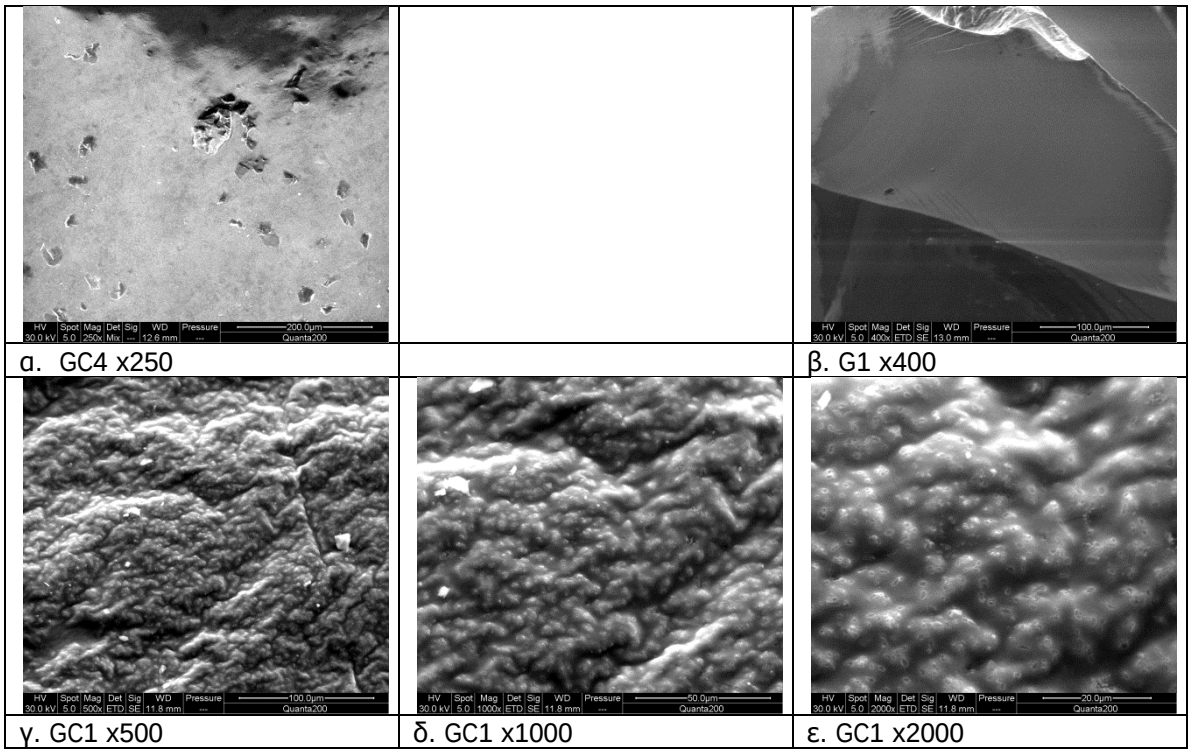
G-3: 1. PDF: 41-1370-Ca(Mg,Al)(Si,Al)$_2$O$_6$, 2. PDF:41-1486-CaAl$_2$Si$_2$O$_8$, 3. PDF: 20-548-(Na,Ca)(Si,Al)$_4$O$_8$

Τα αποτελέσμα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων–Χ ενισχύονται από την παρατήρηση των υλικών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Στο σχήμα 14-16 (α., β., γ.) παρουσιάζεται το δείγμα G6, το οποίο είναι ένα άμορφο υαλοποιημένο υλικό. Μετά τη θερμική κατεργασία του δείγματος στους 1000 ^{o}C δημιουργείται μία κρυσταλλική δομή στο δείγμα (σχήμα 14-16-δ., ε., ζ.). Αντίστοιχα, το δείγμα προερχόμενο από ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (σχήμα 14-17) από μία άμορφη δομή μετατρέπεται σε ένα κρυσταλλικό υλικό.



α. G6 x2000	β. G6 x1600	γ. G6 x 600
δ. GC6 x1600	ε. GC6 x2000	ζ. GC6 x1500

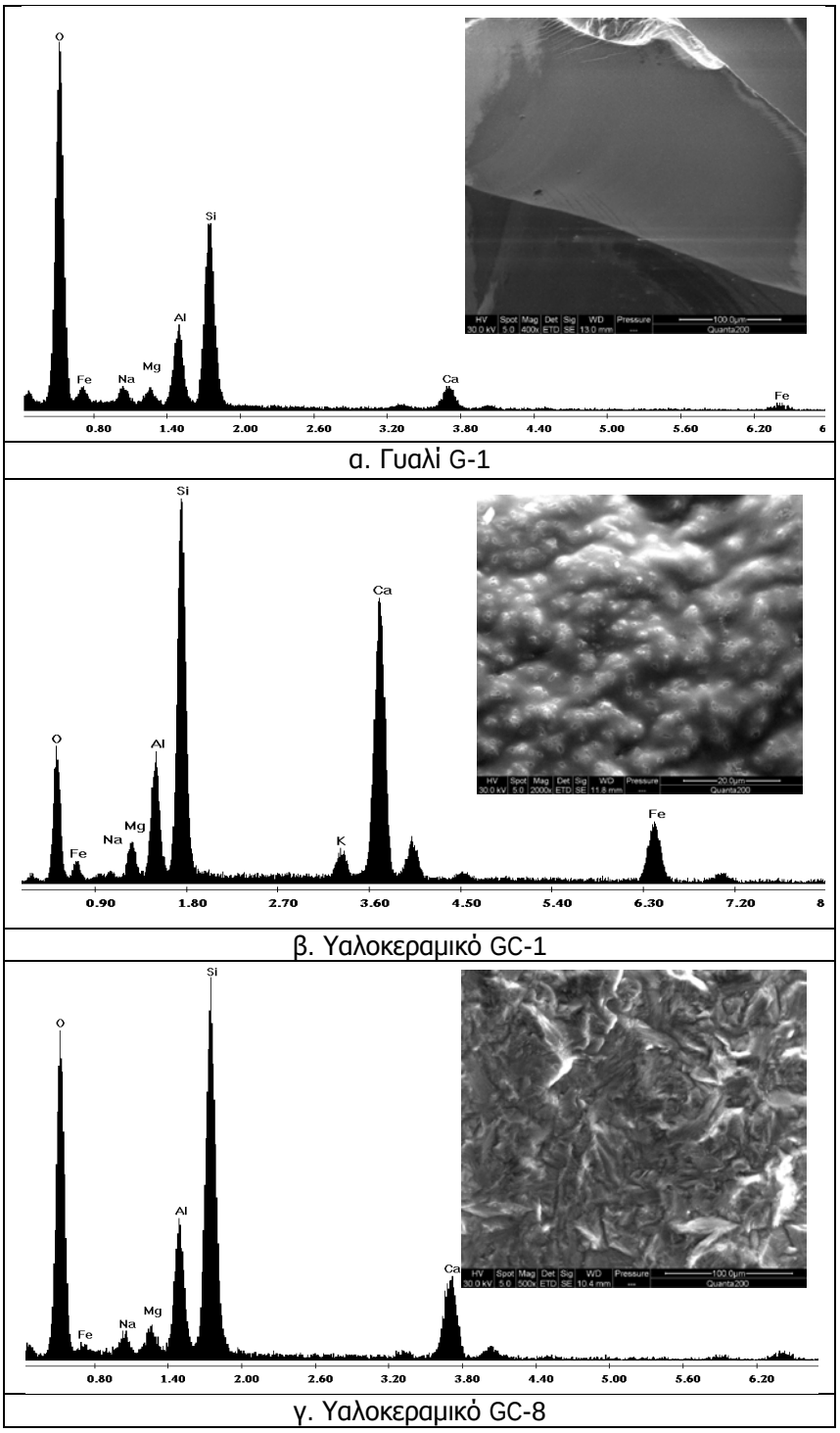
Σχήμα 14-16: εικόνες SEM παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών



α. GC4 x250		β. G1 x400
γ. GC1 x500	δ. GC1 x1000	ε. GC1 x2000

Σχήμα 14-17: εικόνες SEM παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών

Στο σχήμα 14-18 παρουσιάζονται οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου συνοδευόμενες από την αντίστοιχη ανάλυση EDS. Στο δείγμα GC1 είναι πιο έντονη η παρουσία του σιδήρου, πιθανότατα λόγω της κρυσταλλικής δομής του αυγίτη.



Σχήμα 14-18: SEM-EDS παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών

Πίνακας 14-3: Πυκνότητες των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
Πυκνότητα (g/cm^3)	2,858	2,667	3,079	2,851	2,666	4,000		3,637
	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	
Πυκνότητα (g/cm^3)	3,638	3,636	2,847	2,850	2,789	2,685	2,653	
	GC1	GC2	GC3	GC4	GC5	GC6	GC7	GC8
Πυκνότητα (g/cm^3)	2,875	2,701	3,081	2,858	2,667	4,002		3,654
	GC9	GC10	GC11	GC12	GC13	GC14	GC15	
Πυκνότητα (g/cm^3)	3,636	3,665	2,843	2,845	2,792	2,683	2,655	

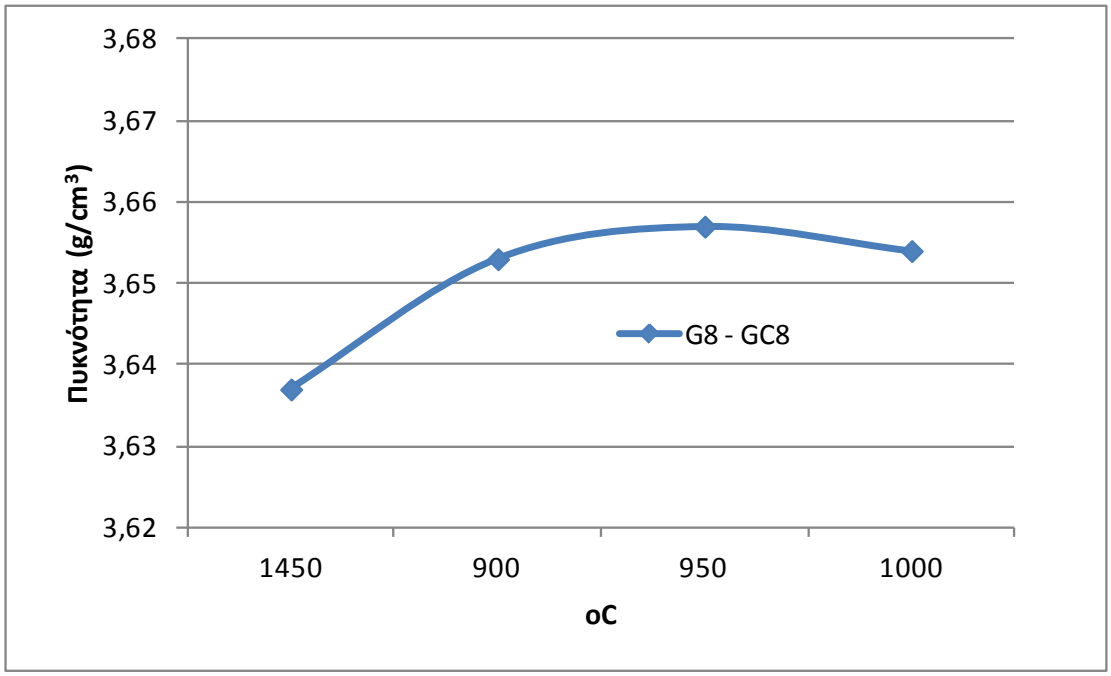
Οι τιμές της πυκνότητας τόσο των υάλων όσο και των υαλοκεραμικών παρουσιάζονται στον πίνακα 14-3.

Η πυκνότητα των υάλων και των υαλοκεραμικών που παράχθηκαν από λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα τόσο από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης όσο και της Πτολεμαΐδας παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές πυκνότητας από τα γυαλιά και υαλοκεραμικά που παράχθηκαν από σκωρίες μεταλλουργίας. Τη μόνη εξαίρεση αποτελεί το γυαλί και το υαλοκεραμικό από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας η οποία έχει προηγουμένως χρησιμοποιηθεί για την κατακράτηση βαρέων μετάλλων. Στην περίπτωση αυτή το προκύπτον γυαλί και υαλοκεραμικό έχει υψηλή τιμή πυκνότητας.

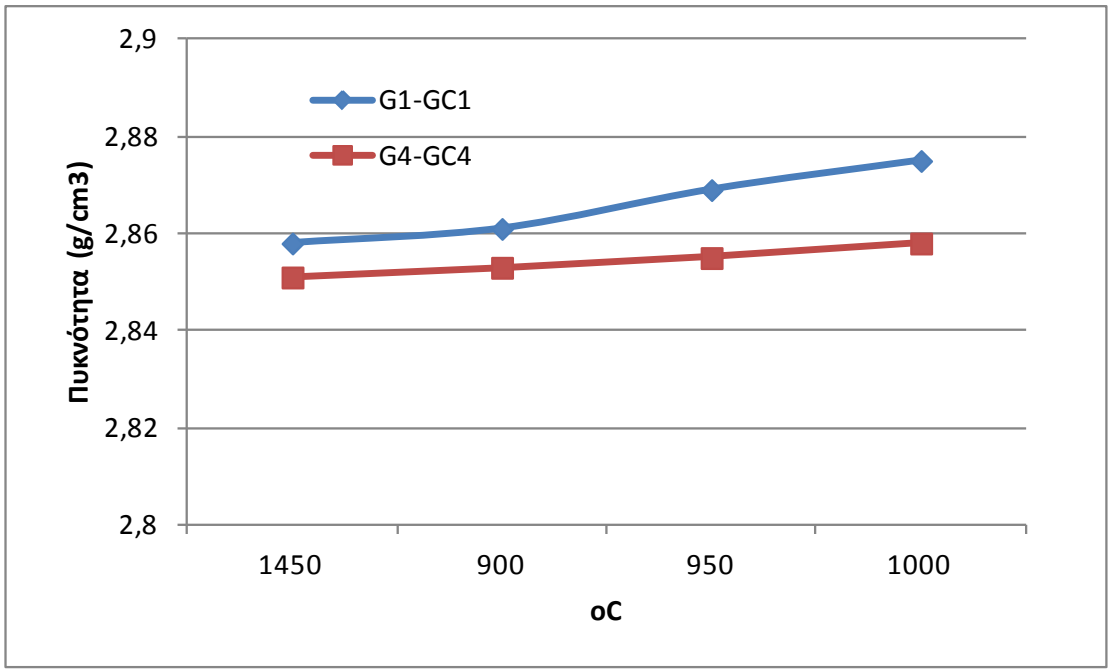
Το σχήμα 14-19 δείχνει τις τιμές πυκνότητας του παραγόμενου υαλοκεραμικού GC8 με θερμική κατεργασία 2 ωρών σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται και η πυκνότητα του μητρικού γυαλιού. Η κρυστάλλωση είναι αποτελεσματική για θερμοκρασίες πάνω από 900 ^{o}C για το γυαλί από σκωρία χάλυβα. Με θέρμανση του μητρικού γυαλιού σε υψηλότερες θερμοκρασίες η πυκνότητα μειώνεται που υποδεικνύει τη μείωση της κρυστάλλωσης [6]. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο βαθμός κρυστάλλωσης και οι αντίστοιχες μεταβολές της πυκνότητας επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα των ακτίνων-Χ.

Αντίθετα, για τα γυαλιά που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα υπάρχει συνεχής αύξηση της πυκνότητας που υποδηλώνει και την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας (σχήμα 14-20).

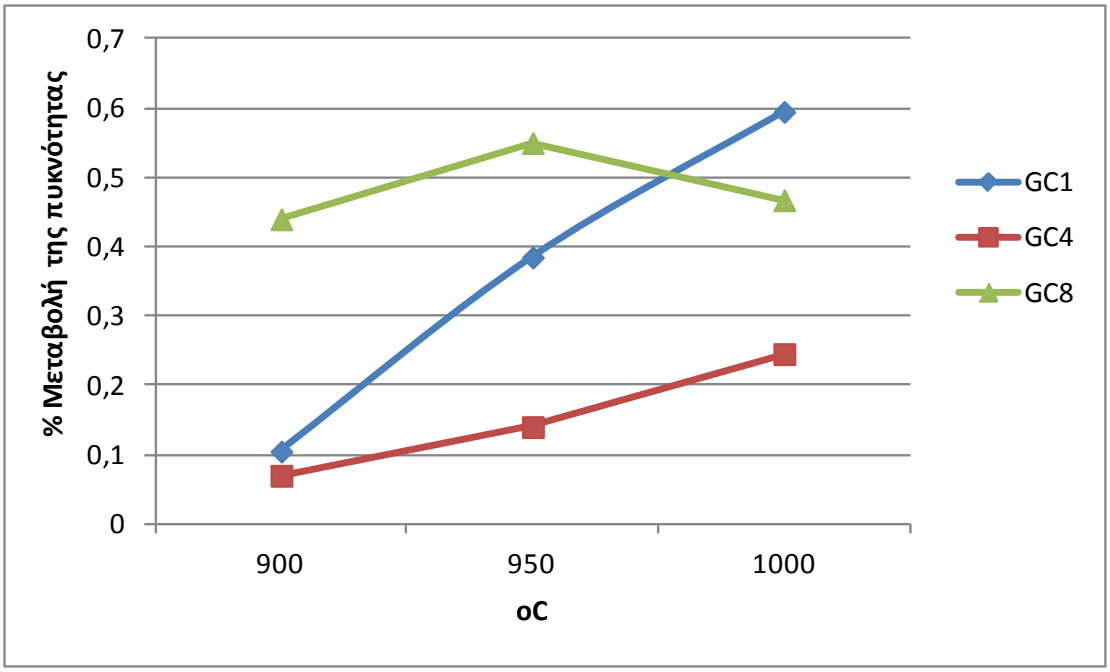
Ο μικρότερος βαθμός κρυστάλλωσης δίνει και μικρότερες τιμές της πυκνότητας του υαλοκεραμικού. Παράλληλα με την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης μπορεί να σχηματιστεί μια πιο πυκνή κρυσταλλική δομή και ο χώρος των πόρων μεταξύ των κρυστάλλων σταδιακά να μειώνεται (σχήμα 14-21).



Σχήμα 14-19: Πυκνότητας του υαλοκεραμικού G8-GC8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



Σχήμα 14-20: Πυκνότητα των δειγμάτων G1-GC1 και G4-GC4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



Σχήμα 14-21: Μεταβολή της πυκνότητας των παραγόμενων υαλοκεραμικών με τη θερμοκρασία

Βάση της ανάλυσης DTA υπολογίστηκε ο λόγος μεταξύ της υαλώδους μεταπτώσεως και της απόλυτης θερμοκρασίας τήξεως Tg/Tm. Αυτός ο λόγος [7] είναι μια χρήσιμη παράμετρος για τον προσδιορισμό της διαδικασίας κρυστάλλωσης. Όταν ο λόγος Tg/Tm < 0,58 τότε τα γυαλιά κρυσταλλώνονται εσωτερικά (ομογενής πυρηνοποίηση), ενώ για τα γυαλιά που κρυσταλλώνονται από την επιφάνεια (ετερογενής πυρηνοποιήση) Tg/Tm > 0,58 [8, 9, 10].

Τα γυαλιά G1 και G4 έχουν λόγο Tg/Tm > 0,58 ενώ το G8 Tg/Tm < 0,58. Επομένως, στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας είναι πιθανό να υπερισχύει ο μηχανισμός ετερογενούς πυρηνοποίησης ενώ στη σκωρία χάλυβα ο ομογενής μηχανισμός πυρηνοποίησης. Όπως φαίνεται και από τις φωτογραφίες (σχήμα 14-22) των δειγμάτων των υαλοκεραμικών η υποϋαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης έχουν κρυσταλλωθεί στην επιφάνεια ενώ η σκωρία χάλυβα έχει κρυσταλλωθεί ομογενώς.

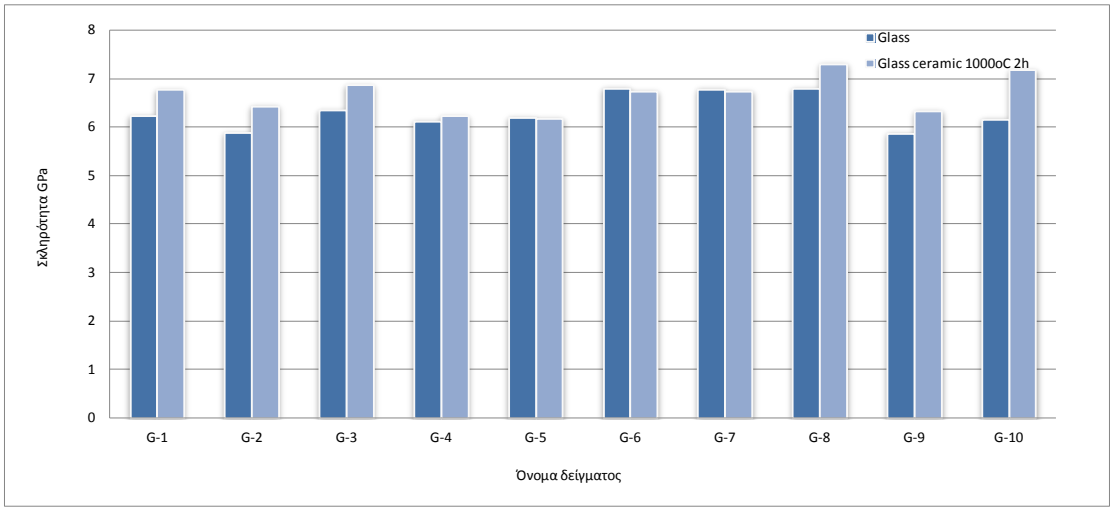
α. GC6

β. G1 x400

γ. G8

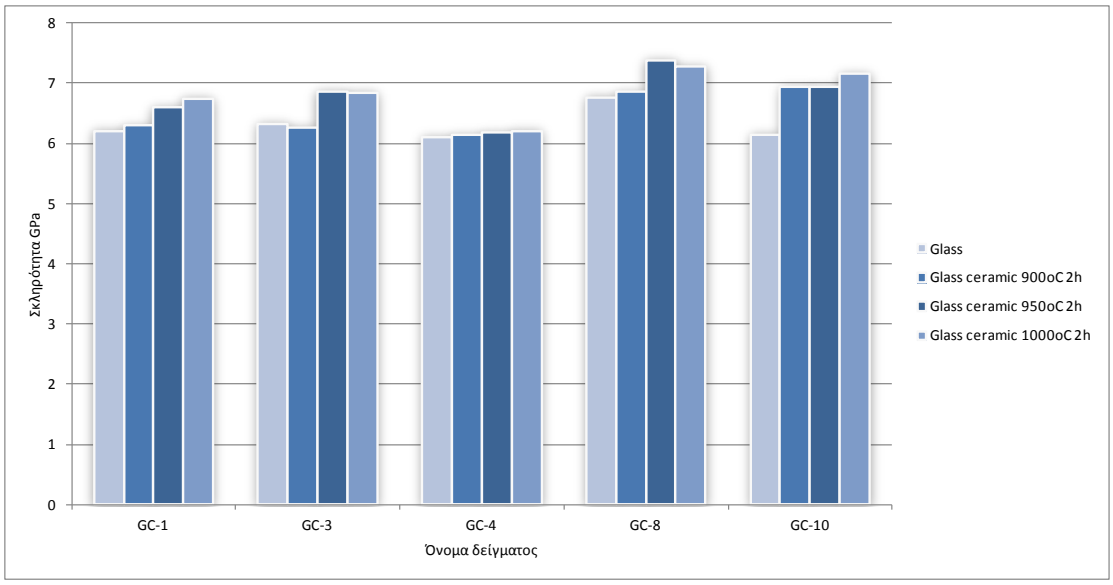
Σχήμα 14-22: Φωτογραφίες των παραγόμενων υάλων και υαλοκεραμικών

Τα αποτελέσματα της σκληρότητας Vickers παρουσιάζονται στα σχήματα 14-23 και 14-24. Η διαδικασία από-υαλοποίησης δείχνει να ευνοεί τη σκληρότητα του τελικού προϊόντος. Η αύξηση των τιμών σκληρότητας οφείλεται στην ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Όπως ήταν αναμενόμενο δεν παρατηρήθηκε μεταβολή των τιμών της σκληρότητας των δειγμάτων από σκωρία Fe-Ni ηλεκτρικής καμίνου (δείγμα G7) κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης. Η παρουσία του γυαλιού δείχνει να μειώνει τις τιμές της σκληρότητας των υαλοκεραμικών (δείγματα G2, G5, G9). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αναστολή της κρυστάλλωσης λόγω της παρουσίας του υαλοθραύσματος. Επιπρόσθετα, η παρουσία του διοψίδιου ως κύρια κρυσταλλική φάση έχει ευεργετική επίδραση στη σκληρότητα των τελικών υλικών (δείγματα G3, G8, G10), σε σχέση με τα δείγματα που η κύρια κρυσταλλική φάση είναι ο ανορθίτης (δείγματα G1, G6). Γενικότερα, οι τιμές της σκληρότητας των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών είναι υψηλές συγκρινόμενες με τη σκληρότητα του κοινού γυαλιού που είναι 4,1 GPa [1].



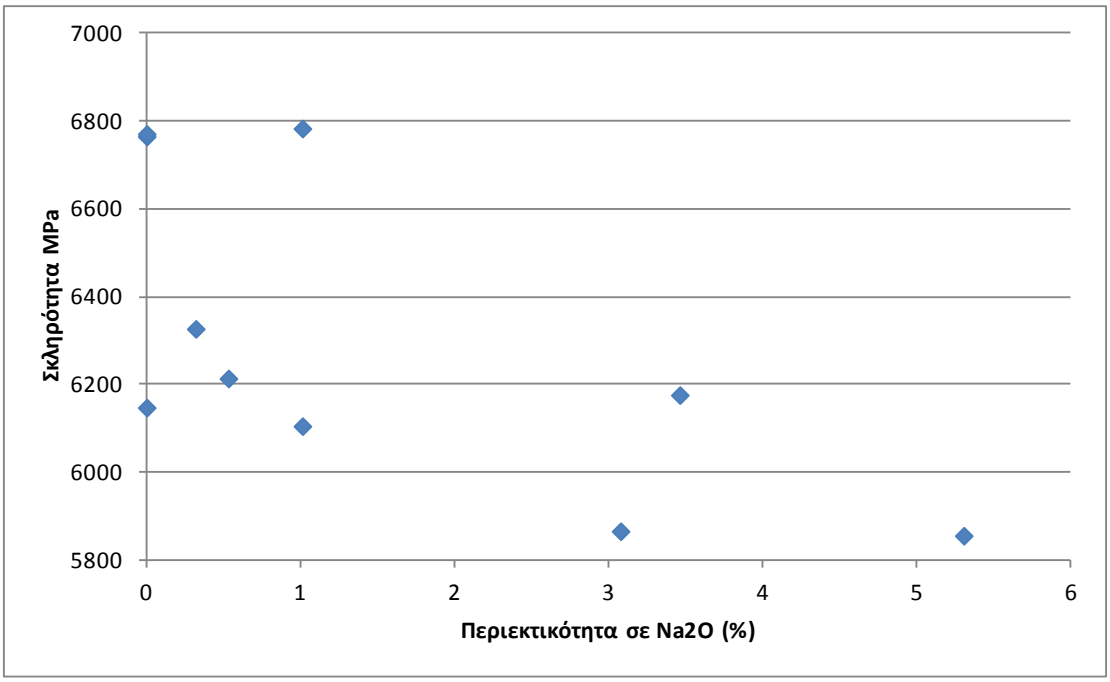
Σχήμα 14-23: Σκληρότητα των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών στους 1000°C

Επομένως, είναι φανερό ότι ο διοψίδιος είναι προτιμητέα κρυσταλλική φάση σε σχέση με τον ανορθίτη, από τη σκοπιά των μηχανικών αντοχών των παραγόμενων υαλοκεραμικών. Αντίστοιχη τάση έχει αναφερθεί από τους Park et al. [11] κατά την παραγωγή υαλοκεραμικών από τέφρα ιλύος καθαρισμού λυμάτων. Ο διοψίδιος επίσης προτείνεται ως η προτιμητέα κρυσταλλική φάση για την παραγωγή υαλοκεραμικών σε σχέση με τον βολαστονίτη [12] ακόμα και αν η ποσότητα του βολαστονίτη είναι μικρότερη από του διοψίδιου.



Σχήμα 14-24: Σκληρότητα των παραγόμενων γυαλιών και υαλοκεραμικών στους 900, 950, 1000°C

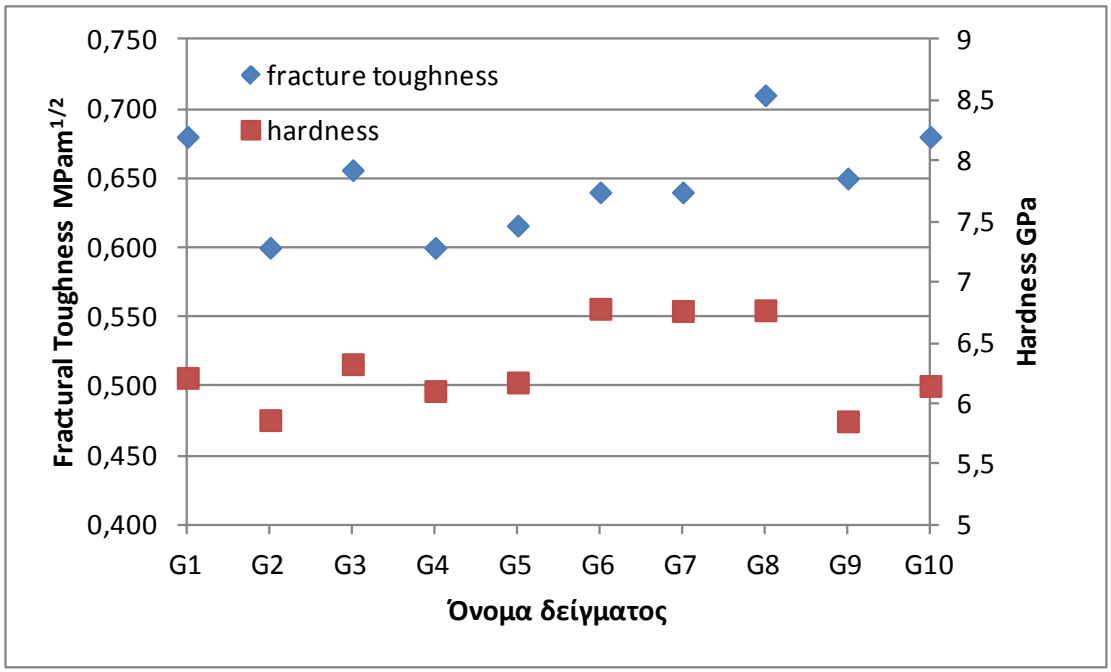
Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε εξάρτηση της σκληρότητας σε σχέση με το περιεχόμενο ποσοστό σε οξείδιο του νατρίου. Τα αποτελέσματα της σκληρότητας σε σχέση με την παρουσία του οξειδίου του νατρίου παρουσιάζονται στο σχήμα 14-25.



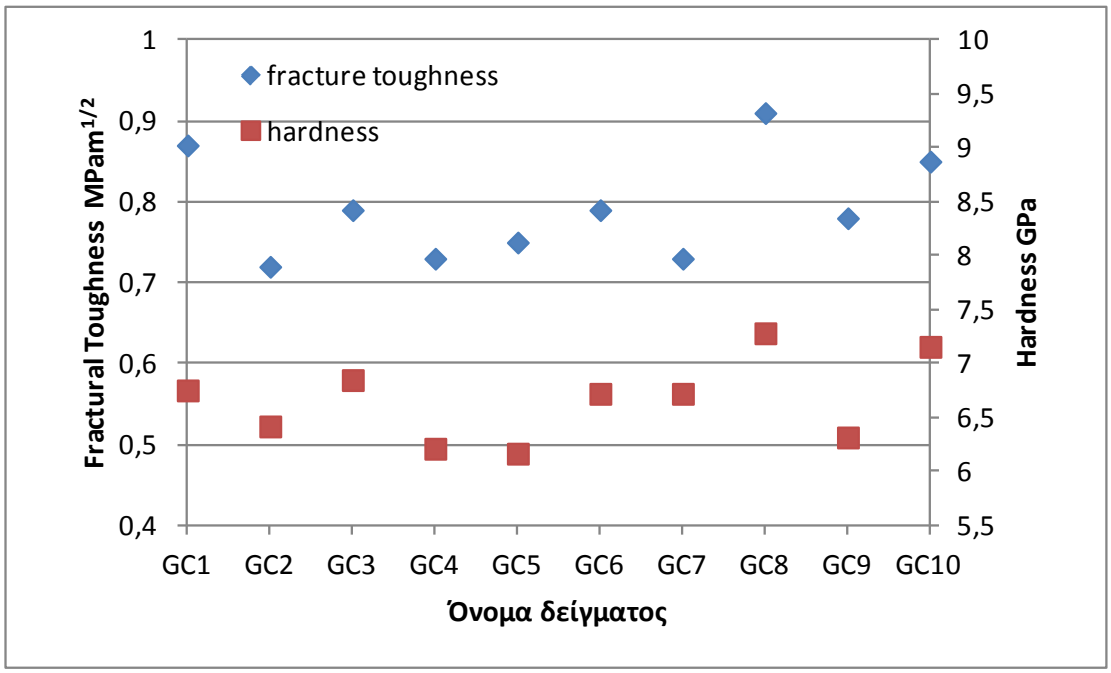
Σχήμα 14-25: Σκληρότητα των παραγόμενων γυαλιών σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Na_2O.

Είναι φανερό από το παραπάνω διάγραμμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Na_2O μειώνει τη σκληρότητα του τελικού προϊόντος.

Η δυσθραυστότητα των γυαλιών και των παραγόμενων υαλοκεραμικών υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση που προτείνεται από τον Evans [13].



Σχήμα 14-26: Δυσθραυστότητα και σκληρότητα των δειγμάτων των παραγόμενων γυαλιών



Σχήμα 14-27: Δυσθραυστότητα και σκληρότητα των δειγμάτων των παραγόμενων υαλοκεραμικών στους 1000°C

Η δυσθραυστότητα των παραγόμενων υαλοκεραμικών είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των παραγόμενων γυαλιών όπως φαίνεται στα σχήματα 14-26 και 14-27. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία αύξηση των τιμών κοντά στο 20% ανάλογα και με τον βαθμό κρυστάλλωσης του τελικού προϊόντος. Οι τιμές της δυσθραυστότητας είναι σχετικά υψηλές και είναι ανάλογες με άλλα αντίστοιχα υαλοκεραμικά τα οποία έχουν παραχθεί από βιομηχανικά παραπροϊόντα [20].

Η αντίδραση του γυαλιού και του υαλοκεραμικού με το νερό κυρίως οφείλεται σε δύο βασικές αντιδράσεις: ιοντοεναλλαγή με απελευθεύρωση αλκαλικών μετάλλων και υδρόλυση του δικτύου του γυαλιού με διάσπαση του δικτύου του γυαλιού και απελευθέρωση της πυριτίας ή άλλων σχηματιστών δικτύου [14-16]. Γενικότερα, η ιοντοεναλλαγή μεταξύ του υδρογόνου και των πιο κινητικών ιόντων τροποποιητών δικτύου, όπως είναι το Na, αντιστοιχεί στη διάλυση σε 0,01 mol/l HCl του γυαλιού και του υαλοκεραμικού, ενώ η αντίδραση υδρόλυσης αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους σε διάλυμα 0,01 mol/l NaOH. Η απώλεια βάρος των υαλοκεραμικών κυμαίνεται από 1 - 1,35% σε διάλυμα 0,01 mol/l HCl και από 1-1,25% σε διάλυμα 0,01 mol/l NaOH αντίστοιχα. Παρόλο που δεν υπάρχουν συγκεκριμένες τιμές χημικής αντίστασης για τα εμπορικά κεραμικά και πλακίδια ή για τα φυσικά μάρμαρα και τους γρανίτες, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα παραγόμενα υαλοκεραμικά έχουν υψηλή τιμή χημικής αντίστασης [17].

Τα αποτελέσματα της χημικής διάβρωσης των υάλων παρουσιάζονται στον πίνακα 14-4.

Πίνακας 14-4: Αποτελέσματα της χημικής διάβρωσης των παραγόμενων υάλων

	G1	**G2**	**G3**	**G4**	**G5**	**G6**	**G7**	**G8**
ml H_2SO_4 0,02M	3,0	2,5	2,3	2,8	2,7	2,4	6,9	2,0
	G9	**G10**	**G11**	**G12**	**G13**	**G14**	**G15**	
ml H_2SO_4 0,02M	2,0	1,5	2,4	2,3	2,4	2,6	2,6	

Οι προδιαγραφές κατά USP XVIII (United States Pharmacopoeia) για γυαλιά νατρίου - ασβεστίου γενικής χρήσης που δοκιμάζονται υπό μορφή σκόνης σε αυτόκλειστο με επίδραση νερού στους 121°C επί 1 ώρα ορίζουν μέγιστη κατανάλωση σε οξύ (H_2SO_4 0,02M) τα 15ml [16]. Η προδιαγραφή αυτή είναι πολύ αυστηρή διότι έχει τεθεί για τα γυάλινα δοχεία που χρησιμοποιούνται για συσκευασία ή αποθήκευση τροφίμων, ποτών και φαρμακευτικών παραγώγων τα οποία πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στις χημικές διαβρώσεις κάθε είδους, ώστε να μην υπάρξει κανένας κίνδυνος αλλοίωσης των περιεχομένων τους και συνεπώς κίνδυνος για την υγεία των καταναλωτών. Όλα τα παραγόμενα γυαλιά είναι εντός της προδιαγραφής, επομένως δημιουργήθηκε μικρή ποσότητα αλκαλικού διαλύματος κατά την υδροθερμική κατεργασία των παραγόμενων γυαλιών.

Η διάλυση της μήτρας της πυριτίας μπορεί να απελευθερώσει βαρέα μέταλλα από τη δομή του γυαλιού. Το τεστ DIN 38414 S4 διεξήχθη ώστε να μελετηθεί η μετακίνηση των βαρέων μετάλλων και πιο συγκεκριμένα των Ni, Cd, Cu, Fe, Cr, Mn, Zn. Τα αποτελέσματα της μεθόδου τόσο των μητρικών γυαλιών, όσο και των παραγόμενων υαλοκεραμικών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Τα αποτελέσματα (πίνακες 14-5 και 14-6) συγκρίθηκαν με τα όρια που θέτει η United States Environmental Protection Agency (US EPA) [18,19]. Παρατηρήθηκε ότι όλες οι συγκεντρώσεις των ελεγχόμενων στοιχείων είναι μέσα στα όρια της EPA, γεγονός που σημαίνει ότι όλα τα βαρέα μέταλλα που πιθανά υπάρχουν στις πρώτες ύλες έχουν επιτυχημένα εγκλωβιστεί μέσα στη μήτρα του γυαλιού. Επομένως, όλα τα παραγόμενα υαλοκεραμικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως μη επικίνδυνα υλικά, άρα υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής τους ως χρήσιμα υλικά.

Πίνακας 14-5: Αποτελέσματα δοκιμής εκπλυσιμότητας κατά DIN 38414 S4 των παραγόμενων γυαλιών

	DIN 38414 S4						
	Ni	Cd	Cu	Fe	Cr	Mn	Zn
G1	0,02	<0,0008	0,02	0,56	<0,003	0,01	0,12
G1	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,132	<0,003	0,002	<0,01
G2	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	0,002	<0,0015	<0,01
G3	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,481	0,017	0,248	<0,01
G4	0,02	<0,0008	0,01	0,83	<0,003	0,01	0,03
G4	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	<0,0015	<0,01
G5	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	0,184	<0,01
G6	0,03	0,01	0,01	0,09	<0,003	0,01	0,25
G7	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	0,108	<0,01
G8	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,188	<0,003	0,008	<0,01
G9	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	0,138	<0,01
G10	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	<0,0015	<0,01
G11	0,01	0,02	<0,0015	0,08	0,04	<0,0015	0,14
G12	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,28	0,01	0,02	0,08
G13	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,15	<0,003	0,01	0,03
G14	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,45	0,02	0,02	0,08
G15	<0,006	<0,0008	0,01	0,86	<0,003	0,01	0,02

Πίνακας 14-6: Αποτελέσματα δοκιμής εκπλυσιμότητας κατά DIN 38414 S4 των παραγόμενων υαλοκεραμικών

	DIN 38414 S4						
	Ni	Cd	Cu	Fe	Cr	Mn	Zn
GC1	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	0,144	<0,01
GC2	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	0,081	<0,01
GC3	<0,006	<0,0008	<0,0015	O,156	<0,003	0,032	<0,01
GC4	0,115	<0,0008	<0,0015	0,095	0,01	0,011	0,006
GC5	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,083	<0,003	<0,0015	<0,01
GC6	0,01	0,01	<0,0015	0,10	0,02	<0,0015	0,02
GC7	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,178	0,01	0,016	<0,01
GC8	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,048	<0,003	0,214	<0,01
GC9	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	0,155	<0,01
GC10	<0,006	<0,0008	<0,0015	<0,001	<0,003	<0,0015	<0,01
GC11	<0,006	0,02	0,02	0,25	0,03	0,01	0,11
GC12	0,01	<0,0008	<0,0015	0,14	0,02	0,03	0,21
GC13	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,05	<0,003	<0,0015	<0,01
GC14	<0,006	<0,0008	<0,0015	0,70	0,03	0,02	0,03
GC15	0,03	<0,0008	<0,0015	0,93	0,01	0,02	0,30

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] Young Jun Park, Jong Heo, Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator, Journal of Hazardous Materials, B91, p. 83–93 (2002)

[2] J.T. Torres, , Alarcȯn, Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles. J. European Ceramic Society, 23, p. 817-826 (2002)

[3] K.M. Liang, R.G. Duan, S.R. Gu, A study on the crystallizaton of CaO–Al2O3–SiO2 system glasses, Journal of Materials Processing Technology, 75, 235–239 (1998)

[4] Fei Peng, Kai-ming Liang, An-min Hu, Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash, Fuel, 84 (4), 341–346 (2005)

[5] M. Erol, S. Kucukbayrak, A. Ersoy-Mericboyu, Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization, Chemical Engineering Journal, 132 (1–3), p. 335–343 (2007)

[6] A.A. Francis, Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material, Journal of the European Ceramic Society, 24, p. 2819–2824 (2004)

[7] E.D. Zanotto, Isothermal and adiabatic nucleation in glass. J.Non-Cryst. Solids, 89, p. 361–370 (1987)

[8] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, R. Falcone, S. Hreglich, Glassceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses, Waste Management, 25 (2), p. 183–189 (2005)

[9] Young Jun Park, Jong Heo, Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste, Ceramics International, 28 (6), p. 669–673 (2002)

[10] Jingde Luan, Aimin Li, Tong Su, Xiaobo Cui, Synthesis of nucleated glass-ceramics using oil shale fly ash, Journal of Hazardous Materials, 173, p. 427–432 (2010)

[11] Young Jun Park, Soon Ok Moon, Jong Heo, Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, Ceramics International, 29, p. 223–227 (2003)

[12] T. Toya, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, Preparation and properties of glass-ceramics from wastes (Kira) of silica sand and kaolin clay refining, J. European Ceramic Society, 24, p. 2367–2372 (2004)

[13] A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture toughness determinations by indentation, J. American Ceramic Society, 59 (8), p. 371–372 (1976)

[14] J.A.C. Marples, The preparation, properties, and disposal of vitrified high level waste from nuclear fuel reprocessing, Glass Technology, 29 (6), p. 230–247 (1988)

[15] L.L. Hench, D.E. Clark, Review of nuclear waste solids, J. Materials Science, 21, p. 1457–1478 (1986)

[16] J. Sheng, S. Luo, 90-19/U HLW-glass leaching mechanism in underground water, J. Nuclear Materials, 297 (1), p. 57–61 (2001)

[17] A. Karamnov, I. Gutzow, I. Chomakov, J. Christov, L. Kostov, Synthesis of wall-covering glass–ceramic from waste raw materials, Glastech. Ber. Glass Science Technology, 67, p. 227–230 (1994)

[18] J. Sheng, B.X. Huang, J. Zhang, H. Zhang, J. Sheng, S. Yu, M. Zhang, Production of glass from coal fly ash, Fuel, 82, 181–185 (2003)

[19] United States Pharmacopoeia (USP), Chemical resistance of glass containers, 22nd Revision, Mack Publishing, Easton Pa. (1992)

[20] M. Romero, R.D. Rawlings, J.Ma. Rincón, Development of a new glass–ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration Journal of the European Ceramic Society, 19(12), p. 2049-2058 (1999)

[21] Jiawei Sheng, Bill X Huang, Jian Zhang, Heng Zhang, Jinyou Sheng, Suwen Yu, Miji Zhang, Production of glass from coal fly ash, Fuel, 82(2), p. 181-185 (2003)

[22] C. Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes, Production of glass-ceramics from coal ashes, Journal of the European Ceramic Society, 21, p. 195-202 (2001)

[23] Annual Book of ASTM Standards, Resistance of glass containers to chemical attack - P. W. - Resistance of powdered sample to attack by water, C225-85, 65 - 68.

[24] Jian Zhang, Wen Dong, Juan Li, Liang Qiao, Jingwu Zheng, Jiawei Sheng, Utilization of coal fly ash in the glass–ceramic production, Short communication, Journal of Hazardous Materials, 149, p. 523–526, (2007)

[25] A. Moutsatsou, E. Chalarakis, A. Korkolis, S. Tsimas, The use of fly ash in the retention of metals from industrial wastes, in: Proceedings of the V Congresso Internacional de Quimica de l anque, (3) on Solid, Liquid and Gaseous Wastes and their Best Destination, Tenerife-Canary Islands, Spain (1998)

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΣΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΦΡΩΔΟΥΣ ΓΥΑΛΙΟΥ

Η παραγωγή αφρώδους γυαλιού είναι ιδιαίτερα ελκυστική διότι μεγάλα ποσά ανακυκλώσιμου γυαλιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη και το προκύπτον υλικό αποτελεί ένα εμπορικό προϊόν. Παρόλο που το αφρώδες γυαλί είναι γνωστό από το 1930 [1] παράγεται βιομηχανικά σε περιορισμένες ποσότητες λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους. Η παραγωγή των ελαφροβαρών υλικών με χρήση όμως υαλοθραύσματος μπορεί να οδηγήσει σε φθηνότερα υλικά. Φυσικά θα πρέπει πάντα να λαμβάνουμε υπόψη μας και τις δυσκολίες κατά τη διαδικασία παραγωγής λόγω της χρήσης διαφορετικής πρώτης ύλης με πιθανά προβλήματα στην ομοιογένεια και την επαναληψιμότητα της διαδικασίας. Η τάση για χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτης ύλης για την παραγωγή αφρώδους γυαλιού ξεκίνησε τη δεκαετία του ’50 [2,4], παρόλα αυτά απαιτείται μεγάλη έρευνα για την αύξηση της χρήσης απορριμμάτων.

Τα πορώδη υλικά έχουν χαμηλή πυκνότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια, καλή θερμική αντίσταση και υψηλή ειδική αντοχή [6-7]. Γι’ αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται στις θερμομονώσεις, στις ελαφροκαταστευές, ως φίλτρα, ως απορροφητικά υλικά, ως αισθητήρες αερίων και θερμοεναλλάκτες. Έχουν προταθεί πολλές τεχνικές για την παραγωγή πορώδων υλικών με ανοικτό ή κλειστό πορώδες. Μέχρι στιγμής η απλούστερη τεχνική για την παραγωγή πορώδων κεραμικών βασίζεται στην πυροσυσσωμάτωση σκόνης με την ενσωμάτωση παραγόντων διόγκωσης. Η ενσωμάτωση των μέσων διόγκωσης δημιουργεί πορώδες με την εκπομπή αερίων κατά την αντίδραση τους με τη σκόνη σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα στερεής μορφής μέσα διόγκωσης δεν μπορούν να επιτύχουν υπέρλεπτο κλειστό πορώδες λόγω της συσσωμάτωσης των διογκωτικών μέσων. Μέσα διόγκωσης σε υγρή μορφή, όπως η παραφίνη, δεν αντιμετωπίζουν τέτοιου είδους εμπόδια και μπορεί να δώσουν κλειστό μικροπορώδες. Παρόλα αυτά, προκειμένου να διατηρηθεί ένας απλός και οικονομικά αποδεκτός τρόπος για την ανακύκλωση υλικών, στερεά μέσα διόγκωσης χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή αφρωδών υλικών. Ποιο συγκεκριμένα, στερεά μέσα διόγκωσης με τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης κόνεων χρησιμοποιήθηκαν δημιουργώντας υλικά με υψηλό πορώδες.

SiC ως διογκωτικό μέσο

Ανάμεσα στα πιθανά διογκωτικά μέσα το SiC μοιάζει να είναι από τα πιο αποτελεσματικά, διότι δίνει τη δυνατότητα για ακριβή έλεγχο και ποικιλία μικροδομών σε αφρώδη γυαλιά. Το καρβίδιου του πυριτίου είναι ένα πολύ αποτελεσματικό διογκωτικό μέσο ιδιαίτερα όταν αναμιγνύεται με γυαλί σε σκόνη σε συγκέντρωση που κυμαίνεται από 0,1 και το πολύ σε μικρά ποσοστά κατά βάρος. Το SiC προκαλεί τη διόγκωση του γυαλιού με τη δημιουργία θυλάκων αερίων λόγω μιας

αντίδρασης οξείδωσης. Η θερμοκρασία στην οποία προξενείται η αντίδραση είναι υψηλή (~1000°C) σε σχέση με τα άλλα διογκωτικά μέσα.

Από ανάλυση DTA/TGA του καθαρού SiC διαφαίνεται ότι οι παρακάτω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία πάνω από 900°C.

$SiC + 2\ O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2$

$SiC + O_2 \rightarrow SiO + CO$ [8]

Άλλη μία πιθανή αντίδραση είναι $SiC + SiO_2 \rightarrow CO_2 + 2\ Si$ η οποία λαμβάνει χώρα μόνο σε θερμοκρασία πάνω από τους 1500°C [3].

Επομένως, είναι φανερό ότι το καρβίδιο του πυριτίου μπορεί να οξειδωθεί προς σχηματισμό αέριων φυσαλίδων CO_2 και CO οι οποίες σχηματίζονται σε μια ιξώδη μήτρα και το τελικό προϊόν διατηρεί το σχήμα του κατά την ψύξη.

Στόχος είναι όχι μόνο να αποδειχτεί ότι είναι εφικτό να επαναχρησιμοποιηθούν τα πυριτικά απόβλητα προς την παραγωγή αφρωδών υλικών αλλά επίσης να επιβεβαιωθεί και η ευελιξία της επιλεγείσας μεθόδου επεξεργασίας, η οποία στη συνέχεια θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε πολλούς διαφορετικούς τύπους βιομηχανικών αποβλήτων με μικρές προσαρμογές στις παραμέτρους της, όπως η χημική σύσταση, ο τύπος και η ποσότητα των μέσων διόγκωσης και οι μεταβλητές στη θερμική επεξεργασία.

Το ταίριασμα μεταξύ της θερμοκρασίας μαλάκυνσης του γυαλιού και της θερμοκρασίας αποσύνθεσης του μέσου διόγκωσης είναι το κλειδί για την επίτευξη των καλύτερων αποτελεσμάτων προς την παραγωγή του αφρώδους υλικού λόγω της διατήρησης διακριτών φυσαλίδων και έτσι επίτευξη ικανοποιητικού πορώδους κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.

Για την παραγωγή του αφρώδους γυαλιού το υαλόθραυσμα λειοτριβήθηκε και διαχωρίστηκε στα παρακάτω κλάσματα 312-250, 250-200, 200-160, 160-90, 90-71, 71-45, <45 μm. Το διογκωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν SiC με μέγεθος κόκκων κάτω από τα 45 μm και σε αναλογία 1%, 3% και 5% κατά βάρος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στους πίνακες 15-1 έως 15-3. Ακολουθεί σχηματοποίηση παστιλίων περίπου 2g με ελαφρά συμπίεση. Οι παστίλιες τοποθετούνται σε χωνευτήρια πλατίνας και υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία.

Επίσης, σε ορισμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε και ποσοστό ιπτάμενης τέφρας από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας με χημική σύσταση όπως παρουσιάζεται στο κεφάλαιο «Πειραματική διερεύνηση των χαρακτηριστικών των εναλλακτικών πρώτων υλών». Το υαλόθραυσμα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά τα δείγματα είχε κοκκομετρία <45 μm με 90% κάτω

από τα 37 μm και πυκνότητα περί τα 2,50 g/cm^3. Η αναλογία γυαλιού – ιπτάμενης τέφρας ήταν 4/1. Το μέσο διόγκωσης χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστό 3% κ.β..

Επιπρόσθετα, έγινε μία προσπάθεια αξιοποίησης υαλοποιημένης ιπτάμενης τέφρας από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας [9]. Το υαλοποιημένο υλικό λειοτριβήθηκε σε κοκκομετρία <45μm και ως μέσο διόγκωσης χρησιμοποιήθηκε SiC σε ποσοστό 3% κ.β..

Η βέλτιστη θερμική κατεργασία είναι η ακόλουθη: θέρμανση μέχρι τους 900 ^oC με ρυθμό 10 ^oC/λεπτό με παραμονή 30 λεπτά και στη συνέχεια θέρμανση με τον προαναφερόμενο ρυθμό μέχρι τους 950 ^oC και διατήρηση στη θερμοκρασία αυτή για άλλη μισή ώρα. Μετά τη διαδικασία θέρμανσης τα δείγματα υπόκεινται σε ανόπτηση στους 600 ^oC για 30 λεπτά και στη συνέχεια με αργό ρυθμό ψύξεως μέχρι θερμοκρασία δωματίου.

Η πυκνότητα των παραγόμενων αφρωδών υλικών μετρήθηκε τόσο με τη μέτρηση βάρους σε συνάρτηση με τις διαστάσεις για τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας, όσο και με τη χρήση ποροσιμέτρου υδραργύρου (Porosimeter 2000 Fisons Instruments).

Πίνακας 15-1: Δείγματα με 1% κ.β. SiC

α/α	Όνομα δείγματος	Κοκκομετρία υαλοθραύσματος (μm)	Ποσοστό SiC (% κ.β.)	Τελικό βάρος παστίλιας (g)	Ύψος παστίλιας (mm)
1	F312-1A	312-250	1	1,9891	10,0
2	F312-1B	312-250	1	1,9942	10,1
3	F250-1A	250-200	1	1,9991	10,3
4	F250-1B	250-200	1	2,0031	10,4
5	F200-1A	200-160	1	1,8843	9,8
6	F200-1B	200-160	1	2,0016	10,4
7	F160-1A	160-90	1	1,9951	10,5
8	F160-1B	160-90	1	1,9953	10,5
9	F90-1A	90-71	1	1,9966	10,3
10	F90-1B	90-71	1	1,9981	10,3
11	F71-1A	71-45	1	1,9930	10,1
12	F71-1B	71-45	1	1,9891	10,2
13	F45-1A	<45	1	1,9959	10,3

14	F45-1B	<45	1	2,0007	10,4

Πίνακας 15-2: Δείγματα με 3% κ.β. SiC

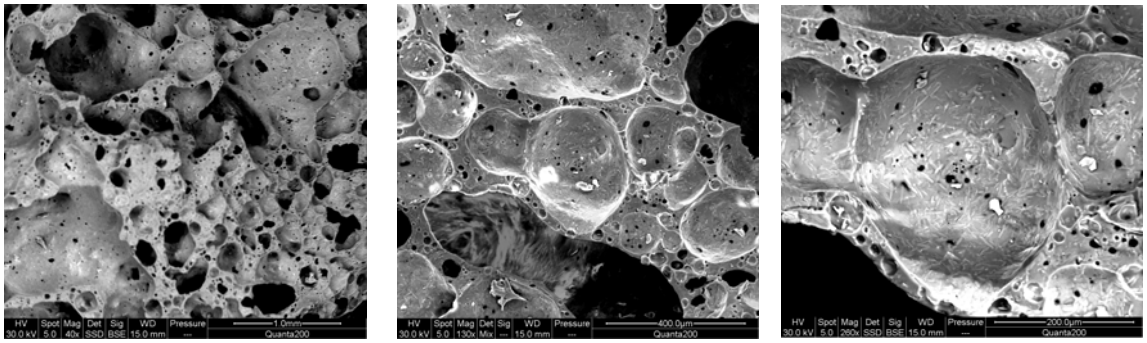
α/α	Όνομα δείγματος	Κοκκομετρία υαλοθραύσματος (μm)	Ποσοστό SiC (% κ.β.)	Τελικό βάρος παστίλιας (g)	Ύψος παστίλιας (mm)
1	F312-3A	312-250	3	1,9983	10,3
2	F312-3B	312-250	3	1,9761	9,8
3	F250-3A	250-200	3	2,0002	10,5
4	F250-3B	250-200	3	1,9957	10,4
5	F200-3A	200-160	3	1,9958	10,3
6	F200-3B	200-160	3	1,9877	10,0
7	F160-3A	160-90	3	1,9995	10,4
8	F160-3B	160-90	3	2,0026	10,6
9	F90-3A	90-71	3	2,0057	10,6
10	F90-3B	90-71	3	2,0032	10,5
11	F71-3A	71-45	3	1,9900	10,2
12	F71-3B	71-45	3	2,0006	10,5
13	F45-3A	<45	3	1,9943	10,2
14	F45-3B	<45	3	2,0001	10,3

Πίνακας 15-3: Δείγματα με 5% κ.β. SiC

α/α	Όνομα δείγματος	Κοκκομετρία υαλοθραύσματος (μm)	Ποσοστό SiC (% κ.β.)	Τελικό βάρος παστίλιας (g)	Ύψος παστίλιας (mm)
1	F312-5A	312-250	5	1,9986	10,1
2	F312-5B	312-250	5	1,9865	9,9
3	F250-5A	250-200	5	1,9876	9,9
4	F250-5B	250-200	5	2,0001	10,3
5	F200-5A	200-160	5	2,0023	10,4

6	F200-5B	200-160	5	2,0007	10,3
7	F160-5A	160-90	5	1,9929	10,1
8	F160-5B	160-90	5	1,9899	9,9
9	F90-5A	90-71	5	1,9901	10,1
10	F90-5B	90-71	5	1,9965	10,2
11	F71-5A	71-45	5	1,9904	10,1
12	F71-5B	71-45	5	1,9901	10,1
13	F45-5A	<45	5	1,9981	10,2
14	F45-5B	<45	5	1,8964	9,7

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ



Σχήμα 15-1: Αφρώδες γυαλί από υαλόθραυσμα 90μm με προσθήκη 3% κ.β. SiC.

Η σκόνη SiC παρουσιάζεται πολύ αποτελεσματική στην παραγωγή αφρώδους γυαλιού ακόμα και στη μικρότερη συγκέντρωση, όπως πιστοποιείται και από τις εικόνες SEM (σχήμα 5-1). 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 τη μεταβολή του ιξώδους του γυαλιού με τη θερμοκρασία, τον ρυθμό θέρμανσης, τη δυνατότητα εισόδου οξυγόνου και το μέγεθος των κόκκων του γυαλιού. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της θερμικής διαδικασίας, θα πρέπει να επιτρέπεται η διέλευση του οξυγόνου προς τους κόκκους του SiC ώστε να είναι δυνατή η αντίδραση οξείδωσης.

Με την εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας όπως περιγράφεται στο αντίστοιχο πειραματικό μέρος προέκυψαν τελικά προϊόντα αφρώδους γυαλιού με πολύ υψηλό πορώδες και επομένως πολύ ελαφριά υλικά.

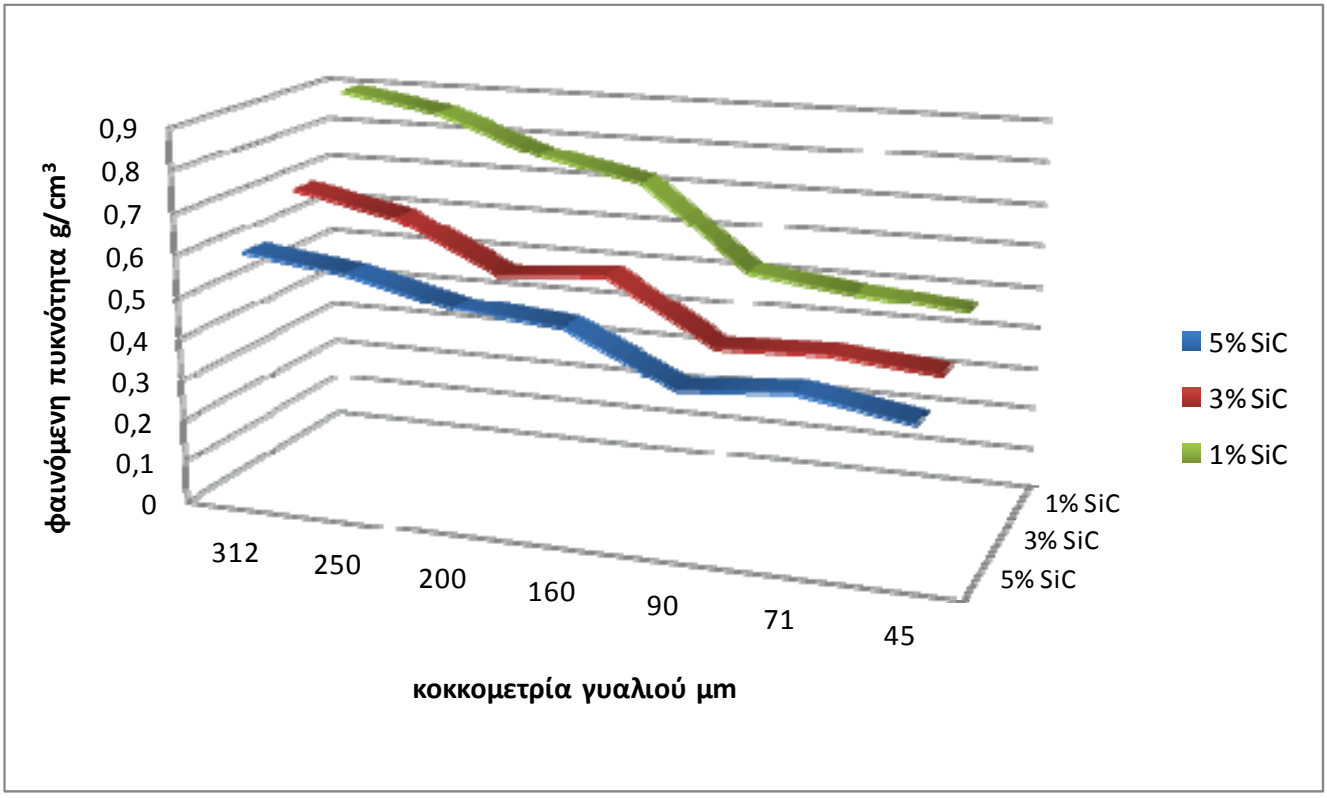
Όσο πιο λεπτό είναι το γυαλί που χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση της παστίλιας και επιπλέον τόσο πιο ομοιόμορφο είναι το υλικό. Η φαινόμενη πυκνότητα μειώνεται από 0,6 g/cm^3 για υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη των 312 μm και με μέσο διόγκωσης 5% κ.β. σε 0,35 g/cm^3 για υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη από 45μm και μέσο διόγκωσης 5% κ.β. (σχήμα 15-2).

Επιπρόσθετα, όσο το μέγεθος των κόκκων του υαλοθραύσματος πλησιάζει την κοκκομετρία του μέσου διόγκωσης τόσο πιο ομοιόμορφη κατανομή πορώδους εμφανίζει το τελικό αφρώδες γυαλί ενώ η διάμετρος των πόρων μειώνεται ραγδαία. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της συσσωμάτωσης και του διαχωρισμού του SiC μέσα στο μείγμα με το υαλόθραυσμα, όταν το υαλόθραυσμα χρησιμοποιηθεί σε πιο χονδρόκοκκο κλάσμα, λόγω των μεγάλων κενών των μεμονωμένων κόκκων υαλοθραύσματος, δημιουργείται μία πιο ανομοιογενής κατανομή των πόρων.

Αυτό παρατηρείται και στα αποτελέσματα της φαινόμενης πυκνότητας των αφρωδών γυαλιών που παράγονται από υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη των 71 μm και με μέσο διόγκωσης 5%

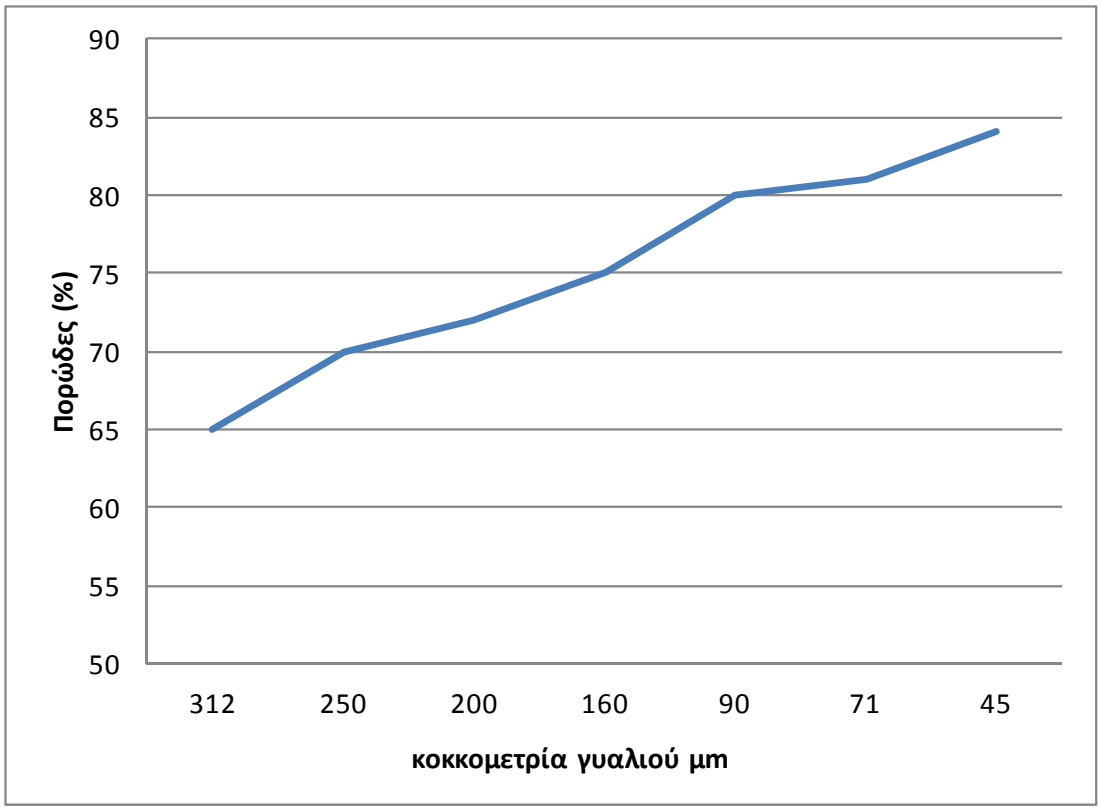
κ.β.. Στα δείγματα αυτά η φαινόμενη πυκνότητα είναι περίπου 0,47 g/cm^3 λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των αφρωδών γυαλιών που παράγονται από υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη των 90 μm και με μέσο διόγκωσης 5% κ.β.. Αυτό εξηγείται λόγω της πιο ομοιόμορφης κατανομής των πόρων και την αντίστοιχη μείωση του μεγέθους των πόρων του υλικού.

Ανάλογα το χρώμα του γυαλιού που χρησιμοποιήθηκε υπήρχαν μικρές χρωματικές διακυμάνσεις των τελικών προϊόντων. Ιδιαίτερα όταν το γυαλί χρησιμοποιήθηκε σε χαμηλές κοκκομετρίες και λόγω του σκούρου χρώματος του μέσου διόγκωσης δεν υπήρχαν ορατές διαφορές στο χρωματισμό του τελικού αφρώδους γυαλιού.



Σχήμα 15-2: Διακύμανση της φαινόμενης πυκνότητας των αφρωδών γυαλιών σε σχέση με την κοκκομετρία του αρχικού υαλοθραύσματος

Το πορώδες των αφρώδων γυαλιών που προκύπτει από την προσθήκη 5% κ.β. SiC είναι ιδιαίτερα υψηλό και κυμαίνεται από 65% όταν το χρησιμοποιούμενο υαλόθραυσμα έχει κοκκομετρία κάτω από 312 μm και φτάνει μέχρι το 84% όταν το χρησιμοποιούμενο υαλόθραυσμα έχει κοκκομετρία κάτω από τα 45 μm (σχήμα 15-3).



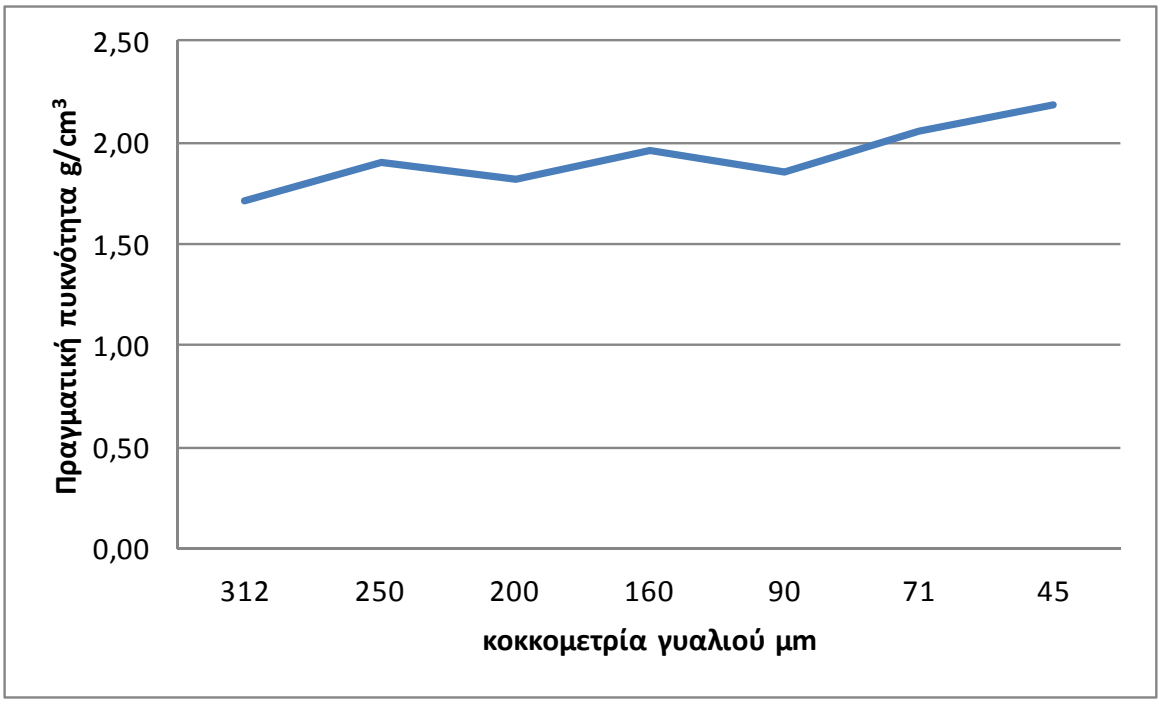
Σχήμα 15-3: Πορώδες των αφρωδών γυαλιών σε σχέση με την κοκκομετρία του αρχικού υαλοθραύσματος, με 5% κ.β. SiC

Οι τιμές του πορώδους αναφέρονται στο ανοιχτό πορώδες του υλικού γι' αυτό είναι ελάχιστα μικρότερες από τις πραγματικές τιμές του πορώδους του υλικού. Αν θεωρήσουμε ότι οι τιμές του ανοιχτού πορώδους είναι και οι πραγματικές τιμές πορώδους τότε από την παρακάτω σχέση προκύπτουν οι τιμές της πραγματικής πυκνότητας του υλικού.

Πορώδες (%) = (1-Πυκνότητα φαινόμενη/Πυκνότητα πραγματική) x 100%

Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 15-4.

Από το διάγραμμα ακτίνων –Χ (σχήμα 15-5) είναι φανερό ότι δεν αντιδρά όλο το ποσοστό του μέσου διόγκωσης και παραμένουν ευδιάκριτες κορυφές απομένοντος SiC στο τελικό αφρώδες γυαλί.

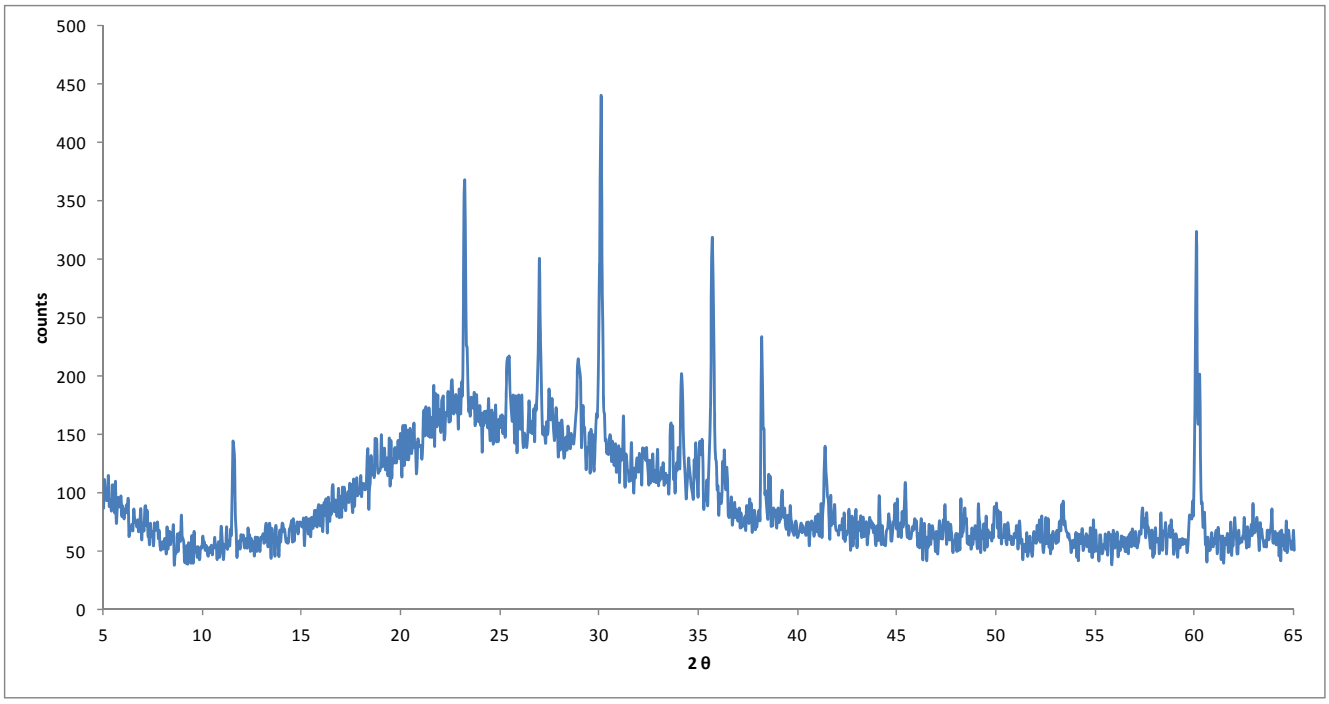


Σχήμα 15-4: Διακύμανση της πραγματικής πυκνότητας των αφρωδών γυαλιών σε σχέση με την κοκκομετρία του αρχικού υαλοθραύσματος

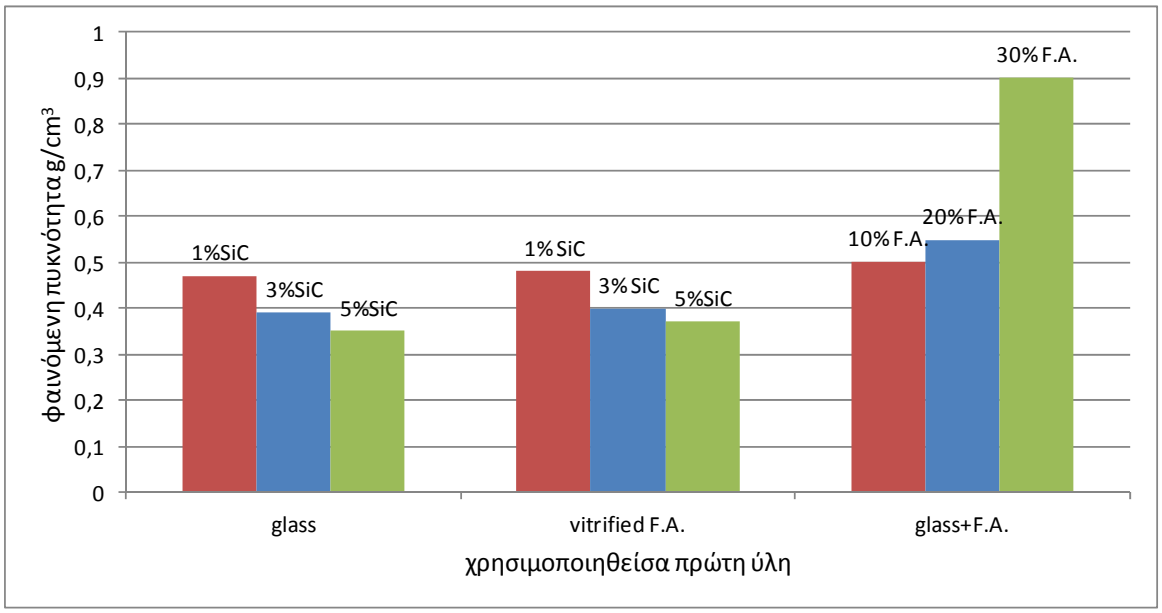
Η θερμική επεξεργασία των παστιλίων με τέφρα και υαλόθραυσμα με θέρμανση μέχρι τους 900 ^{o}C με παραμονή για 30 λεπτά και στη συνέχεια μέχρι τους 950 ^{o}C και διατήρηση στη θερμοκρασία αυτή για άλλη μισή ώρα, είχε ως αποτέλεσμα τη διόγκωση τους. Η φαινόμενη πυκνότητα των τελικών προϊόντων ήταν υψηλότερη από την αντίστοιχη των δοκιμίων μόνο με υαλόθραυσμα και πιο συγκεκριμένα 0,55 g/cm^3 για το δοκίμιο με 20% ιπτάμενη τέφρα και 3% SiC.

Επομένως, παρατηρείται μία αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας πάνω από 50% σε σχέση με τη χρήση μόνο υαλοθραύσματος ως αρχικό υλικό. Παρόλα αυτά το υλικό παρουσιάζει ικανοποιητική διόγκωση και το τελικό προϊόν έχει ικανοποιητικό πορώδες. Για υψηλότερες αντικαταστάσεις η φαινόμενη πυκνότητα είναι πολύ υψηλότερη και το πορώδες του υλικού είναι πολύ χαμηλό (σχήμα 15-6).

Στην περίπτωση που ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκε γυαλί από υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας τότε τα αποτελέσματα ήταν αντίστοιχα με αυτά της χρήσης ανακυκλωμένου γυαλιού. Οι τιμές του πορώδους και της πυκνότητας του παραγόμενου αφρώδους υλικού για κοκκομετρία 45 μm και 3% μέσο διόγκωσης ήταν περίπου 80% και 0,4 g/cm^3 αντίστοιχα. Τα συγκριτικά αποτελέσματα της φαινόμενης πυκνότητας σε σχέση με την χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη με κοκκομετρία <45μm και μέσο διόγκωσης SiC σε αναλογία 1, 3, 5 % κ.β. παρουσιάζονται στο σχήμα 15-6.



Σχήμα 15-5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων –Χ για λευκό γυαλί κοκκομετρίας <45 μm και 5% κ.β. SiC



Σχήμα 15-6: Φαινόμενη πυκνότητα αφρώδους υλικού σε σχέση με την χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] B.K. Demidovich, Production and Application of Foam Glass, Ed. Nauka I Tekhnika, Minsk, p. 301 (1972)

[2] B. W.Lynsavage, Foam glass , Bull. American Ceramic Society, 30, p. 230-231 (1951)

[3] G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci, Production of Foam Glass from Glass Cullet, Proceedings of the International Conference Sustainable Waste Management and Recycling: Glass Waste, Kingston (2004)

[4] N. G. Farquhar, Glass Cellulation Produces Light Weight Insulation, Chemical and Metallurgical Engineering, 50, p. 98-101 (1943)

[4] G. Bayer, S. Koese, Reaction of foaming additives with waste glass powders in the preparation of lightweight materials, Riv. Staz. Sper. Vetro, 5, p. 310-320 (1979)

[5] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of porous ceramics by 'starch consolidation', Journal of the European Ceramic Society, 18 (2), p. 131–140 (1998)

[6] E. Sousa, C. B. Silveira, T. Fey, P. Greil, D. Hotza and A. P. N. de Oliveira, Adv. Appl. Ceram., 2005, 104, 22–29 (2005)

[7] J. P. Wu, A. R. Boccaccini, P. D. Lee1, M. J. Kershaw and R. D. Rawlings, Glass ceramic foams from coal ash and waste glass: production and characterization, Advances in Applied Ceramics, 105(1), p. 32-39 (2006)

[8] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci, Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7(3), p. 225-239 (2003)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα εξετάστηκε σε μία σειρά εφαρμογών, ώστε να διαφανεί η δυνατότητα αξιοποίησής του στην παραγωγή δομικών υλικών. Ως πρώτη εφαρμογή επιλέχθηκε η ***χρήση του υαλοθραύσματος ως υποκατάστατο του τσιμέντου***, λόγω της άμορφης φύσης του υλικού αλλά και λόγω της χημικής του σύστασης. Το υαλόθραυσμα πληροί την απαίτηση του ASTM C618-02 ως προς το απαιτούμενο % σύνολο των οξειδίων SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3 και μπορεί να καταταχθεί ως Class N natural pozzolan. Παρόλα αυτά, το κριτήριο αυτό δεν είναι αρκετό για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως ποζολανικό.

Από την περαιτέρω ***εξέταση της ποζολανικής δράσης του υαλοθραύσματος*** κοκκομετρίας 90μm, με μέτρηση μιας σταθερής ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου επί υαλοθραύσματος, φαίνεται ότι το υλικό παρουσιάζει μικρή ποζολανική δράση με μικρές διακυμάνσεις ανά χρωματισμό. Οι τιμές της ποζολανικής δράσης του γυαλιού σύμφωνα με αυτό το τεστ ήταν αισθητά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ιπτάμενης τέφρας. Από την άλλη πλευρά η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει τη μικρότερη ποζολανική δράση.

Από την εξέταση της μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι φανερό ότι το λεπτοαλεσμένο γυαλί αποτελεί ένα μέτρια ποζολανικό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ήταν μεταξύ 0,4-1,2 mS/cm, περιοχή στην οποία χαρακτηρίζεται ένα υλικό ως υλικό με μεταβλητή ποζολανική δράση. Η μείωση του μεγέθους του υαλοθραύσματος κάτω από τα 45μm φαίνεται να ευνοεί την ποζολανική δράση του υλικού, καθόσον η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνει σημαντικά με τη μείωση του μεγέθους.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέτρησης μιας σταθερής ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου επί υαλοθραύσματος ή της μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, δεν αποτελούν απόλυτη απόδειξη της ποζολανικής δράσης. Κρίθηκε απαραίτητο, η πιθανή ποζολανική δράση του υαλοθραύσματος να εξεταστεί και βάση των αποκτούμενων μηχανικών αντοχών του παραγόμενου σύμμεικτου τσιμέντου με υαλόθραυσμα. Επομένως, εξετάστηκε η επίδραση του υαλοθραύσματος σε ***πάστες και κονιάματα τσιμέντου***.

Αρχικά, εξετάστηκε η ανάπτυξη μηχανικών αντοχών του υαλοθραύσματος κοκκομετρίας <90μm. Τα αποτελέσματα της ποζολανικής δράσης του υαλοθραύσματος, επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής των παστών και των κονιαμάτων τσιμέντου. Είναι φανερό ότι, οι δύο ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm.

Όταν το υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε σε μικρότερη κοκκομετρία (<45μm) αυξήθηκε αισθητά η αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων σύνθετων παστών και κονιαμάτων. Για αντικαταστάσεις της τάξεως του 5% η θλιπτική αντοχή των παστών είναι υψηλότερη από το δείγμα αναφοράς για όλους τους χρωματισμούς και για αντικαταστάσεις της τάξεως του 10% οι τιμές της θλιπτικής αντοχής είναι ελάχιστα επιδεινωμένες για τις 28 και τις 360 ημέρες. Αντίστοιχα, ο δείκτης δραστικότητας αντοχής των κονιαμάτων για αντικατάσταση 5% αγγίζει το 100%. Για αντικατάσταση 20% του τσιμέντου με υαλόθραυσμα ικανοποιείται το κριτήριο του ASTM C618-02 με δείκτη δραστικότητας αντοχής μεγαλύτερο από 75% για όλους τους χρωματισμούς υαλοθραύσματος.

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες επιδρούν θετικά στις μηχανικές αντοχές των κονιαμάτων. Ιδιαίτερα η υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα επέδειξε πολύ αυξημένη θλιπτική αντοχή σε σχέση με το δείγμα αναφοράς με δείκτη δραστικότητας αντοχής 140%. Τα κονιάματα με υαλόθραυσμα παρουσίασαν αύξηση της θλιπτικής αντοχής τους ανάλογη με τη μείωση της κοκκομετρίας. Το υαλόθραυσμα με κοκκομετρία 45μm παρουσίασε αύξηση πάνω από 10% σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.

Για τον περαιτέρω έλεγχο της επίδρασης του υαλοθραύσματος στα εξεταζόμενα συστήματα, έγινε εκτίμηση του χημικά δεσμευμένου νερού και του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου τα οποία δίνουν μία εικόνα της ποσότητας των σχηματισμένων ενυδατωμένων προϊόντων.

Από τη μελέτη του χημικά δεσμευμένου νερού στις πάστες με υαλόθραυσμα, φαίνεται ότι το χημικά δεσμευμένο νερό που περιέχεται ανά μονάδα βάρους της κονίας είναι μεγαλύτερο για τις πάστες που περιέχουν υαλόθραυσμα σε σχέση με τις πάστες που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα αλλά και από τα δείγματα αναφοράς. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη ότι οι πάστες με λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα κατανάλωσαν περισσότερο νερό για την ενυδάτωσή τους.

Το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό των παστών που περιέχουν υαλόθραυσμα < 90μm παραμένει σταθερό μετά τις 28 ημέρες υποδεικνύοντας ότι υπάρχει ελάχιστη δευτερεύουσα ενυδάτωση των παστών. Από την άλλη πλευρά οι πάστες που περιέχουν τις δύο ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν αύξηση του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού μετά τις 28 ημέρες, γεγονός που υποδεικνύει ότι διεξάγεται και δευτερεύουσα αντίδραση ενυδάτωσης.

Τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά όταν χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα <45μm. Για αντικατάσταση 5% τσιμέντου από γυαλί τα δοκίμια παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Το περιεχόμενο χημικά δεσμευμένο νερό των παστών που περιέχουν υαλόθραυσμα < 45μm αυξάνει μετά τις 28 ημέρες υποδεικνύοντας ότι υπάρχει δευτερεύουσα ενυδάτωση των παστών. Μικρότερη αλλά ικανοποιητική είναι η αύξηση για το χημικά δεσμευμένο νερό των παστών με 10% υαλόθραυσμα.

Η μεταβολή του περιεχόμενου χημικά δεσμευμένου νερού $(\Delta w_n)_r$ λόγω της προσθήκης υαλοθραύσματος με κοκκομετρία μικρότερη από 45μm αυξάνεται για τις αντικαταστάσεις 5 και 10% και όλους τους χρωματισμούς γυαλιού μέχρι τις 28 ημέρες. Στη συνέχεια για αντικαταστάσεις 5% οι τιμές του $(\Delta w_n)_r$ αυξάνουν μέχρι τις 360 ημέρες ενώ αντίθετα μειώνονται για τις αντικαταστάσεις 10%. Η μείωση της τιμής του $(\Delta w_n)_r$ με το χρόνο ύστερα από μία συγκεκριμένη ηλικία δείχνει ότι η επίδραση της ενίσχυσης της ενυδάτωσης του τσιμέντου, λόγω του υλικού υποκατάστασης $(w_n)_{c-r}$ μειώνεται και η ποζολανική δράση δεν αντισταθμίζει αυτή την μείωση.

Αντίστοιχα, μελετήθηκε το περιεχόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου σε σχέση και με τις ηλικίες ενυδάτωσης. Στις πάστες με υαλόθραυσμα < 90 μm το περιεχόμενο CH αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης αλλά είναι μειωμένο σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Η μειωμένη τιμή στις πρώτες ημέρες μπορεί να οφείλεται μόνο και μόνο στο γεγονός ότι σε αυτή την κοκκομετρία το υαλόθραυσμα δρα κυρίως ως υλικό πλήρωσης. Μάλιστα όσο αυξάνεται το ποσοστό αντικατάστασης μειώνεται το αντίστοιχο περιεχόμενο $Ca(OH)_2$. Οι τιμές της μείωσης του περιεχόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου $(W_{CH})_R$ για όλες τις αντικαταστάσεις με υαλόθραυσμα <90 μm είναι αρνητικές και μάλιστα κοντά στο μηδέν, επομένως, πιθανότατα το υαλόθραυσμα <90 μm παρουσιάζει μικρή ποζολανική δράση.

Το περιεχόμενο CH στις πάστες με υαλόθραυσμα μικρότερο από 45 μm αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς είναι μειωμένο για όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης και για όλους τους χρωματισμούς υαλοθραύσματος. Όσο αυξάνεται το περιεχόμενο υαλόθραυσμα στα μίγματα τσιμέντου – υαλοθραύσματος τόσο μειώνεται το περιεχόμενο CH. Και πάλι για να αποκωδικοποιηθεί η συμπεριφορά του υαλοθραύσματος στις πάστες τσιμέντου μελετήθηκε η μείωση του περιεχόμενο CH. Οι τιμές του $(W_{CH})_R$ για όλες τις αντικαταστάσεις με υαλόθραυσμα <45 μm είναι θετικές για αντικαταστάσεις της τάξεως 5-15%. Είναι φανερό ότι το λεπτοαλεσμένο υαλόθραυσμα παρουσιάζει ποζολανική συμπεριφορά που εκφράζεται με την κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου στο μίγμα.

Επομένως, η λεπτόκοκκη σκόνη γυαλιού με κοκκομετρία μικρότερη από τα 45 μm μπορεί να επιτύχει καλή ποζολανική συμπεριφορά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του τσιμέντου.

Από τα αποτελέσματα των τεστ αλκαλοπυριτικής δράσης δεν προέκυψε ανησυχητική διαστολή των δοκιμίων. Παρόλα αυτά, αναστολείς αλκαλοπυριτικής δράσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να εξαλειφθεί ο όποιος κίνδυνος λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του υαλοθραύσματος σε αλκάλια.

Η παρουσία της σκόνης γυαλιού σε προϊόντα τσιμέντου ως υλικό υποκατάστασης του τσιμέντου οδηγεί σε μεταβολές της συγκέντρωσης των ιόντων OH- στο διάλυμα των πόρων του υλικού γεγονός το οποίο θεωρείται ως άμεσος λόγος για τη μείωση του κινδύνου διαστολής λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης.

Παρά το γεγονός ότι, η παρουσία λεπτού υαλοθραύσματος σε προϊόντα τσιμέντου θα αυξήσει το περιεχόμενο του σε αλκάλια, αυτό δεν συνεπάγεται άμεσα και την αύξηση της πιθανότητας για ανάπτυξη αλκαλοπυριτικής δράσης. Τούτο οφείλεται στην κατανάλωση των αλκαλίων στη δομή του C-S-H κατά τη διάρκεια της ποζολανικής δράσης, η οποία και προηγείται της αλκαλοπυριτικής, και επομένως δεν θα υπάρχουν αρκετά αλκάλια ώστε να προκαλέσουν αλκαλοπυριτική δράση.

Η ενέργεια που απαιτείται για τη διάλυση των λεπτών κόκκων υαλοθραύσματος είναι αρκετά χαμηλότερη από ότι η ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη της διάσπασης και τη διάλυση των μεγαλύτερων κόκκων γυαλιού. Επομένως, το διαλελυμένο ενεργό πυρίτιο των λεπτών κόκκων γυαλιού καθώς και τα αλκάλια του θα συμβάλουν στη δημιουργία γέλης C-S-H κατά τις πρώιμες ηλικίες και άρα θα κατανεμηθούν στο διαθέσιμο χώρο της δομής των προϊόντων ενυδάτωσης.

Από τον ***έλεγχο της επίδρασης του NaOH 1 N*** στις σύμμεικτες πάστες τσιμέντου ήταν φανερό ότι η παρουσία του NaOH επιδρά αρνητικά στη θλιπτική αντοχή των παστών. Το χημικά δεσμευμένο νερό είναι υψηλότερο στις πάστες με αμιγές τσιμέντο σε σχέση με τις σύμμεικτες πάστες, γεγονός που συνηγορεί στην αρνητική επίδραση της παρουσίας του υδροξειδίου του νατρίου στις πάστες τσιμέντου.

Η παρουσία του υδροξειδίου του νατρίου αυξάνει τον ρυθμό ενυδάτωσης των ασβεστοπυριτικών φάσεων και αλλάζει τη μορφολογία των προϊόντων ενυδάτωσης με τη δημιουργία μιας πιο χονδροειδούς και ανομοιογενούς μικροδομής των παραγόμενων ένυδρων ασβεστοπυριτικών γελών. Επίσης, τα αλκαλικά υδροξείδια είναι πολύ διαλυτά με αποτέλεσμα τη γρήγορη απελευθέρωση ιόντων υδροξειδίου και τη δυσχέρεια διάλυσης του υδροξειδίου του ασβεστίου στο διάλυμα των πόρων.

Η ανασταλτική επίδραση της παρουσίας του υδροξειδίου του νατρίου στις πάστες τσιμέντου δεν δείχνει να περιορίζεται από ένα μηχανισμό ενεργοποίησης του υαλοθραύσματος, ο οποίος αποτελεί ένα μηχανισμό από-πολυμερισμού του γυαλιού δια μέσου υδρολύσεως.

Από την ***εφαρμογή του υαλοθραύσματος ως αδρανούς σε κονιάματα τσιμέντου***, τόσο με φαιό όσο και λευκό υαλόθραυσμα, παρατηρήθηκε μείωση του συγκρατούμενου νερού, πιθανότατα λόγω της μηδενικής υδατοαπορροφητικότητας του γυαλιού. Γενικότερα, δεν υπήρχε αρνητική επίδραση στην εργασιμότητα των νωπών επιχρισμάτων.

Από τα αποτελέσματα της μηχανικής αντοχής των δειγμάτων φαίνεται ότι το γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές σε κοινά επιχρίσματα τσιμέντου. Ιδιαίτερα τα επιχρίσματα με λευκό τσιμέντο παρουσίασαν καλύτερες μηχανικές αντοχές πιθανότατα λόγω της σχετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκάλια.

Όσον αφορά το τεστ αλκαλοπυριτικής δράσης σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή λόγω διαστολής των δοκιμίων και μάλιστα κάτω από το όριο του 0,10 % που ορίζει το πρότυπο. Τη μικρότερη διαστολή έδειξαν τα δείγματα στα οποία το υαλόθραυσμα είχε χρησιμοποιηθεί ως filler. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται στη μικρότερη κοκκομετρία των κόκκων του γυαλιού οι οποίοι απαιτούν μικρότερη ενέργεια για να διαλυθούν, επομένως και να συμβάλουν στην παραγωγή ένυδρων φάσεων κατά τις πρώιμες ηλικίες. Στη συνέχεια, λόγω της κατανάλωσης των αλκαλίων κατά τη διάρκεια της ποζολανικής δράσης του υλικού, δεν θα υπάρχουν αρκετά αλκάλια στις ύστερες ηλικίες για την παραγωγή αλκαλοπυριτικής δράσης.

Από την άλλη πλευρά, ***η χρήση του γυαλιού ως αδρανούς στο σκυρόδεμα*** έχει μια μικρή αρνητική επίδραση στην εργασιμότητα του μίγματος και στην αντοχή του όταν αντικαθιστά μέρος του κλάσματος των αδρανών περί τα 1-2,5 mm. Πολύ ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα όταν το υαλόθρασμα χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει το κατώτερο κλάσμα των συμβατικών αδρανών. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αύξηση της θλιπτικής αντοχής σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται, τόσο στην ποζολανική δράση που ενδέχεται να παρουσιάσει το υαλόθραυσμα, όσο και στην καλύτερη κοκκομετρική κατανομή που μπορεί να επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός υλικού μικρότερου από 90 μm.

Η Ιπτάμενη Τέφρα δεν δείχνει να ευνοεί με την παρουσία της στην αποτροπή της αλκαλοπυριτικής δράσης. Πιθανότατα, η ελληνική ιπτάμενη τέφρα λόγω της υψηλής παρουσίας σε αλκάλια να μην είναι κατάλληλη για τη χρήση της ως αναστολέας της αλκαλοπυριτικής δράσης.

Ωστόσο, η κύρια ανησυχία για τη χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα είναι η διαστολή και επομένως η ρωγμάτωση του υλικού λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης, η οποία μπορεί να αποφευχθεί με χρήση υλικών που αναστέλλουν την αλκαλοπυριτική δράση όπως είναι η χαμηλού ασβεστίου τέφρες και ενώσεις λιθίου. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η πιθανότητα για εκδήλωση αλκαλοπυριτικής δράσης.

Η ***αλκαλική ενεργοποίηση του γυαλιού για την παραγωγή παστών και κονιαμάτων*** χωρίς την παρουσία τσιμέντου αποτελεί μία πολύ υποσχόμενη εφαρμογή για την ανακύκλωση του γυαλιού. Το υαλόθραυσμα ανέπτυξε μηχανικές αντοχές, τόσο σε συνδυασμό με την ιπτάμενη τέφρα, όσο και με τη σκωρία χάλυβα. Η αύξηση της θερμοκρασίας στη συντήρηση των δοκιμίων έχει ευεργετική επίδραση. Όσον αφορά τα δοκίμια παστών, το δείγμα με γυαλί και ιπτάμενη

τέφρα στους 60°C παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα με τη θλιπτική αντοχή να φτάνει τα 35 MPa.

Ενώ, στα δοκίμια παστών μόνο με ενεργοποιημένο γυαλί οι μηχανικές αντοχές δεν ήταν ικανοποιητικές, τα αντίστοιχα δείγματα κονιαμάτων με πυριτικά αδρανή επέδειξαν πολύ καλή μηχανική συμπεριφορά με θλιπτική αντοχή της τάξης των 28 MPa.

Ένας δεύτερο τομέα μελέτης αποτέλεσε ***η χρήση του υαλοθραύσματος και βιομηχανικών παραπροϊόντων στην παραγωγή υαλοκεραμικών***. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα βιομηχανικά παραπροϊόντα για την παραγωγή υαλοκεραμικών: ιπτάμενη τέφρα από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Πτολεμαΐδας, ιπτάμενη τέφρα από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης, σκωρία χαλυβουργίας ηλεκτρικής κλιβάνου, και σκωρία ηλεκτρικής κλιβάνου από τον παραγωγή σιδηρονικελίου.

Τα τρία από τα τέσσερα βιομηχανικά παραπροϊόντα μπορούσαν να υαλοποιηθούν χωρίς την προσθήκη κάποιου μορφοποιητή ή τροποποιητή δικτύου. Από την άλλη πλευρά, για την υαλοποίηση της σκωρίας σιδηρονικελίου απαιτήθηκε η προσθήκη ενός μορφοποιητή δικτύου ώστε να επιτευχθεί η υαλοποίησή της.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της υαλοποίησης είναι ότι τα ανόργανα γυαλιά μπορούν να ενσωματώσουν μεγάλες ποσότητες ιόντων βαρέων μετάλλων, δεσμεύοντας τα χημικά μέσα στο ανόργανο άμορφο δίκτυό τους. Τα παραγόμενα γυαλιά είναι αδρανή έναντι των περισσότερων χημικών παραγόντων, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δομικές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά το μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι το υψηλό κόστος της. Το κλειδί για τη μείωση του συνολικού κόστους είναι να λαμβάνονται εμπορεύσιμα προϊόντα από την υαλοποίηση. Τέτοιου είδους προϊόντα είναι τα υαλοκεραμικά που μπορούν να προκύψουν από την κρυστάλλωση των παραγόμενων υαλοποιημένων προϊόντων.

Για την κρυστάλλωση των παραγόμενων υάλων επιλέχθηκε η συμβατική διαδικασία των δύο σταδίων. Αρχικά τα δείγματα επεξεργάστηκαν θερμικά στη θερμοκρασία μέγιστης πυρηνοποίησης και στη συνέχεια στη θερμοκρασία μέγιστης ανάπτυξης κρυστάλλων.

Η υαλοποίηση των δειγμάτων έλαβε χώρα στους 1450°C και η διαδικασία αποϋαλοποίησης από τους 900-1000°C για 2 ώρες. Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα εξετάστηκαν είτε μόνα τους είτε με την προσθήκη και άλλων πρώτων υλών για τον εμπλουτισμό τους είτε με SiO_2 είτε με ευτηκτικές ουσίες. Η λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης μπορεί να υαλοποιηθεί και μετέπειτα να αποϋαλοποιηθεί από τους 950°C δίνοντας κεραμικά υλικά με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας αντίστοιχα υαλοποιείται, παρόλα αυτά η διεργασία κρυστάλλωσης δεν δίνει έντονα κρυσταλλικό υλικό, παρά μόνο μετά από επέκταση της διαδικασίας αποϋαλοποίησης στις 4 ώρες στους 1000°C. Εξαίρεση αποτέλεσε η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας

που είχε χρησιμοποιηθεί ως απορρυπαντής βαρέων και τοξικών μετάλλων κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων. Είναι φανερό ότι η παρουσία των μετάλλων έστω και σε μικρές ποσότητες ευνοεί την κρυστάλλωση. Αντίστοιχα, και η σκωρία χάλυβα ηλεκτρικής κλιβάνου μπορεί να υαλοποιηθεί χωρίς την προσθήκη άλλων υλικών. Η μετέπειτα κρυστάλλωσή της μπορεί να επιτευχθεί από τους 900 ^{o}C δίνοντας το ποιο έντονα κρυσταλλικό υαλοκεραμικό. Το προκύπτον υαλοκεραμικό από το μείγμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης και σκωρίας χάλυβα ηλεκτρικής κλιβάνου ήταν παρόμοιο με τα δείγματα που είχαν ως κύριο συστατικό μόνο σκωρία χάλυβα.

Η προσθήκη υαλοθραύσματος δείχνει να μειώνει το βαθμό κρυστάλλωσης, πιθανότατα λόγω της παρουσίας του Na_2O και K_2O στη δομή του υαλοθραύσματος, τα οποία δρουν ως τροποποιητές δικτύου και είναι πιθανό να καταστέλλουν την αντίδραση κρυστάλλωσης. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα όταν για την παραγωγή γυαλιού προστεθεί K_2CO_3, Na_2CO_3 ή $KNaCO_3$.

Η πυκνότητα των γυαλιών και των υαλοκεραμικών που παράχθηκαν από λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα τόσο από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης όσο και της Πτολεμαΐδας παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές πυκνότητας από τα γυαλιά και υαλοκεραμικά που παράχθηκαν από σκωρίες μεταλλουργίας. Ο μικρότερος βαθμός κρυστάλλωσης δίνει και μικρότερες τιμές της πυκνότητας του υαλοκεραμικού. Παράλληλα με την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης μπορεί να σχηματιστεί μια πιο πυκνή κρυσταλλική δομή και ο χώρος των πόρων μεταξύ των κρυστάλλων σταδιακά να μειώνεται.

Όσον αφορά τις μηχανικές αντοχές, η διαδικασία αποϋαλοποίησης δείχνει να ευνοεί τη σκληρότητα του τελικού προϊόντος. Η αύξηση των τιμών σκληρότητας οφείλεται στην ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Τα παραγόμενα υαλοκεραμικά επέδειξαν ικανοποιητική σκληρότητα με τιμές να κυμαίνονται από 6,2 έως 7,3 GPa. Επίσης, η δυσθραυστότητα των υαλοκεραμικών κυμάνθηκε από 0,6-0,71 $MPam^{1/2}$.

Η παρουσία του γυαλιού δείχνει να μειώνει τις τιμές της σκληρότητας των υαλοκεραμικών. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αναστολή της κρυστάλλωσης λόγω της παρουσίας του υαλοθραύσματος. Επιπρόσθετα, η παρουσία του διοψίδιου ως κύρια κρυσταλλική φάση έχει ευεργετική επίδραση στη σκληρότητα των τελικών υλικών, σε σχέση με τα δείγματα που η κύρια κρυσταλλική φάση είναι ο ανορθίτης.

Τα παραγόμενα γυαλιά και υαλοκεραμικά επέδειξαν μεγάλη αντίσταση στην χημική διάβρωση και πολύ μικρή εκπλυσιμότητα, γεγονός που τα καθιστά μη επικίνδυνα υλικά.

Επιπρόσθετα, τα υαλοποιημένα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την ***παραγωγή αφρώδους γυαλιού***. Οι τιμές της πυκνότητας και του πορώδους των αφρώδων υλικών από υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας ήταν αντίστοιχες με αυτές των αφρώδων γυαλιών από ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα. Οι τιμές του πορώδους και της πυκνότητας του

παραγόμενου αφρώδους υλικού από υαλοποιημένη ιπτάμενη τέφρα με κοκκομετρία <45μm και μέσο διόγκωσης SiC σε αναλογία 3% κ.β. ήταν περίπου 80% και 0,4 g/cm^3 αντίστοιχα.

Όσο πιο λεπτό είναι το γυαλί που χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση της παστίλιας και επιπλέον τόσο πιο ομοιόμορφο είναι το υλικό. Η φαινόμενη πυκνότητα μειώνεται από 0,6 g/cm^3 για υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη των 312 μm και με μέσο διόγκωσης 5% σε 0,35 g/cm^3 για υαλόθραυσμα με κοκκομετρία μικρότερη από 45μm και μέσο διόγκωσης 5%.

Επιπρόσθετα, όσο το μέγεθος των κόκκων του υαλοθραύσματος πλησιάζει την κοκκομετρία του μέσου διόγκωσης τόσο πιο ομοιόμορφη κατανομή πορώδους εμφανίζει το τελικό αφρώδες γυαλί, ενώ η διάμετρος των πόρων μειώνεται ραγδαία. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της συσσωμάτωσης και του διαχωρισμού του SiC μέσα στο μείγμα με το υαλόθραυσμα, όταν αυτό χρησιμοποιηθεί σε πιο χονδρόκοκκο κλάσμα, λόγω των μεγάλων κενών των μεμονωμένων κόκκων του καθώς δημιουργείται μία πιο ανομοιογενής κατανομή των πόρων.

Το πορώδες των αφρώδων γυαλιών που προκύπτουν από την προσθήκη 5% SiC είναι ιδιαίτερα υψηλό και κυμαίνεται από 65% όταν το χρησιμοποιούμενο υαλόθραυσμα έχει κοκκομετρία κάτω από 321 μm και φτάνει μέχρι το 84% όταν το χρησιμοποιούμενο υαλόθραυσμα έχει κοκκομετρία κάτω από τα 45 μm.

Η φαινόμενη πυκνότητα των προϊόντων με τέφρα και υαλόθραυσμα ήταν υψηλότερη από την αντίστοιχη των δοκιμίων μόνο με υαλόθραυσμα και πιο συγκεκριμένα 0,55 g/cm^3 για 20% αντικατάσταση ιπτάμενης τέφρας και 3% SiC. Επομένως, παρατηρείται μία αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας πάνω από 50% σε σχέση με τη χρήση μόνο υαλοθραύσματος ως αρχικό υλικό. Παρόλα αυτά το υλικό παρουσιάζει ικανοποιητική διόγκωση για αντικαταστάσεις μέχρι 20% και το τελικό προϊόν έχει ικανοποιητικό πορώδες.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε μια προσπάθεια για την ***ανάδειξη του σημαντικού ρόλου της ανακύκλωσης του γυαλιού*** στις βιώσιμες κοινωνίες του μέλλοντος. Τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης του γυαλιού σε πολλές χώρες θα οδηγήσουν στη συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων υαλοθραύσματος, οι οποίες δεν θα μπορούν να ανακυκλωθούν. Για τη διασφάλιση της αειφορίας στην ανάκτηση του γυαλιού και τη διασφάλιση της οικονομικής του βιωσιμότητας, είναι απαραίτητο να δημιουργηθούν εναλλακτικές εφαρμογές για τα υλικά που προκύπτουν μετά από την ανακύκλωση.

Η κλίμακα των εφαρμογών που είναι διαθέσιμες είναι ευρεία, τόσο από πλευράς της φύσης τους όσο και από την πλευρά των ιδιοτήτων που μπορούν να αξιοποιηθούν. Ενώ οι οικονομικές πιέσεις και οι πιέσεις της αγοράς θα επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την επιλογή των εφαρμογών που θα

υιοθετηθούν, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η σχετική περιβαλλοντική επίπτωση των διάφορων εφαρμογών.

Τα εμπόδια των εναλλακτικών εφαρμογών με χρήση υαλοθραύσματος σχετίζονται με την ενημέρωση των καταναλωτών, την έλλειψη τεχνικής γνώσης των νέων προϊόντων, την ασυμβατότητα και τις εξαιρέσεις από το υπάρχον σύστημα προτύπων και την επιφυλακτικότητα από την πλευρά της βιομηχανίας για την επένδυση στην παραγωγή νέων προϊόντων με αμφίβολα αποτελέσματα στην αγορά.

Αυτή η εργασία προσπάθησε να επιδείξει τη διαφορετική 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 εφόσον είναι δυνατό να αναπτυχθεί μία δυναμική και βιώσιμη αγορά για αυτά τα υλικά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ
της

Καραμπέρη Αλεξάνδρας

Σπουδές

1994 – 1999, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός (8.37/10)

1999 – 2000, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών "Προστασία Μνημείων"- Β΄ κατεύθυνση "Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης" (9/10)

Σεμινάρια

2000, Ι.ΕΚ.Ε.Μ - ΤΕΕ
Σεμινάριο: "Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών, Εξελίξεις και Εφαρμογές στον Ελληνικό Χώρο" -GIS programs (Arc Info, Arc View), με απόκτηση αντίστοιχου πιστοποιητικού

2002, Παρακολούθηση των σεμιναρίων της Advantica Technology Gas Distribution Mainlaying Practices GD1, GD2, GD3, GD4, με απόκτηση αντίστοιχου πιστοποιητικού

2003, Παρακολούθηση του σεμιναρίου NEBOSH – National General Certificate in Occupational Safety & Health, με απόκτηση αντίστοιχου πιστοποιητικού

2006, Παρακολούθηση του Προγράμματος «Εκπαίδευση Εκπαιδευτών Συνεχιζόμενης Επαγγελματικής Κατάρτισης», ΚΕΚ ΕΚΕΠΕΕ, με κατάταξη στο αντίστοιχο μητρώο

Επαγγελματική Εμπειρία

1998, Ελληνικά Πετρέλαια, Ασπρόπυργος
Βοηθός χημικού μηχανικού στο τμήμα process (πρακτική εξάσκηση)

2000, ΕΠΕΜ Α.Ε. , Ν. Ιωνία
Συμμετοχή στο έργο 'Απογραφή αέριων ρύπων υγρών και στερεών αποβλήτων από την βιομηχανία και εκπομπών από την κεντρική θέρμανση'

2000-2007, Ελεύθερος επαγγελματίας
Υπηρεσίες εκπόνησης χημικοτεχνικών μελετών-Εγγραφή στο μητρώο μελετητών πτυχίο Α τάξης: περιβαλλοντικών και χημικοτεχνικών μελετών

2000, Σταματιαδης Δημήτριος
Συμμετοχή στο έργο "Πολεοδομική οργάνωση του Θριασίου Πεδίου"

2002-2003, Management Force, Μαρούσι
Τεχνικός Ασφαλείας, Σύμβουλος υγιεινής και Ασφάλειας

2003-2004, Τ.Ε.Ε
Συμμετοχή σε ομάδα εργασίας του ΤΕΕ στον τομέα της πολιτιστικής κληρονομιάς

2003- 2004, Αθήνα 2004
Στέλεχος στο Λειτουργικό Τομέα Καθαριότητας και Διαχείρισης Απορριμμάτων
Διευθυντής Περιβαλλοντικών Λειτουργιών Συγκροτήματος Ελληνικού

2005-2011, Τ.Ε.Ε.

Συμμετοχή στην Επιστημονική Επιτροπή του ΤΕΕ Δομικών Υλικών και Στοιχείων

Φεβρουάριος 2006-2007, Τ.Ε.Ε.
Συμμετοχή σε ομάδες εργασίας του ΤΕΕ σε Θέματα Παιδείας

2006-Σήμερα, Κ.Ε.Κ.
Εκπαιδεύτρια σε σεμινάρια ενηλίκων, Ενταγμένη στο Μητρώο Α εκπαιδευτών Σ.Ε.Κ. του Ε.ΚΕ.ΠΙΣ

2007, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
ΠΕ Χημικός Μηχανικός

2008-2010, Υπουργείο Οικονομίας και Οικονομικών
Τεχνικός Σύμβουλος στην Ειδική Γραμματεία Συμπράξεων Δημόσιου Ιδιωτικού Τομέα

2011-σήμερα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
ΠΕ Χημικός Μηχανικός

<u>Διδακτική Εμπειρία</u>

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Συμμετοχή στις Εργαστηριακές Ασκήσεις του τομέα Ι, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας:
Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης
Ανόργανη Χημεία
Αναλυτική Χημεία
Διαδικασίες Υψηλών Διεργασιών

Μεταπτυχιακό πρόγραμμα ΔΠΜΣ Επιστήμη των Υλικών:
Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών

Μεταπτυχιακό πρόγραμμα ΔΠΜΣ Προστασία Μνημείων:
Τεχν. και μέθ. διάγνωσης στο Εργ. Χαρακ. και σύνθ. κονιαμάτων αποκατάστασης

MANAGEMENT FORCE
Εισηγητής στο θέμα ασφάλειας και υγιεινής στο φυσικό αέριο

ΚΕΝΤΡΟ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ ΤΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΨΥΧΙΚΗΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ
Εισηγητής σε θέματα ασφάλειας και υγιεινής στους χώρους εργασίας

Κέντρο Επαγγελματικής Κατάρτισης του ΝΕΟΡΙΟΥ
Εισηγητής σε θέματα Διαχείρισης Στερεών Απορριμμάτων

Κέντρο Επαγγελματικής Κατάρτισης του Κέντρου Θεραπείας Εξαρτημένων Ατόμων «Παρέμβαση»
Εισηγητής σε θέματα Διαχείρισης Αστικών Αποβλήτων

ΚΕΚ 18 ΑΝΩ,
Εισηγητής σε θέματα περιβαλλοντικής εκπαίδευσης

ΕΚΕΠΕΕ
Εισηγητής σε θέματα περιβαλλοντικής εκπαίδευσης, φυσικού αερίου, συστημάτων περιβαλλοντικής διαχείρισης, διαχείρισης στερεών αποβλήτων και απορριμμάτων

ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑΣ ΚΕΚ Α.Ε.,
Εισηγητής σε θέματα Διαχείρισης Προϊόντων Εκσκαφών

Δημοσιεύσεις σε έγκριτα Ελληνικά Συνέδρια:

Σ.Γεωργόπουλος, Α. Καραμπέρη, Α. Μουτσάτσου, Ε.Γ. Κούκιος, Θερμική Συμπεριφορά Στερεών Βιοκαυσίμων με τη Χρήση Θερμικών Μεθόδων TGA και DTA, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης, Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2002

Α. Καραμπέρη, Κ. Ευστρατίου, Α. Ζωΐκης - Καραθανάσης, Α. Μουτσάτσου, Χρηση του Υαλοθραυσματος και Υαλοποιημενων Υλικων σε Προϊοντα Τσιμεντου, 4ο Συνέδριο για την Τεχνολογία Περιβάλλοντος – HELECO, Αθήνα , Ιανουάριος 2003

Σ. Γεωργόπουλος, Α. Καραμπέρη, Α. Μουτσάτσου, Ε.Γ. Κούκιος, G. Bauchmann, Ε. Παντουβάς, Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς της τέφρας στερεών βιοκαυτσίμων με μεθόδους θερμικής ανάλυσης, 4ο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Μαιος 2003

Α. Μουτσάτσου, Ε. Χανιωτάκης, Δ. Παπαγεωργίου, Α. Καραμπέρη, Υαλόθραυσμα και υαλοποιημένη Ιπτάμενη τέφρα:δύο νέα συστατικά των δομικών υλικών, 4ο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Μαιος 2003

Α. Καραμπέρη, Ε. Χανιωτάκης, Δ. Παπαγεωργίου, Α. Μουτσάτσου, Μελέτη της επίδρασης λεπτοαλεσμένου υαλοθραύσματος σε πάστες τσιμέντου, 5ο Συνέδριο Χημ. Μηχ., Θεσσαλονίκη 2005

Α.Καραμπέρη, Α.Μουτσάτσου, Η αξιοποίηση του λεπτοαλεσμένου εγχρώμου υαλοθραύσματος σε δομικά υλικά, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, Θεσσαλονίκη 24-26 Νοεμβρίου 2005

Α. Καραμπέρη, Α. Μουτσάτσου, Αικ. Παύλου, Ε. Χανιωτάκης, Μελέτη των Μηχανικών Ιδιοτήτων Σκυροδέματος Περιέχοντος Υαλόθραυσμα, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Αλεξανδρούπολη 25-27 Οκτωβρίου 2006.

Α. Μουτσάτσου, Ν. Ξηρόκωστας, Η. Μασαβέτας, Α. Τζωρτζάτου, Γ. Πιστιόλας, Α. Κυρίτση, Α. Καραμπέρη, Παραγωγή Υδρύαλου από Τέφρα Αγροτικών Παραπροϊόντων και Υπολειμμάτων, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, Αθήνα 21-23 Μαΐου 2008

Δημοσιεύσεις σε έγκριτα Διεθνή Συνέδρια

A. Moutsatsou, A. Karamberi, J. Skotaras, Investigation and Composition of Glass Through the Thermal Treatment of Fly Ash, International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet, Dundee, Scotland, UK, March 2001

A Moropoulou, A. Bakolas, M. Karoglou, A. Karamberi, Microscopic techniques in the assesment of the ability of macropore plasters to tackle rising damp of historic masonries, 8th Euroseminar on Microscopy Applied to Materials, Athens, Sept. 2001

A.Moutsatsou, E. Chaniotakis, D. Papageorgiou, A. Karamberi, Treatment and Recycling of Vitrified Fly ash and coloured cullet in concrete mixtures, International Congress Rec '2002, Geneva, February 2002

A. Moutsatsou, E. Chaniotakis, D. Papageorgiou, A. Karamberi, Participation of coloured cullet to the hydration and the development of compressive strength of cement, The Sixth International Conference on Concrete Technology for Developing Countries, Amman, Jordan, October 2002.

A. Karamberi, L. Diamantopoyloy, A. Moutsatsou, Mixtures of cullet and industrial waste: raw materials for the production of glass ceramics, International Symposium Advances in Waste Management and Recycling, Dundee, 2003

Antiohos S., Kasselouri V., Karamberi A., Moutsatsou A., Tsimas S., Fly Ash Intermixtures: A Path Towards Sustainable Cement Production, International Symposia: Celebrating Concrete: People and Practice, Dundee, 2003

J. Mantis, C. Samara, Th. Kouimtzis, G. Grivas, V. Kanouta, A. Karamperi, V. Protonotarios, N. Manalis, A. Moutsatsou, A. Chaloulakou, N. Spyrellis, Chemical Composition of PM10 in the Atmospere of Athens Greece, Proceedings of the 8th international conference on Environmental Science and Technology, Lemnos, Greece, 8-10 September 2003

A. Karamberi, M. Kerimis, A. Moutsatsou, Innovating Reuse Of Glass Cullet In Cement Products, Conference: Sustainable Waste Management and Recycling: Challenges and Opportunities, Kingston, UK, September 2004

A. Karamberi, A. Moutsatsou, Characterization of glass and glass-ceramics obtained from industrial by-products, Waste Management, Rhodes, Greece, 29 September - 1 October 2004

A Karamberi, E.Chaniotakis , D. Papageorgiou , A. Moutsatsou, Application of Glass Cullet in Cement Mortars, 7th International Conference On Concrete Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, 13 – 16 October 2004

A. Moutsatsou, M. Kerimis, A. Karamberi, Pozzolanic Behaviour of Glass Cement and Glass Cement Activated Mixtures, 7th International Conference On Concrete Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, 13 – 16 October 2004

A. Karamberi, K. Orkopoulos, A. Moutsatsou, Synthesis of glass ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products, IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Portorož, Slovenia, 19 - 23 June, 2005

Karamberi A., Moutsatsou A., Utilization of Industrial by Products at the Production of Glass and Glass Ceramics, 7th World Congress On 3R, 2005 Beijing, China, R05, September 25-29, 2005

A Karamberi, E.Chaniotakis , D. Papageorgiou , A. Moutsatsou, Study of the Influence of Glass Cullet in Cement Pastes, 7th World Congress on 3R, R05 Beijing, China, September 25-29, 2005

Karamberi A., Moutsatsou A., Application of Glass Cullet and Industrial Waste in Cementitious Products and Glass Ceramics, Protection and Restoration of the Environment VIII, Chania, Greece 3-7 July 2006

Karamberi A., Moutsatsou A., Utilization of ground coloured glass cullet in construction materials, Waste Management 2006, Third International Conference on Waste Management and the Environment, Malta 21-23 June 2006

A. Karamberi, A. Moutsatsou, Investigation of the Mechanical Properties of Alkali Activated Slag, Lignite Fly Ash and Glass Pastes and Mortars, 10th International Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin, Germany, 17 - 21 June, 2007

Δημοσιεύσεις σε έγκριτα Διεθνή Περιοδικά

A. Karamberi, A. Moutsatsou , Participation of Coloured Glass Cullet in Cementitious Materials, Cement and Concrete Composites, 27 (2005) 319–327

A. Karamberi, K. Orkopoulos and A. Moutsatsou, Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2-3), (2007), 629-636.

Karamberi A., Chaniotakis E., Papageorgiou D., Moutsatsou A., Influence of Glass Cullet in Cement Pastes, China Particuology, 4 (5), (2006), 234-237

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

Ερευνητικά προγράμματα

Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα: "Αντιμετώπιση του προβλήματος της ανερχόμενης υγρασίας σε υπό κατασκευή κατοικές του ΟΕΚ με εφαρμογή επιχρισμάτων ελεγχόμενης μικροδομής"
Επιστ. Υπεύθυνος: Α. Μοροπούλου

Ερευνητική Ομάδα: Ε. Αγγελακοπούλου, Α. Καραμπέρη, Μ. Καρόγλου, Π. Μιχαηλίδης, Α. Μπακόλας, Π. Μούνδουλας, Κ. Ρουμπόπουλος, Γ. Χαραλαμπόπουλος
Ιαν. 2001

Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα: "Ανάπτυξη Ολοκληρωμένου Συστήματος Στήριξης Αποφάσεων για τη Διαχείριση Επικίνδυνων Φορτίων" που χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Έρευνας και Τεχνολογίας ΙΙ (ΕΠΕΤ ΙΙ) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας.
ΑΣΟΕ (2001)

Ερευνητικό πρόγραμμα 9646 "Μελέτη της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM10) στην ατμόσφαιρα της Αττικής"
Επιστημονικός Υπεύθυνος: Θ. Κουϊμτζής
Μάιος (2001)

Ερευνητικό πρόγραμμα Πυθαγόρας Ι 'Δομικά υλικά που περιέχουν βιομηχανικά και αγροτικά παραπροϊόντα καθώς και ανακυκλούμενα υλικά: Σχεδιασμός, παραγωγή και ανθεκτικότητα".
Επιστ. Υπεύθυνος: Σ. Τσίμας 2007

Ερευνητικό πρόγραμμα PYRICE 'Διερεύνηση Ανάπτυξης Προηγμένων Υλικών Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας από Τέφρα Φλοιών Ρυζιού".
Επιστ. Υπεύθυνος: Σ. Τσίμας 2008

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά (Proficiency of Cambridge)

Ιταλικά (Βασική Γνώση)

Βραβεία

Χρηματικό βραβείο από το ΙΚΥ - Στους 4 πρώτους φοιτητές τους έτου 1997-1998 Χημικών Μηχανικών.

Χρηματικό βραβείο από το ίδρυμα Δημητρίου Θωμαΐδη - Στους αριστούχους φοιτητές του ΕΜΠ για το έτος 1998-1999

Χρηματικό βραβείο από το ίδρυμα Γιώργου Φρ. Ζωγραφάκη - Στους 10 φοιτητές που αρίστευσαν (9,75) στο έτος 1998-1999.

Χρηματικό βραβείο από το ΤΕΕ – Στους αριστούχους σπουδαστές των Πολυτεχνικών Σχολών της χώρας για το ακαδημαϊκό έτος 1998-1999

Άλλα προσόντα

Χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών

Office applications (Word, Excel, PowerPoint)
GIS programs (Arc Info, Arc View)
AutoCAD
Basic Knowledge of: Visual Basic, Fortran

Χρήση αναλυτικών οργάνων

Atomic Absorption Spectrometry-AAS
X-Ray Diffraction Analysis – XRD
Thermal Analysis - DTA/TG, DSC
Furnaces of High Temperature
Microscopy of Optical Fibers – FOM
Ultraviolet Visible Spectrometry - UV-Vis
Intrusion Mercury Porosimetry
Scanning Electron Microscopy –ESEM

Προσωπικά Στοιχεία

Ημερομηνία Γέννησης: τέσσερις τετάρτου του χίλια εννιακόσια εβδομήντα πέντε

Οικογενειακή Κατάσταση: Έγγαμη με ένα παιδί