

Ανθεκτικότητα ανόργανων πολυμερών σκωρίας - καολινίτη σε διάφορα περιβάλλοντα

Δήμητρα Ζαχαράκη* και Κώστας Κομνίτσας

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, ΤΚ 73100, Πολυτεχνειούπολη, Χανιά

* email: zaharaki@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετήθηκε η ανθεκτικότητα ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάφορα διαβρωτικά ή μη περιβάλλοντα για χρονικό διάστημα 15 μηνών. Τα διαλύματα εμβάπτισης περιλαμβάνουν απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό, προσομοιωμένη όξινη βροχή και διάλυμα 0,5N HCl, ενώ επιπλέον πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης μεταξύ -15 και 60 °C. Στα διαλύματα εμβάπτισης προσδιορίστηκαν το pH και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Al και Si. Τα ανόργανα πολυμερή υποβλήθηκαν επίσης σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης κάθε τρεις μήνες με στόχο να εκτιμηθεί η αντοχή τους στις διάφορες συνθήκες. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η δομική τους ακεραιότητα καθώς και η διαλυτοποίηση των διαφόρων στοιχείων ποικίλουν και εξαρτώνται από τις συνθήκες εμβάπτισης. Σημαντική μείωση της αντοχής παρατηρείται μόνο κατά την εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής ή 0,5N HCl. Οι νέες φάσεις που σχηματίζονται προσδιορίστηκαν με χρήση XRD.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καινοτόμα προϊόντα που αποτελούνται από τρισδιάστατες αργιλο-πυριτικές δομές και σχηματίζονται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και χαμηλές θερμοκρασίες, ονομάστηκαν το 1979 από τον Γάλλο επιστήμονα Joseph Davidovits ως «γεωπολυμερή» (geopolymers) (Davidovits, 2005). Ο όρος αυτός έχει επικρατήσει έως σήμερα, αν και συχνά αναφέρονται επίσης ως «ανόργανα πολυμερή» (inorganic polymers).

Το πλέγμα Si-O-Al (sialate network) των ανόργανων πολυμερών αποτελείται από τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου. Η παρουσία θετικών ιόντων, όπως Na⁺ ή K⁺, είναι απαραίτητη στο πλέγμα ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα. Ο εμπειρικός τύπος του gel που σχηματίζεται δίνεται ως M_n((SiO₂)_z-AlO₂)_n.wH₂O, όπου το z λαμβάνει τιμές 1, 2 ή 3, M είναι ένα μονοσθενές κατιόν και n ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (Davidovits, 1988). Τα ανόργανα πολυμερή

συνήθως θεωρούνται άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων εξαιτίας των ομοιοτήτων των πλεγμάτων τους (Bortnovsky et al., 2008).

Η διεργασία σύνθεσης των ανόργανων πολυμερών περιλαμβάνει διακριτά μεταξύ τους στάδια, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν α) διαλυτοποίηση των στερεών λόγω της δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται ιόντα Si και Al, β) πολυμερισμό μεταξύ των διαλυτοποιημένων ιόντων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης, γ) σχηματισμό άμορφων και ημι-κρυσταλλικών δομών σε συνθήκες υψηλού pH και δ) σχηματισμό gel από τις πολυμερισμένες αργιλο-πυριτικές ενώσεις και στερεοποίησή του (Van Jaarsveld et al., 1997; 1999; Xu, 2001).

Την τελευταία δεκαετία εκτός από φυσικά αργιλο-πυριτικά υλικά χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών, διάφορα απόβλητα όπως σκωρία, ερυθρά ιλύς, ιπτάμενη τέφρα και υλικά κατεδάφισης, με στόχο την παραγωγή υλικών προστιθέμενης αξίας ή/και την ακινητοποίηση επικίνδυνων στοιχείων στην άμορφη δομή τους (Van Jaarsveld et al., 1997; Giancaspro et al., 2008; Chindaprasirt et al., 2009; Dimas et al., 2009; Provis et al., 2009).

Εξαιτίας της πολύπλοκης ορυκτολογικής δομής των πρώτων υλών οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών απαιτούν λεπτομερή διερεύνηση. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης των φάσεων που περιέχονται στις πρώτες ύλες καθορίζει την ποσότητα των ιόντων που περιέχονται στο αρχικό μίγμα (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος του καυστικού διαλύματος το οποίο όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ευνοεί το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης. Ωστόσο περίσσεια νατρίου στο σύστημα μπορεί να προκαλέσει μείωση του λόγου Si/Na, με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή των παραγόμενων προϊόντων (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Panias et al., 2007; Duxson and Provis, 2008; Temuujin et al., 2009).

Τα ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ευεργετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή σε θλίψη, χαμηλή διαπερατότητα (10^{-9} cm/s), ανθεκτικότητα σε οξέα, υψηλές θερμοκρασίες και κύκλους ψύξης-θέρμανσης (Davidovits et al., 1990; Bakharev, 2005). Το πεδίο εφαρμογών περιλαμβάνει δομικά υλικά, υλικά χύτευσης, σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων, επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε χωματερές, κατασκευή φραγμάτων κλπ (Van Jaarsveld et al., 1997; 1999).

Επιπλέον, πολλά ανόργανα πολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Η διάβρωση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας, κατά την εμβάπτιση τους σε οξικό, νιτρικό ή θειικό οξύ είναι

μικρότερη ακόμη και κατά 70%. Τα διαβρωτικά διαλύματα έχουν σχετικά μικρή αρνητική επίδραση στη μικροδομή, την κρυστάλλωση του gel και την τελική αντοχή (Shi and Fernández-Jiménez, 2006; Sindhunata et al., 2008). Η σταθερότητα των ανόργανων πολυμερών σκωρίας σε διαβρωτικά περιβάλλοντα εξαρτάται επίσης από την δομή του αργίλο-πυριτικού gel (Shi and Stegemann, 2000; Bakharev, 2005).

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετήθηκε η ανθεκτικότητα των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη μετά από εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα και μετά από υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για χρονικό διάστημα 15 μηνών. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιούνταν κάθε τρεις μήνες μετά από απομάκρυνση των δοκιμών από τα διαλύματα εμβάπτισης. Η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών εκτιμάται από τις συγκεντρώσεις διαφόρων στοιχείων (Fe, Ni, Ca, Mg, Mn, Al, και Si) στα διαλύματα εμβάπτισης. Οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν σε κάθε περίπτωση προσδιορίστηκαν με χρήση XRD.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών χρησιμοποιήθηκε σκωρία ηλεκτροκαμίνων της εταιρείας ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Χαρακτηρίζεται ως εύθρυπτο υλικό και αποτελείται από κόκκους διαμέτρου 0,075 έως 4 mm με επικρατέστερο μέγεθος 0,1-1,5 mm. Αρχικά η σκωρία ξηραίνεται στους 60 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια λειοτριβείται (-120 μm, d_{50} : -12 μm) σε συσκευή λειοτρίβησης FRITSCH-BICO pulverizer ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και η αντιδραστικότητα της (Zaharaki et al., 2006; Yang et al., 2008; Ζαχαράκη, 2009). Ως προσθετικό υλικό χρησιμοποιήθηκε καολινίτης υψηλής καθαρότητας (Fluka) για τη διάθεση επιπλέον ιόντων Al^{3+} στο αρχικό μίγμα.

Στον Πίνακα 1 δίνεται μια τυπική χημική σύσταση της σκωρίας, όπως παραλήφθηκε από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Ο σίδηρος παρουσιάζεται σε μορφή $Fe_2O_{3(tot)}$, χωρίς να αποκλείεται η παρουσία FeO , ενώ τα διάφορα ιχνοστοιχεία δίνονται σε στοιχειακή μορφή. Από την ορυκτολογική ανάλυση της σκωρίας, προκύπτει η παρουσία φάσεων όπως ολιβίνης $(Mg,Fe)_2SiO_4$, ανορθίτης $CaAl_2Si_2O_8$, χαλαζίας-τριδυμίτης-χριστοβαλίτης SiO_2 , μαγνητίτης Fe_3O_4 και χρωμίτης $FeCr_2O_4$.

Αρχικά η σκωρία και ο καολινίτης αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται και το μίγμα που προκύπτει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μετά από διαλυτοποίηση σε απιονισμένο νερό pellets KOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $Na_2O:SiO_2 = 0,3$). Τα % κ.β. ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών είναι σκωρία 77%, καολινίτης 5%, H_2O 12%, KOH 3% και Na_2SiO_3 3%.

Πίνακας 1: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

	%
Fe ₂ O _{3(tot)}	43,83
SiO ₂	32,74
Al ₂ O ₃	8,32
CaO	3,73
Cr ₂ O ₃	3,07
MgO	2,76
MnO	0,41
S	0,18
C	0,11
Ni	0,10
Co	0,02
Σύνολο	95,27

Μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, το ομοιογενές μίγμα χυτεύεται σε κυβικές μήτρες κατασκευασμένες από ανθεκτικό πλαστικό εσωτερικής ακμής 5 cm και θερμαίνεται στους 80 °C σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH) για 48 ώρες. Στη συνέχεια, τα δοκίμια εξάγονται από τις μήτρες και αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 28 ημέρες, κατ' αντιστοιχία με το τσιμέντο.

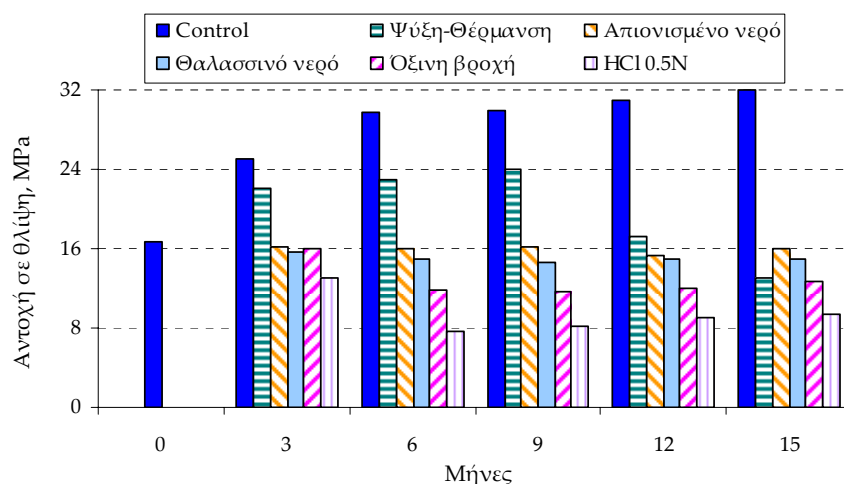
Μετά το πέρας των 28 ημερών, τα ανόργανα πολυμερή σκωρίας-καολινίτη εμβάπτιστηκαν σε διαλύματα απιονισμένου νερού, θαλασσινού νερού, προσομοιωμένης όξινης βροχής (H₂SO₄:HNO₃ 60:40 %κ.β., pH~3) και 0,5 N υδροχλωρικού οξέος για χρονικό διάστημα 15 μηνών. Επιπλέον υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης-θέρμανσης μεταξύ -15 και 60 °C. Σε κάθε πειραματική σειρά και για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς (control).

Μηνιαία λαμβάνονται 30 mL από τα διαλύματα εμβάπτισης και μετρώνται pH (Hanna 211 pH/Eh meter) και συγκεντρώσεις διαφόρων στοιχείων (Fe, Ni, Ca, Mg, Mn, Al, και Si). Οι συγκεντρώσεις μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin-Elmer Analyst 100. Σε κάθε περίπτωση και κάθε τρεις μήνες, τα ανόργανα πολυμερή υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης με έλεγχο μετατόπισης και ρυθμό φόρτισης 0,002 Full Scale (αντιστοιχεί σε 1 msec) της μηχανής MTS 1600.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η μεταβολή της αντοχής των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη τα οποία εμβάπτιστηκαν σε διάφορα διαλύματα ή υποβλήθηκαν σε δοκιμές ψύξης-θέρμανσης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Παρατηρείται ότι η αντοχή των δοκιμίων αναφοράς αυξάνεται

σημαντικά με την πάροδο του χρόνου και φτάνει τα 32 MPa στους 15 μήνες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες κατά τις οποίες έχει αποδειχθεί ότι ο χρόνος γήρανσης επιδρά θετικά στην αντοχή των ανόργανων πολυμερών (Ζαχαράκη, 2009).



Σχήμα 1: Μεταβολή αντοχής σε θλίψη των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 15 μηνών

Τα ανόργανα πολυμερή σκωρίας-καολινίτη που υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης-θέρμανσης παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση της αντοχής για περίοδο εννέα μηνών. Για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, η αντοχή τους μειώνεται σταδιακά σε τιμές συγκρίσιμες με αυτές του control. Είναι λοιπόν φανερό, ότι τα προϊόντα αυτά είναι αρκετά ανθεκτικά σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και διατηρούν την ακεραιότητά τους σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες (-15 και 60 °C) για σημαντικό χρονικό διάστημα.

Η αντοχή των ανόργανων πολυμερών που εμβαπτίζονται σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό για περίοδο 15 μηνών παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι τα προϊόντα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε υπαίθριες όσο και σε παράκτιες εφαρμογές. Συνεχής μείωση της αντοχής σε ποσοστά 30 έως 50 % παρατηρείται όταν τα ανόργανα πολυμερή εμβαπτίζονται για έξι μήνες σε προσομοιωμένη όξινη βροχή ή διάλυμα HCl 0,5 N, αντίστοιχα. Στη συνέχεια και μέχρι τους 15 μήνες, η αντοχή τους σταθεροποιείται.

Όσον αφορά στα ανόργανα πολυμερή που εμβαπτίζονται στο διάλυμα HCl 0,5 N παρατηρείται αρχικά προσβολή της επιφάνειας και σχηματισμός ενός στρώματος gel. Στη συνέχεια, ο ρυθμός προσβολής επιβραδύνεται υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει

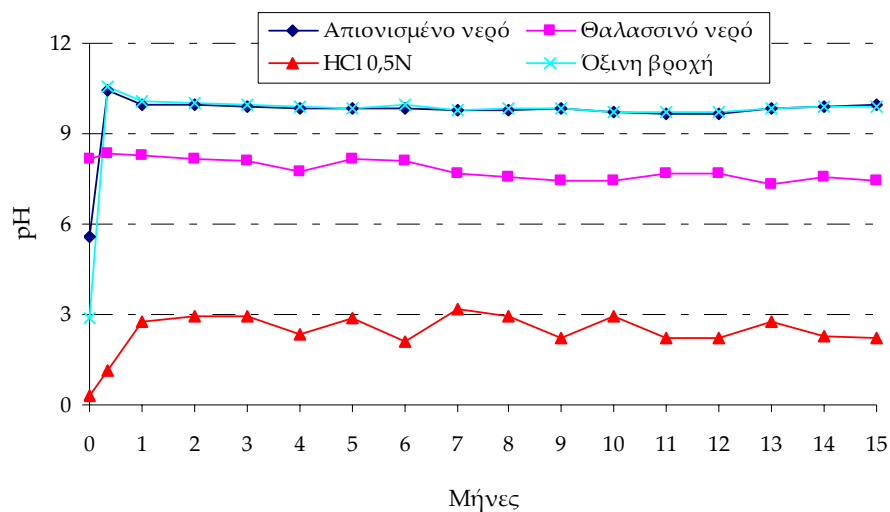
ανάδευση η οποία θα μεταφέρει τα προϊόντα της αντίδρασης στο διάλυμα. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη αδρανοποίησης της επιφάνειας, λόγω σχηματισμού ενός στρώματος προϊόντων αντίδρασης με αποτέλεσμα η διάχυση να καθίσταται το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται κατά τη μελέτη διαλυτοποίησης μολυβδούχου σκωρίας σε θαλασσινό νερό (Kontopoulos et al., 1996).

Η μείωση της αντοχής σε όξινα διαλύματα οφείλεται στο φαινόμενο του αποπολυμερισμού (depolymerisation) των αργιλο-πυριτικών ενώσεων, με αποτέλεσμα να διασπώνται οι δεσμοί Si-O-Al λόγω της παρουσίας ελεύθερων ιόντων Cl^- και H^+ . Το φαινόμενο του αποπολυμερισμού σταδιακά περιορίζεται λόγω εξουδετέρωσης του NaOH ή KOH από την παρουσία των πυριτικών φάσεων και επακόλουθης μείωσης του pH. Επιπλέον, τα ιόντα H^+ ή H_3O^+ μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα Na^+ επηρεάζοντας τη διαδικασία της συμπίκνωσης (Komnitsas et al., 2007; Ζαχαράκη, 2009). Σημειώνεται ότι η προσβολή των υπόλοιπων διαλυμάτων, εκτός του HCl η οποία εξελίσσεται σε μεγαλύτερη έκταση, περιορίζεται στην επιφάνεια των ανόργανων πολυμερών.

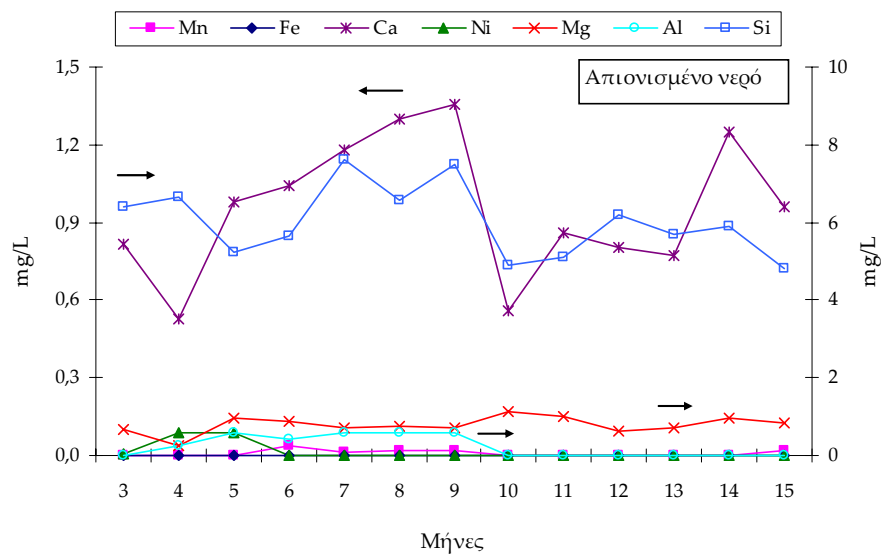
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH των διαλυμάτων στα οποία εμβάπτιστηκαν τα ανόργανα πολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο. Το pH στο απιονισμένο νερό μετά από μια αρχική αύξηση από 5,5 σε 10 τις πρώτες δέκα ημέρες εμβάπτισης, μειώνεται ελαφρά και παραμένει γύρω στο 9,8 μέχρι το τέλος των δοκιμών. Παρόμοια τάση παρατηρείται και στο διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, όπου το pH παρουσιάζει αρχικά απότομη αύξηση από 3 σε 10. Η εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σε θαλασσινό νερό δεν προκαλεί πρακτικά καμία μεταβολή του pH, το οποίο κυμαίνεται γύρω στο 8. Η εμβάπτιση στο ισχυρά διαβρωτικό διάλυμα HCl 0,5 N προκαλεί αύξηση του pH του διαλύματος από 0,27 σε 2,9 μετά τον πρώτο μήνα εμβάπτισης. Τους υπόλοιπους μήνες το pH παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις γύρω από την τιμή 2,6.

Για τα ανόργανα πολυμερή σκωρίας-καολινίτη τα οποία εμβάπτιστηκαν σε διάφορα διαλύματα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Al και Si, αρχικά μετά τους τρεις πρώτους μήνες και στη συνέχεια μηνιαία.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των παραπάνω στοιχείων σε συνάρτηση με τον χρόνο εμβάπτισης σε απιονισμένο νερό. Όπως προκύπτει, η συγκέντρωση των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg και Al είναι εξαιρετικά μικρή ενώ η συγκέντρωση του Si δεν ξεπερνά τα 8 mg/L. Το Si προέρχεται κυρίως από το διάλυμα πυριτικού νατρίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών, αλλά και από μικρή διαλυτοποίησή του από τις πρώτες ύλες (σκωρία, καολινίτης) (Ζαχαράκη, 2009).

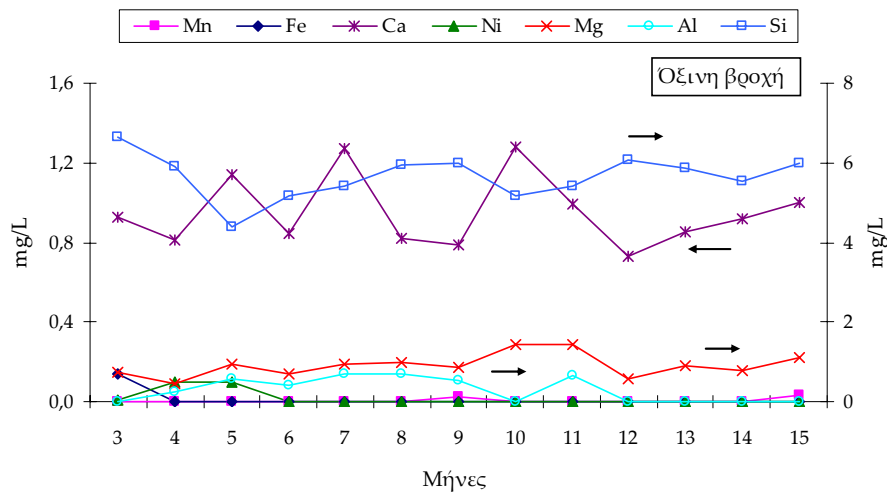


Σχήμα 2: Μεταβολή pH των διαλυμάτων στα οποία εμβάπτιζονται τα ανόργανα πολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο



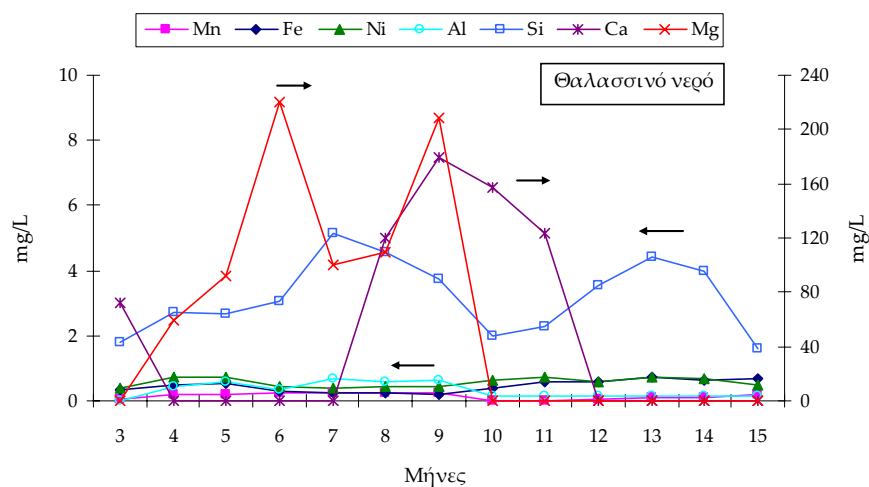
Σχήμα 3: Συγκέντρωση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε απιονισμένο νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται η συγκέντρωση των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Al και Si (mg/L) μετά από εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής. Η συγκέντρωση όλων των στοιχείων είναι εξαιρετικά περιορισμένη, όπως και στην περίπτωση του απιονισμένου νερού. Σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το Si, για το οποίο η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης δεν ξεπερνά τα 7 mg/L.



Σχήμα 4: Συγκέντρωση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, σε συνάρτηση με τον χρόνο

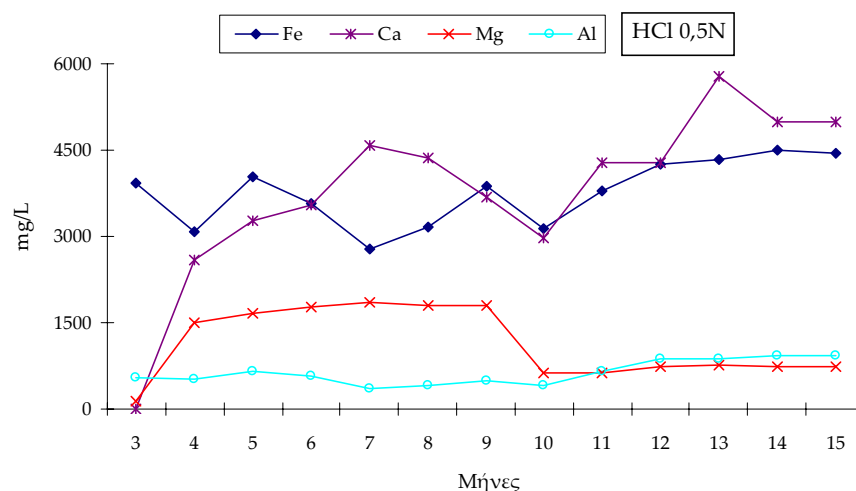
Κατά την εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε θαλασσινό νερό (Σχήμα 5) οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Mn, Fe, Ni, Al και Si είναι επίσης πολύ χαμηλές φτάνοντας μόλις τα 5 mg/L στην περίπτωση του Si. Όσον αφορά στο Mg, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης φτάνοντας μετά από έξι μήνες τα 220 mg/L Mg, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει απότομες διακυμάνσεις μέχρι τα 210 mg/L και μετά τους δέκα μήνες μηδενίζεται.



Σχήμα 5: Συγκέντρωση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε θαλασσινό νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Η αρχική συγκέντρωση του Ca φτάνει τα 72 mg/L στους τρεις μήνες εμβάπτισης, ενώ μετά από επτά μήνες μηδενίζεται. Στη συνέχεια παρατηρείται απότομη αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι τα 180 mg/L στους εννέα μήνες και μετά από 12 μήνες η συγκέντρωση μηδενίζεται.

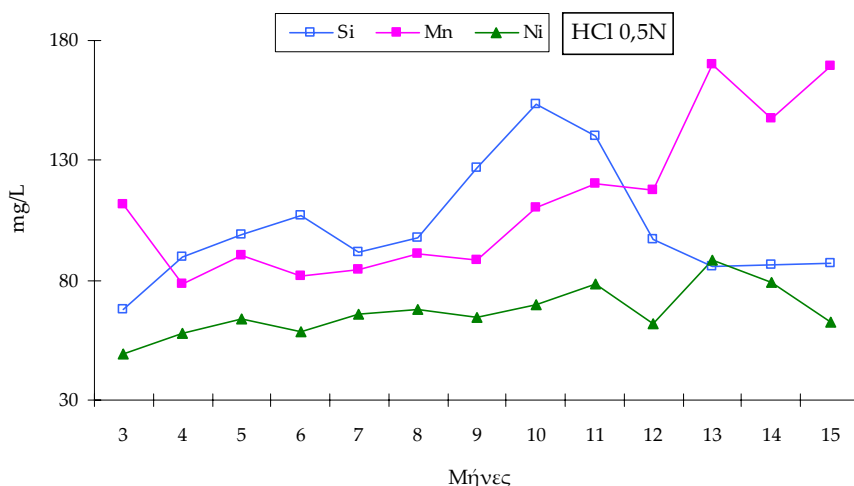
Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα διαλύματα, όταν τα ανόργανα πολυμερή εμβάπτιζονται σε διάλυμα HCl 0,5N (Σχήματα 6 και 7) λαμβάνει χώρα σημαντική διαλυτοποίηση των περισσότερων στοιχείων. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων Al και Fe παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Μετά από δέκα μήνες εμβάπτισης φτάνουν περίπου τα 490 mg/L Al και 3450 mg/L Fe ενώ στη συνέχεια παρατηρείται ανοδική τάση σε τιμές 915 mg/L Al και 4300 mg/L Fe. Οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Fe είναι αναμενόμενες λόγω της μερικής διαλυτοποίησής του από τη σκωρία. Το Al διαλυτοποιείται κατά κύριο λόγο από τον προστιθέμενο καολινίτη και σε μικρότερο ποσοστό από την σκωρία.



Σχήμα 6: Συγκέντρωση Fe, Ca, Mg και Al (mg/L) μετά από εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N σε συνάρτηση με τον χρόνο

Η συγκέντρωση Mg στο διάλυμα HCl 0,5N παρουσιάζει αυξητική τάση μέχρι τους εννέα μήνες και κυμαίνεται γύρω στα 1740 mg/L ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα και παραμένει περίπου στα 710 mg/L μέχρι τους 15 μήνες. Γενικά αυξητική τάση με διακυμάνσεις παρουσιάζει η συγκέντρωση του Ca φτάνοντας περίπου τα 5000 mg/L μετά από 15 μήνες. Το Mn και το Ni παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές αυξητική τάση μέχρι περίπου τα 170 και 90 mg/L αντίστοιχα, μετά από 15 μήνες. Η συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου Si αυξάνεται σταδιακά έως περίπου 160 mg/L και στη συνέχεια

μειώνεται κατά το ήμισυ λόγω αδρανοποίησης της επιφάνειας του ανόργανου πολυμερούς, όπως προαναφέρθηκε.



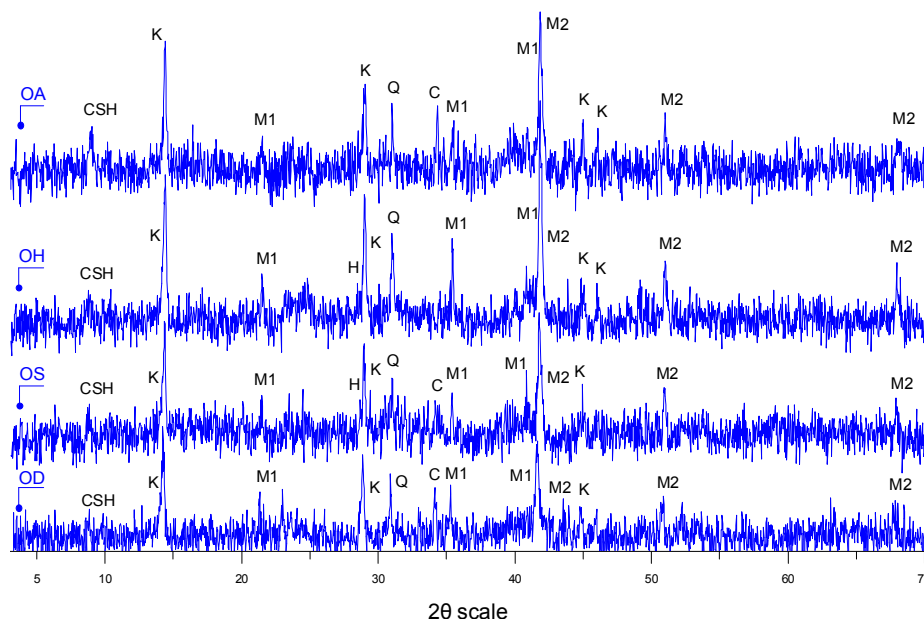
Σχήμα 7: Συγκέντρωση Si, Mn και Ni (mg/L) μετά από εμβάπτιση των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Τα διαγράμματα XRD των επιφανειών των ανόργανων πολυμερών σκωρίας-καολινίτη που εμβάπτιστηκαν σε απιονισμένο νερό (OD), θαλασσινό νερό (OS), διάλυμα HCl 0,5N (OH) και προσομοιωμένης όξινης βροχής (OA) παρουσιάζονται στο Σχήμα 8. Οι φάσεις που προσδιορίστηκαν δεν διαφέρουν σημαντικά από εκείνες που σχηματίζονται σε αντίστοιχα ανόργανα πολυμερή τα οποία δεν έχουν εμβάπτιστεί στα παραπάνω διαλύματα.

Σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα παρατηρείται η παρουσία χαλαζία, καολινίτη και μαγνητίτη καθώς και ο σχηματισμός νέων φάσεων όπως υδροξυσοδάλιθος, μαγκεμίτης και ένυδρες ασβεστο-πυριτικές φάσεις. Η παρουσία υπολειμματικού καολινίτη υποδεικνύει ότι η αρχική προστιθέμενη ποσότητα δεν αντιδρά πλήρως κατά τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών (Van Jaarsveld et al., 2004; Komnitsas et al., 2009). Κατά συνέπεια, η τιμή του λόγου Si/Al στο gel που σχηματίζεται δεν είναι ικανοποιητική ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση των αργιλο-πυριτικών φάσεων και το τελικό προϊόν να αποκτήσει υψηλή αντοχή.

Ο υδροξυσοδάλιθος, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση [1]. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μεταξύ του καολινίτη και του NaOH, όπου τα ιόντα OH^- αντικαθιστούν τα ιόντα Cl^- στο πλέγμα του σοδάλιθου $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$, ο οποίος αποτελείται από ισάριθμα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 (Komnitsas et al., 2007).

Σύμφωνα με τους Engelhardt et al. (1992) και Dombrowski et al. (2007), τα διαθέσιμα ιόντα OH⁻ που παράγονται από τη διαλυτοποίηση του καολινίτη επιταχύνουν την αντίδραση [1].



Σχήμα 8: Διαγράμματα XRD των ανόργανων πολυμερών OD, OS, OH και OA (Q: χαλαζίας, K: καολινίτης, M1: μαγνητίτης, M2: μαγκεμίτης, H: υδροξυσοδάλιθος, CSH: ένυδρες φάσεις Ca-Si)

Για τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών, τα διαγράμματα XRD των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 8, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH αντί για NaOH. Ωστόσο, ο σχηματισμός υδροξυσοδάλιθου εκτιμάται ότι οφείλεται στη δράση των ιόντων OH⁻ που προσφέρονται από το διάλυμα KOH καθώς και των ιόντων Na⁺ που περιέχονται στο διάλυμα πυριτικού νατρίου.

Ο μαγκεμίτης, γ-Fe₂O₃, σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω οξείδωσης των σιδηρούχων φάσεων της σκωρίας (Gadsden, 1975). Επιπλέον θεωρείται πιθανός ο σχηματισμός ένυδρων φάσεων Ca-Si, λόγω της περιεκτικότητας του gel σε πυρίτιο και ασβέστιο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανθεκτικότητα των ανόργανων πολυμερών που παράγονται από σκωρία σιδηρονικελίου και καολινίτη και εμβαπτίζονται σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα, εξαρτάται από τις συνθήκες εμβάπτισης. Όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό, η αντοχή τους δεν επηρεάζεται ακόμη και μετά την πάροδο 15 μηνών και μπορούν να

χρησιμοποιηθούν σε δομικές ή άλλες εφαρμογές σε διάφορα περιβάλλοντα. Επίσης, τα προϊόντα αυτά είναι ανθεκτικά σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες (-15 και 60 °C), ενώ η αντοχή τους μπορεί να αυξηθεί ακόμη και κατά 42% μετά από εννέα μήνες.

Συνεχής μείωση της αντοχής έως 50 % παρατηρείται για τα ανόργανα πολυμερή που εμβάπτιζονται σε διαλύματα προσομοιωμένης όξινης βροχής ή HCl 0,5 N. Η επιφάνειά τους διαβρώνεται κατά την εμβάπτιση στο διάλυμα HCl 0,5 N εξαιτίας της παρουσίας ελεύθερων ιόντων Cl⁻ και H⁺ τα οποία διασπούν τους δεσμούς Si-O-Al καταστρέφοντας τη δομή των προϊόντων. Ωστόσο, όταν δεν υπάρχει ανάδευση, παρατηρείται σταδιακή αδρανοποίηση της επιφάνειας λόγω της μη μεταφοράς των προϊόντων της αντίδρασης (gel) στο διάλυμα, με αποτέλεσμα η διάχυση να καθίσταται το βραδύτερο στάδιο. Υψηλές συγκεντρώσεις Fe, Ni, Ca, Mg, Mn, Al, και Si παρατηρούνται μόνο στο εξαιρετικά διαβρωτικό διάλυμα HCl 0,5N.

Στα εμβάπτιζόμενα ανόργανα πολυμερή παρατηρείται με χρήση της τεχνικής XRD, η παρουσία χαλαζία, μαγνητίτη καθώς και υπολειμματικού καολινίτη με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται ο λόγος Si/Al στο διάλυμα, να επηρεάζεται ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης και το τελικό προϊόν να μην αποκτά ιδιαίτερα υψηλή αντοχή. Επίσης σχηματίζονται νέες φάσεις όπως υδροξυσοδάλιθος, μαγκεμίτης και ένυδρες ασβεστο-πυριτικές φάσεις.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες εκφράζονται στον ΕΛΚΕ του Πολυτεχνείου Κρήτης για τη χρηματοδότηση του προγράμματος βασικής έρευνας 2008 «Διερεύνηση μηχανισμών σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων σε ανόργανα πολυμερή που παράγονται από σκωρία ηλεκτροκαμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου» το οποίο βρίσκεται σε εξέλιξη, καθώς και την εταιρία ΛΑΡΚΟ Α.Ε.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. Bakharev T. (2005). Resistance of geopolymer materials to acid attack, Cement and Concrete Research 35, 658-670.
3. Bortnovsky O., J. Dědeček, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík and J. Šubrt (2008). Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials, Journal of the American Ceramic Society 91(9), 3052-3057.

4. Chindaprasirt P., C. Jaturapitakkul, W. Chalee and U. Rattanasak (2009). Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash Geopolymers, *Waste Management* 29, 539-543.
5. Davidovits J. (1988). Geopolymer Chemistry and Properties, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:25-48.
6. Davidovits J. (2005). Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 9-15.
7. Davidovits J., D.C. Comrie, J.H. Paterson and D.J. Ritcey (1990). Geopolymeric concretes for environmental protection, *Concrete Int.* 12(7), 30-39.
8. Dimas D., I.P. Giannopoulou and D Panias (2009). Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.* 30, 211–239.
9. Duxson P. and J.L. Provis (2008). Designing Precursors for Geopolymer Cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 919(12), 3864-3869.
10. Dombrowski K., A. Buchwald and M. Weil (2007). The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers, *J Mater Sci* 42, 3033-3043.
11. Engelhardt G., J.Felsche and P. Sieger (1992). The Hydrosodalite System $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$: Formation, Phase Composition, and De- and Rehydration Studied by ^1H , ^{23}Na , and ^{29}Si MAS-NMR Spectroscopy in Tandem with Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and IR Spectroscopy' *J Am Chem Soc* 114, 1173-1182.
12. Gadsden A. (1975), *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, London, Butterworths.
13. Giancaspro J., C. Papakonstantinou and P. Balaguru (2008). Mechanical Behavior of Fire-Resistant Biocomposite, *Composites Part B: Engineering* 40(3), 206-211.
14. Komnitsas K. and D. Zaharaki (2007). Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, *Miner. Eng.* 20, 1261-1277.
15. Komnitsas K., D. Zaharaki and V. Perdikatsis (2007). Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, *J. Mater. Sci.* 42, 3073-3082.
16. Komnitsas K., D. Zaharaki and V. Perdikatsis (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 760-768.

17. Kontopoulos A., K. Komnitsas and A. Xenidis (1996). Environmental Characterisation of the lead smelter slags in Lavrion, In Proceedings of the IMM Minerals Metals and the Environment II Conference, Prague, 3-6 September, 405-419.
18. Panias D., I.P. Giannopoulou and T. Perraki (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301, 246-254.
19. Provis J.L., C.Z. Yong, P. Duxson and J.S.J. Van Deventer (2009). Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 336, 57-63.
20. Shi C. and J.A. Stegemann (2000). Acid corrosion resistance of different cementing materials, *Cement and Concrete Research* 30(5), 803-808.
21. Shi C. and A. Fernández-Jiménez (2006). Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements, *J. Hazard. Mater* B137, 1656-1663.
22. Sindhunata, J.L. Provis, G.C. Lukey, H. Xu and J.S.J. Van Deventer (2008). Structural Evolution of Fly Ash Based Geopolymers in Alkaline Environments, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(9), 2991-2999.
23. Temuujin J., A. Van Riessen and R. Williams (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat. 2008.12.121.
24. Van Jaarsveld J.G.S., J.G.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, *Miner Eng* 10(7), 659-669.
25. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and A. Schwartzman (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, *Miner Eng* 12(1), 75-91.
26. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey (2004). A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals, *Chem. Eng. Commun.* 191, 531-549.
27. Xu H. (2001). Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
28. Yang X., W. Ni, X. Zhang and Y. Wang (2008). Effect of alkali-activation on aluminosilicate-based cementitious materials, *Journal of University of Science and Technology Beijing* 15(6), 796-801.
29. Zaharaki D., K. Komnitsas and V. Perdikatsis (2006). Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, In Proceedings of the 2nd International

Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental
Geotechnology, 25-27 September, Chania, Crete, Greece, 63-68.