



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

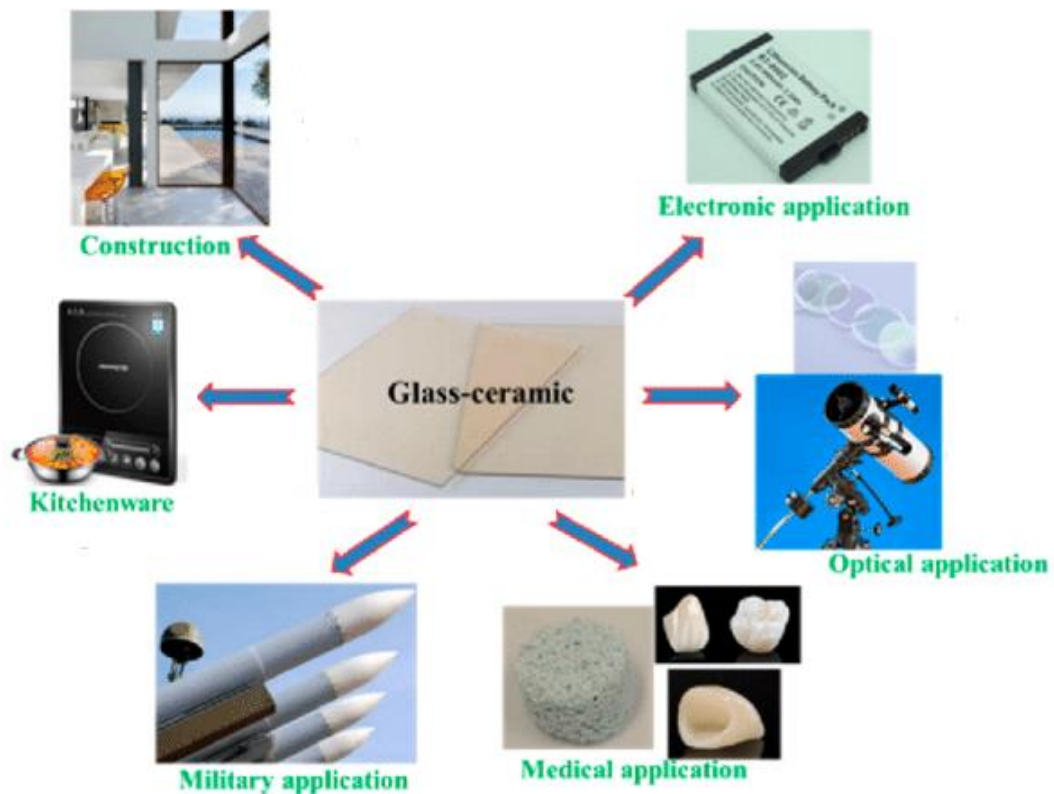
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ & ΥΑΛΟΥ

«Παραγωγή υαλοκεραμικών από βιομηχανικά απόβλητα»

Διπλωματική Εργασία

Στεφανίας Πετρουλάκη



Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

- 1) Κορνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (Επιβλέπων)
- 2) Γαλετάκης Μιχαήλ, Καθηγητής
- 3) Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ

ΧΑΝΙΑ, 2020

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών & Υάλου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος και την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ προς την Δρ. Κρητικάκη Άννα (ΕΔΙΠ) για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή καθώς επίσης και για το ενδιαφέρον της για το θέμα από την αρχή μέχρι το τέλος, συμβάλλοντας με υποδείξεις και κάθε τύπου υποστήριξη.

Ακόμα ένα ευχαριστώ προς τον κ. Γαλετάκη Μιχαήλ, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, τον Δρ. Αντώνη Στρατάκη (ΕΔΙΠ) για την πραγματοποίηση των ορυκτολογικών αναλύσεων και τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη (ΕΤΕΠ) για την πραγματοποίηση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την συνεχή συμπαράσταση και υποστήριξη και όλους όσους με βοήθησαν ηθικά και πρακτικά κατά τη διάρκεια φοίτησής μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ερευνώνται οι συνθήκες παραγωγής υαλοκεραμικών από διάφορα απόβλητα με βασικό την ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF – Refuse Derived Fuel καθώς και οι φυσικομηχανικές ιδιότητες αυτών. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη υαλοκεραμικών χρησιμοποιώντας τις εξής πρώτες ύλες σε διάφορες αναλογίες: 1) Ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF (FA), 2) Ιπτάμενη Τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης (M), 3) Σκωρία ηλεκτροκαμίνων από τη Λάρκο (S) και 4) Απόβλητο γυαλί από σπασμένα μπουκάλια εμπορίου (G).

Αρχικά οι πρώτες ύλες αναμίχθηκαν στις κατάλληλες αναλογίες, τοποθετήθηκαν σε ειδικά καλούπια αλουμινίου και θερμάνθηκαν στους 1500 °C για 2 ώρες ώστε να παραχθούν τα γυαλιά. Στη συνέχεια τα γυαλιά λειοτριβήθηκαν με χρήση σπαστήρων και οι παραγόμενες κόνεις τοποθετήθηκαν σε καλούπια όπου υπέστησαν μονοαξονική συμπίεση με υδραυλική πρέσα ώστε να μορφοποιηθούν. Μετά την μορφοποίηση μετρήθηκαν οι διαστάσεις και η μάζα των δοκιμίων.

Όλα τα δοκίμια θερμάνθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Ο χρόνος παραμονής τους στη θερμοκρασία έψησης ήταν δύο ώρες και ο ρυθμός θέρμανσης 3 °C/min. Μετά τη θέρμανση μετρήθηκαν ξανά οι διαστάσεις και η μάζα των δοκιμίων ώστε να υπολογιστούν οι ποσοστιαίες μεταβολές τους. Σε όλα τα δοκίμια προσδιορίστηκαν με βάση πρότυπες μεθόδους οι εξής ιδιότητες: 1) πορώδες, 2) πυκνότητα, 3) υδατοαπορροφητικότητα, 4) αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, 5) μικροσκληρότητα Vickers και 6) συντελεστής θερμικής διαστολής. Επίσης έγινε ανάλυση XRD για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων ορυκτολογικών φάσεων, ανάλυση XRF για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υλικών και ανάλυση TCLP για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των προϊόντων.

Συμπερασματικά, παρήχθησαν υαλοκεραμικά με σημαντικές ιδιότητες και από τις τέσσερις κατηγορίες πρώτων υλών. Οι τιμές του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας ήταν χαμηλές, ενώ οι τιμές της αντοχής στη θλίψη και της μικροσκληρότητας Vickers ήταν υψηλές γεγονός που καθιστά τα συγκεκριμένα υαλοκεραμικά ελκυστικά για εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα.

Abstract

The present thesis investigates the conditions for the production of glass-ceramics using several wastes: 1) Fly ash produced from burning of Refused Derived Fuel (RDF) (FA), 2) Megalopolis Fly Ash (M), 3) LARKO Electric Arc Furnace Slag (S), 4) Waste Glass (G).

At first the raw materials were mixed in the appropriate proportions, placed in special aluminum crucibles and heated at 1500 °C for 2 hours to produce glass, which were then pulverized, placed in crucibles and subjected to uniaxial compression with a hydraulic press.

All specimens were heated at three different temperatures (800 °C, 900 °C, 1000 °C). The heating time was two hours and the heating rate was 3 °C/min. After heating, the dimensions and mass of the specimens were again measured to calculate their percentage changes. The following properties were determined by standard methods: 1) porosity, 2) density, 3) water absorption, 4) uniaxial compressive strength, 5) Vickers microhardness and 6) coefficient of thermal expansion. XRD analysis was performed to determine the mineralogical phases present, XRF analysis to determine the chemical composition and TCLP analysis to determine the toxicity of the products.

In short, glass-ceramics with beneficial properties were produced using all raw materials. More specifically, the values of porosity and water absorption were low, while the values of uniaxial compressive strength and Vickers microhardness were high which makes these glass-ceramics attractive for applications in the construction sector.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
1.1 Βιομηχανικά Απόβλητα & Αξιοποίησή τους	9
1.2 Υαλοκεραμικά.....	11
1.2.1 Εισαγωγή στα Υαλοκεραμικά	11
1.2.2 Παραγωγή Υαλοκεραμικών.....	13
1.3 Πρώτες ύλες	15
1.3.1 Ιπτάμενη Τέφρα από καύση RDF	15
1.3.2 Ιπτάμενη Τέφρα Ατμοηλεκτρικών Σταθμών	17
1.3.3 Σκωρία ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ	19
1.3.4 Απόβλητο γυαλί από σπασμένα μπουκάλια εμπορίου	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	22
2.1 Αναμίξεις Πρώτων Υλών / Παραγωγή Γυαλιών	22
2.2 Λειοτρίβηση Γυαλιών	24
2.3 Μορφοποίηση Υαλοκεραμικών	25
2.4 Παραγωγή Υαλοκεραμικών	27
2.5 Χημικές Αναλύσεις (XRF)	29
2.6 Ορυκτολογικές Αναλύσεις (XRD).....	30
2.7 Πυκνότητα – Πορώδες - Υδατοαπορροφητικότητα	32
2.8 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	34
2.9 Μικροσκληρότητα Vickers	35
2.10 Διαστολομετρία - Συντελεστής Θερμικής Διαστολής	37
2.11 Δοκιμή Τοξικότητας (TCLP).....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	40
3.1 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών	40
3.1.1 Χημική Σύσταση (XRF)	40
3.1.2 Ορυκτολογικές Φάσεις (XRD).....	41
3.1.3 Κοκκομετρία	42
3.2 Χαρακτηρισμός Υαλοκεραμικών	43
3.2.1 Χημική Σύσταση (XRF)	43
3.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση (XRD).....	45

3.2.3 Φυσικομηχανικές Ιδιότητες	50
3.2.4 Τοξικότητα (TCLP).....	58
3.2.5 Πιθανές Χρήσεις Παραγόμενων Υαλοκεραμικών	60
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	65

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. 1: Οι δύο διαδικασίες παραγωγής υαλοκεραμικών: α) Διαδικασία ελεγχόμενης θερμικής επεξεργασίας, β) Διαδικασία ταυτόχρονης πυροσυσσωμάτωσης	13
Εικόνα 1. 2: Εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας από καύση RDF στην Ιταλία.....	16
Εικόνα 1. 3: Τριμερές διάγραμμα Al_2O_3 - CaO - SiO_2 . Χαρακτηριστικές περιοχές κονιών και ποζολανών (Στιβανάκης, 2003).....	18
Εικόνα 1. 4: Μεταλλουργικό εργοστάσιο ΛΑΡΚΟ Α.Ε.	20
Εικόνα 2. 1: Γυαλί FAM.....	22
Εικόνα 2. 2: Γυαλί FAG.....	23
Εικόνα 2. 3: Γυαλί FAS	23
Εικόνα 2. 4: Πλανητικός μύλος Bico Pulverizer.....	24
Εικόνα 2. 5: Λειοτρίβηση γυαλιού	24
Εικόνα 2. 6: Καλούπι μορφοποίησης με μείγμα.....	25
Εικόνα 2. 7: Υδραυλική πρέσα συμπίεσης	26
Εικόνα 2. 8: Εξαρτήματα εξώθησης και καλούπια.....	26
Εικόνα 2. 9: Φούρνος έψησης δοκιμίων.....	27
Εικόνα 2. 10: Μορφοποιημένα (άψητα) δοκίμια	27
Εικόνα 2. 11: Παραγόμενα υαλοκεραμικά (FAM, FA, FAS, FAG) μετά από την έψησή τους στους 800 °C, 900 °C και 1000 °C.	28
Εικόνα 2. 12: Φασματομέτρο ακτίνων Χ.....	29
Εικόνα 2. 13: Δείγματα προς χημική ανάλυση.....	29
Εικόνα 2. 14: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ.....	30
Εικόνα 2. 15: Δειγματοφορείς περιθλασίμετρου	31
Εικόνα 2. 16: Ζυγός ακριβείας.....	33
Εικόνα 2. 17: Ξηραντήρας κενού.....	33
Εικόνα 2. 18: Μηχανή φόρτισης MTS 800	34
Εικόνα 2. 19: Μικροσκληρόμετρο FM-800	36
Εικόνα 2. 20: Στιλπνές τομές	36
Εικόνα 2. 21: Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C	37
Εικόνα 2. 22: Προσδιορισμός τοξικότητας κατά TCLP	39

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2. 1: Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή γυαλιού	22
Πίνακας 3. 1: Χημική Σύσταση (% w/w) πρώτων υλών	40
Πίνακας 3. 2: Μέγεθος κόκκων πρώτων υλών.....	42
Πίνακας 3. 3: Χημική Σύσταση (% w/w) υαλοκεραμικών	44
Πίνακας 3. 4: Φυσικομηχανικές ιδιότητες υαλοκεραμικών	50
Πίνακας 3. 5: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/L) στην δοκιμή τοξικότητας TCLP της Ιπτάμενη Τέφρας από καύση RDF και των γυαλιών FA, FAM, FAS και FAG.	58
Πίνακας 3. 6: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/L) των υαλοκεραμικών FA, FAM, FAS και FAG κατά την δοκιμή τοξικότητας TCLP και τα επιτρεπτά τους όρια.	59
Πίνακας 3. 7: Απαιτήσεις φυσικών ιδιοτήτων για την κατασκευή τούβλων τοιχοποιίας σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C62	60
Πίνακας 3. 8: Έλεγχος παραγόμενων υαλοκεραμικών για την κατασκευή τούβλων τοιχοποιίας με βάση το πρότυπο ASTM C62.	61
Πίνακας 3. 9: Απαιτήσεις φυσικών ιδιοτήτων για την κατασκευή κεραμικών πλακιδίων σύμφωνα με το πρότυπο EN 14411.	62
Πίνακας 3. 10: Έλεγχος παραγόμενων υαλοκεραμικών για την κατασκευή κεραμικών πλακιδίων σύμφωνα με το πρότυπο EN 14411.	63

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3. 1: XRD ιπτάμενης τέφρας από καύση RDF (FA) και σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ (S)	41
Διάγραμμα 3. 2: XRD ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (M) και του απόβλητου γυαλιού (G)	42
Διάγραμμα 3. 3: XRD υαλοκεραμικού FA (100% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF)	45
Διάγραμμα 3. 4: XRD υαλοκεραμικού FAM (50% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF, 50% ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης).....	46
Διάγραμμα 3.5: XRD υαλοκεραμικού FAS (50% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF, 50% σκωρία ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ)	47
Διάγραμμα 3. 6: XRD υαλοκεραμικού FAG (50% ιπτάμενη τέφρα RDF, 50% απόβλητο γυαλί)	48
Διάγραμμα 3. 7: Τιμές Πορώδους Υαλοκεραμικών	51
Διάγραμμα 3. 8: Τιμές Πυκνότητας Υαλοκεραμικών	52
Διάγραμμα 3. 9: Τιμές Υδατοαπορροφητικότητας Υαλοκεραμικών	53
Διάγραμμα 3. 10: Διάγραμμα διασποράς Πορώδους-Πυκνότητας.....	54
Διάγραμμα 3. 11: Διάγραμμα διασποράς Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας	54
Διάγραμμα 3. 12: Τιμές Αντοχής σε Θλίψη Υαλοκεραμικών.....	55
Διάγραμμα 3. 13: Τιμές Μικροσκληρότητας Υαλοκεραμικών	56
Διάγραμμα 3. 14: Τιμές Συντελεστή Θερμικής Διαστολής Υαλοκεραμικών.....	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Βιομηχανικά Απόβλητα & Αξιοποίησή τους

Η βιομηχανική ανάπτυξη καθώς και η αύξηση του πληθυσμού των τελευταίων δεκαετιών έχει οδηγήσει σε σταδιακή αύξηση των παραγόμενων τοξικών και επικίνδυνων ανόργανων αποβλήτων, όπως ιπτάμενες τέφρες, μεταλλουργικές σκωρίες και ιλύες (Karamberi et al., 2007, Savvilotidou et al., 2019). Για το λόγο αυτό η επεξεργασία και η διάθεση των διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων έχει αποτελέσει σημαντικό κοινωνικό και περιβαλλοντικό ζήτημα σε πολλές χώρες. Πιο συγκεκριμένα, τα τοξικά απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni και Cd) πρέπει να εναποθέτονται σε ειδικούς χώρους ταφής καθώς η έκλυση των βαρέων μετάλλων μπορεί να επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στους ανθρώπους και το περιβάλλον (Liu L. et al., 2020).

Σύμφωνα με τα πρόσφατα περιβαλλοντικά πρότυπα, πρέπει να αναπτυχθούν μέθοδοι ανακύκλωσης και επεξεργασίας με στόχο να μετατραπούν τα επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα σε μη επικίνδυνα υλικά και να βρεθούν πιθανές χρήσεις τους. Μία από τις πιο αποδοτικές μεθόδους για την διαχείριση των επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων είναι η υαλοποίηση, η οποία παράγει ένα υαλώδες υλικό παρέχοντας υψηλή χημική σταθερότητα και ταυτόχρονα αδρανοποιεί τις τοξικές ουσίες (Stabile et al., 2019). Εάν τα βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν συστατικά που σχηματίζουν γυαλί (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) μπορούν να μετατραπούν σε υαλώδη υλικά. Αυτά τα απόβλητα που βασίζονται πλέον στο γυαλί, μπορούν στη συνέχεια να μετατραπούν σε υαλοκεραμικά (Kritikaki et al., 2016).

Από την δεκαετία του '70 ξεκίνησαν οι πρώτες προσπάθειες για την παραγωγή υαλοκεραμικών από βιομηχανικά απόβλητα. Από τότε έχουν εξεταστεί διάφοροι τύποι αποβλήτων και έχουν παραχθεί υαλοκεραμικά με ανώτερες ιδιότητες με τη χρήση τέφρας από ατμοηλεκτρικούς σταθμούς και καυστήρες αποβλήτων, όπως επίσης και από τη χρήση βιομηχανικών, αστικών ακόμη και ραδιενεργών αποβλήτων. Τα υαλοκεραμικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά, φίλτρα και μεμβράνες, βάσεις καταλυτών και αισθητήρες. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα για την παραγωγή υαλοκεραμικών από βιομηχανικά απόβλητα είναι η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την τήξη του γυαλιού (Kritikaki et al., 2016).

Πολλές μελέτες έχουν γίνει για την παρασκευή υαλοκεραμικών από βιομηχανικά απόβλητα με ικανοποιητικές ιδιότητες και χρήσεις.

Στην εργασία (Khater et al., 2012), ερευνήθηκε η παρασκευή υαλοκεραμικών από πετρώματα βασάλτη και κεραμικά απόβλητα. Παράχθηκαν υαλοκεραμικά με υψηλές τιμές σκληρότητας οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 9624 και 10074 MPa, μηδενικό πορώδες και τιμές αντοχής σε θλίψη που κυμαίνονται μεταξύ 92 και 135 MPa. Τα παραπάνω υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλακάκια πατώματος και τοίχου.

Στην εργασία (Barrachina et al., 2018) ερευνήθηκε η παρασκευή υαλοκεραμικών από ιπτάμενη τέφρα ατμοηλεκτρικών σταθμών και ανακυκλωμένο γυαλί. Παράχθηκε οικολογικό υαλοκεραμικό λούστρο με υψηλή αντοχή στη θλίψη (96 MPa) και υψηλή μικροσκληρότητα (250 GPa) διπλασιάζοντας σχεδόν τις μηχανικές ιδιότητες των τυπικών πορσελάνινων κεραμικών πλακιδίων.

Στην εργασία (Savvilotidou et al., 2019), ερευνήθηκε η παρασκευή υαλοκεραμικών από απόβλητο γυαλί φωτοβολταϊκών και ιπτάμενη τέφρα από καύση λιγνίτη. Αρχικά παράχθηκε γυαλί στους 1200 °C και η βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή υαλοκεραμικών ήταν 800 °C. Συγκριτικά με άλλες μελέτες οι παραπάνω θερμοκρασίες είναι χαμηλές, κατά συνέπεια η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται ενεργειακά αποδοτική. Οι ιδιότητες των υαλοκεραμικών που παράχθηκαν υποδεικνύουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τούβλα για βαριά κυκλοφορία οχημάτων.

Στην εργασία (Liu T. et al., 2020), ερευνήθηκε η παρασκευή για αφρώδη υαλοκεραμικά από απόβλητο εξόρυξης λιγνίτη (coal gangue), ιπτάμενη τέφρα και χαλαζιακή άμμο. Το υαλοκεραμικό που αποτελούνταν από 20% χαλαζιακή άμμο είχε τις βέλτιστες ιδιότητες, με πυκνότητα (0,67 g/cm³), υψηλό πορώδες (74,9%) καθώς και υψηλή αντοχή σε θλίψη (6,9 MPa). Το παραπάνω υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν θερμομονωτικό υλικό.

1.2 Υαλοκεραμικά

1.2.1 Εισαγωγή στα Υαλοκεραμικά

Το 1956 ο S.D. Stookey ανακάλυψε τα υαλοκεραμικά, από τότε έχουν δημοσιευθεί χιλιάδες επιστημονικά άρθρα επάνω στις ιδιότητες και στις εφαρμογές τους (Davis et al., 2017).

Ο ορισμός που δόθηκε από τον Stookey το 1958 για τα υαλοκεραμικά είναι ο εξής: Τα υαλοκεραμικά παράγονται αρχικά λιώνοντας και σχηματίζοντας ειδικά γυαλιά που περιέχουν παράγοντες πυρήνωσης και έπειτα προκαλώντας ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση του γυαλιού. Ωστόσο, λόγω των ερευνών των τελευταίων έξι δεκαετιών, έχει δοθεί ένας πιο ολοκληρωμένος ορισμός: Τα υαλοκεραμικά είναι ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά τα οποία παράγονται από ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση γυαλιών μέσω διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας. Περιέχουν τουλάχιστον μια κρυσταλλική φάση και μια υαλώδη φάση. Το ποσοστό όγκου της κρυσταλλικής φάσης μπορεί να ποικίλλει από μερικά ppm έως σχεδόν 100%. Τα υαλοκεραμικά είτε είναι απαλλαγμένα από το πορώδες είτε παρουσιάζουν διάφορα ποσοστά πορώδους ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες (Deudener et al., 2018).

Είναι σημαντικό να τονίσουμε πως μόνο συγκεκριμένες συνθέσεις γυαλιού είναι κατάλληλες για την παραγωγή υαλοκεραμικών, κάποιοι τύποι γυαλιών είναι πολύ σταθεροί και είναι δύσκολο να κρυσταλλωθούν, όπως είναι το συνηθισμένο γυαλί παραθύρου, ενώ άλλοι κρυσταλλώνονται πάρα πολύ εύκολα με ανεξέλεγκτο τρόπο που οδηγεί σε ανεπιθύμητες μικροδομές. Κρίσιμη είναι επίσης η μέθοδος θερμικής επεξεργασίας για την επίτευξη ενός αποδεκτού και αναπαράξιμου υλικού (Rawling et al., 2006).

Η χρήση επικίνδυνων αποβλήτων για την παραγωγή υαλοκεραμικών είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους τρόπους καθώς έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η μείωση του όγκου της τέφρας, η σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων και η αποσύνθεση των τοξικών οργανικών ενώσεων. Τα υαλοκεραμικά έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα, ρυθμιζόμενο συντελεστή θερμικής διαστολής, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, καλή αντοχή σε θερμικό σοκ, υψηλή αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση καθώς και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα υαλοκεραμικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή οικοδομικών υλικών όπως τούβλα, πλακάκια, σκυρόδεμα, μάρμαρο, μωσαϊκό, γρανίτη, διακοσμητικά υλικά κατασκευών κ.α. (Zhao et al., 2020).

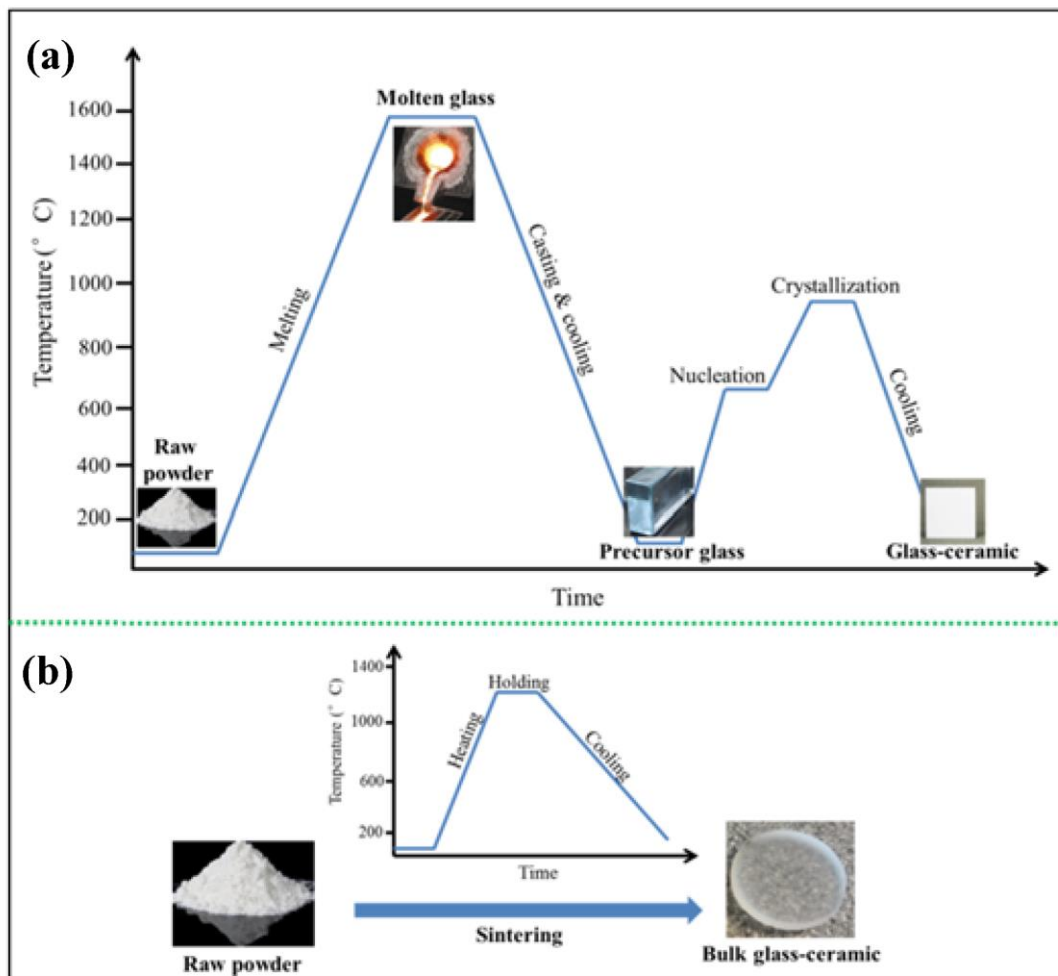
Τα κύρια πλεονεκτήματα των υαλοκεραμικών μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως (Zanotto, 2010):

- Μπορούν να κατασκευαστούν με διεργασίες μαζικής παραγωγής με οποιαδήποτε τεχνική παραγωγής γυαλιού.
- Μπορεί ο κατασκευαστής να σχεδιάσει εκ των προτέρων τη νανοδομή και τη μικροδομή του υλικού ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής, που αυτό προορίζεται να χρησιμοποιηθεί.
- Μπορούν να συνδυάσουν σε άριστο βαθμό μια ποικιλία επιθυμητών ιδιοτήτων.
- Παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Έχουν μηδενικό ή πολύ χαμηλό πορώδες. Η απουσία πορώδους και η παρουσία της υαλώδους φάσης προσδίδει στα υλικά υψηλή διαφάνεια. Παρόλα αυτά η μικροδομή και το είδος των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων μπορεί να μετατρέψει τα υαλοκεραμικά σε αδιαφανή. Τα υαλοκεραμικά είναι δυνατό να παραχθούν σε διάφορα χρώματα και να μορφοποιηθούν με υψηλή ακρίβεια.

Ένα παράδειγμα του τρίτου πλεονεκτήματος είναι ο συνδυασμός πολύ χαμηλού θερμικού συντελεστή διαστολής και η διαφάνεια στην ορατή περιοχή του μήκους κύματος γεγονός που τα καθιστά ελκυστικά για μαγειρικά σκεύη. Ένα άλλο παράδειγμα αποτελεί ο συνδυασμός πολύ υψηλής αντοχής και σκληρότητας, η βιοσυμβατότητα, η χημική ανθεκτικότητα και η σχετικά χαμηλή σκληρότητα ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές στην οδοντιατρική και στην ιατρική (Hench et al., 2010).

1.2.2 Παραγωγή Υαλοκεραμικών

Υπάρχουν δύο τρόποι παρασκευής υαλοκεραμικών. Ο πιο κλασσικός τρόπος είναι η κατασκευή ενός υαλοκεραμικού που περιλαμβάνει αρχικά την τήξη των κατάλληλων αρχικών πρώτων υλών μέσω ελεγχόμενης θερμικής επεξεργασίας. Στη συνέχεια τα παραγόμενα γυαλιά μορφοποιούνται σε κατάλληλα καλούπια, ψύχονται και θερμαίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και μικρότερη της θερμοκρασίας μαλάκυνσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τελικού προϊόντος αποτελούμενο από υαλώδη φάση και κρυσταλλικό υλικό. Τα υαλοκεραμικά μπορούν επίσης να παραχθούν με ταυτόχρονη πυροσυσσωμάτωση των γυάλινων σωματιδίων (Εικόνα 1.1), (Fu et al., 2020).



Εικόνα 1. 1: Οι δύο διαδικασίες παραγωγής υαλοκεραμικών: α) Διαδικασία ελεγχόμενης θερμικής επεξεργασίας, β) Διαδικασία ταυτόχρονης πυροσυσσωμάτωσης

Αναλυτικότερα το πρώτο στάδιο της πρώτης διαδικασίας ξεκινά με την προετοιμασία των πρώτων υλών, όπου τα συστατικά που σχηματίζουν γυαλί αναμιγνύονται μεταξύ τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις προστίθενται στη βασική σύνθεση γυαλιού παράγοντες πυρήνωσης (π.χ., ευγενή μέταλλα, φθοριούχα άλατα, ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 ή Fe_2O_3) για την ενίσχυση της διαδικασίας. Στο δεύτερο στάδιο μέσω της τήξης σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζεται το γυαλί ενώ στο τρίτο στάδιο,

το γυαλί μορφοποιείται και ψύχεται για την παραγωγή του πρόδρομου γυαλιού. Στο τέταρτο στάδιο το πρόδρομο γυαλί επαναθερμαίνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου υαλώδους μετάπτωσης του έτσι ώστε να επιτευχθεί πυρήνωση και στη συνέχεια κρυσταλλοποίηση. Σε μερικές περιπτώσεις το προϊόν κρυσταλλώνεται εν μέρει στο εσωτερικό, με συνέπεια να πρέπει να επαναληφθούν οι προηγούμενες διαδικασίες. Οι θερμικές επεξεργασίες και οι παράγοντες πυρήνωσης είναι σημαντικοί καθώς καθορίζουν την τελική μικροδομή των υαλοκεραμικών (Zanotto, 2010, Fu et al., 2020).

Μπορούν επίσης να παραχθούν υαλοκεραμικά με μεθόδους πυροσυσσωμάτωσης συμπιεσμάτων από λεπτόκοκκες σκόνες υαλοθραυσμάτων (glass frit). Σε αυτήν την περίπτωση, η κρυσταλλοποίηση ξεκινά στις διεπιφάνειες μεταξύ των κόκκων των συμπιεσμένων υαλοθραυσμάτων. Τα πλεονέκτημα της παραπάνω διαδικασίας είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής υαλοκεραμικών και ότι οι παράγοντες πυρήνωσης δεν είναι απαραίτητοι (ώστε να μην μολυνθεί το γυαλί), επειδή οι επιφάνειες των σωματιδίων παρέχουν θέσεις πυρήνωσης. Τα μειονέκτημα είναι η ύπαρξη υπολειπόμενου πορώδους 0,5% - 3% στο τελικό υαλοκεραμικό καθώς και η συρρίκνωση του (Deudener et al., 2018). Ωστόσο αυτό μπορεί μερικές φορές να ελαχιστοποιηθεί ή ακόμη να εξαλειφθεί με τεχνικές θερμικής πίεσης. 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 μοιάζουν με το μάρμαρο, και σε υαλοκεραμικά για βιοϊατρικές εφαρμογές.

Μια λιγότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η διέγερση και ο έλεγχος της εσωτερικής κρυστάλλωσης κατά την διάρκεια της διαδρομής ψύξης ενός τετηγμένου ιώδους υγρού. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται μερικές φορές για το σχηματισμό σχετικά χονδρόκοκκων υαλοκεραμικών από απόβλητα για να καλύψουν ανάγκες του κατασκευαστικού τομέα και με πρώτες ύλες προϊόντα ανακύκλωσης (Zanotto, 2010).

1.3 Πρώτες ύλες

Η επιλογή των πρώτων υλών στη διαδικασία παρασκευής των υαλοκεραμικών ποικίλλει ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται, από φυσικά υλικά (κοινά πετρώματα κυρίως βασάλτες και γρανίτες), απόβλητα και υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία ημιαγωγών. Τα φυσικά υλικά διευκολύνουν τη διαδικασία της τήξης καθιστώντας τη διαδικασία παραγωγής των υαλοκεραμικών οικονομικά συμφέρουσα. Ως φθηνές πρώτες ύλες προτιμούνται τα απόβλητα, ενώ οι προσμίξεις παίζουν το ρόλο του πυρηνοποιητή (Τσιλίκας, 2008).

1.3.1 Ιπτάμενη Τέφρα από καύση RDF

Η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) είναι ένα από τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι βιομηχανικές χώρες (Hwang et al., 2012), καθώς η ετήσια παραγωγή τους αυξάνεται συνεχώς λόγω της ταχείας βιομηχανοποίησης (Mian et al., 2017). Εκτιμάται ότι περισσότεροι από 2 δισεκατομμύρια τόνοι ΑΣΑ παράγονται ετήσια παγκοσμίως (Gutberlet, 2015). Οι τρεις τρόποι διαχείρισης των ΑΣΑ είναι η ταφή, η κομποστοποίηση και η αποτέφρωση (Xuan et al., 2018).

Η αποτέφρωση είναι μια κοινώς αποδεκτή λύση σε όλο τον κόσμο για την διαχείριση της αυξανόμενης παραγωγής ΑΣΑ. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι εγκαταστάσεων αποτέφρωσης: α) καύση RDF (Refuse Derived Fuel) (Εικόνα 1.2), το οποίο προέρχεται από διαχωρισμό των ΑΣΑ β) μαζική καύση ΑΣΑ, όπου τα απόβλητα αποτεφρώνονται χωρίς κάποιο διαχωρισμό (Ferreira et al., 2003).

Το RDF είναι ένα υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων και χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας για πολλές χώρες (Reza et al., 2013). Πιο συγκεκριμένα το RDF είναι το προϊόν που μένει μετά από την αφαίρεση των μη εύφλεκτων υλικών όπως το γυαλί, το μέταλλο και το πλαστικό από τα ΑΣΑ. Παρόλο που η διαδικασία διαχωρισμού απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, το RDF έχει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τα ΑΣΑ όπως, υψηλότερη ποιότητα και ομοιομορφία φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, υψηλότερη θερμογόνο δύναμη, μειωμένες απαιτήσεις σε αέρα κατά την καύση καθώς και ευκολότερη αποθήκευση και μεταφορά (Nanser et al., 2017).

Η αποτέφρωση των ΑΣΑ έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως τη μετατροπή των αποβλήτων σε ενέργεια και τη σημαντική μείωση στη μάζα τους (70%) και στον όγκο τους (90%) (Deng et al., 2018). Αυτή η διαδικασία μετατρέπει τα οργανικά υλικά σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, όμως κάποια ανόργανα υλικά δεν διασπώνται και παραμένουν σαν υπόλειμμα της καύσης. Η τελική σύσταση του υπολείμματος εξαρτάται από την πηγή των ΑΣΑ καθώς και την τεχνική αποτέφρωσης. Τα κύρια συστατικά του υπολείμματος είναι η τέφρα πυθμένα και η ιπτάμενη τέφρα. Η τέφρα πυθμένα καθιζάνει στον πυθμένα του αποτεφρωτήρα και περιέχει χαμηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων ενώ η ιπτάμενη τέφρα λαμβάνεται από τα καπναέρια

και περιέχει υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (Ni, Pb, Zr, Cu, Mo και Cd) (Rehman et al., 2020).

Συνεπώς, η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται κατά την διαδικασία αποτέφρωσης έχει δημιουργήσει ένα νέο περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς τα βαρέα μέταλλα τα οποία περιέχονται σε αυτήν περνούν στο έδαφος μέσω των στραγγισμάτων (Deng et al., 2018).

Ωστόσο, μέσω των κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας είναι δυνατή η μείωση του παραγόμενου κινδύνου και η ταυτόχρονη αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες εφαρμογές όπως:

- Βιομηχανία οικοδομικών υλικών (παραγωγή τσιμέντου, σκυροδέματος κ.α.)
- Βιομηχανία κεραμικών υλικών (κεραμικά, υαλοκεραμικά) (Cheng et al., 2003, Yang et al., 2009, Cheng et al., 2002)
- Γεωτεχνική (οδοστρώματα, αναχώματα)
- Γεωργία (εξυγίανση εδαφών)
- Διάφορα (προσροφητικά υλικά, προετοιμασία ιλύος για ξήρανση) (Ferreira et al., 2003, Sun et al., 2016, Huang et al., 2015)



Εικόνα 1. 2: Εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας από καύση RDF στην Ιταλία

1.3.2 Ιπτάμενη Τέφρα Ατμοηλεκτρικών Σταθμών

Ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το λεπτά διαχωρισμένο υπόλειμμα που παράγεται μετά την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) παραγωγής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση των στείων στρωμάτων που συνεξορύσσονται μαζί με το λιγνίτη και από το ανόργανο μέρος του λιγνίτη. Η ιπτάμενη τέφρα είτε συλλέγεται με χρήση φίλτρων, είτε συμπαρασύρεται από τα παραγόμενα καπναέρια και αποτίθεται σε γειτονικές ή απομακρυσμένες περιοχές ανάλογα με τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου (Κατσαρού, 2006).

Οι ΑΗΣ είναι για πολλές χώρες η κύρια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας και αντιπροσωπεύει το 40% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η παγκόσμια παραγωγή ιπτάμενης τέφρα υπολογίζεται σε περισσότερο από 500 εκατομμύρια τόνους, ποσό το οποίο συνεχώς αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας. Η μεγάλη ποσότητα βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει σημαντικά περιβαλλοντικά και οικολογικά προβλήματα αν δεν αντιμετωπιστεί σωστά. Έχει γίνει έρευνα σε παγκόσμιο επίπεδο για τις πιθανές χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας λόγω της οικολογικής και οικονομικής της σημασίας. Η παραγωγή υαλοκεραμικών είναι μια από αυτές καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες καθώς και παγίδευση των τοξικών συστατικών που περιέχονται στο απόβλητο (Wang et al., 2014).

Στην Ελλάδα η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση λιγνίτη στους ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαΐδα και στη Μεγαλόπολη. Τα στάδια που ακολουθούνται για την καύση του λιγνίτη είναι τα εξής. Αρχικά ο λιγνίτης εξορύσσεται και μεταφέρεται στους ΑΗΣ της Δ.Ε.Η.. Στη συνέχεια, ομογενοποιείται και αποθηκεύεται στα σιλό του σταθμού για την τροφοδοσία των λεβήτων, ενώ ακολουθεί ταυτόχρονη ξήρανσή του με τη βοήθεια των καυσαερίων. Τέλος, ακολουθεί η καύση του σε κλίβανο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον κλίβανο είναι περίπου 1000-1100 °C. Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται κάτω από το σημείο μαλάκυνσης της τέφρας (1200-1350 °C), ώστε να αποφευχθεί ενδεχόμενη τήξη της (Κρητικάκη, 2002).

Η βασική διάκριση των ιπτάμενων τεφρών αφορά την χημική σύστασή τους η οποία εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου καυσίμου και από την ορυκτολογική σύσταση των γαιωδών προσμίξεων που συνοδεύουν το καύσιμο στην εξόρυξη. Γενικά οι συγκεντρώσεις των οξειδίων που αποτελούν τις τέφρες μετά την καύση του περιεχόμενου άνθρακα και την διάσπαση των ανθρακικών του στερεού καυσίμου παρουσιάζονται αισθητά αυξημένες στο υλικό (ιπτάμενη τέφρα) από τις αρχικές (στον εξορυσσόμενο λιγνίτη) λόγω συμπύκνωσης (Στιβανάκης, 2003).

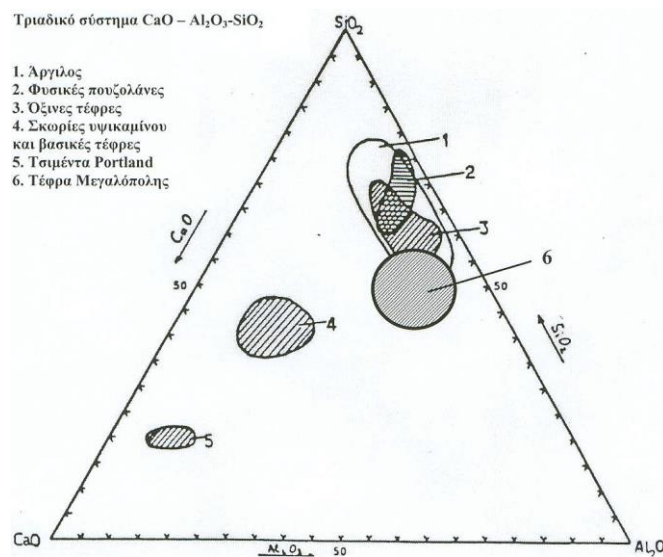
Οι δύο μεγάλες κατηγορίες που κατατάσσονται οι ιπτάμενες τέφρες προκύπτουν από το ποσοστό ασβεστίου είναι οι παρακάτω:

- a) Τέφρες κατηγορίας C ή υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο ή βασικές τέφρες, οι οποίες προκύπτουν από καύση λιγνίτη ή υποασφαλτούχου άνθρακα.

- b) Τέφρες κατηγορίας F ή χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο ή όξινες τέφρες, οι οποίες προκύπτουν από καύση ανθρακίτη ή ασφαλούχου άνθρακα.

Στην ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας C το ποσοστό ασβεστίου κυμαίνεται από 30 έως 40% και διαθέτει ιδιότητες σιμέντωσης (όταν αντιδρά με το νερό, σκληρύνεται χωρίς προσθήκη άλλου υλικού), ενώ στην ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F το ποσοστό ασβεστίου μεταξύ 1 και 12% και διαθέτει ποζολανικές ιδιότητες (δηλαδή σκληρύνεται όταν αντιδράσει με νερό και $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Ευθυμίου, 2019).

Η περιοχή στην οποία εμφανίζονται οι όξινες τέφρες στο τριαδικό σύστημα $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Εικόνα 1.3) βρίσκεται πολύ κοντά και επικαλύπτεται εν μέρει με την περιοχή εμφάνισης των φυσικών ποζολανών. Αντιθέτως η περιοχή των βασικών τεφρών πλησιάζει την περιοχή υδραυλικών κονιών (τσιμέντων).



Εικόνα 1. 3: Τριμερές διάγραμμα $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Χαρακτηριστικές περιοχές κονιών και ποζολανών (Στιβανάκης, 2003)

Προτάσεις αξιοποίησης ιπτάμενης τέφρας:

- Πρόσθετο στο μπετόν ως αδρανές
- Στις τσιμεντοβιομηχανίες, ως πρόσθετο υλικό τσιμέντου
- Στην οδοποιία ως υλικό επίστρωσης
- Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- Ως υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα
- Ως υδραυλικό συνδετικό σε μίγμα με CaO
- Στην κατασκευή ελαφροβαρών τσιμεντόλιθων και αδρανών
- Στο αεριομπετόν και ασφατομπετόν
- Στην κεραμική και πλινθοποιία

(Dindi et al., 2019, Bhatt et al., 2019, Zhang et al., 2007, Erol et al., 2008, Wang et al. 2014)

1.3.3 Σκωρία ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ

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

Τα είδη σκωρίας που εμφανίζονται είναι τα εξής (Καραμπέρη, 2013):

1. Σκωρία υψικαμίνου, αεροψύκτη ή κοκκοποιημένη
2. Σκωρία κλιβάνου οξυγόνου ή σκωρία μεταλλακτών
3. Σκωρία ηλεκτροκαμίνων
4. Δευτερογενής μεταλλουργικές σκωρίες (π.χ. σκωρία κάδων)
5. Άλλες σκωρίες

Η σκωρία ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ) και η σκωρία μεταλλακτών (Μ/Τ) αποτελούν παραπροϊόντα της μεταλλουργικής βιομηχανίας για την παραγωγή του σιδηρονικελίου. Στη χώρα μας παράγονται σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου από την ΛΑΡΚΟ Α.Ε. (Εικόνα 1.4), το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου σιδηρονικελίου εξάγεται επιφέροντας υψηλές χρηματικές εισροές κάθε χρόνο. Η συνολική ετήσια παραγωγή νικελίου φθάνει τους 20.000 τόνους, ενώ η ποσότητα μεταλλευμάτων (λατερίτη) που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη παραγωγή, είναι περίπου 2.500.000 τόνοι (larco.gr).

Οι κύριες φάσεις για την παραγωγή σιδηρονικελίου που ακολουθούνται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ είναι οι εξής (Ζαχαράκη, 2009):

1. Διακίνηση πρώτων υλών και ανάμιξη για προετοιμασία του μεταλλουργικού μίγματος.
2. Προθέρμανση και προαναγωγή του μεταλλεύματος σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).
3. Αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.
4. Εμπλουτισμός σε νικέλιο και εξευγενισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (Μ/Τ), κοκκοποίηση, διακίνηση, αποθήκευση και διάθεση του τελικού προϊόντος.

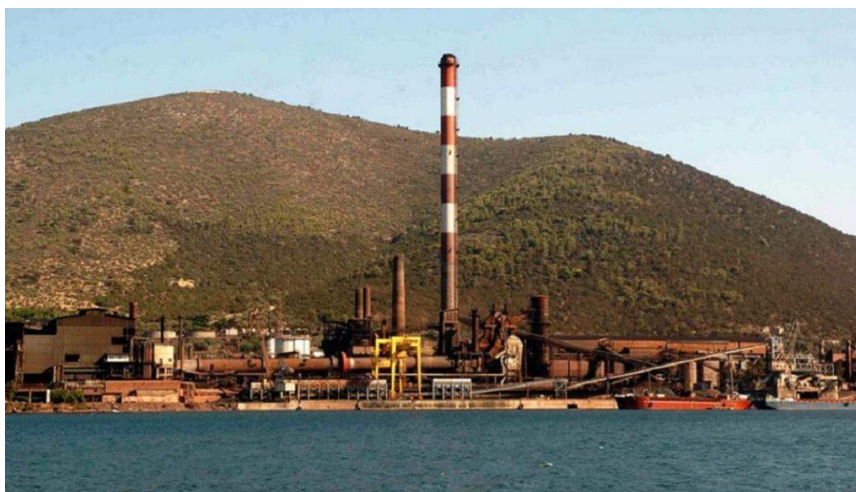
Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου (περίπου 1650 °C) παραλαμβάνεται σε κάδους και μεταφέρεται σε κατάλληλο χώρο όπου αποτίθεται από ύψος 3-5 m και ψύχεται με νερό. Στην συνέχεια μεταφέρεται στο τριβείο όπου λειοτριβείται, ενώ ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός. Το μαγνητικό μέρος της, το οποίο μπορεί να περιέχει 1-2 % Ni, επανατροφοδοτείται στους μεταλλάκτες. Η υπόλοιπη ποσότητα αποθηκεύεται σε σωρούς και πωλείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου ή ως υλικό αμμοβολής.

Η βίαιη ψύξη με χρήση θαλασσινού νερού για την κοκκοποίηση της, έχει ως συνέπεια την πολύ ταχεία ψύξη και σταθεροποίησή της σε άμορφη υαλώδη κατάσταση. Βραδύτερη ψύξη χωρίς υδροβολή είναι δυνατόν να προκαλέσει σχηματισμό σε συμπαγείς όγκους σκωρίας μερικώς ή ολικώς κρυσταλλωμένους, με πολύ μειωμένο πορώδες (Ζαχαράκη, 2005).

Ο πιο κοινός τρόπος παραγωγής χάλυβα στην Νότια Ευρώπη είναι με την τεχνολογία καμίνων ηλεκτρικού τόξου, με συνέπεια την μεγάλη παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων. Με στόχο τη μείωση της περιβαλλοντικής φόρτισης από τα συγκεκριμένα απόβλητα, αλλά και τη μείωση της κατανάλωσης των φυσικών πόρων έχουν αναπτυχθεί πολλοί τρόποι επαναχρησιμοποίησης της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στον κατασκευαστικό τομέα (Santamaria et al., 2018).

Η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων λόγω των ποζολανικών ιδιοτήτων της μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους για την αντικατάσταση πρώτων υλών (larco.gr):

- Υλικό αμμοβολής
 - Βιομηχανία τσιμέντων (τσιμέντο Portland, αλουμινούχο τσιμέντο κ.α.)
 - Βιομηχανία κεραμικών / πυρίμαχων υλικών (τούβλα, κεραμίδια, πυρότουβλα κ.α.)
 - Βιομηχανία οικοδομικών υλικών / πλακιδίων (αντιολισθητικές πλάκες πεζοδρομίων, σωλήνες απορροής κ.α.)
- (Rooholamini et al., 2019, Teo et al., 2014, Αναστασίου 2009)



Εικόνα 1. 4: Μεταλλουργικό εργοστάσιο ΛΑΡΚΟ Α.Ε.

1.3.4 Απόβλητο γυαλί από σπασμένα μπουκάλια εμπορίου

Το απόβλητο γυαλί είναι η μίξη υαλοθραυσμάτων διάφορων χρωμάτων που συλλέγεται από τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα και συχνά εμπεριέχει διάφορα άλλα απόβλητα όπως τροφές, πλαστικά, μεταλλικά καπάκια και χαρτιά (Disfani et al., 2012).

Μια χρήση του απόβλητου γυαλιού είναι η ανακύκλωσή του για την κατασκευή νέων γυάλινων προϊόντων. Θεωρητικά, το γυαλί μπορεί να ανακυκλωθεί πολλές φορές χωρίς να υποβαθμιστεί η ποιότητά του (Disfani et al., 2012). Ωστόσο η διαδικασία ανακύκλωσης είναι περίπλοκη καθώς πρέπει να γίνει διαχωρισμός, καθαρισμός και λιώσιμο του γυαλιού. Μια δυσκολία στην ανακύκλωσή του, οφείλεται στην διαφορετική χημική σύσταση του κάθε τύπου γυαλιού. Για παράδειγμα, το χρώμα του κάθε γυαλιού υποδεικνύει διαφορετική χημική σύσταση και διαφορετικές ιδιότητες κατάλληλες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Για τον παραπάνω λόγο πρέπει να γίνεται πολύ καλός διαχωρισμός αλλά και καθαρισμός των απόβλητων γυαλιών προτού συνεχίσουν στη διαδικασία του λιωσίματος. Πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι το ποσοστό ανακύκλωσης γυαλιού είναι πολύ χαμηλό, μόνο 21% παγκοσμίως (Guo et al., 2020).

Επίσης η παρουσία ρυπαντών στο απόβλητο γυαλί, (π.χ. τροφές, ετικέτες, μεταλλικά καπάκια) καθιστούν τις διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού αρκετά δύσκολες και οικονομικά μη εφικτές. Συνεπώς έχουν ερευνηθεί νέοι τρόποι αξιοποίησης του απόβλητου γυαλιού (Silva et al., 2017).

Πιθανές χρήσεις απόβλητου γυαλιού:

- Κατασκευαστικός τομέας (τσιμέντο, σκυρόδεμα) (Jani et al., 2014, Guo et al., 2020)
- Κεραμικά (τούβλα, πλακάκια)
- Υαλοκεραμικά και αφρώδη υαλοκεραμικά
- Πορσελάνες
(Silva et al., 2017, Karayannis et al., 2017)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Αναμίξεις Πρώτων Υλών / Παραγωγή Γυαλιών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμών ήταν οι εξής:

- 1) Ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF (FA) από εργοστάσιο της Ιταλίας, το οποίο παράγει ενέργεια από την καύση αποβλήτων.
- 2) Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (M) από το σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Μεγαλόπολης.
- 3) Σκωρία ηλεκτροκαμίνων (S) από το εργοστάσιο παραγωγής σιδηρονικελίου ΛΑΡΚΟ Α.Ε.
- 4) Απόβλητο γυαλί από σπασμένα οικιακά μπουκάλια (G).

Όλες οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά λειοτριβήθηκαν και στη συνέχεια ζυγίστηκαν και αναμίχθηκαν σύμφωνα με τις αναλογίες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Ακολούθησε η υαλοποίησή τους σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών στους 1500 °C όπου παρέμειναν για 2 ώρες (Εικόνα 2.1, Εικόνα 2.2 και Εικόνα 2.3).

Πίνακας 2. 1: Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή γυαλιού

Κωδικός παραγόμενου γυαλιού	FA (%)	M (%)	S (%)	G (%)
FA	100	-	-	-
FAM	50	50	-	-
FAS	50	-	50	-
FAG	50	-	-	50



Εικόνα 2. 1: Γυαλί FAM



Εικόνα 2. 2: Γυαλί FAG



Εικόνα 2. 3: Γυαλί FAS

2.2 Λειοτρίβηση Γυαλιών

Για να χρησιμοποιηθούν τα γυαλιά ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή υαλοκεραμικών ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ειδικός σπαστήρας έτσι ώστε να σπάσουν σε μικρότερα κομμάτια και στη συνέχεια πλανητικός μύλος Bico Pulverizer (Εικόνα 2.4) ώστε η τελική κοκκομετρία να είναι $d_{50} < 50 \mu\text{m}$ (Εικόνα 2.5). Η χρήση λειοτριβημένου γυαλιού βελτιώνει την επεξεργασία και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων.



Εικόνα 2. 4: Πλανητικός μύλος Bico Pulverizer



Εικόνα 2. 5: Λειοτρίβηση γυαλιού

2.3 Μορφοποίηση Υαλοκεραμικών

Για την μορφοποίηση των δοκιμίων εφαρμόστηκε η μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης. Στην διαδικασία αυτή το λειοτριβημένο γυαλί τοποθετείται σε ανοξείδωτο μεταλλικό καλούπι μεγάλης σκληρότητας και επιθυμητού σχήματος (κυλινδρικό) και στη συνέχεια μέσω ενός εμβόλου εφαρμόζεται πίεση προς μια διεύθυνση (αυτή του κατακόρυφου άξονα του καλουπιού). Η πίεση αυτή αναγκάζει τους ασύνδετους κόκκους των υλικών να συνδεθούν μεταξύ τους παίρνοντας το εσωτερικό σχήμα του καλουπιού ενώ παράλληλα παραμορφώνονται.

Αρχικά το εκάστοτε μείγμα προτού τοποθετηθεί στο κυλινδρικό καλούπι αναμίχθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού (<5%) το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως συνδέτης με σκοπό την βελτίωση της ομογενοποίησης και της πλαστικότητας. Στη συνέχεια τα ομογενοποιημένα και ελαφρώς νωπά μείγματα τοποθετούνταν κάθε φορά στο καλούπι μορφοποίησης (Εικόνα 2.6) και εισαγόταν σε αυτό το έμβολο συμπίεσης. Έπειτα το καλούπι και το έμβολο έμπαιναν στην υδραυλική πρέσα συμπίεσης (Εικόνα 2.7), όπου μέσω των ειδικών μοχλών γινόταν η συμπίεση των μειγμάτων. Η δύναμη συμπίεσης που εφαρμόστηκε για την μορφοποίηση των μειγμάτων ήταν 60 MPa. Μετά τη συμπίεση το καλούπι με το έμβολο αφαιρούνταν από την πρέσα ώστε να γίνει η εξώθηση του μορφοποιημένου δοκιμίου χρησιμοποιώντας τα εξαρτήματα εξώθησης (Εικόνα 2.8).



Εικόνα 2. 6: Καλούπι μορφοποίησης με μείγμα



Εικόνα 2. 7: Υδραυλική πρέσα συμπίεσης



Εικόνα 2. 8: Εξαρτήματα εξώθησης και καλούπια

2.4 Παραγωγή Υαλοκεραμικών

Μετά τη μορφοποίηση (Εικόνα 2.9) μετρήθηκαν οι διαστάσεις (διάμετρος και ύψος) και η μάζα όλων των δοκιμίων όπως και μετά την έψησή στους 800 °C, 900 °C και 1000 °C, για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min στον κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών. Η ελάττωση της θερμοκρασίας έγινε με φυσικό τρόπο μέχρι τα δοκίμια που βρίσκονταν εντός του κλιβάνου να φθάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 2.10 και Εικόνα 2.11).



Εικόνα 2. 9: Φούρνος έψησης δοκιμίων



Εικόνα 2. 10: Μορφοποιημένα (άψητα) δοκίμια



Εικόνα 2. 11: Παραγόμενα υαλοκεραμικά (FAM, FA, FAS, FAG) μετά από την έψησή τους στους 800 °C, 900 °C και 1000 °C.

2.5 Χημικές Αναλύσεις (XRF)

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ ή X-ray fluorescence (XRF). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το αυτοματοποιημένο φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων Χ, S2 της εταιρίας Bruker AXS (Εικόνα 2.12). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην διέγερση των ηλεκτρονίων των ατόμων με χρήση υψηλής ενέργειας ακτίνων Χ και στην μέτρηση της φθορίζουσας (δευτερεύουσας) ακτινοβολίας που εκπέμπουν. Σκοπός της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός των κυριότερων συστατικών που περιέχονται στα αρχικά υλικά και στα παραγόμενα γυαλιά και υαλοκεραμικά. Παρακάτω φαίνονται τα δείγματα προς χημική ανάλυση (Εικόνα 2.13).



Εικόνα 2. 12: Φασματόμετρο ακτίνων Χ

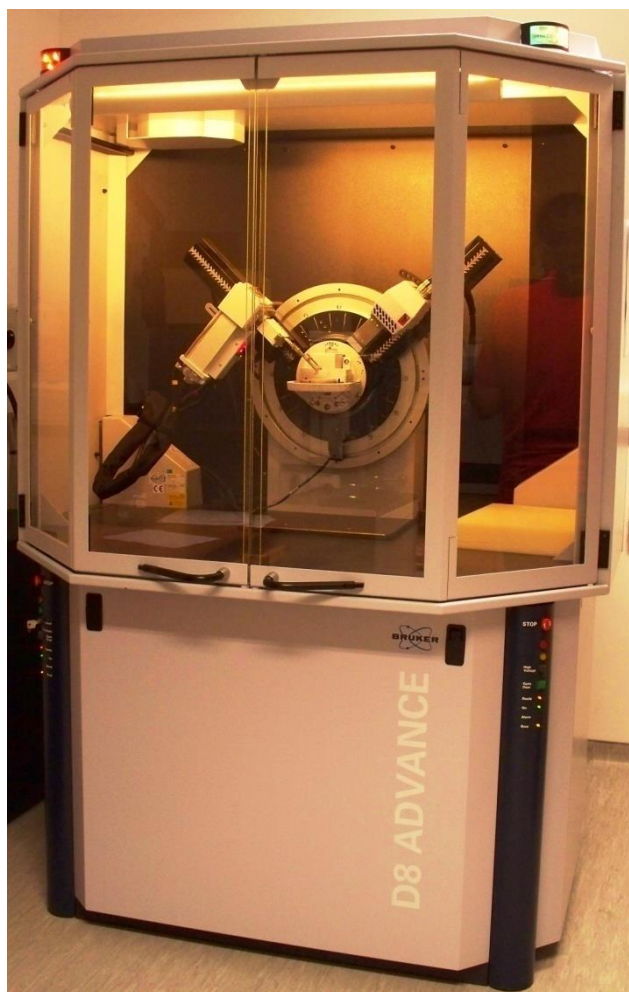


Εικόνα 2. 13: Δείγματα προς χημική ανάλυση

2.6 Ορυκτολογικές Αναλύσεις (XRD)

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών, καθώς και των παραγόμενων γυαλιών και των υαλοκεραμικών, πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD) τύπου D8-Advance της Bunker AXS (Εικόνα 2.14) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας χαλκού (Cu) και φάσμα σάρωσης στις γωνίες 4° έως 70° 2θ , με βήμα $0,02^\circ$ και χρόνο μέτρησης 0,02 sec/βήμα. Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση όλων των μετρήσεων έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό DIFFRAC plus EVA και για βάση δεδομένων το Powder Diffraction File.

Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων για μέτρηση με το περιθλασίμετρο, αρχικά λειοτριβείται μικρή ποσότητα του εκάστοτε υλικού στον πλανητικό μύλο Bico Pulverizer. Στη συνέχεια το λειοτριβημένο υλικό τοποθετείται ομοιόμορφα στους ειδικούς πλαστικούς δειγματοφορείς του περιθλασιμέτρου (Εικόνα 2.15) και διαστρώνεται πολύ καλά ώστε να προκύψει μια λεία επιφάνεια μέτρησης χωρίς ανωμαλίες.



Εικόνα 2. 14: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ



Εικόνα 2. 15: Δειγματοφορείς περιθλασίμετρου

2.7 Πυκνότητα – Πορώδες - Υδατοαπορροφητικότητα

Με βάση την Αρχή του Αρχιμήδη (πρότυπο DIN EN 993-1) προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών και συγκεκριμένα η πυκνότητα, το φαινόμενο πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα. Σε πρώτη φάση μετρήθηκε με ειδική διάταξη σε ζυγό ακριβείας (Εικόνα 2.16) η ξηρή μάζα του κάθε δοκιμίου και έπειτα όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο ξηραντήρα (Εικόνα 2.17) όπου εφαρμόστηκε κενό για δύο ώρες έτσι ώστε να αφαιρεθεί όλος ο αέρας από τους πόρους. Έπειτα προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τα $\frac{3}{4}$ του ύψους του ξηραντήρα ως υγρό πλήρωσης έτσι ώστε να καλυφθούν όλα τα δοκίμια με νερό. Ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων μέσα στο νερό ήταν μία μέρα ώστε να εξασφαλιστεί η εισχώρηση του νερού στους πόρους των δοκιμίων. Τέλος, προσδιορίστηκε η μάζα των εμβαπτισμένων δοκιμίων στον ζυγό ακριβείας μέσα σε νερό και έπειτα αφού σκουπίστηκαν εξωτερικά ζυγίστηκαν ξανά με την ειδική διάταξη του ζυγού ακριβείας.

Πυκνότητα (ρ):

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_w \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Φαινόμενο Πορώδες (ϕ):

$$\phi = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 (\%)$$

Υδατοαπορροφητικότητα (E):

$$E = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 (\%)$$

Όπου:

ρ_w = πυκνότητα νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 0,998 g/cm³ στους 20°C.

m_1 = μάζα ξηρού δοκιμίου (g)

m_2 = μάζα εμβαπτισμένου δοκιμίου μέσα σε νερό (g)

m_3 = μάζα εμβαπτισμένου δοκιμίου (g)



Εικόνα 2. 16: Ζυγός ακριβείας



Εικόνα 2. 17: Ξηραντήρας κενού

2.8 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Οι δοκιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη όλων των δοκιμίων έγιναν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων με την άκαμπτη μηχανή φόρτισης MTS 800 (Εικόνα 2.18). Αρχικά τα δοκίμια τοποθετούνταν στην κατώτερη πλάκα φόρτισης της μηχανής και στη συνέχεια τοποθετούνταν η πάνω πλάκα φόρτισης. Η φόρτιση έγινε με έλεγχο μετατόπισης από κάτω προς τα πάνω έτσι ώστε το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το πάνω μέρος της μηχανής. Μετά από κατάλληλες ρυθμίσεις στον συνδεδεμένο υπολογιστή με τη μηχανή, τέθηκε σε λειτουργία και ξεκίνησε η αξονική φόρτιση. Η αύξηση του φορτίου ήταν σταδιακή και συνεχόμενη μέχρι την στιγμή που εφαρμοζόταν το μέγιστο φορτίο και αστοχούσε το εκάστοτε δοκίμιο. Τέλος γινόταν η αποφόρτιση της μηχανής και η απομάκρυνση του δοκιμίου.

- Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη είναι η ικανότητα ενός υλικού ή μιας δομής να αντέχει σε θλιπτικά φορτία που τείνουν να μειώσουν το μέγεθός του.

$$C_o = \frac{P_{max}}{A} [Pa]$$

Όπου:

P_{max} = μέγιστο θλιπτικό φορτίο μέχρι αστοχίας του δοκιμίου (N)

A = εμβαδόν επιφάνειας φόρτισης δοκιμίου (m²)



Εικόνα 2. 18: Μηχανή φόρτισης MTS 800

2.9 Μικροσκληρότητα Vickers

Η μικροσκληρότητα Vickers προσδιορίστηκε με το ψηφιακό μικροσκληρόμετρο FM-800 (Εικόνα 2.19) της εταιρίας Future-Tech. Για να γίνουν οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας κατασκευάστηκαν στιλπνές τομές (Εικόνα 2.20) από μερικά δοκίμια.

Αρχικά τα δοκίμια παρέμειναν για δύο ώρες στο κενό ώστε να απομακρυνθεί όλος ο αέρας από τους πόρους και στην συνέχεια εγκιβωτίστηκαν με ειδική ρητίνη μέσα σε ένα πλαστικό σωλήνα μικρής διαμέτρου. Μετά την σκλήρυνση της ρητίνης έγινε λείανση και στίλβωση της επιφάνειας του εγκιβωτισμένου δοκιμίου και έτσι κατέστη δυνατή η οπτική παρατήρηση στο ψηφιακό μικροσκληρόμετρο.

Στους ειδικούς υποδοχείς του οργάνου τοποθετούνταν η κάθε στιλπνή τομή και στην συνέχεια ασφαλιζόταν ώστε να μην μπορεί να μετακινηθεί κατά την διάρκεια επιβολής φορτίου. Έπειτα από κατάλληλες ρυθμίσεις στην οθόνη αφής του οργάνου γινόταν η επιβολή του φορτίου, 500 g για όλες τις τομές, με τη βοήθεια ενός αδαμάντινου διεισδυτή πυραμιδοειδούς σχήματος. Ύστερα από οπτική μέτρηση του αποτυπώματος με τον ειδικό φακό του μηχανήματος συλλέχθηκαν οι απαραίτητες μετρήσεις και υπολογίστηκε η μικροσκληρότητα Vickers.

- Μικροσκληρότητα Vickers: Είναι η τιμή που λαμβάνεται από ένα φορτίο δοκιμής το οποίο εφαρμοζόμενο σε ένα δοκίμιο διαμορφώνει ένα αποτύπωμα σε αυτό χρησιμοποιώντας ένα αδαμάντινο διεισδυτήρα πυραμιδοειδούς σχήματος με τετραγωνική βάση και γωνία επιφάνειας 136°.

$$HV = \frac{1,854 \times P}{L^2} [HV]$$

Όπου:

P = εφαρμοζόμενο φορτίο δοκιμής (kgf)

L = μέσο μήκος διαγωνίου αποτυπώματος (mm²)



Εικόνα 2. 19: Μικροσκληρόμετρο FM-800



Εικόνα 2. 20: Στιλπνές τομές

2.10 Διαστολομετρία - Συντελεστής Θερμικής Διαστολής

Για τον υπολογισμό του συντελεστή θερμικής διαστολής (Coefficient of Thermal Expansion – CTE) των υαλοκεραμικών χρησιμοποιήθηκε το διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C (Εικόνα 2.21) με θερμοκρασίες από 40 °C έως 600 °C.

Το διαστολόμετρο αυτό διαθέτει κλίβανο, εσωτερικά του οποίου υπάρχει ένας κύλινδρος που λειτουργεί ως δειγματοφορέας. Στο εσωτερικό του υπάρχει ράβδος από οξείδιο του αργιλίου που έχει την δυνατότητα να κινείται και να μετράει τη μεταβολή του μήκους, και επιπλέον ένα θερμοστοιχείο το οποίο πρέπει να βρίσκεται όσο το δυνατό πιο κοντά στο δείγμα αλλά να μην εφάπτεται. Έχει ακρίβεια μέτρησης 1,25 nm και η θερμοκρασία του κλιβάνου φτάνει τους 1650 °C. Επίσης το διαστολόμετρο είναι συνδεδεμένο με μια μονάδα τροφοδοσίας του κεντρικού κλιβάνου, ένα καταγραφικό Η/Υ και ένα υδατόλουτρο.

Αρχικά, δείγμα από το κάθε δοκίμιο μορφοποιήθηκε σε κυλίνδρους με προσθήκη νερού, ξηράνθηκε και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον δειγματοφορέα αλουμίνιας της συσκευής και σε επαφή με μηχανοσκόπετρο ακριβείας που μετράει την γραμμική παραμόρφωση του δείγματος. Από τις μετρήσεις του καταγραφικού υπολογίζεται ο συντελεστής θερμικής διαστολής.



Εικόνα 2. 21: Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C

2.11 Δοκιμή Τοξικότητας (TCLP)

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 1990) η οποία αναπτύχθηκε από την U.S. EPA (Environmental Protection Agency), χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων των γυαλιών και των υαλοκεραμικών.

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με την επιλογή του διαλύματος εκχύλισης, ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα. Αρχικά ζυγίζονται 5 g του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm), το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 500 mL όπου προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση. Έπειτα καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα. Εάν η τιμή του pH στο διάλυμα είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1^ο διάλυμα εκχύλισης. Εάν η τιμή του pH στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη από 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCL, ακολουθεί πολφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50 °C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5, χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

Το 1^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι το 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 4,93±0,05.

Το 2^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι το 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 2,88±0,05.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, ακολουθεί η δοκιμή τοξικότητας με τα εξής βήματα. Αρχικά ζυγίζονται 10 g του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο). Έπειτα προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος (δηλαδή 200 mL). Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18±2 ώρες. Μετά το διάστημα αυτό, το διάλυμα αφήνεται να ηρεμήσει για περίπου 15 min και λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών στο χρωματόμετρο. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου (Κομνίτσας, 2017).

Στα διαλύματα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων: Μαγνήσιο (Mg), Χρώμιο (Cr), Μαγγάνιο (Mn), Νικέλιο (Ni), Χαλκός (Cu), Ψευδάργυρος (Zn), Αρσενικό (As), Κάδμιο (Cd) και Μόλυβδος (Pb).



Εικόνα 2. 22: Προσδιορισμός τοξικότητας κατά TCLP

ΚΕΦΑΛΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών

3.1.1 Χημική Σύσταση (XRF)

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των πρώτων υλών με τη μορφή οξειδίων (% w/w). Παρατηρούμε πως η ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF (FA) αποτελείται κατά κύριο λόγο από οξείδιο του νατρίου (Na_2O) το οποίο πιθανώς οφείλεται σε οργανικά απορρίμματα, οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και χλώριο (Cl) το οποίο οφείλεται σε χλωριούχες ενώσεις πλαστικών απορριμμάτων, η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (M) από οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), η σκωρία της ΛΑΡΚΟ (S) από οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και το απόβλητο γυαλί (G) από οξείδιο του πυριτίου (SiO_2).

Πίνακας 3. 1: Χημική Σύσταση (% w/w) πρώτων υλών

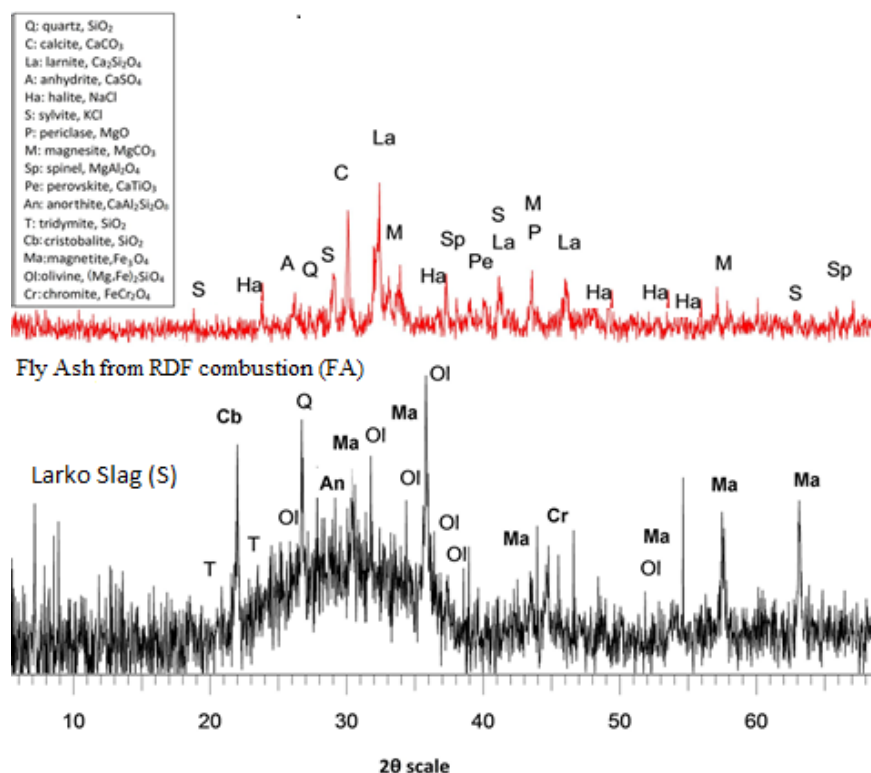
Οξείδιο (%w/w)	FA	M	S	G
SiO_2	8,14	47,68	36,74	81,57
Al_2O_3	6,03	18,44	9,32	0,50
CaO	19,86	9,94	3,73	8,52
Fe_2O_3	1,08	7,52	43,83	0,84
SO_3	4,22	2,76	-	0,08
Na_2O	22,91	0,37	-	6,29
K_2O	2,83	1,44	-	0,40
Cr_2O_3	0,06	-	3,07	-
MgO	3,04	2,65	2,76	0,30
MnO	0,04	-	0,41	-
P_2O_5	-	0,28	-	0,38
TiO_2	0,96	0,76	-	0,13
Cl	17,92	-	-	-
PbO	0,26	-	-	-
CuO	0,63	-	-	-
ZnO	0,63	-	-	-
LOI	7,57	6,90	-	0,91
SUM	96,18	98,74	99,86	99,92

3.1.2 Ορυκτολογικές Φάσεις (XRD)

Στο Διάγραμμα 3.1 και στο Διάγραμμα 3.2 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις των πρώτων υλών και συγκεκριμένα της ιπτάμενης τέφρας από καύση RDF (FA), της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων Λάρκο (S), της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (M) καθώς και του απόβλητου γυαλιού (G) από ανάλυση XRD.

Οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας από καύση RDF είναι ο αλίτης (halite) και ο συλβίτης (sylvite). Ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται ο μαγνησίτης (magnesite), το οξείδιο του μαγνησίου (periclase), ο σπινέλιος (spinel), ο περοβσκίτης (perovskite), λαρνίτης (larnite), ο ασβεστίτης (calcite), ο χαλαζίας (quartz) και ο ανυδρίτης (anhydrite). Ο αλίτης και ο συλβίτης είναι ορυκτά άλατα και εμφανίζονται σε μεγάλα ποσοστά καθώς η ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF περιέχει μεγάλο ποσοστό Cl.

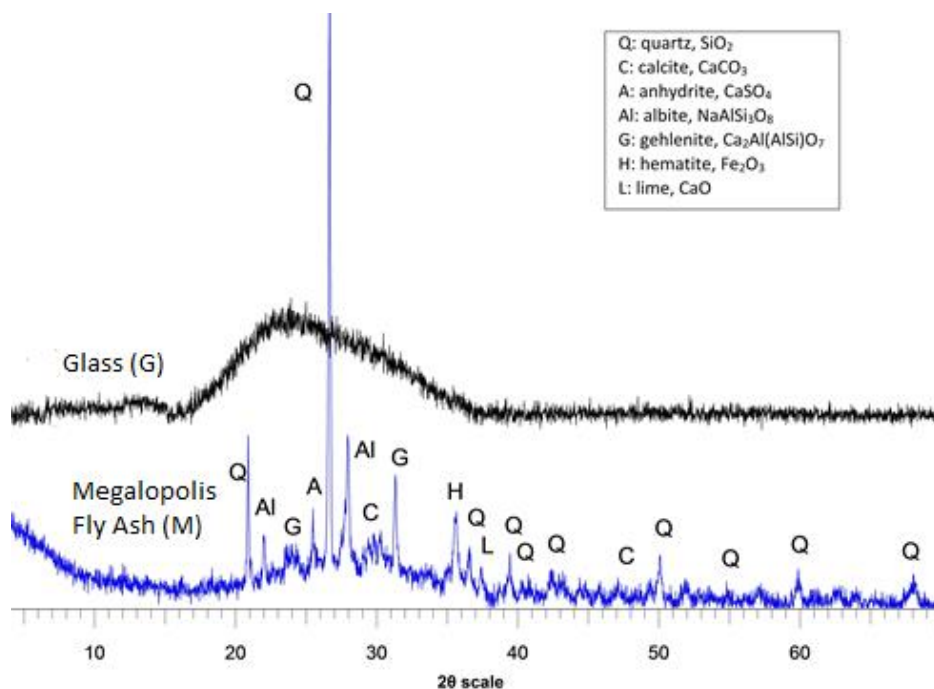
Οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ είναι ο ολιβινίτης (olivinite) και ο μαγνητίτης (magnetite). Ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται ο τριδυμίτης (tridymite), ο χαλαζίας (quartz), ο χριστοβαλίτης (cristobalite) και ο χρωμίτης (chromite).



Διάγραμμα 3. 1: XRD ιπτάμενης τέφρας από καύση RDF (FA) και σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ (S)

Η βασική ορυκτολογική φάση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης είναι ο χαλαζίας (quartz). Ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται ο αλβίτης (albite), ο γκελενίτης (gehlenite), ο ασβεστίτης (calcite), ο αιματίτης (hematite), ο ανυδρίτης (anhydrite) και το οξείδιο του ασβεστίου (lime).

Το γυαλί είναι άμορφο υλικό και αυτό δικαιολογείται από την καμπύλη μεταξύ 17° και 38°. Συνεπώς δεν παρατηρείται κάποια ορυκτολογική φάση.



Διάγραμμα 3. 2: XRD ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (M) και του απόβλητου γυαλιού (G)

3.1.3 Κοκκομετρία

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η κοκκομετρία και το μέσο μέγεθος των κόκκων των πρώτων υλών.

Πίνακας 3. 2: Μέγεθος κόκκων πρώτων υλών

	FA	M	S	G
d (μm)	<302	<120	<121	<350
d ₅₀ (μm)	33	12	10	23

3.2 Χαρακτηρισμός Υαλοκεραμικών

3.2.1 Χημική Σύσταση (XRF)

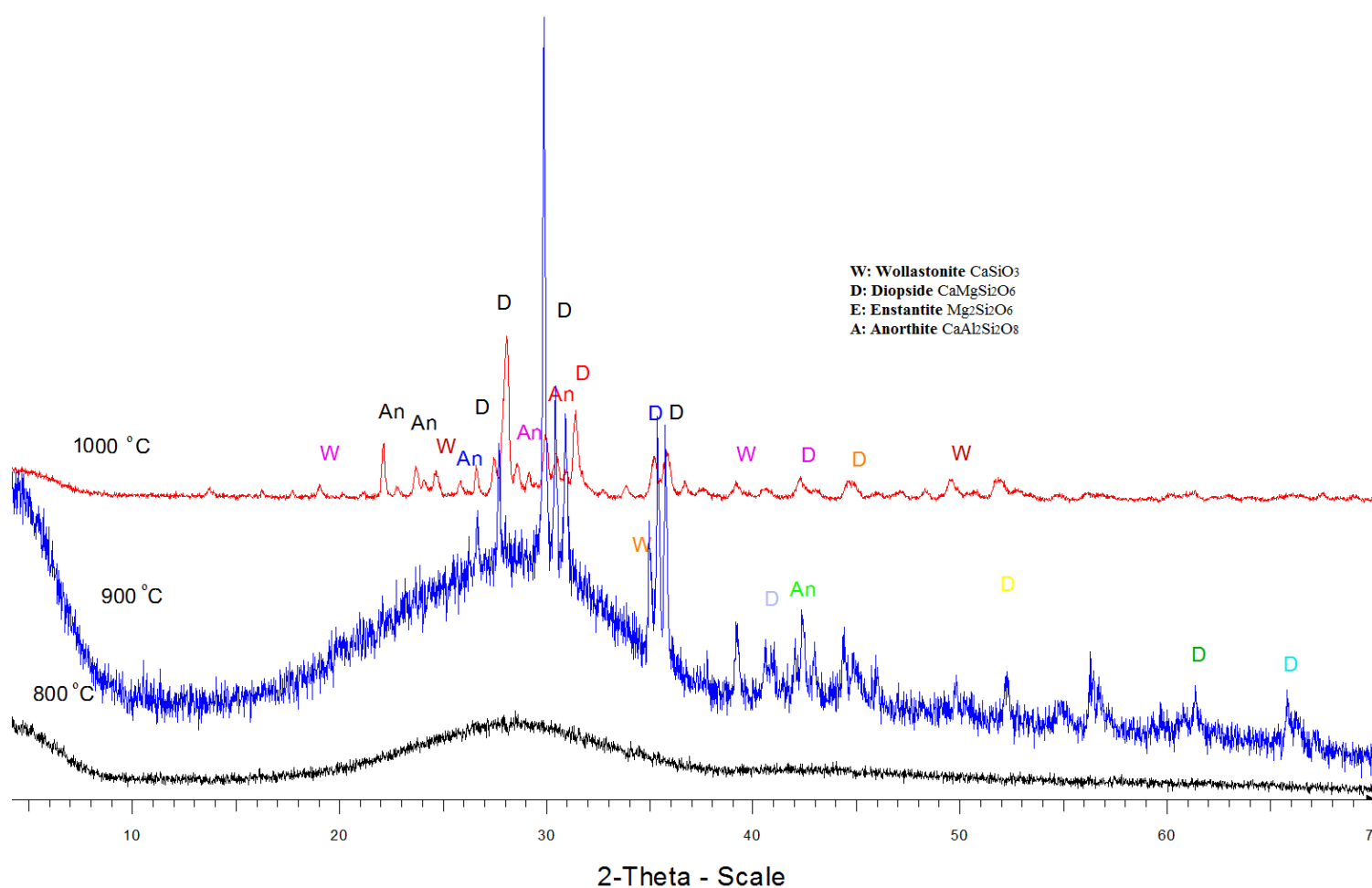
Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των υαλοκεραμικών που παράχθηκαν από θέρμανση στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (800 °C, 900 °C, 1000 °C) με τη μορφή οξειδίων (% w/w). Παρατηρείται πως οι κύριες χημικές ενώσεις των υαλοκεραμικών FA, FAM και FAG είναι CaO , Al_2O_3 και SiO_2 συνεπώς αυτά κατατάσσονται στην κατηγορία CAS ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Ενώ οι κύριες χημικές ενώσεις του υαλοκεραμικού FAS είναι CaO , Al_2O_3 , SiO_2 και Fe_2O_3 συνεπώς αυτό κατατάσσεται στην κατηγορία CASF ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Επιπρόσθετα παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έψησης για το εύρος που μελετήθηκε, δεν φαίνεται να έχει επίδραση στη χημική σύσταση των παραγόμενων υαλοκεραμικών. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ της χημικής σύστασης πρώτων υλών και υαλοκεραμικών οφείλονται στην δημιουργία ορυκτολογικών φάσεων που αποτελούνται από τα συγκεκριμένα χημικά στοιχεία (Si, Ca, Al).

Πίνακας 3. 3: Χημική Σύσταση (% w/w) υαλοκεραμικών

Οξείδιο (% w/w)	FA 800 °C	FA 900 °C	FA 1000 °C	FAM 800 °C	FAM 900 °C	FAM 1000 °C	FAS 800 °C	FAS 900 °C	FAS 1000 °C	FAG 800 °C	FAG 900 °C	FAG 1000 °C
SiO ₂	37,59	37,9	38,37	45,17	45,26	42,16	39,28	38,98	39,3	49,63	45,29	46,79
CaO	32,51	32,75	31,72	22,55	22,67	25,22	18,83	18,98	19,03	26,63	28,78	28,1
Al ₂ O ₃	16,7	17	17,33	17,16	15,04	15,86	11,9	11,89	11,93	8,7	9,6	9,69
Na ₂ O	1	-	0,6	1,5	2	1,9	2	2	1,9	5,4	4,8	4,7
Fe ₂ O ₃	2,84	2,9	2,82	6,26	6,69	7,03	19,28	19,46	19,54	1,62	2,7	2,56
MgO	3,2	3,1	3,1	2,5	2,4	2,5	3,3	3,4	3,5	2,8	2,7	2,5
TiO ₂	2,44	2,48	2,36	1,9	1,75	1,84	1,33	1,29	1,29	1,07	1,41	1,38
K ₂ O	0,49	0,49	0,47	0,9	0,69	0,94	0,75	0,72	0,66	1,02	1,02	1,02
Cl	0,97	1,01	0,87	0,55	1,6	0,65	0,53	0,32	0,15	1,39	0,95	0,83
ZnO	0,71	0,73	0,69	0,3	0,55	0,38	0,33	0,33	0,33	0,56	0,7	0,65
P ₂ O ₅	0,72	0,74	0,72	0,46	0,62	0,47	0,33	0,34	0,34	0,46	0,45	0,47
CuO	0,15	0,15	0,14	0,12	0,18	0,16	0,14	0,14	0,13	0,25	0,26	0,25
SO ₃	0,08	0,08	0,08	0,05	-	0,07	0,07	0,09	-	-	0,51	0,23
BaO	-	-	0,11	-	-	0,1	-	0,07	0,07	-	0,19	0,19
Cr ₂ O ₃	0,08	0,08	0,08	0,06	0,05	0,07	1,21	1,22	1,22	-	0,14	0,13
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1
MnO	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,21	0,21	0,21	-	0,07	0,06
SrO	0,09	0,09	0,09	0,1	0,1	0,11	0,05	0,05	0,05	-	0,06	0,06
WO ₃	0,09	0,11	0,14	0,1	0,09	0,09	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
CoO	-	-	-	-	-	-	0,07	0,07	0,07	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	0,06	0,06	0,06	-	-	-
Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,07	0,05	-	-	-	-
SUM	99,73	99,68	99,76	99,75	99,77	99,63	99,8	99,73	99,84	99,69	99,78	99,76

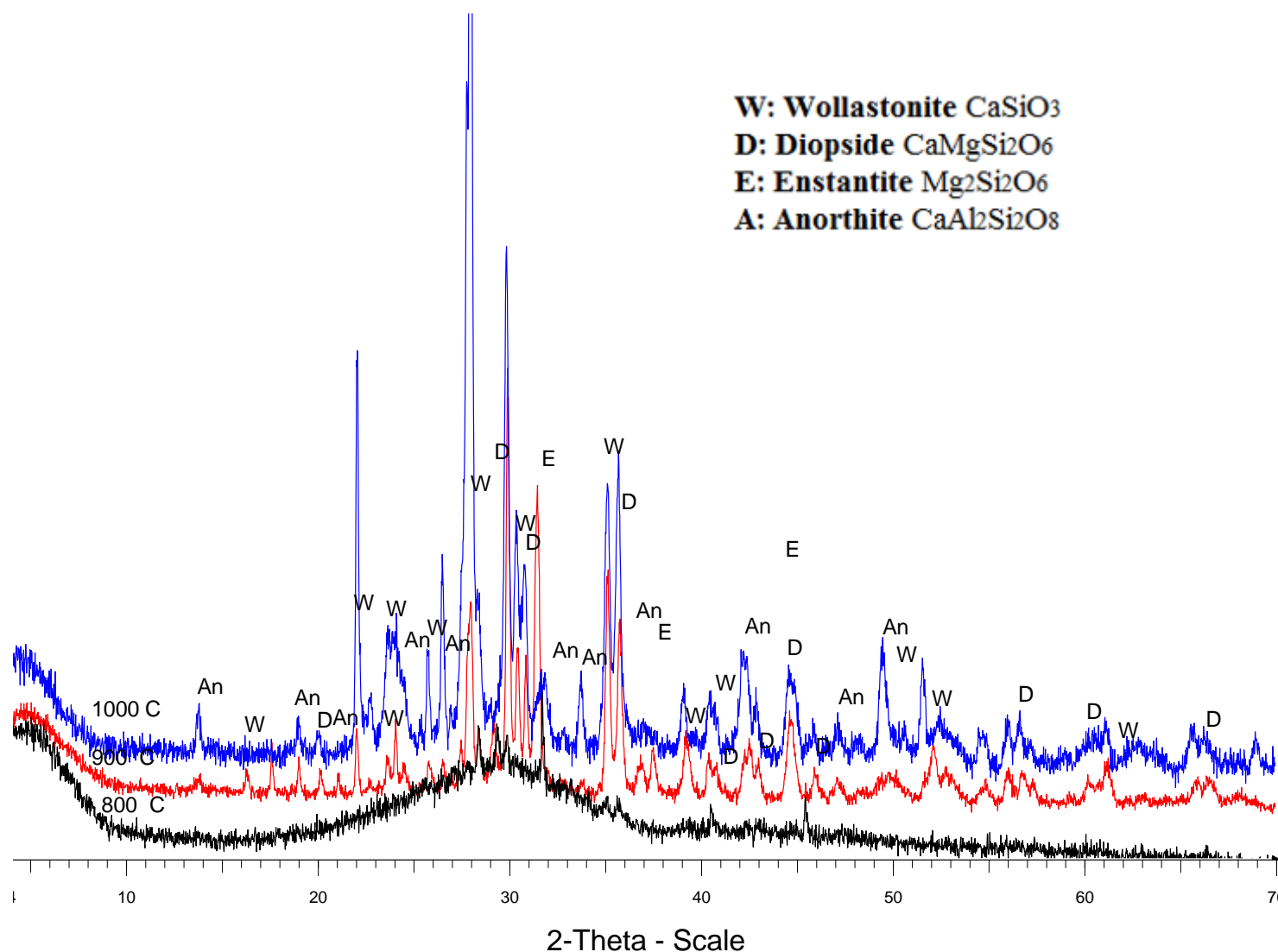
3.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση (XRD)

Στο Διάγραμμα 3.3 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις των υαλοκεραμικών FA (100% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Στην θερμοκρασία 800 °C το υαλοκεραμικό είναι άμορφο, συνεπώς δεν παρατηρείται κάποια ορυκτολογική φάση. Η παρουσία άμορφου πιθανόν συνδέεται και με τα υψηλά ποσοστά Na_2O και SiO_2 στο αρχικό υλικό που ευνοεί το σχηματισμό υαλώδους φάσης. Στις θερμοκρασίες 900 °C και 1000 °C παρατηρείται πως σε μεγαλύτερα ποσοστά εμφανίζεται ο διοψίδιος (diopside), ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται ο ανορθίτης (anorthite) και ο βολλαστονίτης (wollastonite).



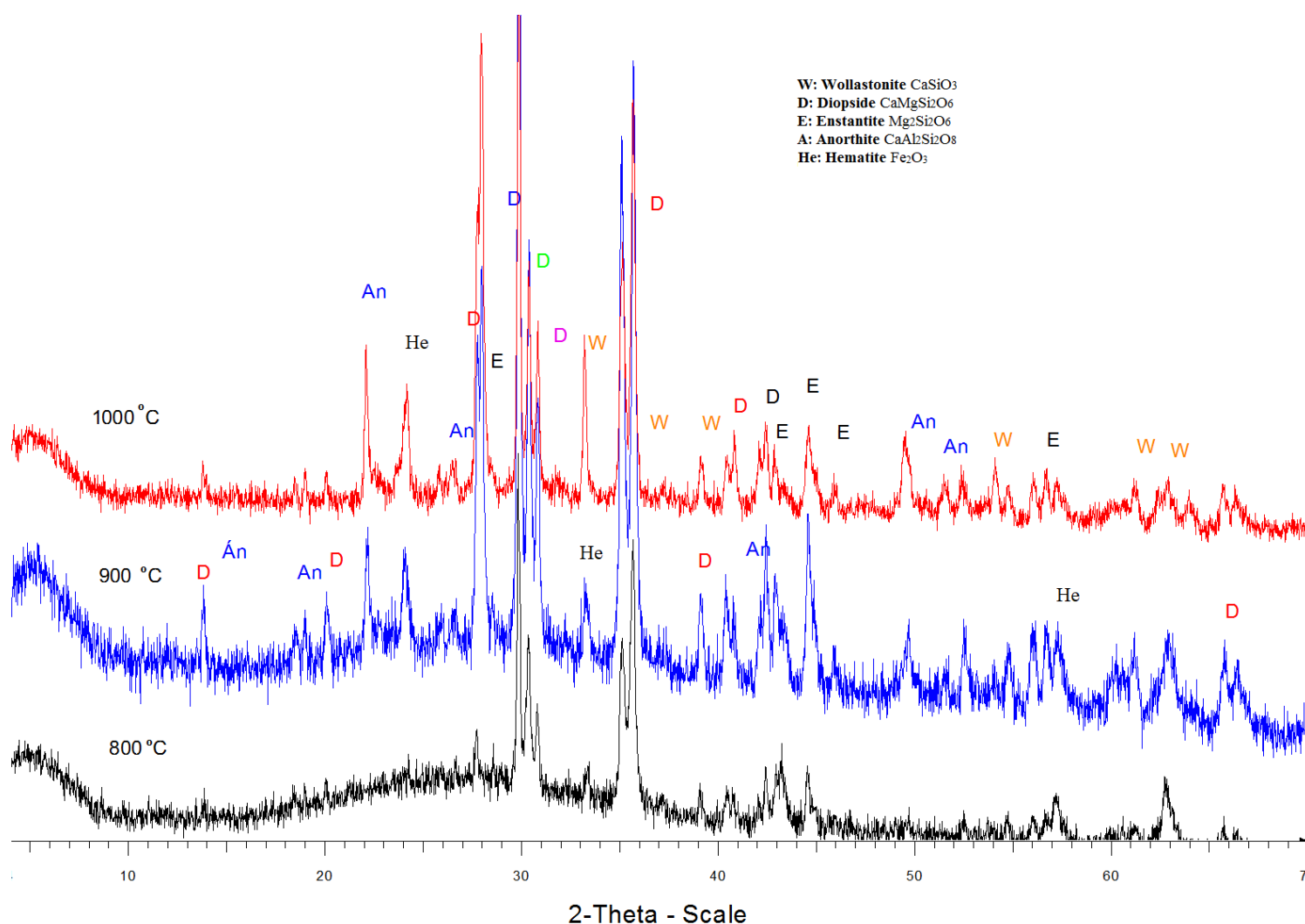
Διάγραμμα 3. 3: XRD υαλοκεραμικού FA (100% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF)

Στο Διάγραμμα 3.4 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις των υαλοκεραμικών FAM (50% υπτάμενη τέφρα από καύση RDF, 50% υπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Στην θερμοκρασία 800°C το υαλοκεραμικό είναι άμορφο, συνεπώς δεν παρατηρείται κάποια κορυφή. Στις θερμοκρασίες 900 °C και 1000 °C οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις είναι ο διοψίδιος, ο βολλαστονίτης και ο ανορθίτης, ενώ σε μικρότερο ποσοστό εμφανίζεται ο ενστατίτης (enstatite).



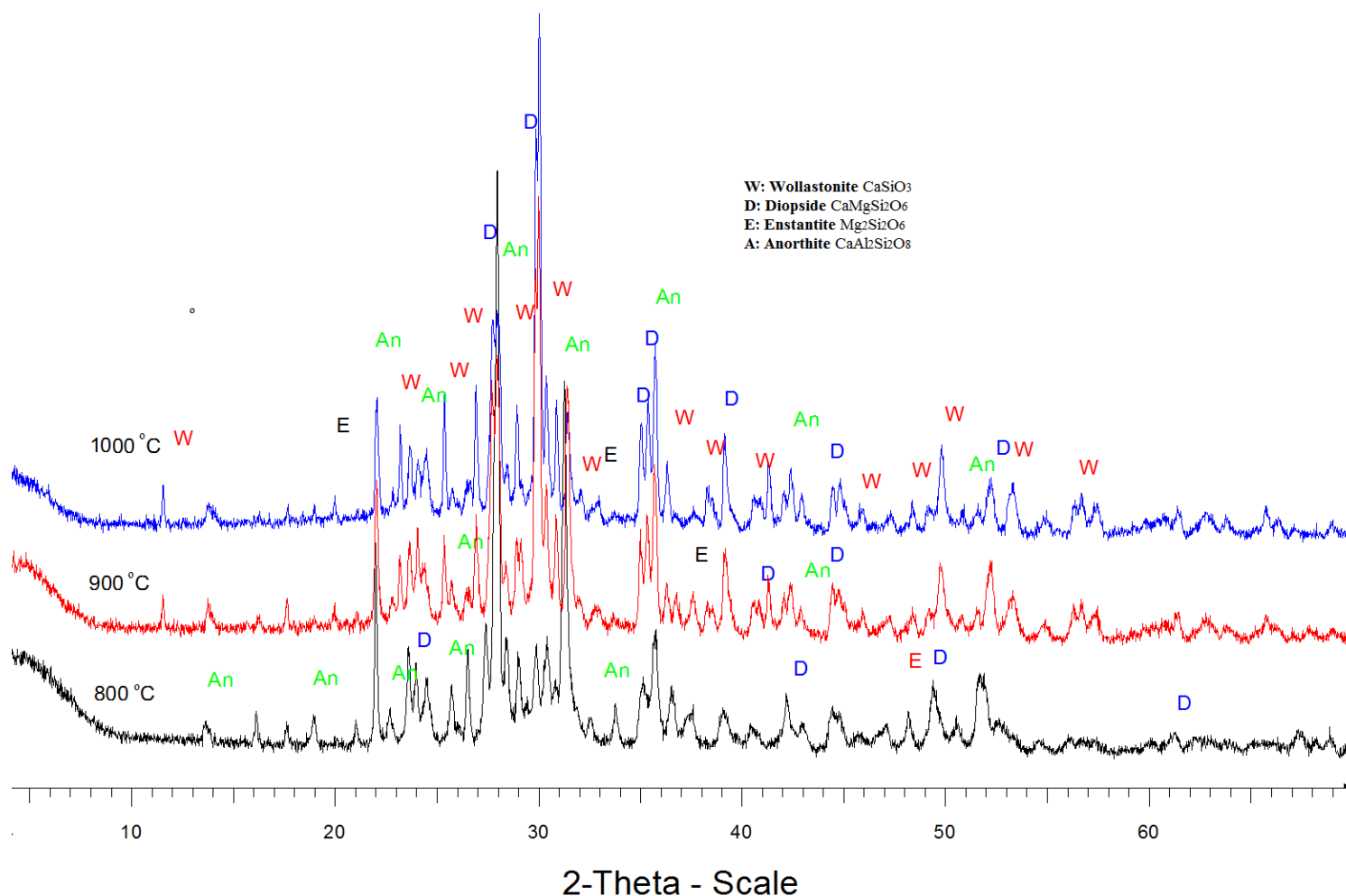
Διάγραμμα 3. 4: XRD υαλοκεραμικού FAM (50% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF, 50% ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης)

Στο Διάγραμμα 3.5 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις των υαλοκεραμικών FAS (50% ιπτάμενη τέφρα RDF, 50% σκωρία ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Στην θερμοκρασία 800 °C η βασική ορυκτολογική φάση είναι ο διοψίδιος. Στην θερμοκρασία 900 °C οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις είναι ο διοψίδιος και ο ανορθίτης, ενώ σε μικρότερο ποσοστό εμφανίζεται ο αιματίτης (hematite). Στην θερμοκρασία 1000 °C οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις είναι ο διοψίδιος και ο βολλαστονίτης, σε μέτρια ποσοστά εμφανίζονται ο ενστατίτης και ο ανορθίτης, ενώ σε μικρό ποσοστό εμφανίζεται ο αιματίτης. Ο ανορθίτης προϋπήρχε και στο αρχικό δείγμα της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ.



Διάγραμμα 3.5: XRD υαλοκεραμικού FAS (50% ιπτάμενη τέφρα από καύση RDF, 50% σκωρία ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ)

Στο Διάγραμμα 3.6 παρουσιάζονται η ορυκτολογικές φάσεις των υαλοκεραμικών FAG (50% ιπτάμενη τέφρα RDF, 50% απόβλητο γυαλί) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Και στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες η βασική ορυκτολογική φάση είναι ο βολλαστονίτης, σε μέτρια ποσοστά εμφανίζονται ο ανορθίτης και ο διοψίδιος, ενώ σε μικρό ποσοστό εμφανίζεται ο ενστατίτης.



Διάγραμμα 3. 6: XRD υαλοκεραμικού FAG (50% ιπτάμενη τέφρα RDF, 50% απόβλητο γυαλί)

Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις των παραπάνω υαλοκεραμικών πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης των δοκιμίων, τόσο περισσότερες ορυκτολογικές φάσεις δημιουργούνται και παράλληλα μειώνεται το άμορφο περιεχόμενο που φαίνεται από τον ώμο στις γωνίες 17° - 38° σε κάποιες περιπτώσεις υαλοκεραμικών. Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που σχηματίζονται ανήκουν στην οικογένεια των πυρόξενων σχηματίζοντας φάσεις πυριτίου με ασβέστιο (ανορθίτης, διοψίδιος, βολλαστονίτης) και μαγνήσιο (ενστατίτης), οι οποίες επηρεάζονται από τη συγκέντρωση του CaO και MgO αλλά και την θερμοκρασία έψησης. Η παρουσία του αιματίτη στο υαλοκεραμικό FAG οφείλεται στο γεγονός ότι η σκωρία ηλεκτροκαμίνων έχει πολύ υψηλότερο ποσοστό Fe_2O_3 συγκριτικά με τις άλλες πρώτες ύλες. Στο υαλοκεραμικό FAG παρατηρείται μεγαλύτερος βαθμός κρυσταλλοποίησης, το οποίο είναι εμφανές ακόμα και στην χαμηλότερη θερμοκρασία (800°C). Η έλλειψη της άμορφης περιοχής οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση Ca και Na των πρώτων υλών, καθώς τα ιόντα Ca^{2+} και Na^{+} προσελκύουν τα ιόντα O^{2-} από το τετράεδρο του πυριτίου $(\text{SiO}_4)^{4-}$, έχοντας ως αποτέλεσμα την διάσπαση των δεσμών Si-O-Si και την ενίσχυση της κρυσταλλοποίησης με τη δημιουργία ορυκτολογικών φάσεων όπως ο διοψίδιος, ο ανορθίτης και ο ενστατίτης.

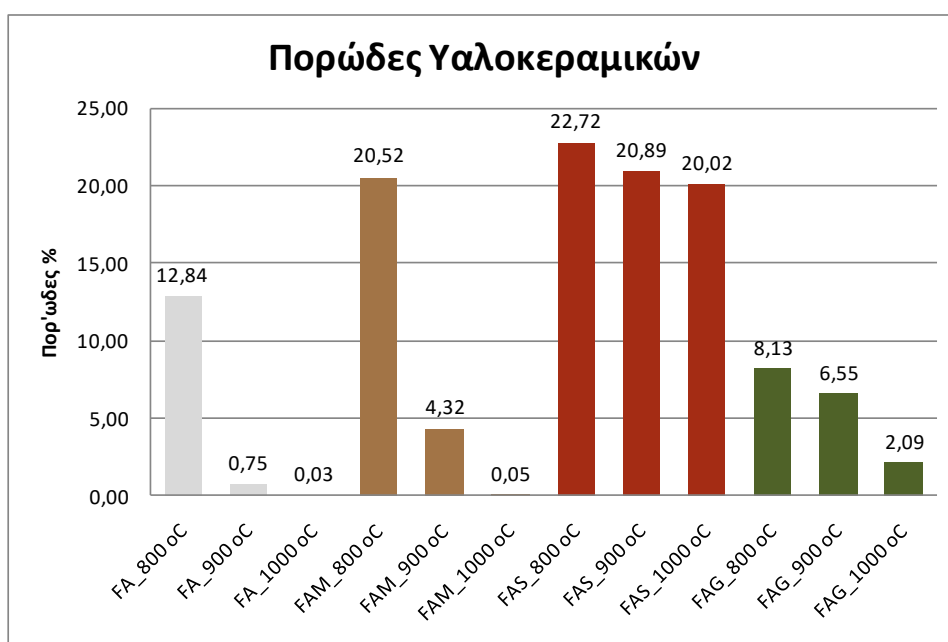
3.2.3 Φυσικομηχανικές Ιδιότητες

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Με βάση αυτές τις τιμές δημιουργήθηκαν ραβδογράμματα για την κάθε ιδιότητα ώστε να μπορεί να γίνει ευκολότερα ο χαρακτηρισμός τους.

Πίνακας 3. 4: Φυσικομηχανικές ιδιότητες υαλοκεραμικών

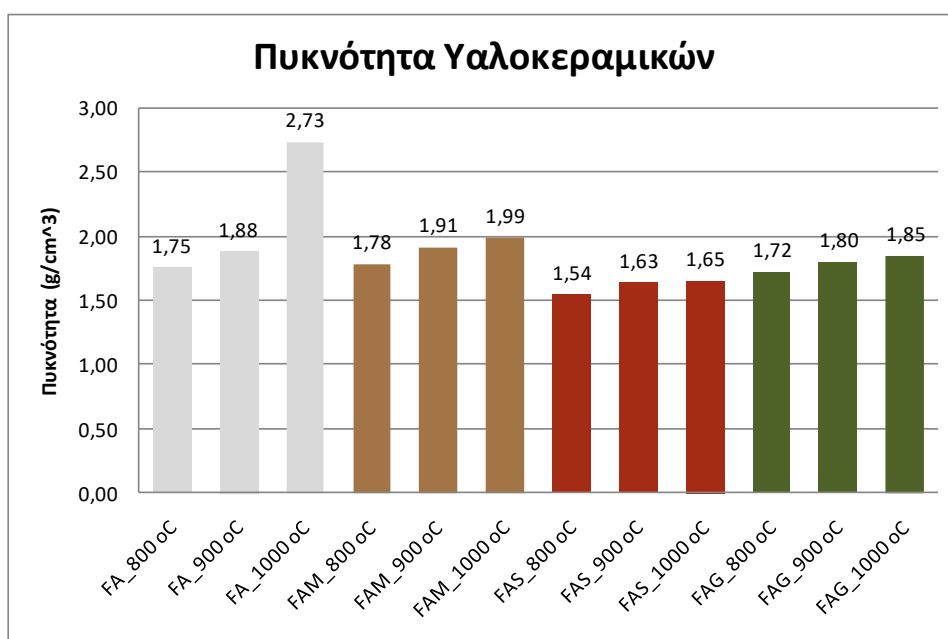
Υαλοκεραμικά	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)	Θλιπτική Αντοχή (MPa)	Μικροσκληρότητα (HV)	CTE 20-600 °C (10 ⁻⁶ /K)
FA 800 °C	12,84	1,75	7,31	37,85	240	5,32
FA 900 °C	0,75	1,88	0,27	264,43	590	1,32
FA 1000 °C	0,03	2,73	0,02	283,83	680	1,32
FAM 800 °C	20,52	1,78	11,84	49,65	388	2,84
FAM 900 °C	4,32	1,91	2,25	118,89	344	2,25
FAM 1000 °C	0,05	1,99	0,03	224,32	1207	0,49
FAS 800 °C	22,72	1,54	13,88	11,05	99	1,19
FAS 900 °C	20,89	1,63	12,97	14,64	132	0,26
FAS 1000 °C	20,02	1,65	12,63	23,40	260	0,26
FAG 800 °C	8,13	1,72	4,72	85,58	389	5,33
FAG 900 °C	6,55	1,80	3,64	120,92	395	4,7
FAG 1000 °C	2,09	1,85	1,13	121,41	597	2,5

Στο Διάγραμμα 3.7 παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης προκαλεί μείωση του πορώδους των υαλοκεραμικών. Οι τιμές του πορώδους του υαλοκεραμικού FA είναι πιο χαμηλές από αυτές του FAM, ενώ στη θερμοκρασία 1000 °C οι τιμές είναι πολύ χαμηλές, 0,03 % για το FA και 0,05 % για το FAM. Όσον αφορά το υαλοκεραμικό FAS παρατηρείται μικρή μείωση του πορώδους με τις τιμές του να είναι σχετικά υψηλές, και να κυμαίνονται μεταξύ 20,02–22,72 %. Οι αυξημένες τιμές πορώδους συνδέονται με την παρουσία του Fe_2O_3 και του CaO που δημιουργούν πόρους κατά την έψηση. Για το υαλοκεραμικό FAG παρατηρείται πως το πορώδες είναι σχετικά χαμηλό και για τις τρεις θερμοκρασίες με τις τιμές του να κυμαίνονται μεταξύ 2,09-8,13 %. Κατά την έψηση των γυαλιών οι πόροι αναπτύσσουν επαφές μεταξύ των κόκκων λόγω κινητικής διάχυσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας και την περαιτέρω μείωση του πορώδους στο τελικό προϊόν. Οι μειωμένες τιμές του πορώδους συνδέονται επίσης με το μειωμένο αρχικό μέγεθος των πρώτων υλών.



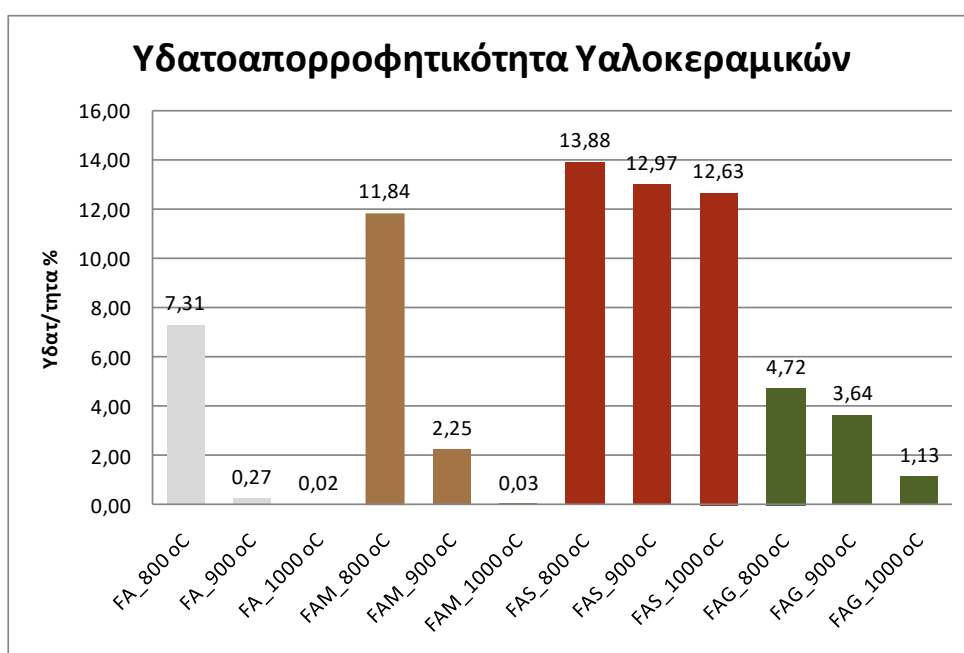
Διάγραμμα 3. 7: Τιμές Πορώδους Υαλοκεραμικών

Στο Διάγραμμα 3.8 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης προκαλεί μικρή αύξηση στην πυκνότητα των υαλοκεραμικών. Οι τιμές των υαλοκεραμικών FA και FAM κυμαίνονται μεταξύ 1,75-1,99 %. Επίσης παρατηρείται μια μεγαλύτερη τιμή για το υαλοκεραμικό FA στους 1000 °C, ίσως λόγω πειραματικού σφάλματος. Όσον αφορά τα υαλοκεραμικά FAS και FAG οι τιμές τους κυμαίνονται μεταξύ 1,54-1,65 % για το FAS και 1,72-1,85 % για το FAG.



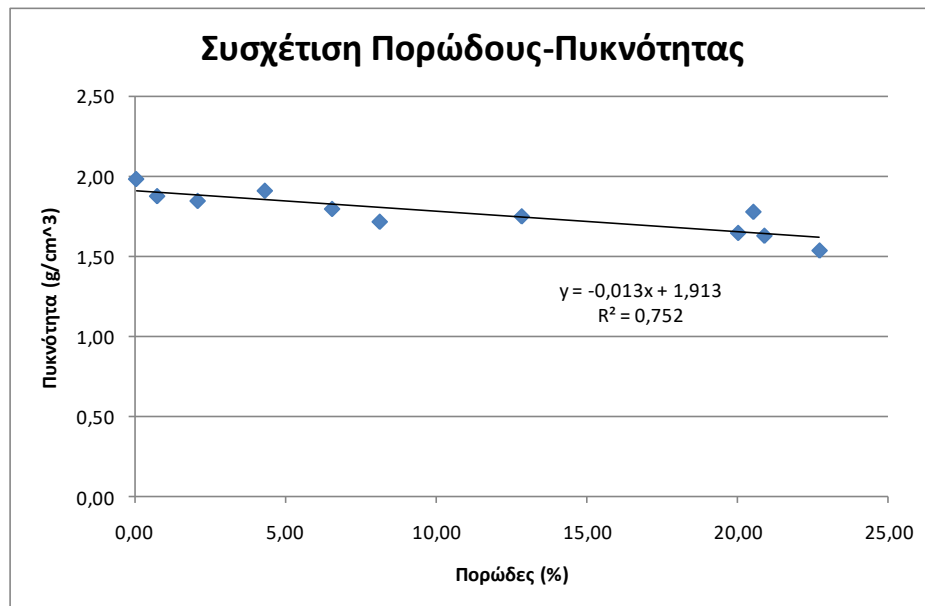
Διάγραμμα 3. 8: Τιμές Πυκνότητας Υαλοκεραμικών

Στο Διάγραμμα 3.9 παρουσιάζονται οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης προκαλεί μείωση της υδατοαπορροφητικότητας των υαλοκεραμικών. Οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας του FA είναι πιο χαμηλές από αυτές του FAM, ενώ στη θερμοκρασία 1000 °C οι τιμές είναι πολύ χαμηλές με 0,02 % για το FA και 0,03 % για το FAM. Για το υαλοκεραμικό FAS παρατηρείται πως η υδατοαπορροφητικότητα διατηρείται σε υψηλά επίπεδα με τις τιμές της να κυμαίνονται μεταξύ 12,63-13,98 %. Για το υαλοκεραμικό FAG παρατηρείται πως οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας είναι χαμηλές και κυμαίνονται μεταξύ 1,13-4,72 %.

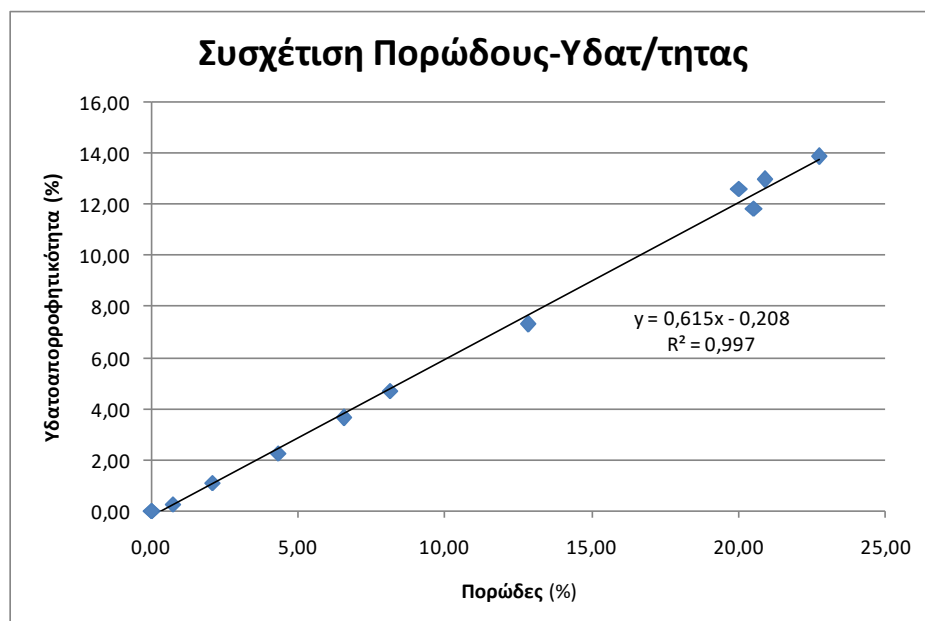


Διάγραμμα 3. 9: Τιμές Υδατοαπορροφητικότητας Υαλοκεραμικών

Από το Διάγραμμα 3.10 παρατηρείται πως υπάρχει μέτρια συσχέτιση του πορώδους και της πυκνότητας ($R^2 = 0,752$). Επίσης από το Διάγραμμα 3.11 παρατηρείται πως υπάρχει έντονη συσχέτιση του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας ($R^2 = 0,997$).

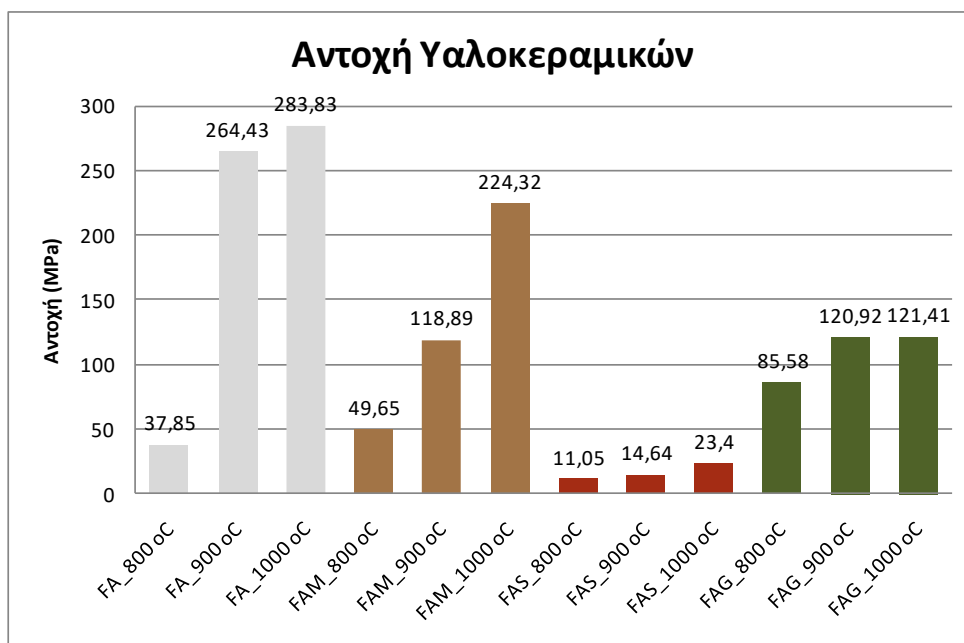


Διάγραμμα 3. 10: Διάγραμμα διασποράς Πορώδους-Πυκνότητας



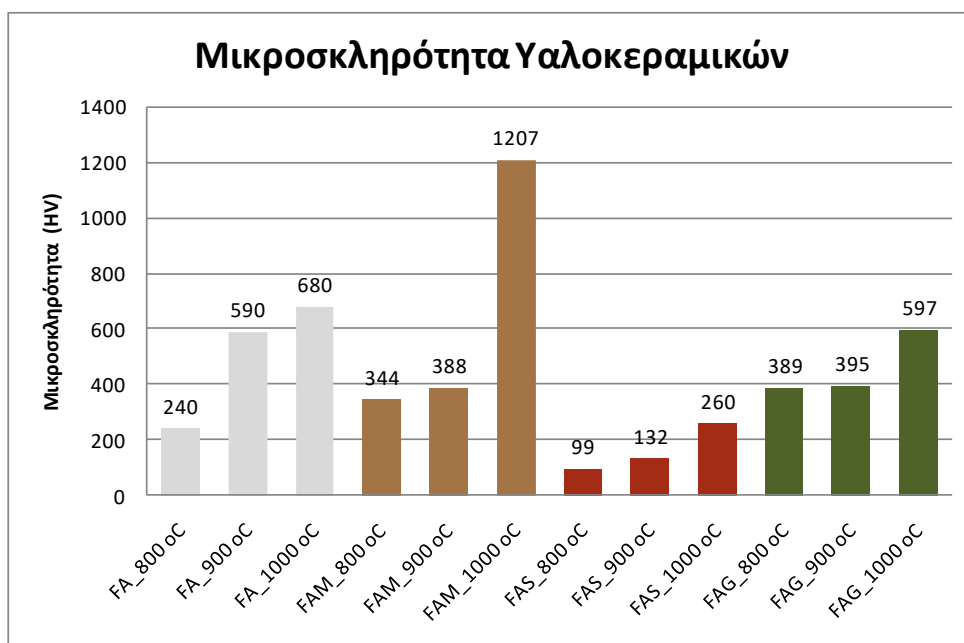
Διάγραμμα 3. 11: Διάγραμμα διασποράς Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας

Στο Διάγραμμα 3.12 παρουσιάζονται οι τιμές της θλιπτικής αντοχής των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης προκαλεί αύξηση της αντοχής σε θλίψη των υαλοκεραμικών, με τις τιμές της να κυμαίνονται μεταξύ 37,85-283,83 MPa για το υαλοκεραμικό FA και 49,65-224,32 MPa για το υαλοκεραμικό FAM. Για το υαλοκεραμικό FAS παρατηρείται πως η αντοχή επηρεάζεται ελάχιστα από την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης, ενώ οι τιμές της κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα μεταξύ 11,05-23,4 MPa. Όσον αφορά το υαλοκεραμικό FAG παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην αντοχή σε θλίψη με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης, με τις τιμές της να κυμαίνονται μεταξύ 85,58-121,41 MPa. Τα υαλοκεραμικά που αποτελούνται από μεγαλύτερα ποσοστά διοξειδίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στη θλίψη (Toya et al., 2004) το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD. Οι αυξημένες τιμές της αντοχής, πέρα από την παρουσία των κρυσταλλικών φάσεων δικαιολογούνται και από τις χαμηλές τιμές πορώδους που παρουσιάζουν.



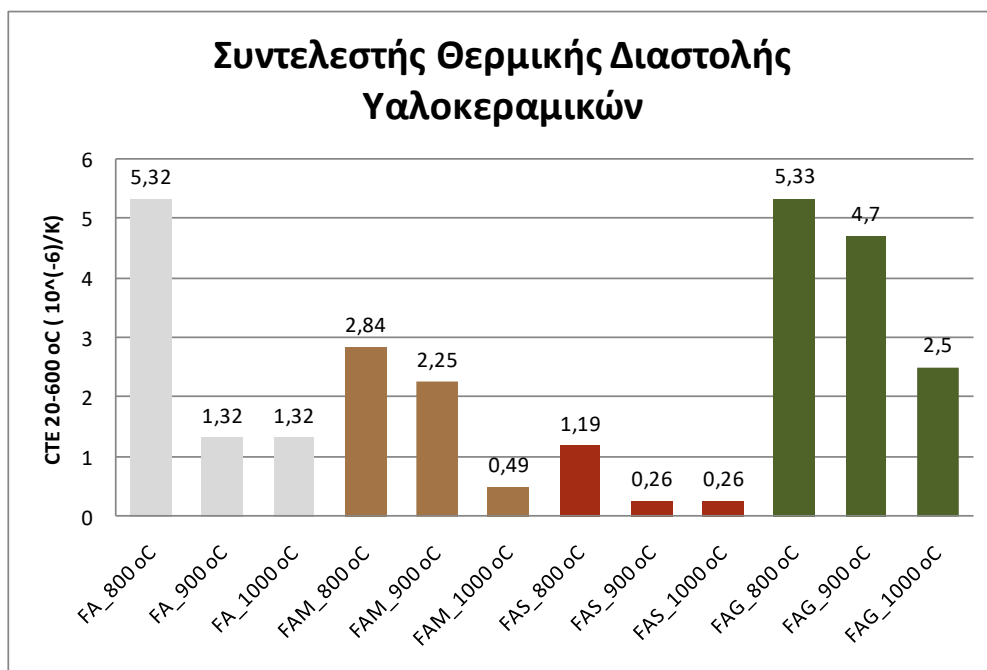
Διάγραμμα 3. 12: Τιμές Αντοχής σε θλίψη Υαλοκεραμικών

Στο Διάγραμμα 3.13 παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας Vickers των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μικροσκληρότητας των υαλοκεραμικών. Για τα υαλοκεραμικά FA και FAM οι τιμές της μικροσκληρότητας είναι υψηλές, και κυμαίνονται μεταξύ 240-680 HV για το FA και 344-1207 HV για το FAM. Για το υαλοκεραμικό FAS οι τιμές είναι χαμηλές και κυμαίνονται μεταξύ 99-260 HV, ενώ για το υαλοκεραμικό FAG υψηλές, με τιμές 389-597 HV. Η ορυκτολογική σύσταση θεωρείται σημαντική παράμετρος, καθώς η αυξημένη κρυσταλλοποίηση επιδρά θετικά στην μικροσκληρότητα των υαλοκεραμικών. Πιο συγκεκριμένα η ύπαρξη διοξειδίου σαν κύρια κρυσταλλική φάση ενισχύει την μικροσκληρότητα (Karamberi et al., 2007).



Διάγραμμα 3. 13: Τιμές Μικροσκληρότητας Υαλοκεραμικών

Στο Διάγραμμα 3.14 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE) με εύρος θερμοκρασίας 20-600 °C των υαλοκεραμικών για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης προκαλεί μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι χαμηλότερες τιμές παρατηρούνται για τα υαλοκεραμικά FAS και FAM για θερμοκρασία 1000 °C. Ενώ στα υαλοκεραμικά FA και FAG οι τιμές είναι πιο υψηλές. Οι χαμηλές τιμές σημαίνουν πως το υλικό μας έχει αντοχή σε θερμικά σοκ (Tao et al., 2018).



Διάγραμμα 3. 14: Τιμές Συντελεστή Θερμικής Διαστολής Υαλοκεραμικών

3.2.4 Τοξικότητα (TCLP)

Στον Πίνακα 3.5 και Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων της Ιπτάμενη Τέφρας από καύση RDF, των παραγόμενων γυαλιών και των παραγόμενων υαλοκεραμικών καθώς και τα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων τοξικών συστατικών με βάση τα όρια της μεθόδου EPA TCLP.

Είναι φανερό πως η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο εκχύλισμα των υαλοκεραμικών είναι μικρότερη από των γυαλιών. Παρατηρείται επίσης πως η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων Cr, Cd και Pb των υαλοκεραμικών είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Όσον αφορά το Ni και το Zn δεν έχουν οριστεί όρια από την μέθοδο. Ο Zn είναι το μόνο στοιχείο που φαίνεται να έχει σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις.

Οι δεσμοί στην υαλώδη φάση είναι ασθενέστεροι από τις κρυσταλλικές φάσεις των υαλοκεραμικών δεδομένου ότι τα γυαλιά είναι άμορφα υλικά. Η μείωση λοιπόν της εκχυλισιμότητας των βαρέων μετάλλων στα υαλοκεραμικά αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και στην παγίδευση ιόντων βαρέων μετάλλων σε μια καλά κρυσταλλική δομή (Tsakalou et al., 2018).

Πίνακας 3. 5: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/L) στην δοκιμή τοξικότητας TCLP της Ιπτάμενη Τέφρας από καύση RDF και των γυαλιών FA, FAM, FAS και FAG.

Συστατικό	Ιπτάμενη Τέφρα Ιταλίας (FA)	Γυαλί FA	Γυαλί FAM	Γυαλί FAS	Γυαλί FAG
Mg	<OA	<OA	<OA	<OA	<OA
Cr	2,00	0,43	0,05	0,07	0,01
Mn	0,01	1,88	0,93	0,80	1,40
Ni	<OA	0,96	0,11	0,06	0,10
Cu	0,02	3,39	0,10	0,09	0,34
Zn	<OA	16,67	1,10	0,92	3,18
As	<OA	0,01	0,01	0,04	0,06
Cd	<OA	<OA	<OA	<OA	<OA
Pb	<OA	0,31	<OA	<OA	0,18

OA: Όριο Ανίχνευσης

Πίνακας 3. 6: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/L) των υαλοκεραμικών FA, FAM, FAS και FAG κατά την δοκιμή τοξικότητας TCLP και τα επιτρεπτά τους όρια.

Υαλοκεραμικά	Cr	Ni	Zn	Cd	Pb
FA 800 °C	0,13	0,05	0,93	<OA	<OA
FA 900 °C	0,01	0,06	5,84	0,01	<OA
FA 1000 °C	<OA	0,07	8,37	0,01	<OA
FAM 800 °C	0,02	0,39	1,63	<OA	<OA
FAM 900 °C	0,23	0,11	2,04	0,01	<OA
FAM 1000 °C	0,05	0,03	0,93	0,01	<OA
FAS 800 °C	0,06	0,03	0,20	<OA	<OA
FAS 900 °C	0,06	0,03	0,20	<OA	<OA
FAS 1000 °C	0,03	0,05	0,21	<OA	<OA
FAG 800 °C	0,02	0,06	1,45	<OA	<OA
FAG 900 °C	0,55	0,06	3,07	0,02	<OA
FAG 1000 °C	0,34	0,04	1,61	<OA	0,01
Όρια US EPA	5			1	5

Συνεπώς τα παραγόμενα υαλοκεραμικά παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή εκχυλισιμότητα βαρέων μετάλλων.

3.2.5 Πιθανές Χρήσεις Παραγόμενων Υαλοκεραμικών

Από την χημική σύσταση των υαλοκεραμικών παρατηρείται πως τα υαλοκεραμικά FA, FAM και FAG κατατάσσονται στην κατηγορία CAS τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη θλίψη, υψηλή μικροσκληρότητα, χαμηλό συντελεστή θερμική διαστολής (CTE) και χαμηλό κόστος καθώς προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα και προτιμούνται από τον κατασκευαστικό τομέα ως δομικά υλικά, πλακάκια δαπέδου, υλικά πλήρωσης τοίχου κ.α. (Merkit et al., 2018).

Ενώ τα υαλοκεραμικά FAS κατατάσσονται στην κατηγορία CASF τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή αντοχή στη φθορά και υψηλή χημική αντίσταση και χρησιμοποιούνται ως οπτικοηλεκτρονικά, βιοϊατρικά και δομικά υλικά (Zou et al., 2019).

Οι πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω οφείλονται στις πυριτικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία παρασκευής των υαλοκεραμικών. Ο βολλαστονίτης, ο διοψίδιος και ο ενστατίτης αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή πλακιδίων. Επίσης ο βολλαστονίτης χρησιμοποιείται στην παραγωγή θερμομονωτικών κεραμικών και δομικών υλικών υψηλής προέλευσης (Τσιλίκας, 2008).

Οι απαιτήσεις των φυσικών ιδιοτήτων για την κατασκευή τούβλων τοιχοποιίας σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο (ASTM C62) φαίνονται στον Πίνακα 3.7. Από τον Πίνακα 3.8 παρατηρείται πως τα υαλοκεραμικά FA, FAM, FAG που παράχθηκαν στις θερμοκρασίες 800 °C, 900 °C, 1000 °C και το FAS 1000 °C μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τούβλων κατηγορίας Α. Ενώ τα υαλοκεραμικά FAS 800 °C και FAS 900 °C μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τούβλων κατηγορίας Γ.

Πίνακας 3. 7: Απαιτήσεις φυσικών ιδιοτήτων για την κατασκευή τούβλων τοιχοποιίας σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C62

	Ελάχιστη θλιπτική αντοχή (MPa)	Μέγιστη υδατοαπορροφητικότητα (%)
Κατηγορία Α	20,7	17
Κατηγορία Β	17,2	22
Κατηγορία Γ	10,3	-

- Κατηγορία Α: Υψηλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες
- Κατηγορία Β: Μέτρια αντοχή στις καιρικές συνθήκες
- Κατηγορία Γ: Χαμηλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες

Το τούβλο κατηγορίας Α προορίζεται για χρήσεις όπου είναι επιθυμητή η υψηλή αντοχή σε φθορά από το ψύχος, δηλαδή ένα τούβλο να έχει αντοχή στο ψύχος όταν είναι κορεσμένο σε νερό.

Το τούβλο κατηγορίας Β προορίζεται για χρήσεις όπου είναι επιθυμητή η μέτρια αντοχή σε φθορά από το ψύχος, δηλαδή ένα τούβλο να έχει αντοχή στο ψύχος όταν είναι υγρό αλλά όχι κορεσμένο.

Το τούβλο κατηγορίας Γ έχει χαμηλή αντοχή σε φθορά από το ψύχος και προορίζεται για χρήσεις όπου είναι προστατευμένο από την υγρασία και το ψύχος (ASTM C62).

Πίνακας 3. 8: Έλεγχος παραγόμενων υαλοκεραμικών για την κατασκευή τούβλων τοιχοποιίας με βάση το πρότυπο ASTM C62.

			Έλεγχος		
			Κατηγορία Α	Κατηγορία Β	Κατηγορία Γ
Υαλοκεραμικά	Θλιπτική Αντοχή (MPa)	Υδατ/τητα (%)	Θ.Α. > 20,7 MPa & Υδατ/τητα < 17 %	Θ.Α. > 17,2 MPa & Υδατ/τητα < 22 %	Θ.Α. > 10,3 MPa & Υδατ/τητα (κανένα όριο)
FA 800 °C	37,85	7,31	OK	-	-
FA 900 °C	264,43	0,27	OK	-	-
FA 1000 °C	283,83	0,02	OK	-	-
FAM 800 °C	49,65	11,84	OK	-	-
FAM 900 °C	118,89	2,25	OK	-	-
FAM 1000 °C	224,32	0,03	OK	-	-
FAS 800 °C	11,05	13,88	-	-	OK
FAS 900 °C	14,64	12,97	-	-	OK
FAS 1000 °C	23,40	12,63	OK	-	-
FAG 800 °C	85,58	4,72	OK	-	-
FAG 900 °C	120,92	3,64	OK	-	-
FAG 1000 °C	121,41	1,13	OK	-	-

Οι απαιτήσεις των φυσικών ιδιοτήτων για την κατασκευή κεραμικών πλακιδίων σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 14411, 2004) φαίνονται στον Πίνακα 3.9. Από τον Πίνακα 3.10 παρατηρείται πως τα υαλοκεραμικά FA 900 °C, FA 1000 °C και FAM 1000 °C κατατάσσονται στην κατηγορία BI_a ενώ τα FAM 900 °C και FAG 1000 °C κατατάσσονται στην κατηγορία BI_b. Τα υαλοκεραμικά FAG 800 °C και FAG 900 °C κατατάσσονται στην κατηγορία BII_a ενώ το FA 800 °C κατατάσσεται στην κατηγορία BII_b. Τέλος τα υαλοκεραμικά FAM 800 °C, FAS 900 °C και FAS 1000 °C κατατάσσονται στην κατηγορία BIII.

Η κατηγορία BI_a είναι κατάλληλη για πλακίδια εξωτερικής χρήσης με έντονη κυκλοφορία πεζών (δημόσιοι χώροι όπως εμπορικά καταστήματα, χώροι αεροδρομίου, αίθουσες αναμονής ξενοδοχείων και πεζόδρομοι).

Η κατηγορία BI_b είναι κατάλληλη για πλακίδια εξωτερικής χρήσης με μέτρια κυκλοφορία πεζών (επαγγελματικές κουζίνες, ξενοδοχεία, και εκθεσιακοί χώροι).

Η κατηγορία BII_a είναι κατάλληλη για πλακίδια δαπέδου εσωτερικής χρήσης (κουζίνες, μπαλκόνια, βεράντες).

Η κατηγορία BII_b είναι κατάλληλη για πλακίδια δαπέδου εσωτερικής χρήσης (χώροι σπιτιού όπως σαλόνι, υπνοδωμάτιο και μπάνιο).

Η κατηγορία BIII είναι κατάλληλη για πλακίδια επένδυσης τοίχου.

Πίνακας 3. 9: Απαιτήσεις φυσικών ιδιοτήτων για την κατασκευή κεραμικών πλακιδίων σύμφωνα με το πρότυπο EN 14411.

	Υδατοαπορροφητικότητα E (%)	Ελάχιστη θλιπτική αντοχή (MPa) για πάχος > 7,5 mm
BI _a	≤0,5	32
BI _b	0,5<E≤3	27
BII _a	3<E≤6	20
BII _b	6<E≤10	16
BIII	>10	12

Πίνακας 3. 10: Έλεγχος παραγόμενων υαλοκεραμικών για την κατασκευή κεραμικών πλακιδίων σύμφωνα με το πρότυπο EN 14411.

			Έλεγχος				
			BI _a	BI _b	BII _a	BII _b	BIII
Υαλοκεραμικά	Θλιπτική Αντοχή (MPa)	Υδατ/τητα (%)	Θ.Α. > 32 MPa & Υδατ/τητα ≤ 0,5 %	Θ.Α. > 27 MPa & Υδατ/τητα ≤ 3 %	Θ.Α. > 20 MPa & Υδατ/τητα ≤ 6 %	Θ.Α. > 16 MPa & Υδατ/τητα ≤ 10 %	Θ.Α. > 12MPa & Υδατ/τητα > 10 %
FA 800 °C	37,85	7,31	-	-	-	OK	-
FA 900 °C	264,43	0,27	OK	-	-	-	-
FA 1000 °C	283,83	0,02	OK	-	-	-	-
FAM 800 °C	49,65	11,84	-	-	-	-	OK
FAM 900 °C	118,89	2,25	-	OK	-	-	-
FAM 1000 °C	224,32	0,03	OK	-	-	-	-
FAS 800 °C	11,05	13,88	-	-	-	-	-
FAS 900 °C	14,64	12,97	-	-	-	-	OK
FAS 1000 °C	23,40	12,63	-	-	-	-	OK
FAG 800 °C	85,58	4,72	-	-	OK	-	-
FAG 900 °C	120,92	3,64	-	-	OK	-	-
FAG 1000 °C	121,41	1,13	-	OK	-	-	-

Επιπλέον, ο χαμηλός συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE) που παρουσιάζουν τα υαλοκεραμικά τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές όπου απαιτείται αντοχή σε θερμικό σοκ, όπως εξοπλισμός κουζίνας, καταλύτες, φίλτρα, κεραμίδια, υαλοκεραμικά Neoparies κ.α.

Πιο συγκεκριμένα οι ιδιότητες των υαλοκεραμικών FAG 800 °C και FAG 900 °C είναι αρκετά κοντά σε αυτές των διακοσμητικών υαλοκεραμικών Neoparies, με τιμή πυκνότητας 2,7 g/cm³, θλιπτικής αντοχής 55±5 MPa, και CTE 6,2*10⁻⁶/K (Karamanov, 2009).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα οποία προκύπτουν από την εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- Σύμφωνα με την χημική σύσταση τα υαλοκεραμικά FA, FAM και FAG κατατάσσονται στην κατηγορία CAS, τα οποία αξιοποιούνται από τον κατασκευαστικό τομέα ως δομικά υλικά, ενώ τα υαλοκεραμικά FAS κατατάσσονται στην κατηγορία CASF και χρησιμοποιούνται ως οπτικοηλεκτρονικά, βιοϊατρικά και δομικά υλικά.
- Τα υαλοκεραμικά FA, FAM και FAG που παράχθηκαν παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε θλίψη, χαμηλό πορώδες και υψηλή μικροσκληρότητα. Ενώ τα υαλοκεραμικά FAS παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή σε θλίψη, υψηλό πορώδες, και υψηλή μικροσκληρότητα.
- Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο βολλαστονίτης, ο ανορθίτης, ο ενστατίτης, ο διοψίδιος και ο αιματίτης, οι οποίες δικαιολογούν τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων υαλοκεραμικών.
- Τα υαλοκεραμικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τούβλων τοιχοποιίας, πλακιδίων δαπέδου και επένδυσης τοίχου, όπως και σε πολλές άλλες εφαρμογές (εξοπλισμός κουζίνας, καταλύτες, φίλτρα, κεραμίδια, υαλοκεραμικά Neoparies κ.α.).

Επιπλέον με βάση τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα εργασία, προτείνονται τα παρακάτω για μελλοντική έρευνα.

- Χρήση διαφορετικών βιομηχανικών αποβλήτων, όπως τέφρα πυθμένα από καύση RDF, τέφρα πυθμένα ατμοηλεκτρικών σταθμών.
- Χρήση αποβλήτων έργων κατασκευής και κατεδάφισης.
- Δημιουργία υαλοκεραμικών με χρήση αποβλήτων σε διαφορετικές αναλογίες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

1. Αναστασίου Ε.Κ. (2009). Αξιοποίηση σκωρίων χαλυβουργίας και ιπτάμενων λιγνιτικών τεφρών στην παραγωγή ειδικών σκυροδεμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πολυτεχνείο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Θεσσαλονίκη.
2. Ευθυμίου Σ. (2019). Εργαστηριακή διερεύνηση της μηχανικής συμπεριφοράς αργιλικών εδαφών βελτιωμένων με ιπτάμενη τέφρα. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
3. Ζαχαράκη Δ. (2005). Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου. Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
4. Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
5. Καραμπέρη Α.Ε. (2013). Ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών με χρήση υαλοθραύσματος και υαλοποιημένων απορριμμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
6. Κατσαρού Ε. (2008). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικών σταθμών. Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
7. Κομνίτσας Κ. (2017). Βιομηχανική Οικολογία, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
8. Κρητικάκη Α. (2002). Παραγωγή προσροφητικών υλικών από ιπτάμενη τέφρα. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
9. Στιβανάκης Β. Ε. (2003). Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.
10. Τσιλικά Ε. (2008). Δομικές ιδιότητες προϊόντων σταθεροποίησης στερεών αποβλήτων. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, Θεσσαλονίκη.

Διεθνής

1. ASTM C62 Standard Specification for Building Bricks (Solid Masonry Units Made From Clay or Shale) (1999).
2. Barriachina E., Esquinas M., Llop J., Carda J.B., Developing of a glass-ceramic glaze formulated from industrial residues to improve the mechanical properties of the porcelain stoneware tiles, *Materials Letters* 220 (2018) 226-228.
3. Bhatt A., Priyadarshini S., Mohanakrishnan A.A., Abri A., Sattler M., Techapaphawit S., Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review, *Case Studies in Construction Materials* 11 (2019) e00263.
4. Cheng W., Chen Y.S., On formation of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash, *Chemosphere* 51 (2003), 817-824.
5. Cheng T.W., Ueng T.H., Chen Y.S., Chiu J.P., Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceramics International* 28 (2002) 779-783.
6. Colombo P., Brusatin G., Bernardo E., Scarinci G., Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, *Solid State and Materials Science* 7 (2003) 225-239.
7. Davis M.J., Zanotto E.D., Glass-ceramics and realization of the unobtainable: Property combinations that push the envelope, *MRS Bulletin* 42 (2017) 195-199.
8. Deng Y., Gong B., Chao Y., Dong T., Yang W., Hong M., Shi X., Wang G., Jin Y., Chen Z.G., Sustainable utilization of municipal solid waste incineration fly ash for ceramic bricks with eco-friendly biosafety, *Materials Today Sustainability* 1-2 (2018) 32-38.
9. Deubener J., Allix M., Davis M.J., Duran A., Hoche T., Honma T., Komatsu T., Kruger S., Mitra I., Muller R., Nakane S., Pascual M.J., Schmelzer J.W.P., Zanotto E.D., Zhou S., Updated definition of glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 501 (2018) 3-10.
10. Dindi A., Queng D.V., Vega L.F., Nashef E., Abu-Zahra M.R.M., Applications of fly ash for CO_2 capture, utilization, and storage, *Journal of CO_2 Utilization* 29 (2019) 82-102.
11. Disfani M.M., Arulrajah A., Bo M.W., Sivakugan N., Environmental risks of using recycled crushed glass in road applications, *Journal of Cleaner Production* 20 (2012) 170-179.
12. EN 14411 Ceramic Tiles, Definition, Classification, Characteristics and Marking (2004).
13. Erol J.M., Kucukbayrak S., Ersoy-Mericboyu A., Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 418-425.
14. Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L., Possible applications for municipal solid waste fly ash, *Journal of Hazardous Materials* B96 (2003) 201-216.
15. Fu L., Engqvist H., Xia W., Glass-Ceramics in Dentistry: A review. *Materials* 13 (2020) 1049.

16. Guo P, Meng W., Nassif H., Gou H., Bao Y., New perspectives on recycling waste glass in manufacturing concrete for sustainable civil infrastructure, *Construction and Building Materials* 257 (2020) 119579.
17. Gutberlet J., Cooperative urban mining in Brazil: Collective practices in selective household waste collection and recycling, *Waste Management* 45 (2015) 22-31.
18. Hench L.L., Day D.E., Hoeland W., Reinberger M.R., Glass and Medicine, *International Journal of Application Glass Science* 1 (2010) 104–117.
19. Huang T.Y., Chuieh P.T., Life cycle assessment of reusing fly ash from municipal solid waste incineration, *Procedia Engineering* 118 (2015) 984-991.
20. Hwang C.H., Bui L.A.T., Lin K.L., Lo C.T., Manufacture and performance of lightweight aggregate from municipal solid waste incinerator fly ash and reservoir sediment for self-consolidating lightweight concrete, *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 1159-1166.
21. Jani Y., Hogland W., Waste glass in the production of cement and concrete – A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1767-1775.
22. Kamon M., Katsumi T., Sano Y., MSW fly ash with coal ash for geotechnical application, *Journal of Hazardous Materials* 76 (2000) 265-283.
23. Karamanov A., Granite like materials from hazardous wastes obtained by sintercrystallisation of glass frits, *Advances in Applied Ceramics*, 108 (2009) 14-21.
24. Karamberi A., Orkopoulos K., Moutsatsou A., Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 629-636.
25. Karayannis V., Moutsatsou A., Domopoulou A., Katsika E., Drossou C., Baklavaridis A., Fired ceramics 100% from lignite fly ash and waste cullet mixtures, *Journal of Building Engineering* 14 (2017) 1-6.
26. Khater G.A., Abdel-Motelib A., El Manawi A.W., Abu Safiah M.O., Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1128-1134.
27. Kritikaki A., Zaharaki D., Komnitsas K., Valorization of Industrial Wastes for the Production of Glass-Ceramics, *Waste Biomass Valor* 7 (2016) 885-898.
28. Liu L., Yu H., Li Y., Zhang Z., Stabilization behavior and mechanism of heavy metals in eco-friendly glass-ceramics derived from wastes, *Journal of Cleaner Production* 269 (2020) 122417.
29. Liu T., Liu P., Guo X., Zhang J., Huang Q., Luo Z., Zhou X., Yang Q. Tang Y., Lu A., Preparation, characterization and discussion of glass ceramics foam material: Analysis o glass phase, fractal dimension and self-foaming mechanism, *Materials Chemistry and Physics* 243 (2020) 122614.
30. Mangialardi T., Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate, *Journal of Hazardous Materials B87* (2001) 225-239.
31. Merkit Z. Y., Toplan H.O., Toplan N., The crystallization kinetics of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) glass-ceramics system produced from pumice and marble dust, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 134 (2018) 807-811.

32. Mian M.M., Zeng X., Nasry A.N.B., Al-Hamadani S.M.Z.F., Municipal solid waste management in China: a comparative analysis, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 19 (2017) 1127-1135.
33. Nasner A.M.L., Lora E.E.S., Palacio J.C.E, Rocha M.H., Restrepo J.C., Venturini O.J., Ratner A., Refuse Derived Fuel (RDF) production and gasification in a pilot plant integrated with an Otto cycle ICE through Aspen plus™ modelling: Thermodynamic and economic viability, *Waste Management* 69 (2017) 187-201.
34. Rawlings R. D., Wu J. P., Boccaccini A. R., Glass-ceramics: Their production from wastes – A review, *Journal of Material Science* 41 (2006) 733-761.
35. Rehman A.U., Lee S.M., Kim J.H., Use of municipal solid waste incineration ash in 3D printable concrete, *Process Safety and Environmental Protection* 142 (2020) 219-228.
36. Rooholamini H., Sedghi R., Ghobadipour B., Adresi M., Effect of electric arc furnace steel slag on the mechanical and fracture properties of roller-compacted concrete, *Construction and Building Materials* 211 (2019) 88-98.
37. Santamaria A., Faleschini F., Giacomello G., Brunelli K., San Jose J.T., Pellegrino C., Pasetto M., Dimensional Stability of electric arc furnace slag in civil engineering applications, *Journal of Cleaner Production* 205 (2018) 599-609.
38. Savvilitidou V., Kritikaki A., Stratakis A., Komnitsas K., Gidaracos E., Energy efficient production of glass-ceramics using photovoltaic (P/V) glass and lignite fly ash, *Waste Management* 90 (2019) 46-58.
39. Silva R.V., Brito J., Lye C.Q., Dhir R.K., The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review, *Journal of Cleaner Production* 167 (2017) 346-364.
40. Stabile P., Bello M., Petrelli M., Paris E., Carroll M.R., Vitrification treatment of municipal solid waste bottom ash, *Waste Management* 95 (2019) 250-258.
41. Sun X., Li J., Zhao X., Zhu B., Zhang G., A review on the management of municipal solid waste fly ash in American, *Procedia Environmental Sciences* 31 (2016) 535-540.
42. Tao X., Zhang X., Ma X., Xu X., Guo A., Hou F., Liu J., Bonding strength and thermal shock resistance of glass coatings on anisotropic mullite fibrous ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 986-995.
43. Teo P.T., Seman A.A., Basu P., Sharif N.M., Recycling of Malaysia's electric arc furnace (EAF) slag waste into heavy-duty green ceramic tile, *Waste Management* 34 (2014) 2697-2708.
44. Toya T., Tamura Y., Kameshima Y., Okada K., Preparation and properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite, *Ceramics International* 30 (2004) 983-989.
45. Tsakalou C., Papamarkou S., Tsakiridis P.E., Bartzas G. Tsakalakis K., Characterization and leachability evaluation of medical wastes incineration fly and bottom ashes and their vitrification outgrowths, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 367-376.

46. USEPA: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Revision 0 (1990).
47. Wang S., Zhang C., Chen J., Utilization of Coal fly ash for the production of Glass Ceramics with Unique Performances: A Brief Review, *Journal of Materials Science & Technology* 30 (2014) 1208-1212.
48. Xuan D., Tang P. Poon C.S., Effect of casting methods and SCMs on properties of mortars prepared with fine MSW incineration bottom ash, *Construction and Building Materials* 167 (2018) 890-898.
49. Yang J., Xiao B., Boccaccini A.R., Preparation of low melting temperature glass-ceramics from municipal waste incineration fly ash, *Fuel* 88 (2009) 1275–1280.
50. Zannotto E.D., A bright future for glass-ceramics, *American Ceramic Society Bulletin* 89 (2010).
51. Zhang J., Dong W., Li J., Qiao L., Zheng J., Sheng J., Utilization of coal fly ash in the glass-ceramic production, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 523–526.
52. Zhao S., Liu B., Ding Y., Zhang J., Wen Q., Ekberg C., Zhang S., Study on glass-ceramics made from MSWI fly ash, pickling sludge and waste glass by one-step process, *Journal of Cleaner Production* (2020) 122674.
53. Zou C., Cao J., Zhao M., Wang Z., Lu J., Combined sodium and fluorine promote diopside continuous growth to achieve one-step crystallization in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019) 4979-4987.

Διαδίκτυο

1. www.larco.gr (πρόσβαση 20/6/2020)