



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Διδακτορική Διατριβή

***«Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε
υπο/ υπερκρίσιμες συνθήκες»***

Καλλιόπη Αναστασιάδου

Διπλ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, M.Sc.

Χανιά

ΙΟΥΛΙΟΣ 2011

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων), Τμήμα Μηχ. Περιβάλλοντος

Καθηγητής Θεόδωρος Μαρκόπουλος, Τμήμα Μηχ. Ορυκτών Πόρων

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Τμήμα Μηχ. Περιβάλλοντος

Καθηγητής Διονύσης Μαντζαβίνος, Τμήμα Μηχ. Περιβάλλοντος

Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Κατσαούνης, Τμήμα Χημ. Μηχ. Πανεπ. Πατρών

Λέκτορας Δέσποινα Πεντάρη, Τμήμα Μηχ. Ορυκτών Πόρων

Καθηγητής Εφαρμογών Δημήτρης Καλδέρης, ΤΕΙ Κρήτης

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα μεταξύ Ιανουαρίου 2005 - Ιουλίου 2011. Εντάσσεται στα πλαίσια των δραστηριοτήτων του Τομέα «Περιβαλλοντικής Διαχείρισης» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο γνωστικό αντικείμενο της επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών.

Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι αυθεντική εξ' ολοκλήρου και δεν περιέχει υλικό δημοσιευμένο από άλλους συγγραφείς, εκτός των περιπτώσεων όπου αναφέρονται οι ανάλογες βιβλιογραφίες. Επιπλέον, κανένα μέρος της διατριβής αυτής δεν έχει υποβληθεί για την απονομή οποιουδήποτε τίτλου από άλλο ερευνητικό ίδρυμα.

Χανιά, Ιούλιος 2011

Καλλιόπη Αναστασιάδου

Επιστημονικές δημοσιεύσεις που ανήκουν στο ίδιο στενό και ευρύτερο γνωστικό αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά:

1. Kousaiti A., Anastasiadou K., Aivalioti M., Pantelaki O., Gidarakos E. "Characterization and use of hydrothermal treated chrysotile in the adsorption of common petroleum contaminants at different pH values", Journal of Hazardous Materials (2011, submitted).
2. Anastasiadou K., Axiotis D., Gidarakos E. "Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions", Journal of Hazardous Materials, 179 pp. 926–932, 2010.
3. Koumantakis E., Anastasiadou K., Kalderis D., Gidarakos E. "Asbestos Pollution in an Inactive Mine: Determination of asbestos fibers in the deposition tailings and water", Journal of Hazardous Materials, 167 pp. 1080–1088, 2009.
4. Gidarakos E., Anastasiadou K., Koumantakis E., Stappas N. "Investigative studies for the use of an Inactive Asbestos Mine as a Disposal Site for Asbestos Waste", Journal of Hazardous Materials, 153 pp.955-965, 2008.
5. Anastasiadou K., Gidarakos E. "Toxicity Evaluation for the broad area of the Asbestos Mine of Northern Greece", Journal of Hazardous Materials, A139 pp. 9–18, 2007.

Τεχνικές Εκθέσεις:

1. Anastasiadou K., Gidarakos E. (2009) Technical Report «Asbestos Removal & Remediation Acts at the building owned by the Municipality of Chania located at Str. Cyprus, Str. Thes/ki & Str.Dodekanisou», Technical University of Crete, Chania.
2. Anastasiadou K., Gidarakos E. (2007) Technical Report «Asbestos Removal & Remediation Acts at the Prefecture and the Court of Law of Chania», Technical University of Crete, Chania.
3. Gidarakos E., Anastasiadou K., Koumantakis E. (2006) Technical Report «Conduction of geotechnical measurements concerning the mechanical conditions of the MABE asbestos mine and the quality of water», LIFE 03ENV/GR/00214 for the Utilization of MABE Asbestos Mine as a Disposal Site for Asbestos Wastes, Technical University of Crete, Chania.
4. Gidarakos E., Anastasiadou K., Pratsoli S. (2006) Technical Report «Toxicity Evaluation of Asbestos Pollution at an Oil Refinery in Greece, Remediation acts» Technical University of Crete, Chania.

Δημοσιεύσεις σε Συνέδρια:

1. Kousaiti A., Anastasiadou K., Aivalioti M., Gidakos E. (2011) «Use of asbestos treated waste in the adsorption of BTEX, MTBE and TAME» Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics - CEMEPE 2011 & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, 19 - 24 June.
2. Anastasiadou K., Gidakos E., Lancelloti I., Leonelli C. (2010) «Hydrothermal treated chrysotile asbestos and its recycling in refractory composition» 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2010, Chania, Crete, Greece, 5 – 8 October.
3. Axiotis D., Anastasiadou K., Kalderis D., Gidakos E. (2010) «Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using supercritical steam» 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management – CRETE 2010, Chania, Crete, Greece, 5 – 8 October.
4. Kousaiti A., Anastasiadou K., Papoulias P., Aivalioti M., Gidakos E. (2010) «Asbestos treated waste as an adsorption material for petroleum contaminants» 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2010, Chania, Crete, Greece, 5 – 8 October.
5. Mousios E., Christopoulos K., Anastasiadou K., Gidakos E. (2010) «Solidification/ Stabilization of asbestos waste from mine operation» 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management – CRETE 2010, Chania, Crete, Greece, 5 – 8 October.
6. Anastasiadou K., Gidakos E. (2009) «Case Studies of Asbestos Polluted Areas in Greece» 11th International Conference on Environmental Science and Technology, Chania, Crete. Greece, 3 – 5 September.
7. Gidakos E., Anastasiadou K. (2008) «Asbestos Waste management in Greece» 1st International Conference of Hazardous Waste Management, Chania, Crete, Greece, 1 – 3 October.
8. Gidakos E., Anastasiadou K. (2008) «Strategy for Disposing Asbestos waste inside the area at an inactive asbestos mine» 1st International Conference of Hazardous Waste Management, Chania, Crete, Greece, 1 – 3 October.
9. Anastasiadou, K., Gidakos, E. (2008) «Risk assessment analysis of inactive asbestos mine for the potential use as a disposal site for asbestos wastes», 9th International Conference for the Protection and Restoration of the Environment, Kefalonia, Greece, 29 June - 3 July.
10. Gidakos E., Anastasiadou K. (2008) «Risk Assessment for the Restoration of an inactive Asbestos Mine & Use as a Disposal Site». Consoil, 10th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems in, Milano, Italy, 3 - 6 June.
11. Anastasiadou K., Gidakos E., Koumantakis E., Stappas N (2007) «Exploitation of an Inactive Asbestos Mine as a Disposal Site for Asbestos

-
- Wastes» XI International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita dia Pula, Sardinia Italy, 1 – 5 October.
12. Anastasiadou K., Gidakos E., Koumantakis E., Stappas N (2007) «Investigative Studies for the Use of an Inactive Asbestos Mine as a Disposal Site for Asbestos Wastes» 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos Island Greece, 5 – 7 September.
 13. Gidakos E., Anastasiadou K. (2007) «Asbestos Management in Greece, Case Studies» 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos Island Greece, 5 – 7 September.
 14. Anastasiadou K., Gidakos E. (2006) «Risk Assessment and Monitoring of Asbestos Mine in Greece» 8th International Conference for the Protection and Restoration of the Environment, Chania, Greece, 3-7 July.
 15. Gidakos, E., Anastasiadou, K., Koumantakis, E (2006) «Study for the Restoration of the old Asbestos Mine in Greece and the Application of a Pilot Asbestos Waste Landfill», 8th International Conference for the Protection and Restoration of the Environment, Chania, Greece, 3-7 July.
 16. Anastasiadou K., Gidakos E. (2005) «Assessment of the Toxicity of the MABE Asbestos Mine». Consoil, 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems in cooperation with brgm Bordeaux Convention Center, Bordeaux, France, 3 - 7 October (Award for best Ph.D work).
 17. Anastasiadou K., Gidakos E. (2005) «Toxicity Evaluation for the broad area of the Asbestos Mine of Northern Greece», 9th Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 1- 3 September.



Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή δεν θα μπορούσε να είχε πραγματοποιηθεί χωρίς την συμπαράσταση και την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ευάγγελου Γιδαράκου. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και πρωτότυπο θέμα, τη συνεχή υποστήριξη, επιμονή και υπομονή και την άψογη συνεργασία.

Πολύτιμες υπήρξαν οι συμβουλές και τα σχόλια του Καθηγητή κ. Θεόδωρου Μαρκόπουλου ως προς τη μελέτη των υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ. Τον ευχαριστώ πολύ για τον χρόνο που διέθεσε, τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του και τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις.

Σημαντικές υπήρξαν οι προτάσεις και συμβουλές του Επίκουρου Καθηγητή κ. Αλέξανδρου Κατσαούνη. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στην έρευνά μου, γεγονός που με ώθησε να ολοκληρώσω με χαρά την παρούσα διδακτορική διατριβή.

Ευχαριστίες αρμόζουν στον Καθηγητή Εφαρμογών κ. Δημήτρη Καλδέρη για τις πολύτιμες συμβουλές του και το χρόνο που διέθεσε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Λέκτορα κα Δέσποινα Πεντάρη για το χρόνο και τον κόπο που μου αφιέρωσε για τις αναλύσεις στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τη γενικότερη καθοδήγησή τους και το χρόνο που διέθεσαν στη μελέτη και εξέταση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τις Καθηγήτριες κα Cristina Leonelli και κα Isabella Lancellotti του Πανεπιστημίου της Modena & Reggio Emilia της Ιταλίας για την προσφορά πολύτιμων γνώσεων σχετικά με την κατασκευή πυριμάχων υλικών από επεξεργασμένο αμίαντο, καθώς και για την εκπαίδευση και χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Ευχαριστώ επίσης την κα Όλγα Παντελάκη για την προθυμία και τον χρόνο που διέθεσε για τις αναλύσεις στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Δανιήλ Μωραΐτη για τον χρόνο που διέθεσε και τις πολύτιμες συμβουλές του σχετικά με τις αναλύσεις φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ.

Ευχαριστώ τους κα Φωτεινή Σταθογιάννη, κα Δέσποινα Κατσιμίχα, Δρ. Άννα Κρητικάκη και κ. Αντώνη Στρατάκη για τη βοήθεια και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Ιδιαίτερη αναφορά χρήζουν η κα Αθανασία Κουσαϊτή και ο κ. Δημοσθένης Αξιώτης, μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την άψογη συνεργασία στα πλαίσια της εκπόνησης των μεταπτυχιακών και διπλωματικών τους διατριβών, αντίστοιχα. Δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής χωρίς αυτούς.

Οφείλω επιπλέον να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, με τα οποία συνεργάζομαι από το 2002 έως σήμερα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση και τη στήριξή τους στην προσπάθειά μου και όλους όσους συνέβαλλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην αποπεράτωση της εργασίας αυτής.

Περίληψη

Κινητήρια δύναμη εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η ανάγκη της επεξεργασίας των υλικών που περιέχουν αμιάντο (Asbestos Containing Materials – ACMs) και η μετατροπή τους σε μη επικίνδυνες ουσίες.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ερευνά, αναπτύσσει και αξιολογεί την υδροθερμική επεξεργασία αποβλήτων αμιάντου (καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοσιμέντου) σε διάφορες θερμοκρασίες, χρόνους και πιέσεις. Το αντιδρόν μέσο, διάλυμα απιονισμένου νερού με ή χωρίς πρόσθετα αντιδραστήρια, σε διάφορες καταστάσεις πίεσης και θερμοκρασίας, διαπερνά και καταστρέφει το κρυσταλλικό πλέγμα του αμιάντου.

Για την αξιολόγηση της αποσύνθεσης των αμιαντούχων υλικών κατά την υδροθερμική επεξεργασία με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων εισήχθη ο όρος Magnesium Leaching Degree – MLD, ο οποίος εκφράζει το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου στο διάλυμα επεξεργασίας από την δομή του υλικού, με αποτέλεσμα την ορυκτολογική του καταστροφή. Μικρό ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου (MLD<60%), σημαίνει ότι ο χρυσοτιλικός αμιάντος διατηρεί την ινώδη μορφολογία του. Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου >60% δηλώνει αποσύνθεση της μορφολογίας με συνέπεια την μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή της ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το εξωτερικό στρώμα $Mg(OH)_2$ έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες.

Η αξιολόγηση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων της υδροθερμικής επεξεργασίας με την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων σε υποκρίσιμες συνθήκες δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλει στη μείωση του χρόνου επεξεργασίας, καθώς και στη μείωση της απαιτούμενης για την υδροθερμική επεξεργασία συγκέντρωση οξέων.

Η υδροθερμική επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου με υπερκρίσιμο ατμό, χωρίς τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, είχε ως αποτέλεσμα την έναρξη της ορυκτολογικής μετατροπής του υλικού σε θερμοκρασία 650°C. Ολική απουσία της φάσης του χρυσοτιλικού αμιάντου παρατηρήθηκε μετά από τριώρη υδροθερμική επεξεργασία στους 690°C και πίεση μεταξύ 18-22bar. Ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου σε φορστερίτη επιτυγχάνεται επίσης ύστερα από υδροθερμική επεξεργασία διάρκεια μιας ώρας στους 700°C. Η αποτελεσματικότητα της υδροθερμικής επεξεργασίας διαπιστώθηκε με την ανάλυση των επεξεργασμένων δειγμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου μεγεθύνοντας την εικόνα των δειγμάτων σε υψηλή

ανάλυση δεν παρατηρήθηκαν πλέον ίνες αμιάντου, οι οποίες αποτελούν την χαρακτηριστική δομή του υλικού, στην οποία οφείλεται και η τοξικότητά του.

Μετά την υδροθερμική επεξεργασία του υλικού έγιναν προσπάθειες για την χρήση των παραγόμενων προϊόντων και διαπιστώθηκε ότι τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας χωρίς πρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πηγή μαγνησίου στην παραγωγή κεραμικών. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα παραγωγής παραδοσιακών ιταλικών κεραμικών, κατά τα οποία έγινε πλήρης αντικατάσταση πρώτων υλών παραγωγής (όπως του τάλκη και του μαγνησίου) με επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμιάντο, για τον σχηματισμό της κοινής δομής κορδιερίτη-μουλίτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη μέχρι και 20% επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της συγκεκριμένης σύνθεσης κεραμικών.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων (BTEX, MTBE και TAME) στα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα, τα οποία έδειξαν ότι τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα προσρόφησης αυτών των ρύπων. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα πειραματικά δεδομένα των κινητικών πειραμάτων περιγράφονταν καλύτερα από το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ των ισόθερμων πειραμάτων από το μοντέλο του Freundlich.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκαν πειράματα δημιουργίας συνθετικών ζεόλιθων από τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε η δημιουργία συνθετικού ζεόλιθου τύπου A (LTA) από επεξεργασμένο με H_2SO_4 δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου.

Abstract

The need of Asbestos Containing Materials (ACMs) management and their transformation in non hazardous substances was the basic motivation for the conduction of the present doctoral thesis.

The present doctoral thesis researches, develops and evaluates the hydrothermal treatment of asbestos waste (pure chrysotile asbestos and asbestos-cement) in various temperatures, times and pressures. The reacting mean, which was a solution of deionized water with or without other additives, in various situations of pressure and temperature, penetrates and destroys the crystallic structure of asbestos.

For the evaluation of the decomposition of ACMs during the hydrothermal treatment using additives the term Magnesium Leaching Degree – MLD was imported, which expresses the percentage of magnesium leached into the treatment solution from the material structure, with result his mineralogical destruction. Low magnesium leaching rate (MLD<60%), means basically that the chrysotile asbestos maintains his fibrillous morphology. Magnesium leaching rate >60% states decomposition of morphology consequently the reduction of crystallic structure of material and the increase of his special surface. As soon as, the magnesium leaching rate approaches 100%, the characteristic cylindrical structure of chrysotile asbestos fibre disappears, since the external layer of $Mg(OH)_2$ has been diluted and the roll “has opened and unfolded” resulting the final product being constituted mainly by shapeless silicon of high porosity.

The evaluation and process of the results of hydrothermal treatment using additives in subcritical conditions, shows that the increase of temperature contributes in the reduction of treatment time, as well as in the reduction of acid concentration required for the hydrothermal treatment.

The hydrothermal treatment of chrysotile asbestos with supercritical steam, without using additives, had as a result the start of mineralogical conversion of the material at 650°C. Total absence of the chrysotile asbestos phase was observed after 3hr of hydrothermal treatment at 690°C and pressure between 18-22bar. The mineralogical conversion of chrysotile asbestos into forsterite was achieved also after 1hr of hydrothermal treatment at 700°C. The effectiveness of hydrothermal treatment was confirmed after analyzing the treated samples by scanning electronic microscope, where enlarging the picture of samples in high resolution, fibres of asbestos that constitute the characteristic structure of material, in which his toxicity is also owed, were not observed.

Following the hydrothermal treatment of ACMs efforts were made for the use of the produced products and it was realised that the products of hydrothermal treatment, without using additives, can be used as a source of magnesium in the

production of ceramics. Experiments were conducted for the production of traditional Italian ceramics, with the complete replacement of raw materials (like talk and magnesium) with treated chrysotile asbestos, for the shaping of the common structure cordierite – mullite. The results showed that the addition until 20% of treated chrysotile asbestos improves the mechanical properties of the particular ceramic composition.

Also, experiments were conducted targeting the adsorption of petroleum pollutants (BTEX, MTBE and TAME) in the products of hydrothermal treatment using additives. Hydrothermal treated asbestos wastes are able to absorb these pollutants. In all cases, the experimental data of kinetic experiments were better described by the model of kinetics of pseypo-second class, while in case of isothermic experiments from Freundlich's model.

Last but not least, experiments targeting the creation of synthetic zeolite by the hydrothermal treated samples of chrysotile asbestos were conducted. Concretely, the creation of synthetic zeolite type A (LTA) from treated with H_2SO_4 sample of chrysotile asbestos was achieved.

Περιεχόμενα

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή.....	iii
Πρόλογος	v
Επιστημονικές δημοσιεύσεις της παρούσας διδακτορικής διατριβής.....	vii
Ευχαριστίες	xiii
Περίληψη	xv
Abstract	xvii
Περιεχόμενα	xix
Κατάλογος Πινάκων.....	xxi
Κατάλογος Σχημάτων	xxiii
Κατάλογος Σχημάτων	xxiii
1 Αντικείμενο και πρωτοτυπία παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.....	31
2 Αμιάντος.....	37
2.1 Χρυσοτιλικός αμιάντος.....	38
2.2 Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ).....	42
2.3 Αμιαντοσιμμέντο	45
2.4 Νομοθετικό Πλαίσιο για τον αμιάντο και τα προϊόντα του	46
2.4.1. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης αμιάντου.....	50
2.5 Διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων – η περίπτωση του αμιάντου.....	51
3 Επεξεργασία αμιαντούχων υλικών.....	55
3.1 Υδροθερμική επεξεργασία	57
3.2 Διαλυτοποίηση χρυσοτιλικού αμιάντου σε νερό.....	59
3.3 Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	68
3.3.1 Αντιδράσεις χρυσοτιλικού αμιάντου με ισχυρά και ασθενή οξέα.....	70
3.4. Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες	71
3.4.1 Υπερκρίσιμες συνθήκες	70
3.4.2 Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες	74
4 Σχεδιασμός πειράματος	79
4.1. Χαρακτηρισμός υλικών	79
4.2. Εργαστηριακή μεθοδολογία	84
4.2.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	86
4.2.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	88
4.3. Εκχύλιση μαγνησίου	90
4.3.1 Ολική διαλυτοποίηση - Διάλυμα Lentz	90
4.4. Ατομική απορρόφηση (Atomic Adsorption Spectrometry-AAS)	91

4.5.	Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης	93
4.5.1	Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence – XRF)	94
4.5.2	Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction – XRPD)	95
4.5.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) ..	98
4.5.4	Θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.....	99
4.6.	Μελέτη ειδικής επιφάνειας και κατανομής εσωτερικών πόρων.....	100
4.6.1	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET).....	100
4.6.2	Μέτρηση κατανομής εσωτερικών πόρων με τη μέθοδο BJH	101
5	Ερμηνεία αποτελεσμάτων	105
5.1	Αποτελέσματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	105
5.1.1	Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου.....	105
5.1.2	Μείωση βάρους.....	115
5.1.3	Ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών.....	127
5.1.4	Ειδική επιφάνεια & κατανομή εσωτερικών πόρων.....	140
5.1.5	Αποτελέσματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης.....	145
5.2	Αποτελέσματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	151
5.2.1	Ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών.....	153
5.2.2	Μείωση βάρους.....	166
5.2.3	Ειδική επιφάνεια & κατανομή εσωτερικών πόρων.....	167
5.2.4	Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	169
5.3	Σύνοψη αποτελεσμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας.....	170
6	Χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών	179
6.1.	Κατασκευή πυρίμαχων υλικών από υδροθ. επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο. 179	
6.1.1	Εργαστηριακή μεθοδολογία	180
6.1.2	Αποτελέσματα	182
6.2.	Χρήση υδροθ. επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών ως προσροφητών ρύπων. 187	
6.2.1	Εργαστηριακή μεθοδολογία	187
6.2.2	Αποτελέσματα	191
6.3.	Κατασκευή σύνθετων ζεόλιθων από υδροθ. επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο 194	
6.3.1	Εργαστηριακή μεθοδολογία	194
6.3.2	Αποτελέσματα	195
7	Ανάλυση κόστους της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών	201
7.1	Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών εργαστηριακής κλίμακας.....	201
7.2	Υδροθερμική επεξεργασία από εργαστηριακή σε βιομηχανική κλίμακα.....	204
8	Συμπεράσματα - Προτάσεις	209
9	Βιβλιογραφία	215

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση διαφόρων τύπων αμιάντου [Roskill, 1986].....	38
Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου [Roskill, 1986 & Αναστασιάδου, 2004].	40
Πίνακας 2.3: Κατάταξη ινών αμιάντου σύμφωνα με QAMA [Roskill, 1986].	41
Πίνακας 2.4: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμιάντο [Gidarakos et al., 2009].	50
Πίνακας 3.1: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μεταξύ υγρού, αερίου και υπερκρίσιμου ρευστού [Περάκης, 2007].....	72
Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση διαφόρων τύπων αμιάντου (χωρίς την απώλεια πύρωσης).....	81
Πίνακας 4.2: Τιμές παραμέτρων υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες	87
Πίνακας 4.3: Τιμές παραμέτρων υδροθερμικής επεξεργασίας με υπερκρίσιμο ατμό, χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων	89
Πίνακας 4.4: Τιμές παραμέτρων λειτουργίας της εφαρμοζόμενης μεθόδου φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης	93
Πίνακας 4.5: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ	95
Πίνακας 4.6: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ	98
Πίνακας 4.7: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ	100
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική τους επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.	140
Πίνακας 5.2: Όγκος και μέση διάμετρος των πόρων και οι αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου, πριν και μετά την επεξεργασία.	145
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική τους επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	167
Πίνακας 5.4: Όγκος και μέση διάμετρος των πόρων και αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό μεταβολής κρυσταλλικότητας για μικρότερο χρόνο επεξεργασίας.....	170
Πίνακας 5.5: Αναλύσεις και αποτελέσματα παρούσας διδακτορικής διατριβής και άλλων μελετών που στόχο είχαν την επεξεργασία αμιαντούχων υλικών.	173
Πίνακας 6.1: Σύσταση βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη πυρίμαχων υλικών και υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου	180
Πίνακας 6.2: Σύσταση βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη πυρίμαχων υλικών και συνθέσεις με 10 και 20% υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου.....	181
Πίνακας 6.3: Τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου και της ειδικής επιφάνειάς των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών.....	188
Πίνακας 6.4: Πειραματικές συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης.	190
Πίνακας 6.5: Φυσικές ιδιότητες εξεταζόμενων πετρελαϊκών ρύπων [Αϊβαλιώτη, 2011].....	191
Πίνακας 7.1: Σύσταση βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη πυρίμαχων υλικών και υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου	203

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [Sugama et al., 1998].	39
Σχήμα 2.2: Κλειστή εκμετάλλευση με τη μέθοδο των ορθών βαθμίδων [ΑΝ.ΚΟ, 2002].	42
Σχήμα 2.3: Χρυσοτιλικός αμιάντος πριν και μετά την κατεργασία των τριών (3) σταδίων [Gidarakos et al., 2006].	43
Σχήμα 2.4: Ενσάκκιση τελικού προϊόντος [Αναστασιάδου, 2004].	44
Σχήμα 2.5: Αποθέσεις MABE [Αναστασιάδου, 2004].	45
Σχήμα 2.6: Δικαστικό Μέγαρο Χανίων (άποψη πριν την έναρξη των εργασιών αφαίρεσης του αμιαντοτσιμέντου 2007) [Gidarakos et al., 2007].	46
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα φάσεων του νερού [Αξιώτης, 2009].	58
Σχήμα 3.2: Διαφορετικές φάσεις του νερού (α) υγρή (β) ατμός (γ) υπερκρίσιμη κατάσταση.	59
Σχήμα 3.3: Στάδια απελευθέρωσης κατιόντων Mg^{2+} από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου [Hostetler et al., 1968].	61
Σχήμα 3.4: Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μικρούς χρόνους διαλυτοποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].	64
Σχήμα 3.5: Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μεγάλους χρόνους διαλυτοποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].	64
Σχήμα 3.6: Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].	65
Σχήμα 3.7: Μεταβολή συγκέντρωσης Mg^{2+} συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].	66
Σχήμα 3.8: Σταθερά διαλυτότητας (-logK _{chr}) χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας [Luce, 1966].	68
Σχήμα 3.9: Δομή πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την ολική εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα.	70
Σχήμα 3.10: Διαγράμματα θερμοκρασίας/πίεσης – πυκνότητας [Αξιώτης, 2009].	72
Σχήμα 3.11: Διάγραμμα θερμοχωρητικότητας νερού [Kalderis, 2001].	73
Σχήμα 3.12: Μεταβολή του λογάριθμου του γινομένου διαλυτότητας του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες πιέσεις [Kalderis, 2001].	74
Σχήμα 3.13: Δομή πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την θερμική επεξεργασία.	75
Σχήμα 4.1: Χρυσοτιλικός αμιάντος (MABE).	80
Σχήμα 4.2: Αμιαντοτσιμέντο, μέρος κυματοειδούς πλάκας (ΕΛΛΕΝΙΤ).	80
Σχήμα 4.3: Ακτινοδιάγραμμα χρυσοτιλικού αμιάντου (MABE).	82
Σχήμα 4.4: Ακτινοδιάγραμμα αμιαντοτσιμέντου (ΕΛΛΕΝΙΤ).	83
Σχήμα 4.5: Εικόνες χρυσοτιλικού αμιάντου με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.	83
Σχήμα 4.6: Εικόνες αμιαντοτσιμέντου με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.	84
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης.	85

Σχήμα 4.8: Υάλινο δοχείο και αντιδραστήρας από ανοξείδωτο ατσάλι που χρησιμοποιήθηκαν για την υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.	86
Σχήμα 4.9: Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας 4740 Alloy 230.	88
Σχήμα 4.10: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης [Gill, 1997].	92
Σχήμα 5.1: MLD συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-80°C.	107
Σχήμα 5.2: MLD συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300°C.	107
Σχήμα 5.3: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το HCl.	109
Σχήμα 5.4: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το H ₂ SO ₄	110
Σχήμα 5.5: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το γαλακτικό οξύ.	111
Σχήμα 5.6: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το μυρμηγκικό οξύ.	112
Σχήμα 5.7: MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (24 ώρες μέχρι 2 μήνες) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.	114
Σχήμα 5.8: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-80°C.	117
Σχήμα 5.9: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300°C.	117
Σχήμα 5.10: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το HCl.	119
Σχήμα 5.11: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το H ₂ SO ₄	120
Σχήμα 5.12: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το γαλακτικό οξύ.	121
Σχήμα 5.13: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το μυρμηγκικό οξύ.	122
Σχήμα 5.14: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας από 24hr μέχρι 2months σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.	123
Σχήμα 5.15: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του MLD και για τα 4 χρησιμοποιούμενα οξέα σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C.	125
Σχήμα 5.16: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για H ₂ SO ₄ σε θερμοκρασία 80°C.	126
Σχήμα 5.17: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C.	127
Σχήμα 5.18: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασία 300°C.	128
Σχήμα 5.19: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C.	129

Σχήμα 5.20: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας από 24hr μέχρι 2months σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.	129
Σχήμα 5.21: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για χρόνο επεξεργασίας 6hr και συγκέντρωση $N=2.5$	130
Σχήμα 5.22: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του MLD και για τα 4 χρησιμοποιούμενα οξέα σε θερμοκρασία 80°C	131
Σχήμα 5.23: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με (α) $\text{MLD}=0\%$, (β) $\text{MLD}=72.4\%$, (γ) $\text{MLD}=81.8\%$, (δ) $\text{MLD}=84.3\%$, (ε) $\text{MLD}=89.8\%$, (στ) $\text{MLD}=97.9\%$	132
Σχήμα 5.24: Ακτινογραφήματα (α) υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=97.9\%$ και (β) πρότυπου άμορφου πυριτίου.	133
Σχήμα 5.25: Ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντοσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με (α) $\text{MLD}=0\%$, (β) $\text{MLD}=98.1\%$ επεξεργασία με $\text{HCl } 2.5\text{N}$, 6hr, 80°C (γ) $\text{MLD}=95.9\%$ επεξεργασία με $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 2.5\text{N}$, 6hr, 80°C (δ) $\text{MLD}=93.5\%$ επεξεργασία με μυρμηγκικό οξύ 2.5N , 6hr, 300°C (στ) πρότυπο άμορφο πυρίτιο.	134
Σχήμα 5.26: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου ($\text{MLD}=0\%$).	135
Σχήμα 5.27: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου ($\text{MLD}=0\%$).	136
Σχήμα 5.28: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=14.82\%$ (επεξεργασία με $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5 \text{ N}$ για 6hr στους 25°C).	136
Σχήμα 5.29: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=20.45\%$ (επεξεργασία με $\text{HCl } 0.5 \text{ N}$ για 6hr στους 80°C).	136
Σχήμα 5.30: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=85.4\%$ (επεξεργασία με γαλακτικό οξύ 1.5 N για 6hr στους 100°C).	137
Σχήμα 5.31: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=97\%$ (επεξεργασία με $\text{HCl } 2.5 \text{ N}$ για 6hr στους 80°C).	137
Σχήμα 5.32: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=99.79\%$ (επεξεργασία με $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 2.5 \text{ N}$ για 6hr στους 80°C).	137
Σχήμα 5.33: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=91.2\%$ (επεξεργασία με γαλακτικό οξύ 2.5 N για 6hr στους 300°C).	138
Σχήμα 5.34: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με $\text{MLD}=67.8\%$ (επεξεργασία με μυρμηγκικό οξύ 2.5 N για 6hr στους 300°C).	138
Σχήμα 5.35: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου ($\text{MLD}=0$).	139
Σχήμα 5.36: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου με $\text{MLD}=91.76\%$ (επεξεργασία με $\text{HCl } 2.5 \text{ N}$ για 6hr στους 80°C).	139
Σχήμα 5.37: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου με $\text{MLD}=89.9\%$ (επεξεργασία με $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5 \text{ N}$ για 6hr στους 25°C).	139
Σχήμα 5.38: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C	141
Σχήμα 5.39: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C	142
Σχήμα 5.40: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας από 24hr μέχρι 2months σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.	143

Σχήμα 5.41: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας για χρόνο επεξεργασίας 6hr και συγκέντρωση οξέος N=2.5.....	144
Σχήμα 5.42: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του MLD και για τα 4 χρησιμοποιούμενα οξέα σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου.....	144
Σχήμα 5.43: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης μη επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου.....	146
Σχήμα 5.44: Στάδια θερμικής αντίδρασης χρυσοτιλικού αμιάντου.....	147
Σχήμα 5.45: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 1.....	148
Σχήμα 5.46: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 2.....	148
Σχήμα 5.47: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης μη επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου.....	149
Σχήμα 5.48: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 3.....	150
Σχήμα 5.49: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 4.....	150
Σχήμα 5.50: Καμπύλες θέρμανσης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.....	153
Σχήμα 5.51: Καμπύλες πίεσης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.....	153
Σχήμα 5.52: Καμπύλες ψύξης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.....	154
Σχήμα 5.53: Καμπύλες πίεσης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.....	154
Σχήμα 5.54: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας.....	155
Σχήμα 5.55: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας.....	156
Σχήμα 5.56: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 600°C και (α) 1hr (β) 2hr (γ) 6hr.....	157
Σχήμα 5.57: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 650°C και (α) 1hr (β) 2hr (γ) 6hr.....	157
Σχήμα 5.58: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 690°C και (α) 1hr (β) 2hr (γ) 3hr.....	158
Σχήμα 5.59: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου πριν (α), μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 700°C (β) και (γ) θερμική επεξεργασία.....	158
Σχήμα 5.60: Ακτινογράφημα θερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου (επεξεργασία για 2hr στους 1200°C).....	159
Σχήμα 5.61: Ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντοσιμέντου (α) πριν και (β) μετά την υδροθερμική επεξεργασία και (γ) μετά από θερμική επεξεργασία στους 1200°C.....	161
Σχήμα 5.62: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου.....	162
Σχήμα 5.63: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 3hr στους 670°C.....	163
Σχήμα 5.64: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 690°C.....	163
Σχήμα 5.65: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 3hr στους 700°C.....	163
Σχήμα 5.66: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου.....	164

Σχήμα 5.67: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.	164
Σχήμα 5.68: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.	164
Σχήμα 5.69: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου.	165
Σχήμα 5.70: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοτσιμέντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.	165
Σχήμα 5.71: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοτσιμέντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.	166
Σχήμα 5.72: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοτσιμέντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.	166
Σχήμα 5.73: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας.	167
Σχήμα 5.74: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοτσιμέντου συναρτήσει της θερμοκρασίας.	168
Σχήμα 5.75: Μεταβολή ειδικής επιφάνειας του χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας.	169
Σχήμα 5.76: Θερμοβαρυτική ανάλυση επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου.	171
Σχήμα 5.77: Θερμοβαρυτική ανάλυση επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοτσιμέντου.	171
Σχήμα 6.1: Θερμικός κύκλος στον οποίο υποβλήθηκαν τα προς εξέταση δείγματα για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών.	181
Σχήμα 6.2: Θερμικός κύκλος στον οποίο υποβλήθηκαν τα προς εξέταση δείγματα για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών.	182
Σχήμα 6.3: Γραμμική συρρίκνωση των τριών δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο.	183
Σχήμα 6.4: Απορρόφηση νερού των τριών δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο.	184
Σχήμα 6.5: Απεικονίσεις με SEM των δειγμάτων R0: Βασική σύνθεση κορδιερίτη-μουλίτη, R10: Σύνθεση με 10%κ.β. υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο και R20: Σύνθεση με 20%κ.β. υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο (γυαλισμένη επιφάνεια).	185
Σχήμα 6.6: Απορρόφηση νερού των τριών δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο.	186
Σχήμα 6.7: Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης N ₂ των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης.	189
Σχήμα 6.8: Ποσοστά προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων (σε 48hr) από τα εξεταζόμενα υλικά.	192
Σχήμα 6.9: Ποσοστά προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων από το δείγμα Alix 2 (σε 48hr) για διαφορετικές τιμές pH του υδατικού διαλύματος.	193
Σχήμα 6.10: Ακτινογράφηματα σύνθετων ζεολίθων (α): Σύνθετος ζεόλιθος από υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο (β) Πρότυπος ζεόλιθος (Linde type A Zeolite, Certified Reference Material BCR® – 705).	196
Σχήμα 6.11: Απεικονίσεις με SEM των δειγμάτων (α): Χρυσοτιλικός αμίαντος, (β): Υδροθερμικά επεξεργασμένος χρυσοτιλικός αμίαντος και (γ): Συνθετικός ζεόλιθος τύπου A.	197

Κεφάλαιο 1ο

Αντικείμενο και πρωτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

<i>1</i>	<i>Αντικείμενο και πρωτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής.....</i>	<i>31</i>
----------	---	-----------

1 Αντικείμενο και πρωτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

Τα υλικά που περιέχουν αμιάντο με τη διάρκεια του χρόνου απελευθερώνουν ίνες, ανάλογα με τον βαθμό φθοράς τους. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία εξαιτίας της τοξικότητάς τους δεν επιτρέπεται πλέον η χρήση τους και απαιτείται κατάλληλη διαχείριση αυτών, η οποία περιλαμβάνει την σταθεροποίησή τους και στη συνέχεια την μεταφορά τους σε ειδικό χώρο ταφής επικινδύνων αποβλήτων.

Η σταθεροποίηση/στερεοποίηση αποτελεί πάγια τακτική εγκλωβισμού τοξικών & επικινδύνων αποβλήτων σύμφωνα με την οποία πραγματοποιείται ανάμειξη των αποβλήτων με άλλα υλικά, όπως π.χ. το τσιμέντο [Γιδαράκος, 2006]. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί ιδιαίτερα οικονομική επεξεργασία μεγάλης αποδοτικότητας, η οποία εξακολουθεί να απαιτεί την μεταφορά των σταθεροποιημένων αποβλήτων σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ) και μάλιστα αυξάνοντας τον όγκο των αποβλήτων εξαιτίας της προσθήκης πρόσθετων υλικών [Mousios et al, 2010].

Στην Ελλάδα δεν υφίσταται ανάλογος ΧΥΤΕΑ με αποτέλεσμα τα αμιαντούχα απόβλητα να μεταφέρονται στο εξωτερικό με ανάλογο υψηλό κόστος μεταφοράς και απόθεσης.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί, σε εργαστηριακή κλίμακα, ορισμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών, εξαιτίας του υψηλού κόστους απόθεσης τους σε ΧΥΤΕΑ, μεταξύ αυτών η θερμική και η χημική επεξεργασία. Τα κριτήρια αξιολόγησης των τεχνικών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη (εξαρτάται από την κατανάλωση ενέργειας, τον χρόνο επεξεργασίας, τον απαιτούμενο εξοπλισμό, τα αντιδραστήρια, κλπ.), το περιβαλλοντικό κόστος (αφορά επικίνδυνα αντιδραστήρια, τοξικά απαέρια και απόβλητα της επεξεργασίας, κλπ.), την απόδοση ως προς το τελικό προϊόν και την ποιότητά του (επαναχρησιμοποίηση ή απόρριψη), καθώς και άλλα δευτερεύοντα κριτήρια (in situ – ex situ επεξεργασίες, πολυπλοκότητα επεξεργασίας κλπ.) [Αξιώτης, 2009].

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ερευνά, αναπτύσσει και αξιολογεί την υδροθερμική επεξεργασία αποβλήτων αμιάντου (καθαρού χρυσωτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου) σε διάφορες θερμοκρασίες, χρόνους και πιέσεις. Το αντιδρόν μέσο, διάλυμα απιονισμένου νερού με ή χωρίς πρόσθετα αντιδραστήρια, σε διάφορες καταστάσεις πίεσης και θερμοκρασίας, διαπερνά και καταστρέφει το κρυσταλλικό πλέγμα του αμιάντου.

Η σημασία της διδακτορικής διατριβής έγκειται κυρίως στα εξής:

- α. Η αναπτυσσόμενη υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μια ιδιαίτερη εύκολη και ασφαλής μέθοδο μετατροπής των αμιαντούχων υλικών σε μη τοξικές και μη επικίνδυνες ουσίες. Πραγματοποιείται πλήρη αποτοξικοποίηση των αμιαντούχων υλικών σε μικρό χρονικό διάστημα.
- β. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει την επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών σε κλειστό σύστημα, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο της έκθεσης σε αμίαντο, συγκεκριμένα σε μικροσκοπικές ίνες αμιάντου, στο ελάχιστο δυνατόν.
- γ. Η υδροθερμική επεξεργασία παρουσιάζει μεγάλη ευελιξία κινήσεων όσο αφορά την εφαρμογή της και παρατηρείται σημαντική μείωση του όγκου των αποβλήτων.
- δ. Όλα τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας μπορούν να ανακυκλωθούν και να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές.
- στ. Η υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών χαρακτηρίζεται από χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

Πρωτοτυπία αποτελεί η ανάπτυξη μεθοδολογίας υδροθερμικής επεξεργασίας αμιάντου με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο κάνοντας χρήση, αποκλειστικά, υποκρίσιμου ατμού. Η συγκεκριμένη επεξεργασία λαμβάνει χώρα περίπου στους 700°C [Anastasiadou et al, 2010]. Πραγματοποιήθηκαν πολλές σειρές πειραμάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την προσθήκη χημικών με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας και του χρόνου επεξεργασίας. Το κόστος της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες είναι ιδιαίτερα χαμηλό συγκριτικά με την θερμική επεξεργασία, συναγωνίζεται ακόμη και το κόστος απόθεσης του υλικού σε ΧΥΤΕΑ.

Σκοπός της διατριβής είναι η ανάπτυξη της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες νερού. Συγκεκριμένα, στόχοι της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελούν:

1. Η μελέτη της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C χρησιμοποιώντας ισχυρά και ανόργανα οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις (0-6N).
2. Η μελέτη της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού σε θερμοκρασιακό εύρος 500-700°C χωρίς τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων.
3. Χρήση επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών σε διάφορες εφαρμογές:
 - ο Ανακύκλωση αμιαντούχων υλικών σε πυρίμαχα υλικά
 - ο Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων
 - ο Μελέτη και παραγωγή συνθετικού ζεόλιθου
4. Εκτίμηση κόστους της αναπτυσσόμενης επεξεργασίας.

Όλα τα παραπάνω αναπτύσσονται λεπτομερώς στα κεφάλαια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Το Κεφάλαιο 2 της παρούσας διατριβής παρέχει γενικές πληροφορίες για την δομή, τις ιδιότητες, και τις χρήσεις του αμιάντου και των αμιαντούχων υλικών, ώστε ο αναγνώστης να μπορεί να κατανοήσει το πρόβλημα που καλείται να λύσει η αναπτυσσόμενη στην εργασία αυτή τεχνολογία επεξεργασίας.

Στο Κεφάλαιο 3 αναφέρονται συνοπτικά οι μέχρι σήμερα γνωστές τεχνολογίες επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών και αναπτύσσεται αναλυτικά η συμπεριφορά του αμιάντου στο νερό σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και οξύτητας. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η πιο κοινή αναπτυγμένη τεχνολογία επεξεργασίας χρυσοτιλικού αμιάντου είναι η θερμική, η οποία σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 900 - 1400°C μετατρέπει την δομή του υλικού, καθιστώντας το μη τοξικό. Επίσης, καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της ίνας αμιάντου επιτυγχάνεται με χρήση ισχυρών οξέων, τα οποία όμως αποτελούν τοξικές ενώσεις που σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται πιο επικίνδυνες από ότι ο χρυσοτιλικός αμιάντος για την ανθρώπινη υγεία.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν. Αφού χαρακτηρίζονται οι πρώτες ύλες και τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφεται η διαδικασία της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες νερού, καθώς και οι αναλύσεις και δοκιμές στις οποίες υποβλήθηκαν τα υδροθερμικά πλέον επεξεργασμένα αμιαντούχα υλικά.

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών είναι η θερμοκρασία και το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από το υλικό, η συγκέντρωση των οξέων που χρησιμοποιήθηκαν, η ορυκτολογία των πρώτων υλών, η αναλογία δείγματος προς διάλυμα, καθώς και ο χρόνος επεξεργασίας. Η επίδραση του κάθε παράγοντα ξεχωριστά αναφέρεται και απεικονίζεται μέσω διαγραμμάτων στο Κεφάλαιο 5, στο οποίο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της υδροθερμικής επεξεργασίας έδειξε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλλει στη μείωση του χρόνου επεξεργασίας, καθώς και στη μείωση της απαιτούμενης για την υδροθερμική επεξεργασία συγκέντρωση οξέων.

Μετά την υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών ερευνήθηκε η χρήση των παραγόμενων προϊόντων, τα οποία παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6.

Διαπιστώθηκε ότι τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας χωρίς πρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πηγή μαγνησίου στην παραγωγή κεραμικών. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων στα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα, τα οποία έδειξαν ότι έχουν την ικανότητα προσρόφησης αυτών των ρύπων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκαν πειράματα δημιουργίας συνθετικών ζεόλιθων από τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου.

Μια σύντομη οικονομική ανάλυση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 7. Γίνεται εκτίμηση του κόστους εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας επεξεργασίας, τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και σε πιλοτική εφαρμογή. Για πιλοτική εφαρμογή το κόστος υδροθερμικής επεξεργασίας ανέρχεται, υπό προϋποθέσεις, σε μόλις 7.5€/tn αμιαντούχου υλικού. Η εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με τον τρόπο αυτό έχει την δυνατότητα να λύσει το πρόβλημα της διαχείρισης αμιαντούχων υλικών στον ελλαδικό χώρο, τα οποία πρέπει να μεταφερθούν και να επεξεργαστούν στο εξωτερικό με τεράστια οικονομική επιβάρυνση.

Στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διδακτορική διατριβή και διατυπώνονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών αποτελεί μια εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία για την ασφαλή μετατροπή τους και στη συνέχεια αξιοποίησή τους.

Κεφάλαιο 2ο

Αμίαντος

2 Αμίαντος.....	37
2.1 Χρυσοτιλικός αμίαντος.....	38
2.2 Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ).....	42
2.3 Αμιαντοτσιμέντο.....	45
2.4 Νομοθετικό Πλαίσιο για τον αμίαντο και τα προϊόντα του.....	46
2.4.1. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης αμιάντου.....	50
2.5 Διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων – η περίπτωση του αμιάντου.....	51

2 Αμιάντος

Η χρήση του αμιάντου ήταν γνωστή από αρχαιοτάτων χρόνων κυρίως στους Έλληνες που τον χρησιμοποιούσαν ως φυτίλι στα λυχνάρια. Και τα δύο ονόματα *asbestos* και *amiante* όπως είναι γνωστός παγκοσμίως είναι ελληνικής προέλευσης και οφείλονται στις σημαντικότερες ιδιότητες του, *Asbestos* από τη λέξη άσβεστος, επειδή δεν καιγόταν κατά τη χρήση του στα λυχνάρια (αντοχή στη θερμότητα), και αμιάντος από το ότι δεν «υφίστατο μίανσιν» (αντοχή στην προσβολή από χημικά αντιδραστήρια και διαβρωτικά μέσα) [Αναστασιάδου, 2004]. Ορισμένες κατηγορίες αμιάντου παρουσιάζουν επίσης εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και ιδιαίτερα υψηλή ευκαμψία, ελατότητα και εφελκυστική αντοχή.

Υπάρχουν πάνω από 3.000 χρήσεις και εφαρμογές του αμιάντου, π.χ. προϊόντα αμιαντοτσιμέντου, υλικά μονωτικά, αντιτριβής, πυροπροστασίας κλπ [Υπουργείο Εργασίας, 2003].

Δυστυχώς όμως ο αμιάντος θεωρείται υπεύθυνος για σοβαρές ασθένειες των πνευμόνων όπως η αμιάντωση, το μεσοθηλίωμα και ο καρκίνος των πνευμόνων, που προκαλούνται από την εισπνοή ινών αμιάντου και εμφανίζονται μετά από μακροχρόνια συνήθως έκθεση. Έχει χαρακτηριστεί ως τοξικό και επικίνδυνο υλικό παγκοσμίως. Η τοξικότητά του οφείλεται αποκλειστικά στη δομή του κρυσταλλικού πλέγματός του, η οποία δημιουργεί την χαρακτηριστική ινώδη μορφή του αμιάντου.

Οι ίνες που θεωρούνται περισσότερο επικίνδυνες είναι αυτές με μήκος μεγαλύτερο των 5μm, πλάτος μικρότερο των 3 μm και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3 [Directive 1999/77/EC].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με νομοθεσία της απαγορεύει την χρήση όλων των ειδών αμιάντου από 01/01/2005 και συνιστά την σταδιακή απομάκρυνση του ήδη εγκατεστημένου αμιάντου χωρίς όμως να θέσει χρονικό όριο [Gidakos et al., 2008]. Στην Ελλάδα παρότι υπήρχε η νομοθεσία από το 1988 με το Π.Δ. 70α/1988, η πρώτη απόπειρα αφαίρεσης αμιάντου έγινε το 1993 με τον αμιάντο που βρέθηκε στους φούρνους [Thompson et al., 2002]. Το πρόβλημα συνεχίζεται μέχρι και σήμερα.

Ορυκτολογικά διακρίνονται δύο τύποι αμιάντου: ο αμφιβολιτικός, η σύσταση του οποίου ποικίλει μέσα σε ευρέα όρια και ο χρυσοτιλικός (ομάδα σερπεντινών) που είναι ο πιο διαδεδομένος, αφού καλύπτει το 94% της παγκόσμιας παραγωγής και έχει σταθερή χημική σύσταση [Directive 1999/77/EC].

Στον Πίνακα 2.1 αναφέρονται οι κατηγορίες αμιάντου, οι χημικοί τύποι τους, καθώς και η εμπορική τους ονομασία.

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση διαφόρων τύπων αμιάντου [Roskill, 1986].

ΤΥΠΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΥ		ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
Σερπεντίνες (serpentine)	Χρυσοτίλης	$Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$ (Εμπορική ονομασία: άσπρος αμιάντος)
Αμφίβολοι (amphibole)	Ανθοφυλλίτης	$(FeMg)_7(OH)_2Si_8O_{22}$
	Γρυνερίτης ή Μοντασίτης (Mg-πλούσιος)	$(Mg,Fe)_7(OH)_2Si_8O_{22}$ (Εμπορική ονομασία: καφέ αμιάντος)
	Αμοσίτης (Fe-πλούσιος)	
	Τρεμολίτης	$Ca_2Mg_5(OH)_2Si_8O_{22}$
	Ακτινόλιθος	$Ca_2(Mg, Fe)_5(OH)_2Si_8O_{22}$
	Ριβεκίτης (Κροκιδόλιθος)	$Na_2Fe^{+2}_3Fe^{+3}_2(OH)_2Si_8O_{22}$ (Εμπορική ονομασία: μπλε αμιάντος)

Στη συνέχεια γίνεται εκτενής αναφορά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και στις ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου, καθώς και στο βασικό προϊόν αυτού που αποτελεί το αμιαντοτσιμέντο, δεδομένου ότι στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε και αναπτύχθηκε η υδροθερμική επεξεργασία για αυτά τα δύο είδη αμιαντούχων υλικών. Η επιλογή αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι στον ελλαδικό χώρο, αλλά και σε παγκόσμια κλίμακα το 95% των αμιαντούχων υλικών αποτελούνται είτε αποκλειστικά από χρυσοτιλικό αμιάντο (μονώσεις, ψεκασμένος αμιάντος κ.α.), είτε από αμιαντοτσιμέντο (ΕΛΛΕΝΙΤ), χωρίς όμως να αποκλείεται η εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας επεξεργασίας και σε άλλα αμιαντούχα υλικά.

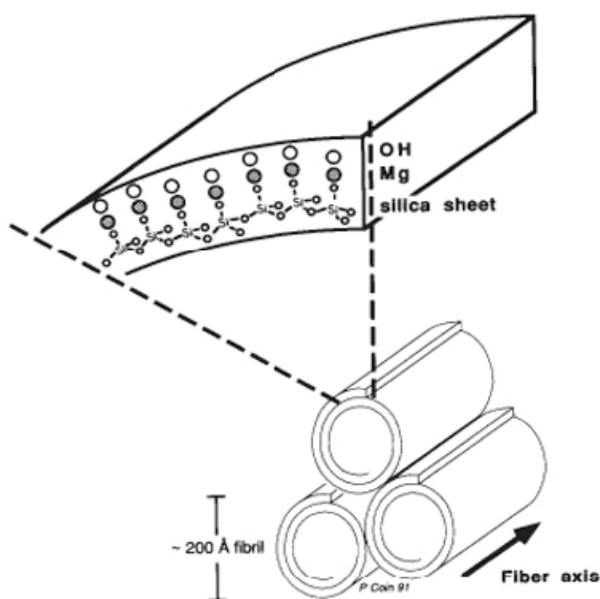
2.1 Χρυσοτιλικός αμιάντος

Ο χρυσοτιλικός (chrysotile) αμιάντος πήρε το όνομά του από τις ελληνικές λέξεις: χρυσός (chryso-) και τίλος (-tile) δηλαδή χρυσή ίνα [Αξιώτης, 2009]. Έχει λευκό χρώμα με ίνες εξαιρετικά λεπτές, μαλακές και αρκετά ελαστικές. Οι ίνες του έχουν μήκος από 10 έως 40mm. Το τελικό προϊόν του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι μία ελικοειδής εύκαμπτη λευκή ίνα, η οποία έχει τη δυνατότητα να υποδιαιρείται σε μικρότερες.

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος αποτελεί ένυδρο πυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ και μοριακό βάρος 277.11gr [Roskill, 1986]. Κρυσταλλογραφικά η ίνα του χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελείται από ένα σχηματισμό κοίλων επιπέδων με σπειροειδή μορφή. Η επίπεδη αυτή επιφάνεια αποτελείται από δύο στρώματα, τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1. Το πρώτο στρώμα δημιουργείται από τετράεδρα πυριτίου (SiO_4) διατεταγμένα σε ένα ψεύδο-εξαγωνικό δίκτυο, το οποίο ενώνεται με το δεύτερο στρώμα αποτελούμενο από οκτάεδρα του μαγνησίου [$Mg(OH)_2$] (Βρουσίτη). Ένα ιδανικό οκτάεδρο μαγνησίου έχει πλάτος $b \approx 9.43 \text{ \AA}$, ενώ ένα ιδανικό τετράεδρο πυριτίου έχει πλάτος $b \approx 9.1 \text{ \AA}$ [Wicks et al., 1988]. Η διαφορά του μικρότερου σε πλάτος στρώματος των τετραέδρων του πυριτίου, κατά μήκος των αξόνων X και Y, πιεζόμενου από το μεγαλύτερο στρώμα των οκταέδρων μαγνησίου δημιουργεί

ακριβώς αυτή την κυρτότητα με αποτέλεσμα τη σπειροειδή κυλινδρική μορφή [Wicks et al., 1988 & Veblen, 1993]. Η μέση εξωτερική διάμετρος ενός κυλίνδρου κυμαίνεται από 22 – 27 nm και η μέση εσωτερική από 7 – 8 nm. Το διάστημα που δημιουργείται εσωτερικά του κυλίνδρου μπορεί να είναι κενό ή γεμάτο με άμορφο υλικό [Hyatt et al., 1982, & Turci et al., 2007].

Η εξωτερική επιφάνεια των οκταέδρων μαγνησίου αποκαλύπτει ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Η κυλινδρική δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τεσσάρων ενεργών πλευρών: (1) το εξωτερικό στρώμα υδροξυλίων; (2) τα άκρα του κυλίνδρου, δηλ. της ίνας αμιάντου; (3) οι εκτεθειμένες γωνίες των διπλωμένων στρωμάτων; και (4) την εσωτερική κενή επιφάνεια του κυλίνδρου [Choi et al., 1972].



Σχήμα 2.1: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [Sugama et al., 1998].

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος εμφανίζει μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό αλλά μικρή αντοχή στη χημική προσβολή [Roskill, 1986]. Σε αυτή την ιδιότητα οφείλεται η μεγάλη χρήση του σαν ενισχυτικό στο τσιμέντο (αντί του κροκιδόλιθου που εμφανίζει μεγαλύτερη τοξικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό), αφού συνδυάζει τη μεγάλη αντοχή και την μη-επίδραση από ισχυρά αλκαλικά, σε αντίθεση με τα ισχυρά οξέα, που τον διαβρώνουν γρήγορα [Πρατσόλη, 2006].

Η μεγάλη αντοχή του χρυσοτιλικού αμιάντου στη θερμότητα οφείλεται στη χαμηλή θερμική του αγωγιμότητα, ενώ η θερμοκρασία τήξεώς του ανέρχεται στους 1521°C [Roskill, 1986].

Η ειδική επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 10-80m²/g [Sarvaramini et al., 2011 & Morgan, 1997 & Roskill, 1986 & Mao et al., 1985].

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου [Roskill, 1986 & Αναστασιάδου, 2004].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ
Αντίσταση σε οξέα	Ευπρόσβλητος από ισχυρά οξέα. Το ιόν του μαγνησίου διαλύεται πλήρως με την πάροδο του χρόνου.
Αντίσταση σε βάσεις	Πολύ ανθεκτικός, εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων και υψηλών θερμοκρασιών
<u>Αντιδράσεις διάσπασης</u>	
Αποϋδροξυλίωση	600-780°C
Καταστροφή δομής	900-1200°C
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640-3780
Μείωση αντοχής σε εφελκυσμό (στους 538°C)	40% σε 3 λεπτά
Μέγιστο μέγεθος ίνας (mm)	40
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	Θετικό
Δείκτης διάθλασης	1.50-1.55
Ελαστικότητα	Άριστη
Θερμοκρασία τήξης (°C)	1521
Σκληρότητα (Mohs)	2.5-4.0
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	2.4-2.6
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	10-80
Ειδική θερμότητα (J/kg/°K)	1113

Στον καθορισμό των χρήσεων του αμιάντου, εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, σημαντικό ρόλο παίζει η κατάταξη που πραγματοποιείται ανάλογα με το μήκος των ινών [Αναστασιάδου, 2004]. Η κατάταξη κατά QAMA (Quebec Asbestos Mining Association) είναι εμπορική. Σύμφωνα με πρότυπη μεθοδολογία, 16oz (1oz = 28.35g) ινών τοποθετούνται σε μία συγκεκριμένη σειρά μειούμενης διαμέτρου κοσκίνων (1in/4Mesh/10Mesh) και ανακινούνται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ακολουθώντας, μετράται το βάρος των ινών που συγκρατείται σε κάθε κόσκινο, καθώς και το υπόλειμμα. Μεγάλο βάρος εναπομείναντος υλικού στα πρώτα κόσκινα καταδεικνύει την ύπαρξη υψηλού ποσοστού μακρών ινών. Η κατά βάρος αναλογία αμιάντου, που παραμένει σε

κάθε κόσκινο καθορίζει και την κατάταξη του αμιάντου σε ομάδες. Η συγκεκριμένη κατάταξη παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Κατάταξη ινών αμιάντου σύμφωνα με QAMA [Roskill, 1986].

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΙΝΑΣ	ΠΡΟΤΥΠΟ ΚΑΤΑ QAMA	ΒΑΡΟΣ(oz) (1 oz = 28.35 g)
Ακατέργαστες	Ακατέργαστες 1	Διάμετρος >19 mm για το σύνολο των ινών
Ακατέργαστες	Ακατέργαστες 2	Διάμετροι μεταξύ 9.5 και 19mm για το σύνολο των ινών
Κατεργασμένες (Ομάδα 3)	3F	10.5 / 3.9 / 1.3 / 0.3
	3K	7.0 / 1.5 / 1.5 / 0.5
	3R	4.0 / 7.0 / 4.0 / 1.0
	3T	2.0 / 8.0 / 4.0 / 2.0
	3Z	1.0 / 9.0 / 4.0 / 2.0
Κατεργασμένες (Ομάδα 4)	4A	0.0 / 8.0 / 6.0 / 2.0
	4K	0.0 / 4.0 / 9.0 / 3.0
	4T	0.0 / 2.0 / 10.0 / 4.0
Κατεργασμένες (Ομάδα 5)	5D	0.0 / 0.5 / 10.5 / 5.0
	5R	0.0 / 0.0 / 10.0 / 6.0
Κατεργασμένες (Ομάδα 6)	6D	0.0 / 0.0 / 7.0 / 9.0

Σήμερα, εξαιτίας της ολικής απαγόρευσης εκμετάλλευσης, χρήσης και εμπορίας του αμιάντου [76/769/ΕΟΚ] πρέπει να αντιμετωπιστούν τόσο οι φυσικές πηγές ρύπανσης αμιάντου, όπως τα μεταλλεία αμιάντου, όσο και οι τεχνικές μορφές που αποτελούν όλα τα τεχνητά προϊόντα και τα αμιαντούχα υλικά, που όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ξεπερνούν τα 3000 είδη. Τα υλικά αυτά ορίζονται ως Asbestos Containing Materials (ACM) ή Asbestos Containing Wastes (ACW) και δεδομένης της καθολικής απαγόρευσης χρήσης, αποτελούν πλέον απόβλητα και μάλιστα επικίνδυνα [91/382/ΕΟΚ]. Απαιτείται κατάλληλη σήμανση αυτών των υλικών, ως υλικών που περιέχουν αμιάντο και σε περίπτωση εισπνοής ινών υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα [Bernstein et al., 2006 & Manning et al., 2002]. Στην Ελλάδα ο αμιάντος χρησιμοποιήθηκε ευρέως και κυρίως με τη μορφή του αμιαντοτσιμέντου. Στη συνέχεια θα γίνει αναλυτική περιγραφή των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ), το οποίο αποτέλεσε ένα από τα μεγαλύτερα μεταλλεία εξόρυξης χρυσοτιλικού αμιάντου παγκοσμίως και στο βασικό αμιαντούχο προϊόν που είναι το αμιαντοτσιμέντο [Υπουργείο Εργασίας, 2003]. Ο παραγόμενος από τα ΜΑΒΕ χρυσοτιλικός αμιάντος και το αμιαντοτσιμέντο αποτελούν τα δυο είδη αμιαντούχων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

2.2 Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE)

Τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE) βρίσκονται στη θέση Ζιδάνι του νομού Κοζάνης, περίπου ένα (1) χιλιόμετρο νότια του ποταμού Αλιάκμονα κοντά στην τεχνητή λίμνη Πολυφύτου, που σχηματίστηκε εξαιτίας του ομώνυμου φράγματος. Απέχουν από την πόλη της Κοζάνης περίπου σαράντα (40) χιλιόμετρα και λειτουργούσαν από το 1982 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2000 [ΑΝ.ΚΟ, 2002].

Η παρουσία αμιάντου στην περιοχή της Μονής Ζιδανίου του Νομού Κοζάνης εντοπίστηκε για πρώτη φορά το 1936 ενώ στις αρχές της δεκαετίας του '50, προσδιορίστηκε ως το μεγαλύτερο κοιτάσμα αμιάντου στην Ελλάδα. Η μέση ποιότητα του εξορυσσόμενου αμιάντου ανήκει στην κατηγορία 4 σύμφωνα με την Καναδική κλίμακα ταξινόμησης (QAMA) [Karkanas, 1995]. Αυτό σημαίνει ότι το παραγόμενο προϊόν ήταν κατάλληλο πρωτίστως για αμιαντοπροϊόντα και δευτερευόντως για ύφανση. Στα 18 χρόνια λειτουργίας του μεταλλείου εξορύχτηκαν συνολικά 70 εκατομμύρια τόνοι πετρώματος σερπεντινίτη, από τα οποία παράχθηκαν 1 εκατομμύριο τόνοι χρυσοτιλικού αμιάντου [Vafeiadou, 2003].

Από το Μάρτιο του 2002, η κυριότητα των εγκαταστάσεων των MABE, έχει περιέλθει στη Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Κοζάνης για χρονικό διάστημα 30 ετών. Η παραχώρηση της χρήσεως όλων των εκτάσεων των MABE έγινε στο πλαίσιο προγραμματικής σύμβασης που υπογράφηκε στις 14-03-2002 μεταξύ των MABE, της εταιρείας «Ελληνικός Αμιάντος Α.Ε.», της ΕΤΒΑ και της Ν.Α. Κοζάνης. Η σύμβαση μεταξύ άλλων προβλέπει ότι η παραχώρηση της χρήσης των εγκαταστάσεων των MABE γίνεται με σκοπό την αποκατάσταση, αναβάθμιση και αξιοποίηση αυτών [Αναστασιάδου, 2004 & Gidarakos et al., 2006].



Σχήμα 2.2: Κλειστή εκμετάλλευση με τη μέθοδο των ορθών βαθμίδων [ΑΝ.ΚΟ, 2002].

Η διαδικασία παραγωγής του μεταλλεύματος διεξαγόταν στο μεταλλείο επί 18 έτη και διαιρούνταν σε τρεις φάσεις. Η εξόρυξη γινόταν σε ανοικτό μεταλλείο και εφαρμόζονταν η μέθοδος ορθών κλειστών βαθμίδων (Σχήμα 2.2). Περιελάμβανε την αποκάλυψη των στείρων υπερκείμενων (εκσκαφή, φόρτωση, μεταφορά και απόρριψη απ' ευθείας στην απόθεση του μεταλλείου) και την εξόρυξη του μεταλλεύματος και μεταφορά με μηχανικά μέσα στο εργοστάσιο. Η εξόρυξη του μεταλλεύματος και των βραχωδών στείρων γίνονταν με τη χρήση εκρηκτικών υλών. Η μεταφορά του ορυκτού προς το εργοστάσιο και τις αποθέσεις γίνονταν μέσα από εσωτερικούς δρόμους που δημιουργήθηκαν για να συνδέουν τις βαθμίδες. Η όλη διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας χοανοειδούς εκσκαφής, βάθους 180 μέτρων περίπου, με βαθμίδες ύψους 10 μέτρων και πλάτους 5 μέτρων [Αναστασιάδου, 2004].

Για την παραγωγή του τελικού προϊόντος (χρυσοτιλικός αμίαντος κατηγορίας 4) το μετάλλευμα υφίστατο κατεργασία τριών (3) σταδίων [Vafeiadou, 2003]:

1. Πρωτογενή θραύση (προεμπλουτισμός).
2. Δευτερογενή θραύση.
3. Διαχωρισμός και καθαρισμός (αποκονίωση) της ίνας – Ταξινόμηση στις αντίστοιχες ποιότητες.



Σχήμα 2.3: Χρυσοτιλικός αμίαντος πριν και μετά την κατεργασία των τριών (3) σταδίων [Gidakos et al., 2006].

Κατά το πρώτο στάδιο, το πέτρωμα (μεγέθους -1200mm) οδηγούνταν στο συγκρότημα του γυροσκοπικού θραυστήρα, δυναμικότητας 1.000t/h . Ακολούθως, το προϊόν του θραυστήρα (μεγέθους -150mm) κατευθυνόταν με μεταφορική ταινία προς το κυρίως συγκρότημα επεξεργασίας. Με τη βοήθεια ενός διαχωριστή, το μετάλλευμα κατέληγε σε δύο δονούμενα κόσκινα, τριπλού καταστρώματος (μεγέθους βροχίδας 100, 50 και 18mm , αντίστοιχα), δυναμικότητας 500 t/h έκαστο. Το προϊόν των -18mm (υγρασίας 10%),

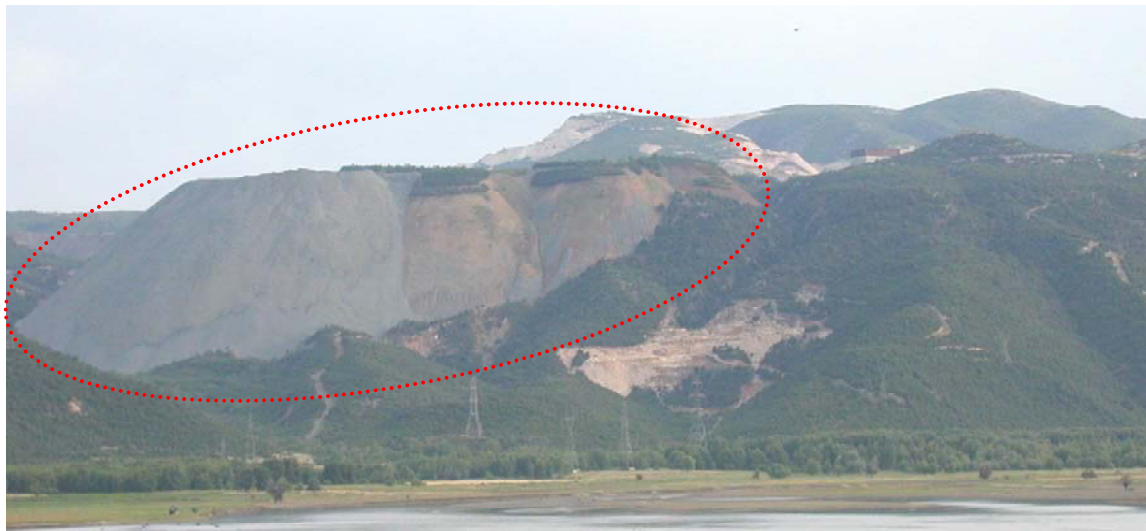
αποτελούσε περίπου το 40% – 45% της αρχικής τροφοδοσίας και αποθηκευόταν στα σιλό του υγρού μεταλλεύματος. Τα κοκκομετρικά κλάσματα +18mm οδηγούνται σε κρουστικούς – περιστροφικούς θραυστήρες, δυναμικότητας 100 – 150t/h έκαστος. Το υλικό κατευθυνόταν εν συνεχεία σε δονούμενα κόσκινα διπλού καταστρώματος, από τα οποία το προϊόν –8 mm κατευθυνόταν στα σιλό ξηρού μεταλλεύματος. Το προϊόν από τα σιλό του υγρού ξηραινόταν και κοσκινιζόταν. Το κλάσμα –8mm οδηγούνταν στα σιλό ξηρού μεταλλεύματος για το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας. Κατά το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας, το μέταλλευμα από τα σιλό ξηρού μεταλλεύματος διαχωριζόταν σε έξι παράλληλες γραμμές. Με διαφορετική κοσκίνιση, η ελεύθερη ίνα επέπλεε και αναρροφούνταν με τη βοήθεια του συστήματος κενού. Κατά το τρίτο στάδιο, με τη βοήθεια αεροδιαχωριστών και κυκλώνων, η ίνα του αμιάντου υφίστατο διαχωρισμό από τα σωματίδια του μητρικού πετρώματος, αποκονίωση και ταξινόμηση στις τελικές ποιότητες. Το δεύτερο και τρίτο στάδιο επεξεργασίας αποτελούσαν την κύρια κατεργασία του εμπλουτισμένου μεταλλεύματος. Η ίνα, μετά την τελική κατεργασία κατευθυνόταν, ως τελικό προϊόν, στο κύκλωμα συσκευασίας (Σχήμα 2.4), δυναμικότητας 15t/h, και συσκευαζόταν σε σάκους των 50Kg. Ακολούθως, οι σάκοι συσκευάζονταν σε παλέτες του ενός (1) τόνου, καλύπτονταν με πλαστικό κάλυμμα και δένονταν, με τη βοήθεια αυτόματου μηχανήματος, πριν διατεθούν στην αγορά [Αναστασιάδου, 2004].



Σχήμα 2.4: Ενσάκκιση τελικού προϊόντος [Αναστασιάδου, 2004].

Τα στείρα υλικά από το μεταλλείο αλλά και τα λεπτόκοκκα υλικά, που προέκυπταν μετά την επεξεργασία του ορυκτού από το εργοστάσιο, συσσωρεύτηκαν όλα αυτά τα χρόνια στη χαράδρα, που βρίσκεται στο ανατολικό και νότιο ανατολικό τμήμα των ορίων ιδιοκτησίας της εταιρίας, πολύ κοντά στον

ποταμό Αλιάκμονα (Σχήμα 2.5). Υπολογίστηκε ότι τα στείρα περιέχουν αμιάντο σε ποσοστά γύρω στο 0.2% [Παπαϊωάννου κ.α., 1982]. Με δεδομένο ότι η συνολική ποσότητα των στείρων υλικών στις αποθέσεις ανέρχεται στους 70 εκατ. τόνους, συνάγεται ότι οι όγκοι των αποθέσεων περιέχουν 138.000 τόνους καθαρού αμιάντου. Η έκταση που καταλαμβάνουν οι αποθέσεις είναι 532 στρέμματα και εξαιτίας της μορφολογίας του εδάφους διαμόρφωσαν σταδιακά από τα ανώτερα προς τα κατώτερα τμήματα ένα ενιαίο πρηνές ύψους 170 μέτρων χωρίς ενδιάμεσες βαθμίδες.



Σχήμα 2.5: Αποθέσεις ΜΑΒΕ [Αναστασιάδου, 2004].

2.3 Αμιαντοτσιμέντο

Το αμιαντοτσιμέντο προέρχεται από την ανάμιξη λεπτών ινών κατεργασμένου αμιάντου, τσιμέντου κατά DIN 1164 και του αναγκαίου για την ενυδάτωση του τσιμέντου νερού. Το ποσοστό σε ίνες αμιάντου ανέρχεται σε 10-15% (το ελληνικό αμιαντοτσιμέντο περιέχει συνήθως ίνες αμιάντου σε ποσοστό 9-12%). Μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλες κατάλληλες, επιτρεπόμενες από την Υπηρεσία Ελέγχου, συνδετικές ύλες (π.χ. ειδικά τσιμέντα, άσπρο τσιμέντο, ασβέστης, γύψος). Επιτρέπεται να προστεθούν χρωστικές και άλλες ουσίες, εφόσον έχουν τις απαιτούμενες ιδιότητες που καθορίζουν οι αντίστοιχοι κανονισμοί αμιαντοτσιμέντου. Το αμιαντοτσιμέντο υφίσταται είτε φυσική σκλήρυνση (ινοτσιμέντο), είτε τεχνητή με ατμό (ινο-λεπτοσκυρόδεμα), είτε και τα δύο. Στο αμιαντοτσιμέντο, ο αμιάντος είναι ισχυρά εγκλωβισμένος και οι ίνες αμιάντου αποτελούν ένα πλέγμα που προσδίδει στο αμιαντοτσιμέντο την απαιτούμενη αντοχή. Η πυκνότητα του αμιαντοτσιμέντου ανέρχεται σε 1tn/m^3 , ενώ ο χρόνος ζωής του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 20-30 χρόνια [SLIC, 2006]. Αυτό σημαίνει ότι

μετά το πέρας του χρόνου ζωής το υλικό, εξαιτίας φυσικής φθοράς, απελευθερώνει πιο εύκολα ίνες αμιάντου. Η πλειονότητα των προϊόντων αμιαντοτσιμέντου περιέχουν χρυσοτιλικό αμιάντο, αλλά μερικά παλιά προϊόντα όπως σωλήνες πίεσης, πλάκες και φύλλα, μπορεί να περιέχουν τους πιο επικίνδυνους τύπους αμιάντου, κροκιδόλιθο και αμοσίτη [Υπουργείο Εργασίας, 2003]. Στην Ελλάδα η εμπορία και χρήση του κροκιδόλιθου απαγορεύτηκε με την Υπουργική Απόφαση 2592/85 (ΦΕΚ 230/Β/1985).

Το αμιαντοτσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας διατριβής ήταν κυματοειδείς πλάκες αμιαντοτσιμέντου, που αποτελούσαν τη στέγη του κτιρίου της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Χανίων (Σχήμα 2.6). Το συγκεκριμένο υλικό δεν έχει υποστεί μηχανικές καταπονήσεις (σπασίματα), παρόλο που η επιφάνεια των πλακών αμιαντοτσιμέντου δεν ήταν καλυμμένη με κάποια επίστρωση (βαφή ή άλλο είδος επεξεργασίας) [Gidarakos et al., 2007].



Σχήμα 2.6: Δικαστικό Μέγαρο Χανίων (άποψη πριν την έναρξη των εργασιών αφαίρεσης του αμιαντοτσιμέντου 2007) [Gidarakos et al., 2007].

2.4 Νομοθετικό Πλαίσιο για τον αμιάντο και τα προϊόντα του

Στον αμιάντο έχουν δοθεί διάφορα επίθετα που χαρακτηρίζουν την επίπτωση που έχει στους ζωντανούς οργανισμούς και στο περιβάλλον.

Ο αμιάντος θεωρείται [Αναστασιάδου, 2004]:

- ✓ **Δηλητηριώδες συστατικό**
Δηλητήριο ορίζεται η ένωση που μπορεί να προκαλέσει θάνατο ή σοβαρή βλάβη στον οργανισμό, έπειτα από κατάποση ή εισαγωγή στον οργανισμό με ένεση ή δερματική επαφή ή επαφή με τα μάτια ή τους βλεννογόνους αδένες.
- ✓ **Καρκινογόνο ουσία**
Σύμφωνα με την Οδηγία (91/689/ΕΟΚ) ως καρκινογόνες ορίζονται *“ουσίες ή παρασκευάσματα οι οποίες με εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο ή να αυξήσουν τη συχνότητα του”*.
- ✓ **Τοξικό ρύπο**
Η τοξικότητα είναι η ιδιότητα των επικίνδυνων αποβλήτων που μπορεί να βλάψει και να αποβεί μοιραία τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση και το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο έχουν εκδώσει μια σειρά Οδηγιών σχετικές με τον αμιάντο [SLIC, 2006]. Άλλες αφορούν στον περιορισμό της κυκλοφορίας στην αγορά και στη χρήση αμιάντου, άλλες στην προστασία των εργαζομένων από τον αμιάντο και άλλες στην πρόληψη και μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από αμιάντο.

Η πρώτη κατηγορία βασίζεται στην Οδηγία 76/769 περί προσεγγίσεως των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων των κρατών μελών, που αφορούν σε περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και σε χρήση μερικών επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων (αμιάντος) και έχει υποστεί έως σήμερα περισσότερες από 29 τροποποιήσεις, αποτελώντας ουσιαστικά τη βασική Οδηγία, που περιορίζει την εμπορία και χρήση του αμιάντου στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η απαγόρευση έπρεπε να είχε μπει σε εφαρμογή σε κάθε χώρα μέλος της Ε.Ε. το αργότερο μέχρι την **1^η Ιανουαρίου του 2005**. Ωστόσο, όλα τα κράτη μέλη εκτός από την Ελλάδα, την Πορτογαλία και την Ισπανία έχουν ήδη απαγορεύσει με εθνικές νομοθεσίες τον χρυσοτιλικό αμιάντο.

Η δεύτερη κατηγορία βασίζεται στην Οδηγία 83/477 για την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμιάντο κατά τη διάρκεια της εργασίας και η οποία αντιπροσωπεύει το σημείο εκκίνησης στη διαδικασία εναρμόνισης των κανόνων για την ασφάλεια των εργαζομένων που εκτίθενται στον αμιάντο. Με την Οδηγία 89/391 σχετικά με την εφαρμογή μέτρων για την προώθηση της βελτίωσης της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων κατά την εργασία και τις τροποποιήσεις της (90/394 → 91/383 → 98/24) καθορίζονται συγκεκριμένα μέτρα για την προαγωγή της ασφάλειας και την προστασία της υγείας των εργαζομένων, που εκτίθενται σε καρκινογόνους παράγοντες την περίοδο της εργασίας.

Η τρίτη κατηγορία βασίζεται στην Οδηγία 87/217 σχετικά με την πρόληψη και τη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμίαντο και σχετίζεται με τα μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης της ρύπανσης από αμίαντο στον αέρα και το υδάτινο περιβάλλον. Με την Οδηγία 84/360 σχετικά με την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από βιομηχανικές εγκαταστάσεις θεσπίζεται ένα γενικό πλαίσιο, βάσει του οποίου απαιτείται άδεια για την εκμετάλλευση ή την ουσιαστική τροποποίηση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, που μπορούν να προκαλέσουν ατμοσφαιρική ρύπανση. Τέλος η Οδηγία 96/61 σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο ρύπανσης, προβλέπει μέτρα αποφυγής και, όταν αυτό δεν είναι δυνατό, μείωσης των εκπομπών από τις βιομηχανικές δραστηριότητες στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος και μέτρα για τα απόβλητα, ώστε να επιτευχθεί υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του.

Παρακάτω αναφέρονται οι Βασικές Οδηγίες που αφορούν συγκεκριμένα την διαχείριση αποβλήτων αμιάντου [ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., 2011 & Gidakos et al., 2009]:

1. Υ.Α. 15616/398/2010 (ΦΕΚ 1340/Β`/31.8.2010) Διαδικασία έγκρισης των προγραμμάτων εκπαίδευσης όλων όσων εμπλέκονται σε εργασίες με αμίαντο ή αμιαντούχα υλικά. Οργάνωση, εκτέλεση, λειτουργία, είδος, διάρκεια, δαπάνες εκτέλεσης, φορείς που διενεργούν τα προγράμματα εκπαίδευσης, διδακτέα ύλη, προσόντα των διδασκόντων και των εκπαιδευομένων, πιστοποιητικά που χορηγούνται και κάθε αναγκαία λεπτομέρεια.
2. Υ.Α. 21017/84/2009 (ΦΕΚ 1287/Β`/30.6.2009) Όροι και προϋποθέσεις λειτουργίας των επιχειρήσεων που ασχολούνται με τις εργασίες κατεδάφισης και αφαίρεσης αμιάντου ή/και υλικών που περιέχουν αμίαντο από κτίρια, κατασκευές, συσκευές, εγκαταστάσεις και πλοία, καθώς επίσης και με τις εργασίες συντήρησης, επικάλυψης και εγκλεισμού αμιάντου ή/και υλικών που περιέχουν αμίαντο.
3. ΠΔ 212 (09/10/2006) Προστασία των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία, σε συμμόρφωση με την οδηγία 83/477/ΕΟΚ του Συμβουλίου, όπως αυτή τροποποιήθηκε με την οδηγία 91/382/ΕΟΚ του Συμβουλίου και την οδηγία 2003/18/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου
4. Οδηγία 2003/18/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27 Μαρτίου 2003 για την τροποποίηση της οδηγίας 83/477/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 19 Σεπτεμβρίου 1983 για την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμίαντο κατά την εργασία, 27.03.2003
5. Οδηγία 91/382/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 25ης Ιουνίου 1991 για την τροποποίηση της οδηγίας 83/477/ΕΟΚ για την προστασία των

- εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμιάντο κατά τη διάρκεια της εργασίας
6. ΚΥΑ 8243/1113/91 (ΦΕΚ 138/8-3-1991) «Καθορισμός μέτρων και μεθόδων για την πρόληψη και μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από εκπομπές αμιάντου».
 7. Π.Δ. 70α (ΦΕΚ 31/17-2-1988) «Προστασία εργαζομένων που εκτίθενται σε αμιάντο κατά την εργασία»
 8. Οδηγία 87/217/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 19ης Μαρτίου 1987 σχετικά με την πρόληψη και τη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμιάντο, 19.03.1987
 9. Οδηγία 83/477/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 19 Σεπτεμβρίου 1983 για την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμιάντο κατά την εργασία
 10. Απόφαση του Συμβουλίου της 19ης Δεκεμβρίου 2002 για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το Παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ (2003/33/ΕΚ)
 11. Απόφαση του Συμβουλίου της 23ης Ιουλίου 2001 για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων
 12. ΚΥΑ 19396/1546/97 (ΦΕΚ 604Β) «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων»
 13. Οδηγία 97/42/ΕΚ του Συμβουλίου της 27ης Ιουνίου 1997 για την πρώτη τροποποίηση της οδηγίας 90/394/ΕΟΚ σχετικά με την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που συνδέονται με την έκθεση σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την εργασία (έκτη ειδική οδηγία κατά την έννοια του άρθρου 16, παράγραφος 1 της οδηγίας 89/391/ΕΟΚ), 27.06.1997
 14. Οδηγία 96/61 ΕΚ του Συμβουλίου της 24. Σεπτεμβρίου 1996 σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, 24.09.1996
 15. Οδηγία 94/31/ΕΚ του Συμβουλίου της 27ης Ιουνίου 1994 για την τροποποίηση της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ για τα επικίνδυνα απόβλητα, Επίσημη Εφημερίδα L 168 της 02.07.1994, S. 0028-0028, 27.06.1994
 16. Οδηγία 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991 περί επικίνδυνων αποβλήτων, Επίσημη Εφημερίδα L 377 της 31.12.1991, S. 0020-0027, 12.12.1991
 17. Οδηγία (90/394/ΕΟΚ) του Συμβουλίου της 28ης Ιουνίου 1990 σχετικά με την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που συνδέονται με

- την έκθεση σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την εργασία (έκτη ειδική οδηγία κατά την έννοια του άρθρου 16 παράγραφος 1 της οδηγίας 89/391/ΕΟΚ), 28.06.1990
18. Οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1975 σχετικά με τα απόβλητα, Επίσημη Εφημερίδα L 194 της 25.07.1975
19. Τεχνικοί κανόνες για επικίνδυνες ουσίες, αμιάντος εργασίες κατεδάφισης, εξυγίανσης ή συντήρησης, (TRGS 519) 2003, τελευταία διόρθωση στο ομοσπονδιακό φύλλο εργασίας (BArbBl.) 8/2001.

2.4.1. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης αμιάντου

Το όριο καθαρότητας μιας περιοχής από αμιάντο ορίζεται σε <0.01 ίνες/cm³ αέρα [ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., 2005]. Έτσι, μετά το πέρας των εργασιών αφαίρεσης των αμιαντούχων υλικών η συγκέντρωση των ινών αμιάντου στον αέρα της περιοχής που πραγματοποιήθηκαν οι εργασίες πρέπει να μη ξεπερνάει την παραπάνω τιμή. Όσον αφορά στα αποδεκτά επίπεδα συγκέντρωσης και έκθεσης στον αμιάντο κατά τη διάρκεια εργασιών αφαίρεσής του, ο Οργανισμός Εργασιακής Ασφάλειας και Υγιεινής (Occupational Safety and Health Administration - OSHA) θέτει ως Επιτρεπτό Όριο Έκθεσης (Permissible Exposure Limit - PEL) τις 0.1 ίνες/cm³ αέρα για οκτάωρη έκθεση ενός μέσου βάρους ενήλικα [Liddell et al., 2002 & WHO, 1996 & Eller, 1994]. Στην Ευρώπη, σύμφωνα με την Οδηγία 83/477, καθορίζεται όριο έκθεσης 0.1 ίνες/cm³ επί μία οκτάωρη περίοδο έκθεσης των εργαζομένων σε σκόνη που προέρχεται από αμιάντο ή από υλικά που περιέχουν αμιάντο και ειδικότερα χρυσωτικό αμιάντο. Στον Πίνακα 2.4 αναγράφονται τα όρια συγκέντρωσης ινών αμιάντου σε όλα τα περιβαλλοντικά μέσα.

Πίνακας 2.4: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμιάντο [Gidarakos et al., 2009].

ΟΡΙΑ	ΑΕΡΑΣ (ίνες/cm ³)	ΝΕΡΟ (ίνες/l)	ΕΔΑΦΟΣ
Όριο καθαρότητας	< 0.01 (ΕΕ)		
Όριο έκθεσης (8h)	0.1 (ΕΕ) 0.1 PEL (OSHA)		Δεν έχουν ορισθεί όρια
Οριακή τιμή	0.1 (ΕΕ)	7.000.000 (EPA/600/4-83-043 & EPA/600R-94/134)	

2.5 Διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων – η περίπτωση του αμιάντου

Στη διάρκεια των τελευταίων χρόνων οι περιβαλλοντικές αρχές των βιομηχανοποιημένων χωρών έχουν δώσει ιδιαίτερη έμφαση στη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων, καθώς έχουν συνειδητοποιήσει πως η περιβαλλοντική ζημιά που δύναται να προκαλέσουν είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι αρχικά περίμεναν και κυρίως ότι το κόστος της αποκατάστασης είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό της αρχικής ορθής διαχείρισης.

Η ορθή διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων περιλαμβάνει την εφαρμογή μιας σειράς μέτρων με στόχο την ανάκτηση πολύτιμων υλικών και την ελαχιστοποίηση του όγκου τους, καθώς επίσης και της ορθής και ασφαλούς μεταφοράς και αποθήκευσής τους σε ειδικές εγκαταστάσεις, όπου θα υποστούν κατάλληλη επεξεργασία προτού διατεθούν στο περιβάλλον [US EPA, 1993].

Δεδομένου της ιδιαίτερης καρκινογόνου φύσης του αμιάντου, η διαδικασία της αποξήλωσης – καθαίρεσης και απομάκρυνσης των αμιαντούχων υλικών απαιτεί τη χρήση ειδικού τεχνικού εξοπλισμού και εκπαιδευμένου προσωπικού σε θέματα διαχείρισης επικινδύνων αποβλήτων. Τα έργα αυτά πρέπει να πραγματοποιούνται μόνο από πιστοποιημένες και αδειοδοτημένες εταιρείες [ANSI, 1992].

Τα βασικά στάδια της ορθής διαχείρισης αμιαντούχων υλικών (π.χ. αφαίρεση αμιαντούχων υλικών από κτίριο) είναι τα εξής [SLIC, 2006 & Υπουργείο Εργασίας, 2003 & US EPA, 1993]:

- Αναγνώριση αμιάντου (έλεγχος υφιστάμενης κατάστασης των προς διαχείριση αμιαντούχων υλικών, χαρακτηρισμός υλικών)
- Σύνταξη σχεδίου εργασίας με βάση τη μελέτη εκτίμησης ρύπανσης αμιάντου
- Γνωστοποίηση των εργασιών στην αρμόδια υπηρεσία
- Μέτρα προστασίας / αποκλεισμός χώρων
- Εκπαίδευση των εργαζομένων που εκτίθενται, ή ενδέχεται να εκτεθούν, σε σκόνη αμιάντου
- Ειδική ιατρική επίβλεψη των εργαζομένων, που εκτίθενται ή ενδέχεται να εκτεθούν, σε σκόνη αμιάντου
- Εφαρμογή ατομικών μέτρων προστασίας
- Αποξήλωση αμιαντούχων υλικών
- Παρακολούθηση και μέτρηση
- Συσκευασία των αμιαντούχων υλικών
- Σήμανση των συσκευασιών για το περιεχόμενο τους
- Τελικές μετρήσεις και έκδοση πιστοποιητικού από ανεξάρτητους εξειδικευμένους εμπειρογνώμονες ότι ο χώρος είναι απαλλαγμένος από αμιάντο και ελεύθερος προς χρήση
- Τοποθέτηση αποβλήτων σε containers μεταφοράς
- Σήμανση containers

- Έλεγχος συμβατότητας φορτίου-αμιάντου
- Μεταφορά αμιάντου
- Εξασφάλιση αδείας προς διάθεση του φορτίου-αμιάντου στο εξωτερικό
- Εξασφάλιση διασυνοριακής αδείας μεταφοράς των αποβλήτων αμιάντου
- Έκδοση πιστοποιητικού (certificate of disposal) ότι ο αμιάντος έφθασε στο τελικό προορισμό του σε εγκεκριμένους χώρους του εξωτερικού προς διάθεση



Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι υπάρχει άμεση ανάγκη κατάλληλης τεχνολογίας επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών, ώστε να μη απαιτείται πλέον η αναγκαστική μεταφορά τους στο εξωτερικό, δεδομένου της έλλειψης ΧΥΤΕΑ στη χώρα μας!

Κεφάλαιο 3ο

Επεξεργασία Αμιαντούχων Υλικών

3	Επεξεργασία αμιαντούχων υλικών.....	55
3.1.	Υδροθερμική επεξεργασία.....	57
3.2.	Διαλυτοποίηση χρυσοτιλικού αμιάντου σε νερό.....	60
3.3.	Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	68
3.3.1	Αντιδράσεις χρυσοτιλικού αμιάντου με ισχυρά και ασθενή οξέα.....	70
3.4.	Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	71
3.4.1	Υπερκρίσιμες συνθήκες.....	70
3.4.2	Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	74

3 Επεξεργασία αμιαντούχων υλικών

Η ανάγκη της επεξεργασίας των υλικών που περιέχουν αμίαντο (Asbestos Containing Materials – ACMs), με σκοπό την αποτοξικοποίηση, αδρανιοποίηση ή μετατροπή/αποσύνθεσή τους, υπήρξε επιτακτική, έπειτα από τη συσχέτιση της εισπνοής των ινών του με έναν αριθμό ασθενειών καθώς και της εκτεταμένης χρήσης του εδώ και δεκαετίες, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο.

Τα υλικά που περιέχουν αμίαντο με τη διάρκεια των ετών απελευθερώνουν ίνες, ανάλογα με τον βαθμό φθοράς τους. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία εξαιτίας της τοξικότητάς τους δεν επιτρέπεται πλέον η χρήση τους, επομένως αυτά πρέπει να υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία (π.χ. σταθεροποιηθούν) και να μεταφερθούν σε ειδικό χώρο ταφής επικινδύνων αποβλήτων.

Η σταθεροποίηση/στερεοποίηση αποτελεί πάγια τακτική εγκλωβισμού τοξικών & επικινδύνων αποβλήτων, κατά την οποία πραγματοποιείται ανάμιξη των αποβλήτων με υλικά όπως το τσιμέντο, η άσβεστος, ποζολανικά και θερμοπλαστικά υλικά [LaGrega et al., 2001 & Means et al., 1995]. Αποτελεί ιδιαίτερα οικονομική επεξεργασία μεγάλης αποδοτικότητας χωρίς όμως να λύνεται πραγματικά το πρόβλημα των αποβλήτων αφού αυτά απαιτείται να μεταφερθούν σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ) και μάλιστα αυξάνοντας τον όγκο των αποβλήτων αφού η επεξεργασία επιτυγχάνεται με την προσθήκη πρόσθετων υλικών [Γιδαράκος, 2005 & LaGrega et al., 2001 & Means et al., 1995].

Στην Ελλάδα δεν υπάρχει σήμερα ΧΥΤΕΑ με αποτέλεσμα τα αμιαντούχα απόβλητα να μεταφέρονται στο εξωτερικό με υψηλό κόστος μεταφοράς και απόθεσης.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ορισμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών αποκλειστικά σε εργαστηριακή κλίμακα, εξαιτίας του υψηλού κόστους απόθεσής τους σε ΧΥΤΕΑ, μεταξύ αυτών η θερμική, η χημική και η μηχανική επεξεργασία [Αξιώτης 2009 & Zaremba et al., 2008 & Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006 & Gulumian 2005 & Αναστασιάδου, 2004 & Plescia et al., 2003 & Gualtieri et al., 2000].

Τα κριτήρια αξιολόγησης των τεχνικών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη (εξαρτάται από την κατανάλωση ενέργειας, τον χρόνο επεξεργασίας, τον απαιτούμενο εξοπλισμό, κλπ.), το περιβαλλοντικό κόστος (αφορά επικίνδυνα αντιδραστήρια, τοξικά αερίδια και απόβλητα της επεξεργασίας, κλπ.), την απόδοση ως προς το τελικό προϊόν και την ποιότητά του (επαναχρησιμοποίηση ή απόρριψη), καθώς και άλλα δευτερεύοντα κριτήρια (in situ – ex situ επεξεργασίες, πολυπλοκότητα επεξεργασίας κλπ.) [Αξιώτης, 2009].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η πιο κοινή αναπτυγμένη τεχνολογία επεξεργασίας χρυσοτιλικού αμιάντου είναι η θερμική, η οποία σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 900 - 1500°C μετατρέπει την δομή του υλικού, καθιστώντας το μη τοξικό [Martin, 1977]. Από τους 600 έως τους 800°C λαμβάνει χώρα η πλήρης αποϋδροξυλίωση του χρυσοτιλικού αμιάντου και σχηματίζεται άνυδρος σερπεντινίτης [Zaremba et al., 2008]. Το υλικό αυτό δεν φέρει κανένα από τα χαρακτηριστικά της δομής και των ιδιοτήτων του χρυσοτιλικού αμιάντου. Στη συνέχεια στους 1000 – 1250°C με κατάλληλη θερμική επεξεργασία ο αμιάντος μετατρέπεται σε μη-επικίνδυνο υλικό πυριτικής σύστασης (forsterite strips), ενώ σε συνθήκες άνω των 1250°C μετατρέπεται σε πυριτικό γυαλί (υαλοποίηση) με απώτερο στόχο την ανακύκλωσή του, π.χ. για την παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών [Gualtieri et al., 2000].

Έχουν γίνει ορισμένες προσπάθειες ώστε να μειωθεί το κόστος της συγκεκριμένης τεχνολογίας, μειώνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας με χρήση πρόσθετων ουσιών, όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2) [Fujishige et al., 2006]. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να μειωθεί η θερμοκρασία μετατροπής του αμιάντου στους 700°C, με τελικό προϊόν τον σπουρίτη [$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$].

Παρόλο που οι θερμικές διεργασίες αποτελούν τη βέλτιστη περιβαλλοντική λύση (χωρίς προσθήκη επικίνδυνων χημικών και τελικό, πλήρως αδρανοποιημένο προϊόν), μειονέκτημά τους αποτελεί το υψηλό κόστος λειτουργίας εξαιτίας των μεγάλων απαιτήσεων σε ενέργεια [Γιδαράκος, 2006]. Επίσης, ο αμιάντος στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν απαντάται μόνος του αλλά ως προσθήκη σε διάφορα υλικά με κυμαινόμενη συγκέντρωση (5% - 100%), το οποίο δεν καθιστά σε ορισμένες περιπτώσεις την θερμική επεξεργασία την βέλτιστη λύση [Roger, 1991].

Η ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου μπορεί επίσης να επιτευχθεί θερμικά με τη χρήση ακτινοβολίας με μικροκύματα [Zaremba, 2008 & Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006], καθώς και μηχανικά [Plescia et al., 2003]. Βασικοί παράμετροι αυτών των φυσικών διεργασιών είναι α) η θερμοκρασία και β) η χρονική διάρκεια της επεξεργασίας. Στην περίπτωση της επεξεργασίας με μικροκύματα τα απόβλητα αμιάντου αδρανοποιούνται σε μη επικίνδυνες πυριτικές φάσεις/δομές με επεξεργασία μικροκυμάτων. Συνήθως, προστίθεται μια μικρή ποσότητα ενεργοποιητή και στη συνέχεια το υλικό δέχεται ακτινοβολία για μερικά λεπτά με ένταση ακτινοβολίας 2.54GHz ενώ η όλη επεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας είναι η μετατροπή της δομής των ινών αμιάντου σε αδρανή οξειδία του μαγνησίου (MgO) καθώς και σε φοστερίτη (Mg_3SiO_4). Με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολίας επιτυγχάνεται η πλήρης υαλοποίηση των αποβλήτων αμιάντου καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται άνω των 1200°C. [Leonelli et al., 2006 & Boccaccini et al., 2007].

Κατά τη μηχανική (κατ' άλλους μηχανοκινητική ή μηχανοχημική) επεξεργασία η μετατροπή των αποβλήτων αμιάντου σε άμορφο υλικό επιτυγχάνεται με μηχανική ενέργεια. Αυτό συνεπάγεται ανάπτυξη μεγάλων φορτίων (συνήθως με περιστροφικό μύλο υψηλών ταχυτήτων) που έχει ως αποτέλεσμα τη θραύση, σύνθλιψη και διολίσθηση του υλικού σε μακρο-, μέσο- και μικρο-σκοπικό επίπεδο σε ιδιαίτερα μικρό χρονικό διάστημα (20 min), επηρεάζοντας την κρυσταλλική δομή του αμιάντου [Plescia et al., 2003]. Έτσι η διαδικασία της συνεχόμενης σύνθλιψης οδηγεί στην πλήρη μετατροπή της κρυσταλλικής δομής, δηλαδή σε μια νέα φάση κρυσταλλικότητας, φαινόμενο που συμβαίνει και κατά την τήξη. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελούν οι μικρές μεταφερόμενες μονάδες και η εύκολη χρήση τους, με ελάχιστες εκπομπές αερίων λόγω χρήσης κατάλληλων φίλτρων [Αξιώτης, 2009 & Γιδάρáκος, 2006].

Αντιθέτως, σκοπός των περισσότερων χημικών διαδικασιών επεξεργασίας αμιάντου είναι η επικάλυψη, αντικατάσταση ή μετακίνηση συγκεκριμένων χημικών ομάδων ή ιόντων της επιφάνειας της ίνας με οργανικές ή ανόργανες ουσίες, στοχεύοντας στην παρεμπόδιση αυτών των στοιχείων της ίνας που θεωρούνται ότι αντιδρούν με τα ανθρώπινα κύτταρα και προκαλούν ινώσεις και καρκίνο [Gulumian 2005 & Klockars et al., 1990]. Επίσης, καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της ίνας αμιάντου επιτυγχάνεται με χρήση ισχυρών οξέων, τα οποία όμως αποτελούν τοξικές ενώσεις που σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται πιο επικίνδυνες από ότι ο χρυσωτιλικός αμιάντος για την ανθρώπινη υγεία [Αξιώτης, 2009].

3.1. Υδροθερμική επεξεργασία

Ως υδροθερμική επεξεργασία ορίζεται η επεξεργασία οποιουδήποτε υλικού εντός της φάσης του νερού σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με ή χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων, τα οποία συντελούν στην επεξεργασία του υλικού.

Η υδροθερμική επεξεργασία, ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το διάλυμα επεξεργασίας (νερό με ή χωρίς πρόσθετα αντιδραστήρια) σε σχέση με το κρίσιμο σημείο του νερού, μπορεί να διαχωριστεί στις παρακάτω διεργασίες:

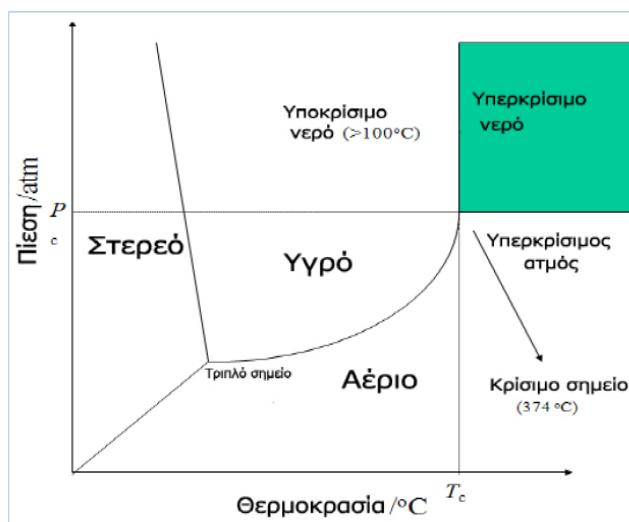
- Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού, και
- Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού.

Η κρίσιμη κατάσταση μιας καθαρής ουσίας για την μεταβολή από την αέρια στην υγρή φάση είναι ένα σύνολο φυσικών συνθηκών για τις οποίες η πυκνότητα και οι άλλες ιδιότητες της υγρής και της αέριας φάσης γίνονται ταυτόσημες [Himmelblau, 1974].

Το κρίσιμο σημείο είναι ένα οριακό σημείο που καθορίζει την εξαφάνιση της κατάστασης [Himmelblau, 1974].

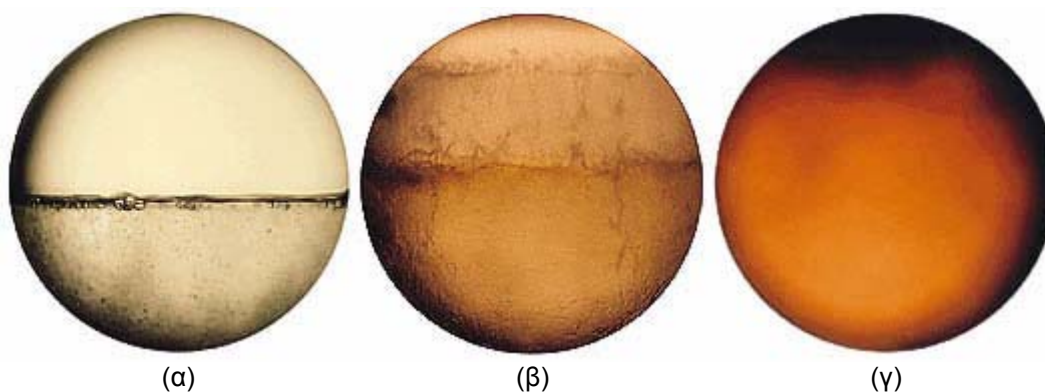
Ως κρίσιμη θερμοκρασία T_c μίας καθαρής ουσίας ορίζεται η θερμοκρασία πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να υγροποιηθεί όσο και αν συμπιεστεί, ενώ αντίστοιχα κρίσιμη πίεση P_c , ονομάζεται η πίεση πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να αεριοποιηθεί όσο και αν θερμανθεί [Περάκης, 2007]. Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση ορίζουν το κρίσιμο σημείο (Critical Point – CP) πάνω στο διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 3.1). Όταν μία καθαρή ουσία βρίσκεται σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από τις κρίσιμες τιμές, τότε παρουσιάζει ιδιότητες που δε θα μπορούσαν να χαρακτηρίσουν ούτε ένα υγρό, αλλά ούτε και ένα αέριο. Γι' αυτό το λόγο και θεωρείται ότι βρίσκεται σε μία νέα κατάσταση που ονομάζεται υπερκρίσιμη.

Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων του νερού. Από το Σχήμα 3.1 προκύπτει ότι όταν υδροθερμική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία $T < 374.15^\circ\text{C}$ πραγματοποιείται σε υποκρίσιμες συνθήκες, ενώ όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 374.15°C υφίστανται υπερκρίσιμες συνθήκες. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασία $T > 374.15^\circ\text{C}$ και πίεση $P < 218.3\text{bar}$ το νερό έχει μετατραπεί σε υπερκρίσιμο ατμό, ενώ όταν η πίεση υπερβαίνει τα 218.3bar , σε υπερκρίσιμο νερό.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα φάσεων του νερού [Αξιιώτης, 2009].

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι εναλλαγές φάσης του νερού αυξάνοντας τη θερμοκρασία και την πίεση. Από τη φυσική του κατάσταση (α) σε υποκρίσιμη ενεργειακά υψηλότερη (β) και τέλος στην υπερκρίσιμη κατάσταση (γ) με την χαρακτηριστική ιριδίζουσα θολότητα.



Σχήμα 3.2: Διαφορετικές φάσεις του νερού: (α) υγρή (β) ατμός (γ) υπερκρίσιμη κατάσταση.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πλήθος εργασιών που ασχολούνται με την επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού με την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, κυρίως σε έντονα όξινες συνθήκες [Turci et al., 2007 & Habaue et al., 2006 & Oberdorster et al., 1980 & Jaurnad et al., 1984 & Heasman et al., 1986]. Αντιθέτως δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα για την υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού [Anastasiadou 2010 & Αζιώτης, 2009 & Sigon et al., 2006].

Η εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας στην περίπτωση των αμιαντούχων υλικών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους επεξεργασίας, εξαιτίας του ασφαλούς τρόπου διαχείρισης των υλικών, που δεν είναι άλλος από την διαβροχή των υλικών με νερό για την αποφυγή απελευθέρωσης των επικινδύνων ινών αμιάντου στο περιβάλλον. Η υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών διασφαλίζει τις βέλτιστες και ασφαλέστερες συνθήκες επεξεργασίας αυτών των υλικών που χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης λόγω της υψηλής τοξικότητας που τα διέπει όταν διαχέονται στο περιβάλλον.

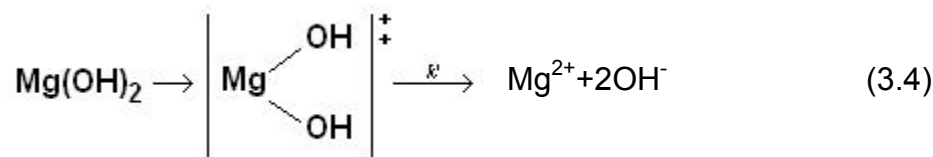
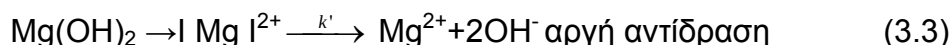
Ακολουθεί η ανάλυση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες και σε υπερκρίσιμες συνθήκες ξεχωριστά. Αρχικά αναπτύσσεται η συμπεριφορά του χρυσοτιλικού αμιάντου στο νερό. Στη συνέχεια αναφέρεται η επίδραση πρόσθετων αντιδραστηρίων κατά την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες και η επίδραση οξέων στην εκχύλιση μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα της ίνας με απώτερο σκοπό την καταστροφή της δομής της ίνας.

3.2. Διαλυτοποίηση χρυσοτιλικού αμιάντου σε νερό

Η μελέτη συμπεριφοράς του αμιάντου στο νερό ήρθε στο επίκεντρο στο τέλος της δεκαετίας του '70. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανακάλυψη και συνειδητοποίηση της επικινδυνότητας των αμιαντούχων υλικών, που είχε ως αποτέλεσμα την μελέτη της διαλυτοποίησης του αμιάντου κυρίως σε ήπιες συνθήκες, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία σώματος και pH βιολογικών διαλυμάτων [Bales et al., 1985 & Morgan et al., 1984 & Polissar et al., 1984 & Morgan et al., 1971]. . Στόχος των μελετών ήταν η τοξικολογική ανάλυση του αμιάντου, κυρίως η απόδόμηση των ινών εντός του ανθρώπινου σώματος από τους μηχανισμούς άμυνας του [Browne et al., 2005 & Dodson et al., 2003 & Schreier et al., 1989 & Webber et al., 1988 & Bales et al., 1985 & Polissar et al., 1984 & Parry, 1983 & Conforti et al., 1981 & Meigs et al., 1980 & Chowdhury, 1975 & Hostetler et al., 1968 & Choi et al., 1972 & Chowdhury et al., 1975 & Belanger et al., 1968].

Άλλες μελέτες προσπαθούσαν να συσχετίσουν τη διαλυτοποίηση του αμιάντου στο νερό με παραμέτρους, όπως είναι το pH και άλλα διαλυμένα ιόντα (μαγνήσιο, ασβέστιο). Οι μελέτες αυτές επικεντρώνονται στην ύπαρξη αμιάντου στο φυσικό νερό, προερχόμενου κυρίως από την αποσάρθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων, αλλά και από ανθρώπινη παρέμβαση (εξόρυξη, χρήση) [Koumantakis et al., 2009 & Cecchet et al., 2005 & Grant et al., 2002 & Buzio et al., 2000 & Morgan, 1997 & Monaro et al., 1983 & Schreier et al., 1981 & Siegrist et al., 1980].

Έχει υπολογιστεί ότι για μια μονάδα (unit cell) χρυσοτιλικού αμιάντου λαμβάνει χώρα ο ακόλουθος μηχανισμός διαλυτοποίησης, υποθέτοντας ότι κυριαρχεί οξείδιο του μαγνησίου στην επιφάνεια:

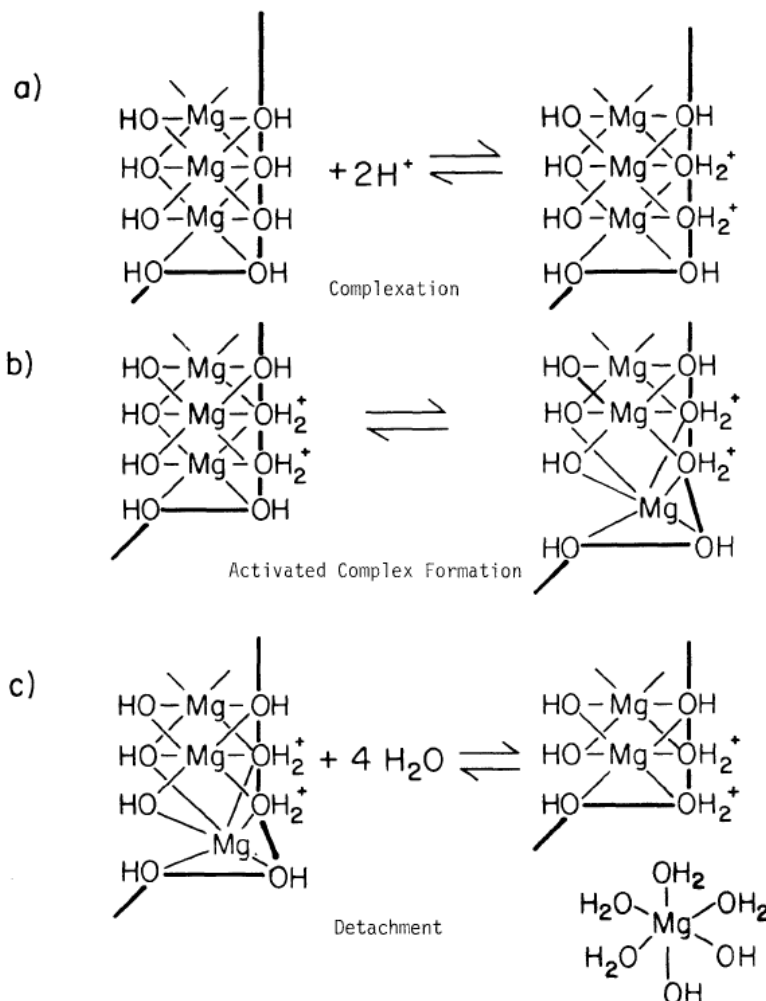


Αργή διαλυτοποίηση



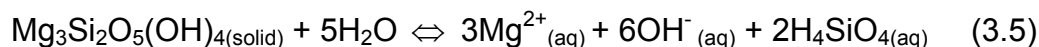
Το Σχήμα 3.3 αναπαριστά τα στάδια της απελευθέρωσης ενός κατιόντος μαγνησίου από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου. Αρχικά λαμβάνει χώρα

(α) η προσκόλληση πρωτονίων στην επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου, στη συνέχεια πραγματοποιείται (β) ο σχηματισμός ενεργών συμπλόκων με αποτέλεσμα την επιμήκυνση των δεσμών κατιόντων μαγνησίου και των οξειδίων της δομής και τέλος ολοκληρώνεται γ) η αποσύνδεση του κατιόντος μαγνησίου από την επιφάνεια και σύνδεσή του (coordination) με τα μόρια του νερού.



Σχήμα 3.3: Στάδια απελευθέρωσης κατιόντων Mg^{2+} από την επιφάνεια του χρυσοτιλικού αμιάντου [Hostetler et al., 1968]

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος διαλυτοποιείται στο νερό σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [Hostetler et al., 1968]:



Η σταθερά διαλυτότητας k_{chr} υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (3.6):

$$k_{chr} = [Mg^{2+}]^3 [OH^-]^6 [H_4SiO_4]^2 \quad (3.6)$$

Αντίστοιχα, η διάσταση του νερού περιγράφεται στην ακόλουθη εξίσωση:



ενώ, η σταθερά διαλυτότητας K_w του νερού υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (3.8)

$$K_w = [\text{H}^+]^2[\text{OH}^-] \quad (3.8)$$

Είναι φανερό η εξάρτηση της διαλυτότητας του χρυσουλικού αμιάντου συναρτήσει του pH. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την εξίσωση 3.1, η διαλυτοποίηση ενισχύεται σε όξινες συνθήκες.

Η γενική εξίσωση κινητικής για την διαλυτοποίηση είναι η ακόλουθη:

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης} = \frac{dC}{dt} = k' C^n \quad (3.9)$$

όπου:

C η συγκέντρωση

k' η σταθερά διαλυτοποίησης (min), η οποία περιλαμβάνει συντελεστή επιφανειακής τραχύτητας και ένα συντελεστή ενεργής επιφάνειας,

t ο χρόνος διαλυτοποίησης (min) και

n σταθερά αντίδρασης

Η σταθερά διαλυτοποίησης k' μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^{++}/RT} e^{\Delta S^{++}/R} \quad (3.10)$$

όπου:

k η σταθερά Boltzmann,

h η σταθερά Planck,

T η απόλυτη θερμοκρασία (K)

ΔF^{++} η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης

ΔH^{++} η θερμότητα ενεργοποίησης

ΔS^{++} η εντροπία ενεργοποίησης

R η παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314 joule/mol·deg)

Στην περίπτωση των ιόντων υδροξυλίου η εξίσωση (3.9) λαμβάνει τη μορφή:

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης ιόντων υδροξυλίου} = \frac{d[OH^-]}{dt} = k'[OH^-]^n \quad (3.11)$$

Η εξίσωση 3.9 είναι πρώτης τάξης [Choi et al., 1972] οπότε $n=1$ και η εξίσωση 3.10 λαμβάνει την μορφή:

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{++}/R} [OH^-] e^{-\Delta H^{++}/RT} \quad (3.12)$$

Η εξίσωση 3.10 μετατρέπεται μετά την λογαρίθμηση στην παρακάτω:

$$\log \frac{\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης}}{T} = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{2.3R} + \log[OH^-] - \frac{\Delta H^{++}}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.13)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 3.11 υπολογίζεται η θερμότητα ενεργοποίησης ΔH^{++} προβάλλοντας το λογάριθμο του ρυθμού διαλυτοποίησης των ιόντων υδροξυλίου συναρτήσει του $1/T$. Η κλίση της συνάρτησης αποτελεί την ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία ανέρχεται σε 6.5 kcal/mole [Choi et al., 1972].

Αντίστοιχα, για την περίπτωση διαλυτοποίησης του χρυσουλικού αμιάντου και την απελευθέρωση των κατιόντων Mg^{2+} στο νερό η εξίσωση (3.9) λαμβάνει την μορφή:

$$\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης ιόντων μαγνησίου} = \frac{d[Mg^{2+}]}{dt} = k'[Mg^{2+}]^n \quad (3.14)$$

και

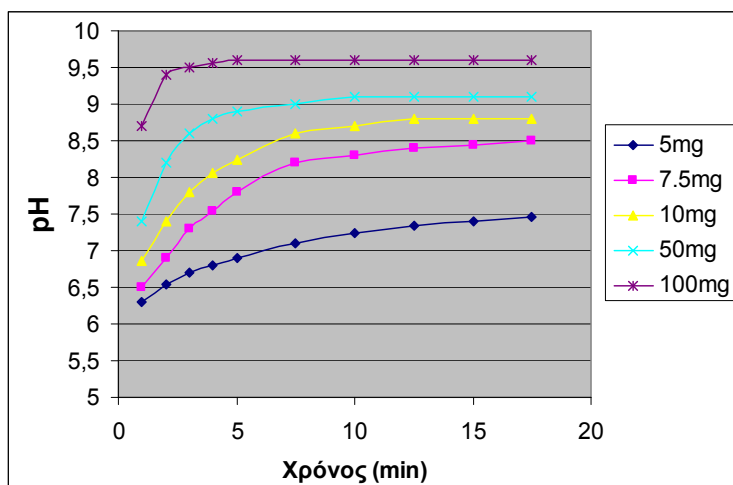
$$\log \frac{\text{Ρυθμός διαλυτοποίησης}}{T} = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{2.3R} + \log[Mg^{2+}] - \frac{\Delta H^{++}}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.15)$$

Προβάλλοντας ξανά τον λογάριθμο του ρυθμού διαλυτοποίησης των κατιόντων Mg^{2+} συναρτήσει του $1/T$ υπολογίζεται η θερμότητα ενεργοποίησης ΔH^{++} και στη συνέχεια η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία για την περίπτωση των κατιόντων Mg^{2+} ανέρχεται σε 5.48 kcal/mole [Choi et al., 1972]. Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η διαλυτοποίηση και των 2 ιόντων (OH^- και Mg^{2+}) από την επιφάνεια του χρυσουλικού αμιάντου εξαρτάται από την διάχυσή τους εντός διαλύματος.

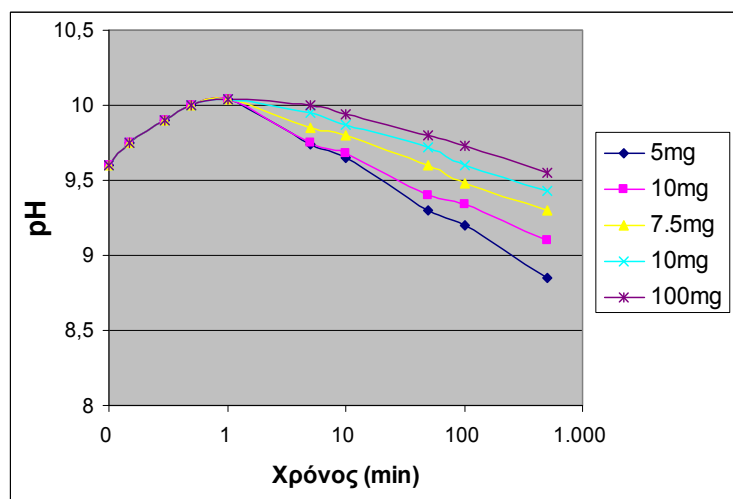
Επίσης, η διαλυτοποίηση του χρυσουλικού αμιάντου είναι γραμμική για μικρό χρονικό διάστημα, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους η διαλυτοποίηση λαμβάνει μη γραμμική μορφή [Choi et al., 1972].

Στα Σχήματα 3.4 και 3.5 απεικονίζεται η μεταβολή του pH, η οποία οφείλεται στη διαλυτοποίηση του χρυσουλικού αμιάντου και στην απελευθέρωση ιόντων OH^- , συναρτήσει του χρόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($25^\circ C$). Παρατηρείται, λοιπόν, αρχική αύξηση του pH, καθώς υπάρχει λογαριθμική αύξηση ιόντων OH^- στο διάλυμα. Από το Σχήμα 3.4 φαίνεται επίσης ότι η αύξηση του pH εξαρτάται

από την ποσότητα του χρυσοτιλικού αμιάντου που διαλυτοποιείται. Με την πάροδο του χρόνου η τιμή του pH μειώνεται ξανά (Σχήμα 3.5), γεγονός το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στο σχηματισμό ιόντων $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ και MgOH^+ στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια που εκτίθεται καθώς διαλύεται ο χρυσοτιλικός αμιάντος και «ξετυλίγεται» η κυλινδρική δομή της ίνας του.



Σχήμα 3.4: Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μικρούς χρόνους διαλυτοποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].

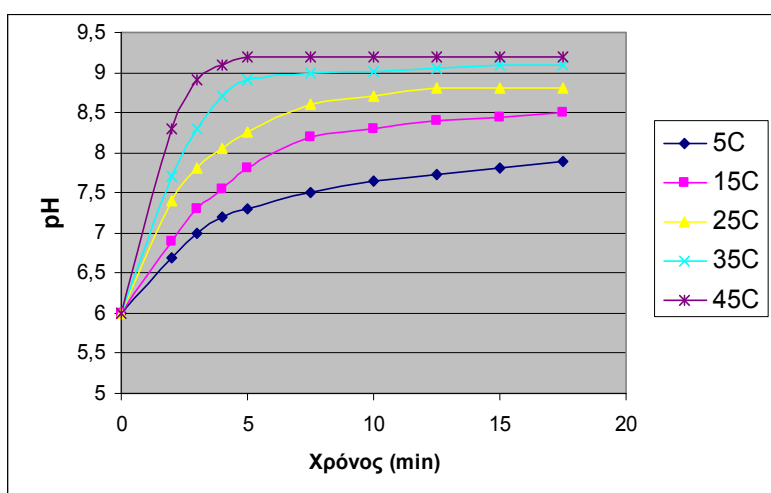


Σχήμα 3.5: Μεταβολή pH συναρτήσει της ποσότητας χρυσοτιλικού αμιάντου για μεγάλους χρόνους διαλυτοποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].

Έχει αποδειχθεί επίσης ότι η διαλυτοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας [Hostetler et al., 1968]. Στη

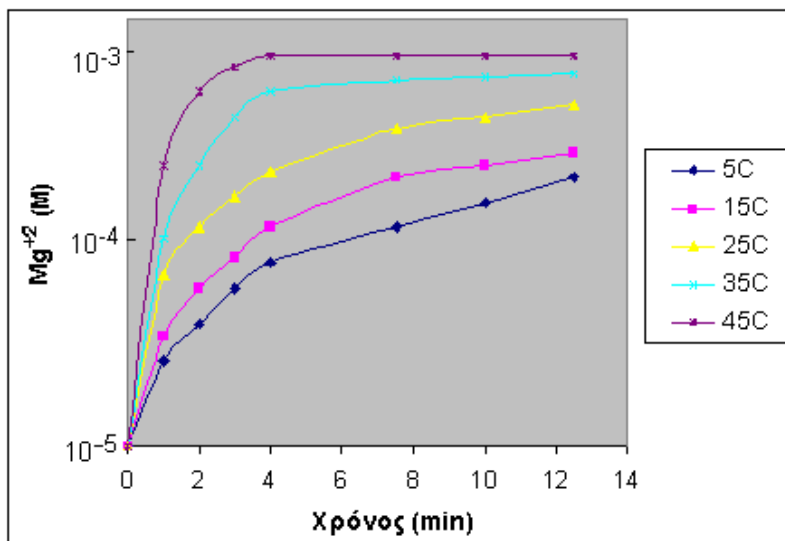
βιβλιογραφία αναφέρονται μελέτες που εξετάζουν την διαλυτότητα του χρυσοτιλικού αμιάντου σε θερμοκρασίες έως 45°C, δεδομένου ότι, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος ήταν στο παρελθόν αποκλειστικά η διαλυτότητα του χρυσοτιλικού αμιάντου εντός κυτταρικών διαλυμάτων [Bales et al., 1985 & Polissar et al., 1984 & Belanger et al., 1968].

Στο Σχήμα 3.6 απεικονίζεται η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C. Παρατηρείται άνοδο του pH συναρτήσει της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται στη αύξηση της διαλυτότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου με την άνοδο της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.6: Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 3.6 απεικονίζεται η αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων Mg^{2+} συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες (5, 25 και 45°C).



Σχήμα 3.7: Μεταβολή συγκέντρωσης Mg^{2+} συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασιακό εύρος 5-45°C (κοκκομετρία 325 mesh, αρχικό pH = 6.0, όγκος νερού = 100ml) [Choi et al., 1972].

Εμφανώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων OH^- και Mg^{2+} κατά τη διαλυτοποίηση του χρυσοσιλικού αμιάντου στο νερό, υποδεικνύοντας ότι το επιφανειακό στρώμα υδροξυλίου και μαγνησίου διαλυτοποιείται, απελευθερώνοντας τα ιόντα OH^- και Mg^{2+} στο διάλυμα. Ωστόσο, ο ρυθμός διαλυτοποίησης μειώνεται και σταθεροποιείται με το χρόνο σε σταθερή θερμοκρασία, όπως αποδεικνύεται από τα παραπάνω σχήματα.

Ο αρχικός ρυθμός διαλυτότητας των ιόντων OH^- και Mg^{2+} ανέρχεται σε μια μονάδα pOH/min , και $3.06 \times 10^{-2} M/min$, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C).

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται μέθοδος υπολογισμού της σταθεράς διαλυτότητας (K_{chr}) σε διάφορες θερμοκρασίες [Hostetler et al., 1968 & King et al 1967]. Συγκεκριμένα, η σταθερά διαλυτότητας (K_{chr}) μπορεί να υπολογιστεί, από την παρακάτω σχέση, για οποιαδήποτε θερμοκρασία (T), αρκεί να είναι γνωστή η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG°_T) [Hostetler et al., 1968]:

$$\Delta G^{\circ}_T = - RT \ln K_{chr T} \quad (3.16)$$

όπου:

ΔG°_T η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (Gibbs)

T η απόλυτη θερμοκρασία (K)

K_{chr} η σταθερά διαλυτότητας του χρυσοσιλικού αμιάντου

R η παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314 joule/mol·deg)

Όταν είναι γνωστή η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης σε μια δεδομένη θερμοκρασία T_1 , τότε αυτή μπορεί να υπολογιστεί για οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία T_2 , σύμφωνα με την εξίσωση (3.17):

$$\Delta G_{T_2}^{\circ} = \Delta G_{T_1}^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ} (T_2 - T_1) - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} d \ln T + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} dT \quad (3.17)$$

όπου:

ΔG_T° η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (Gibbs)

T η απόλυτη θερμοκρασία (K)

ΔS° η εντροπία ενεργοποίησης

ΔC_p η σχετική μοριακή θερμοχωρητικότητα

Υποθέτοντας ότι $\Delta C_p^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2}$ αποτελεί τη μέση τιμή της μεταβολής της σχετικής μοριακής θερμοχωρητικότητας από τους 25 σε t_2 °C η εξίσωση 3.17 λαμβάνει την μορφή [Criss et al., 1964]:

$$\Delta(\Delta G^{\circ}) = \Delta G_{t_2}^{\circ} - \Delta G_{25^{\circ}}^{\circ} = -\Delta S_{25}^{\circ} (t_2 - 25) + \Delta C_p^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} \cdot \left[(t_2 - 25) - T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \right] \quad (3.18)$$

όπου:

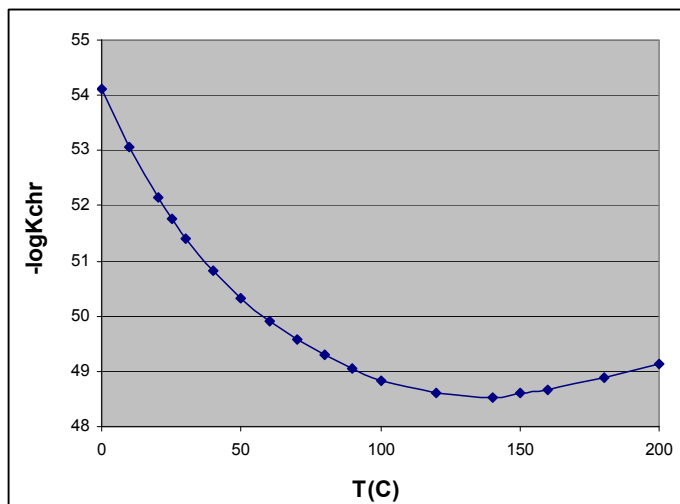
T_1 ισούται με 298.15 K

Οι τιμές των ΔG° και ΔS° σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) είναι γνωστές από την βιβλιογραφία [King et al., 1967 & Luce et al., 1966 & Robie et al., 1966 & Morey et al., 1964 & Criss et al., 1964 Fournier et al., 1962], ενώ σύμφωνα με την εξίσωση 3.5 διαλυτοποίησης του χρυσοτιλικού αμιάντου, η $\Delta C_p^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2}$ μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση 3.19:

$$\Delta C_p^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} = 3C_{pMg^{2+}}^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} + 6C_{pOH^{-}}^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} + 2C_{pH_4SiO_4}^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} - 5C_{pH_2O}^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} - C_{pChr}^{\circ}]_{25^{\circ}}^{t_2} \quad (3.19)$$

Στη βιβλιογραφία έχει υπολογιστεί η σταθερά διαλυτότητας (K_{chr}) για θερμοκρασιακό εύρος 0°C έως 200°C [Hostetler et al., 1968].

Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής του αρνητικού λογάριθμου της σταθεράς διαλυτότητας ($-\log K_{chr}$) του χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.8: Σταθερά διαλυτότητας ($-\log K_{chr}$) χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας [Luce, 1966].

Γενικά, η τιμή της σταθεράς διαλυτότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου κυμαίνεται μεταξύ $10^{-54.1}$ και $10^{-49.1}$ για θερμοκρασία διαλυτοποίησης 0 και 200°C, αντίστοιχα. Μέγιστη τιμή διαλυτότητας παρατηρείται στους 135°C όπου η σταθερά διαλυτότητας ανέρχεται σε $K_{chr} = 10^{-48.4}$.

Σημαντικό είναι το γεγονός ότι για θερμοκρασίες $<100^\circ\text{C}$, κατά την διαλυτοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου στο νερό υπάρχουν 2 φάσεις ύλης, συγκεκριμένα η στερεή και η υγρή φάση, ενώ για θερμοκρασίες $>100^\circ\text{C}$ συνυπάρχουν 3 φάσεις, η στερεή, η υγρή και η αέρια φάση (ατμός) εντός του διαλύματος. Ανάλογα λοιπόν με την αναπτυσσόμενη εντός συστήματος πίεση, απαιτείται διόρθωση των θερμοχημικών χαρακτηριστικών (θερμοχωρητικότητα).

Επίσης, μελέτες έχουν δείξει ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του μαγνησίου εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια των πυριτικών ορυκτών [Morgan et al., 1984 & Luce et al., 1972] και από την κοκκομετρία του υλικού [Bales, 1997 & Gronow, 1987]. Συγκεκριμένα ο ρυθμός απελευθέρωσης κατιόντων Mg^{2+} αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους των κόκκων του χρυσοτιλικού αμιάντου [Gronow, 1987].

3.3. Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες - Χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων

Μελέτες έχουν δείξει ότι ο χρυσοτιλικός αμιάντος προσβάλλεται σε μεγάλο βαθμό από οξέα [Morgan et al. 1977 & Hodgson, 1979]. Στο παρελθόν έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικοί τύποι όξινων διαλυμάτων ή συνδυασμοί αυτών, για

την επιμέρους ή ολοκληρωτική διάλυση του [Turci et al., 2007 & Habaue et al., 2006 & Oberdorster et al., 1980 & Journad et al., 1984 & Heasman et al., 1986].

Σύμφωνα με τους Bales & Morgan (1985), ο ρυθμός απελευθέρωσης κατιόντων Mg^{2+} από το κρυσταλλικό του πλέγμα εξαρτάται από την συγκέντρωση κατιόντων H^+ στο διάλυμα επεξεργασίας σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$r = k'_1 [H^+]^{0.24} \quad (3.20)$$

όπου:

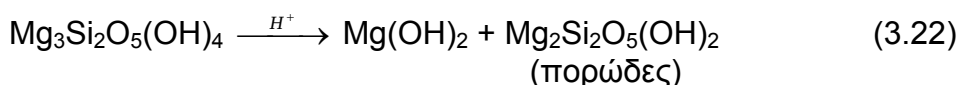
η σταθερά k'_1 εξαρτάται από τον μηχανισμό διαλυτοποίησης, από την ειδική επιφάνεια και το επιφανειακό φορτίο του δείγματος.

Οι παράμετροι αυτές εξαρτώνται από την θερμοκρασία και την οξύτητα του διαλύματος επεξεργασίας.

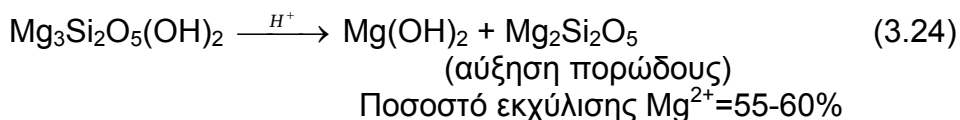
Ένας ενδεχόμενος μηχανισμός διαλυτοποίησης του χρυσοτιλικού αμιάντου έχει προταθεί από τον Kirkemboi (1988), ο οποίος στηρίζεται στη δομή και στη στοιχειομετρία του, καθώς και στις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που προκύπτει μετά την ολική διαλυτοποίηση του μαγνησίου.

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός διαλυτοποίησης αποτελείται από 3 κύρια στάδια και 2 υποστάδια που παρουσιάζονται παρακάτω:

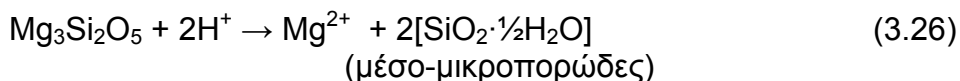
Στάδιο 1:



Στάδιο 2:



Στάδιο 3:

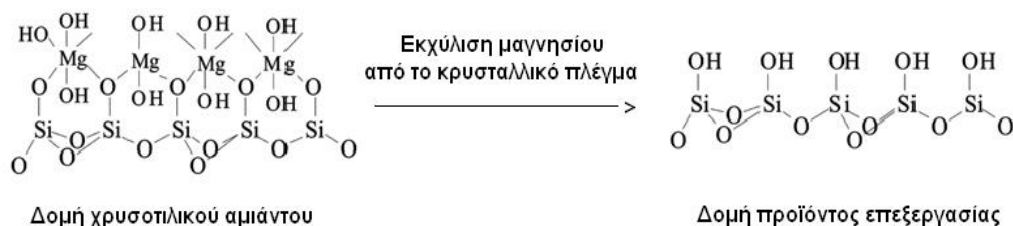


Κατά την εκχύλιση των κατιόντων Mg^{2+} από το κρυσταλλικό του πλέγμα, το υλικό αποκτά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες (Στάδια 1 και 2). Το τελικό προϊόν μετά το 3^ο στάδιο διαλυτοποίησης αποτελείται επί το πλείστον από άμορφο πυρίτιο και παρουσιάζει αυξημένο πορώδες εξαιτίας της καταστροφής

της δομής της ίνας. Το 3 στάδιο διαλυτοποίησης λαμβάνει χώρα μόνο όταν υφίστανται ιδιαίτερα όξινες συνθήκες και είναι ιδιαίτερη αργή αντίδραση.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τον παραπάνω μηχανισμό διαλυτοποίησής του, το 1/2 με 2/3 του μαγνησίου εκχυλίζεται σχετικά εύκολα από την δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου, ενώ για την εκχύλιση του υπόλοιπου μαγνησίου απαιτείται επιπλέον ενέργεια, η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας, είτε με την προσθήκη κατιόντων H^+ [Vaillancourt et al., 1997 & Hyatt et al., 1982 & Bleiman et al., 1975 & Atkinson et al., 1973].

Στο Σχήμα 3.9 απεικονίζεται η δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την ολική εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα.



Σχήμα 3.9: Δομή πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την ολική εκχύλιση του μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα.

3.3.1 Αντιδράσεις χρυσοτιλικού αμιάντου με ισχυρά και ασθενή οξέα

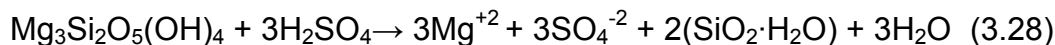
Στη βιβλιογραφία αναφέρονται μελέτες που χρησιμοποιούν ιδιαίτερα ισχυρά ανόργανα οξέα, όπως υδροφθορικό, νιτρικό, χρωμικό, υδροχλωρικό και θειικό οξύ σε διάφορες συγκεντρώσεις, χρόνους και θερμοκρασίες επεξεργασίας [Heasman et al., 1989 & Hyatt et al., 1982 & Bleiman et al., 1975 & Atkinson et al., 1973]. Ορισμένες μελέτες χρησιμοποιούν επίσης ασθενή οργανικά οξέα, όπως οξαλικό, οξικό και μυρμηγκικό οξύ κυρίως εξαιτίας του μικρότερου περιβαλλοντικού τους φορτίου [Mirick, 1991 & Sugama et al., 1998].

Ενδεικτικά αναφέρονται οι αντιδράσεις χρυσοτιλικού αμιάντου με ορισμένα ισχυρά και ασθενή οξέα, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, δίνονται οι αντιδράσεις με 2 ισχυρά οξέα (υδροχλωρικό και θειικό οξύ) και 2 οργανικά οξέα (γαλακτικό και μυρμηγκικό οξύ), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

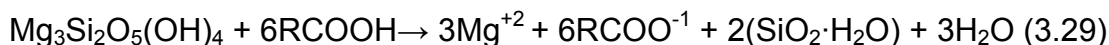
Υδροχλωρικό οξύ (Wang et al., 2006):



Θειικό οξύ (Sugama et al., 1998):

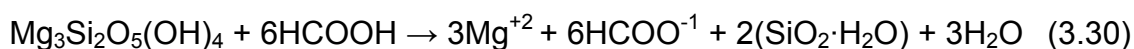


Γαλακτικό οξύ:



όπου: $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$

Μυρμηγκικό οξύ (Cheshire, 2003):



Τα προϊόντα των αντιδράσεων εξαρτώνται κυρίως από το pH, την θερμοκρασία και την συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Οι τιμές του αρνητικού λογάριθμου της σταθεράς ιοντισμού (pK_a) των οξέων μεταβάλλονται ως εξής: Γαλακτικό οξύ (3.86) > Μυρμηγκικό οξύ (3.75) > Θειικό οξύ (3.4) > Υδροχλωρικό οξύ (-6.3).

3.4. Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση έχει δείξει ότι το νερό σε υπερκρίσιμες συνθήκες έχει εφαρμοστεί ευρέως για την επεξεργασία οργανικών κυρίως υγρών αποβλήτων [Αξιώτης, 2009 & Kalderis et al., 2008]. Ορισμένες μελέτες υποστηρίζουν ότι ο υπερκρίσιμος ατμός μπορεί να διασπάσει φυσικές οργανικές και ανόργανες ουσίες και υλικά [Περάκης, 2007 & Kashimura et al., 2004]. Η χρήση νερού σε υπερκρίσιμη κατάσταση προσφέρει καλύτερες συνθήκες διαλυτότητας και αυξάνει την απόδοση της διαδικασίας δειξόδυσσης του αντιδρώντος υγρού με τον αμιάντο ή τα αμιαντούχα υλικά [Αξιώτης, 2009].

3.4.1 Υπερκρίσιμες συνθήκες

Για την κατανόηση των υπερκρίσιμων ρευστών και ειδικότερα του υπερκρίσιμου νερού, είναι αναγκαίο να μελετηθεί η χημεία του νερού και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του, από τις κανονικές έως τις υπερκρίσιμες συνθήκες, διαπιστώνοντας τις νέες ιδιότητες του νερού που το καθιστούν τόσο εξαιρετικό μέσο επεξεργασίας υλικών. Στις κρίσιμες συνθήκες οι τιμές κάποιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προσεγγίζουν αυτές των υγρών, ενώ κάποιες άλλες αυτές των αερίων. Γενικά, τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν πολύ καλές ρεολογικές ιδιότητες, αντίστοιχες με αυτές

των αερίων (άριστη διαχυτότητα), καθώς και πολύ καλές διαλυτικές ικανότητες, αντίστοιχες με αυτές των υγρών [Περάκης, 2009 & Kalderis, 2001].

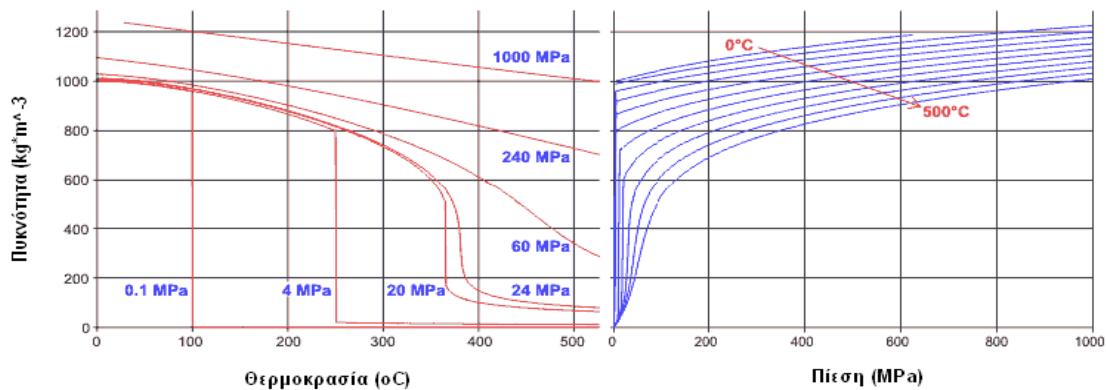
Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι τιμές ορισμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως η πυκνότητα, ο συντελεστής διάχυσης και το ιξώδες του υπερκρίσιμου νερού σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές σε υγρή και αέρια φάση.

Πίνακας 3.1: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μεταξύ υγρού, αερίου και υπερκρίσιμου νερού [Περάκης, 2007].

ΦΑΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (gr/cm ³)	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (cm ² /s)	ΙΞΩΔΕΣ (cps)
ΑΕΡΙΟ	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻²
ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ ΡΕΥΣΤΟ	0.3	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	10 ⁻² - 10 ⁻¹
ΥΓΡΟ	1	<10 ⁻⁵	1

Το νερό έχει ασυνήθιστα υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία (υψηλό κρίσιμο σημείο θερμοκρασίας) γεγονός που οφείλεται στην πολικότητά του [Αξιώτης, 2009]. Σε κανονικές συνθήκες το ιξώδες του νερού παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι δεσμοί υδρογόνου διασπώνται με αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους. Σε υπερκρίσιμες συνθήκες η τιμή του ιξώδους αυξάνεται εξαιτίας της αύξησης της πίεσης και της πυκνότητας σε σχέση με την αέρια φάση [Περάκης, 2007]. Αντιθέτως, όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 3.1, ο συντελεστής διάχυσης του νερού παρουσιάζει μέγιστη τιμή στην αέρια φάση και μικρότερη σε υπερκρίσιμες συνθήκες εξαιτίας της εξάρτησής του από την θερμοκρασία, την πίεση και την πυκνότητα [Αξιώτης, 2009]. Τέλος, η διαλυτότητα του νερού αλλάζει σημαντικά στην υπερκρίσιμη περιοχή και η πυκνότητά του στο κρίσιμο σημείο ανέρχεται σε μόλις 0.3 g/cm³.

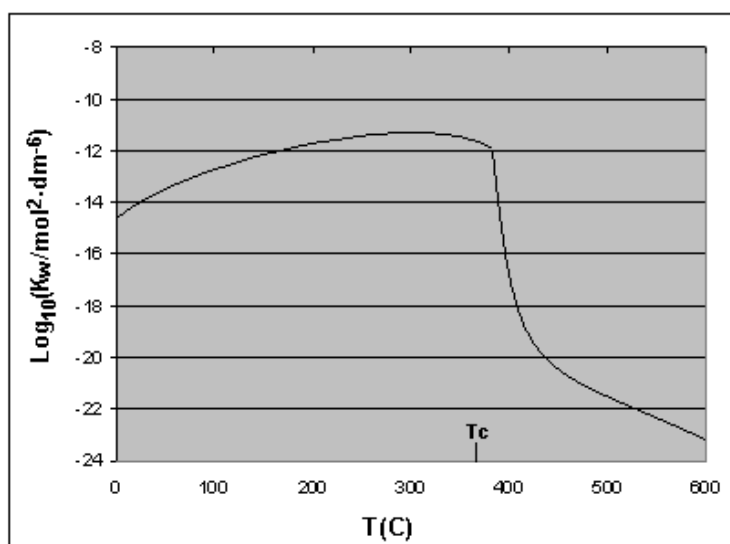
Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης σε υπο και υπερκρίσιμες συνθήκες νερού.



Σχήμα 3.10: Διαγράμματα θερμοκρασίας/πίεσης – πυκνότητας [Αξιώτης, 2009].

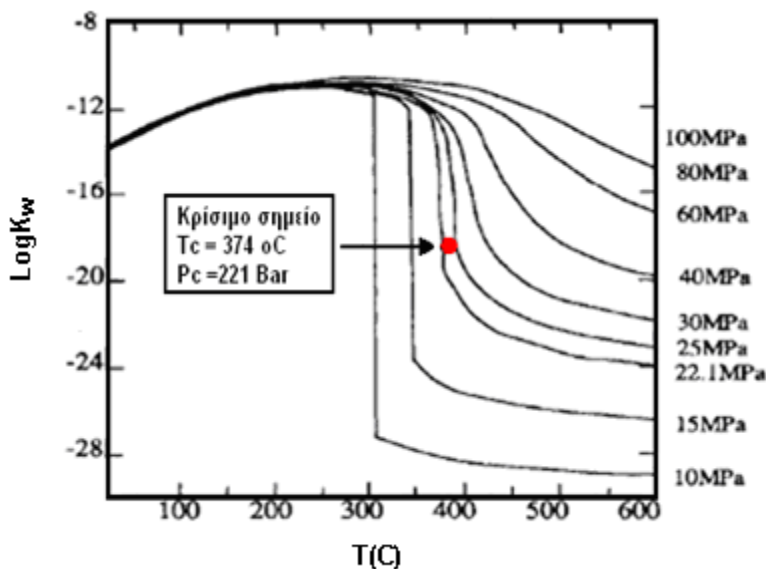
Τα υπερκρίσιμα ρευστά πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών διαλυτών στο ότι με μικρές μεταβολές στην πίεση ή τη θερμοκρασία μπορεί να ρυθμιστεί κατάλληλα, η διαλυτική τους ικανότητα αλλά και η εκλεκτικότητά τους, επιτρέποντας διάφορες χρήσεις τους σε αντιδραστήρες [Αξιώτης, 2009 & Kalderis, 2001]. Σε κρίσιμες συνθήκες οι οργανικές ενώσεις είναι πλήρως διαλυτές στο υπερκρίσιμο διάλυμα [Περάκης, 2007].

Η θερμοχωρητικότητα, κοντά στην κρίσιμη πίεση, αυξάνεται δραματικά με την θερμοκρασία (Σχήμα 3.11). Σε υψηλότερες πιέσεις, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή. Υπό σταθερό όγκο, η θερμοχωρητικότητα του νερού μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία [Kalderis, 2001].



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα θερμοχωρητικότητας νερού [Kalderis, 2001].

Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζεται το γινόμενο διαλυτότητας του νερού ($\log K_w$) συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες πιέσεις. Παρατηρείται αύξηση του γινομένου διαλυτότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ η αύξηση της πίεσης προκαλεί μείωση του γινομένου διαλυτότητας του νερού.



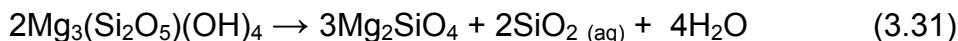
Σχήμα 3.12: Μεταβολή του λογάριθμου του γινομένου διαλυτότητας του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες πιέσεις [Kalderis, 2001].

3.4.2 Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες για αμιαντούχα υλικά είναι ιδιαίτερα πρόσφατη και δεν υπάρχουν ιδιαίτερες αναφορές στη βιβλιογραφία [Anastasiadou et al., 2010 & Αξιώτης, 2009 & Sigon et al., 2006].

Η χρήση νερού σε υπερκρίσιμη κατάσταση (υπερκρίσιμος ατμός) προσφέρει καλύτερες συνθήκες διαλυτότητας και αυξάνει την απόδοση της διαδικασίας διείσδυσης του αντιδρώντος υγρού με τα αμιαντούχα υλικά.

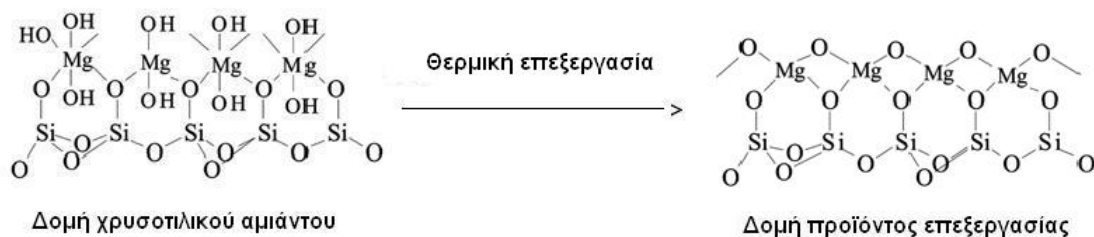
Η ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου δίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Κατά την θερμική επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου η ορυκτολογική μετατροπή του σε φορστερίτη (Mg_2SiO_4) πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C , αφού αρχικά πραγματοποιείται αποϋδροξυλίωση του υλικού σε θερμοκρασιακό εύρος $550\text{-}700^\circ\text{C}$ [Gualtieri et al., 2007 & Zaremba et al., 2008].

Σε συνθήκες άνω των 1250°C ο χρυσοτιλικός αμιάντος μετατρέπεται σε άμορφο πυριτικό γυαλί [Gualtieri et al., 2000].

Στο Σχήμα 3.13 απεικονίζεται η δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την θερμική επεξεργασία του υλικού.



Σχήμα 3.13: Δομή πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την θερμική επεξεργασία.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [Anastasiadou et al., 2010 & Αξιώτης, 2009 & Sigon et al., 2006] η υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών μπορεί να μειώσει το κόστος διαχείρισής των, μειώνοντας την θερμοκρασία που απαιτείται για την επεξεργασία του υλικού.

Η υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες και χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων αποτελεί μια ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον επεξεργασία δεδομένου ότι διεξάγεται σε κλειστό σύστημα, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο έκθεσης σε αμιάντο, και δεν χρησιμοποιεί κάποιο επιπλέον αντιδραστήριο με υψηλό περιβαλλοντικό φορτίο, όπως π.χ. ισχυρά οξέα.

Κεφάλαιο 4ο

Σχεδιασμός Πειράματος

4. Σχεδιασμός πειράματος.....	79
4.1. Χαρακτηρισμός υλικών.....	79
4.2. Εργαστηριακή μεθοδολογία.....	84
4.2.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	86
4.2.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	88
4.3. Εκχύλιση μαγνησίου.....	91
4.3.1 Ολική διαλυτοποίηση - Διάλυμα Lentz.....	91
4.4. Ατομική απορρόφηση (Atomic Adsorption Spectrometry-AAS).....	91
4.5. Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης.....	93
4.5.1 Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence – XRF).....	93
4.5.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRPD).....	95
4.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM).....	98
4.5.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TG).....	99
4.6. Μελέτη ειδικής επιφάνειας και κατανομής εσωτερικών πόρων.....	100
4.6.1 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET (SSA_{BET}).....	100
4.6.2 Μέτρηση κατανομής εσωτερικών πόρων με τη μέθοδο BJH.....	101

4 Σχεδιασμός πειράματος

Κατά την πειραματική διαδικασία μελετήθηκαν δυο διαφορετικά είδη αμιαντούχων υλικών:

- Καθαρός χρυσοτιλικός αμίαντος
- Αμιαντοτσιμέντο

Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών έγινε με βάση την συχνότητα εμφάνισής τους ως απόβλητα που περιέχουν αμίαντο (Asbestos Containing Wastes - ACW). Ο χρυσοτιλικός αμίαντος είναι ο πιο διαδεδομένος (94% της παγκόσμιας παραγωγής) (Roskill, 1986 & Directive 1999/77/EC), ενώ το αμιαντοτσιμέντο αποτελεί το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό που περιέχει αμίαντο [Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων, 2003].

4.1. Χαρακτηρισμός υλικών

Ο χρυσοτιλικός αμίαντος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προέρχεται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE), όπου και αποτελούσε το τελικό προϊόν παραγωγής των [Gidakos et al., 2008 & Αναστασιάδου, 2004].

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, η μέση ποιότητα του εξορυσσόμενου αμιάντου ανήκει στην κατηγορία 4 σύμφωνα με την Καναδική κλίμακα ταξινόμησης (QAMA). Αυτό υποδηλώνει ότι η κοκκομετρία του τελικού προϊόντος παραγωγής ήταν μεταξύ 1in και 10Mesh (δηλαδή μεταξύ 2.54 και 0.2cm) [Αναστασιάδου, 2004].

Για τις ανάγκες των πειραμάτων, η κοκκομετρία του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου, εξαιτίας της ινώδους μορφής του, μειώθηκε μετά από 24ωρη ξήρανση στους 105°C σε ειδικό φούρνο (INNOVENS - Thermo Fisher Scientific) με λειοτρίβηση σε μαχαιρόμυλο (Pulverisette 19, Fritsch) και αναρρόφηση για την αποφυγή απελευθέρωσης των ινών στο περιβάλλον. Το τελικό μέγεθος κόκκων του υλικού ήταν της τάξης <0.5mm [Anastasiadou et al., 2010b].

Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται το δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την λειοτρίβηση.



Σχήμα 4.1: Χρυσοτιλικός αμιάντος (MABE).

Το δείγμα αμιαντοσιμέντου προέρχεται από την Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Χανίων, όπου αποτελούσε μέρος της παλαιάς στέγης του κτιρίου της Νομαρχίας που βρίσκεται την Πλατεία Δικαστηρίων στα Χανιά [Gidarakos et al., 2007]. Το δείγμα αμιαντοσιμέντου (πλάκες ΕΛΛΕΝΙΤ) αφού αρχικά κόπηκε χειροκίνητα σε κομμάτια των 1cm x 1cm, ακολούθησε 24ωρη ξήρανση στους 105°C σε ειδικό φούρνο (INNOVENS - Thermo Fisher Scientific) και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε σε ραβδόμυλο (Sepor) σε μέγεθος κόκκου <2mm. Ακολούθησε λειοτρίβηση σε μαχαιρόμυλο (Pulverisette 19, Fritsch) με το τελικό μέγεθος κόκκων του υλικού να ανέρχεται σε <0.5mm.

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται το δείγμα αμιαντοσιμέντου πριν και μετά την λειοτρίβηση σε μαχαιρόμυλο.



Σχήμα 4.2: Αμιαντοσιμέντο, μέρος κυματοειδούς πλάκας (ΕΛΛΕΝΙΤ).

Περαιτέρω μείωση μεγέθους και των δυο υλικών πραγματοποιήθηκε με υγρή λειοτρίβηση σε αχάτη χρησιμοποιώντας ακετόνη για τον ορυκτολογικό προσδιορισμό με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ και για τη χημική ανάλυση με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ. Η ακετόνη χρησιμοποιήθηκε ως μέσον διασποράς με στόχο την μείωση του χρόνου λειοτρίβησης και την αποφυγή

της αμορφοποίησης του υλικού [Cattaneo et al., 2003 & Plescia et al., 2003]. Η όλη διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων έλαβε χώρα σε κλειστό περιβάλλον (glove box) για την αποφυγή απελευθέρωσης ινών αμιάντου στο περιβάλλον.

Στον Πίνακα 4.1 δίνεται η χημική σύσταση του χρυσοτιλικού αμιάντου όπως προέκυψε από ανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας (Bruker-AXS τύπου S2 Range) στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας, ενώ στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση του αμιαντοτσιμέντου, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση διαφόρων τύπων αμιάντου.

ΟΞΕΙΔΙΟ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ	ΑΜΙΑΝΤΟΤΣΙΜΕΝΤΟ
SiO ₂	41.39	24.12
MgO	38.46	6.51
Fe ₂ O ₃	5.47	3.47
CaO	0.43	36.51
Al ₂ O ₃	0.24	2.28
P ₂ O ₅	-	1.40
Na ₂ O	-	0.63
TiO ₂	-	0.17
Απώλεια πύρωσης	14	24.89
Σύνολο	99.99	99.97

Στο δείγμα του τελικού προϊόντος των MABE, εκτός από τα οξείδια SiO₂, MgO, που απαντώνται στο χρυσοτιλικό αμίαντο, παρατηρήθηκαν και Fe₂O₃ και CaO. Ο Fe είναι συνήθης στο κρυσταλλικό πλέγμα του χρυσοτίλη αντικαθιστώντας κάποιες θέσεις μαγνησίου [Deer et al., 1992], ενώ και το Ca απαντάται σε πετρώματα σερπεντινιτών. Τα ποσοστά άλλων στοιχείων (Ti, K, Na, Co), τα οποία εμφανίζονται συχνά στον αμίαντο [Hodgson, 1979, Crummett 2007], βρέθηκαν μικρότερα του 0.1% και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται.

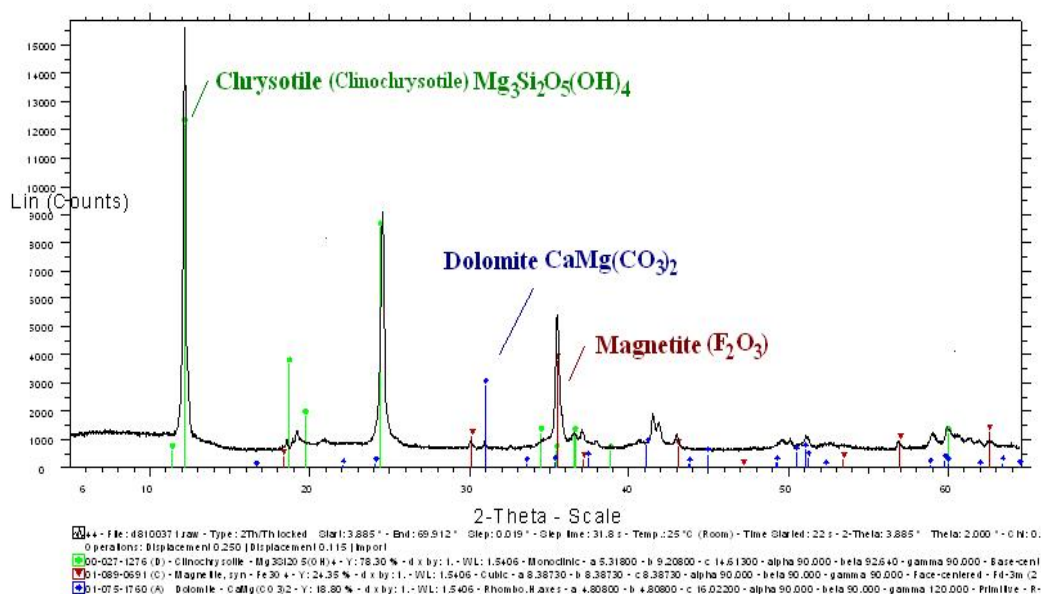
Στο δείγμα αμιαντοτσιμέντου, αντίστοιχα, παρατηρήθηκαν κυρίως οξείδια Ca, Si, Fe και Mg. Η συγκεκριμένη σύσταση αποτελεί τυπική σύσταση κονιάματος τσιμέντου και βρίσκεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [Colangelo et al., 2011 & Gualtieri et al., 2008].

Για να διαπιστωθεί το κρυσταλλικό νερό που υπάρχει στα δυο υλικά πραγματοποιήθηκε μέτρηση απώλειας πύρωσης σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7348-08. Η απώλεια πύρωσης του χρυσοτιλικού αμιάντου ύστερα από θέρμανση στους 1050°C για 6 ώρες, ανέρχεται σε 14%, ενώ του αμιαντοτσιμέντου σε 24.89%, αντίστοιχα.

Το ποσοστό του κρυσταλλικού νερού σύμφωνα με τον θεωρητικό χημικό τύπο του χρυσοτίλη [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] ανέρχεται σε 13% [Καρκάνας Π., 1994]. Η

διαφορά ενδέχεται να προκύπτει στην προ-επεξεργασία του δείγματος. Η πειραματική τιμή είναι αρκετά κοντά στη θεωρητική. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχες τιμές δίνονται στη βιβλιογραφία [Sarvaramini et al., 2011]. Για το αμιαντοσιμέντο η βιβλιογραφία αναφέρει απώλεια πύρωσης της τάξης του 29% [Colangelo et al., 2011 & Sarvaramini et al., 2011], τιμή που δεν αποκλύει ιδιαίτερα από την μετρούμενη τιμή του αμιαντοσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

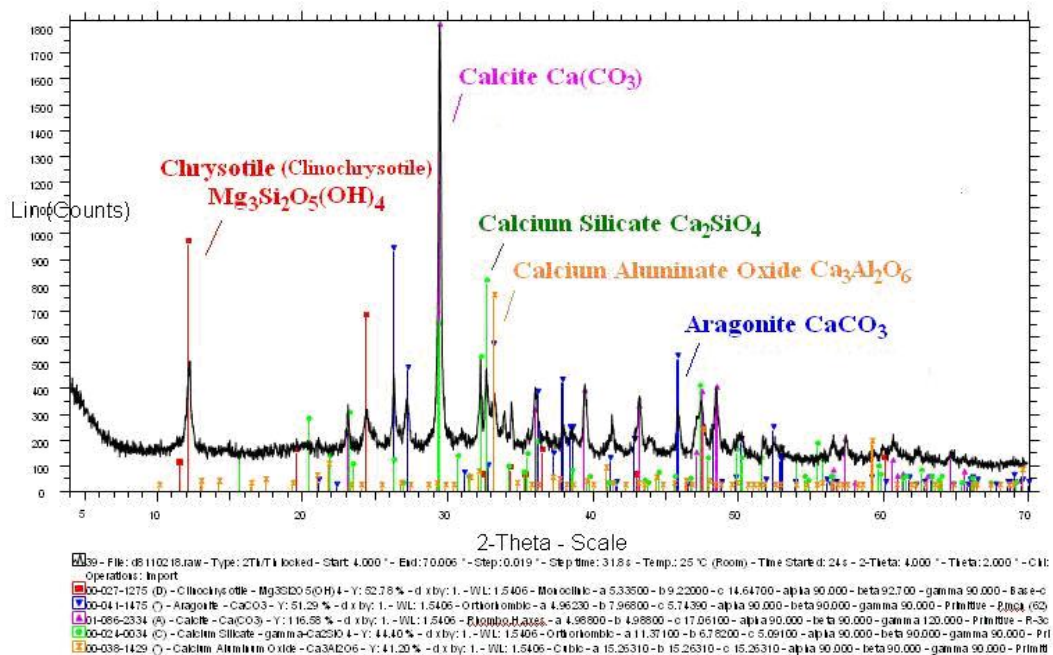
Στα Σχήματα 4.3 & 4.4 απεικονίζονται, αντίστοιχα, τα ακτινοδιαγράμματα του χρυσοτιλικού αμιάντου και του αμιαντοσιμέντου. Η χαμηλή ευκρίνεια των ανακλάσεων είναι χαρακτηριστικό των καλά κρυσταλλομένων αμιαντόμορφων ορυκτών και οφείλεται στην ατελή κονιοποίηση, λόγω της μεγάλης αντοχής στις τάσεις των παραπάνω ορυκτών [Καρκάνας, 1994]. Επιπλέον, παρατεταμένη κονιοποίηση προκαλεί καταστροφές στο κρυσταλλικό πλέγμα [Suquet, 1989].



Σχήμα 4.3: Ακτινοδιάγραμμα χρυσοτιλικού αμιάντου (MABE).

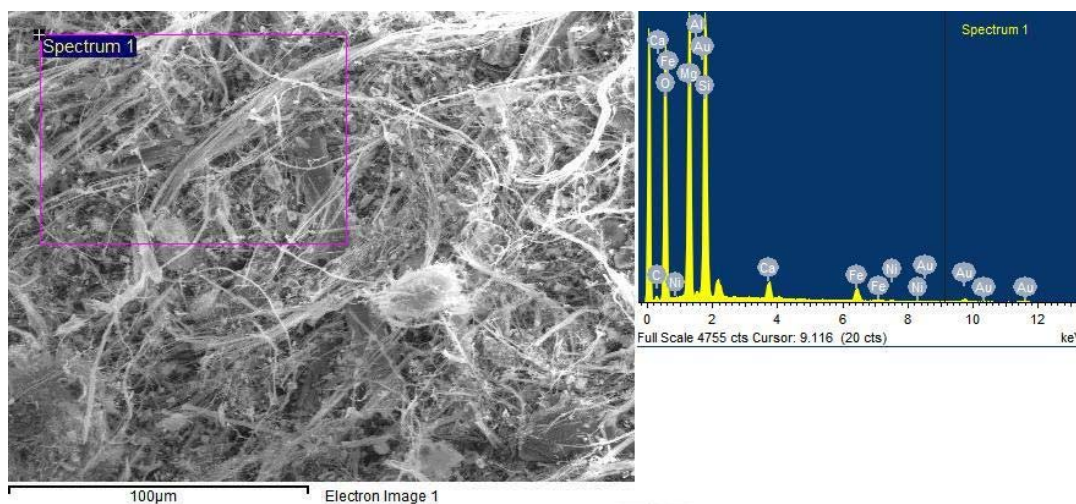
Στο δείγμα του τελικού προϊόντος των MABE, εκτός από την κρυσταλλική φάση του χρυσοτιλικού αμιάντου, παρατηρήθηκε μικρή ποσότητα δολομίτη και μαγνητίτη. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την βιβλιογραφία, συγκεκριμένα ο Καρκάνας (1994) αναφέρει ότι οι ακτινοσκοπικές αναλύσεις δειγμάτων προϊόντος των MABE έδειξαν στο παρεθλόν την ύπαρξη διαφόρων προσμίξεων ανθρακικών ορυκτών, καθώς και μαγνητίτη.

Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις του αμιαντοσιμέντου είναι το ανθρακικό και το πυριτικό ασβέστιο, ο αραγωνίτης και ο χρυσοτιλικός αμιάντος, γεγονός που επιβεβαιώνει και η βιβλιογραφία [Colangelo et al., 2011 & Gualtieri et al., 2008].

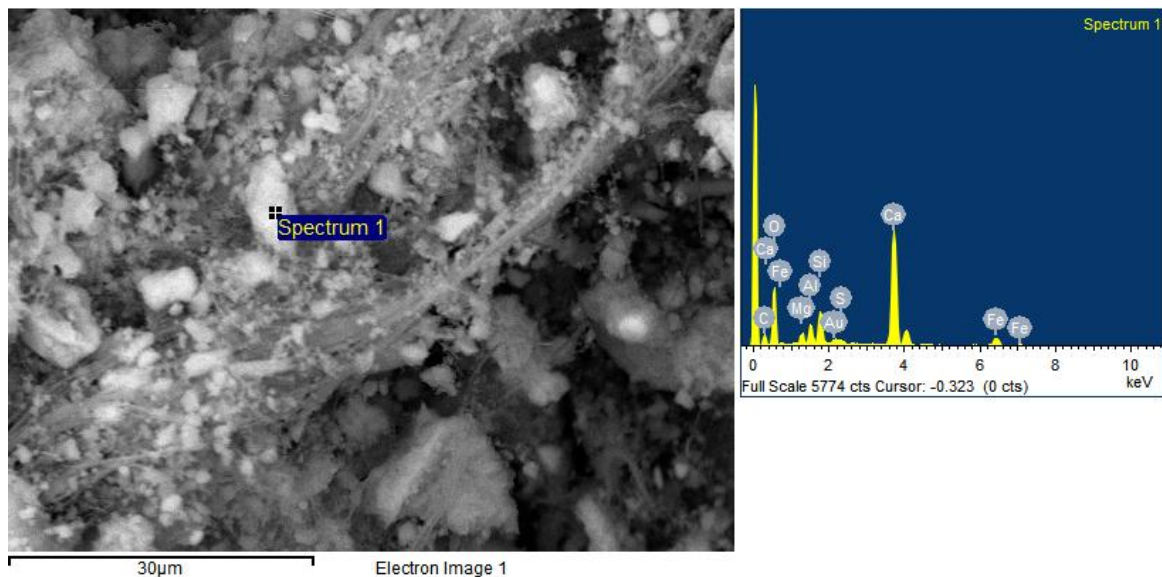


Σχήμα 4.4: Ακτινοδιάγραμμα αμιαντοσιμέντου (ΕΛΛΕΝΙΤ).

Τέλος, στα Σχήματα 4.5 & 4.6 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του χρυσοσιλικού αμιάντου και του αμιαντοσιμέντου, καθώς και τα αντίστοιχα στοιχειακά φάσματα αυτών.



Σχήμα 4.5: Εικόνες χρυσοσιλικού αμιάντου με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Σχήμα 4.6: Εικόνες αμιαντοσιμέντου με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Ως υλικό σύγκρισης (πρότυπο άμορφο υλικό) για τις αναλύσεις με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD) χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του πυριτίου υψηλής καθαρότητας (Sigma Aldrich), το οποίο σύμφωνα με τον κατασκευαστή αποτελείται αποκλειστικά από άμορφο υλικό.

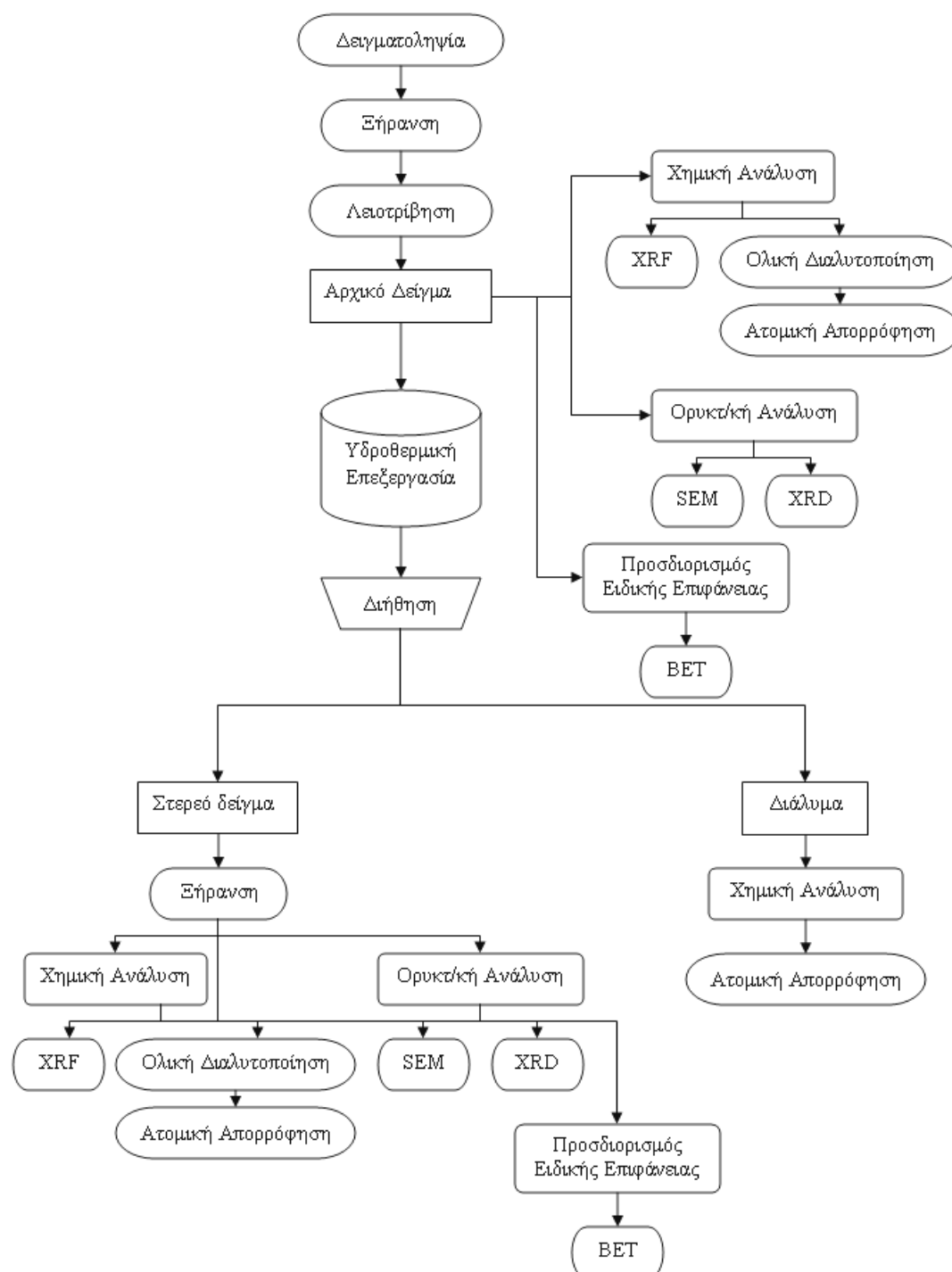
4.2. Εργαστηριακή μεθοδολογία

Κατά την διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής διενεργήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας διαλείποντος έργου σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους επεξεργασίας.

Συγκεκριμένα, οι τιμές θερμοκρασίας κυμαίνονται από 25 μέχρι 700°C, ενώ ο χρόνος επεξεργασίας είναι 0.5 hr έως 2 μήνες. Εξετάστηκε η υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C (υποκρίσιμες συνθήκες νερού) σε όξινες και μη συνθήκες, παρουσία ανόργανων και οργανικών οξέων, καθώς και η συμπεριφορά των προς επεξεργασία υλικών χωρίς την προσθήκη κάποιων αντιδραστηρίων σε θερμοκρασιακό εύρος 500-700°C (υπερκρίσιμες συνθήκες νερού).

Στόχος ήταν η ανεύρεση των βέλτιστων συνθηκών υδροθερμικής επεξεργασίας για την ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων αποβλήτων, κατά προτίμηση με την χρήση μικρών σχετικά συγκεντρώσεων οξέων για την ανάπτυξη περιβαλλοντικά φιλικής μεθόδου υδροθερμικής επεξεργασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι επιλέχθηκε η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας ώστε να μειωθεί όσο τον δυνατόν η διασπορά των ινών αμιάντου στο περιβάλλον. Όταν ο αμιάντος τοποθετείται σε υγρό διάλυμα δεν υφίσταται απελευθέρωση ινών αμιάντου στον αέρα με αποτέλεσμα την μείωση της επικινδυνότητας του υλικού κατά την επεξεργασία.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που ακολουθήθηκε κατά την εκπόνηση του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής.

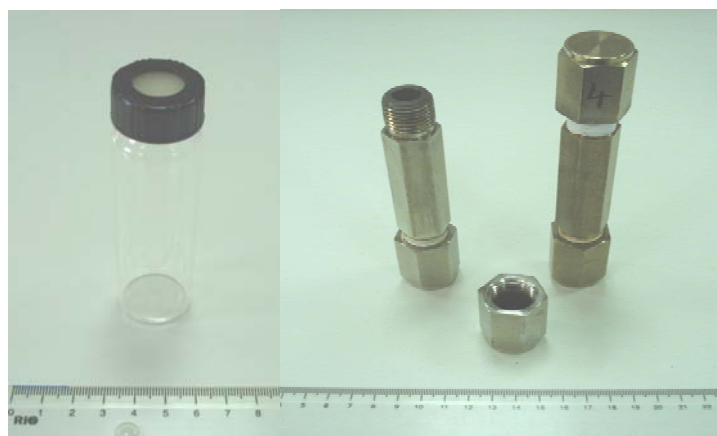


Σχήμα 4.7: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης.

4.2.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες

Τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων διεξήχθησαν σε θερμοκρασίας 25-300°C. Τα πειράματα σε θερμοκρασία μέχρι 80°C πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινα δοχεία με ειδικά πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη των 50ml με έντονη ανάδευση σε υδατόλουτρο (Mettmert), ενώ για θερμοκρασίες από 100 μέχρι 300°C χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες από ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel), οι οποίες τοποθετούνταν σε ειδικό κλίβανο (Nabertherm).

Για τα πειράματα μεγάλης χρονικής διάρκειας (2-8 εβδομάδων) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιήθηκε τράπεζα ανάδευσης (Shaker Table 3015- GFL).



Σχήμα 4.8: Γυάλινο δοχείο και αντιδραστήρας από ανοξείδωτο ατσάλι που χρησιμοποιήθηκαν για την υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.

Για τη δημιουργία όξινων συνθηκών χρησιμοποιήθηκαν τόσο ασθενή οργανικά οξέα (οξικό, οξαλικό, γαλακτικό και μυρμηγκικό οξύ), όσο και ισχυρά ανόργανα οξέα (υδροχλωρικό, θειικό και νιτρικό οξύ) σε συγκεντρώσεις από 0.5 έως 6N. Ο λόγος διαλύματος προς αμιαντούχο υλικό ορίστηκε 10/1. Η συγκεκριμένη αναλογία αποτελεί την ελάχιστη δυνατή αναλογία διαλύματος προς αμιαντούχο υλικό όπου επιτυγχάνεται η επιθυμητή ανάδευση, συνεπώς βέλτιστη επεξεργασία του υλικού [Vaillancourt, 1991 & Kirkemboi, 1988].

Τα στάδια της υδροθερμικής επεξεργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Εισαγωγή απιονισμένου νερού στον αντιδραστήρα.
- Εισαγωγή του προς επεξεργασία υλικού εντός του αντιδραστήρα.
- Αύξηση θερμοκρασίας και μετάβαση του νερού σε υποκρίσιμες /υπερκρίσιμες συνθήκες.
- Αντίδραση του υπο/υπερκρίσιμου νερού με το αμιαντούχο υλικό σε κατάλληλο περιβάλλον για την υδροθερμική διαδικασία.
- Ομαλή ψύξη του αντιδραστήρα.

- Διήθηση υπό κενό με χρήση χοανών Buchner και διηθητικού χαρτιού (Whatman) για τον διαχωρισμό του στερεού και του υγρού κλάσματος του δείγματος. Κατά τη διήθηση του δείγματος χρησιμοποιούνταν επιπλέον ποσότητα απιονισμένου νερού για την καλύτερη πλύση του υλικού.
- Ξήρανση στερεού υπολείμματος για 24hr στους 105°C και ζύγιση του δείγματος για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους του επεξεργασμένου υλικού.
- Μέτρηση συγκέντρωσης μαγνησίου στο διάλυμα έκπλυσης και υπολογισμός του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου.

Στον Πίνακα 4.2 αναφέρονται συνοπτικά οι παράμετροι λειτουργίας (θερμοκρασία, χρόνος, συγκέντρωση οξέος) που εξετάστηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες.

Πίνακας 4.2: Τιμές παραμέτρων υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΧΡΟΝΟΣ	ΟΞΥ (N)
25	0.5-6 hr	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)
25	2-8 weeks	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)
50	0.5-6 hr	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)
80	0.5-6 hr	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)
100	0.5-6 hr	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)
200	0.5-6 hr	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)
300	0.5-6 hr	HCl (0.5-6) H ₂ SO ₄ (0.5-6) Lactic acid (0.5-6) Formic acid (0.5-6)

4.2.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας με υπερκρίσιμο ατμό, χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, πραγματοποιήθηκαν σε ειδικό αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (Parr Instruments, 4740 Alloy 230).

Το σύστημα του αντιδραστήρα αποτελείται από τα εξής μέρη (Σχήμα 4.9):

- Αντιδραστήρας (Model C276)
- Κυλινδρικός αγωγός θέρμανσης για λειτουργία έως 800 °C
- Μανόμετρο
- Βαλβίδα εκτόνωσης
- Ηλεκτρονικός ρυθμιστής θερμοκρασίας 230V (4836 Parr Instrument)

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κράμα νικελίου-χρωμίου-μολυβδαινίου και αποτελείται ποσοστιαία από τα στοιχεία Fe (6.5%), Ni (53%), Cr (15.5%), Mo (16%), Mn (1%).

Εύρος τιμών παραμέτρων λειτουργίας πειραματικής διάταξης:

- Μέγιστη πίεση λειτουργίας = 138bar
- Χωρητικότητα/Όγκος = 75ml
- Εύρος θερμοκρασιών = -10 έως 800 °C



Σχήμα 4.9: Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας 4740 Alloy 230.

Κατά την υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες η πίεση και η θερμοκρασία λαμβάνουν υψηλές τιμές. Το διάλυμα επεξεργασίας (απιονισμένο νερό) με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλάζει την κατάστασή του και λόγω της υψηλής διαλυτότητας και διαχυτότητας γίνεται ένα ισχυρό μέσο επεξεργασίας.

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την εφαρμογή των υπερκρίσιμων συνθηκών όσον αφορά στην ύπαρξη αρκετού κενού (heatspace) εντός του αντιδραστήρα. Η μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα διαλύματος εντός του ειδικού αντιδραστήρα, χωρητικότητας 75ml, ανέρχεται σε μόλις 25ml. Ο λόγος διαλύματος προς αμιαντούχο υλικό ορίστηκε 10/1.

Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας διεξήχθησαν πειράματα για τη ρύθμιση των λειτουργιών του αντιδραστήρα, παρουσία απιονισμένου νερού, με επιπλέον σκοπό την κατόπτευση της συμπεριφοράς του σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης.

Στον Πίνακα 4.3 αναφέρονται συνοπτικά οι παράμετροι λειτουργίας (θερμοκρασία, χρόνος, όγκος διαλύματος επεξεργασίας), καθώς και οι τιμές παραμέτρων (αναπτυσσόμενη εντός αντιδραστήρα πίεση) που εξετάστηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες, χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων.

Πίνακας 4.3: Τιμές παραμέτρων υδροθερμικής επεξεργασίας με υπερκρίσιμο ατμό, χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΧΡΟΝΟΣ (hr)	ΠΙΕΣΗ (bar)	ΟΓΚΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (ml)
500	1-6	17.5-60	20-25
550	1-6	18-65	20-25
580	1-6	18-70	20-25
600	1-6	19-71	20-25
620	1-6	22-80	20-25
650	1-6	22-80	20-25
670	1-6	22-80	20-25
680	1-6	18-82	20-25
690	1-6	18-82	20-25
700	1-6	24-82	20-25

Το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας επιλέχθηκε βάσει βιβλιογραφίας [Gualtieri et al., 2008a & Gualtieri et al., 2008b & Καρκάνας, 1994], δεδομένου ότι αλλαγές στην ορυκτολογική δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου παρατηρούνται με συμβατική θέρμανση μετά τους 500°C.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο χρόνος που αναφέρεται στον Πίνακα 4.3 αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα όπου ο αντιδραστήρας βρισκόταν στην επιθυμητή θερμοκρασία επεξεργασίας. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ως την έναρξη της επεξεργασίας και μετά τη λήξη της επεξεργασίας αντιστοιχεί στη θέρμανση και ψύξη του αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης/ψύξης

το υλικό βρίσκεται μέσα στον αντιδραστήρα. Ο χρόνος θέρμανσης του αντιδραστήρα εξαρτάται από την επιθυμητή θερμοκρασία επεξεργασίας και την δυνατότητα του ρυθμιστή θερμοκρασίας να σταθεροποιήσει αυτή την θερμοκρασία. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως το εύρος θέρμανσης κυμαίνεται από 60 – 80min, ενώ η ψύξη διαρκεί περίπου 150min. Για να επιτευχθεί γρήγορη ψύξη μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου επεξεργασίας, ο αντιδραστήρας μετακινούταν εκτός του φούρνου, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του να ελαττώνεται ραγδαία (~20min) σε θερμοκρασία < 200°C. Ο χρόνος ψύξης των υπόλοιπων 130min αναφέρεται στη μείωση της θερμοκρασίας από < 200°C σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.3. Εκχύλιση μαγνησίου

Για την αξιολόγηση της αποσύνθεσης των αμιαντούχων υλικών κατά την υδροθερμική επεξεργασία με χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων εισήχθηκε ο όρος Magnesium Leaching Degree – MLD, ο οποίος εκφράζει το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου στο διάλυμα επεξεργασίας από την δομή του υλικού, με αποτέλεσμα την ορυκτολογική του καταστροφή. Το ποσοστό εκχύλισης του μαγνησίου υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [Vaillancourt et al., 1997]:

$$MLD(\%) = 100 * \frac{MgO_i - MgO_f}{MgO_i} \quad (4.1)$$

όπου:

(MgO)_i και (MgO)_f το ποσοστό οξειδίου του μαγνησίου στο δείγμα πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, αντίστοιχα.

Μικρό ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου (MLD<60%), σημαίνει βασικά ότι ο χρυσωτιλικός αμιάντος διατηρεί την ινώδη μορφολογία του. Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου >60% δηλώνει αποσύνθεση της μορφολογίας με συνέπεια την μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσωτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες [Morgan, 1997 & Thomassin et al., 1997 & Vaillancourt, 1991 & Mao et al., 1991 & Kipkemboi, 1988 & Heasman et al., 1985].

4.3.1 Ολική διαλυτοποίηση - Διάλυμα Lentz

Το ποσοστό μαγνησίου που περιέχεται στα δυο αμιαντούχα υλικά που εξετάστηκαν υπολογίστηκε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων με την μέθοδο Lentz, η οποία

χρησιμοποιείται σύμφωνα με την βιβλιογραφία για την ολική εκχύλιση μαγνησίου από πυριτικά ορυκτά [Mendelovici et al., 2006/2005 & Klopogge, 2001 & Bleiman et al., 1975].

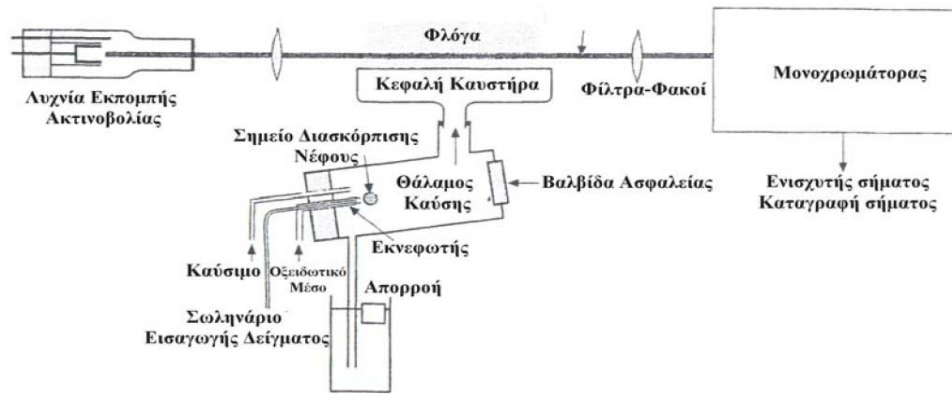
Σύμφωνα με τη μέθοδο Lentz, 30gr λειοτριβημένου δείγματος (100mesh) τοποθετούνται σε διάλυμα το οποίο αποτελείται από 125ml απιονισμένο νερό, 150ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (37%, Fluka), 300ml ισοπροπυλικής αλκοόλης (Fluka) και 200ml εξαμεθυλοδιισιλοξαμίνη $[(CH_3)_3Si]_2O$ (Fluka) [Lentz, 1964]. Το μίγμα τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR Hei Standard), σε έντονες συνθήκες ανάδευσης, για 48hr σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ανάδευση στην περίπτωση μας πραγματοποιήθηκε, αντί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε 50°C για την επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων [Mendelovici, 1975].

4.4. Ατομική απορρόφηση (Atomic Adsorption Spectrometry-AAS)

Μετά το πέρας κάθε πειράματος υδροθερμικής επεξεργασίας υπολογίστηκε η συγκέντρωση μαγνησίου στα διαλύματα εκχύλισης με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από τα άτομα του υπό προσδιορισμό στοιχείου ενός δείγματος [Bernas, 1968]. Τα άτομα αυτά μπορεί να βρίσκονται σε ελεύθερη αλλά και σε θεμελιώδη κατάσταση. Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση (Mg). Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Κατά συνέπεια, τα άτομα απομακρύνονται από την κάθοδο ιονισμένα και τελικά εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες), η οποία είναι χαρακτηριστική για το προς ανίχνευση στοιχείο [Langmyhr, 1968 & Nesbitt, 1966].



Σχήμα 4.10: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης [Gill, 1997].

Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log (I_t / I_o) = -\log T = \epsilon bc \quad (4.2)$$

όπου:

- A η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα
- I_o η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- I_t η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας
- T η διαπερατότητα
- b η απόσταση, μέσα στο διάλυμα, που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας
- ϵ η μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)
- c η συγκέντρωση της ουσίας (moles/L)

Ο όρος I_t/I_o ορίζεται σαν διαπερατότητα T και το $-\log (I_t/I_o)$ είναι η απορρόφηση A.

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα, με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N_2O). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από $5\mu m$) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται όσο το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Η ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού ρυθμίζεται ανάλογα με το ανίχνευση στοιχείο [Bernas, 1968].

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Το δείγμα (διάλυμα εκχύλισης) αραιώνεται κατάλληλα ώστε η αναμενόμενη μετρούμενη συγκέντρωσή του σε μαγνήσιο να βρίσκεται εντός ορίων ανίχνευσης του οργάνου. Η αραιώση έχει σκοπό επίσης την ρύθμιση των φυσικοχημικών συνθηκών (π.χ. pH) του προς εξέταση διαλύματος σε συνθήκες μη καταστροφικές προς το όργανο, παραδείγματος χάριν την ρύθμιση πολύ όξινων διαλυμάτων με κατάλληλη αραιώση σε ουδέτερο pH κατάλληλο για μέτρηση. Σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ανάλυσης ASTM E 885 που χρησιμοποιήθηκε στα διαλύματα γινόταν προσθήκη λανθανίου σε συγκέντρωση 10%. Κατασκευάζονται επίσης σειρά πρότυπων διαλυμάτων για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Elmer A Analyst 100 και λυχνία ανίχνευσης μαγνησίου (LECO) στα 285.2Hz. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου αναφέρονται στον Πίνακα 4.4. Αρχικά κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων και στη συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις των δειγμάτων.

Πίνακας 4.4: Τιμές παραμέτρων λειτουργίας της εφαρμοζόμενης μεθόδου φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Μήκος κύματος	285.2
Όριο ανίχνευσης (mg/L)	0.001
Λυχνία (mA)	5
C ₂ H ₂ (l/min)	0.6
N ₂ O (l/min)	5.5

4.5. Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης

Η ινώδης μορφολογία του χρυσουλιτικού αμιάντου καθώς και οι αλλαγές στην ορυκτολογική δομή των αμιαντούχων υλικών διερευνήθηκαν μέσω κατάλληλων μεθόδων ορυκτολογικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence - XRF), περίθλασης ακτίνων-X (X Ray Diffraction - XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis – TG/DTA).

4.5.1 Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence – XRF)

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με την μέθοδο της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην ανίχνευση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ που εκπέμπεται από τα άτομα ενός υλικού κατά την μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου τους από μια ενεργειακή στοιβάδα σε μία άλλη μικρότερης ενέργειας. Αυτό συμβαίνει όταν ένα άτομο λάβει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού των ηλεκτρονίων του. Τότε τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων φεύγουν και οι κενές θέσεις τους καλύπτονται από ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων με ταυτόχρονη εκπομπή χαρακτηριστικής για το υλικό ακτινοβολίας. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που επιθυμούμε να διεγείρουμε [Περδικάκης κ.α., 2008].

Οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ κατευθύνονται πάνω σε ένα κρύσταλλο αναλυτή όπου πραγματοποιείται περίθλαση σύμφωνα με το νόμο του Bragg [Kittel, 1976]:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \Theta \quad (4.3)$$

όπου:

Θ η γωνία περίθλασης,

$2d$ η ενδοκρυσταλλική απόσταση

Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες-Χ των στοιχείων που το αποτελούν. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή γωνίας 2θ με το γωνιόμετρο του φασματομέτρου, παρατηρούνται ανακλάσεις εφόσον πληρείται η εξίσωση του Bragg.

Γνωρίζοντας τη γωνία πρόσπτωσης θ των ακτίνων στον κρύσταλλο αλλά και την πλεγματική απόσταση d των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου, υπολογίζεται το μήκος κύματος των ακτίνων Χ. Από το μήκος κύματος γίνεται ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που αποτελούν το δείγμα ενώ από την έντασή τους εκτιμάται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του δείγματος [Γαλετάκης, 1991].

Η ένταση των ακτίνων – Χ για κάθε ανάκλαση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα και έτσι επιτυγχάνεται η ποσοτική ανάλυση των στοιχείων στο δείγμα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται είτε με συστήματα διαχωρισμού του μήκους κύματος (WDS) είτε με συστήματα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS) [Περδικάκης κ.α., 2008].

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβούνται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 60μm και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικό κλίβανο (Nabertherm) στους 1050°C για 6h. Ποσότητα 1.5gr αναμιγνύεται με 7.5gr συντηκτικού $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{O}$ (Fluka). Στη συνέχεια το μίγμα υαλοποιείται σε ειδική συσκευή σύντηξης (Claisse) υπό συνεχή ανάδευση και χυτεύεται σε εκμαγείο από λευκόχρυσο. Με τον ίδιο τρόπο κατασκευάζεται σειρά πρότυπων δισκίων χρησιμοποιώντας πρότυπα ορυκτά (Quartz, JP1, JG-1a, JB-3, Dolomite, Limestone) καθώς και διαφορετικές αναλογίες αυτών, τα οποία εμφανίζουν διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδίων. Στη συνέχεια τα δισκία οδηγούνται στο όργανο ανάλυσης XRF.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Bruker-AXS τύπου S2 Range. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου αναφέρονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Βαριά στοιχεία U (kV)	15
Ελαφρά στοιχεία U (kV)	20
Λυχνία (mA) Pd	100

4.5.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction – XRPD)

Η διαπίστωση της αλλαγής της κρυσταλλικής δομής των επεξεργασμένων δειγμάτων παρατηρήθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction – XRPD). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση αυτών. Η περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε

πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης της προσπίπτουσας στον κρύσταλλο δέσμης των ακτίνων X που έχει ως αποτέλεσμα να διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί [Ζαχαράκη, 2008 & Κωστάκης 1999].

Οι κρύσταλλοι συμπεριφέρονται ως ενεργά τρισδιάστατα φράγματα και η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με την ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος έχουμε ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι μπορούμε να επιτύχουμε ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού συγκροτήματος ατόμων προκύπτει, πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων [Θεωδωρίκας, 1996 & Κοκκόρου, 1982].

Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg (Εξίσωση 4.3) και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση. Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή (ποιοτικός προσδιορισμός δείγματος) [Θεωδωρίκας, 1996].

Δείκτης κρυσταλλικότητας (Degree of Crystallinity – DC)

Για την αξιολόγηση της ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτιλικού αμιάντου κατά την υδροθερμική επεξεργασία εισήχθηκε ο όρος Degree of Crystallinity – DC, ο οποίος εκφράζει το ποσοστό μείωσης της κρυσταλλικότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου. Το ποσοστό αυτό υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [Vaillancourt et al., 1997]:

$$DC(\%) = 100 * \frac{I_f}{I_i} \quad (4.4)$$

όπου:

I_i και I_f οι κανικοποιημένες εντάσεις της κύριας κορυφής Bragg (002) του χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, αντίστοιχα.

Με βάση προηγούμενες μελέτες [Vaillancourt et al., 1997 & Rajhans et al., 1981] για τον υπολογισμό του DC χρησιμοποιήθηκε το NaCl (Fluka) ως εσωτερικό πρότυπο για την οριοθέτηση της γραμμής βάσης (baseline), καθώς

και για την ένταση και το πάχος αυτής. Το NaCl κρίθηκε ως το βέλτιστο εσωτερικό πρότυπο στην προκειμένη περίπτωση δεδομένου ότι παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα και μικρό αριθμό κορυφών Bragg (cubic system, F lattice) και έτσι αποφεύγονται φαινόμενα αλληλοεπικάλυψης κορυφών.

Οι κανικοποιημένες εντάσεις της κύριας κορυφής Bragg (002) του χρυσουλιτικού αμιάντου πριν (I_i) και μετά (I_f) την υδροθερμική επεξεργασία προκύπτουν σύμφωνα με τους ακόλουθους υπολογισμούς:

$$I_{002} = I_{002p} - I_{002b} \quad (4.5)$$

$$I_{200} = I_{200p} - I_{200b} \quad (4.6)$$

όπου:

I_{002p} , I_{200} οι απόλυτες τιμές των έντασεων της κορυφής Bragg (002) του χρυσουλιτικού αμιάντου και της κορυφής Bragg (200) του NaCl, αντίστοιχα, εκφραζόμενες σε counts.

I_{002p} , I_{200p} οι εντάσεις της κορυφής Bragg (002) του χρυσουλιτικού αμιάντου και της κορυφής Bragg (200) του NaCl, αντίστοιχα, εκφραζόμενες σε counts.

I_{002b} , I_{200b} = οι εντάσεις της γραμμής βάσης (baseline) της κορυφής Bragg (002) του χρυσουλιτικού αμιάντου και της κορυφής Bragg (200) του NaCl, αντίστοιχα, εκφραζόμενες σε counts.

Η κανικοποιημένη ένταση της κορυφής Bragg (002) του υπό εξέταση δείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση 4.7:

$$I = \frac{I_{002}}{I_{200}} \quad (4.7)$$

Συνεπώς, η τιμή I_i προκύπτει από το λόγο της απόλυτης τιμής της έντασης της κορυφής Bragg (002) του χρυσουλιτικού αμιάντου του δείγματος πριν την επεξεργασία (I_{002i}) προς την απόλυτη τιμή της έντασης της κορυφής Bragg (200) του NaCl του δείγματος πριν την επεξεργασία (I_{200i}).

Αντίστοιχα, η τιμή I_f προκύπτει από το λόγο της απόλυτης τιμής της έντασης της κορυφής Bragg (002) του χρυσουλιτικού αμιάντου του δείγματος μετά την επεξεργασία (I_{002f}) προς την απόλυτη τιμή της έντασης της κορυφής Bragg (200) του NaCl του δείγματος μετά την επεξεργασία (I_{200f}).

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβούνται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 60μm και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικό δειγματοφορέα. Στη συνέχεια τα δισκία οδηγούνται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X.

Για τον υπολογισμό του DC κατά την προετοιμασία των προς ανάλυση δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε NaCl σε αναλογία 1:2 κατά βάρος.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου αναφέρονται στον Πίνακα 4.6.

Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

Πίνακας 4.6: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Τάση U (kV)	35
Λυχνία (mA)	35
Φάσμα σάρωσης - 2θ (°)	3-70
Χρόνος (sec/°), βήμα(°)	4, 0.03

4.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Modena στην Ιταλία.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων πάνω στο υπό εξέταση δείγμα και στην ανίχνευση της ανάκλασης των ηλεκτρονίων αυτών, με αποτέλεσμα την μικροσκοπική απεικόνιση της επιφάνειας και τον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των υλικών του δείγματος [Mouret et al, 2001].

Με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου μικροσκοπίας πραγματοποιείται μεγέθυνση του δείγματος έως 100.000 φορές, συνεπώς παρατήρηση του δείγματος σε κλίμακα mm έως μm [Watt, 1997]. Για τη δημιουργία της εικόνας, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (1-50 KeV) εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών [Danilatos, 1988].

Στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής πραγματοποιείται σε συνδυασμό με το φασματομετρόμετρο EDS/WDS, το οποίο αναλύει την ένταση και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας [Leonelli, 2006].

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Για την ανάλυση των δειγμάτων δεν απαιτείται λειοτρίβηση. Επίσης δεν απαιτείται κάποια άλλη επεξεργασία τους εκτός από την επικόλλησή τους σε ειδικούς υποδοχείς από Al και την επιστροφή τους με μια λεπτή στρώση λευκόχρυσου της τάξεως των 10 nm, ώστε να αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο της Philips (PSEM 505). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού INCA, Oxford.

4.5.4 Θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Differential Thermal Analysis & Thermogravimetric Analysis – DTA/TG)

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με την μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών & Υάλου του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Η διαφορά θερμοκρασίας αποτελεί ένδειξη του είδους της μεταβολής που λαμβάνει χώρα στο δείγμα (ενδοθερμική ή εξωθερμική αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων), καθώς και του μεγέθους της μεταβολής αυτής [Ζαχαράκη, 2009].

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Μέσω της τεχνικής αυτής μετράται η απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων.

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβούνται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 60 μm και στη συνέχεια τοποθετούνται σε θερμοζυγό.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε Perkin Elmer Diamond TG/DTA. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου αναφέρονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	950
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10
Φέρον αέριο, πίεση (bar)	Άζωτο, 2

Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Pyris.

4.6. Μελέτη ειδικής επιφάνειας και κατανομής εσωτερικών πόρων

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας ως προς την κατανομή των εσωτερικών τους πόρων, καθώς και της μεταβολής της ειδικής επιφάνειάς τους. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

4.6.1 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET – Specific Surface Area BET (SSA_{BET})

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Αρχή λειτουργίας της μεθόδου αποτελεί η φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού δείγματος. Το άζωτο αποτελεί συνήθως το αέριο και η ποσότητά του, η οποία είναι προσροφημένη στη στερεή επιφάνεια σε κατάσταση ισορροπίας αποτελεί την μετρούμενη τιμή. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας του δείγματος απαιτείται η μέτρηση της ποσότητας του αζώτου που πρέπει να προσροφηθεί ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα επί της στερεής επιφάνειας. Μέσω της γραφικής απεικόνισης της εξίσωσης BET υπολογίζεται ο όγκος του προσροφημένου αζώτου [Brunauer et al., 1938]:

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c P_o} \frac{P}{P_o} \quad (4.8)$$

όπου:

V_n ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P (cm^3)

P_o η πίεση κορεσμού των ατμών στη θερμοκρασία πειράματος (753.80mmHg)

V_m ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια (cm^3)

c η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα.

Ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια V_m υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος $P/V_n(P_o-P)$ συναρτήσει του P/P_o .

Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από την εξίσωση 4.9 [Brunauer et al., 1938]:

$$S_{BET} = \frac{V_m n_a a_m}{m V_L} \quad (4.9)$$

όπου:

n_a ο αριθμός Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ atoms/mol)

a_m το εμβαδόν ενός μορίου αζώτου (0.162nm^2)

m το βάρος του υπό εξέταση δείγματος (gr)

V_L ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου (22.414cm^3)

4.6.2 Μέτρηση κατανομής εσωτερικών πόρων με τη μέθοδο BJH – (Barrett, Joyner, Halenda)

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η μέθοδος BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [Barrett et al., 1951] χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ολικού όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων, η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το στερεό δείγμα υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του δείγματος είναι κορεσμένοι με το αέριο άζωτο. Σύμφωνα με τη μέθοδο απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption), γνωρίζοντας τη διάμετρο του μοριακού αζώτου [Ohba, 2002] και τον όγκο του αζώτου που απορροφάται από το στερεό δείγμα, μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή των πόρων, ο ολικός όγκος των πόρων του υλικού και μια μέση διάμετρος των πόρων.

Αντίστοιχα, η μέθοδος t-Method-Halsey [Lowell, 2004] χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του μικροπορώδους και του μεσοπορώδους.

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβούνται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 60μm και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικό δειγματοφορέα. Πριν πραγματοποιηθεί η προσρόφηση του αζώτου, το προς εξέταση δείγμα απαερώνεται στους 300°C σε κενό. Ακολουθεί η προσρόφηση του αζώτου στο σημείο βρασμού του (-195,8°C) σε ατμοσφαιρική πίεση.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Η κατανομή των εσωτερικών πόρων, καθώς και η ειδική επιφάνεια (σύμφωνα με την μέθοδο BET: Brunauer-Emmet-Teller) των προσροφητικών υλικών προσδιορίστηκαν βάσει του προτύπου ASTM C97-83 μέσω της απορρόφησης αέριου αζώτου, με την χρήση της ειδικής συσκευής Nova 2200 Quanta Chrome.

Κεφάλαιο 5ο

Ερμηνεία Αποτελεσμάτων

5 Ερμηνεία αποτελεσμάτων	105
5.1 Αποτελέσματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	105
5.1.1 Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου	105
5.1.2 Μείωση βάρους	115
5.1.3 Ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών.....	127
5.1.4 Ειδική επιφάνεια & κατανομή εσωτερικών πόρων.....	140
5.1.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης.....	146
5.2 Αποτελέσματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	152
5.2.1 Ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών.....	155
5.2.2 Μείωση βάρους	167
5.2.3 Ειδική επιφάνεια & κατανομή εσωτερικών πόρων.....	168
5.2.4 Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	170
5.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες.....	172

5 Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες.

Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν και καθορίζουν την απόδοση της υδροθερμικής επεξεργασίας είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος επεξεργασίας, καθώς και η χρήση ή μη πρόσθετων χημικών, και συγκεκριμένα της συγκέντρωσής τους στο διάλυμα επεξεργασίας.

5.1 Αποτελέσματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες

Καθοριστική παράμετρος για την βελτιστοποίηση της μεθόδου υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες είναι το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων υλικών. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [Vaillancourt et al, 1997 Vaillancourt et al, 1991 & Mao et al., 1989 & Kipkemboi, 1988], αλλά και όπως αποδείχτηκε από την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, ο βαθμός της αποδόμησης του κρυσταλλικού πλέγματος των αμιαντούχων υλικών συσχετίζεται άμεσα με τον βαθμό εκχύλισης μαγνησίου (Magnesium Leaching Degree – MLD).

5.1.1 Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή των αμιαντούχων υλικών

Το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου καθορίζει την αποσύνθεση της ινώδους μορφής του αμιάντου. Συγκεκριμένα, ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου <60% υποδηλώνει ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του αμιάντου παραμένει αμετάβλητο και η επικίνδυνη μορφή της ίνας του αμιάντου συνεχίζει να υφίσταται. Όταν το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου υπερβαίνει το 60% πραγματοποιείται αποσύνθεση της μορφολογίας με συνέπεια την μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100% η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί», με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες [Morgan, 1997 & Thomassin et al., 1997 & Vaillancourt, 1991 & Mao et al., 1991 & Kipkemboi, 1988 & Heasman et al., 1985].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν οι συνθήκες όπου επιτυγχάνεται μέγιστο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου (>90%) από τη δομή των αμιαντούχων υλικών για τα διαφορετικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται αρχικά η μεταβολή του MLD συναρτήσει της συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξέων (0.5-6N), του χρόνου επεξεργασίας (0.5-6hr, 24-1400hr) και της θερμοκρασίας επεξεργασίας (25-300°C) για τον χρυσοτιλικό αμίαντο.

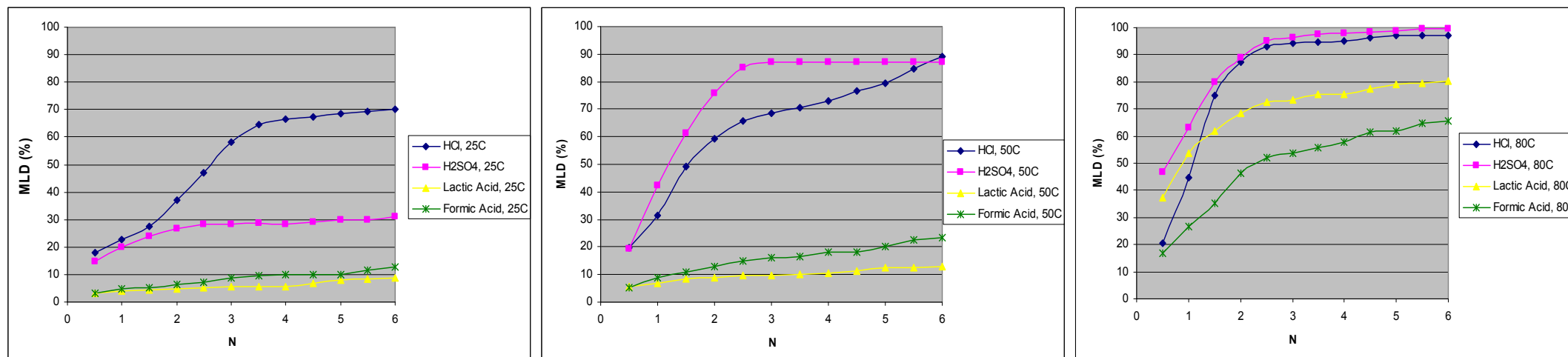
Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται το MLD συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για τον μέγιστο χρόνο επεξεργασίας ($t=6hr$) σε θερμοκρασιακό εύρος 25-80°C.

Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι η κανονικότητα του διαλύματος παίζει καθοριστικό ρόλο στη χρήση των οξέων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ολική διάσταση των ισχυρών οξέων, κατά την οποία απελευθερώνονται ίδιες ποσότητες ιόντων H^+ στο διάλυμα. Όπως αναφέρθηκε και στο 3^ο Κεφάλαιο βασική παράμετρος διαλυτοποίησης του χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελεί το pH καθώς, όπως ισχύει για τα περισσότερα πυριτικά ορυκτά, αυξάνεται η διαλυτοποίηση με την αύξηση της οξύτητας του διαλύματος [Bales et al., 1985 & Luce et al., 1972].

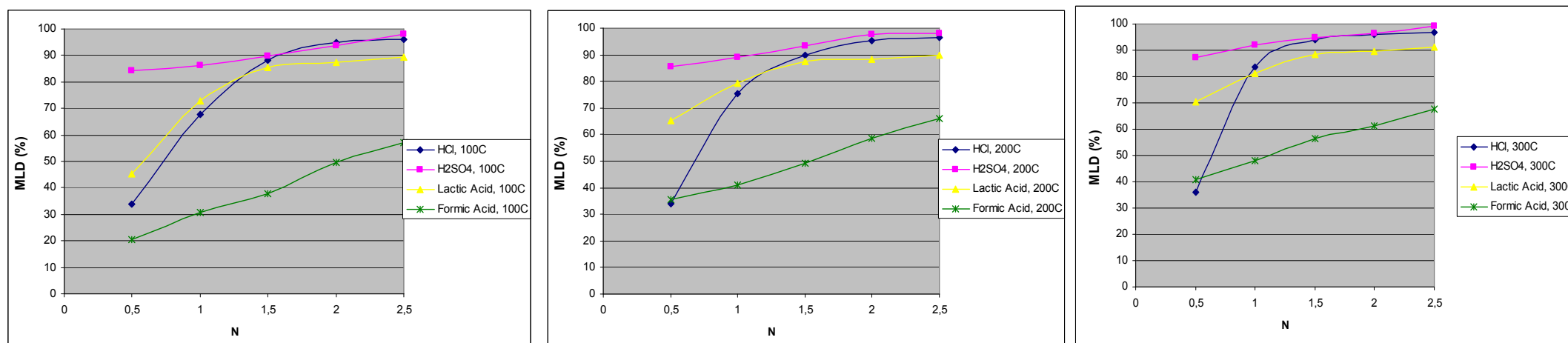
Στην περίπτωση του HCl και του H_2SO_4 η επιθυμητή τιμή του MLD (>90%) επιτυγχάνεται σε $N \leq 2.5$ για θερμοκρασία επεξεργασίας $T \geq 80^\circ C$. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα υποστηρίζουν και άλλες μελέτες [Vaillancourt et al., 1997 & Vaillancourt, 1991 & Kipkemboi, 1988]. Συγκεκριμένα αναφέρεται από τους Vaillancourt et al. (1997) και Kipkemboi (1988) ότι στους 80°C για τα προαναφερόμενα οξέα επιτυγχάνεται $MLD \approx 93\%$ και πλήρης αποδόμηση του κρυσταλλικού πλέγματος του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Αποδεικνύεται, επίσης, από τα διαγράμματα ότι η άνοδος της θερμοκρασίας επεξεργασίας επιτυγχάνει αύξηση της τιμής του MLD, φαινόμενο που επιβεβαιώνεται και από βιβλιογραφικές πηγές, τουλάχιστον μέχρι τους 80°C [Vaillancourt et al., 1997 & Vaillancourt, 1991 & Mao et al., 1989 & Kipkemboi, 1988].

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300°C παρουσία οξέων κανονικότητας από 0.5 μέχρι 2.5N, με στόχο την μελέτη της αύξησης της τιμής του MLD σε υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας αλλά με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων οξέων. Από το Σχήμα 5.1 φαίνεται ότι επιθυμητή τιμή $MLD > 90\%$ επιτυγχάνεται ήδη στους 80°C για χρονικό διάστημα επεξεργασίας 6hr και κανονικότητας διαλύματος 2.5N για τα ισχυρά οξέα. Η χρήση ασθενών οξέων σε θερμοκρασιακό εύρος 25-80°C δεν έχει τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα. Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται το MLD συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για τον μέγιστο χρόνο επεξεργασίας ($t=6hr$) σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300°C.



Σχήμα 5.1: MLD συναρτήσεως της κανονικότητας του διαλύματος για 6η επεξεργασία σε θερμοκρασιακό εύρος 25-80°C.



Σχήμα 5.2: MLD συναρτήσεως της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6η επεξεργασία σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300°C.

Από τα Σχήματα 5.1 & 5.2 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συνεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας οδηγεί στη μείωση της απαιτούμενης συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξέων. Συγκεκριμένα, για τα ισχυρά οξέα η απαιτούμενη συγκέντρωσή τους μειώνεται από 6N στους 50°C, σε 2.5N στους 80°C, στη συνέχεια σε 2N στους 100°C, μέχρι που σταθεροποιείται σε 1.5N στους 200-300°C.

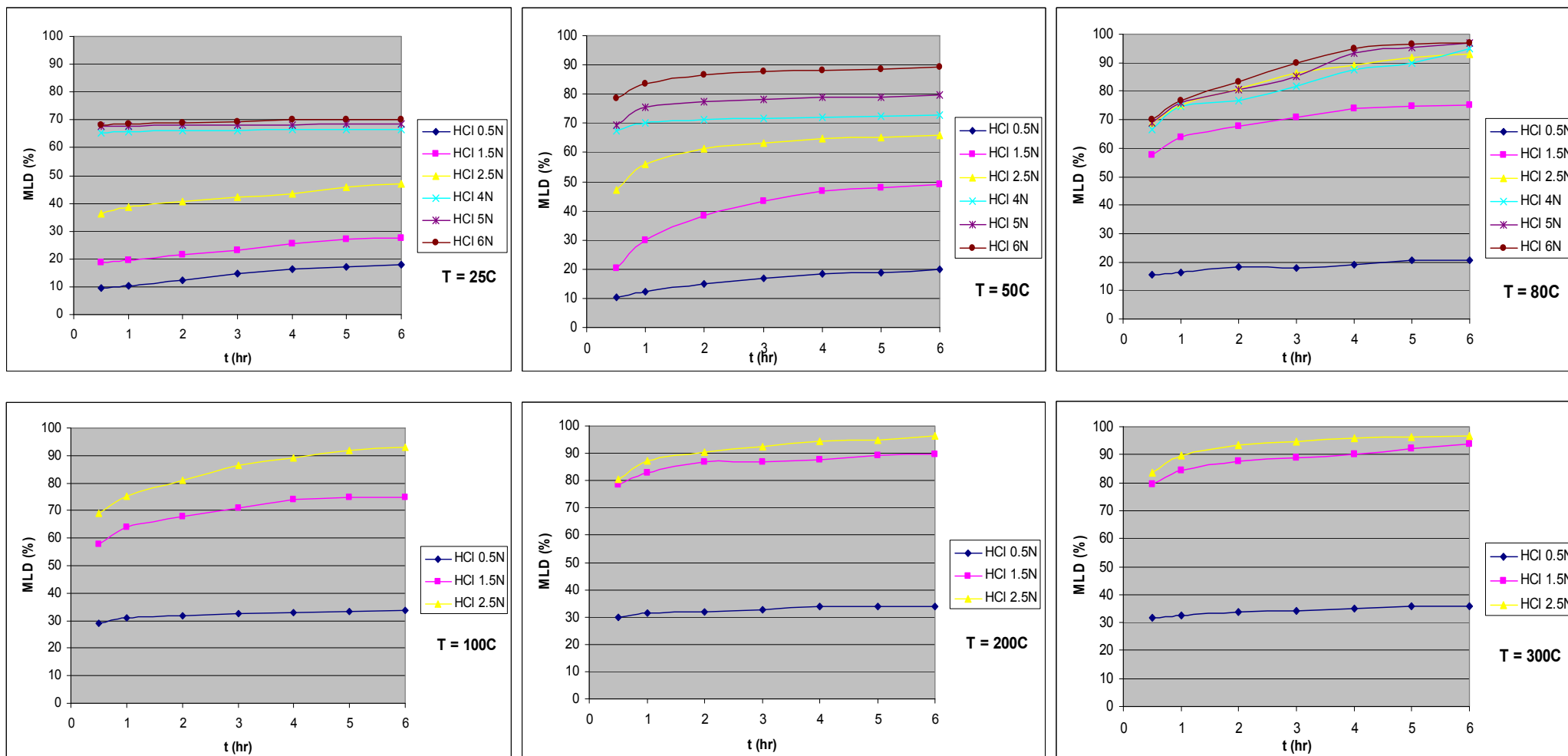
Για την περίπτωση των ασθενών οξέων, παρόλο που παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο της αύξησης του MLD με την άνοδο της θερμοκρασίας, μόνο σε θερμοκρασία 300°C και μόνο για το γαλακτικό οξύ επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή $MLD > 90\%$ για $N=2.5$. Η χρήση μεγαλύτερων τιμών συγκέντρωσης ασθενών οξέων ($N > 2.5$) πιθανόν να οδηγούσε σε μεγαλύτερες τιμές MLD αλλά δεν ήταν επιθυμητή η χρήση κανονικότητας $> 2.5N$ σε θερμοκρασίες $> 80^\circ C$ για λόγους ασφαλείας (αστοχία των αντιδραστήρων). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται από τον Cheshire (2003) ότι η χρήση μυρμηγκικού οξέος 2N προκαλεί στους 200°C εκχύλιση μαγνησίου 66%.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συσχέτιση του MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, ο οποίος κυμαινόταν από 0.5 έως 6hr για θερμοκρασιακό εύρος επεξεργασίας 25-300°C. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας με τη χρήση οξέων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρονικά διαστήματα από 24 έως 1400hr, δηλαδή μεταξύ 24ώρου και 2 μηνών.

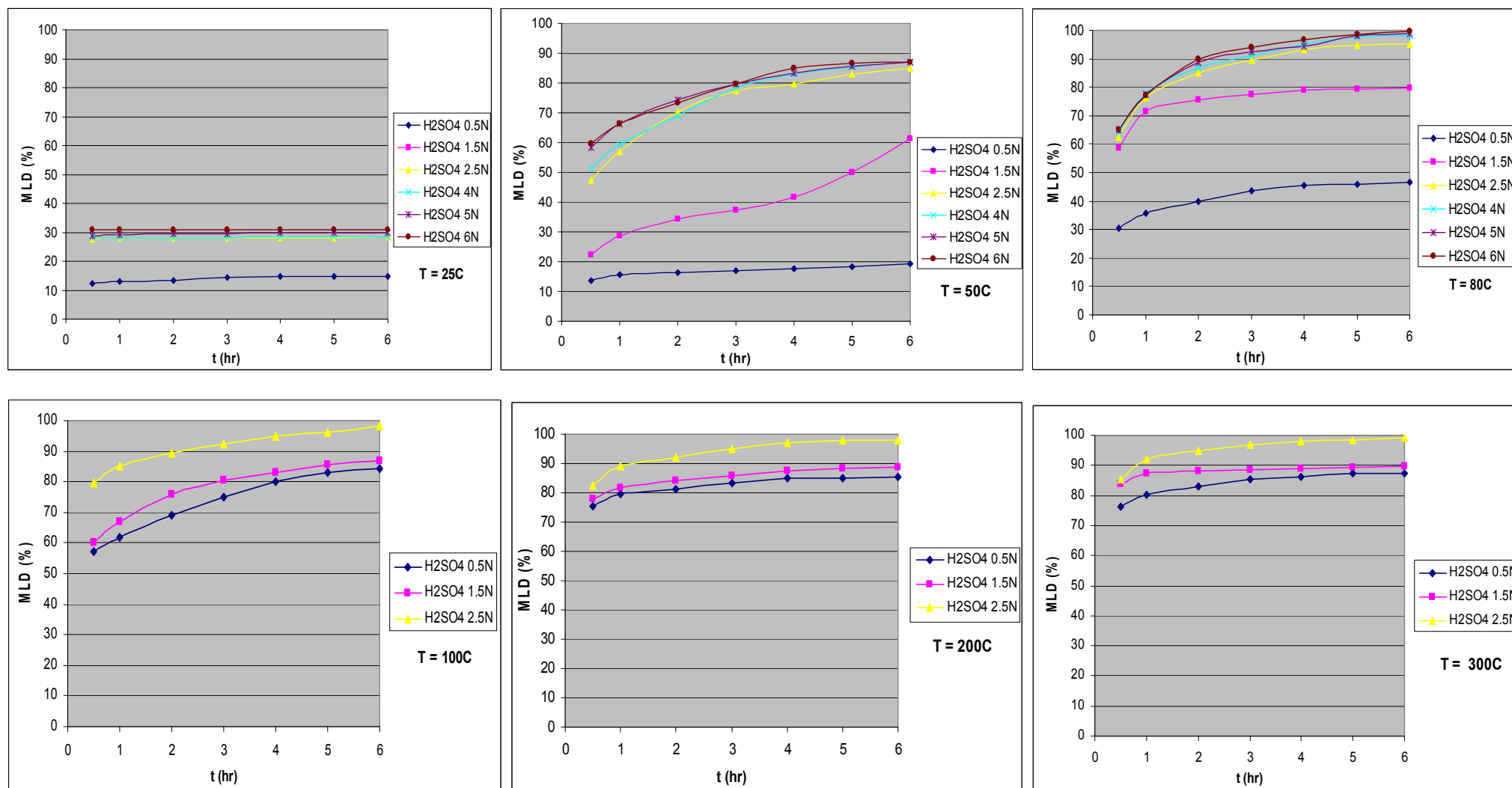
Στα Σχήματα 5.3-5.6 απεικονίζεται το MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C και για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα για $N=0.5-6$.

Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο της τιμής του MLD. Συγκεκριμένα, κατά τις πρώτες ώρες επεξεργασίας (0-2hr) παρατηρείται ραγδαία άνοδος του MLD, η οποία στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται μετά τις 4 ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας. Επιβεβαιώνεται καθαρά η παραβολική συνάρτηση της εκχύλισης μαγνησίου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας που έχει αναφερθεί στο παρελθόν από ορισμένους μελετητές [Morgan, 1997 & Luce et al., 1972 & Morgan et al., 1971].

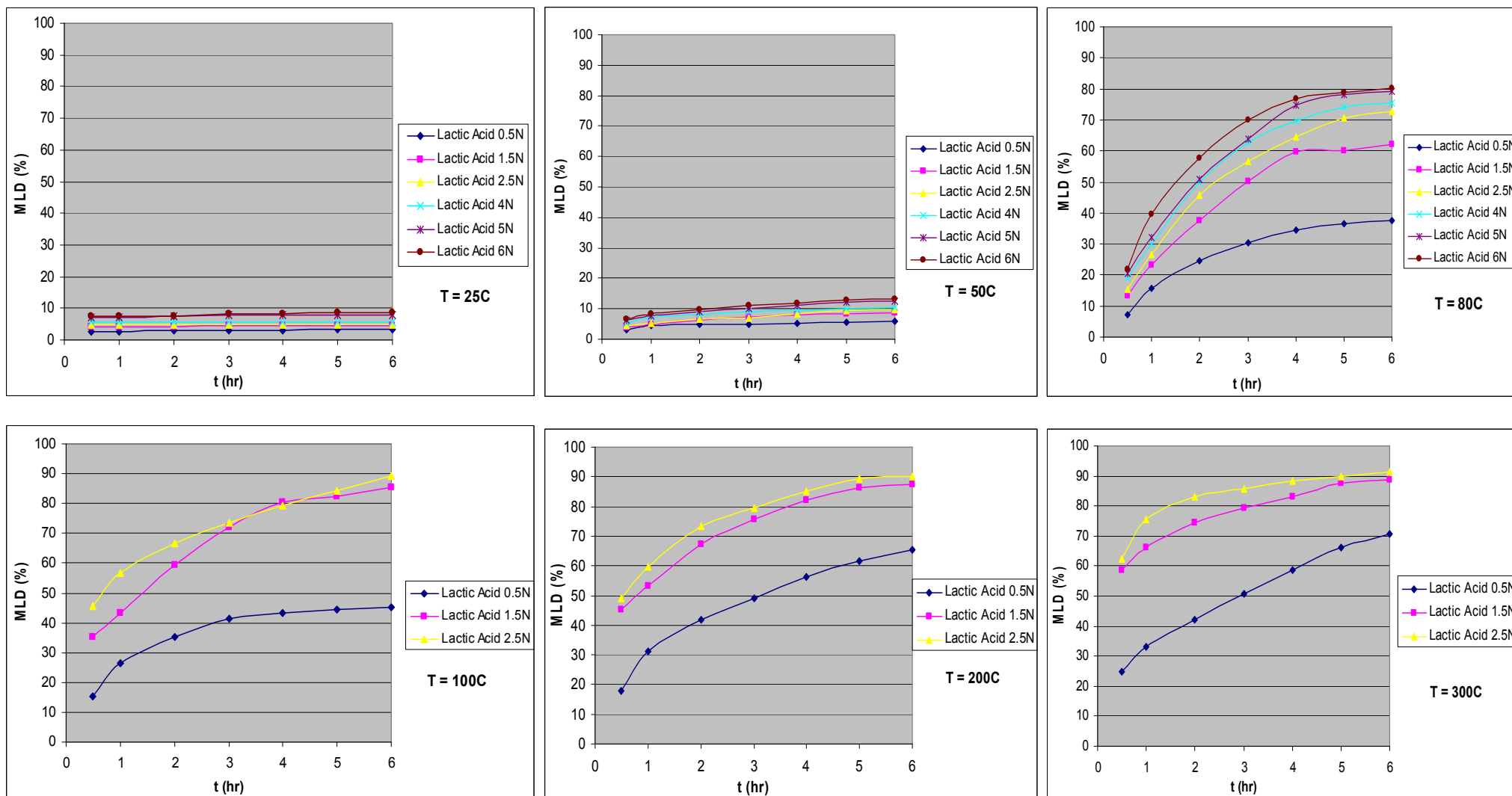
Η ραγδαία αυτή απελευθέρωση ιόντων Mg^{++} στο διάλυμα στην αρχή της υδροθερμικής επεξεργασίας πιθανότατα οφείλεται στη διαλυτοποίηση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη από το κρυσταλλικό πλέγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου. Μελέτες υποστηρίζουν ότι η φύση των ιόντων Mg^{++} που απελευθερώνονται κατά την υδρόλυση της επιφάνειας του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι διαφορετική. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι η ραγδαία αύξηση του MLD στην αρχή της επεξεργασίας οφείλεται στην υδρόλυση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί η υδρόλυση των τετραέδρων πυριτίου της δομής του χρυσοτιλικού αμιάντου [Vaillancourt, 1991 & Mao et al., 1989 & Luce et al., 1972 & Bales et al., 1985].



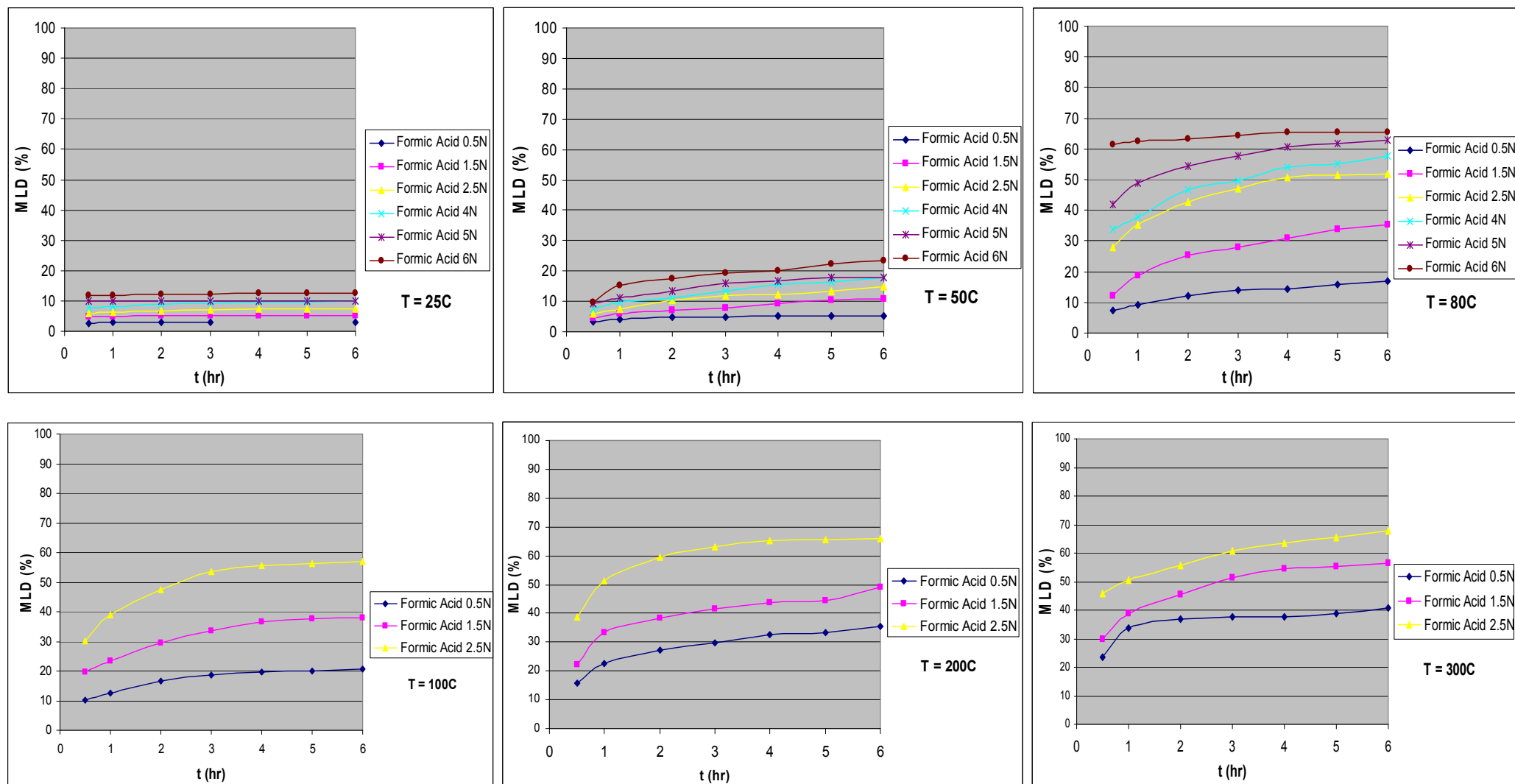
Σχήμα 5.3: MLD συναρτήσεσι του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το HCl.



Σχήμα 5.4: MLD συνάρτησε του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το H₂SO₄.



Σχήμα 5.5: MLD συναρτήσεως του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το γαλακτικό οξύ.



Σχήμα 5.6: MLD συναρτήσεως του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το μυρμηγκικό οξύ.

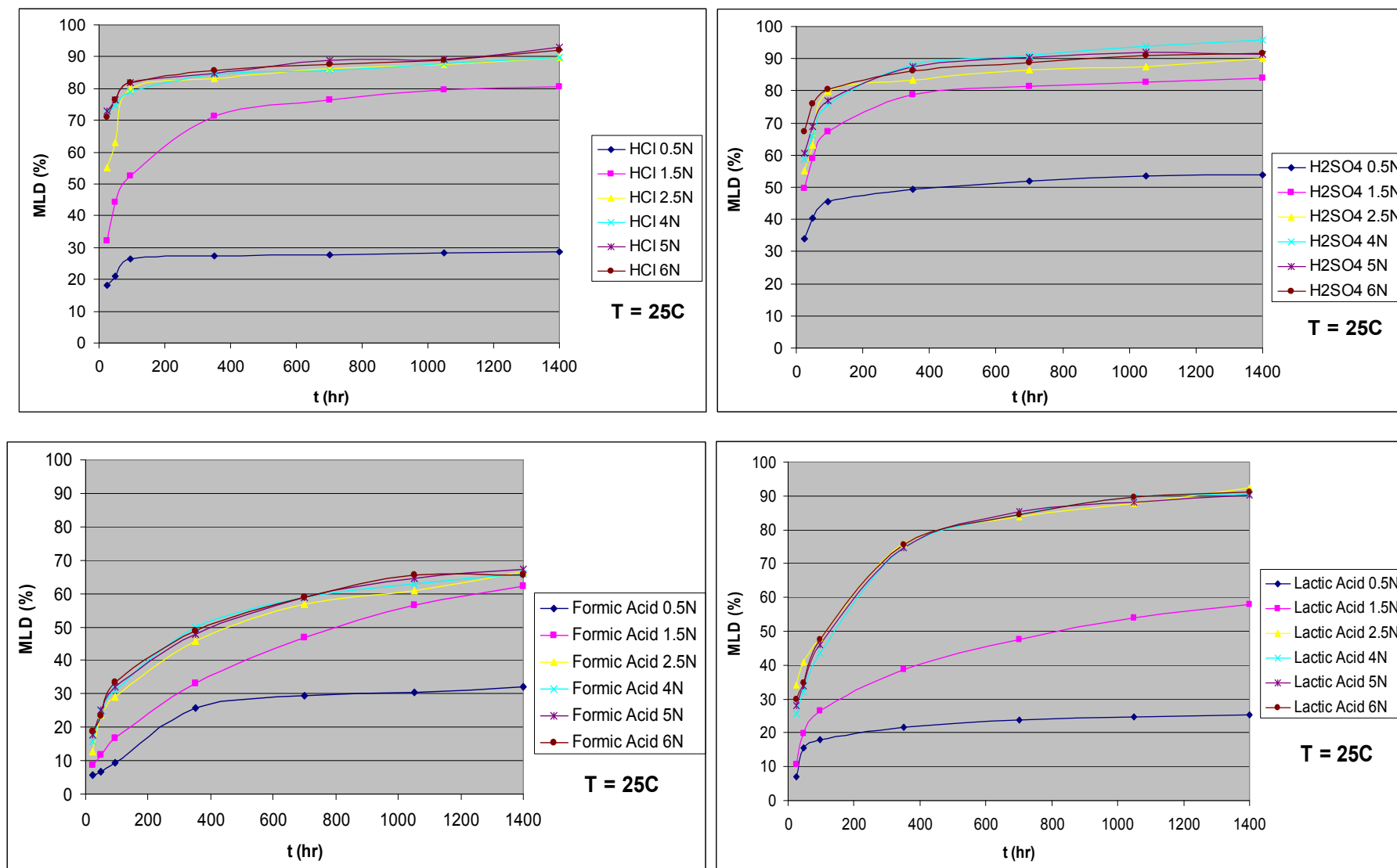
Από τα Σχήματα 5.3-5.6 εξάγεται το συμπέρασμα η συνεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας οδηγεί στην αύξηση της τιμής του MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Επίσης, οδηγεί στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας, γεγονός που επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά [Bales et al., 1985 & Luce et al., 1972]. Ενδεικτικά, για το HCl ο απαιτούμενος χρόνος επεξεργασίας μειώνεται από 5hr στους 80°C για 2.5N, σε 2hr στους 200°C, ενώ για το H₂SO₄ από 4hr στους 80°C για 2.5N, σε 2hr στους 100°C.

Για την περίπτωση των ασθενών οξέων και συγκεκριμένα για το γαλακτικό οξύ μόνο μετά από 6hr στους 300°C για 2.5N επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή MLD > 90%.

Η κατά ελάχιστο μεγαλύτερη τιμή του MLD για την υδροθερμική επεξεργασία με χρήση H₂SO₄ συγκριτικά με το HCl, ενδεχομένως να οφείλεται στην αυξημένη κατά βάρος συγκέντρωση H₂SO₄ στο διάλυμα για να επιτευχθεί η ίδια κανονικότητα του διαλύματος. Κάτι ανάλογο ενδεχομένως να ισχύει και για την περίπτωση των ασθενών οξέων (μεγαλύτερη συγκέντρωση γαλακτικού οξέος στο διάλυμα επεξεργασίας συγκριτικά με το μυρμηγκικό οξύ).

Στο Σχήμα 5.7 απεικονίζεται το MLD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (t=24-1400hr) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για όλα τα χρησιμοποιούμενα οξέα με N=0.5-6.

Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο της τιμής του MLD. Συγκεκριμένα, από 0-100hr παρατηρείται ραγδαία άνοδος της εκχύλισης μαγνησίου, η οποία στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται μετά τις 400hr υδροθερμικής επεξεργασίας για τα ισχυρά οξέα, ενώ για τα ασθενή οξέα πραγματοποιείται μετά τις 1000hr.



Σχήμα 5.7: MLD συναρτήσεως του χρόνου επεξεργασίας (24 ώρες μέχρι 2 μήνες) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από το Σχήμα 5.7 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγάλα χρονικά διαστήματα επεξεργασίας οδηγεί σε αντίστοιχες τιμές MLD με αυτή της εφαρμογής υψηλότερων θερμοκρασιών για μικρότερα διαστήματα επεξεργασίας.

Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την περίπτωση χρήσης H_2SO_4 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αντίστοιχη τιμή $\text{MLD} > 90\%$ με την υδροθερμική επεξεργασία στους 80°C για 4hr. Αντίστοιχα, για την περίπτωση χρήσης γαλακτικού οξέος 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αντίστοιχη τιμή $\text{MLD} > 90\%$ με την υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr.

Συμπερασματικά, η αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας οδηγεί στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας, καθώς και στη μείωση της απαιτούμενης συγκέντρωσης οξέων. Στο ίδιο αποτέλεσμα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές μελετώντας την επίδραση οξέων στη διαλυτοποίηση αμιάντου από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 80 και 100°C [Saada et al., 2009 & Thomassin et al., 1997 & Mao et al., 1989 & Kipkemboi, 1988].

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη εκχύλισης μαγνησίου από την δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου, καθώς και από την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών όπου επιτυγχάνεται τιμή $\text{MLD} > 90\%$, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντοτισμένου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντοτισμένου σε συνθήκες θερμοκρασίας $> 80^\circ\text{C}$ για τα ανόργανα οξέα με $N \geq 1.5$ και 300°C για το γαλακτικό οξύ με $N = 2.5$, δεδομένου ότι αποκλειστικά σε αυτές τις συνθήκες για την περίπτωση του χρυσοτιλικού αμιάντου επιτυγχάνεται καταστροφή της ινώδους δομής του. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων παρουσίασαν αντίστοιχες τιμές MLD.

5.1.2 Μείωση βάρους

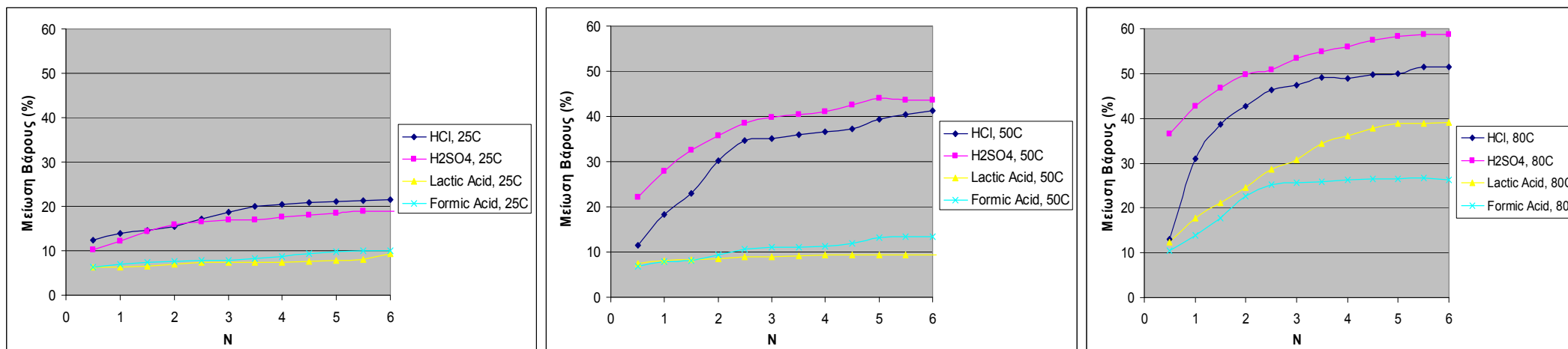
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήμα 5.8 και 5.9) παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξέων (0.5-6N), του χρόνου επεξεργασίας (0.5-6hr, 24-1400hr) και της θερμοκρασίας επεξεργασίας (25 - 300°C). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.8 απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης βάρους συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για το μέγιστο χρόνο επεξεργασίας ($t = 6\text{hr}$) σε θερμοκρασιακό εύρος 25 - 80°C .

Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι η κανονικότητα του διαλύματος οξέος παίζει καθοριστικό ρόλο στη μείωση βάρους του προς επεξεργασία δείγματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη διαλυτοποίηση του μαγνησίου με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέος στο διάλυμα.

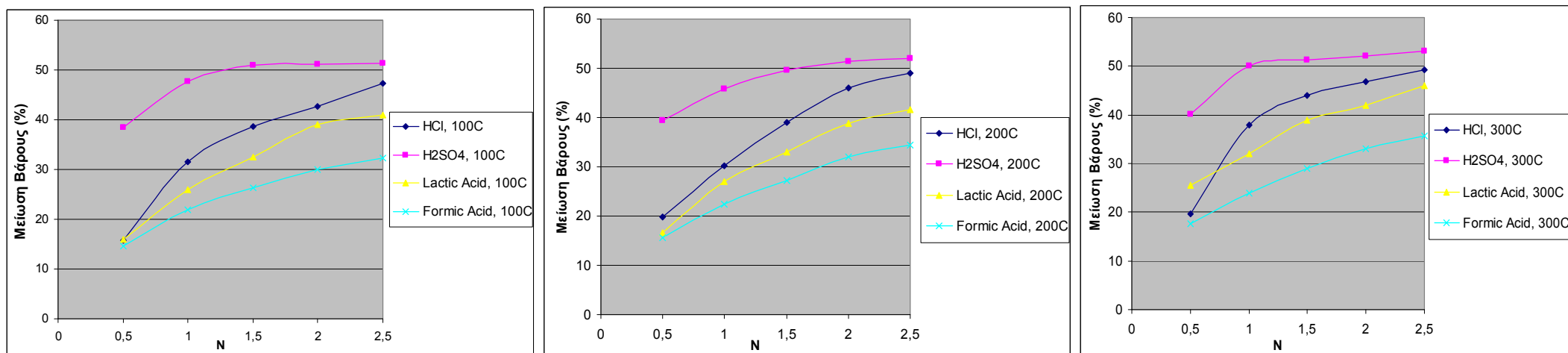
Το ποσοστό μείωσης βάρους του χρυσοτιλικού αμιάντου μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο συναρτήσει της κανονικότητας για θερμοκρασία επεξεργασίας $\geq 80^{\circ}\text{C}$.

Μεγαλύτερη μείωση βάρους επιτυγχάνεται με τη χρήση H_2SO_4 , η οποία μάλιστα φτάνει περίπου το 60% για 6hr επεξεργασίας στους 80°C και $N=6$.

Με το HCl επιτυγχάνεται ποσοστό μείωσης βάρους περίπου 50%, ενώ τα ασθενή οξέα παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά. Το γαλακτικό οξύ επιτυγχάνει μέγιστο ποσοστό μείωσης βάρους περίπου 45% για 6hr επεξεργασίας στους 300°C και $N=2.5$, ενώ το μυρμηγκικό οξύ μόλις 35% για τις ίδιες συνθήκες επεξεργασίας, όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει από τα Σχήματα 5.8 και 5.9.



Σχήμα 5.8: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για 6η επεξεργασία σε θερμοκρασιακό εύρος 25-80°C.



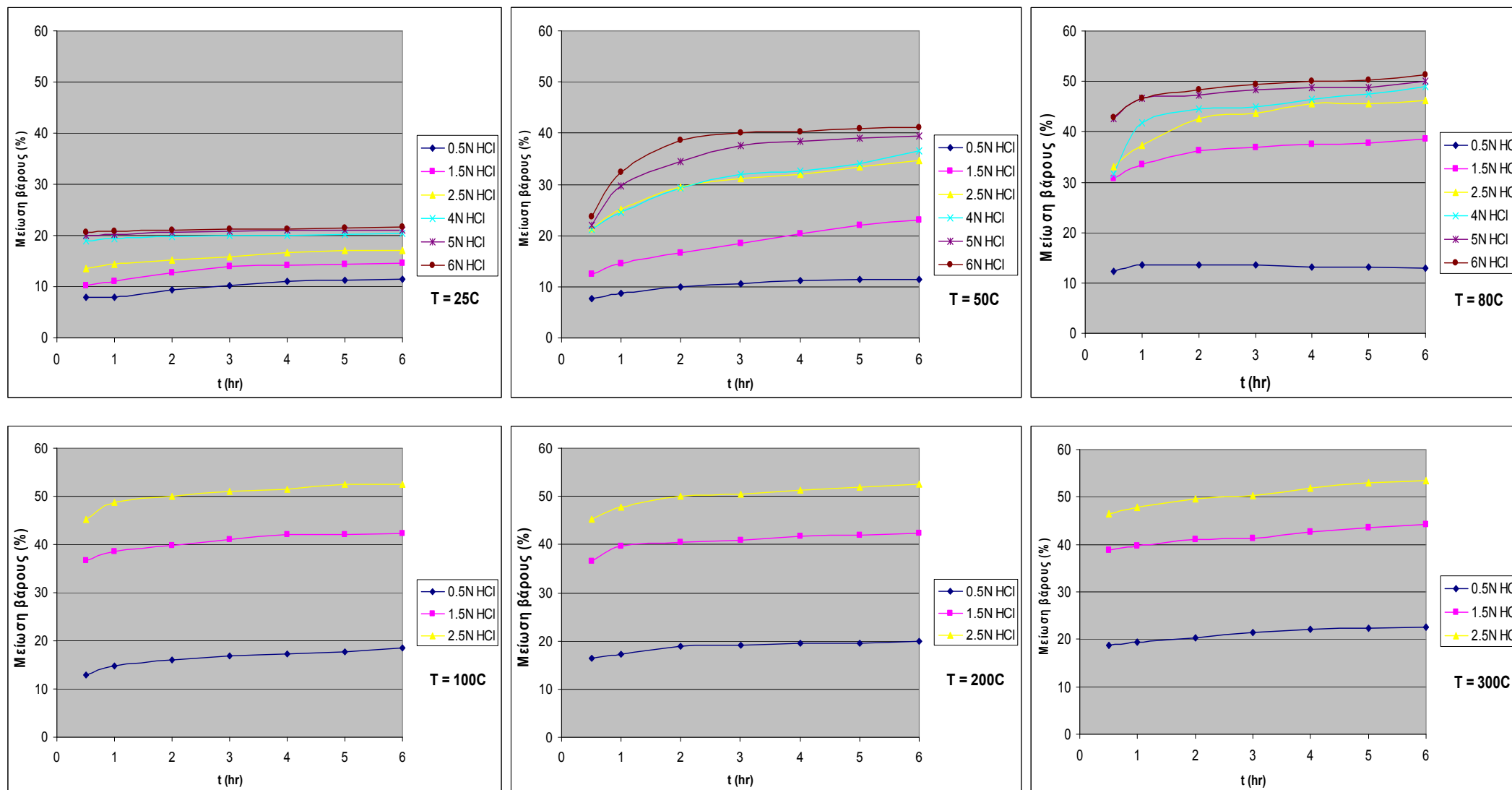
Σχήμα 5.9: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6η επεξεργασία σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300°C.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συσχέτιση του ποσοστού μείωσης βάρους του προς επεξεργασία δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

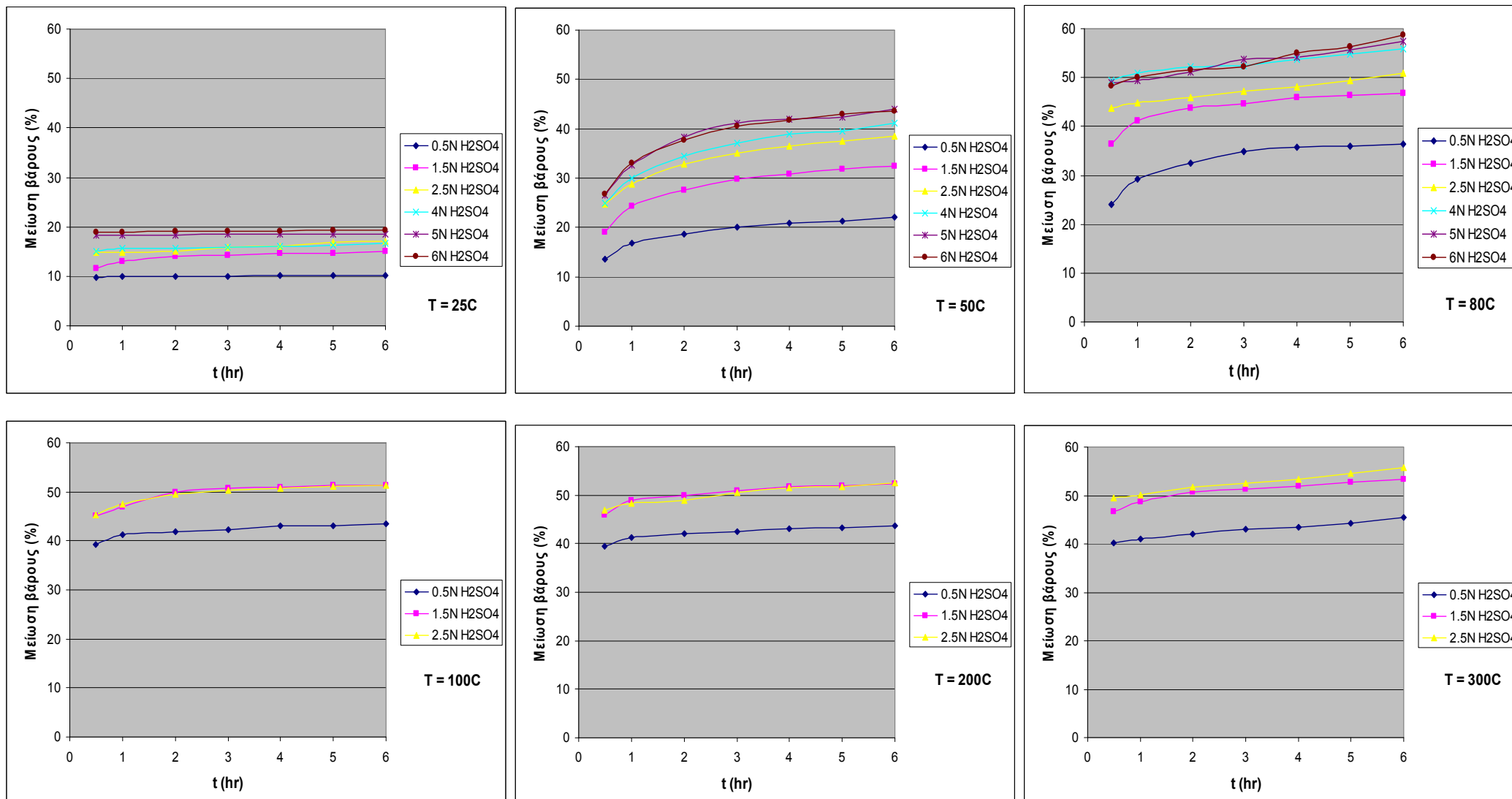
Στα Σχήματα 5.10 – 5.13 απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης βάρους συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα για $N=0.5-6$. Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο του ποσοστού μείωσης βάρους. Συγκεκριμένα, κατά την πρώτη ώρα επεξεργασίας (0-1hr) παρατηρείται ραγδαία μείωση βάρους, η οποία στη συνέχεια μειώνεται και μετά τις 2 ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας σταθεροποιείται. Η μεταβολή του ποσοστού μείωσης βάρους βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την απελευθέρωση ιόντων Mg^{++} στο διάλυμα. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία [Vaillancourt et al., 1997 & Kipkemboi, 1988].

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους για επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρονικό διάστημα επεξεργασίας από 24ώρες μέχρι 2 μήνες. Παρατηρείται ότι η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγάλα χρονικά διαστήματα επεξεργασίας δεν οδηγεί μόνο σε αντίστοιχες τιμές MLD, αλλά και σε αντίστοιχα ποσοστά μείωσης βάρους με αυτή της εφαρμογής υψηλότερων θερμοκρασιών για μικρότερα διαστήματα επεξεργασίας, γεγονός που υποστηρίζεται από την βιβλιογραφία [Kipkemboi, 1988].

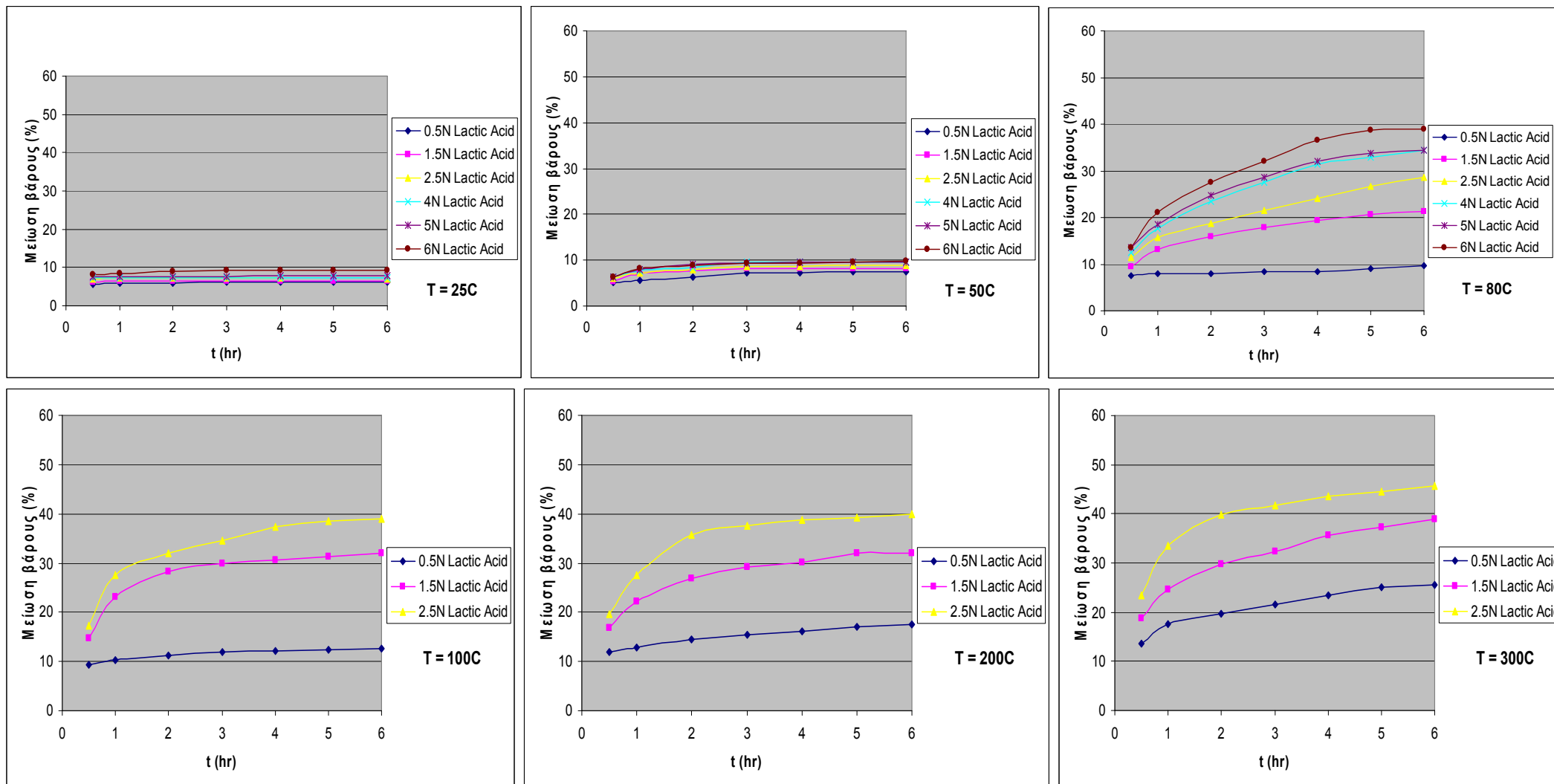
Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την περίπτωση χρήσης H_2SO_4 1.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αντίστοιχο ποσοστό μείωσης βάρους $MB=55\%$ με την υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr. Επίσης, για την περίπτωση χρήσης γαλακτικού οξέος 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αντίστοιχο ποσοστό μείωσης βάρους $MB=45\%$ με την υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr.



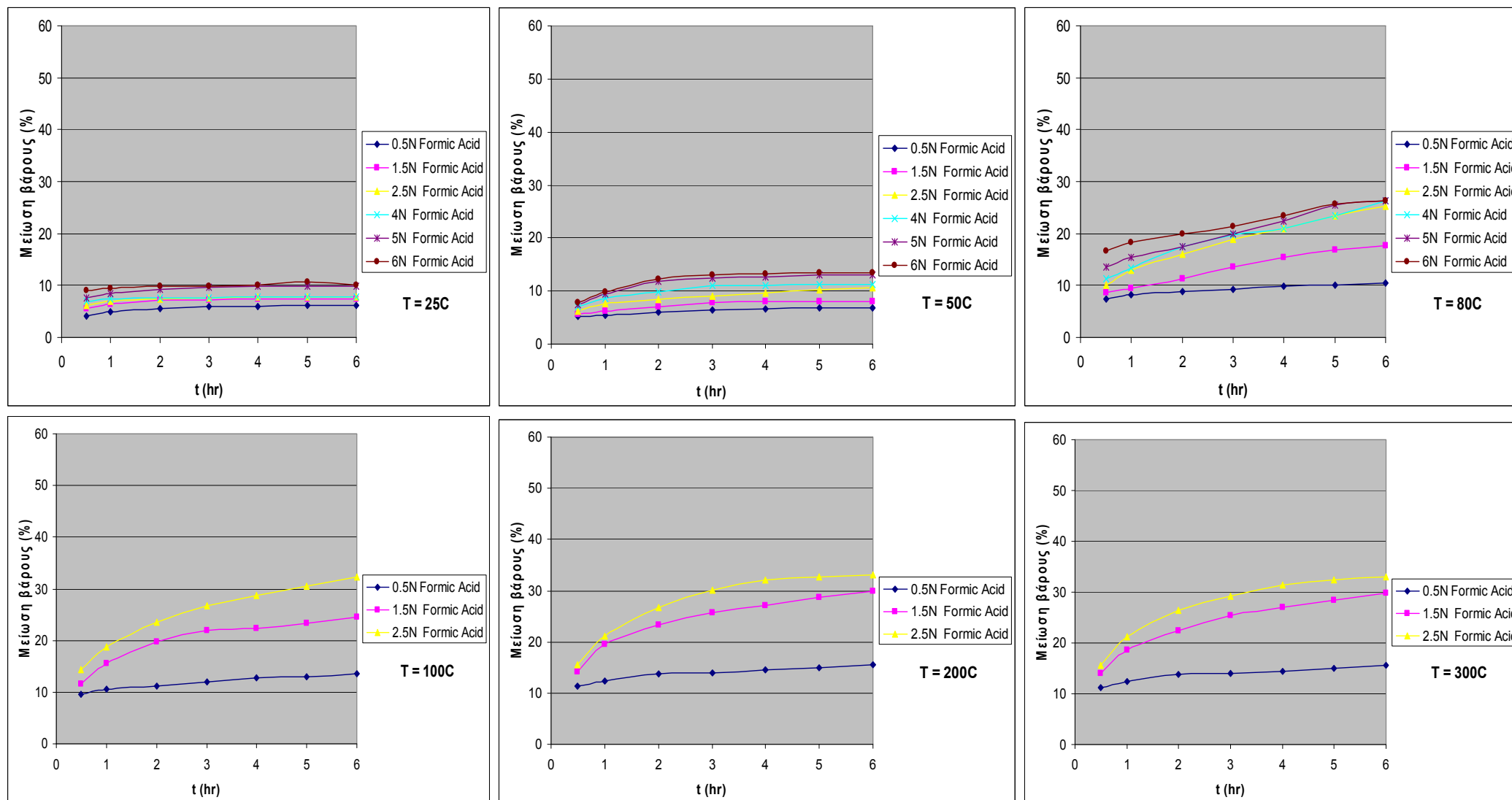
Σχήμα 5.10: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το HCl.



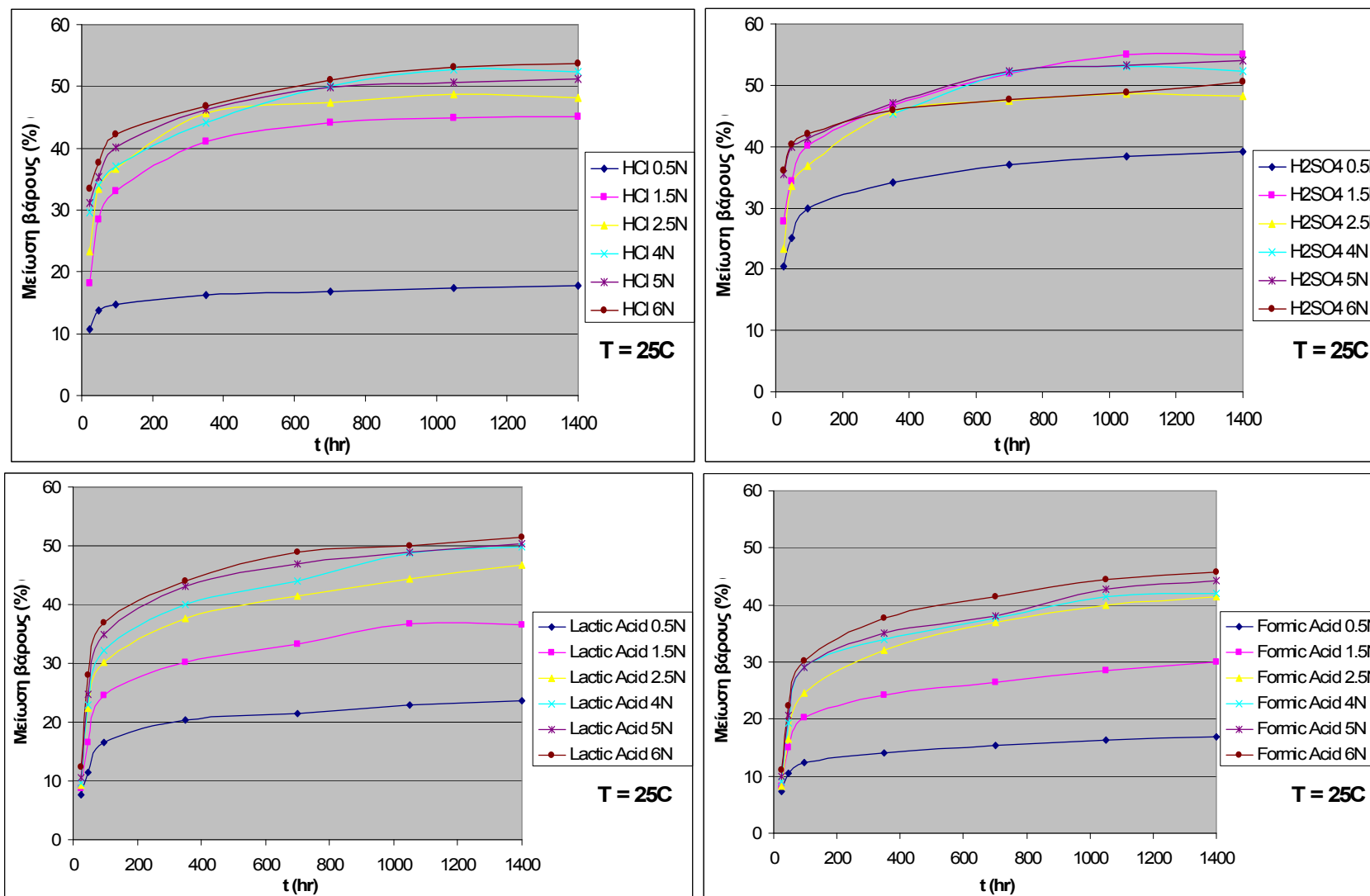
Σχήμα 5.11: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το H_2SO_4 .



Σχήμα 5.12: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το γαλακτικό οξύ.

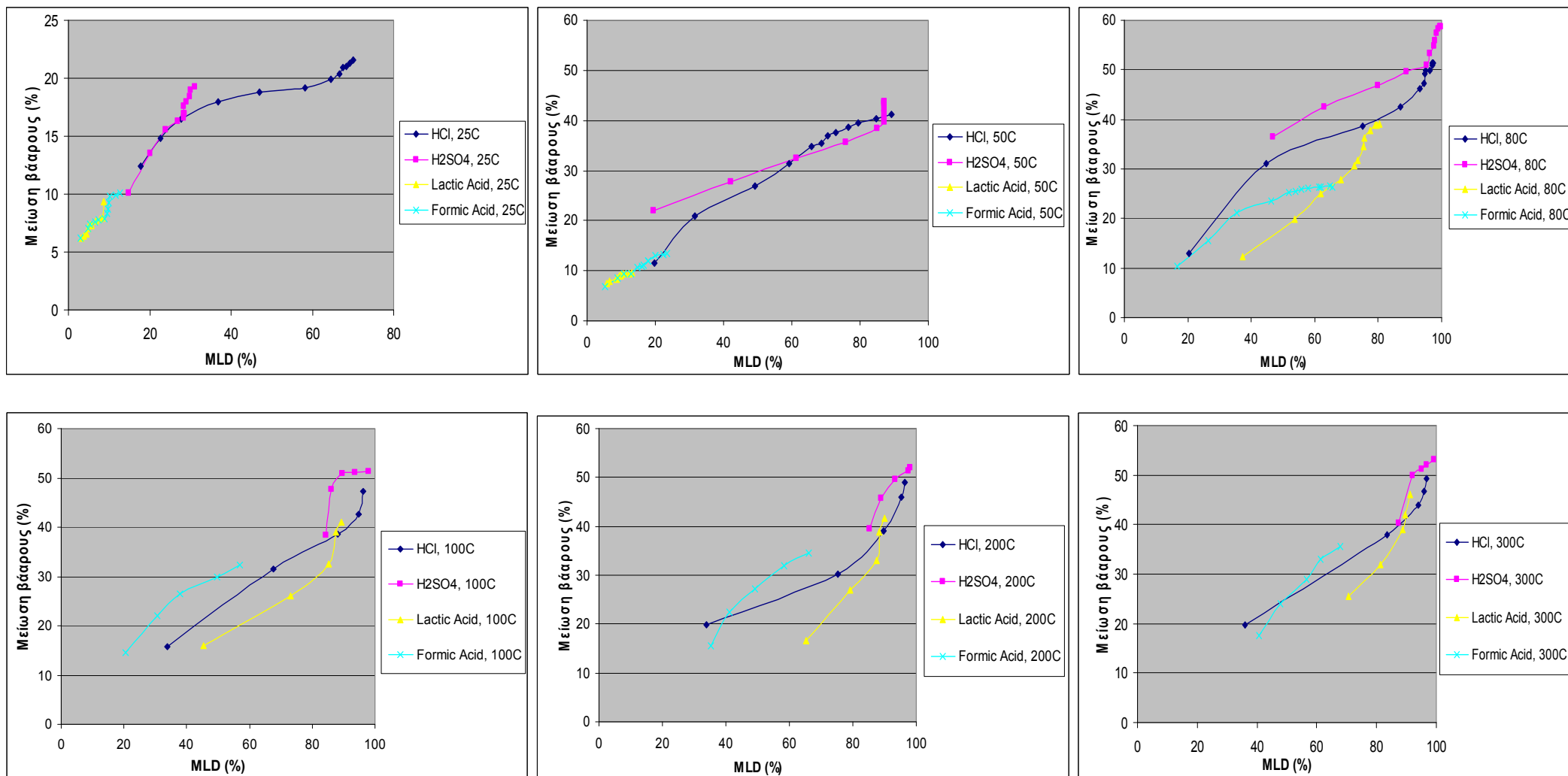


Σχήμα 5.13: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C για το μυρμηγκικό οξύ.



Σχήμα 5.14: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας από 24hr μέχρι 2months σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

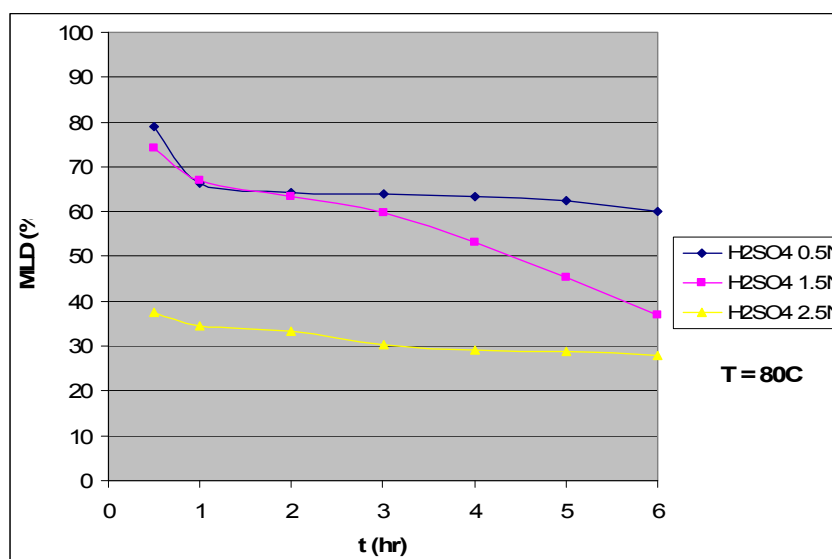
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζεται το ποσοστό μείωσης βάρους των δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Παρατηρείται άμεση εξάρτηση του ποσοστού μείωσης βάρους από το MLD, η οποία μάλιστα παρουσιάζει την ίδια τάση για όλες τις συνθήκες επεξεργασίας. Παρατηρείται γραμμική συσχέτιση του ποσοστού μείωσης βάρους από το MLD.



Σχήμα 5.15: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του MLD και για τα 4 χρησιμοποιούμενα οξέα σε θερμοκρασιακό εύρος 25-300°C.

Για το αμιαντοσιμέντο, η μεταβολή του βάρους του προς επεξεργασία δείγματος παρουσιάζει την ίδια παραβολική εξάρτηση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας και της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου οξέος, εκτός από την περίπτωση χρήσης H_2SO_4 . Το ποσοστό μείωσης του βάρους είναι μεγαλύτερο για το αμιαντοσιμέντο συγκριτικά με το ποσοστό μείωσης του βάρους του χρυσουλιτικού αμιάντου. Μέγιστη μείωση βάρους παρατηρείται στην περίπτωση χρήσης του HCl , η οποία ανέρχεται σε 86% για 6hr 2.5N σε 300°C . Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διαφορετική σύσταση του αμιαντοσιμέντου, και συγκεκριμένα στη διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση CO_2 . Συνεπώς, κατά την υδροθερμική επεξεργασία με χρήση οξέων, εκτός από τον χρυσουλιτικό αμιαντο, καταστρέφεται η δομή και των υπόλοιπων ορυκτών του αμιαντοσιμέντου, ιδιαίτερα σε έντονες όξινες συνθήκες.

Κατά τη χρήση H_2SO_4 παρατηρείται διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων όσο αφορά την μείωση του βάρους του υδροθερμικά επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου. Συγκεκριμένα, το ποσοστό μείωσης βάρους του αμιαντοσιμέντου παρουσιάζει μείωση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας και της συγκέντρωσης H_2SO_4 στο διάλυμα. Ενδεικτικά στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους του αμιαντοσιμέντου με το χρόνο για N=0.5 - 2.5 σε θερμοκρασία 80°C .



Σχήμα 5.16: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για H_2SO_4 σε θερμοκρασία 80°C .

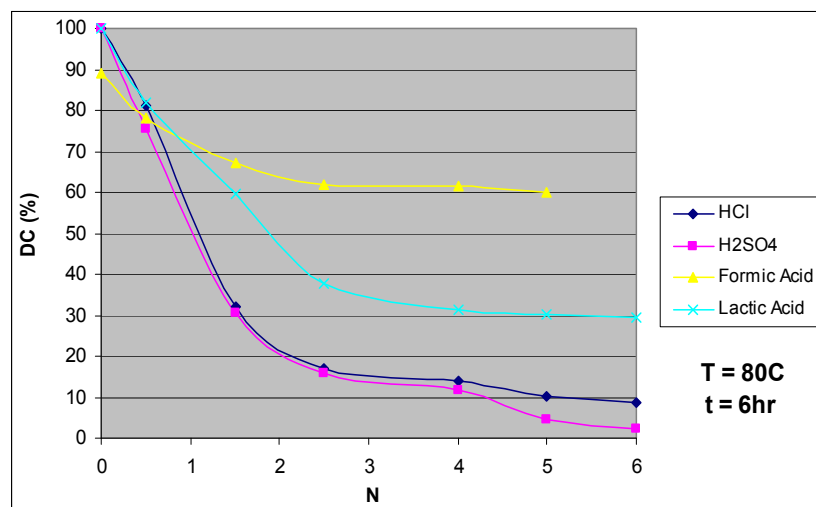
Το συγκεκριμένο φαινόμενο της μείωσης της μεταβολής του βάρους του αμιαντοσιμέντου ερμηνεύεται αν θεωρηθεί ότι δημιουργείται ανυδρίτης (CaSO_4), γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια κατά την ορυκτολογική μελέτη των υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών.

5.1.3 Ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών

Η διαπίστωση της αλλαγής της κρυσταλλικής δομής των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων παρατηρήθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Στα Σχήματα 5.17 έως 5.22 παρουσιάζεται η μεταβολή της κρυσταλλικότητας του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξέων (0.5-6N), του χρόνου επεξεργασίας (0.5-6hr, 24-1400hr) και της θερμοκρασίας επεξεργασίας (25-300°C).

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 5.17 απεικονίζεται η μεταβολή της κρυσταλλικότητας συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για τον μέγιστο χρόνο επεξεργασίας ($t=6\text{hr}$) σε θερμοκρασία 80°C. Παρατηρείται από το διάγραμμα ότι η κανονικότητα του διαλύματος οξέος παίζει καθοριστικό ρόλο στη μεταβολή της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη διαλυτοποίηση του μαγνησίου με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέος στο διάλυμα και επιβεβαιώνεται από την βιβλιογραφία [Vaillancourt et al., 1997 & Vaillancourt, 1991 & Mao et al., 1989 & Kirkemboi, 1988 & Morgan, 1997].



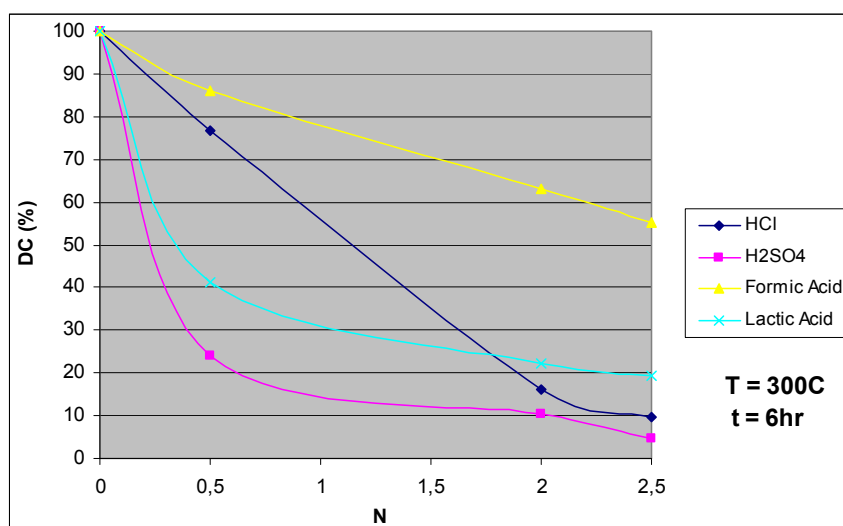
Σχήμα 5.17: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C.

Για όλα τα οξέα παρατηρείται ραγδαία μείωση της κρυσταλλικότητας του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μέχρι συγκέντρωση 2.5N. Μετά η μεταβολή του DC μειώνεται. Η μείωση αυτή μπορεί συσχετίζεται με την δυσκολία εκχύλισης του υπόλοιπου μαγνησίου λόγω της δομής του χρυσοτιλικού αμιάντου, δεδομένου ότι για τα ισχυρά οξέα το MLD υπερβαίνει το 95%.

Μεγαλύτερη μείωση κρυσταλλικότητας επιτυγχάνεται με τη χρήση των ισχυρών οξέων (DC= 2.3% για το H_2SO_4 6N και DC=8.4% για το HCl 6N), γεγονός το οποίο βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με το υψηλό ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου (MLD=99.79% και MLD= 97%, αντίστοιχα).

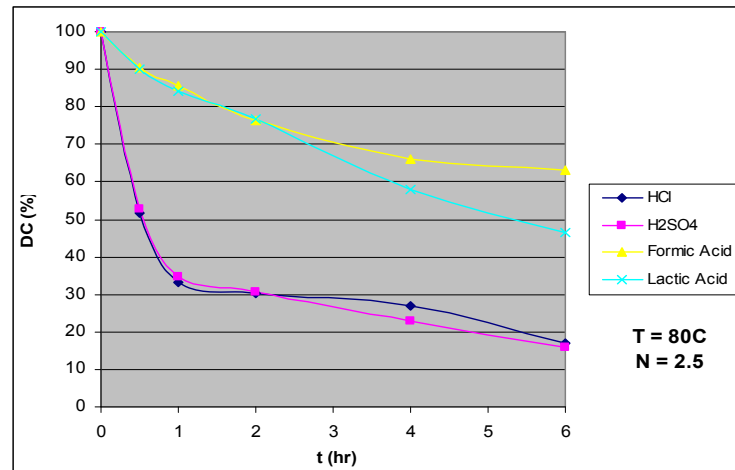
Τα ασθενή οξέα παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά μείωσης κρυσταλλικότητας (DC= 29.5% για το γαλακτικό οξύ 6N και DC=60% για το μυρμηγκικό οξύ 6N), δεδομένου ότι η τιμή MLD παρουσιάζει αντίστοιχα χαμηλές τιμές (MLD=80.3% και MLD= 65.54%, αντίστοιχα).

Στο Σχήμα 5.18 απεικονίζεται η μεταβολή της κρυσταλλικότητας συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για το μέγιστο χρόνο επεξεργασίας ($t=6\text{hr}$) σε θερμοκρασία 300°C . Παρατηρείται ελάχιστη μείωση του DC για τα ισχυρά οξέα, ενώ για την περίπτωση του γαλακτικού οξέος η τιμή του DC πέφτει κάτω του 20%, που υποδηλώνει καταστροφή κρυσταλλικού πλέγματος του χρυσοτιλικού αμιάντου.



Σχήμα 5.18: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασία 300°C .

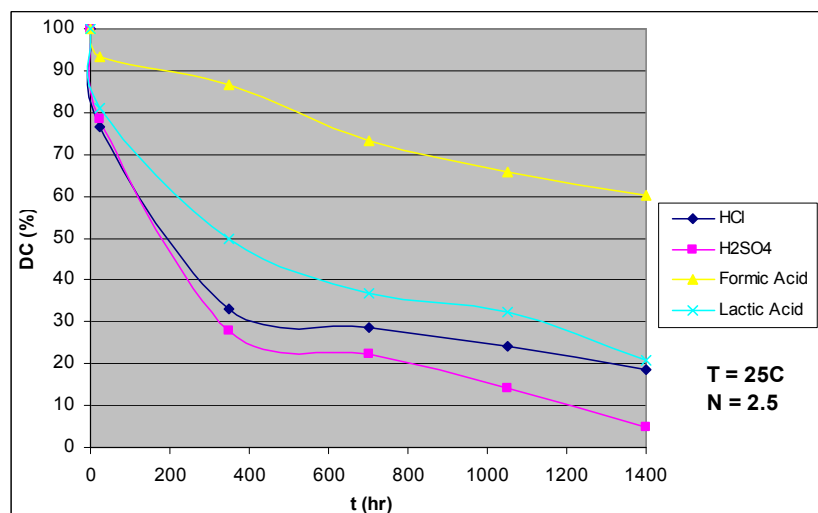
Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συσχέτιση της μεταβολής της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.19 απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (0.5-6hr) σε θερμοκρασία 80°C για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα συγκέντρωσης $N=2.5$.



Σχήμα 5.19: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσουλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C.

Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την πτώση του ποσοστού μείωσης της κρυσταλλικότητας. Συγκεκριμένα, τις δυο πρώτες ώρες επεξεργασίας (0-2hr) παρατηρείται ραγδαία μείωση της κρυσταλλικότητας, ο ρυθμός της οποίας μειώνεται μετά τις 3 ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας. Η μεταβολή του ποσοστού μείωσης κρυσταλλικότητας βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την απελευθέρωση ιόντων Mg^{++} στο διάλυμα.

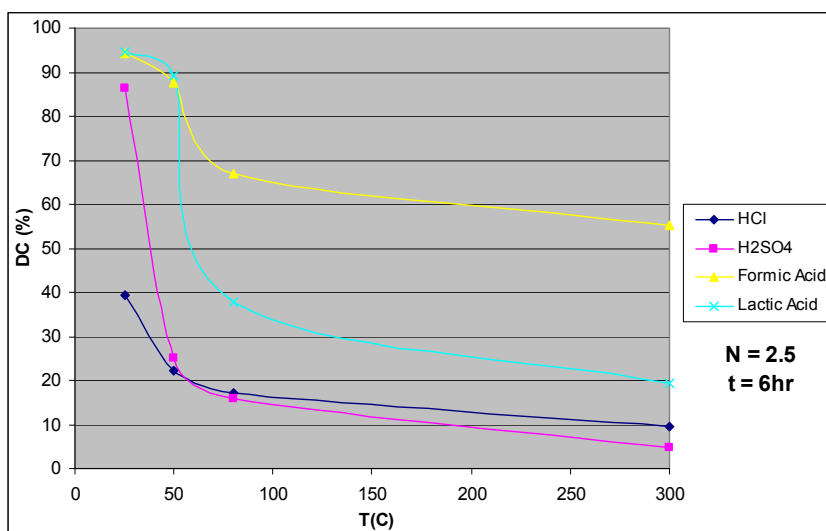
Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται η μεταβολή της κρυσταλλικότητας για επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρονικό διάστημα επεξεργασίας από 24ώρες μέχρι 2 μήνες. Παρατηρείται ότι η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγάλα χρονικά διαστήματα επεξεργασίας δεν οδηγεί μόνο σε ανάλογες τιμές MLD και ποσοστά μείωσης βάρους, αλλά και σε αντίστοιχα ποσοστά μείωσης κρυσταλλικότητας με αυτή της εφαρμογής υψηλότερων θερμοκρασιών για μικρότερα διαστήματα επεξεργασίας.



Σχήμα 5.20: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας από 24hr μέχρι 2months σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

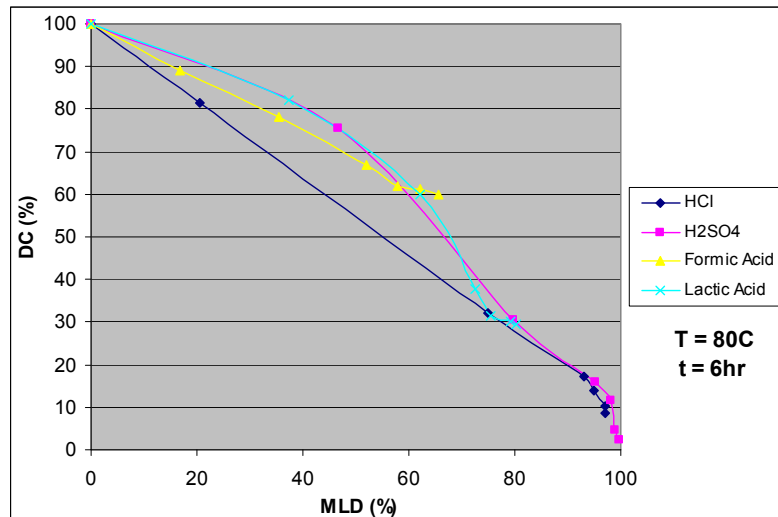
Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την περίπτωση χρήσης H_2SO_4 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει την ίδια μεταβολή κρυσταλλικότητας (DC=5%) με την υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr. Επίσης, για την περίπτωση χρήσης γαλακτικού οξέος 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αντίστοιχο ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας (DC=5%) με την υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr.

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται η συσχέτιση της μεταβολής της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ($25-300^\circ\text{C}$) για χρόνο επεξεργασίας 6hr και για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα συγκέντρωσης $N=2.5$.



Σχήμα 5.21: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για χρόνο επεξεργασίας 6hr και συγκέντρωση $N=2.5$.

Τέλος, στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται το ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας των δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Παρατηρείται άμεση εξάρτηση της κρυσταλλικότητας από το MLD, η οποία μάλιστα παρουσιάζει την ίδια τάση για όλες τις συνθήκες επεξεργασίας. Όπως και στην περίπτωση του ποσοστού μείωσης βάρους, παρατηρείται γραμμική συσχέτιση του ποσοστού μείωσης κρυσταλλικότητας με το MLD.



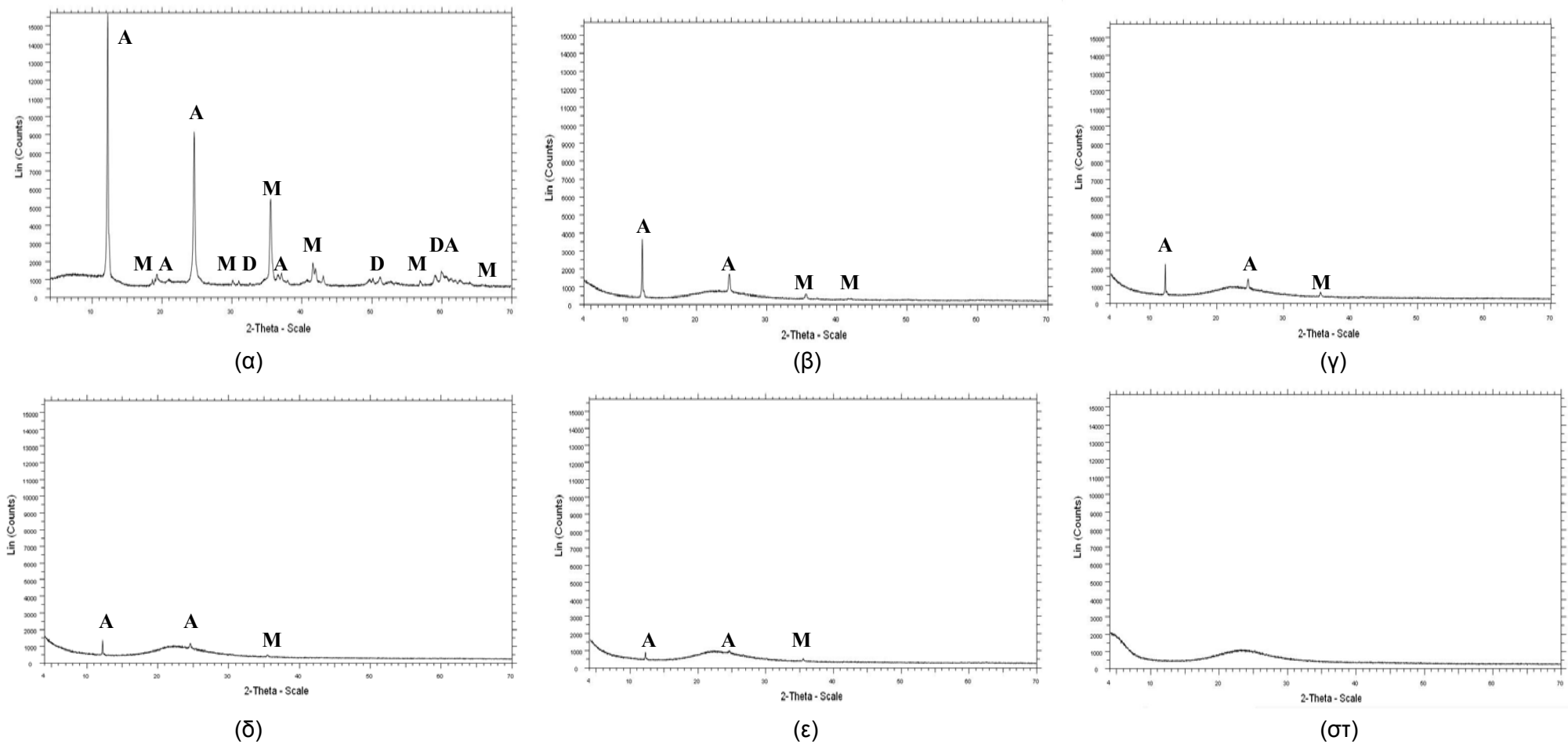
Σχήμα 5.22: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος χρυσουλικού αμιάντου συναρτήσει του MLD και για τα 4 χρησιμοποιούμενα οξέα σε θερμοκρασία 80°C.

Για το αμιαντοσιμέντο, η μεταβολή της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος παρουσιάζει την ίδια τάση συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας και της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου οξέος.

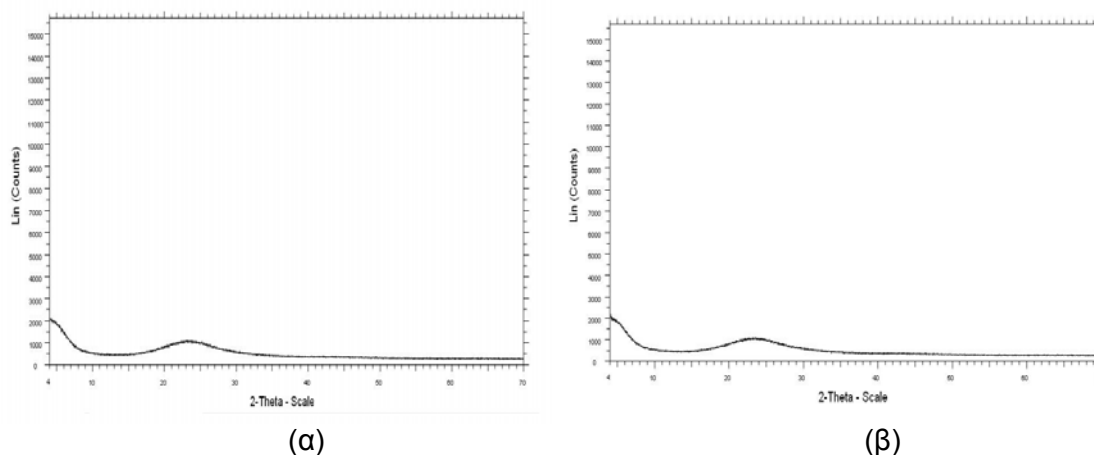
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντούχων υλικών, χωρίς την προσθήκη NaCl, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία συναρτήσει του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου, για την παρατήρηση της χαρακτηριστικής μείωσης των εντάσεων της κορυφής Bragg των επεξεργασμένων δειγμάτων, η οποία αυξάνεται και μεγιστοποιείται όταν το MLD προσγγίζει το 100%.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4, ως πρότυπο για τις αναλύσεις με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD) χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του πυριτίου υψηλής καθαρότητας (Sigma Aldrich), το οποίο σύμφωνα με τον κατασκευαστή αποτελείται αποκλειστικά από άμορφο υλικό.

Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζονται ακτινογραφήματα χρυσουλικού αμιάντου για διάφορες τιμές MLD από 0 έως 97.9%. Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζεται ακτινογράφημα του πρότυπου άμορφου πυριτίου, καθώς και το ακτινογράφημα του δείγματος με MLD=97.9% για λόγους σύγκρισης. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 5.24, τα δύο ακτινογραφήματα παρουσιάσουν πλήρη ομοιότητα, που αποδεικνύει ότι τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα με MLD>95% μετατρέπονται πλήρως σε άμορφο υλικό.

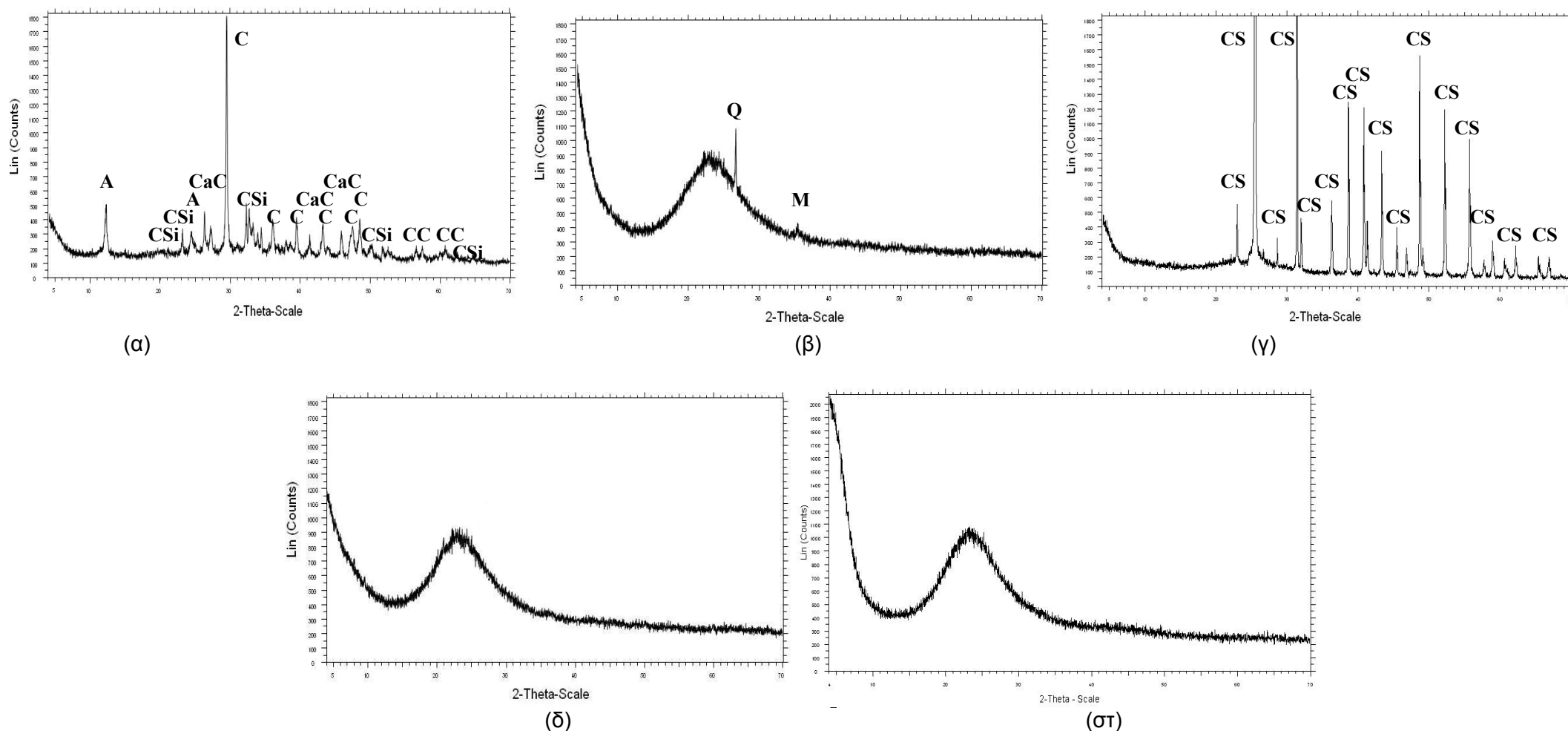


Σχήμα 5.23: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοσιλικού αμιάντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με: (α) MLD=0%, (β) MLD=72.4%, (γ) MLD=81.8%, (δ) MLD=84.3%, (ε) MLD=89.8%, (στ) MLD=97.9% [A=χρυσοσιλικός αμιάντος, M=μαγνητίτης, D=δολομίτης].



Σχήμα 5.24: Ακτινογραφήματα: (α) υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με MLD=97.9% και (β) πρότυπου άμορφου πυριτίου.

Στο Σχήμα 5.25 παρουσιάζονται ακτινογραφήματα αμιαντοσιμέντου πριν και μετά την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας, όπως επίσης, για λόγους σύγκρισης, και το ακτινογράφημα του άμορφου πυριτίου. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται το ακτινογράφημα δείγματος επεξεργασμένου με 2.5N HCl για 6hr στους 80°C, το ακτινογράφημα δείγματος επεξεργασμένου με 2.5N H₂SO₄ για 6hr στους 80°C, και το ακτινογράφημα δείγματος επεξεργασμένου με 2.5N μυρμηγκικό οξύ για 6hr στους 300°C. Ξανά παρατηρείται ότι τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα αμιαντοσιμέντου με MLD>95% παρουσιάζουν όμοια ακτινογραφήματα με το πρότυπο άμορφου πυριτίου, εκτός από την περίπτωση επεξεργασίας με H₂SO₄, όπου έχει επέλθει σχηματισμός ανυδρίτη. Επίσης, παρατηρούνται για την επεξεργασία με 2.5N HCl για 6hr στους 80°C, κορυφές εντάσεων οι οποίες ενδεχομένως να ανήκουν σε χαλαζιακή φάση. Το γεγονός αυτό έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν κατά την υδροθερμική επεξεργασία χρυσοτιλικού αμιάντου [Vaillancourt, 1991 & Kirkemboi, 1988] και όχι αμιαντοσιμέντου, για το οποίο δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές.



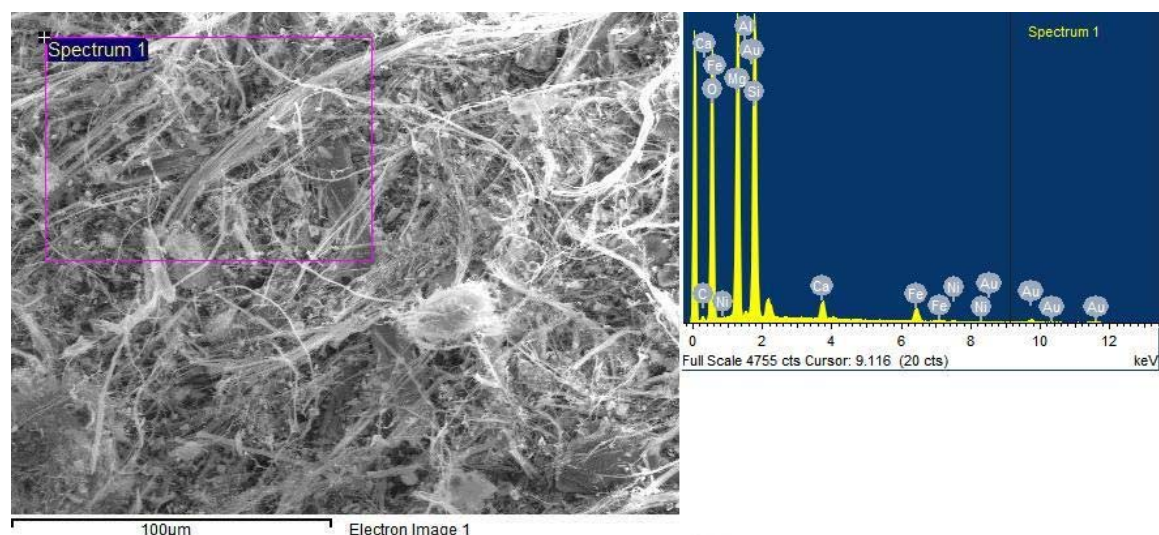
Σχήμα 5.25: Ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντοσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με: (α) MLD=0%, (β) MLD=98.1% επεξεργασία με HCl 2.5N, 6hr, 80°C (γ) MLD=95.9% επεξεργασία με H₂SO₄ 2.5N, 6hr, 80°C (δ) MLD=93.5% επεξεργασία με γαλακτικό οξύ 2.5N, 6hr, 300°C (στ) πρότυπο άμορφο πυρίτιο [A=χρυσωσιλικός αμιάντος, C=ασβεστίτης, CS=ανυδρίτης, CSi= πυριτικό ασβέστιο, CaC= αραγωτίτης, Q=χαλαζίας, M=μαγνητίτης].

Η μελέτη της μεταβολής της ινώδους μορφολογίας του χρυσοτιλικού αμιάντου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

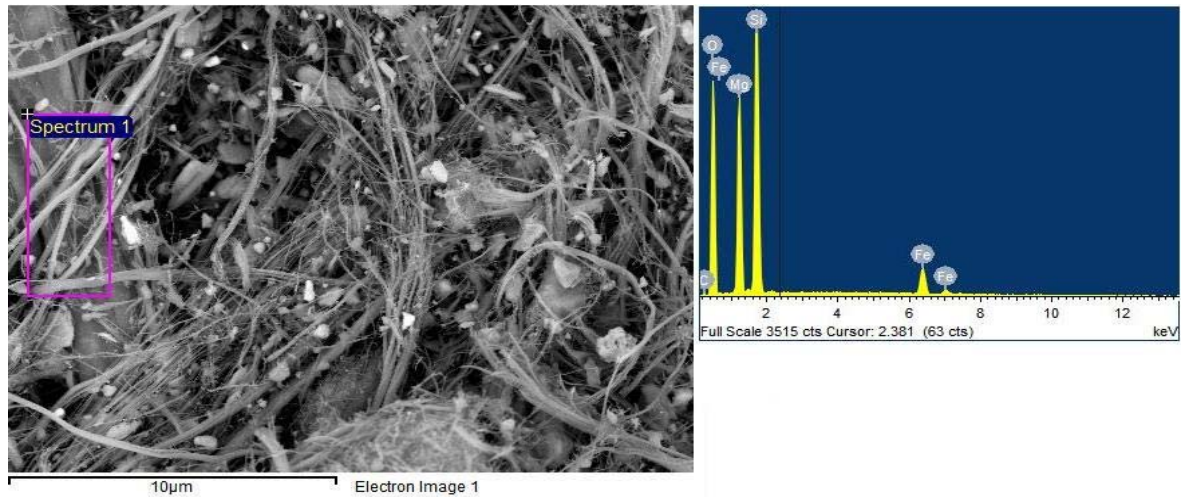
Για επεξεργασμένα δείγματα αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν τιμή $MLD > 90\%$ δεν παρατηρήθηκαν πλέον οι χαρακτηριστικές επικίνδυνες ίνες γεωμετρίας $L > 5\mu m$, $d < 3\mu m$ και $L/d > 3$. Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπιστώνεται ότι οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου έχουν ενωθεί μεταξύ τους και σχηματίζουν πλέον συσσωματώματα. Η μορφή αυτών των συσσωματωμάτων είναι ινώδης αλλά γεωμετρίας μη επικίνδυνης για την υγεία, όπως υποστηρίζεται στη βιβλιογραφία [Anastasiadou et al., 2010 & Saada et al., 2009 & Kirkemboi, 1988] και διαπιστώνεται επίσης υπολογίζοντας τις διαστάσεις τους, οι οποίες διαφέρουν από αυτές των επικίνδυνων ινών.

Στα Σχήματα 5.26 έως 5.37 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, συναρτήσει του MLD. Για τον χρυσοτιλικό αμιάντο (Σχήματα 5.26 έως 5.34) παρουσιάζονται εικόνες δειγμάτων αυτού επεξεργασμένων και με τα τέσσερα οξέα. Παρατηρείται αλλαγή μορφολογίας του χρυσοτιλικού αμιάντου όταν η τιμή του MLD είναι μεγαλύτερη από 60%, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία για επεξεργασία με HCl και H_2SO_4 σε θερμοκρασίες μέχρι $80^\circ C$ [Vaillancourt, 1991 & Kirkemboi, 1988].

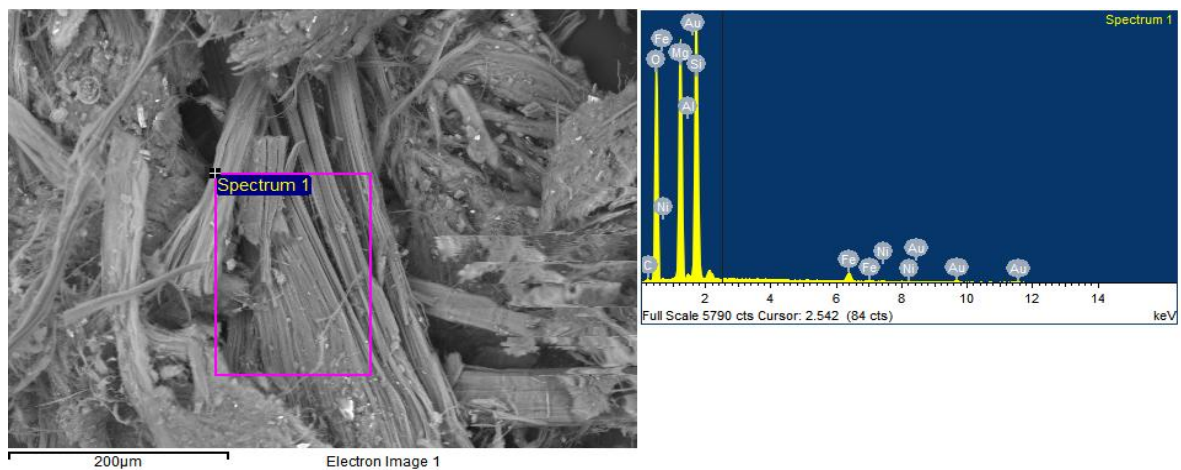
Στα Σχήματα 5.31-5.33 παρουσιάζονται τα επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου με τα μέγιστα ποσοστά εκχύλισης μαγνησίου ($MLD > 90\%$), καθώς και τα στοιχειικά φάσματα που εφαρμόστηκαν κατά τόπους σε διαφορετικές περιοχές αυτών των δειγμάτων. Στα δείγματα αυτά απουσιάζει η κυλινδρική δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου, οι ίνες έχουν «κολλήσει» μεταξύ τους και έχουν σχηματίσει συσσωματώματα πλούσια σε πυρίτιο.



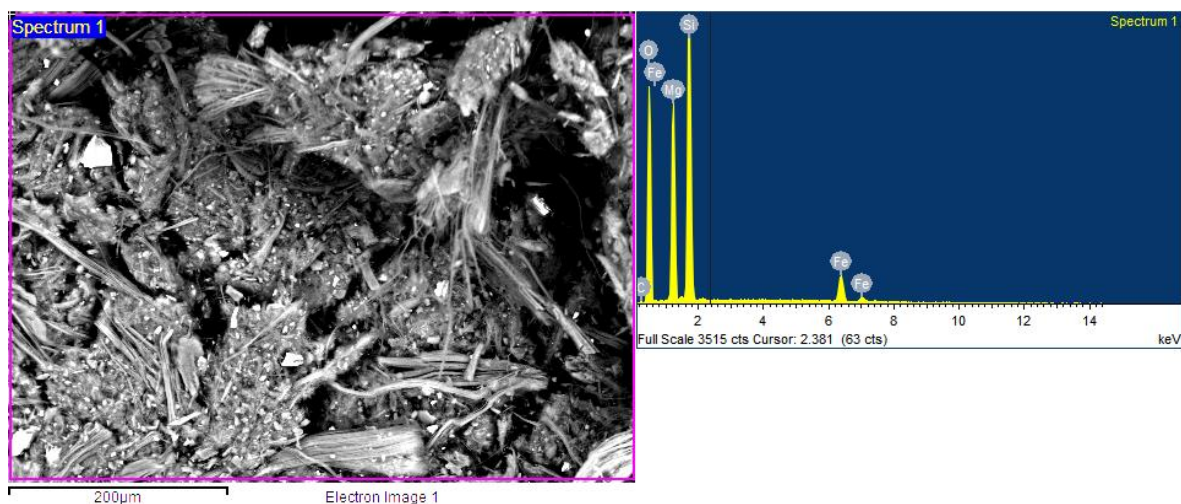
Σχήμα 5.26: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου ($MLD=0\%$)



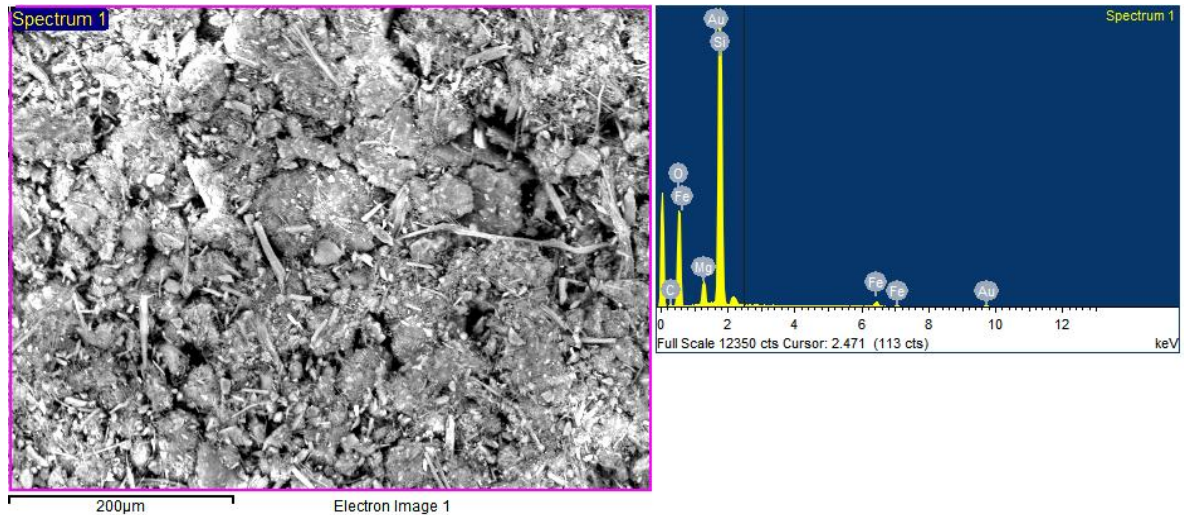
Σχήμα 5.27: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου (MLD=0%)



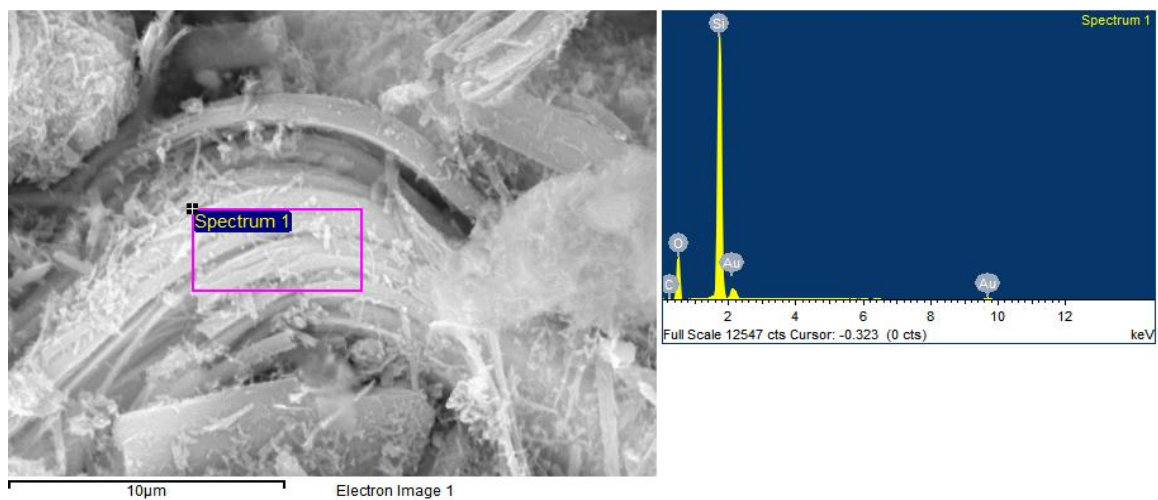
Σχήμα 5.28: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με MLD=14.82% (επεξεργασία με H₂SO₄ 0.5 N για 6hr στους 25°C)



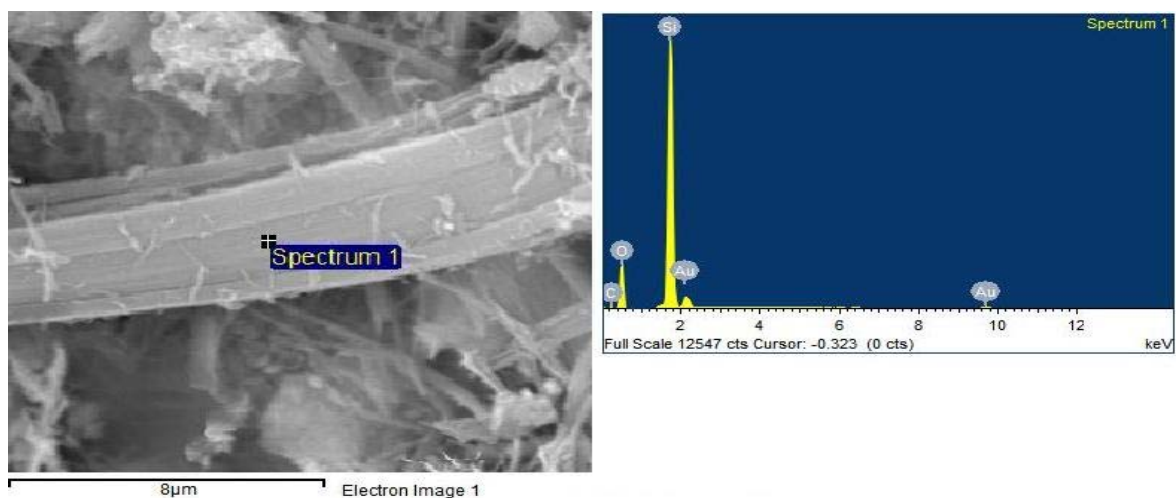
Σχήμα 5.29: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με MLD=20.45% (επεξεργασία με HCl 0.5 N για 6hr στους 80°C)



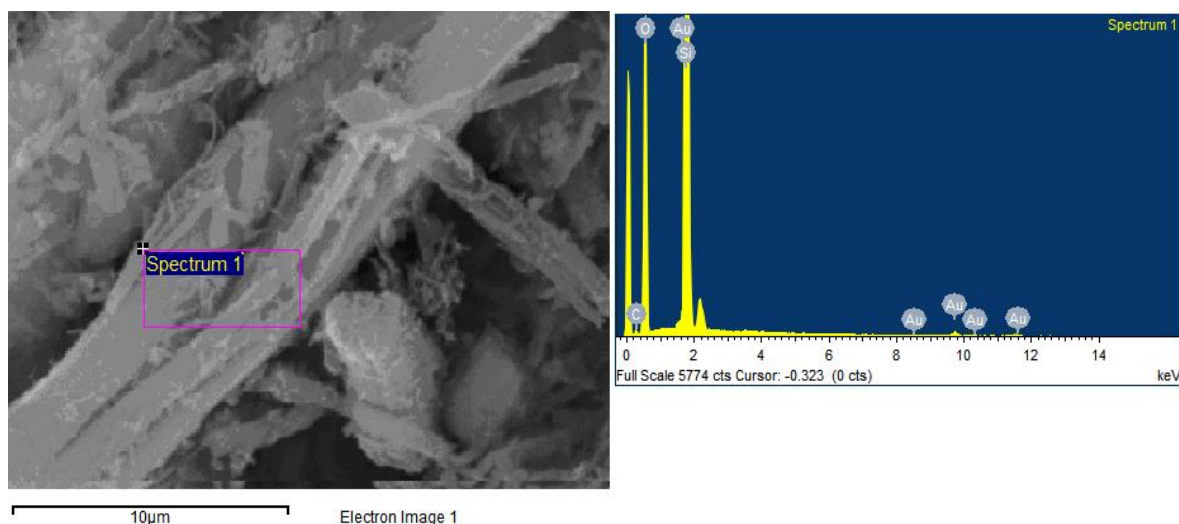
Σχήμα 5.30: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου με MLD=85.4% (επεξεργασία με γαλακτικό οξύ 1.5 N για 6hr στους 100°C)



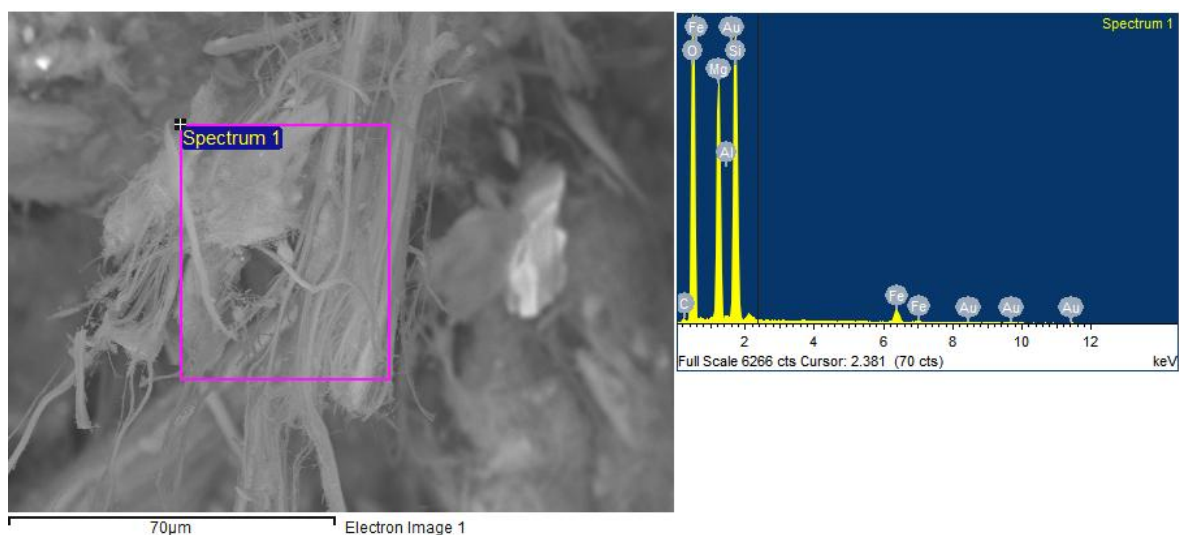
Σχήμα 5.31: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου με MLD=97% (επεξεργασία με HCl 2.5 N για 6hr στους 80°C)



Σχήμα 5.32: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου με MLD=99.79% (επεξεργασία με H₂SO₄ 2.5 N για 6hr στους 80°C)



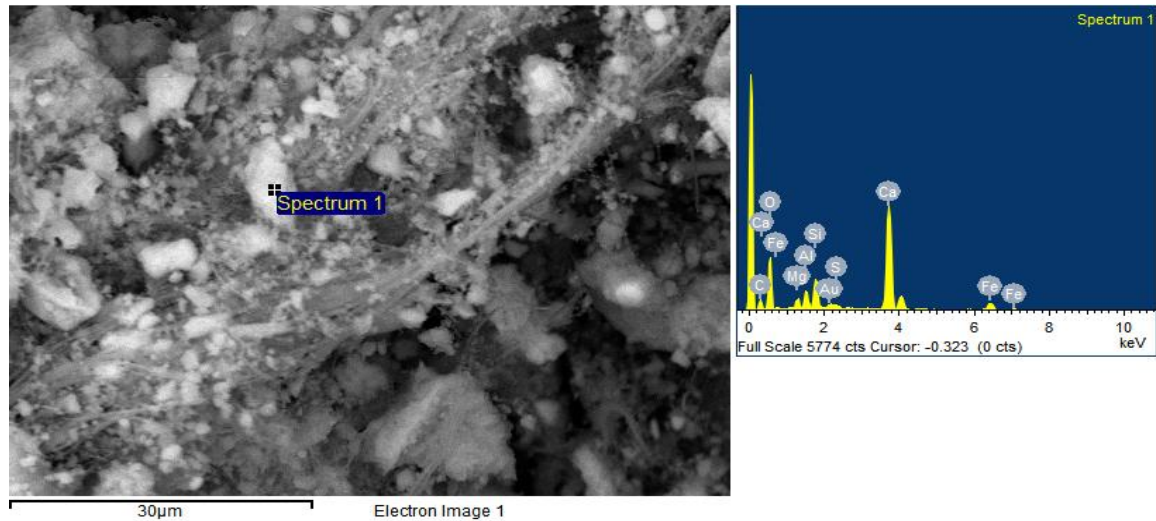
Σχήμα 5.33: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσотιλικού αμιάντου με MLD=91.2% (επεξεργασία με γαλακτικό οξύ 2.5 N για 6hr στους 300°C)



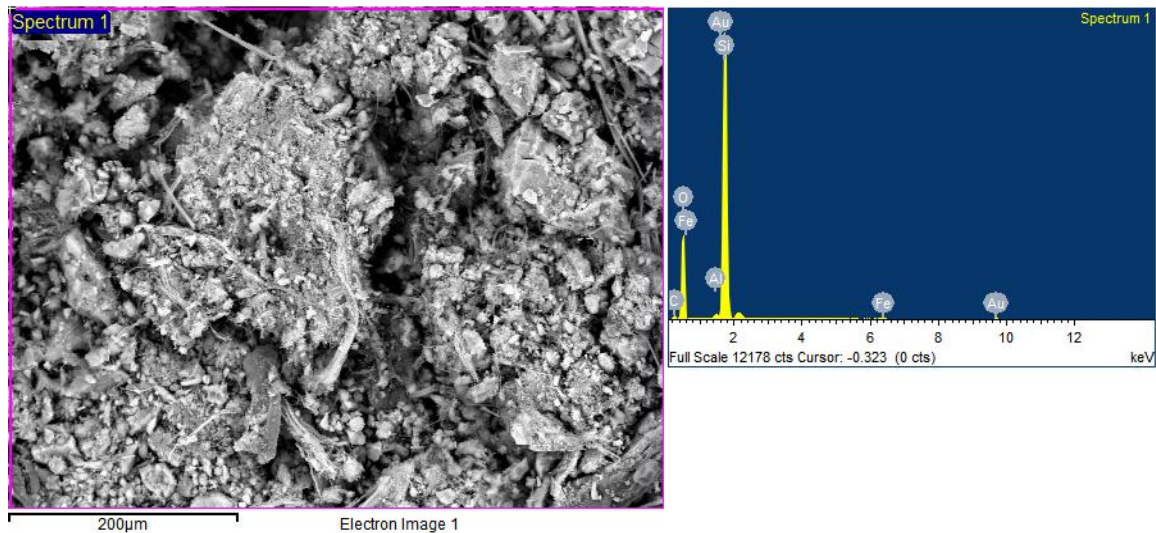
Σχήμα 5.34: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσотιλικού αμιάντου με MLD=67.8% (επεξεργασία με μυρμηγκικό οξύ 2.5 N για 6hr στους 300°C)

Στα Σχήματα 5.35 – 5.37 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δειγμάτων αμιαντοσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία. Και για την περίπτωση του αμιαντοσιμέντου παρατηρείται αλλαγή της μικροδομής του. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της υδροθερμικής επεξεργασίας με χρήση H_2SO_4 παρατηρείται, εκτός της αλλαγής της ινώδους μορφολογίας του χρυσотιλικού αμιάντου, η δημιουργία κρυστάλλων ανυδρίτη.

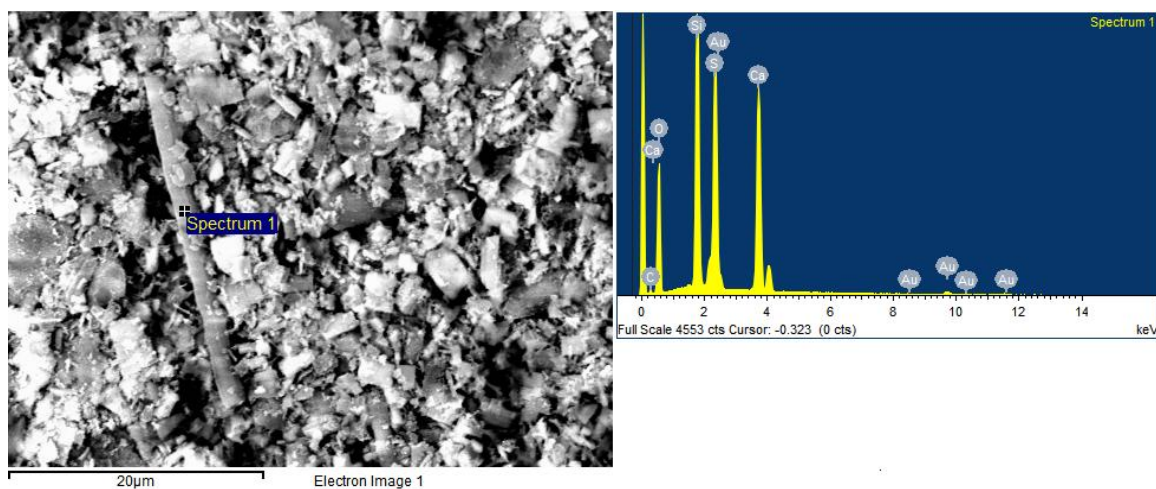
Τοπική εφαρμογή EDS στα κυλινδρικά συσσωματώματα επιβεβαιώνει την απουσία μαγνησίου, το οποίο έχει εκχυλιστεί πλήρως αφήνοντας στη θέση της ίνας χρυσотιλικού αμιάντου έναν «σκελετό» πυριτίου. Δεν υπάρχουν αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα για την υδροθερμική επεξεργασία αμιαντοσιμέντου σε υποκρίσιμες συνθήκες.



Σχήμα 5.35: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου (MLD=0)



Σχήμα 5.36: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου με MLD=91.76% (επεξεργασία με HCl 2.5 N για 6hr στους 80°C)



Σχήμα 5.37: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου με MLD=89.9% (επεξεργασία με H₂SO₄ 0.5 N για 6hr στους 25°C)

Τέλος, στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης με τη μέθοδο της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου. Παρατηρείται ότι τα επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελούνται κυρίως από πυριτική μάζα. Η επεξεργασία με H_2SO_4 επιτυγχάνει την βέλτιστη εκχύλιση μαγνησίου σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRF, τα οποία υποστηρίζονται και από τις τιμές του MLD. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αντίστοιχες τιμές οξειδίων [Vaillancourt, 1991 & Kirkemboi, 1988].

Η σύσταση των επεξεργασμένων δειγμάτων αμιαντοτσιμέντου διαφοροποιείται ανάλογα με το οξύ που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία. Συγκεκριμένα, η επεξεργασία με HCl παρουσιάζει βέλτιστα αποτελέσματα (υψηλή τιμή SiO_2 και χαμηλή τιμή MgO), ενώ η επεξεργασία με H_2SO_4 έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό $CaSO_4$, γεγονός στο οποίο οφείλεται η υψηλή τιμή CaO .

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική τους επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	TiO_2	ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ
Chr	Χρυσοτιλικός αμιάντος (Μη επεξεργασμένος)	41.39	38.46	5.47	0.43	0.24	-	-	-	14	99.99
Alix 1	Χρυσοτιλικός αμιάντος (HCl 2.5N - 6hr - 80°C)	74.46	3.54	1.54	-	-	-	-	-	20.43	99.97
Alix 2	Χρυσοτιλικός αμιάντος (H_2SO_4 2.5N - 6hr - 80°C)	83.71	0.38	0.10	-	-	-	-	-	15.80	99.99
Alix 5	Χρυσοτιλικός αμιάντος (Γαλακτικό οξύ 2.5N - 6hr - 300°C)	70.32	6.12	1.49	-	-	-	-	-	22.17	99.99
AC	Αμιαντοτσιμέντο (Μη επεξεργασμένο)	24.12	6.51	3.47	36.51	2.28	1.40	0.63	0.17	24.89	99.97
Alix 4	Αμιαντοτσιμέντο (HCl 2.5N - 6hr - 80°C)	71.22	0.24	0.44	0.11	-	-	0.65	0.10	26.86	99.99
Alix 3	Αμιαντοτσιμέντο (H_2SO_4 2.5N - 6hr - 80°C)	67.80	0.27	0.50	0.10	-	-	-	-	22.68	93.12*
Alix 7	Αμιαντοτσιμέντο (Γαλακτικό οξύ 2.5N - 6hr - 300°C)	68.89	2.13	1.88	0.63	-	-	0.54	0.12	25.80	99.99

* το χαμηλό ποσοστό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση του επεξεργασμένου δείγματος σε θείο ($CaSO_4$).

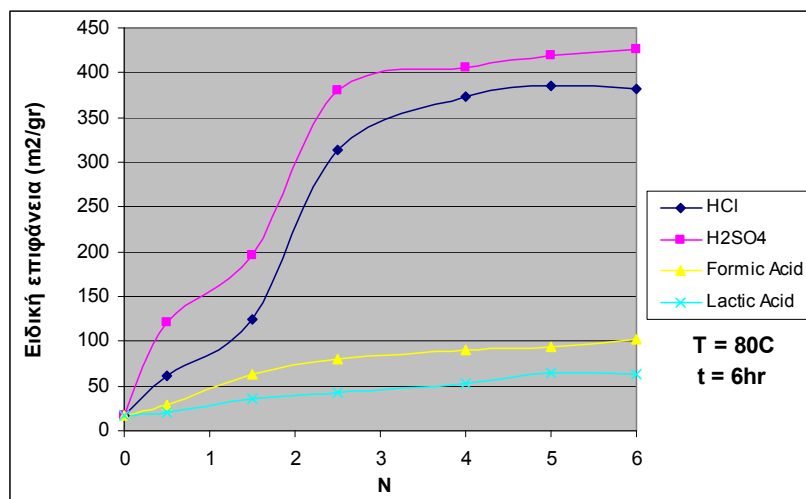
5.1.4 Ειδική επιφάνεια & κατανομή εσωτερικών πόρων

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας ως προς την κατανομή των εσωτερικών τους πόρων καθώς και τη μεταβολή της ειδικής επιφανείας τους.

Η αρχική ειδική επιφάνεια (SSA_{BET}) του χρυσοτιλικού αμιάντου υπολογίστηκε σε $16.4\text{m}^2/\text{gr}$, τιμή που βρίσκεται εντός του εύρους της βιβλιογραφίας, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 10 και $80\text{m}^2/\text{gr}$ [Sarvaramini et al., 2011 & da Silva et al., 2011 & Habaue et al., 2010 & Larachi et al., 2010 & Ono-Ogasawara et al., 1999 & Morgan 1997, Bonneau et al., 1986]. Αντίστοιχα, η αρχική ειδική επιφάνεια του αμιαντοτσιμέντου υπολογίστηκε σε $10.06\text{m}^2/\text{gr}$. Δεν υπάρχουν δεδομένα για το εύρος τιμών ειδικής επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου στη βιβλιογραφία. Τα δυο αμιαντούχα υλικά παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν αποτελούν πορώδη υλικά.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξέων (0.5-6N), του χρόνου επεξεργασίας (0.5-6hr, 24-1400hr) και της θερμοκρασίας επεξεργασίας (25-300°C).

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 5.38 απεικονίζεται η αύξηση της ειδικής επιφάνειας συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος για τον μέγιστο χρόνο επεξεργασίας ($t=6\text{hr}$) σε θερμοκρασία 80°C . Παρατηρείται από το διάγραμμα ότι η κανονικότητα του διαλύματος οξέος παίζει καθοριστικό ρόλο στη μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του προς επεξεργασία δείγματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται αρχικά στη διαλυτοποίηση προσμίξεων του δείγματος και στη συνέχεια στην αυξανόμενη διαλυτοποίηση του μαγνησίου με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέος στο διάλυμα, γεγονός το οποίο, όπως και στην περίπτωση της μεταβολής της κρυσταλλικότητας, επιβεβαιώνεται από την βιβλιογραφία [Saada et al., 2009 & Vaillancourt et al., 1997 & Mao et al., 1989 & Kipkemboi, 1988].



Σχήμα 5.38: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της κανονικότητας του διαλύματος οξέος για 6hr επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C .

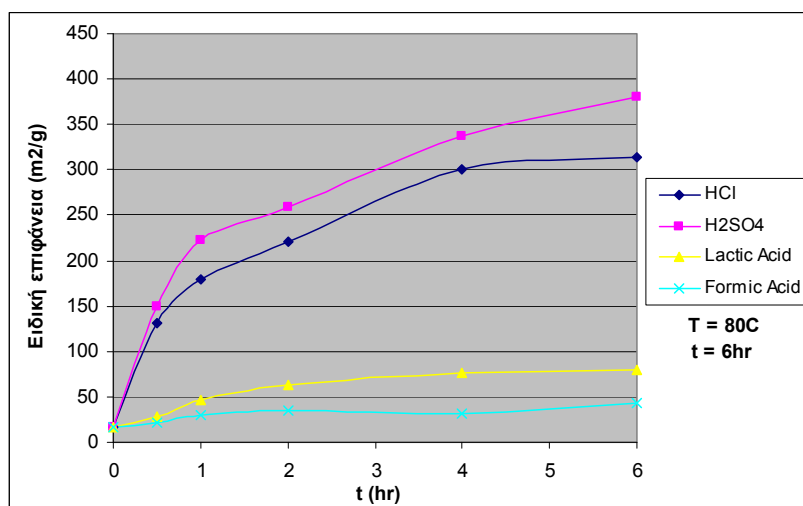
Για όλα τα οξέα παρατηρείται ραγδαία αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μέχρι συγκέντρωση 2.5N. Μετά η αύξηση της ειδικής επιφάνειας μειώνεται. Η μείωση αυτή μπορεί, όπως και στην περίπτωση της κρυσταλλικότητας, να συσχετίζεται

με την δυσκολία εκχύλισης του υπόλοιπου μαγνησίου της δομής του χρυσοτιλικού αμιάντου, δεδομένου ότι για τα ισχυρά οξέα το MLD υπερβαίνει το 95%.

Μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας επιτυγχάνεται με τη χρήση των ισχυρών οξέων ($426\text{ m}^2/\text{gr}$ για H_2SO_4 6N και $381\text{ m}^2/\text{gr}$ για HCl 6N), γεγονός το οποίο βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με το υψηλό ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου από τη δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου (MLD=99.79% και MLD= 97%, αντίστοιχα).

Τα ασθενή οξέα παρουσιάζουν μικρότερες τιμές ειδικής επιφάνειας ($103\text{ m}^2/\text{gr}$ για γαλακτικό οξύ 6N και $63.5\text{ m}^2/\text{gr}$ για μυρμηγκικό οξύ 6N), δεδομένου ότι η τιμή MLD παρουσιάζει αντίστοιχα χαμηλές τιμές (MLD=80.3% και MLD= 65.54%, αντίστοιχα).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συσχέτιση της μεταβολής της ειδικής επιφάνειας του επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου με το χρόνο επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.39 απεικονίζεται η αύξηση της ειδικής επιφάνειας συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (0.5-6hr) σε θερμοκρασία 80°C για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα συγκέντρωσης $N=2.5$.

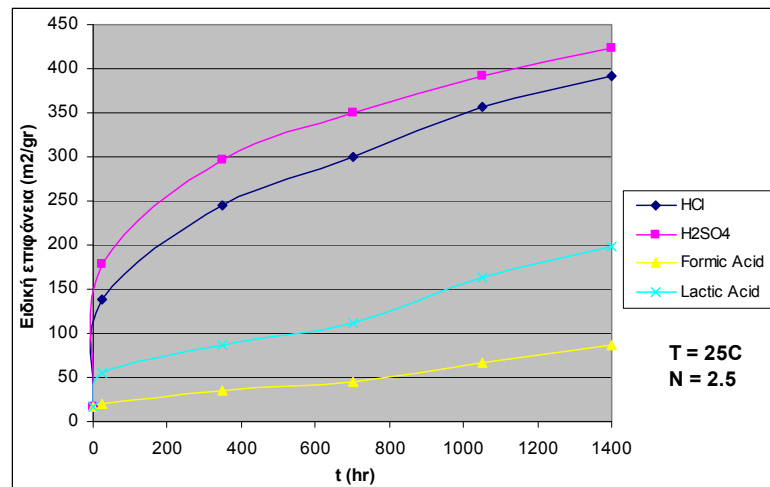


Σχήμα 5.39: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε θερμοκρασία 80°C .

Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο της τιμής της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, την πρώτη ώρα επεξεργασίας (0-1hr) παρατηρείται ραγδαία αύξηση της ειδικής επιφάνειας, η οποία στη συνέχεια μειώνεται. Η μεταβολή του ποσοστού μείωσης κρυσταλλικότητας βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την απελευθέρωση ιόντων Mg^{++} στο διάλυμα.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.40 παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής της ειδικής επιφάνειας για επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρονικό διάστημα επεξεργασίας από 24ώρες μέχρι 2 μήνες. Παρατηρείται ότι η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγάλα χρονικά διαστήματα

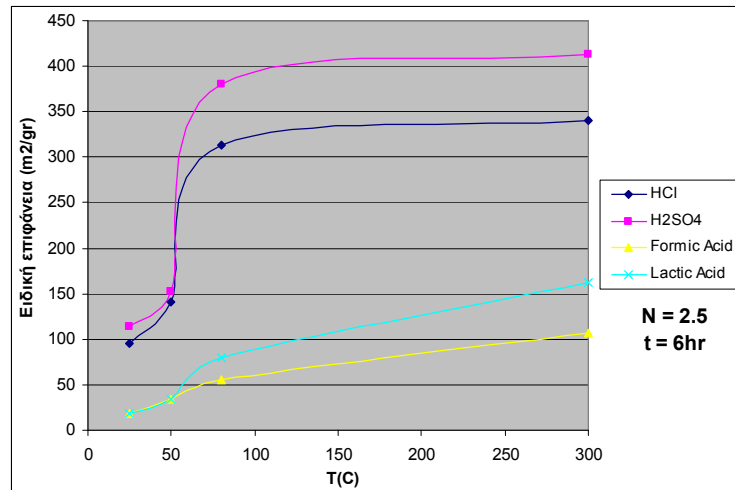
οδηγεί σε υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας από αυτή της εφαρμογής υψηλότερων θερμοκρασιών για μικρότερα διαστήματα.



Σχήμα 5.40: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας από 24hr μέχρι 2months σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

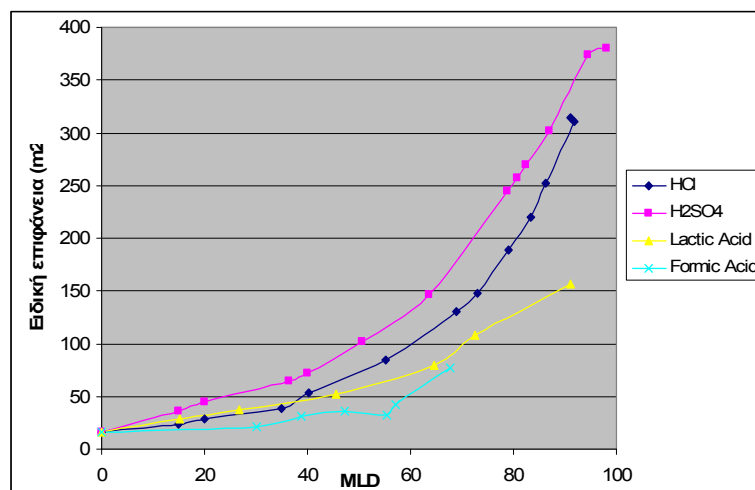
Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την περίπτωση χρήσης HCl 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 16.4 σε 391 m²/gr, ενώ η υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr από 16.4 σε 340 m²/gr. Αντίστοιχα, για την περίπτωση χρήσης γαλακτικού οξέος 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1400hr παρουσιάζει αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 16.4 σε 198 m²/gr, ενώ η υδροθερμική επεξεργασία στους 300°C για 6hr από 16.4 σε 162 m²/gr.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.41 η συσχέτιση της μεταβολής της ειδικής επιφάνειας του προς επεξεργασία δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας. Συγκεκριμένα απεικονίζεται η τιμή της ειδικής επιφάνειας συναρτήσει της θερμοκρασίας (25-300°C) για χρόνο επεξεργασίας 6hr και για τα τέσσερα χρησιμοποιούμενα οξέα συγκέντρωσης N=2.5.



Σχήμα 5.41: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοσιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας για χρόνο επεξεργασίας 6hr και συγκέντρωση οξέος $N=2.5$.

Τέλος, στο Σχήμα 5.42 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων χρυσοσιλικού αμιάντου συναρτήσει του ποσοστού εκχύλισης μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Παρατηρείται άμεση εξάρτηση της κρυσταλλικότητας από το MLD, η οποία μάλιστα παρουσιάζει την ίδια τάση για όλες τις συνθήκες επεξεργασίας. Παρατηρείται εκθετική συνάρτηση της τιμής της ειδικής επιφάνειας από το MLD, η οποία έχει αποδειχτεί για την περίπτωση των ισχυρών οξέων σε προηγούμενες μελέτες μέχρι την θερμοκρασία των 80°C [da Silva et al., 2011 & Wang et al., 2006 & Vaillancourt et al., 1997 & Mao et al., 1989 & Kipkemboi, 1988].



Σχήμα 5.42: Ειδική επιφάνεια επεξεργασμένου δείγματος χρυσοσιλικού αμιάντου συναρτήσει του MLD και για τα 4 χρησιμοποιούμενα οξέα σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου.

Για το αμιαντοσιμέντο, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του επεξεργασμένου δείγματος παρουσιάζει την ίδια τάση συναρτήσει του χρόνου και της

θερμοκρασίας επεξεργασίας, καθώς και της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου οξέος. Μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας του επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοτσιμέντου επιτυγχάνονται με επεξεργασία HCl, και όχι H₂SO₄, όπως στην περίπτωση του χρυσοτιλικού αμιάντου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δημιουργία ανυδρίτη στην περίπτωση επεξεργασίας του αμιαντοτσιμέντου με H₂SO₄.

Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την περίπτωση χρήσης HCl 2.5N η υδροθερμική επεξεργασία στους 80°C για 6hr παρουσιάζει αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 10.09 σε 367.92m²/gr. Αντίστοιχα, για την περίπτωση χρήσης H₂SO₄ στις ίδιες συνθήκες επεξεργασίας παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 10.09 σε 86.28m²/gr.

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται ενδεικτικά ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων και οι αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου.

Πίνακας 5.2: Όγκος και μέση διάμετρος των πόρων και οι αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου, πριν και μετά την επεξεργασία.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ SSA _{BET} (m ² /gr)	ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΝ (cm ³ /gr)	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ (Å)
Chr	16.40	0.13	68.54
Alix 1	271.40	0.34	32.06
Alix 2	380.60	0.33	34.52
Alix 5	360.83	0.27	28.00
AC	10.09	0.02	76.00
Alix 4	367.92	0.33	36.26
Alix 3	86.29	0.11	52.38
Alix 7	287.54	0.26	39.65

Συγκρίνοντας τον όγκο και την ειδική επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου, είναι εμφανές ότι το δείγμα Alix 2 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές των προαναφερθέντων παραμέτρων. Η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου δείγματος αυξήθηκε κατά 22 φορές, ενώ ο συνολικός όγκος πόρων αυξήθηκε κατά 2.5 φορές. Η μέση διάμετρος πόρων του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μειώθηκε στο μισό. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με αντίστοιχες μελέτες της βιβλιογραφίας [da Silva et al., 2011].

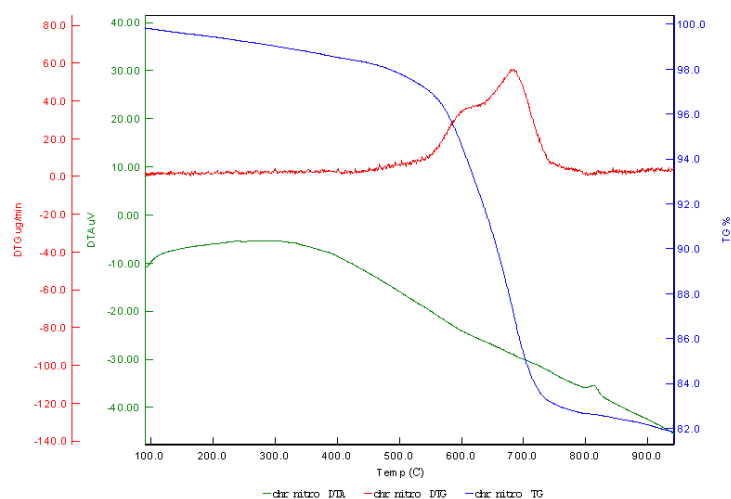
Αντίστοιχα για το αμιαντοτσιμέντο, το δείγμα Alix 4 παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα. Η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου δείγματος αυξήθηκε κατά 26 φορές, ενώ ο συνολικός όγκος πόρων αυξήθηκε κατά 16.5 φορές. Η μέση διάμετρος πόρων του δείγματος αμιαντοτσιμέντου μειώθηκε στο μισό.

Γενικά, η υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων αύξησε την ειδική επιφάνεια των υλικών και το συνολικό όγκο των πόρων τους, μετατρέποντας τα σε πορώδη υλικά, με χαρακτηριστικό μεσοπορώδες.

5.1.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης για να διερευνηθεί η συμπεριφορά του υλικού συναρτήσει ελεγχόμενης θέρμανσης και να μελετηθούν οι μηχανισμοί εξάτμισης του περιεχόμενου νερού. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μεταβολή του βάρους κάθε υλικού για θερμοκρασιακό εύρος 100-950°C.

Στο Σχήμα 5.43 απεικονίζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες του χρυσοτιλικού αμιάντου. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η θερμοβαρυτομετρική καμπύλη που εκφράζει την επί τις εκατό μείωση βάρους (TG), η διαφορική θερμοβαρυτομετρική καμπύλη που εκφράζει τη μεταβολή βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας (DTG) και η διαφορική θερμική καμπύλη που εκφράζει την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός θερμικά αδρανούς υλικού αναφοράς (αλούμινα) (DTA).



Σχήμα 5.43: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης μη επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου.

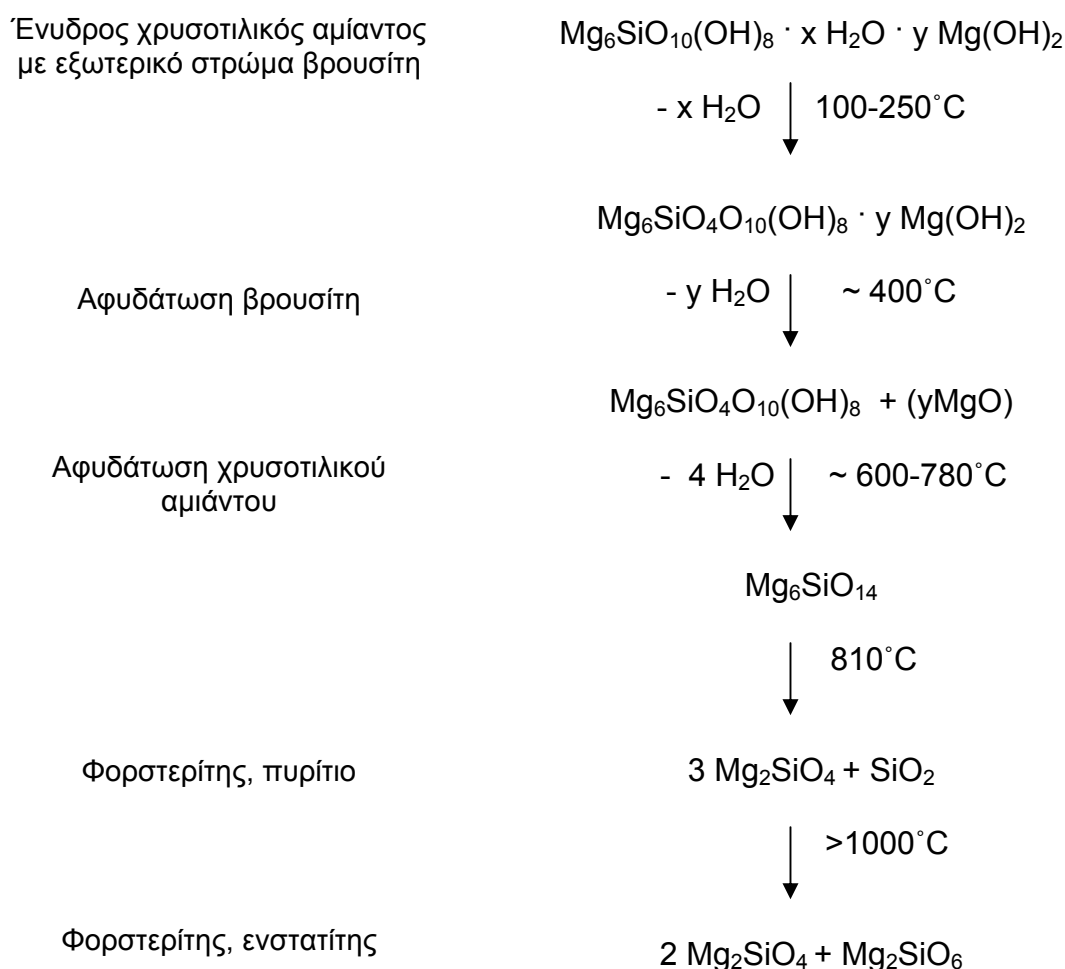
Η θερμική ανάλυση του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου έδειξε την ύπαρξη ενός σχετικά ευρέως ενδοθερμικού σήματος μεταξύ 550-800°C, η οποία αποδίδεται στην αφυδάτωσή του [Καρκάνας, 1994].

Παρατηρείται αφυδάτωση του χρυσοτιλικού αμιάντου σε δυο στάδια. Το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα στους 615°C και είναι μικρής έντασης, και το δεύτερο μεγαλύτερης έντασης στους 685°C. Οι Jolicoeur & Duchense (1981) υποστηρίζουν ότι κατά την διπλή αφυδάτωση δημιουργείται αρχικά μια άμορφη μάζα από την θέρμανση του χρυσοτιλικού αμιάντου, ο οποίος έχει υποστεί αποϊονοποίηση και κατόπιν κρυσταλλώνεται ο φορστερίτης.

Η εξώθερμη κορυφή που παρατηρείται στους 810°C στην καμπύλη DTA του Σχήματος 5.43 αντιστοιχεί στην ανακρυστάλλωση σε φορστερίτη [Leonelli et al., 2006 & Καρκάνας, 1994].

Στο Σχήμα 5.44 παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμικής αντίδρασης του χρυσοτιλικού αμιάντου, όπως προτείνεται από τους Jolicœur & Duchense (1981).

Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε 18%. Σε θερμοκρασιακό εύρος 100-250°C παρατηρείται απώλεια βάρους 1-2% κ.β., η οποία οφείλεται στο φυσικά προσροφημένο νερό. Στη συνέχεια, κοντά στους 400°C, λαμβάνει χώρα η αφυδάτωση του βρουσίτη, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (600-780°C) πραγματοποιείται η αποϋδροξυλίωση του χρυσοτιλικού αμιάντου (απομάκρυνση ιόντων OH⁻). Συγκεκριμένα, μεταξύ 400-560°C η απώλεια βάρους ανέρχεται σε 2%, μεταξύ 560-710°C σε 13%, ενώ από 710 έως 950°C σε μόλις 1%.

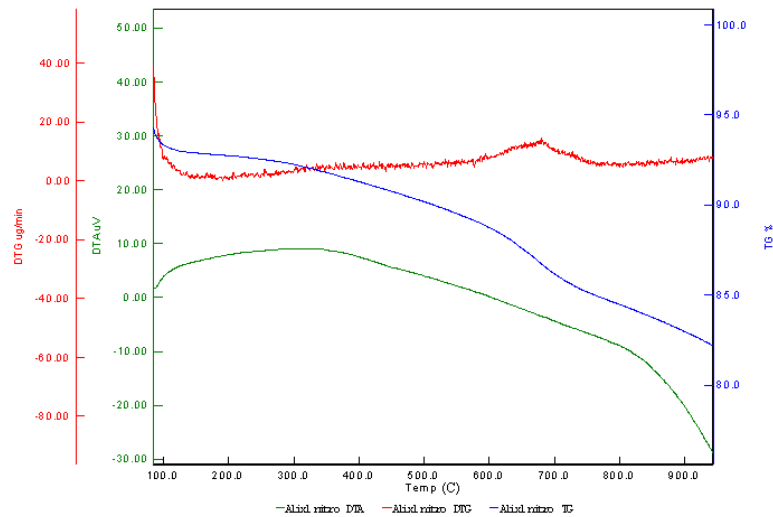


Σχήμα 5.44: Στάδια θερμικής αντίδρασης χρυσοτιλικού αμιάντου.

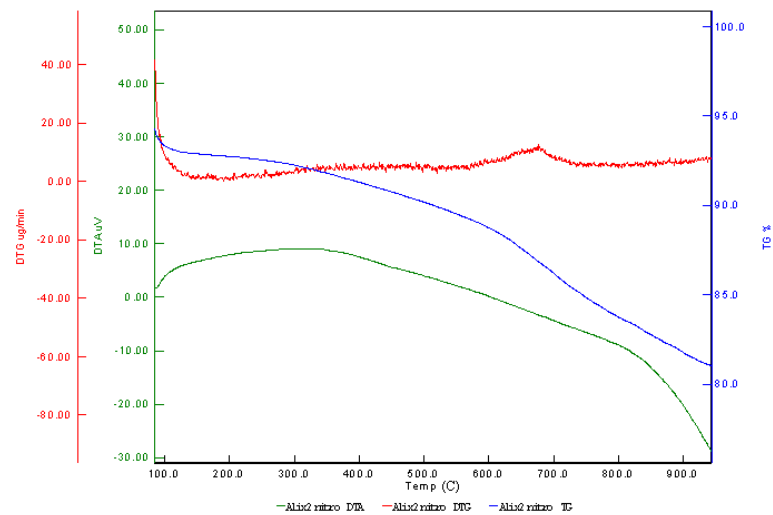
Μετά τους 1000°C υφίσταται η φάση του φορστερίτη και του ενστατίτη. Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται από αρκετές άλλες μελέτες [Sarvaramini et al., 2011 & da Silva et al., 2011 & Larachi et. al., 2010 & Habaue 2010 & Gualtieri et al.,

2008 & Boccaccini et al., 2007 & Gualtieri et al., 2006 & Leonelli et al., 2006 & Fujishige et al., 2006]. Συγκεκριμένα οι Gualtieri et al., 2006 επιτυγχάνουν πλήρη ανακρυστάλλωση του χρυσοτιλικού αμιάντου σε φορστερίτη και ενστατίτη στους 1100 °C για 1hr.

Στα Σχήματα 5.45 και 5.46 δίνονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές MLD (Alix 1 & Alix 2).



Σχήμα 5.45: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 1.



Σχήμα 5.46: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 2.

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των δειγμάτων Alix 1 και Alix 2 είναι περίπου ταυτόσημες. Η καμπύλη DTA των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου έχει αρχικά την ίδια μορφή με το μη επεξεργασμένο υλικό

αλλά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία άνω των 600°C δεν παρατηρούνται πλέον ενδόθερμες κορυφές. Η ενδόθερμη κορυφή μικρής έντασης σε θερμοκρασία <150°C οφείλεται στην παρουσία ένυδρου άμορφου πυριτίου. Η συνολική μεταβολή βάρους για τα δείγματα Alix 1 και Alix 2 κυμαίνεται μεταξύ 17.5-19%.

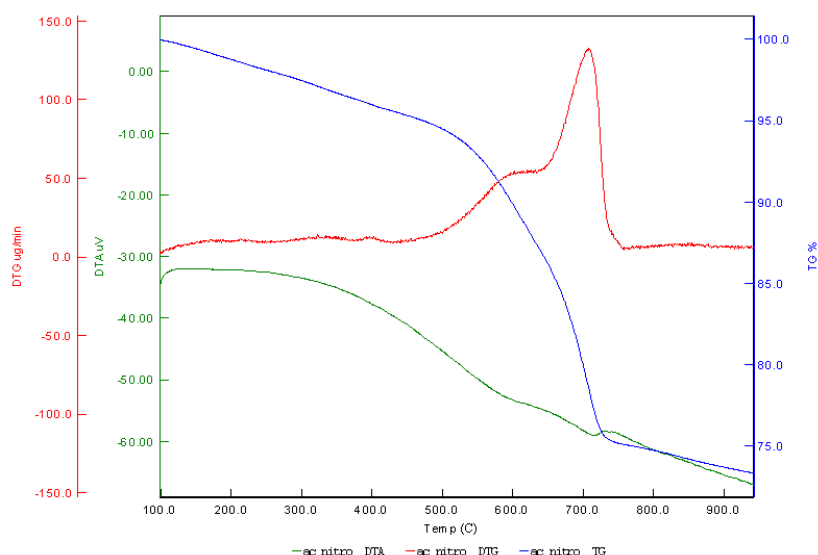
Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία [Wang et al., 2006 & Suquet, 1989]. Συγκεκριμένα ο Wang (2006) αναφέρει απώλεια βάρους των επεξεργασμένων αμιαντουχων υλικών (3 M HCl, 100°C) έως και 16.54%.

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες μελέτες, οι οποίες αναφέρουν ότι η εκχύλιση του μαγνησίου επιδρά στις ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού που σχετίζονται με την ικανότητα προσρόφησης, διαλυτοποίησης κ.α. [Suquet, 1989 & Gronow et al., 1987].

Συγκεκριμένα, η Suquet (1989) υποστηρίζει ότι η χημική επεξεργασία μειώνει την τιμή της θερμοκρασίας αποϋδροξυλίωσης εξαιτίας της καταστροφής της δομής του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Επίσης, η κοκκομετρία του υλικού επηρεάζει σημαντικά τη θερμοκρασία αφυδάτωσης του χρυσοτιλικού αμιάντου. Συγκεκριμένα, οι μικρότερες ίνες που αναμένεται να έχουν υποστεί μεγαλύτερο βαθμό αποϊνοποίησης κατά την διαδικασία παραγωγής, παρουσιάζουν συνήθως υψηλότερες θερμοκρασίες μετασχηματισμού σε φορστερίτη [Jolicoeur et al., 1981].

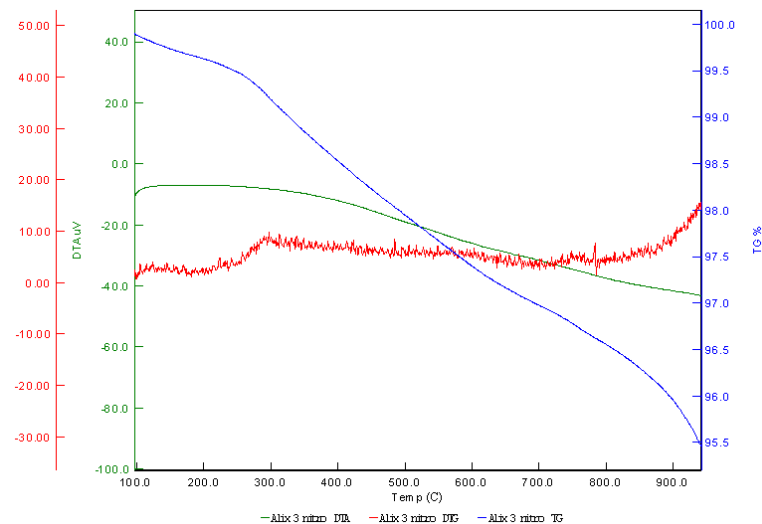
Στο Σχήμα 5.47 δίνονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες του αμιαντοσιμέντου. Παρατηρείται έντονη ενδόθερμη κορυφή σε θερμοκρασία >700°C, η οποία οφείλεται στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου [Guiltieri et al., 2000].



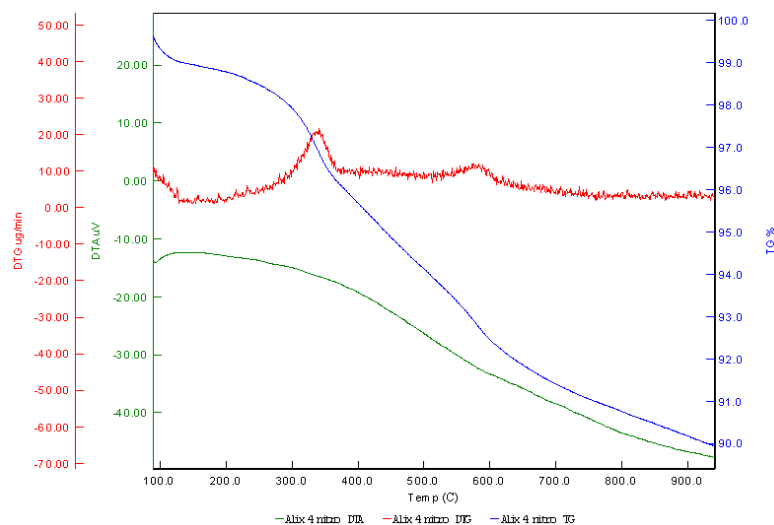
Σχήμα 5.47: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης μη επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου.

Η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος αμιαντοσιμέντου ανέρχεται σε 27%. Αναλυτικά, η απώλεια βάρους έως τους 400°C ανέρχεται σε 4%, μεταξύ 400-560°C σε 4%, ενώ στη συνέχεια η μεταβολή του βάρους αυξάνεται αισθητά. Συγκεκριμένα, μεταξύ 560-710°C ανέρχεται σε 17%. Τέλος, μεταξύ 710-950°C μειώνεται σε 2%.

Στα Σχήματα 5.48 και 5.49 δίνονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων αμιαντοσιμέντου που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές MLD (Alix 3 & Alix 4).



Σχήμα 5.48: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 3.



Σχήμα 5.49: Καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δείγματος Alix 4.

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των δειγμάτων Alix 3 και Alix 4 παρουσιάζουν αρκετές διαφοροποιήσεις, οι οποίες οφείλονται στη διαφορετική τους σύσταση. Η συνολική μείωση βάρους του δείγματος Alix 3 ανέρχεται σε μόλις 4.5%, ενώ του δείγματος Alix 4 σε 10%.

5.2 Αποτελέσματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες

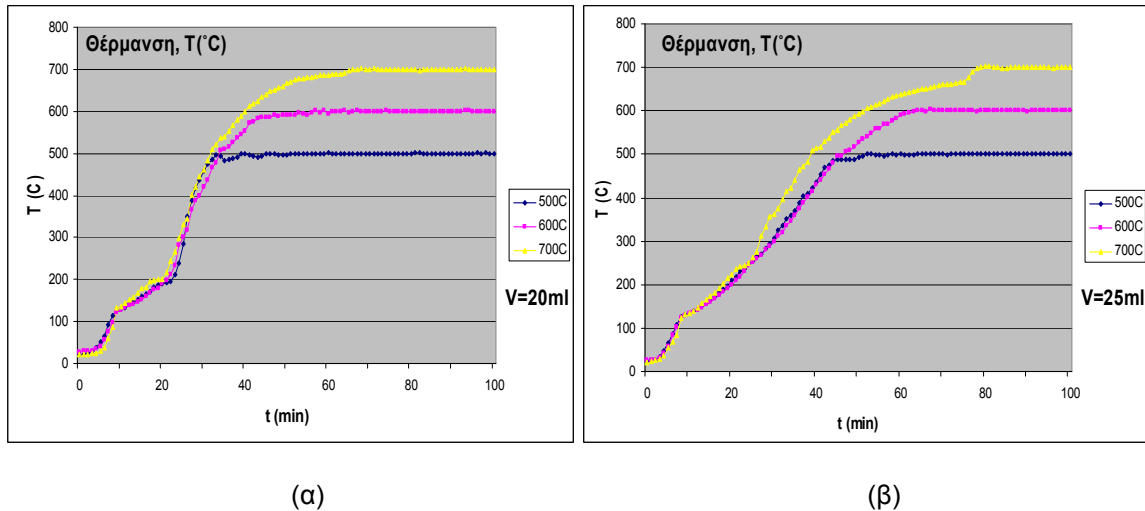
Καθοριστική παράμετρος για την βελτιστοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες είναι η μείωση της κρυσταλλικότητας των αμιαντούχων υλικών.

Για την υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες δεν υπάρχουν ιδιαίτερα βιβλιογραφικά δεδομένα [Sigon et al., 2006], οπότε πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα, κυρίως θερμικής επεξεργασίας. Όπως, λοιπόν αναφέρεται στη βιβλιογραφία [Sarvaramini et al., 2011 & Habaue 2010 & Gualtieri et al., 2008 & Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006 & Fujishige et al., 2006 & Leonelli et al., 2005] για την θερμική επεξεργασία, αλλά και όπως αποδείχτηκε από την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, ο βαθμός της αποδόμησης του κρυσταλλικού πλέγματος των αμιαντούχων υλικών συσχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία επεξεργασίας και το χρόνο επεξεργασίας.

Για τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε, οι οποίες αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4, παρατηρήθηκε ότι η αναπτυσσόμενη εντός αντιδραστήρα πίεση δε συμβάλει ουσιαστικά στη μείωση της κρυσταλλικότητας των αμιαντούχων υλικών.

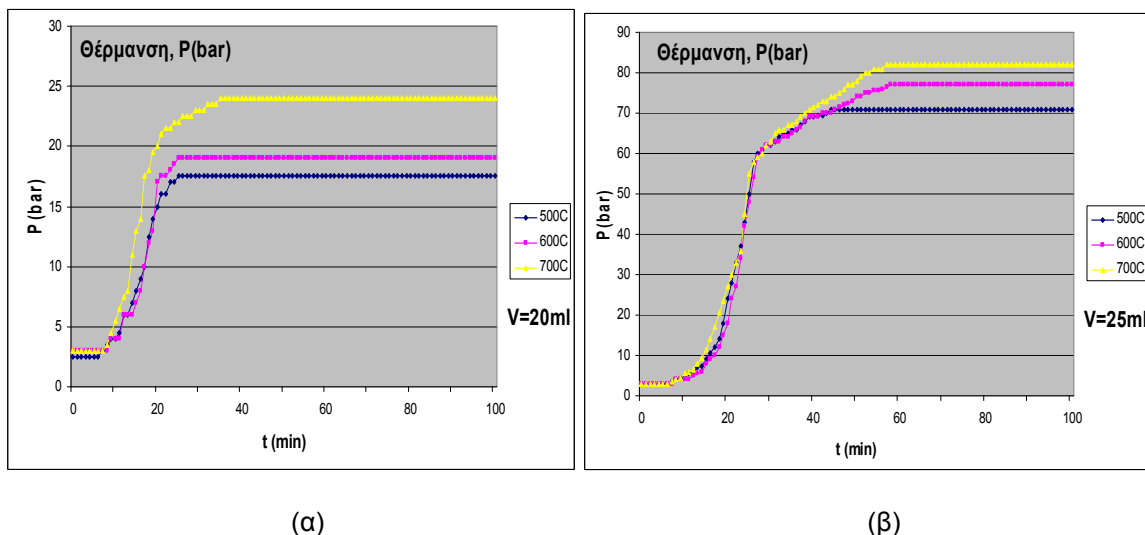
Ο βαθμός εκχύλισης μαγνησίου (Magnesium Leaching Degree – MLD) κατά την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες δεν ξεπερνά το 1%, τιμή η οποία εμπίπτει εντός του πειραματικού σφάλματος. Συνεπώς, η συγκεκριμένη παράμετρος δεν λήφθηκε υπόψη κατά την αξιολόγηση της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

Στο Σχήμα 5.50 παρουσιάζεται η αύξηση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα για διάφορες θερμοκρασίες υδροθερμικής επεξεργασίας και δυο διαφορετικούς όγκους διαλύματος επεξεργασίας (20ml και 25ml). Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι καμπύλες θέρμανσης συναρτήσει του χρόνου για το θερμοκρασιακό εύρος 500-700°C. Παρατηρείται ότι ο μέγιστος χρόνος θέρμανσης ανέρχεται σε περίπου 60min για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και μέγιστη θερμοκρασία 700°C και σε περίπου 80min για διάλυμα επεξεργασίας 25ml και μέγιστη θερμοκρασία 700°C, αντίστοιχα. Η αύξηση του χρόνου θέρμανσης για διάλυμα επεξεργασίας 25ml οφείλεται στο μεγαλύτερο προς θέρμανση όγκο διαλύματος επεξεργασίας και ενδεχομένως στην υψηλότερη αναπτυσσόμενη εντός αντιδραστήρα πίεση.



Σχήμα 5.50: Καμπύλες θέρμανσης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.

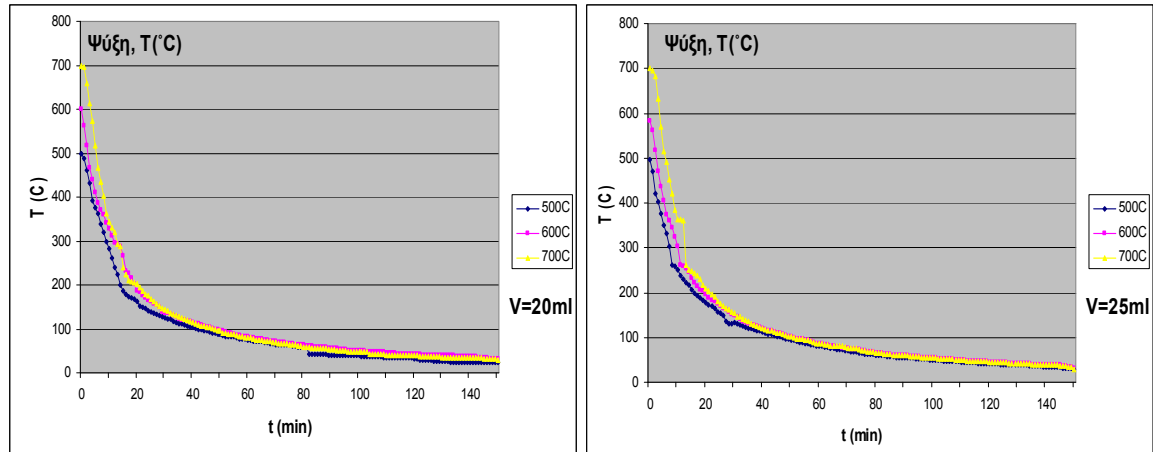
Στο Σχήμα 5.51 παρουσιάζεται η αύξηση της πίεσης εντός του αντιδραστήρα για διάφορες θερμοκρασίες για τους δυο διαφορετικούς όγκους διαλύματος επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι καμπύλες πίεσης συναρτήσει του χρόνου για το θερμοκρασιακό εύρος 500-700°C. Παρατηρείται ότι η μέγιστη πίεση για διάλυμα επεξεργασίας 20ml ανέρχεται σε 17.5bar στους 500°C, 19bar στους 600°C και 24bar στους 700°C, αντίστοιχα. Επίσης, η μέγιστη πίεση για διάλυμα επεξεργασίας 25ml ανέρχεται σε 71bar στους 500°C, 77bar στους 600°C και 82bar στους 700°C, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.51: Καμπύλες πίεσης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.

Στο Σχήμα 5.52 παρουσιάζεται η ψύξη του αντιδραστήρα μετά το πέρας της υδροθερμικής επεξεργασίας για τους δυο διαφορετικούς όγκους διαλύματος και τις διάφορες θερμοκρασίες. Η ψύξη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επέρχεται σε χρονικό διάστημα περίπου 150min για όλες τις

θερμοκρασίες και όγκους επεξεργασίας. Η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα μειώνεται ραγδαία και πέφτει κάτω από τους 200°C μέσα σε 20min, ενώ μετά από 60min είναι $<100^{\circ}\text{C}$.

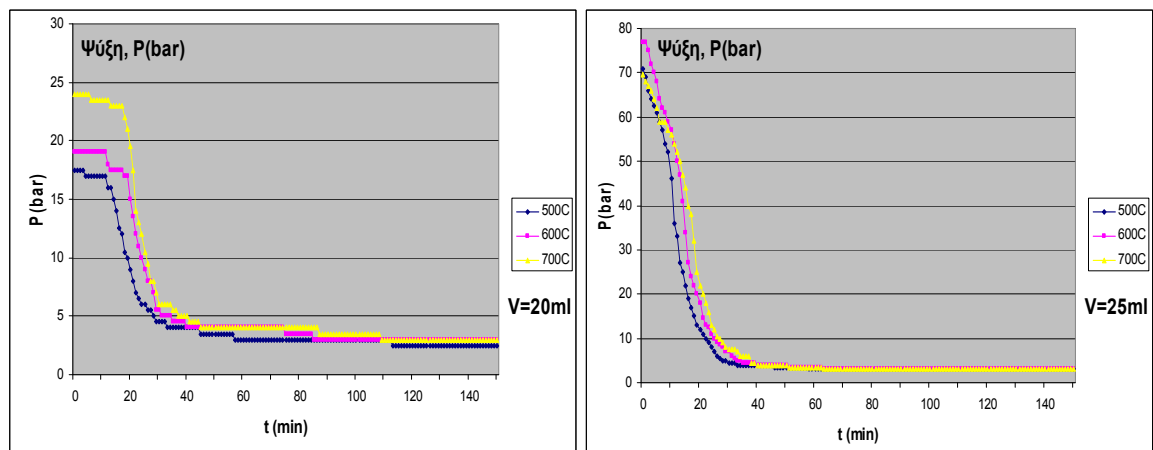


(α)

(β)

Σχήμα 5.52: Καμπύλες ψύξης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.

Τέλος, στο Σχήμα 5.53 παρουσιάζεται η πτώση της πίεσης εντός του αντιδραστήρα για τις διάφορες θερμοκρασίες υδροθερμικής επεξεργασίας και για τους δυο διαφορετικούς όγκους διαλύματος επεξεργασίας. Παρατηρείται απότομη μείωση της πίεσης μέσα σε 30min ψύξης.



(α)

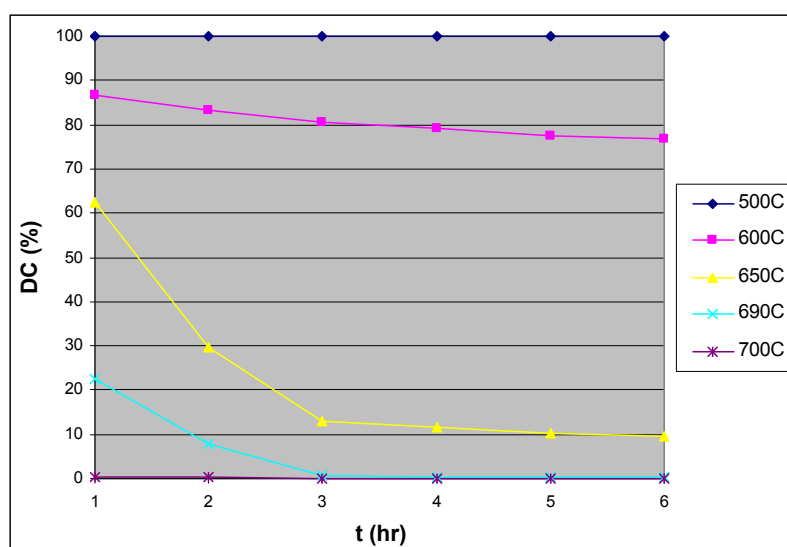
(β)

Σχήμα 5.53: Καμπύλες πίεσης αντιδραστήρα για διάλυμα επεξεργασίας 20ml και 25ml.

5.2.1 Ορυκτολογική μετατροπή των αμιαντούχων υλικών

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή της κρυσταλλικότητας του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας (500-700°C) και του χρόνου επεξεργασίας (1-6hr). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι, για τιμές πιέσεων εντός των ορίων λειτουργίας του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε, δεν παρατηρείται μεταβολή της κρυσταλλικότητας του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Στο Σχήμα 5.54 απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου (1-6hr) για διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας.

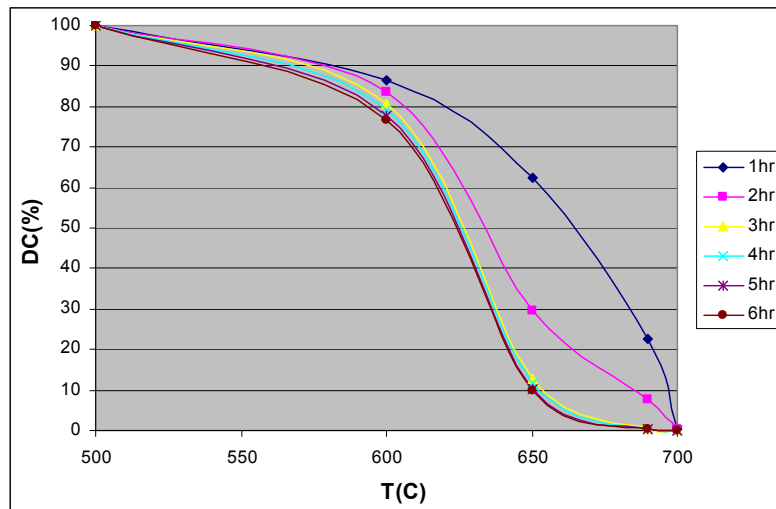


Σχήμα 5.54: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας.

Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 600-690°C. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ραγδαία μείωση της κρυσταλλικότητας κατά τις τρεις πρώτες ώρες επεξεργασίας (0-3hr), ο ρυθμός της οποίας στη συνέχεια μειώνεται. Για T=690°C επιτυγχάνεται μέγιστη μείωση κρυσταλλικότητας (DC=0%) μετά από 3hr. Αντίστοιχο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται μετά από μια ώρα επεξεργασίας σε T=700°C.

Στο Σχήμα 5.55 παρουσιάζεται η συσχέτιση της μεταβολής της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (500-700°C) για διάστημα 1-6hr. Αποδεικνύεται ξανά ότι ο βαθμός της αποδόμησης του κρυσταλλικού πλέγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συσχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία επεξεργασίας, γεγονός που υποστηρίζουν και άλλες μελέτες [Sarvaramini et al., 2011 & Habaue 2010 & Gualtieri et al., 2008 & Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006 &

Fujishige et al., 2006 & Leonelli et al., 2005]. Μέγιστη μείωση κρυσταλλικότητας (DC=0%) επιτυγχάνεται για θερμοκρασιακό εύρος 690-700°C.



Σχήμα 5.55: Ποσοστό μείωσης κρυσταλλικότητας του δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας σε διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας.

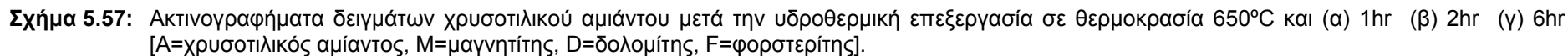
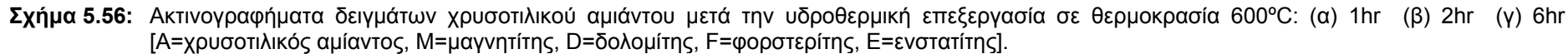
Για το αμιαντοτσιμέντο, η μεταβολή της κρυσταλλικότητας του προς επεξεργασία δείγματος παρουσιάζει την ίδια τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου επεξεργασίας.

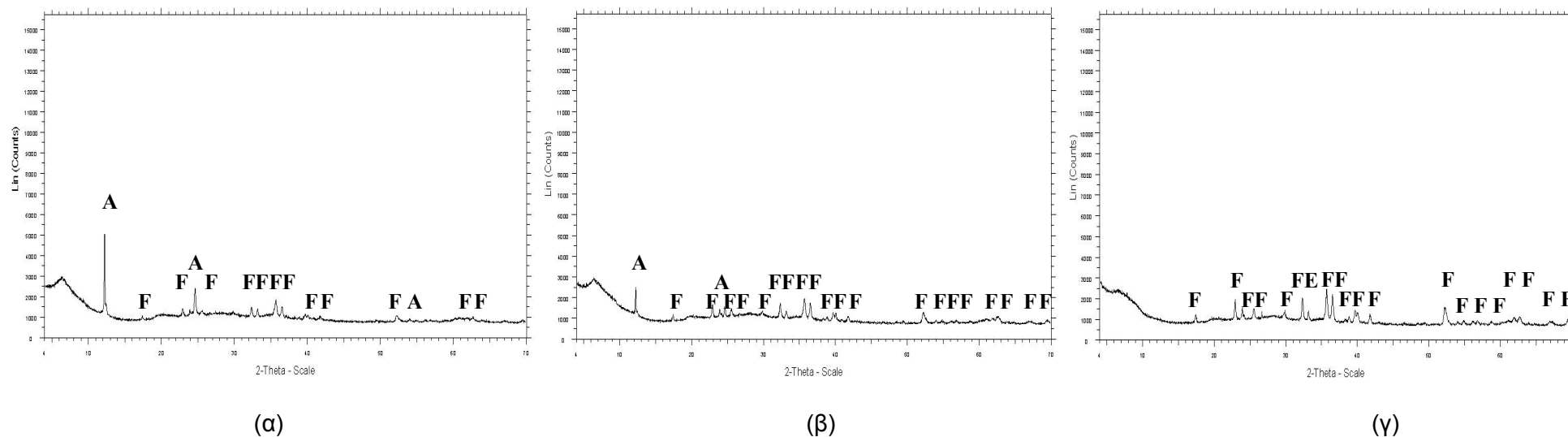
Ακολουθούν τα ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντούχων υλικών, χωρίς την προσθήκη NaCl, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου για την παρατήρηση της χαρακτηριστικής μείωσης των εντάσεων της κορυφής Bragg των επεξεργασμένων δειγμάτων και αντίστοιχα της αύξησης των εντάσεων της φάσης του φορστερίτη.

Στα Σχήματα 5.56-5.57 παρουσιάζονται ακτινογραφήματα χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία στους 600°C και 650°C, αντίστοιχα, σε διαφορετικούς χρόνους (1-6hr).

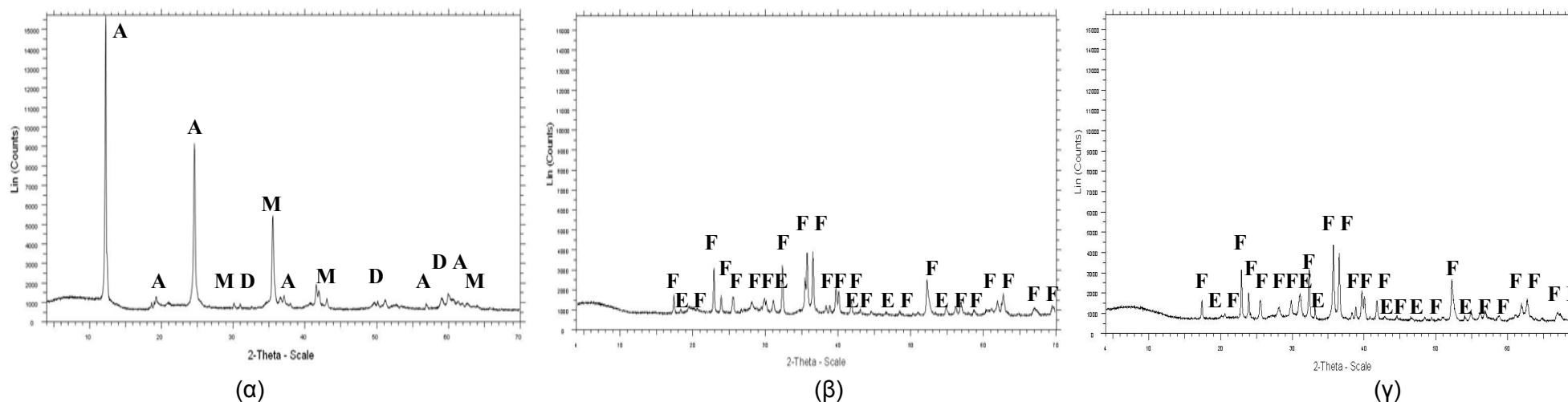
Στο Σχήμα 5.58 παρουσιάζονται ακτινογραφήματα χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία στους 690°C για χρονικό διάστημα από 1 έως 3hr. Παρατηρείται πλήρης αποδόμηση του κρυσταλλικού πλέγματος (DC=0%) μετά από 3hr υδροθερμικής επεξεργασίας στους 690°C.

Αντίστοιχο αποτέλεσμα παρατηρείται μετά από 1hr υδροθερμικής επεξεργασίας στους 700°C (Σχήμα 5.59β).





Σχήμα 5.58: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοσιλικού αμιάντου μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 690°C: (α) 1hr (β) 2hr (γ) 3hr [A=χρυσοσιλικός αμιάντος, M=μαγνητίτης, D=δολομίτης, F=φοροστερίτης, E=ενστατίτης].



Σχήμα 5.59: Ακτινογραφήματα δειγμάτων χρυσοσιλικού αμιάντου πριν (α), μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 700°C (β) και (γ) θερμική επεξεργασία [A=χρυσοσιλικός αμιάντος, M=μαγνητίτης, D=δολομίτης, F=φοροστερίτης, E=ενστατίτης].

Κατά την υδροθερμική επεξεργασία του αμιαντοτσιμέντου, εκτός της ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτιλικού αμιάντου, λαμβάνουν χώρα και μετατροπές των υπόλοιπων συστατικών του τσιμέντου [Gualtieri et al., 2008].

Αρχικά αποσυντίθεται ο καολινίτης σε μετακαολινίτη σε θερμοκρασιακό εύρος 400–600°C σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



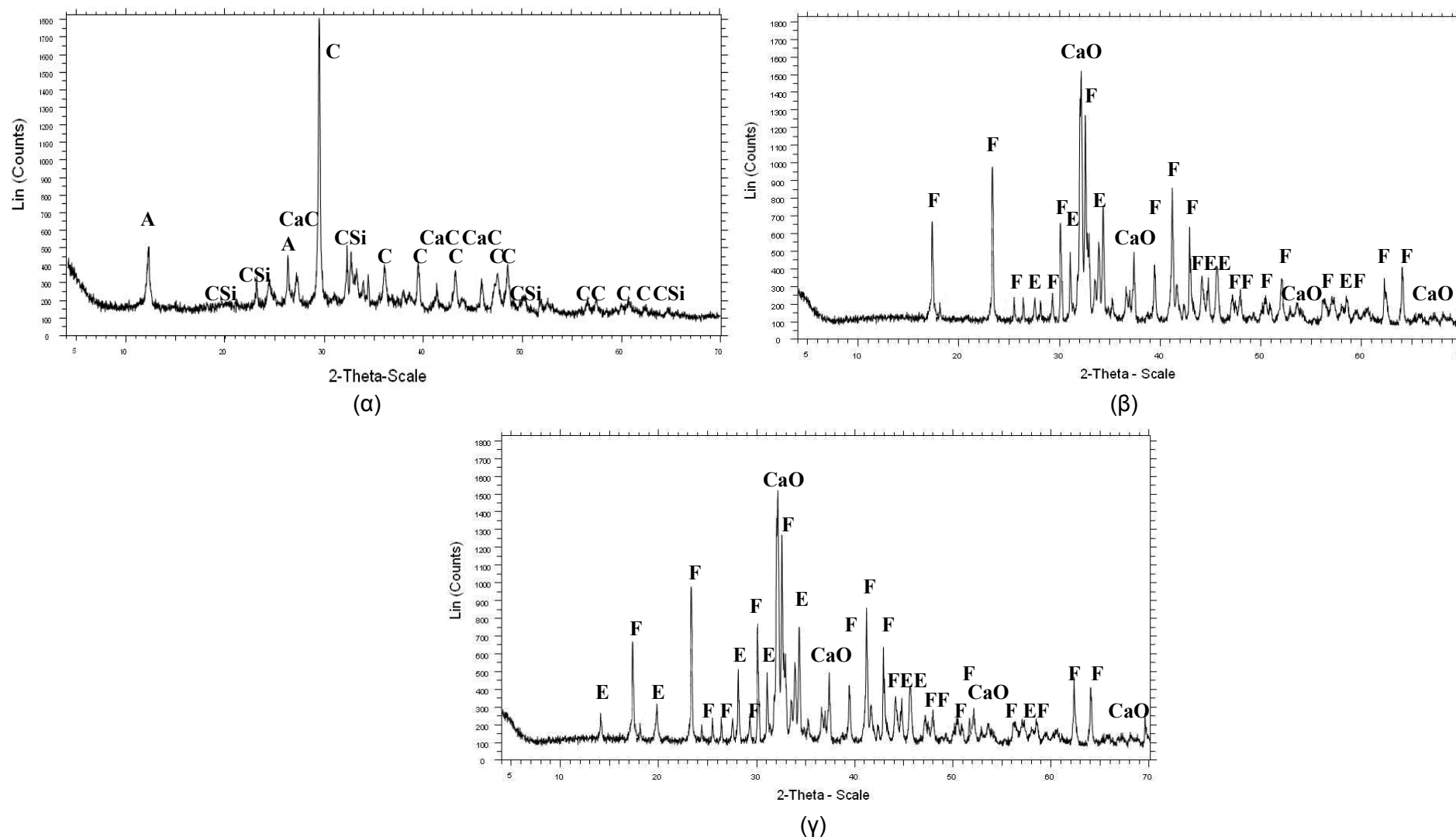
Το ανθρακικό ασβέστιο αποσυντίθεται σε θερμοκρασία περίπου 900°C και διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα:



Συγχρόνως πραγματοποιείται αποσύνθεση των δευτερεύουσων φάσεων, όπως του ιλλίτη και της γύψου. Η γύψος αρχικά μετατρέπεται σε ανυδρίτη σε θερμοκρασία περίπου 350°C και στη συνέχεια ο ανυδρίτης αποσυντίθεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Στο Σχήμα 5.61 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντοτσιμέντου πριν (α) και μετά (β) την υδροθερμική επεξεργασία στους 700°C για 1hr. Επίσης, παρουσιάζεται το ακτινογράφημα θερμικά επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοτσιμέντου στους 1200°C για 2hr (γ). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.61, στα ακτινογραφήματα των επεξεργασμένων δειγμάτων δεν παρουσιάζονται πλέον οι χαρακτηριστικές κορυφές του χρυσοτιλικού αμιάντου, γεγονός που είναι σύμφωνο με τη βιβλιογραφία [Fujishige et al., 2006 & Gualtieri et al., 2000].

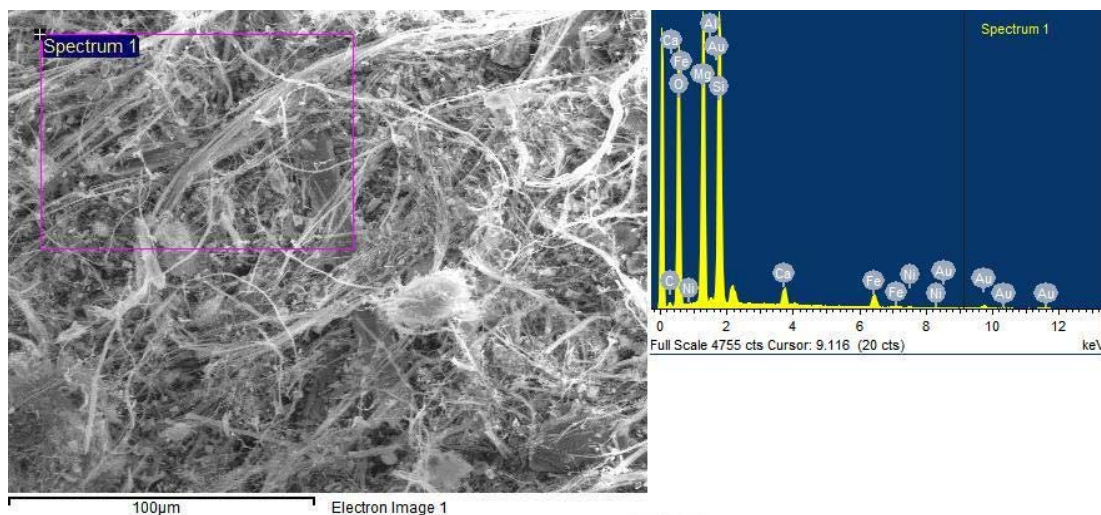


Σχήμα 5.61: Ακτινογραφήματα δειγμάτων αμιαντοσιμέντου: (α) πριν και (β) μετά την υδροθερμική επεξεργασία και (γ) μετά από θερμική επεξεργασία στους 1200°C [A=χρυσωτικός αμιάντος, C=ασβεστίτης, CSi= πυριτικό ασβέστιο, CaC= αραγωνίτης, CaO=οξείδιο του ασβεστίου, F=φορστερίτης, E=ενστατίτης].

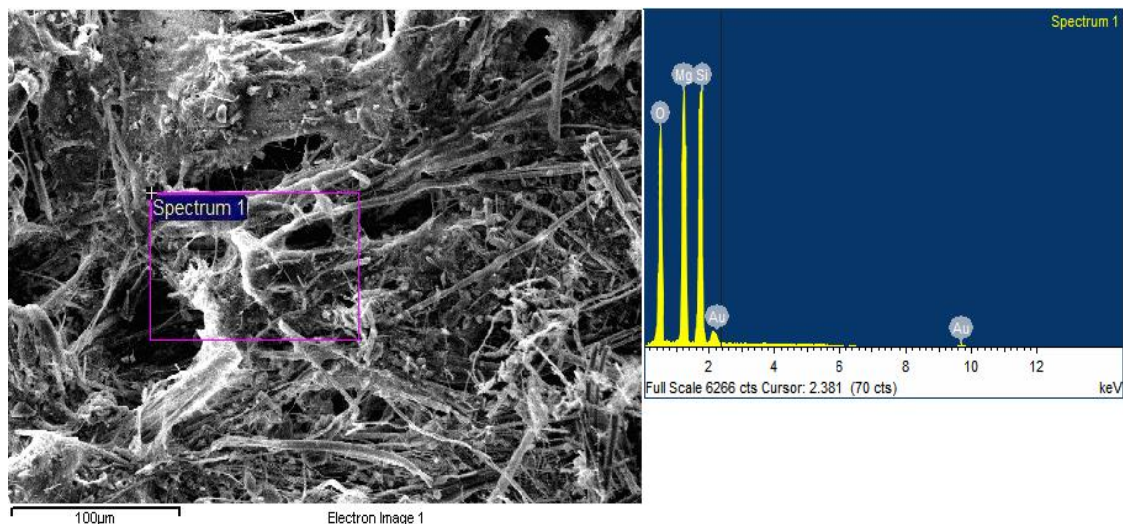
Η μελέτη της μεταβολής της ινώδους μορφολογίας του χρυσοτιλικού αμιάντου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Στα Σχήματα 5.62 – 5.71 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, συναρτήσει της θερμοκασίας επεξεργασίας (500-700°C).

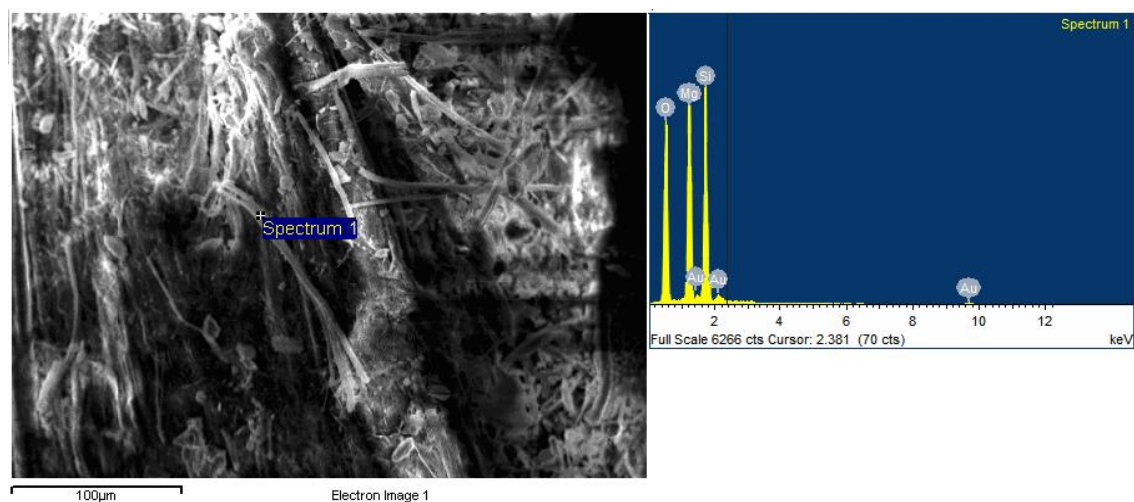
Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπιστώνεται ότι η έναρξη της αλλαγής της μορφολογίας του χρυσοτιλικού αμιάντου λαμβάνει χώρα σε θερμοκασία >650°C, γεγονός που είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία και έχει παρουσιαστεί από άλλες μελέτες [Sarvaramini et al., 2011 & da Silva et al., 2011 & Leonelli et al., 2006 & Sigon et al., 2006]. Ύστερα από 3hr υδροθερμικής επεξεργασίας στους 690°C οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου έχουν ενωθεί μεταξύ τους και σχηματίζουν πλέον συσσωματώματα, συγκεκριμένα παρουσιάζονται φαινόμενα σύντηξης. Η μορφή αυτών των συσσωματωμάτων είναι ινώδης αλλά γεωμετρίας μη επικίνδυνης για την υγεία, όπως υποστηρίζεται στη βιβλιογραφία [Sarvaramini et al., 2011 & Habaue 2010 & Gualtieri et al., 2008 & Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006 & Fujishige et al., 2006 & Sigon et al., 2006 & Leonelli et al., 2005], και διαπιστώνεται επίσης υπολογίζοντας τις διαστάσεις τους, οι οποίες διαφέρουν από αυτές των επικίνδυνων ινών. Τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζουν λόγο Mg/Si μεταξύ 2 έως 0.9 σύμφωνα με την ανάλυση του στοιχειακού φάσματος που πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές περιοχές των δειγμάτων.



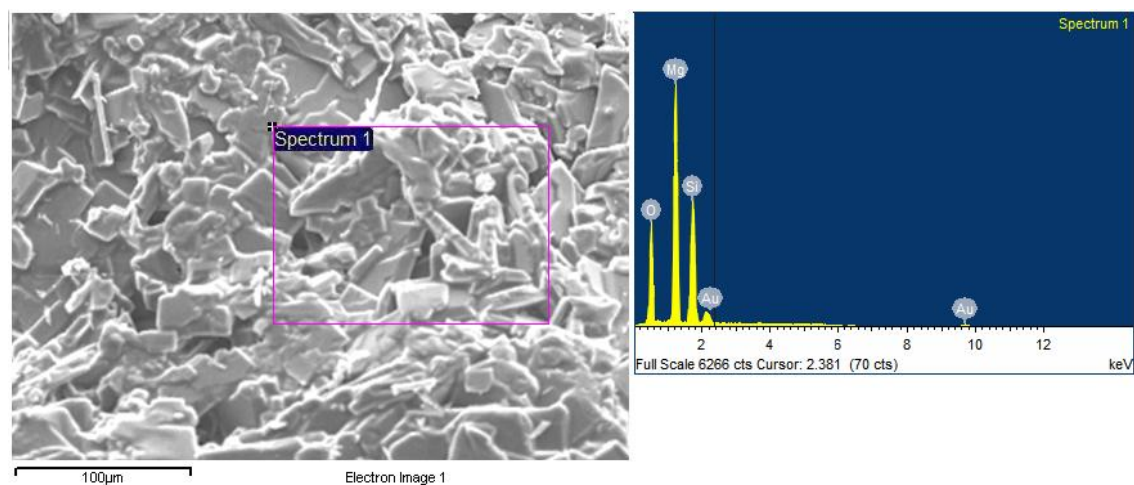
Σχήμα 5.62: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου.



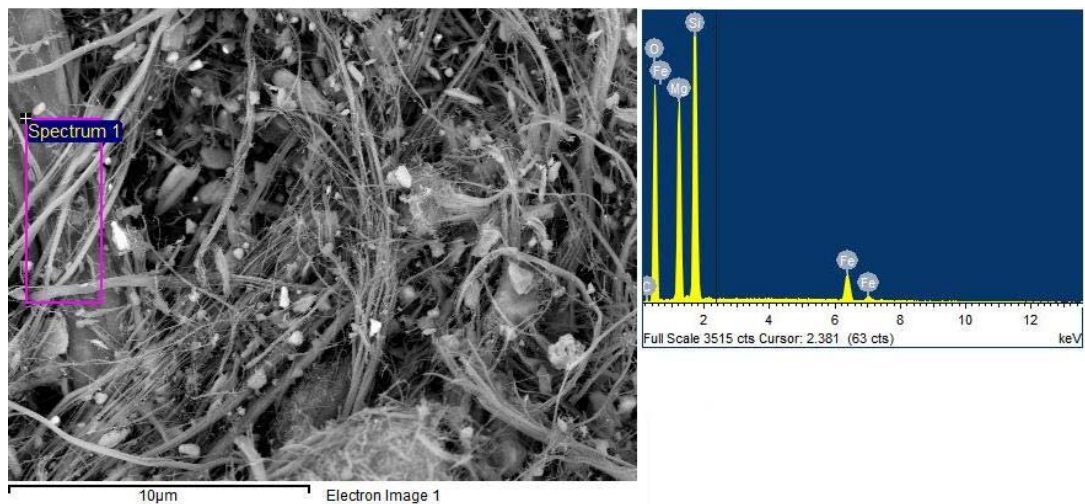
Σχήμα 5.63: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 3hr στους 670°C.



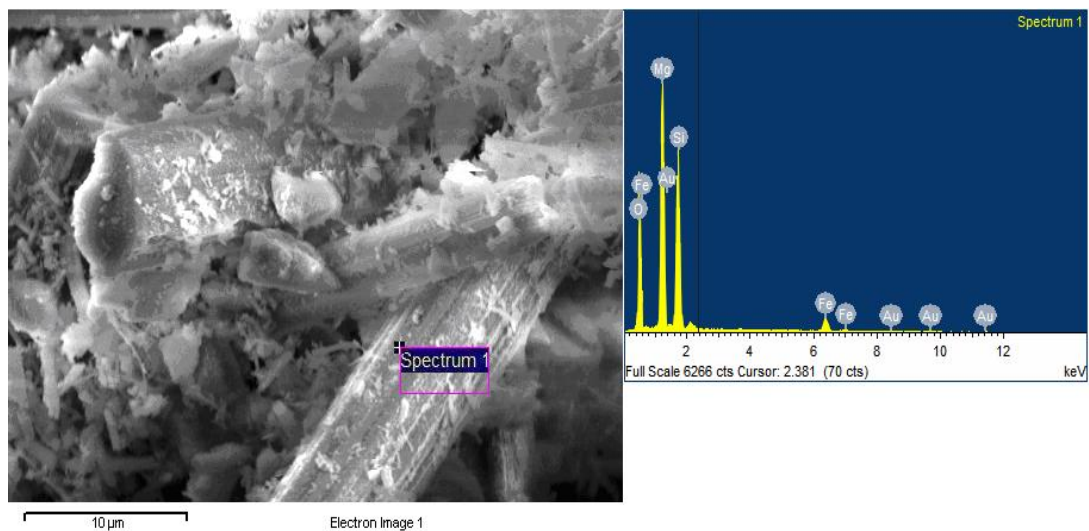
Σχήμα 5.64: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 690°C.



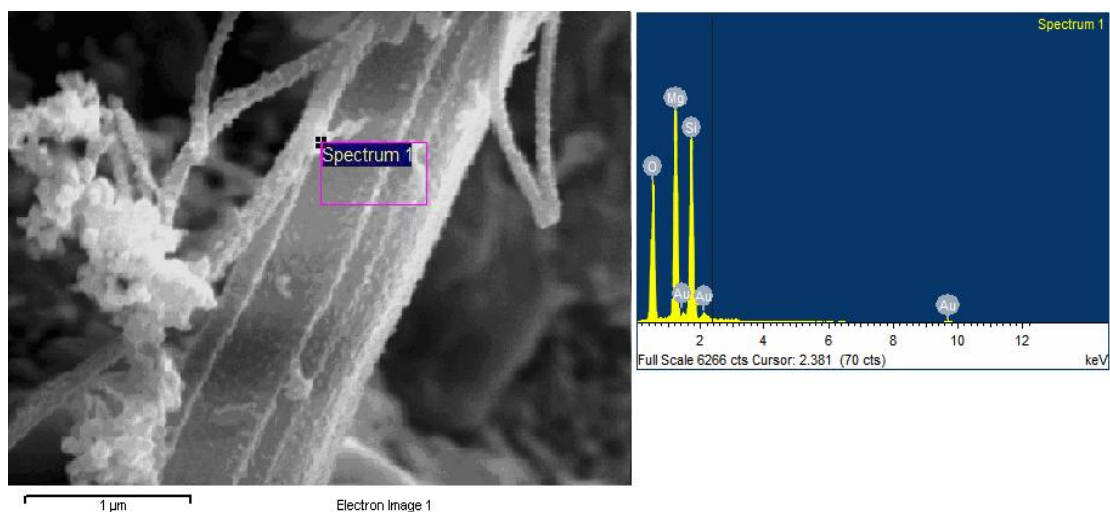
Σχήμα 5.65: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσωτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 3hr στους 700°C.



Σχήμα 5.66: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου.



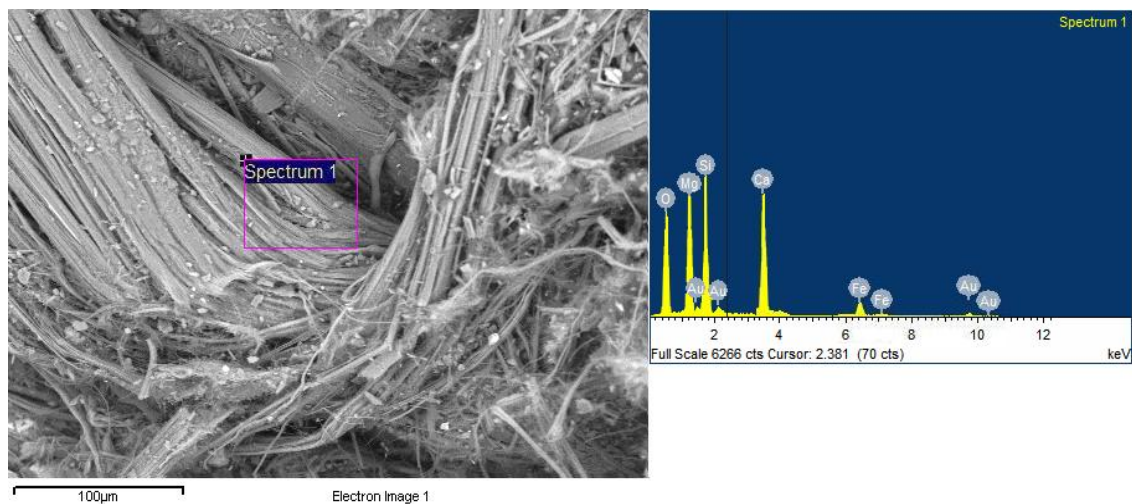
Σχήμα 5.67: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.



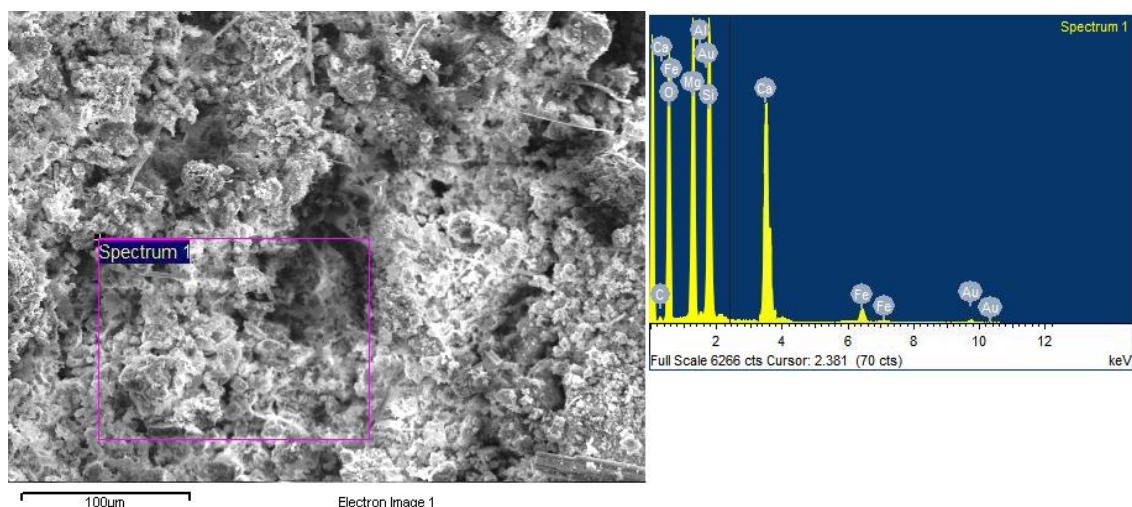
Σχήμα 5.68: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.

Στα Σχήματα 5.69 έως 5.72 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δειγμάτων αμιαντοσιμέντου πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία. Και για την περίπτωση του αμιαντοσιμέντου παρατηρείται αλλαγή της μικροδομής του. Μετά την υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες, οι δεσμίδες ινών αμιάντου εντός του αμιαντοσιμέντου έχουν ενωθεί μεταξύ τους.

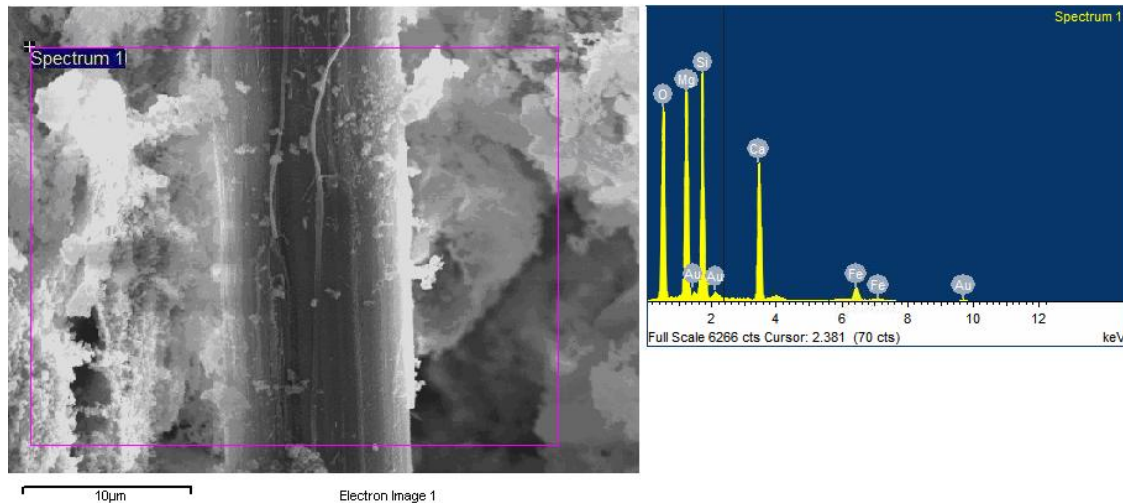
Οι Gualtieri et al. (2008) υποστηρίζουν ότι μετά την θερμική μετατροπή του αμιαντοσιμέντου παρατηρείται ανακρυστάλλωση των ινών χρυσοτιλικού αμιάντου σε ψευδομορφή. Το φαινόμενο αυτό διαπιστώνεται από τις εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων αμιαντοσιμέντου (Σχήμα 5.59-5.60). Αναφέρεται, επίσης, ότι οι κρυσταλλικές φάσεις του τσιμέντου που περιβάλουν τις δεσμίδες ινών, παύουν να είναι προσανατολισμένες παράλληλα με τον κύριο άξονα των ινών.



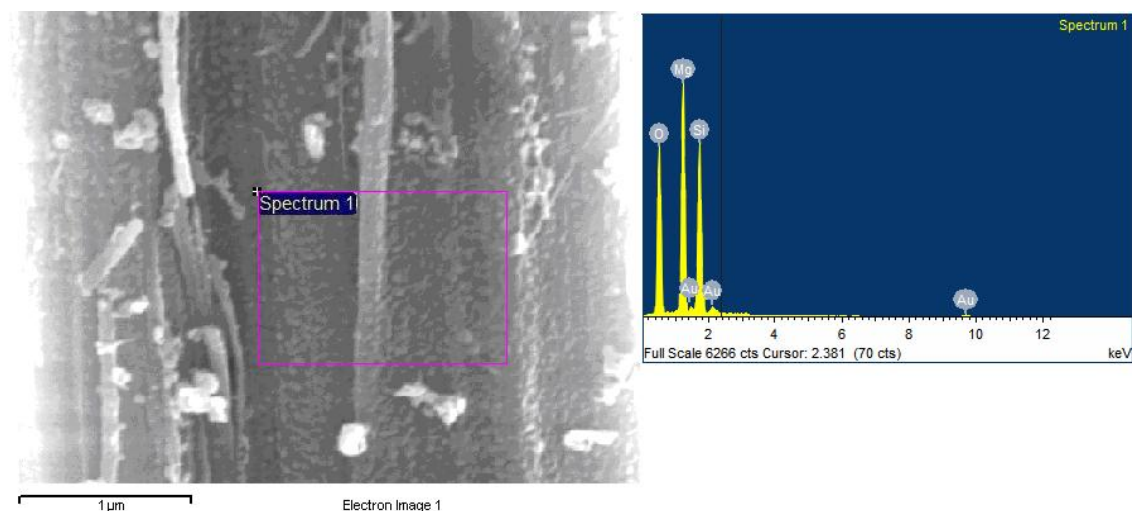
Σχήμα 5.69: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος μη επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου.



Σχήμα 5.70: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.



Σχήμα 5.71: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.



Σχήμα 5.72: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείγματος αμιαντοσιμέντου μετά από υδροθερμική επεξεργασία για 1hr στους 700°C.

Τέλος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3 τα αποτελέσματα της ανάλυσης με τη μέθοδο της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό μεταβολής κρυσταλλικότητας ($DC_{\text{TEL}}=0\%$) για τον μικρότερο χρόνο επεξεργασίας. Παρατηρείται μικρή μεταβολή των ποσοστών MgO και SiO₂ των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου.

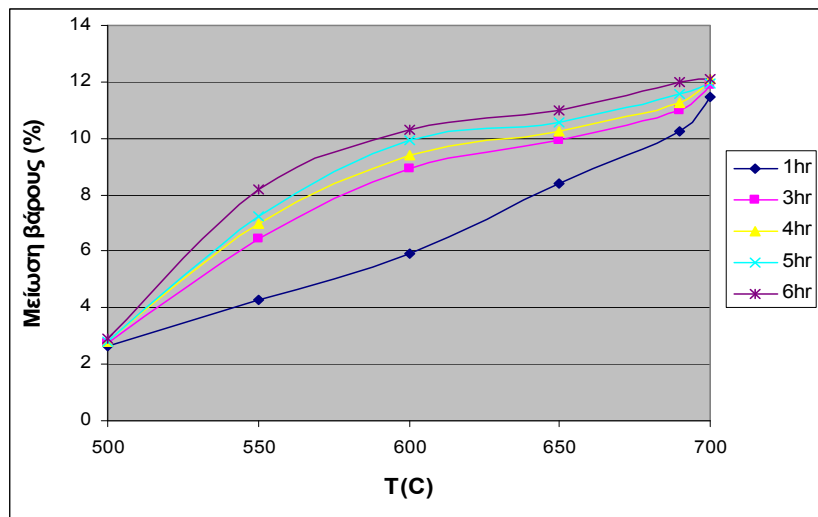
Τα ποσοστά οξειδίων των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων βρίσκονται εντός του εύρους τιμών που δίνονται από την βιβλιογραφία για θερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο [Sarvaramini et al., 2011 & da Silva et al., 2011 & Leonelli et al., 2006 & Sigon et al., 2006]. Το ίδιο ισχύει και για τα ποσοστά οξειδίων των υδροθερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων αμιαντοσιμέντου [Colangelo et al., 2011 & Guialtieri et al., 2008].

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των δειγμάτων αμιαντούχων υλικών πριν και μετά την υδροθερμική τους επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ
Chr	Χρυσοτιλικός αμιάντος (Μη επεξεργασμένος)	41.39	38.46	5.47	0.43	0.24	-	-	-	14	99.99
Chr 690-3	Χρυσοτιλικός αμιάντος (3hr - 690°C)	44.34	46.86	6.81	0.53	0.10	-	-	-	1.33	99.97
Chr 700-1	Χρυσοτιλικός αμιάντος (1hr - 700°C)	43.78	47.69	6.75	0.49	0.11	-	-	-	1.16	99.98
AC	Αμιαντοτσιμέντο (Μη επεξεργασμένο)	24.12	6.51	3.47	36.51	2.28	1.40	0.66	0.17	24.89	99.97
AC 700-1	Αμιαντοτσιμέντο (1hr - 700°C)	32.89	8.69	4.47	46.69	3.38	1.88	0.81	0.22	0.95	99.98

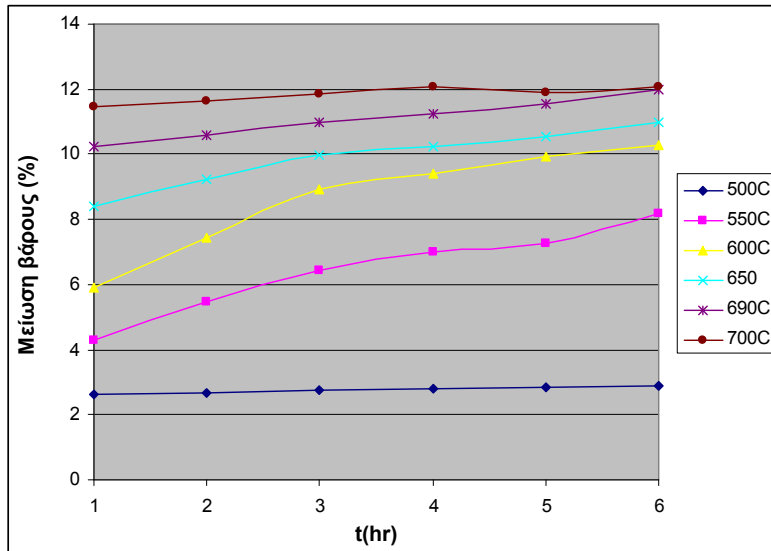
5.2.2 Μείωση βάρους

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας (500-700°C) και του χρόνου επεξεργασίας (1-6hr). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.73 απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους επεξεργασίας.

**Σχήμα 5.73:** Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας έχει σαν αποτέλεσμα την άνοδο του ποσοστού μείωσης βάρους. Μέγιστη τιμή μείωσης βάρους (~12%) επιτυγχάνεται στους 700°C για όλους τους χρόνους επεξεργασίας.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.74 παρουσιάζεται η συσχέτιση του ποσοστού μείωσης βάρους του επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Από το διάγραμμα συνεπάγεται ότι δεν υφίσταται ιδιαίτερη μεταβολή του βάρους των δειγμάτων μετά την πρώτη ώρα επεξεργασίας.



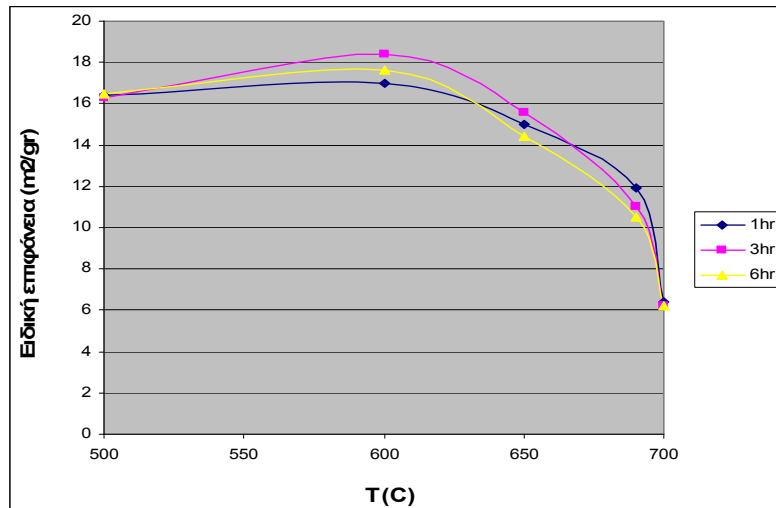
Σχήμα 5.74: Ποσοστό μείωσης βάρους επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Για το αμιαντοσιμέντο, η μεταβολή του βάρους του επεξεργασμένου δείγματος παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση από τη θερμοκρασία και το χρόνο επεξεργασίας. Το ποσοστό μείωσης του βάρους είναι μεγαλύτερο για το αμιαντοσιμέντο συγκριτικά με το ποσοστό μείωσης του βάρους του χρυσοτιλικού αμιάντου. Μέγιστη μείωση βάρους (23.2%) παρατηρείται σε θερμοκρασία 700°C και για χρόνο επεξεργασίας 6hr.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αποσύνθεση των υπόλοιπων, πέραν του χρυσοτιλικού αμιάντου, συστατικών του αμιαντοσιμέντου.

5.2.3 Ειδική επιφάνεια & κατανομή εσωτερικών πόρων

Στο Σχήμα 5.75 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας (SSA_{BET}) του υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας (500-700°C) και για διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας (1-6hr).



Σχήμα 5.75: Μεταβολή ειδικής επιφάνειας του χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας

Αρχικά παρατηρείται μικρή αύξηση της ειδικής επιφάνειας του χρυσοτιλικού αμιάντου έως τους 600°C, ενώ στη συνέχεια η τιμή της ειδικής επιφάνειας μειώνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, η αρχική τιμή της ειδικής επιφάνειας μειώνεται από $SSA_{BET(αρχ.)}=16.4 \text{ m}^2/\text{gr}$ σε $6.2 \text{ m}^2/\text{gr}$ μετά από 6hr στους 700°C. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεταβολή της δομής του δείγματος (ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου σε φορστερίτη), με αποτέλεσμα την αλλαγή της διάταξης των ατόμων Mg, Si και O εντός του κρυσταλλικού πλέγματος [Sarvaramini et al., 2011 & da Silva et al., 2011 & Larachi et al., 2010 & Wang et al., 2006 & Habaue et al., 2010]. Η αρχική αύξηση της τιμής της ειδικής επιφάνειας ενδεχομένως να οφείλεται στην αποϋδροξυλίωση του χρυσοτιλικού αμιάντου σε αυτές τις θερμοκρασίες. Ο ρυθμός μεταβολής της ειδικής επιφάνειας του χρυσοτιλικού αμιάντου συναρτήσει της θερμοκρασίας βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την βιβλιογραφία [da Silva et al., 2011 & Larachi et al., 2010].

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.75 ο χρόνος της υδροθερμικής επεξεργασίας δεν επηρεάζει την μεταβολή της ειδικής επιφάνειας.

Για το αμιαντοσιμέντο, η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του επεξεργασμένου δείγματος παρουσιάζει την ίδια τάση συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, η αρχική τιμή της ειδικής επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου μειώνεται από $SSA_{BET(αρχ.)}=10.09 \text{ m}^2/\text{gr}$ σε $1.1 \text{ m}^2/\text{gr}$ μετά από 6hr στους 700°C.

Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται, ενδεικτικά, ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων και οι αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό μεταβολής κρυσταλλικότητας ($DC_{TEΛ}=0\%$) για το μικρότερο χρόνο επεξεργασίας.

Πίνακας 5.4: Όγκος και μέση διάμετρος των πόρων και αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων αμιαντούχων υλικών που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό μεταβολής κρυσταλλικότητας για το μικρότερο χρόνο επεξεργασίας.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ SSA_{BET} (m²/gr)	ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΝ (cm³/gr)	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ (Å)
Chr	16.40	0.13	68.54
Chr 690-3	11.05	0.32	77.87
Chr 700-1	6.42	0.29	79.56
AC	10.09	0.02	76.00
AC 690-3	2.34	0.04	92.43
AC 700-1	1.57	0.03	89.85

Συγκρίνοντας τον όγκο και την ειδική επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, δεν παρατηρούνται μεγάλες μεταβολές της τιμής της ειδικής επιφάνειας, ενώ η τιμή του συνολικού όγκου των πόρων διπλασιάζεται. Η μέση διάμετρος των πόρων και των δυο αμιαντούχων υλικών αυξήθηκε ελάχιστα. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με μελέτες θερμικής επεξεργασίας [da Silva et al., 2011 & Larachi et al., 2010].

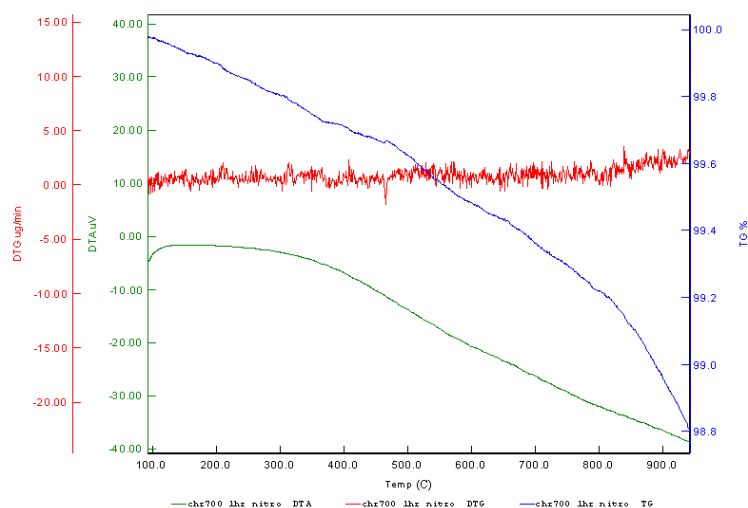
Συμπερασματικά, η υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες δε μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό την ειδική επιφάνεια των υλικών και τον συνολικό όγκο των πόρων τους.

5.2.4 Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

Η συμπεριφορά του χρυσοτιλικού αμιάντου κατά την υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσής του που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.43. Η υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες συντελεί στη μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας μετατροπής του χρυσοτιλικού αμιάντου σε φοροστερίτη.

Τα δείγματα των αμιαντούχων υλικών εξετάστηκαν επιπλέον και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες με τη μέθοδο θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.

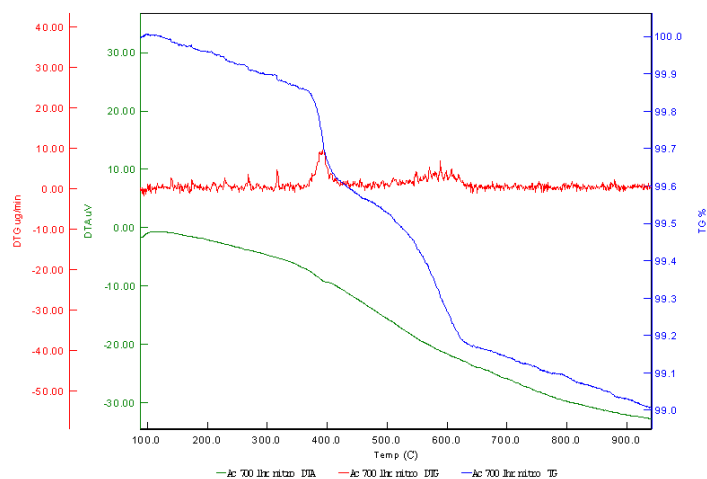
Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.76 απεικονίζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου υδροθερμικά επεξεργασμένου στους 700°C για 1hr.



Σχήμα 5.76: Θερμοβαρυτική ανάλυση επεξεργασμένου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου.

Η μειωμένη απώλεια βάρους (μόλις 0.5%) οφείλεται στην ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου κατά την υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Δεν παρατηρείται απελευθέρωση ιόντων OH^- από το επεξεργασμένο δείγμα.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.77 για το αμιαντοσιμέντο, όπου απεικονίζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες δείγματος υδροθερμικά επεξεργασμένο στους 700°C για 1hr.



Σχήμα 5.77: Θερμοβαρυτική ανάλυση επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου.

Η συνολική απώλεια βάρους του επεξεργασμένου δείγματος αμιαντοσιμέντου ανέρχεται σε μόλις 0.4%. Η καμπύλη DTG παρουσιάζει δυο ενδόθερμες κορυφές μικρής εντάσεως στους 400 και 600°C, αντίστοιχα.

5.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες

Στο Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι αναλύσεις και τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς και άλλων μελετών, που στόχο είχαν την επεξεργασία αμιαντούχων υλικών.

Πίνακας 5.5: Αναλύσεις και αποτελέσματα παρούσας διδακτορικής διατριβής και άλλων μελετών που στόχο είχαν την επεξεργασία αμιαντούχων υλικών.

ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ / ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	ΘΕΡΜΟ- ΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΧΡΟΝΟΣ (min- months)	MLD (%)	M.B. (%)	XRD	DC (%)	SEM	BET (m²/g)	TG	ΧΡΗΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕ- ΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	ΑΝΑΦΟΡΑ
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική / HCl, H ₂ SO ₄ , Lactic Acid/Formic Acid (0-6N)	25-300	0.5hr- 2months	0- 100	0-60	X	X	X	16.4- 381		- Σύνθεση ζεόλιθων - Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων	Παρούσα διατριβή
Αμιαντοτσιμέντο	Υδροθερμική / HCl, H ₂ SO ₄ , Lactic Acid (0- 6N)	25-300	0.5hr- 2months	0- 100	0-86	X	X	X	10.1- 367		- Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων	Παρούσα διατριβή
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική	500-700	1-6hr	<1	0-12	X	X	X	16.4- 6.2		- Σύνθεση πυρίμαχων υλικών	Παρούσα διατριβή
Αμιαντοτσιμέντο	Υδροθερμική	500-700	1-6hr	<1	0- 23.2	X	X	X	10.1- 1.1		- Σύνθεση πυρίμαχων υλικών	Παρούσα διατριβή
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Θερμική επεξεργασία	900-1100	2hr			X			4.8-20			Sarvaramini et al., 2011
Αμιαντοτσιμέντο	Μηχανική		30-240min			X			16-24	X	- Σύνθεση τσιμέντου	Colangelo et al., 2011
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Θερμική Υδροθερμική / HCl (0.1, 3M)	800 100	8hr 0.5min-24hr			X		X	6 8-273		- Nanofiller για πολυμερισμό ολεφινών	da Silva et al., 2011
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Θερμική επεξεργασία	300-1200	2hr			X			14.4- 3.4	X	- Δέσμευση CO ₂	Larachi et. al., 2010

Χρυσοτιλικός αμίαντος	Θερμική	740-800	1hr	X		18.2- 25	- Σύνθεση πολυμερών	Habaue et al., 2010
Μονωτικό (χρυσοτιλικός αμίαντος+ γύψος)	Χημική / H ₂ SO ₄ (3-5N)	25	0.5- 2months	X	X		X - Σύνθεση ζεόλιθων	Saada et al., 2009
Αμιαντοτσιμέντο	Θερμική	200-1350	1.5-3hr	X	X			Gualtieri et al., 2008
Μονωτικό (χρυσοτιλικός αμίαντος)	Θερμική / Χρήση μικροκυμάτων	1200	13min	X			- Σύνθεση πυρίμαχων υλικών	Boccaccini et al., 2007
Μονωτικό (χρυσοτιλικός αμίαντος)	Θερμική / Χρήση μικροκυμάτων	1200	13min	X	X		X - Σύνθεση πυρίμαχων υλικών	Leonelli et al., 2006
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική / HCl (3M)	100	2hr	X	X	X	X	Wang et al., 2006
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική	400-750	<24hr	X	X			Sigon et al., 2006
Μονωτικό (χρυσοτιλικός αμίαντος)	Θερμοχημική/CaCl ₂ , CaCO ₃ (5wt)%	500-1000	2hr	X			X	Fujishige et al., 2006
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική H ₂ SO ₄ 5N	100	2hr	X			X - Σύνθεση πολυμερών	Habaue et al., 2006
Μονωτικό (χρυσοτιλικός αμίαντος)	Θερμική επεξεργασία / Χρήση μικροκυμάτων	1200	13min	X			- Σύνθεση πυρίμαχων υλικών	Leonelli et al., 2005

Χρυσοτιλικός αμίαντος	Μηχανοχημική		20min		X	X			Plescia et al., 2003
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική/ Oxalic Acid, Formic Acid (1-2N)	200	48-96hr	0-66	X	X		- Σύνθεση σμεκτίτη	Cheshire, 2003
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική / NaF, NH ₄ F, Na ₂ B ₄ O ₇ ·H ₂ O, H ₃ BO ₃ , H ₃ PO ₄ +NH ₄ F (1.5:1mol αμίαντ:αντιδρ)	5-500	2-3hr			X			Domka et al., 2001
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Χημική / FSO ₃ H, HF, H ₂ SO ₄ (5-15wt%)		16hr		X	X			Sugama et al., 1998
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Χημική / HCl (2N)	25	100hr	0-85			X	16-25	Morgan, 1997
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική/HCl, H ₂ SO ₄ , Oxalic Acid, Acetic Acid (0-7N)	80	4hr	0- 100	X	0- 100		46- 480	Vaillancourt et al., 1997
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική/ Oxalic Acid (0.1N)	22-80	2-144hr	0-50					Thomassin et al., 1997
Μονωτικό (χρυσοτιλικός αμίαντος)	Χημική / HF, NH ₄ F, NH ₄ F ₂ , NaF, p- cyanobenzoic acid, Trifluoroacetic acid, Lactic acid (1-25wt%)		48hr- 4weeks		X	0-98			Mirick et al., 1993
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική /HCl, H ₂ SO ₄ , Oxalic Acid, Acetic Acid	80	4hr	0- 100	X	0- 100		46- 480	- Σύνθεση ζεόλιθων Vaillancourt et al., 1991

Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική /HCl, H ₂ SO ₄ (3-4.5N)			0-99				50- 547	- Σύνθεση ζεόλιθων	Mao et al., 1991	
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική /HCl, H ₂ SO ₄ (0.5-6N)	25-80	4hr-2weeks	0- 97.9		X		X	50- 547	- Σύνθεση ζεόλιθων	Mao et al., 1989
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Χημική / POCl ₃							4-13	X	- Προσρόφηση υδρογονανθράκων	Menard et al., 1986
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική /HCl (2.4- 3N)	80	1.25-7hr	0- 97.9			0-98	X	50- 547	- Σύνθεση ζεόλιθων	Mao et al., 1985
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική /HCl, H ₂ SO ₄ , Acetic Acid, Oxalic Acid, EDTA (0.5-6N)	25,80	0.5hr- 2weeks	0- 97.9	0-57	X		X	49- 485		Kipkemboi, 1988
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Χημική / Waste acids HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ CrO ₄ (3-17N)	25	0-7days	0- 100							Heasman et al., 1985
Χρυσοτιλικός αμίαντος Αμιαντοτσιμέντο	Υδροθερμική / NH ₄ F, HCl, (3N)	70-80	4-7hr					X		- Σύνθεση ζεόλιθων	Mao et al., 1985
Χρυσοτιλικός αμίαντος	Υδροθερμική / HCl, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ (0.02-3M)	21-100	5min- 3weeks					X			Hyatt et al., 1982

Κεφάλαιο 6ο

Χρήση Υδροθερμικά Επεξεργασμένων Αμιαντούχων Υλικών

6	Χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών.....	179
6.1.	Κατασκευή πυρίμαχων υλικών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο.....	179
6.1.1	Εργαστηριακή μεθοδολογία.....	180
6.1.2	Αποτελέσματα.....	182
6.2.	Χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών ως προσροφητές πετρελαϊκών ρύπων.....	187
6.2.1	Εργαστηριακή Μεθοδολογία.....	187
6.2.2	Αποτελέσματα.....	191
6.3.	Κατασκευή σύνθετων ζεόλιθων από υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο.....	193
6.3.1	Εργαστηριακή Μεθοδολογία.....	193
6.3.2	Αποτελέσματα.....	194

6 Χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών

Μετά την υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών έγιναν προσπάθειες για τη χρήση των παραγόμενων προϊόντων της υδροθερμικής επεξεργασίας. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι:

1. Ο χρυσοτιλικός αμίαντος μετά από υδροθερμική επεξεργασία χωρίς πρόσθετα στους 700°C για 1hr μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή μαγνησίου στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών [Anastasiadou et al., 2010b].
2. Τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικό υλικό στην περίπτωση πετρελαϊκών, και όχι μόνο, ρύπων [Kousaiti et al., 2010].
3. Ο χρυσοτιλικός αμίαντος μετά από υδροθερμική επεξεργασία με πρόσθετα μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων, ως πηγή άμορφου πυριτίου.

Η μετατροπή των αμιαντούχων υλικών σε μη τοξικά και μη επικίνδυνα υλικά, η ανακύκλωσή τους σε πυρίμαχα υλικά, καθώς η χρήση τους σε εμπορικές εφαρμογές (χρήση ως προσροφητικό υλικό και παραγωγή ζεόλιθων), μπορεί να επιλύσει ταυτόχρονα δυο βασικά σύγχρονα οικονομικά ζητήματα [Anastasiadou et al., 2010b]:

- α) Εξάλειψη του κόστους μεταφοράς και απόθεσης αμιαντούχων αποβλήτων εξαιτίας της ανακύκλωσής τους.
- β) Μείωση του κόστους παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων εξαιτίας της αντικατάστασης των πρώτων υλών με επεξεργασμένα αμιαντούχα υλικά.

6.1. Κατασκευή πυρίμαχων υλικών από υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα παραγωγής παραδοσιακών ιταλικών πυρίμαχων υλικών, κατά τα οποία έγινε αντικατάσταση των πρώτων υλών παραγωγής, τάλκη και μαγνησίου, με επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο, για τον σχηματισμό της κοινής δομής κορδιερίτη-μουλίτη. Στόχος ήταν η μελέτη συμπεριφοράς αυτών των πυρίμαχων υλικών.

Η μελέτη της δυνατότητας χρήσης θερμικά επεξεργασμένου αμιάντου για την παραγωγή πυρίμαχων κεραμικών πλούσιων σε μαγνήσιο έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από ορισμένους ερευνητές [Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006 & Hipedinger et al., 2004 & Guiliteri et al., 2000 & Marucci et al., 2000], αλλά δεν έχει μελετηθεί ως σήμερα η δυνατότητα χρήσης υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου ως δευτερογενούς πρώτης ύλης για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών.

6.1.1. Εργαστηριακή μεθοδολογία

Ως αρχική σύνθεση των πυρίμαχων υλικών επιλέχθηκε το σύστημα κορδιερίτη – μουλίτη δεδομένου ότι τα πυρίμαχα υλικά αυτής της σύνθεσης βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε συστήματα “ταχείας θέρμανσης” (fast-firing techniques) κεραμικών προϊόντων [Boccaccini et al, 2007b & Volkov-Husovic et al., 2003 & Boccaccini et al., 1998 & Ibrahim et al., 1995]. Οι κρύσταλλοι κορδιερίτη αυξάνουν την αντίσταση σε “θερμικό σοκ” (thermal shock) του πυρίμαχου υλικού, ενώ η φάση του μουλίτη προσδίδει την απαιτούμενη αντοχή [Boccaccini et al, 2005 & Cannillo et al., 2003].

Υδροθερμικά επεξεργασμένος χρυσοτιλικός αμιάντος κοκκομετρίας <60μm χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστά 10 και 20% κ.β. για την αντικατάσταση πρώτων υλών του εμπορίου, συγκεκριμένα του τάλκη και του μαγνησίτη, στην κατασκευή πυρίμαχων κεραμιδιών του ιταλικού εμπορίου.

Η χημική σύσταση της βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη για την κατασκευή πυρίμαχων κεραμιδιών του ιταλικού εμπορίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1 [Boccaccini et al, 2005]. Η χημική σύσταση του υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου στους 700°C για 1hr αναφέρεται επίσης στον Πίνακα 6.1 [Anastasiadou et al, 2010].

Πίνακας 6.1: Σύσταση βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη πυρίμαχων υλικών και υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου

ΔΕΙΓΜΑ	ΟΞΕΙΔΙΑ (κ.β. %)								ΣΥΝΟΛΟ
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
Υδροθερμικά επεξεργασμένος χρυσοτιλικός αμιάντος	43.78	0.11	0.49	47.69	-	-	6.75	-	99.99
Βασική σύνθεση κορδιερίτη – μουλίτη πυρίμαχων υλικών	54.22	33.19	0.48	8.89	0.14	0.90	1.47	0.71	100

Οι πρώτες ύλες που περιέχουν μαγνήσιο αντικαταστήθηκαν από τον υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμιάντο σε ποσοστά 10 και 20%. Οι αναλογίες των πρώτων υλών υπολογίστηκαν ώστε το ποσοστό των οξειδίων των τελικών μίγμάτων να είναι παρεμφερές με το ποσοστό της βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη για την κατασκευή πυρίμαχων κεραμιδιών.

Στον Πίνακα 6.2 αναφέρονται αναλυτικά τα ποσοστά των πρώτων υλών, έτσι όπως χρησιμοποιήθηκαν για τις 3 διαφορετικές συνθέσεις.

Οι πρώτες ύλες αναμίχθηκαν σε σφαιρόμυλο (Sepor) για 40min και στη συνέχεια το μίγμα διαμορφώθηκε σε ανθεκτικό δισκίο (διαμέτρου 40 και

πάχους 5mm, αντίστοιχα) με λεία επιφάνεια με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας (σε πίεση ~28MPa) μέσα σε χαλύβδινο εκμαγείο, χωρίς τη χρήση κάποιου συνδετικού υλικού. Τα δισκία των τριών διαφορετικών συνθέσεων απεικονίζονται στο Σχήμα 6.1.

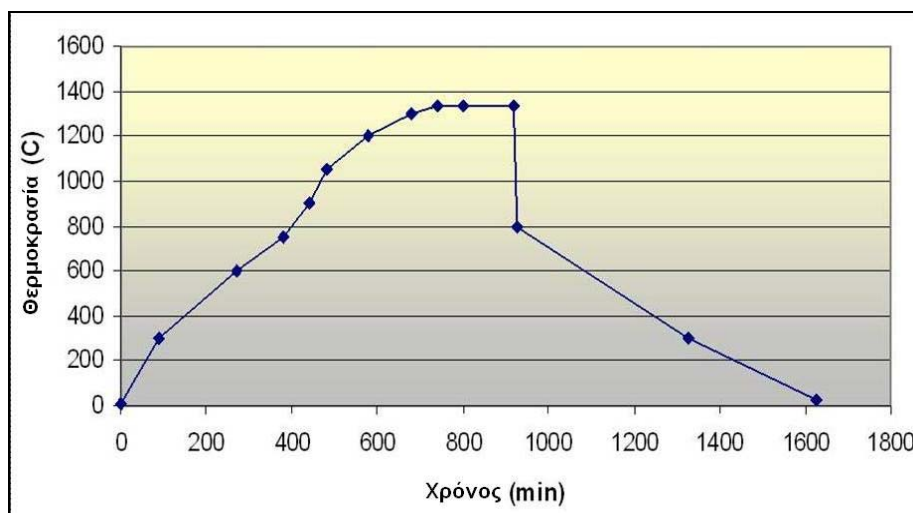
Πίνακας 6.2: Σύσταση βασικής σύνθεσης κορδιερίτη – μουλίτη πυρίμαχων υλικών και συνθέσεις με 10 και 20% κ.β. υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου

ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ		ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕ 10 κ.β.% ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΜΙΑΝΤΟ		ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕ 20 κ.β.% ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΜΙΑΝΤΟ	
ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	% κ.β.	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	% κ.β.	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	% κ.β.
Μολοχίτης	30.33	Μολοχίτης	30.30	Μολοχίτης	30.00
Άμορφο πυρίτιο	11.24	Άμορφο πυρίτιο	15.00	Άμορφο πυρίτιο	11.40
Artal	7.49	Artal	9.49	Artal	9.00
Τάλκης HK-70	14.98	Επεξεργασμένος αμιάντος	10.00	Επεξεργασμένος αμιάντος	20.00
Μαγνησίτης RS	3.75	Μαγνησίτης RS	3.75	Μαγνησίτης RS	0.00
Υδροξείδιο του αργιλίου	5.62	Υδροξείδιο του αργιλίου	19.10	Υδροξείδιο του αργιλίου	7.00
Άργιλος UNI-1	5.95	Άργιλος UNI-1	4.99	Άργιλος UNI-1	4.50
Άργιλος RR40	20.6	Άργιλος RR40	7.37	Άργιλος RR40	18.10
ΟΞΕΙΔΙΑ	% κ.β.	ΟΞΕΙΔΙΑ	% κ.β.	ΟΞΕΙΔΙΑ	% κ.β.
SiO ₂	54.32	SiO ₂	54.00	SiO ₂	53.78
Al ₂ O ₃	32.79	Al ₂ O ₃	33.15	Al ₂ O ₃	31.74
K ₂ O	0.89	K ₂ O	0.94	K ₂ O	0.88
CaO	0.49	CaO	0.63	CaO	0.77
MgO	9.14	MgO	8.83	MgO	9.34
TiO ₂	0.72	TiO ₂	0.59	TiO ₂	0.58
Fe ₂ O ₃	1.38	Fe ₂ O ₃	1.56	Fe ₂ O ₃	2.13
Na ₂ O	0.15	Na ₂ O	0.15	Na ₂ O	0.14



Σχήμα 6.1: Θερμικός κύκλος στον οποίο υποβλήθηκαν τα προς εξέταση δείγματα για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών.

Η θερμική επεξεργασία, στην οποία υποβλήθηκαν τα προς εξέταση δείγματα, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2 και εφαρμόζεται για την παραγωγή πυρίμαχων κεραμιδιών του ιταλικού εμπορίου [Leonelli et al., 2006 & Boccaccini et al, 2005]. Για την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ειδικός κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών (Remet, melt-two).



Σχήμα 6.2: Θερμικός κύκλος στον οποίο υποβλήθηκαν τα προς εξέταση δείγματα για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών.

Για τον χαρακτηρισμό πυρίμαχων υλικών προσδιορίστηκαν επιπλέον τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Γραμμική συρρίκνωση
- Απορρόφηση νερού
- Μέτρο ελαστικότητας Young

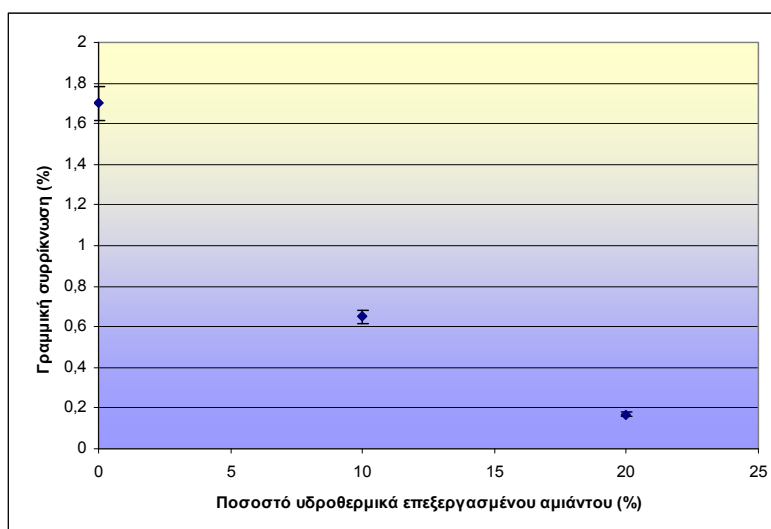
Το ποσοστό της γραμμικής συρρίκνωσης των τριών δισκίων υπολογίστηκε μετρώντας τη σχετική διάμετρο των δισκίων πριν και μετά την θερμική επεξεργασία χρησιμοποιώντας ψηφιακό παχύμετρο (Bosch) βάση της πρότυπης μεθόδου ASTM C356 - 10. Η απορρόφηση του νερού μετρήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο UNI 8942/3 για πυρίμαχα κεραμικά [Leonelli et al., 2006 & Boccaccini et al, 2005]. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, καθώς και ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τέλος, υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας Young των δισκίων (Grindosonic® MKS, J.W. Lemmens, Leuven, Belgium).

6.1.2. Αποτελέσματα

Μετά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων, στα δισκία που περιέχουν υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο δεν παρατηρήθηκε επιπλέον γραμμική συρρίκνωση. Συγκεκριμένα το ποσοστό της συρρίκνωσης ελαττώνεται με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο. Αυτό το γεγονός αποδεικνύει ότι η εισαγωγή

πυριτικού μαγνησίου προερχόμενου από τη μετατροπή του υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου ενισχύει την σταθερότητα του πυρίμαχου υλικού, με τιμή γραμμικής συρρίκνωσης κοντά στο 0%. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα είναι σε απόλυτη συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες χρήσης θερμικά επεξεργασμένου αμιάντου σε πυρίμαχα υλικά [Boccaccini et al., 2007 & Leonelli et al., 2006 & Leonelli et al., 2005 & Hipedinger et al., 2004 & Guiliteri et al., 2000].

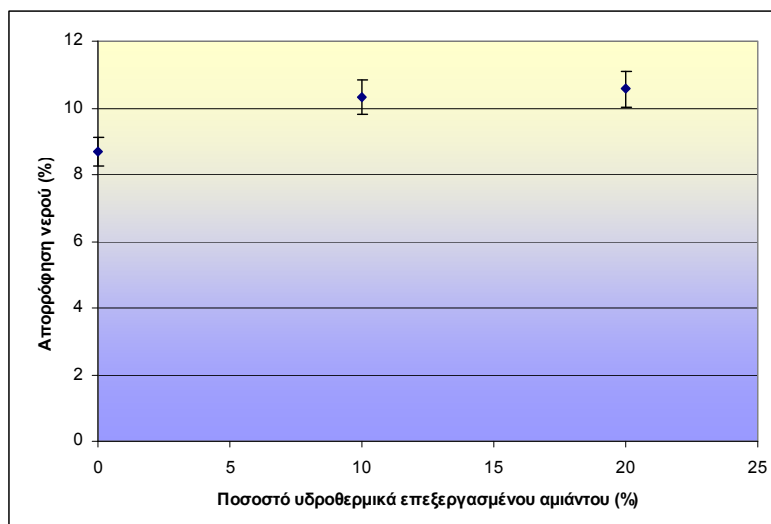
Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζεται το ποσοστό γραμμικής συρρίκνωσης των δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο.



Σχήμα 6.3: Γραμμική συρρίκνωση των τριών δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο.

Το ποσοστό απορρόφησης νερού των δειγμάτων αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο, γεγονός σύμφωνο με τη βιβλιογραφία [Boccaccini et al., 2007a & Leonelli et al., 2005 & Guiliteri et al., 2000].

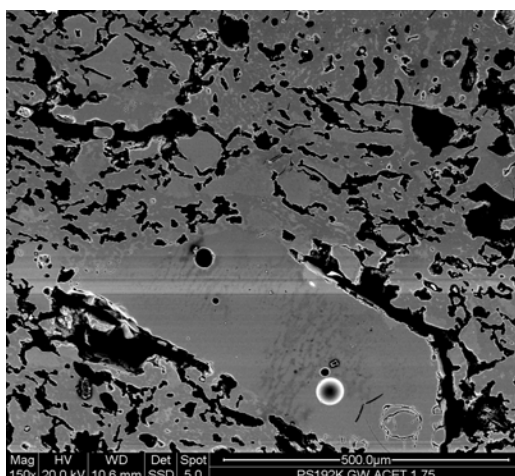
Στο Σχήμα 6.4 απεικονίζεται το ποσοστό απορρόφησης νερού των δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο.



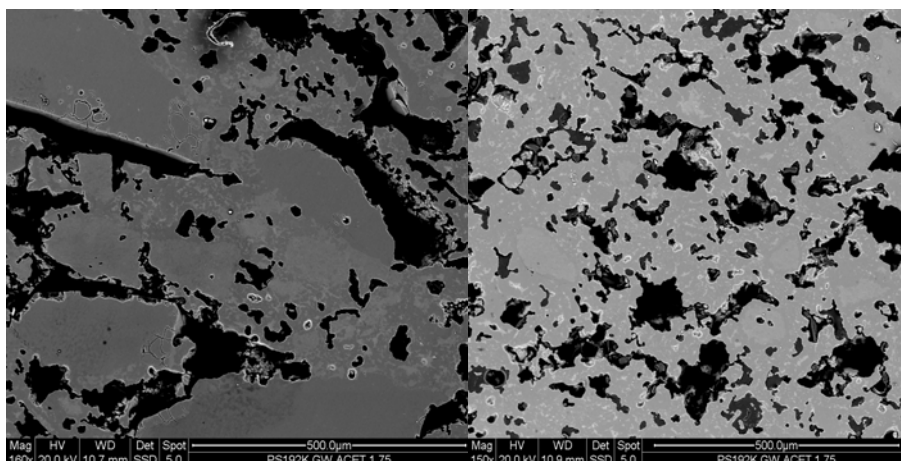
Σχήμα 6.4: Απορρόφηση νερού των τριών δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο.

Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις παραμένουν οι ίδιες και στα τρία δείγματα. Παρατηρείται μια μικρή αύξηση των φάσεων μολίτη ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) και κορδιερίτη ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$) καθώς αυξάνεται το ποσοστό αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν προκύψει από προηγούμενες μελέτες [Boccaccini et al., 2007a & Leonelli et al., 2005 & Guiliteri et al., 2000].

Τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μικροσκοπικά με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τον προσδιορισμό της μικροδομής τους και για το μικροπορώδες τους. Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των δειγμάτων της βασικής σύνθεσης κορδιερίτη-μολίτη (R0), της σύνθεσης με 10% κ.β. (R10) και της σύνθεσης με 20% κ.β. υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμιάντο (R20).



R0: Σύνθεση κορδιερίτη-μολίτη



R10: Σύνθεση με 10% κ.β.
υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο

R20: Σύνθεση με 20% κ.β. υδροθερμικά
επεξεργασμένο αμίαντο

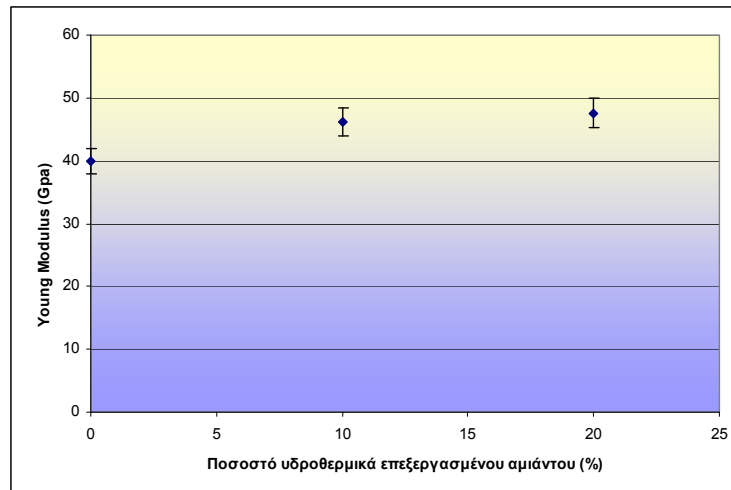
Σχήμα 6.5: Απεικονίσεις με SEM των δειγμάτων R0: Βασική σύνθεση κορδιερίτη-μουλίτη, R10: Σύνθεση με 10%κ.β. υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο και R20: Σύνθεση με 20%κ.β. υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο (γυαλισμένη επιφάνεια).

Τα τρία δείγματα παρουσιάζουν, όσον αφορά στη μικροδομή τους, μια πορώδη δομή, με ευδιάκριτους κόκκους και κρυσταλλικές φάσεις. Ο σχηματισμός ενιαίας μήτρας, όπου αυτοί οι κρύσταλλοι είναι εγκλωβισμένοι, επιτυγχάνεται με την εισαγωγή στη μήτρα τηγμένου πυριτίου και μολοχίτη (Πίνακας 6.2).

Μετά τη σύντηξη έχει σχηματιστεί μια ενιαία μάζα και στα τρία δείγματα, η οποία φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 6.5. Οι σκούρες περιοχές αποτελούνται από άμορφο πυρίτιο (σκούρα περιοχή) και μολοχίτη δεδομένου ότι περιέχουν λιγότερο μαγνήσιο. Οι ανοιχτόχρωμες περιοχές περιέχουν οξειδία σιδήρου και τιτανίου, τα οποία οφείλονται στα υλικά της αργίλου που είναι εγκλωβισμένα εντός των πυριτικών περιοχών.

Η αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο μέχρι 10% κ.β. δεν φαίνεται να επηρεάζει το είδος του πορώδους (ενεργό πορώδες) των πυρίμαχων υλικών. Η χρήση 20% κ.β. έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του πορώδους του πυρίμαχου υλικού σε ελαφρώς μη ενεργό. Αντίστοιχο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες με υψηλό ποσοστό προσμίξεων [Leonelli et al., 2005 & Guiliteri et al., 2000].

Το μέτρο ελαστικότητας Young των δειγμάτων ενισχύεται με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης, γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τη βιβλιογραφία [Boccaccini et al., 2007a & Leonelli et al., 2005 & Guiliteri et al., 2000]. Στο Σχήμα 6.6 απεικονίζεται το μέτρο ελαστικότητας Young των δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης.



Σχήμα 6.6: Απορρόφηση νερού των τριών δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης των παραδοσιακών πρώτων υλών από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμιάντο.

Συνεπώς, αποδεικνύεται ότι, η προσθήκη μέχρι και 20% υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της συγκεκριμένης σύνθεσης κεραμικών, επιτυγχάνοντας την πλήρη αντικατάσταση συγκεκριμένων πρώτων υλών για την παραγωγή πυρίμαχων κεραμιδιών και μειώνοντας το κόστος παραγωγής τους [Anastasiadou et al., 2010b].

6.2. Χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών ως προσροφητών πετρελαϊκών ρύπων

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων στα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα, τα οποία εξαιτίας των υψηλών τιμών ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν, ενδεχομένως να αποτελούν ιδανικούς προσροφητές.

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πλέον αποδοτικές μεθόδους, ιδιαίτερα όσον αφορά σε τοξικά και μη βιοαποδομήσιμα συστατικά [Uysal et al., 2007] και γενικά έχει καθιερωθεί ως μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία εξευγενισμού και διαχωρισμού σε βιομηχανική κλίμακα [Tsai et al., 2005], λόγω των οικονομικών, οικολογικών και τεχνολογικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει [Annesini et al., 2000].

6.2.1 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για κάθε προσροφητικό υλικό πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge – PZC) της επιφάνειάς του, εφαρμόζοντας την λεγόμενη drift μέθοδο [Newcombe et al., 1996]. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί έναν γρήγορο αλλά αξιόπιστο τρόπο υπολογισμού του σημείου μηδενικού φορτίου [Yang et al., 2004 & Lopez-Ramon et al., 1999].

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο, ποσότητα 0.06gr του υπό εξέταση υλικού προστίθεται σε 20ml διαλύματος 0.005 M CaCl_2 , από το οποίο έχει αφαιρεθεί μέσω βρασμού τυχόν διαλυμένο CO_2 . Χρησιμοποιώντας διαλύματα 0.5 M HCl ή 0.5 M NaOH προσαρμόζεται το pH του μίγματος σε διαφορετικές τιμές pH μεταξύ 2 και 10. Τα μίγματα αναδεύονται σε κλειστά γυάλινα φιαλίδια των 40ml σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24h. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ξανά μέτρηση pH των μιγμάτων. Κατασκευάζεται διάγραμμα τιμών τελικού pH συναρτήσει τιμών του αρχικού pH για κάθε υλικό. Η τιμή pH του σημείου μηδενικού φορτίου προκύπτει από το προηγούμενο διάγραμμα, και μάλιστα ορίζεται ως η τιμή του pH στο οποίο η εξίσωση $y=x$ τέμνει την γραμμή της συνάρτησης $\text{pH}_{\text{final}}=f(\text{pH}_{\text{initial}})$ [Yang et al., 2004].

Στον Πίνακα 6.3 αναφέρονται οι τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου των χρησιμοποιούμενων υλικών, καθώς επίσης και η τιμή της ειδικής επιφάνειάς τους.

Πίνακας 6.3: Τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου και της ειδικής επιφάνειας των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών.

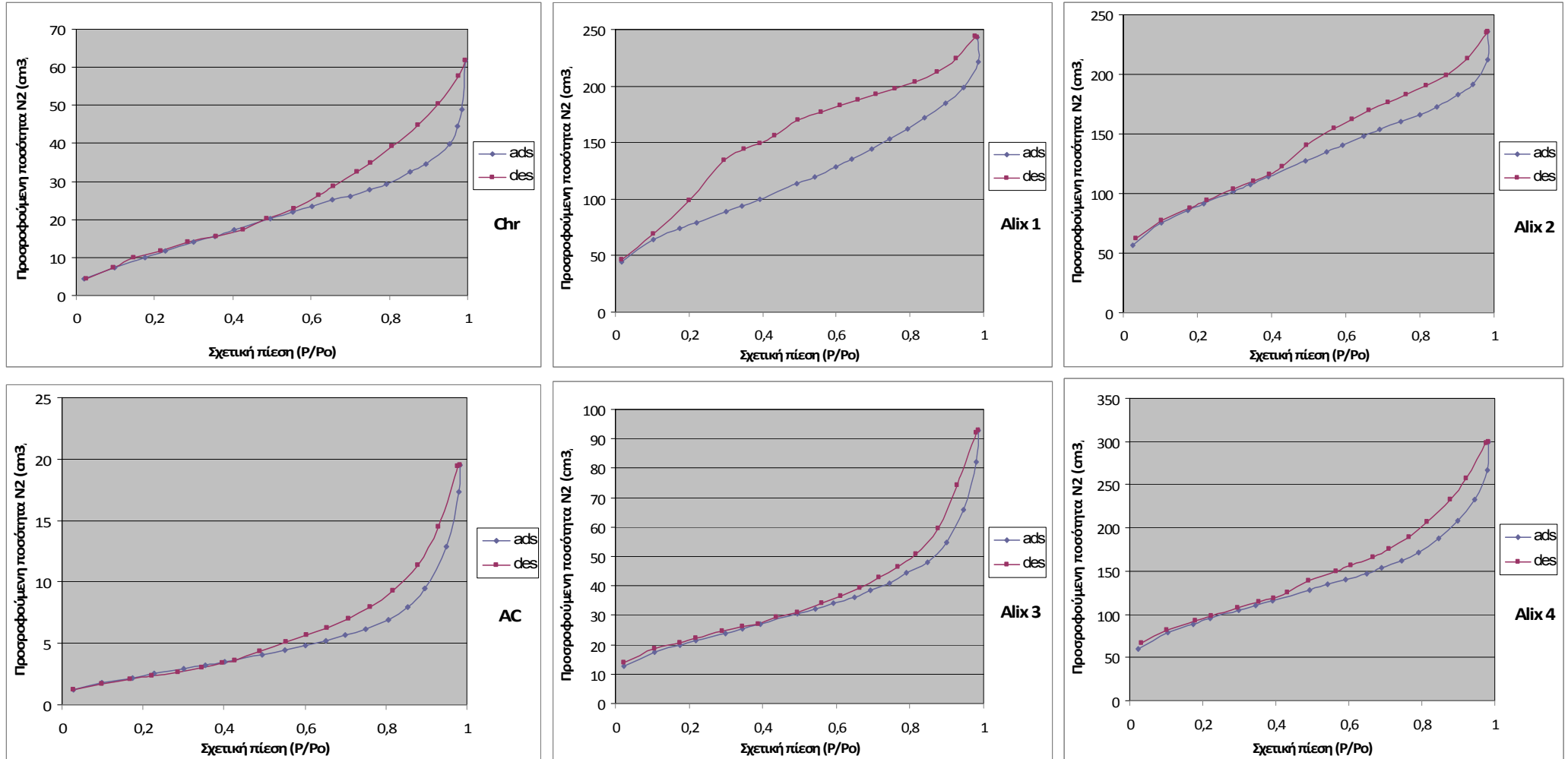
ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	PZC	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ SSA_{BET} (m²/gr)
Chr	8.4	16.40
Alix 1	5.6	271.40
Alix 2	3.6	380.60
AC	10.6	10.09
Alix 3	3.6	86.29
Alix 4	3.6	367.92

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ρόφησης-εκρόφησης N₂ των υλικών που μελετήθηκαν. Παρατηρείται ότι όλα τα υλικά παρουσιάζουν χαρακτηριστική ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης BET. Ο τύπος της ισόθερμης συμφωνεί με την βιβλιογραφία για τα αμιαντούχα υλικά πριν και μετά την υδροθερμική τους επεξεργασία [Saada et al., 2009 & Suquet, 1988 & Gorski et al., 1975].

Η χημική σύσταση των υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προσρόφησης αναφέρεται στον Πίνακα 5.1 του προηγούμενου κεφαλαίου.

Τα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου διεξήχθησαν σε γυάλινα δοχεία με ειδικά πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο / σιλικόνη. Συγκεκριμένη ποσότητα ξηρού προσροφητικού υλικού, καθώς και μια μικρή μαγνητική ράβδος τοποθετούνταν εντός των προαναφερόμενων γυάλινων δοχείων. Στη συνέχεια συγκεκριμένος όγκος υδατικού διαλύματος ορισμένης συγκέντρωσης, ως προς κάθε εξεταζόμενη ένωση, προσθέτονταν εντός των δοχείων έτσι ώστε αυτά να γεμίσουν πλήρως (χωρίς κενό αέρος) για την αποφυγή φαινομένων εξάτμισης. Τα παραπάνω δοχεία τοποθετούνταν πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR Hei Standard) στις 300rpm σε σταθερή θερμοκρασία (εντός θερμοστατικού θαλάμου - WTW TS 606/2-i), καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος [Αϊβαλιώτη, 2011].

Μετά το πέρας του εκάστοτε χρόνου προσρόφησης, το μίγμα αφηνόταν σε ηρεμία για 10min και στη συνέχεια με χρήση σύριγγας λαμβάνονταν περίπου 5ml υπερκείμενου διαλύματος, φιλτράρονταν σε φίλτρο διαμέτρου πόρων 0.45μm και τοποθετούνταν σε ειδικό γυάλινο φιαλίδιο με βιδωτό καπάκι και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη.



Σχήμα 6.7: Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα των αμιαντούχων υλικών πριν και μετά από την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν τόσο κινητικά, όσο και ισόθερμα πειράματα προσρόφησης. Για το υδροθερμικά επεξεργασμένο δείγμα που παρουσίασε την καλύτερη προσροφητική ικανότητα πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε διαφορετικές συνθήκες pH, ώστε να προκύψουν οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης.

Η μέθοδος της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME) χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και φασματογραφία μάζας (Gas Chromatography / Mass Spectrometry – GC/MS) για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χρησιμοποιούμενων οργανικών ενώσεων σε υδατικά διαλύματα.

Η τυπική μέθοδος μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης πραγματοποιείται εκθέτοντας μια ίνα επικαλυμμένη με κάποιο πολυμερές υλικό απευθείας σε ένα δείγμα. Η ίνα παραμένει εκτεθειμένη ώσπου να επέλθει ισορροπία μεταξύ του αναλυτή που έχει κατανεμηθεί στην επικάλυψη της ίνας, και του αναλυτή που βρίσκεται στη μήτρα του δείγματος [Ouyang et al., 2006b]. Μετά την κατανομή του αναλυτή, η ίνα απομακρύνεται από το δείγμα και εισάγεται σε έναν αέριο ή υγρό χρωματογράφο, όπου ο αναλυτής εκροφάται από την ίνα [Tena et al., 2007].

Οι αναλύσεις διεξάχθηκαν σε αέριο χρωματογράφο (GC-2010), συνδυασμένο με φασματογράφο μάζας (QP2010 Plus – Shimadzu). Στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου χρησιμοποιήθηκαν προ-διάτρητα διαφράγματα Thermogreen LB-2 και ειδικά (SPME/splitless) liner (Supelco). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο, με σταθερή γραμμική ταχύτητα 35 cm/sec. Χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη SPBTM-1, μήκους 15m, εσωτερικής διαμέτρου 0.2mm και πάχους φιλμ 0.2μm (Supelco). Οι πειραματικές συνθήκες σε κάθε περίπτωση αναφέρονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4: Πειραματικές συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης.

ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
BTEX Co (mg/L)	5
MTBE Co (mg/L)	5
TAME Co (mg/L)	5
V _{sol} (ml)	40
M _{ads} (g)	0,5
t (hr)	0,1,2,4,8,12,24,48
T(°C)	20
ΙΣΟΘΕΡΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
BTEX Co (mg/L)	5
MTBE Co (mg/L)	5
TAME Co (mg/L)	5
V _{sol} (ml)	40
M _{ads} (g)	0.1,0.25,0.5,1,1.5,2
t (hr)	12
T(°C)	20

Για τα πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν κατά την ανάπτυξη και την εφαρμογή της αναλυτικής μεθόδου HSSPME/ GC-MS χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Πρότυπο μίγμα βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, o-ξυλολίου (BTEX) και μέθυλο τριτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE) σε μεθανόλη (Supelco – 2.000ppb έκαστη ένωση)
- Πρότυπο διάλυμα τριτοταγούς άμυλο μεθυλαιθέρα (TAME) σε μεθανόλη (Supelco – 2.000 ppb)
- Πρότυπο διάλυμα τολουολίου-d8 σε μεθανόλη (Supelco – 2.000 ppb)
- Χλωριούχο νάτριο (Sigma-Aldrich)
- Μεθανόλη (Sigma-Aldrich)

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες των εξεταζόμενων ρύπων.

Πίνακας 6.5: Φυσικές ιδιότητες εξεταζόμενων πετρελαϊκών ρύπων [Αϊβαλιώτη, 2011].

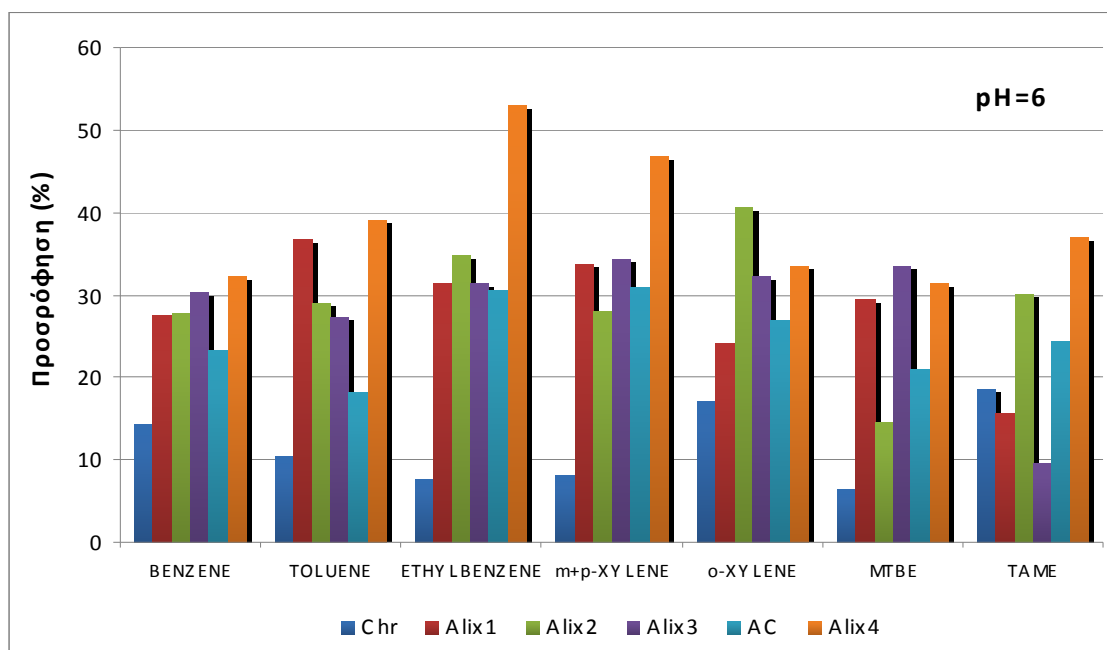
Ιδιότητα / Ρύπος	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m-ξυλόλιο	p-ξυλόλιο	o-ξυλόλιο	MTBE	TAME
Χημική δομή								
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₄ O
Μοριακό βάρος (g/mol)	78	92	106	106	106	106	88	102
Πυκνότητα (g/cm ³ – 20°C)	0,8787	0,8669	0,867	0,86	0,861	0,8802	0,741	0,77
Διαλυτότητα στο νερό (mg/L – 20°C)	1.700	515	152	162	198	175	40.000 – 54.300	2.600 – 20.000
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol – 25°C)	0,55	0,67	0,80	0,70	0,71	0,50	0,04 (20°C)	0,09 (20°C)
Τάση ατμών (mm Hg – 20°C)	95,2	28,4	9,5	6,15	6,5	6,6	249 (25°C)	68-75
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} – 20°C)	2,13	2,69	3,15	3,20	3,15	3,13	1,12	1,68
Συντελεστής κατανομής στον οργανικό άνθρακα (log K _{oc} – 25°C)	1,99	2,03	2,21		2,2 – 2,56		1,09-1,57	1,75-1,82
Σημείο τήξης (°C)	5,5	-93	-95	-48	13,2	-24	-109	-80
Σημείο βρασμού (°C)	80,1	110,6	136	139	138,5	144,4	55,2	86,3

6.2.2 Αποτελέσματα

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία με πρόσθετα, παρατηρείται ότι για χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 24hr δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι έχει επέλθει ισορροπία της προσρόφησης με αποτέλεσμα η περαιτέρω πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών να συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων και έτσι η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να είναι σταθερή.

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης των πετρελαϊκών ρύπων από το υδατικό διάλυμα για τα εξεταζόμενα υλικά (προσρόφησή τους

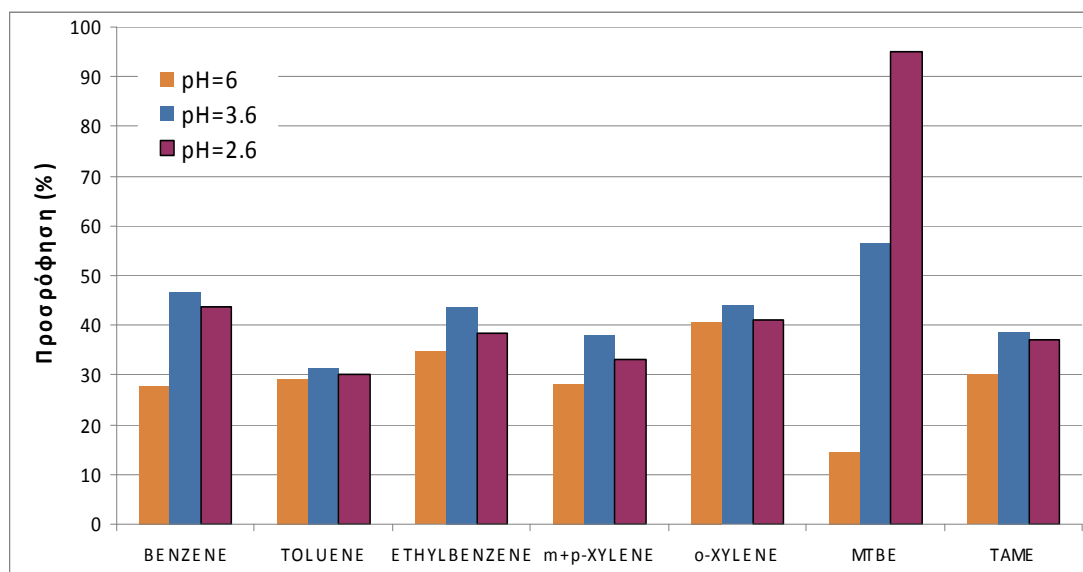
από τα εξεταζόμενα υλικά). Παρατηρείται ότι τα μη επεξεργασμένα αμιαντούχα υλικά παρουσιάζουν μειωμένη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα επεξεργασμένα δείγματα. Γενικά, τα δείγματα Alix 2 και Alix 4 εμφανίζουν την μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του συνόλου των πετρελαϊκών ρύπων.



Σχήμα 6.8: Ποσοστά προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων (σε 48hr) από τα εξεταζόμενα υλικά.

Το δείγμα Alix 2 εξετάστηκε στη συνέχεια ως προς την προσροφητική του ικανότητα σε διαφορετικές συνθήκες pH. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε $\text{pH}=2 < 3.6 = \text{zpc}_{\text{Alix2}}$, $\text{pH}=3.6 = \text{zpc}_{\text{Alix2}}$. Η τιμή του pH του υδατικού διαλύματος (υπερκάθαρο νερό συν πρότυπα ρύπων) ανέρχεται σε 6.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μέγιστη προσρόφηση πραγματοποιείται σε συνηθισμένες $\text{pH} = 3.6$, δηλαδή στο σημείο μηδενικού φορτίου του δείγματος Alix 2, για όλους του πετρελαϊκούς ρύπους εκτός του MTBE. Το γεγονός αυτό, ενδεχομένως, να οφείλεται στην πολική φύση του ρύπου MTBE, το οποίο παρουσιάζει μέγιστη προσρόφηση σε $\text{pH} < \text{zpc}_{\text{Alix2}}$, η οποία μάλιστα φτάνει το 95%, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.9.



Σχήμα 6.9: Ποσοστά προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων από το δείγμα Alix 2 (σε 48hr) για διαφορετικές τιμές pH του υδατικού διαλύματος.

Σε όλες τις περιπτώσεις, τα πειραματικά δεδομένα των κινητικών πειραμάτων περιγράφονταν καλύτερα από το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ των ισόθερμων πειραμάτων από το μοντέλο του Freundlich [Kousaiti et al., 2010].

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν ιδιαίτερες αναφορές για τη χρήση επεξεργασμένων ή μη αμιαντούχων υλικών ως προσροφητές οργανικών ουσιών [Menard et al., 1986]. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες τα επεξεργασμένα δείγματα αμιαντούχων υλικών παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων και δεδομένου της ιδιαίτερα οικονομικής τους φύσης (απόβλητο) μπορούν να συναγωνιστούν με ευκολία συμβατικά προσροφητικά υλικά, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος έχει ιδιαίτερα υψηλό κόστος προμήθειας.

6.3. Κατασκευή σύνθετων ζεόλιθων από υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα παραγωγής συνθετικών ζεόλιθων από τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η σύνθεση ζεόλιθου τύπου A (Zeolite Type A - LTA), εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την κρυστάλλωση αυτού του είδους ζεόλιθου, η οποία κυμαίνεται περίπου στους 100°C [Mao et al., 1989].

Γενικά, οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ή συνθετικά κρυσταλλικά ένυδρα αργιλοπυριτικά υλικά των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με πόρους μοριακών διαστάσεων [Meier et al, 2001]. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε διεργασίες ιοντοανταλλαγής, κατάλυσης και ρόφησης [Pan et al., 2009 & Γιαννακόπουλος, 2008].

Η μελέτη της δυνατότητας χρήσης διαφόρων επικινδύνων αποβλήτων για την παραγωγή ζεόλιθου τύπου A έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από ορισμένους ερευνητές χρησιμοποιώντας ιπτάμενη τέφρα και άλλα απόβλητα [Tounsi et al., 2009 & Tanaka et al., 2009 & Yao et al., 2009 & Molina et al., 2004].

Ορισμένες μελέτες υποστηρίζουν ότι διάφοροι τύποι συνθετικών ζεόλιθων (όπως FAU, LTA, ZSM-5 κ.α) μπορεί να παραχθούν χρησιμοποιώντας αμιαντούχα υλικά ως βάση πυριτίου ύστερα από κατάλληλη χημική κυρίως επεξεργασία [Saada et al, 2009 & Vaillancourt et al., 1991 & Mao et al., 1991 & Mao et al., 1989].

6.3.1 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για την παραγωγή ζεόλιθου τύπου A $\{Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O\}$ απαιτείται πηγή άμορφου πυριτίου. Η υδροθερμική επεξεργασία του άμορφου πυριτίου σε αλκαλικές συνθήκες παρουσία αργιλικού άλατος νατρίου οδηγεί στην κρυστάλλωση σωματιδίων ζεόλιθου πάνω στην άμορφη μάζα του πυριτίου [Vaillancourt et al., 1991].

Ως πηγή πυριτίου για τη σύνθεση του ζεόλιθου τύπου A επιλέχθηκε ο χρυσοτιλικός αμίαντος που είχε υποστεί υδροθερμική επεξεργασία με H_2SO_4 2.5N στους 80°C για 6 hr, δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Alix 2).

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης ζεόλιθου A περιλαμβάνει αρχικά τη δημιουργία διαλύματος καυστικού νατρίου (Sigma Alidrich). Στο διάλυμα προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα πηγής πυριτίου κοκκομετρίας <60μm.

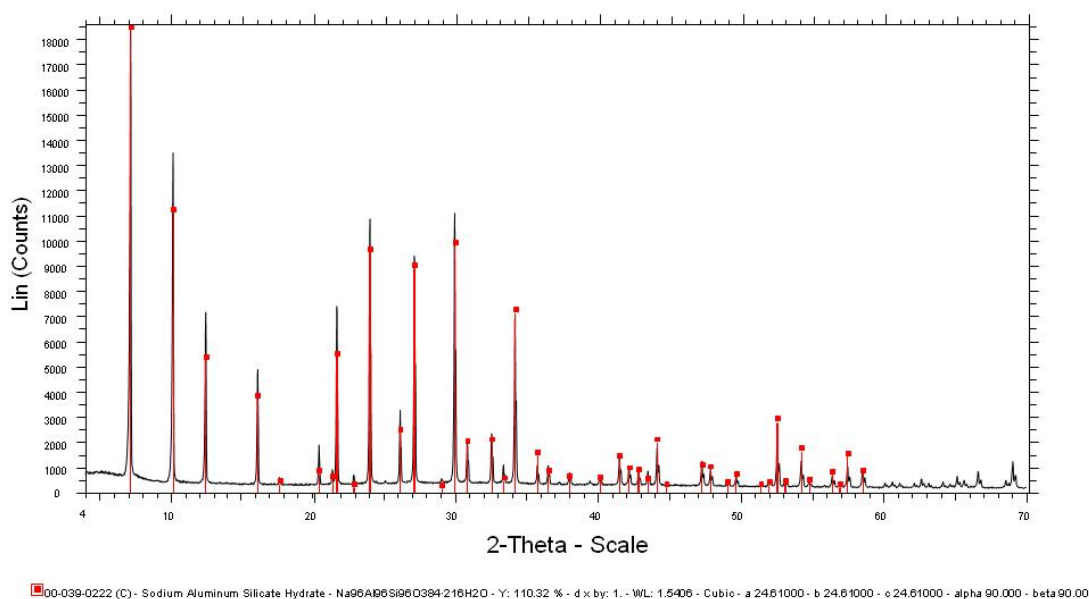
Έπειτα προστίθεται ποσότητα άλατος αργιλικού νατρίου έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία Al/Si και το μίγμα αναδεύεται μέχρι να γίνει ομογενές. Στη συνέχεια το μίγμα μεταφέρεται σε αντιδραστήρα από ανοξείδωτο ατσάλι (Parr Instruments). Ο αντιδραστήρας παραμένει εντός του ειδικού κλιβάνου για 4-72h σε θερμοκρασία 100°C.

Μετά το πέρας της υδροθερμικής επεξεργασίας, τα δείγματα διηθούνται και ξεπλένονται μέχρι το pH του διηθήματος να κυμαίνεται κάτω από 9. Το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται για 12hr στους 105°C.

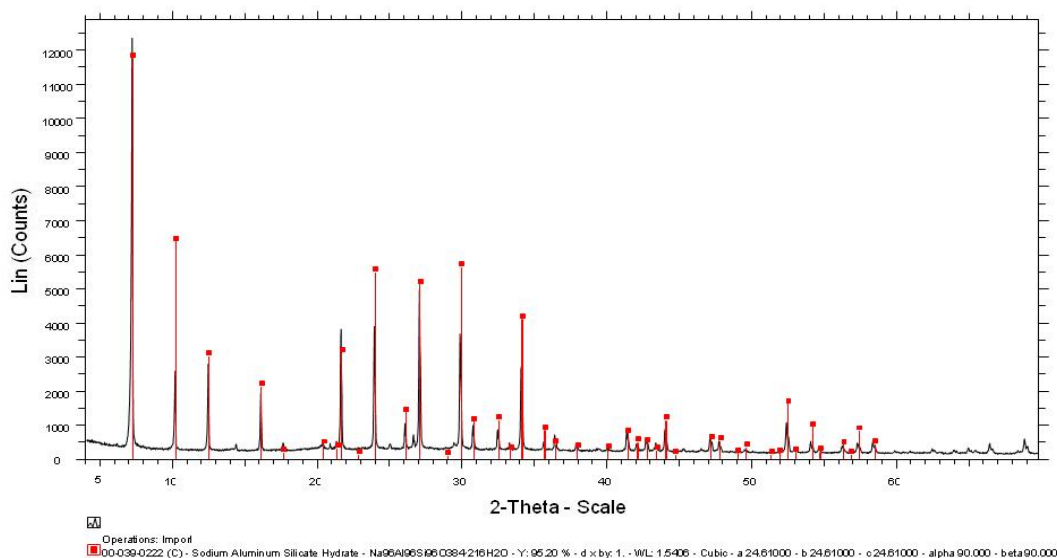
Τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύνθεση χρησιμοποιώντας την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με πρότυπο δείγμα ζεόλιθου τύπου A ή LTA (Linde type A Zeolite, Certified Reference Material BCR® – 705). Τέλος, πραγματοποιήθηκε εξέταση της μικροδομής τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

6.3.2 Αποτελέσματα

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται το ακτινογράφημα του δείγματος ZeoA2 που προέκυψε από τον υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο, καθώς παρουσιάζεται επίσης το ακτινογράφημα του πρότυπου ζεόλιθου (LTA). Συγκρίνοντας τα δείγματα ZeoA2 και LTA παρατηρείται απόλυτη αντιστοιχία των κύριων εντάσεων. Διαπιστώνεται αυξημένη ένταση των κορυφών του δείγματος ZeoA2 συγκριτικά με το πρότυπο. Στη βιβλιογραφία δεν αναφέρονται παρόμοια αποτελέσματα, συνήθως παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή μειωμένη ένταση των κορυφών και αυξημένο πλάτος εντάσεων [Saada et al, 2009 & Vaillancourt et al., 1991.]. Ο βαθμός, κρυστάλλωσης εξαρτάται από το χρόνο της υδροθερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων [Saada et al, 2009 & Vaillancourt et al., 1991 & Mao et al., 1991 & Mao et al., 1989].



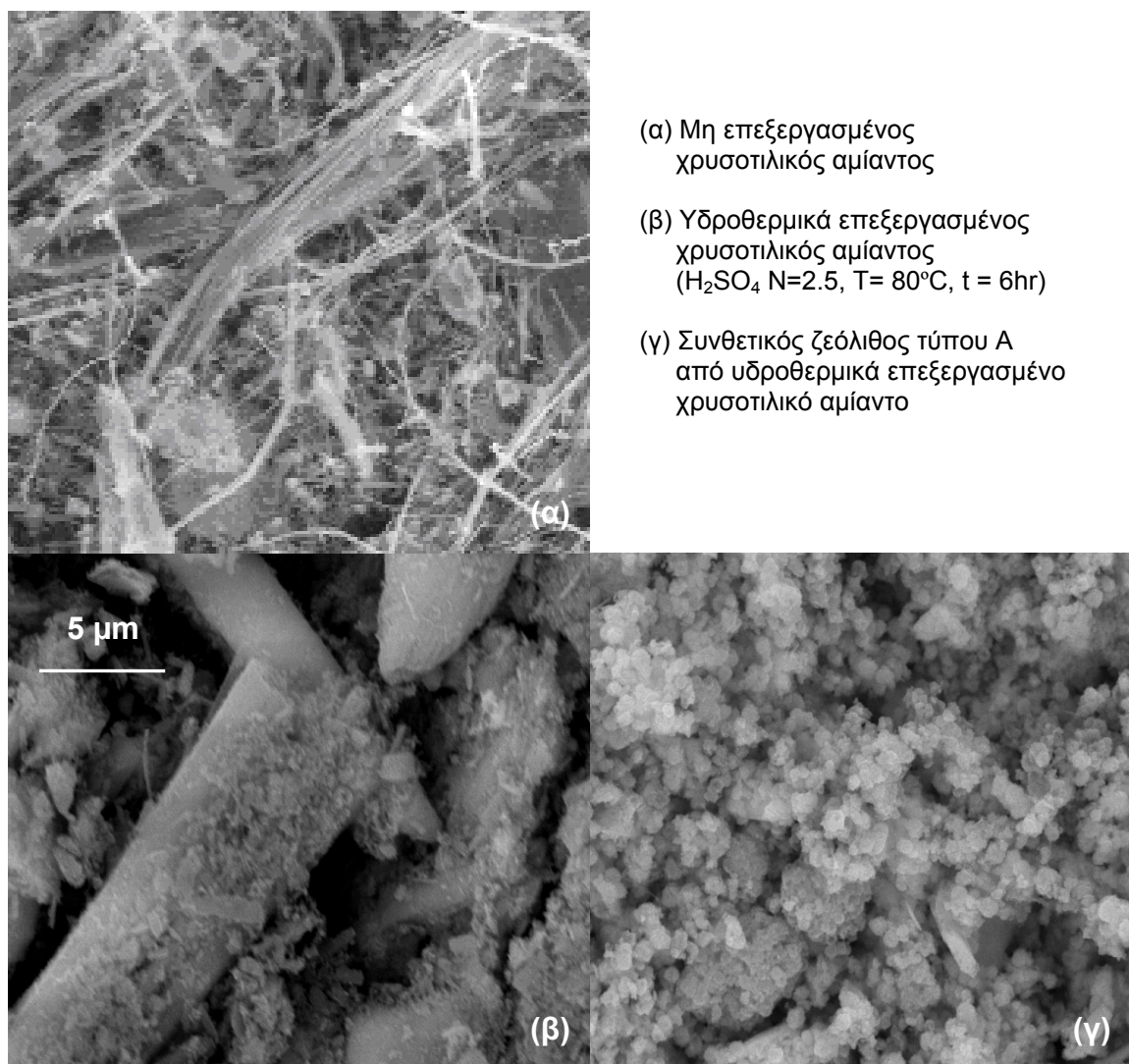
(α) ZeoA2



(β) LTA

Σχήμα 6.10: Ακτινογράφηματα σύνθετων ζεολίθων (α): Σύνθετος ζεολίθος από υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμιάντο (β) Πρότυπος ζεολίθος (Linde type A Zeolite, Certified Reference Material BCR® – 705).

Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του αρχικού δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου, πριν και μετά την υδροθερμική επεξεργασία, αντίστοιχα, καθώς επίσης του δείγματος συνθετικού ζεολίθου ZeoA2 που δημιουργήθηκε. Παρατηρείται η αλλαγή της κρυσταλλικής δομής του υλικού από την ινώδη μορφή του χρυσοτιλικού αμιάντου, σε συσσωματώματα πυριτίου μετά την επεξεργασία και τέλος στη χαρακτηριστική κυβική δομή των ζεολίθων.



Σχήμα 6.11: Απεικονίσεις με SEM των δειγμάτων (α): Χρυσοτιλικός αμιάντος, (β): Υδροθερμικά επεξεργασμένος χρυσοτιλικός αμιάντος και (γ): Συνθετικός ζεόλιθος τύπου A.

Συνεπώς, αποδεικνύεται ότι είναι εφικτή η σύνθεση ζεόλιθου τύπου A από υδροθερμικά επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμιάντο, όπως υποστηρίζεται από ορισμένους μελετητές στη βιβλιογραφία [Saada et al, 2009 & Vaillancourt et al., 1991 & Mao et al., 1991 & Mao et al., 1989]. Πρωτοτυπία της συγκεκριμένης μελέτης σύνθεσης ζεόλιθου τύπου A αποτελεί η χρήση χρυσοτιλικού αμιάντου υδροθερμικά επεξεργασμένου για μικρότερο χρονικό διάστημα (6hr) και σε λιγότερο όξινες συνθήκες (2.5N). Συγκεκριμένα, άλλες μελέτες αναφέρουν χρονικά διαστήματα επεξεργασίας από 10hr έως 4 μήνες και συγκεντρώσεις οξέων από 3 έως 6N [Saada et al, 2009 & Mao et al., 1991]. Πρωτοτυπία αποτελεί, επίσης, το γεγονός ότι για πρώτη φορά γίνεται χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου από εξόρυξη μεταλλείου και μάλιστα ελληνικής προέλευσης (προερχόμενος από τα MABE).

Κεφάλαιο 7ο

Ανάλυση Κόστους της Υδροθερμικής Επεξεργασίας Αμιαντούχων Υλικών

7. Ανάλυση κόστους της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών	201
7.1 Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών εργαστηριακής κλίμακας...	201
7.2 Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών από εργαστηριακή σε βιομηχανική κλίμακα.....	204

7 Ανάλυση κόστους της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών

Το κόστος της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών αποτελείται από:

- α. την αρχική δαπάνη αγοράς εξοπλισμού (Α.Δ.Ε.) και
- β. το λειτουργικό κόστος (Λ.Κ.)

Ο εξοπλισμός και το λειτουργικό κόστος της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών διαφέρει ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες λειτουργίας. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η ανάλυση κόστους της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε εργαστηριακή κλίμακα, καθώς και η σύγκριση του κόστους της με τη θερμική επεξεργασία με την επιφύλαξη ότι η συγκεκριμένη ανάλυση στηρίζεται στην αξιολόγηση αποτελεσμάτων εργαστηριακής κλίμακας και όχι βιομηχανικής εφαρμογής [Anastasiadou et al., 2010]. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι αναφερόμενες από τη βιβλιογραφία μέθοδοι επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών εφαρμόζονται αποκλειστικά σε εργαστηριακή κλίμακα, συνεπώς δεν υπάρχουν δεδομένα κόστους βιομηχανικής κλίμακας για καμία από αυτές. Η μόνη μέθοδος που εφαρμόζεται για την διαχείριση των υλικών αυτών σε πραγματική κλίμακα είναι η απόθεσή τους σε ΧΥΤΕΑ.

7.1. Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών εργαστηριακής κλίμακας

Ως βέλτιστες συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού με τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων επιλέχτηκε η συγκέντρωση 2.5N H_2SO_4 σε θερμοκρασία $T=80^\circ\text{C}$ και χρόνο επεξεργασίας $t=4\text{hr}$.

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού σε θερμοκρασία μέχρι 80°C πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινα δοχεία των 50ml με έντονη ανάδευση σε υδατόλουτρο (Memmert).

Η μέγιστη δυνατή ποσότητα επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού με λόγο διάλυματος επεξεργασίας προς δείγμα: 10/1, στα γυάλινα δοχεία των 50ml, ανέρχεται σε 2.5gr.

Η αρχική δαπάνη αγοράς εξοπλισμού αποτελείται από το κόστος του υδατόλουτρου και των γυάλινων δοχείων, ενώ το λειτουργικό κόστος αποτελείται από την κατανάλωση ενέργειας και το κόστος προμήθειας H_2SO_4 .

Αξίζει να σημειωθεί ότι, αντίστοιχη επεξεργασία επιτυγχάνεται με τη χρήση θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα (IKA RCT basic) και γυάλινου μπουκαλιού ενός λίτρου (Amber, Sigma Aldrich). Η μέγιστη δυνατή ποσότητα επεξεργασίας με αυτόν τον τρόπο ανέρχεται σε 0.1kgf και η αρχική δαπάνη αγοράς εξοπλισμού είναι αρκετά μικρότερη (Πίνακας 7.1).

Αντίστοιχα, ως βέλτιστες συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού επιλέχθηκαν θερμοκρασία $T=690^{\circ}\text{C}$ και χρόνος επεξεργασίας $t=3\text{hr}$. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε θερμοκρασία $T=700^{\circ}\text{C}$ και χρόνο επεξεργασίας $t=1\text{hr}$.

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο Κεφαλαίο 4, τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας με υπερκρίσιμο ατμό, χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, πραγματοποιήθηκαν σε ειδικό αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (Parr Instruments 4740 Alloy 230).

Η μέγιστη δυνατή ποσότητα επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού με λόγο διαλύματος επεξεργασίας (απιονισμένου νερού) προς δείγμα: 10/1, με αυτόν τον αντιδραστήρα, ανέρχεται σε μόλις 2.5 gr.

Η αρχική δαπάνη αγοράς εξοπλισμού αποτελείται αποκλειστικά από το κόστος αυτού του αντιδραστήρα, ενώ το λειτουργικό κόστος αποτελείται αντίστοιχα μόνο από την κατανάλωση ενέργειας.

Η υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών απαιτεί επιπλέον τη χρήση συστήματος διήθησης (γυάλινη φιάλη και κεραμική χοάνη τύπου buckner) για τον διαχωρισμό των φάσεων (στερεό και υγρό υπόλειμμα).

Η κατανάλωση ενέργειας (watt) μετρήθηκε με ειδική συσκευή Power Monitor (Win Home Electronic Factory). Για τον υπολογισμό του κόστους κατανάλωσης ενέργειας θεωρείται, βάσει των τιμολογίων της ΔΕΗ, τιμή $\text{kW/hr} = 0.054\text{€}$. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η κατανάλωση ενέργειας είναι υψηλή για κάθε συσκευή μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας και μετέπειτα σταθερή σε χαμηλότερη τιμή, η οποία εξαρτάται από την κάθε συσκευή.

Η θερμική επεξεργασία απαιτεί ελάχιστη τιμή θερμοκρασίας 1200°C και χρόνο επεξεργασίας $t=2\text{hr}$ [Gualtieri et al., 2008b]. Η κατανάλωση ενέργειας είναι σημαντικά υψηλότερη της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες και υποκρίσιμες συνθήκες νερού, γεγονός που την καθιστά απαγορευτική.

Το κόστος της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών εργαστηριακής κλίμακας σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες νερού παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.1 μαζί με κόστος της θερμικής επεξεργασίας για εργαστηριακή κλίμακα. Στον Πίνακα 7.1 αναγράφεται η συνολική κατανάλωση ενέργειας (Watt επί kW/hr) που απαιτείται για όλη την υδροθερμική επεξεργασία από την θέρμανση μέχρι την ολοκλήρωση του χρόνου επεξεργασίας στις απαιτούμενες συνθήκες θερμοκρασίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε εργαστηριακή κλίμακα το κόστος όλων των επεξεργασιών (υδροθερμική και θερμική) είναι ιδιαίτερα υψηλό, γεγονός που οφείλεται στη μικρή ποσότητα αμιαντούχων υλικών που είναι δυνατόν να επεξεργαστεί σε αυτή την κλίμακα. Παρόλα αυτά η υδροθερμική επεξεργασία είναι πιο οικονομική από τη θερμική επεξεργασία.

Πίνακας 7.1: Κόστος εφαρμογής υδροθερμικής και θερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε εργαστηριακή κλίμακα.

ΔΑΠΑΝΕΣ (€)	ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΣΕ ΥΠΟΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ (400 WATT)	ΥΔΑΤΟΛΟΥΤΡΟ (800 WATT)	ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑΣ (800 WATT)	ΚΛΙΒΑΝΟΣ (6000 WATT)
Α.Δ.Ε.	10.000 €	1.100 €	500 €	18.000 €
Λ.Κ.	ΕΝΕΡΓ. ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ: 0.046€ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ: 0	ΕΝΕΡΓ. ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ: 0.043€ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ: 0.05€	ΕΝΕΡΓ. ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ: 0.043€ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ: 2€	ΕΝΕΡΓ. ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ: 0.364€ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ: 0
ΣΥΝ. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΕΞΟΔΑ	0.046€	0.093 €	2.043€	0.364€
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΟΥ (gr)	2.5	2.5	100	2.5-100
ΚΟΣΤΟΣ/ tn ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	28400€ (υπολογισμένη για 2.5gr)	38300€ (υπολογισμένη για 2.5gr)	20930€ (υπολογισμένη για 100gr)	163600€ (υπολογισμένη για 2.5gr) 21640€ (υπολογισμένη για 100gr)

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε εργαστηριακή κλίμακα το κόστος όλων των επεξεργασιών (υδροθερμική και θερμική) είναι ιδιαίτερα υψηλό, γεγονός που οφείλεται στη μικρή ποσότητα αμιαντούχων υλικών που είναι δυνατόν να επεξεργαστεί σε αυτή την κλίμακα. Παρόλα αυτά η υδροθερμική επεξεργασία είναι πιο οικονομική από τη θερμική επεξεργασία.

Συγκεκριμένα, σε εργαστηριακή κλίμακα, το κόστος της θερμικής επεξεργασίας είναι περίπου 5 φορές υψηλότερο από αυτό της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες νερού (υπολογισμένο για επεξεργασία 2.5gr). Συγκρίνοντας την υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες και υποκρίσιμες συνθήκες νερού, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση νερού σε υπερκρίσιμες συνθήκες είναι κατά 7% ακριβότερη (ενεργειακή κατανάλωση), χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η χρήση ή μη πρόσθετων αντιδραστηρίων, και ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι κατά 700% υψηλότερος.

Συνεπώς, οικονομικότερη λύση αποτελεί η υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού και μάλιστα με τη χρήση θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα εξαιτίας της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας επεξεργασίας με τον τρόπο αυτό.

7.2. Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών από εργαστηριακή σε βιομηχανική κλίμακα

Το κόστος της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού ανά τόνο αμιαντούχου υλικού σύμφωνα με τον Πίνακα 7.1 δεν είναι ιδιαίτερα ελκυστικό, ούτε όμως και ρεαλιστικό εξαιτίας του υπλογισμού του με δεδομένα μικροκλίμακας. Δεν πρέπει να γίνεται συσχέτιση του κόστους της εργαστηριακής κλίμακας με αυτό της βιομηχανικής. Το κόστος επεξεργασίας μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας των αμιαντούχων υλικών προς επεξεργασία.

Σε βιομηχανική κλίμακα η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες είναι ιδιαίτερα συμφέρουσα, λαμβάνοντας υπόψη τις εξής προϋποθέσεις που ισχύουν και μπορούν να εφαρμοστούν σε αυτή την κλίμακα:

- Δωρεάν προμήθεια οξέων από βιομηχανίες ως απόβλητα, δεδομένης της επικινδυνότητας αυτών (χρηματοδοτούμενη συλλογή από εταιρείες διαχείρισης τοξικών & επικινδύνων αποβλήτων).
- Ανάκτηση χρησιμοποιούμενων οξέων και επαναχρησιμοποίησή τους.
- Δυνατότητα επεξεργασίας μεγαλύτερης ποσότητας αμιαντούχων υλικών με μειωμένο κόστος κατανάλωσης ενέργειας (βιομηχανικό τιμολόγιο).
- Πώληση των επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών ως πηγή πυριτίου (π.χ. για την κατασκευή ζεόλιθων).

Επίσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάκτηση του διαλυμένου μαγνησίου μέσω κροκίδωσης και χρήση αυτού.

Τέλος, υπολογίστηκε ότι το κόστος εξοπλισμού μιας πιλοτικής μονάδας αποτελούμενης από μια ανοξειδωτή δεξαμενή χωρητικότητας 420lt, σύστημα ανάδευσης και θέρμανσης ανέρχεται σε 4.500€. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού με λόγο διαλύματος επεξεργασίας (απιονισμένο νερό) προς δείγμα: 10/1, με αυτήν την δεξαμενή, ανέρχεται σε 40Kgr.

Αν θεωρηθεί ότι η προμήθεια του H_2SO_4 , θα είναι δωρεάν, ως απόβλητο διεργασιών, τότε το λειτουργικό κόστος αποτελείται αποκλειστικά από την απαιτούμενη κατανάλωση ενέργειας, η οποία υπολογίζεται σε 0.3€ για 4hr επεξεργασίας, διαφορετικά σε **7.5€/tn**.

Εν κατακλείδι, πρέπει να τονιστεί ξανά, ότι μέχρι σήμερα δεν υφίσταται κατάλληλος ΧΥΤΕΑ στον ελλαδικό χώρο, ο οποίος θα μπορούσε να αποδεχτεί τα αμιαντούχα απόβλητα. Η μοναδική λύση στο πρόβλημα λοιπόν της διαχείρισης αμιαντούχων υλικών αποτελεί η μεταφορά και η αποθήκευσή τους στο εξωτερικό, όπου το κόστος της μεταφοράς και μόνο ανέρχεται σε 600€/ton αμιαντούχου υλικού, ενώ η απόθεσή του σε ΧΥΤΕΑ του εξωτερικού κοστολογείται σε 300-500€/ton [Κουντουδός, 2011].

Κεφάλαιο 8ο

Συμπεράσματα & Προτάσεις

8. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	209
8.1 Συμπεράσματα παρούσας διδακτορικής διατριβής.....	209
8.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	211
8.2.1 Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες.....	211
8.2.2 Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	212

8 Συμπεράσματα - Προτάσεις

8.1. Συμπεράσματα παρούσας διδακτορικής διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή απέδειξε ότι η υδροθερμική επεξεργασία μπορεί να μετατρέψει αποτελεσματικά τις επικίνδυνες ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου σε μη τοξικές και μη επικίνδυνες, υπό διαφορετικές συνθήκες.

Η υδροθερμική επεξεργασία των αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή της δομής των υλικών και την πλήρη αποσύνθεση της ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου σε θερμοκρασία 80°C για τα ισχυρά οξέα και χρόνο επεξεργασίας 4hr. Για τα οργανικά οξέα η απαιτούμενη θερμοκρασία επεξεργασίας είναι αρκετά υψηλότερη. Συγκεκριμένα, για το γαλακτικό οξύ ικανοποιητικά αποτελέσματα (MLD>90%) παρουσιάζονται μόνο στους 300°C και χρόνο επεξεργασίας 6hr, ενώ για το μυρμηγκικό οξύ το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου δεν υπερβαίνει το 60%, γεγονός που υποδεικνύει τη μη καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του χρυσοτιλικού αμιάντου.

Καθώς το ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου προσεγγίζει το 100%, η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου δεν υφίσταται πλέον, αφού το στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και ο κύλινδρος έχει «ανοίξει και ξεδιπλωθεί» με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της υδροθερμικής επεξεργασίας με την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων σε υποκρίσιμες συνθήκες, έδειξε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλει στη μείωση του χρόνου επεξεργασίας, καθώς και στη μείωση της απαιτούμενης για την υδροθερμική επεξεργασία συγκέντρωσης οξέων.

Παραδείγματος χάριν, παρατηρήθηκε ότι η επεξεργασία με HCl 2.5N στους 80°C για 1hr επιφέρει μείωση βάρους δείγματος κατά 44%, ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου 73%, μείωση κρυσταλλικότητας 52% και τιμή ειδικής επιφάνειας 83g/m². Παρόμοια αποτελέσματα επέφερε η επεξεργασία με HCl 4N στους 25°C για 4 εβδομάδες, συγκεκριμένα μείωση βάρους δείγματος 44%, ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου 76%, μείωση κρυσταλλικότητας 53% και τιμή ειδικής επιφάνειας 79g/m², αντίστοιχα.

Η αποτελεσματικότητα της υδροθερμικής επεξεργασίας διαπιστώθηκε με την ανάλυση των επεξεργασμένων δειγμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου μεγεθύνοντας την εικόνα των δειγμάτων σε υψηλή ανάλυση δεν παρατηρήθηκαν πλέον ίνες αμιάντου, οι οποίες αποτελούν την χαρακτηριστική δομή του υλικού, στην οποία οφείλεται και η τοξικότητά του.

Η υδροθερμική επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου με υπερκρίσιμο ατμό, χωρίς την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, είχε ως αποτέλεσμα την έναρξη της ορυκτολογικής μετατροπής του υλικού σε θερμοκρασία 650°C.

Ολική απουσία της φάσης του χρυσοτιλικού αμιάντου παρατηρήθηκε μετά από τρεις ώρες υδροθερμικής επεξεργασίας στους 690°C και πίεση μεταξύ 18-22bar. Ορυκτολογική μετατροπή του σε φάση του φορστερίτη επιτυγχάνεται επίσης ύστερα από 1hr υδροθερμικής επεξεργασίας στους 700°C. Η χρονική διάρκεια έως και 6hr επεξεργασίας δεν μεταβάλλει το τελικό αποτέλεσμα, ενώ η, επιτρεπόμενη βάσει προδιαγραφών, πίεση που ασκείται εντός του αντιδραστήρα κατά την υδροθερμική επεξεργασία δεν επηρεάζει την διαδικασία. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για την περίπτωση της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντοσιμέντου με υπερκρίσιμο ατμό.

Στην περίπτωση της υδροθερμικής επεξεργασίας του χρυσοτιλικού αμιάντου με υπερκρίσιμο ατμό στη θέση των ινών του παρατηρείται η χαρακτηριστική δομή των κρυστάλλων φορστερίτη, ενώ στην περίπτωση της υδροθερμικής επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες, οι ίνες χρυσοτιλικού αμιάντου έχουν σπάσει και συγκολληθεί μεταξύ τους και σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει πραγματοποιηθεί σύντηξη αυτών. Η ορυκτολογική ανάλυση επεξεργασμένων δειγμάτων αμιαντούχων υλικών έδειξε την παρουσία αποκλειστικά άμορφου υλικού για την περίπτωση επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου, ενώ για την περίπτωση επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου παρουσιάζονται μόνο οι κρυσταλλικές φάσεις του χαλαζία για επεξεργασία με HCl και του ανυδρίτη για επεξεργασία με H₂SO₄.

Μετά την υδροθερμική επεξεργασία του υλικού ερευνήθηκε η χρήση των παραγόμενων προϊόντων και διαπιστώθηκε ότι τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας χωρίς πρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πηγή μαγνησίου στην παραγωγή κεραμικών. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη μέχρι και 20% επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της συγκεκριμένης σύνθεσης κεραμικών.

Τα πειράματα προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων απέδειξαν ότι τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από υδάτινα διαλύματα μέσω της προσρόφησης.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι επιτεύχθηκε η δημιουργία συνθετικού ζεόλιθου από τα υδροθερμικά επεξεργασμένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε η δυνατότητα παραγωγής ζεόλιθου τύπου A (LTA) από επεξεργασμένο με HCl (2.5N στους 80°C για 6 hr) δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου.

Η ενεργειακή κατανάλωση αλλά και ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας σε εργαστηριακή κλίμακα είναι αρκετά χαμηλότερος συγκριτικά με την θερμική επεξεργασία. Για πιλοτική εφαρμογή το κόστος υδροθερμικής επεξεργασίας ανέρχεται σε μόλις 7.5€/tn αμιαντούχου υλικού.

Η εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας δύνεται να λύσει το πρόβλημα της διαχείρισης αμιαντούχων υλικών στον ελλαδικό χώρο, τα οποία πρέπει να μεταφερθούν και να επεξεργαστούν στο εξωτερικό με υψηλό οικονομικό κόστος.

8.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Από τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής προκύπτει μεγάλος αριθμός προτάσεων για περαιτέρω έρευνα, τόσο για την υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες, όσο και για την υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες, οι οποίες διαχωρίζονται σε δυο κύρια γνωστικά πεδία:

- α) Περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη της υδροθερμικής επεξεργασίας
- β) Χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών

8.2.1 Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες

Προτείνεται η περαιτέρω έρευνα όσον αφορά στη βελτιστοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υποκρίσιμες συνθήκες, συγκεκριμένα:

- Μελέτη και χρήση άλλων οξέων κατά την υδροθερμική επεξεργασία και συνδυασμός αυτών.
- Μελέτη και χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων ως καταλύτες (π.χ. NH_4F) μαζί με οξέα κατά την υδροθερμική επεξεργασία.
- Μελέτη υδροθερμικής επεξεργασίας άλλων αμιαντούχων υλικών.

Προτείνεται η περαιτέρω έρευνα όσον αφορά στη χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών σε υποκρίσιμες συνθήκες, συγκεκριμένα:

- Ανάκτηση και χρήση διαλυμένου μαγνησίου από το διάλυμα επεξεργασίας.
- Κατασκευή άλλων ειδών τεχνητών ζεόλιθων από επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο και χρήση αυτών σε διάφορες εφαρμογές.
- Μελέτη και χρήση επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου για την παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων.
- Μελέτη και χρήση επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών ως πηγή SiO_2 στη σύνθεση υάλου και γεωπολυμερών για σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων.
- Μελέτη και χρήση επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου ως πηγής SiO_2 για την σύνθεση υάλου.

8.2.2 Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Προτείνεται η περαιτέρω έρευνα όσον αφορά στη βελτιστοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε υπερκρίσιμες συνθήκες, συγκεκριμένα:

- Μελέτη και εφαρμογή υψηλότερων πιέσεων κατά την υδροθερμική επεξεργασία και μείωση της θερμοκρασίας επεξεργασίας.
- Χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων, π.χ. CaCO_3 ως παράγοντα απελευθέρωσης CO_2 για εφαρμογή υψηλότερων πιέσεων κατά την υδροθερμική επεξεργασία.
- Μελέτη υδροθερμικής επεξεργασίας άλλων αμιαντούχων υλικών.

Προτείνεται η περαιτέρω έρευνα όσον αφορά στη χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών σε υπερκρίσιμες συνθήκες, συγκεκριμένα:

- Μελέτη και χρήση επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου για την παραγωγή κονιαμάτων σκυροδέματος.
- Μελέτη και χρήση επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών.

Κεφάλαιο 9ο

Βιβλιογραφία

9. Βιβλιογραφία.....	215
Ελληνική.....	215
Διεθνή.....	216

9 Βιβλιογραφία

Ελληνική

Αϊβαλιώτη Μ. (2010) Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από BTEX και MTBE με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη – Σύγκριση και συνδυασμός με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Αναπτυξιακή Εταιρεία Δυτικής Μακεδονίας (ΑΝ.ΚΟ.) Α.Ε. (2002) Μελέτη ανάπτυξης ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ, Κοζάνη.

Αναστασιάδου Κ., Γιδάράκος Ε. (2008) Τεχνική Έκθεση του προγράμματος: Έργα αποξήλωσης αμιαντούχων υλικών στη Νομαρχία και στα Δικαστήρια Χανίων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Αναστασιάδου Κ. (2004) Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Αξιώτης Δ. (2009) Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου, Προπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γαλετάκης Μ., (1991) Βασικές αρχές φασματοσκοπίας ακτίνων Χ φθορισμού και πρακτική των μετρήσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Γιαννακόπουλος Ι. (2008) Σύνθεση μεμβρανών φωγιασίτη σε υποστρώματα α-Al₂O₃ και μελέτη της χρήσης αυτών σε διαχωρισμούς αέριων μιγμάτων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Γιδάράκος Ε. (2006) Επικίνδυνα Απόβλητα, Διαχείριση – Επεξεργασία - Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Γιδάράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ. (2005) Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας Εργασίας ΕΛΙΝΥΑΕ (2011) Η νομοθεσία του αμιάντου, ηλεκτρονική πρόσβαση <http://www.elinyae.gr/el>.

Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας- ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε. (2005) Ασθένειες από AMIANTO, Αθήνα.

ΕΛΟΤ EN 197-1 (2000). Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα. ΕΛΟΤ, Αθήνα.

ΕΛΟΤ EN 196-2 (2000). Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 2: Χημική Ανάλυση Τσιμέντου. ΕΛΟΤ, Αθήνα.

ΕΛΟΤ EN 196-3 (2000) Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 3: Προσδιορισμός χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου. ΕΛΟΤ, Αθήνα.

Επιτροπή Ανώτερων Επιθεωρητών Εργασίας (SLIC), Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2006) Εύχρηστος οδηγός καλών πρακτικών για την αποφυγή ή την ελαχιστοποίηση του κινδύνου από τον αμιάντο σε εργασίες που συνεπάγονται (ή μπορεί να συνεπάγονται) έκθεση στον αμιάντο: για εργοδότες, εργαζομένους και επιθεωρητές εργασίας.

Ζαχαράκη Δ. (2009) Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Θεωδωρίκας Σ. (1996) Ορυκτολογία – Πετρολογία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

Καρκάνας Π. (1994) Μελέτη του κοιτάσματος χρυσοτιλικού αμιάντου Ζιδανίου Κοζάνης και της εμφάνισης τρεμολιπικού αμιάντου άνω Αγοριανής Οθρύος, Διδακτορική Διατριβή του Γεωλογικού Τμήματος των Πανεπιστημίων Αθηνών, Αθήνα.

Κοκκόρου Π. (1982) Γενική Ορυκτολογία, Εκδόσεις Δημ. Ν. Παπαδήμα, Αθήνα.

Κουμαντάκης Ε. (2007) Προσδιορισμός αμιάντου στις αποθέσεις των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) – Εκτίμηση της ρύπανσης, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κουντουδός Μ. (2011) Προσωπική συνέντευξη τεχνικού διευθυντή της Environchem Ε.Π.Ε, Πειραιάς.

Κωστάκης Γ. (1999) Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κωστάκης, Γ. (1994) Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών, Σημειώσεις παραδόσεων, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Οδηγία 91/382/ΕΟΚ (1991) Τροποποίηση της Οδηγίας 83/477/ΕΟΚ για την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμιάντο κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Οδηγία 90/394/ΕΟΚ (1990) Προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που συνδέονται με την έκθεση σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την εργασία. (Τροποποίηση από 97/42/ΕΚ και 1999/38/ΕΚ).

Οδηγία 76/769/ΕΟΚ (1976) Προσέγγιση των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων των κρατών-μελών που αφορούν περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και χρήσεως μερικών επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων (Τροποποίηση από 83/478/ΕΟΚ και 91/659/ΕΟΚ).

Περάκης Χ. (2007) Διερεύνηση της επίδρασης των δεσμών υδρογόνου στη διαλυτότητα οργανικών ουσιών σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσία συνδιαλυτών, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Περδικάκης Β., Πεντάρη Δ. (2008) Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Ανόργανου και Οργανικής Πετρογραφίας, Χανιά.

Πρατσόλη Σ. (2006) Εκτίμηση επικινδυνότητας αμιάντου στην περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. της Ν. Λαμπάκου Ευβοίας και στην ευρύτερη περιοχή, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ρεντζεπερής Π.Ι. (1985) Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων Χ, Εκδόσεις ΓΙΑΧΟΥΔΗ – ΓΙΑΠΟΥΛΗ, Θεσσαλονίκη.

Φ.Ε.Κ. 3/Α/17-2-88 (1988) Προστασία των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμιάντο κατά την εργασία, Π.Δ. ΥΠ' ΑΡΙΘ. 70α/1988.

Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων – Γενική Διεύθυνση Συνθηκών και Υγιεινής της Εργασίας (2003) ΑΜΙΑΝΤΟΣ, Μέτρα Προστασίας, Αθήνα.

Χρηστίδης, Γ. (2000) Κοιτασματολογία -Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, Σημειώσεις παραδόσεων, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Διεθνή

Adamo P., Violante P. (2000) Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity, Appl. Clay Sci. 16, 229–256.

Afaq F., Abidi P., Rahman Q. (2000) N-Acetyl l-cysteine attenuates oxidant-mediated toxicity induced by chrysotile fibers, Toxicol. Lett. 117, pp. 53–60.

Aivalioti M., Papoulias P., Kousaiti A., Gidaracos E. (2011) Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite, J. Hazard. Mater., in press.

Almeida N., Branco F., Santos J.R. (2007) Recycling of stone slurry in industrial activities: application to concrete mixtures. *Build Environ.* 42, pp. 810-819.

Anastasiadou K., Axiotis D., Gidakos E. (2010a) Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions, *J. Hazard. Mater.* 179, pp. 926–932.

Anastasiadou K., Gidakos E. (2006) Toxicity evaluation for the broad area of the asbestos mine of Northern Greece, *J. Hazard. Mater. A*, 139, pp. 9–18.

Anastasiadou K., Gidakos E., Lancellotti I., Leonelli C. (2010b) Hydrothermal treated chrysotile asbestos and its recycling in refractory composition, 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management – CRETE 2010, 5th-8th October 2010, Chania, Greece.

Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B. (2000) Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds, *Wat. Res.*, Vol. 34, pp.2989-2996.

Ansari F.A., Ahmad I., Ashquin M., Yunus M., Rahman Q. (2007) Monitoring and identification of airborne asbestos in unorganized sectors, India. *Chemosphere* 68, 4, pp. 716–723.

ANSI Z88.2 (1992) Respiratory Protection, American National Standards Institute, Inc. New York, NY.

Aotcin P.C. (2000) Cements of yesterday and today - Concrete of tomorrow, *Cement Concr. Res.* 30, pp. 1349–1359.

Asbestos Textile Institute and QAMA (Quebec Asbestos Mining Association) (1975) Chrysotile Asbestos, Test Manual, 3rd edition, Quebec, Canada.

ASTM C311 (2007) Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete.

ASTM C356 - 10 Standard Test Method for Linear Shrinkage of Preformed High-Temperature Thermal Insulation Subjected to Soaking Heat.

ASTM D7348 (2008) Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues.

ASTM D3906-8 (1980) Standard Test Method for Relative Zeolite Diffraction Intensities, in Annual Book of ASTM Standards, Part 25, Petroleum Products and Lubricants (III), pp. 970-977.

ASTM. (1989). Annual book of ASTM standards. C97-83, Standard test method for absorption and bulk specific gravity of natural building stone.

ASTM E 885 (1988) Standard Test Methods for Analyses of Metals in refuse-derived fuel by Atomic Absorption Spectrophotometry.

Atkinson R.J. (1973) Chrysotile Asbestos, Colloidal silica surfaces in acidified suspensions, *J. Colloid. Interface Sci.* 42, 3, pp. 624-628.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2001) Toxicological Profile for Asbestos.

Bales R.C., Morgan J.J. (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, pp. 2281–2288.

Ball M.C., Taylor H.F.W. (1963) The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions, *Min. Mag.* 33, pp. 467–482.

Barbeau, C. (1979) Evaluation of chrysotile by chemical methods, in Short Course in Mineralogical Techniques of Asbestos Determination, Mineral. Assoc. Can., pp. 197-212.

Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73, pp. 373 - 380.

Batayneh M., Marie I., Asi I. (2007) Use of selected waste materials in concrete mixes, *Waste Manage.* 27, pp. 1870–1866.

Belanger S.E., Schurr K., Allen D.J., Gohara A.F. (1986) Effects of chrysotile asbestos on coho salmon and green sunfish: evidence of behavioral and pathological stress, *Environ. Res.* 39, pp. 74–85.

Benedictus P., Bambang V., Jae-Duck K. (2007) Hydrothermal decomposition of pentachlorophenol in subcritical and supercritical water with sodium hydroxide addition, *J. Environ. Sci.* 19, pp. 663–666.

Bernas B. (1968) A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chem.* 40, pp.1682–1686.

Bernstein D.M., Hoskins J.A. (2006) The health effects of chrysotile: current perspective based upon recent data, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 45, pp. 252–264.

Bernstein D.M., Chevalier J., Smith P. (2003) Comparison of calidria chrysotile asbestos to pure tremolite-inhalation biopersistence and histopathology following short-term exposure, *Inhal. Toxicol.* 15, 14, pp. 1387–1419.

Bleiman C., Mercier J.P (1975) Esterification of Chrysotile-Asbestos by Allyl Alcohol, *Inorg. Chem.*, Vol. 14, 11 pp. 2853.

Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Veronesi P., Pellacani G.C., Boccaccini A.R. (2007a) Recycling of microwave inertised asbestos containing waste in refractory materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, pp. 1855–1858.

Boccaccini D.N., Romagnoli M., Kamseu E., Veronesi P., Leonelli C., Pellacani G.C. (2007b) Determination of thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurement, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, pp. 1859–1863.

Boccaccini, D. N., Leonelli, C., Rivasi, M. R., Romagnoli, M. and Boccaccini, A. R. (2005) Microstructural investigations in cordierite–mullite refractories, *Ceram. Int.* 31 (3), pp. 417–432.

Boccaccini A.R., Boccaccini D.N., Pearce D.H., Janczak-Rusch J. (1998) Assessment of thermal shock induced damage in silicon carbide fiber reinforced glass matrix composites, *Mater. Constr.* 251, pp.19–35.

Bonneau L., Suquet H., Malard C, Pezerat H. (1986) Studies on Surface Properties of Asbestos, *Environ. Res.* 41, pp.251–267.

Browne M.L., Varadarajulu D., Lewis-Michl E.L., Fitzgerald E.F. (2005) Cancer incidence and asbestos in drinking water, Town of Woodstock, New York 1980–1988, *Environ. Res.* 98, pp. 224–232.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., (1938) *J. Am. Chem. Soc.* 60, pp. 309.

Buzio S., Pesando G., Zuppi G.M. (2000) Hydrogeological study on the presence of asbestos fibers in water of Northern Italy, *Water Res.* 34 (6), pp. 1817–1822.

California Geological Survey (2002) Guidelines for Geologic investigations of naturally occurring asbestos in California, Special Publication 124.

Candela P.A., Crummett C.D., Earnest D.J., Frank M.R., Wylie A.G. (2007) Low-pressure decomposition of chrysotile as a function of time and temperature, *Am. Mineral.* 92, 10, pp.1704–1713.

Cannillo V., Leonelli C., Montorsi M., Romagnoli M., Veronesi P. (2003) Experimental results and numerical modelling of the fracture behaviour of ceramic refractory plates, *Tile Brick Int.* 5, pp. 324–326.

Cattaneo A., Gualtieri Z.A.F., Artioli Z.G. (2003) Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD, *Phys. Chem. Minerals* 30, pp. 177–183.

Ceccheti G., Fruttero A., Conti M.E. (2005) Asbestos reclamation at a disused industrial plant, Bagnoli (Naples, Italy), *J. Hazard. Mater.* B122, pp. 65–73.

Chatfield E. J. (1979) Measurement of asbestos fibres in the work place and general environment, in *Short Course in Mineralogical Techniques of Asbestos Determination*, Mineral. Assoc. Can. 4, pp. 111–163.

Cheshire M., Guven N. (2005) Conversion of chrysotile to a magnesian smectite, *Clay Min.* 53, 2, pp. 155–161.

Cheshire M. (2003) Conversion of chrysotile to smectite, Master thesis, Texas Tech University, USA.

- Choi I., Smith R.W. (1972) Kinetic Study of Dissolution of Asbestos Fibers in Water, *J. Colloid Interf. Sci.* 40, 2, pp. 253-261.
- Chowdhury S. (1975) Kinetics of Leaching of Asbestos Minerals at Body Temperature, *J. Appl. Chem. Biotechn.* 25, 5, pp. 347–353.
- Chowdhury S., Kitchener J.A. (1975) The Zeta-Potentials of Natural and Synthetic Chrysotiles, *Int. J. Miner. Process.* 2, pp. 277-285.
- Clinkenbeard J.P., Churchill R.K., Lee K. (2002) Guidelines for Geologic Investigations of Naturally Occurring Asbestos in California, Special Publication 124, Department of Conservation, State of California, USA.
- Conforti P.M., Kanarek M.S., Jackson L.A., Cooper R.C., Murchio J.C. (1981) Asbestos in drinking water and cancer in the San Francisco Bay Area: 1969–1974 incidence, *J. Chronic Dis.* 34 (5), pp. 211–224.
- Colango F., Cioffi R., Lavorgna M., Verdolotti L., Stefano L.D. (2011) Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste, *J. Hazard. Mater.*, in press.
- Corradi A., Siligardi C., Veronesi P., Marucci G., Annibali M., Ragazzo (2004) Microwave irradiation of asbestos containing materials, *J. Mat. Res. Innov.* 8, 6 pages.
- Cozak D., Barbeau C., Gauvin F., Barry J.P., Deblois C., Dewolf R., Kimmerle F. (1983) The reaction of chrysotile asbestos with titanium(III) chloride. Characterization of the reaction products, *Can. J. Chem.* 61, pp. 2753 – 2760.
- Criss C.M., Cobble J.W. (1964a) The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions, V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°C, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, pp. 5390-5393.
- Danilatos G.D. (1988) Foundations of environmental scanning electron microscopy, *Adv. Electron. El. Phys.* 71, pp. 109–250.
- Da Silva S.P., Wander A.P., Bisatto R., Galland G.B. (2011) Preparation and characterization of chrysotile for use as nanofiller in polyolefins, *Nanotechnology* 22, 6pages.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992) An introduction to the rock-forming minerals, ISBN 0-582-30094-0 OCLC 183009096, pp. 344-352.
- Dias C.M.R., Cincotto M.A., Savastano J.H., John V.M. (2008) Long-term aging of fiber–cement corrugated sheets—the effect of carbonation, leaching and acid rain, *Cement Concr Compos* 30, pp. 255–265.
- DIN 1164-11 (2003) Special cement - Part 11: Composition, specification and conformity evaluation for cement with short setting time.
- Directive 1999/77/EC (1999) Adapting to technical progress for the sixth time —Annex I to Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (asbestos).
- Dodson R.F., Atkinson M.A.L., Levin J.L. (2003) Asbestos fiber length as related to potential pathogenicity: a critical review, *Am. J. Ind. Med.* 44, pp. 291–297.
- Donaldson K., Tran C.L. (2004) An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibers, *Mutat. Res.* 553, 1–2, pp. 5–9.
- Eller P. M. (1994) NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th edition, Pub. No. 94-113.
- Eastes W., Hadley J.G. (1996) A mathematical model of fiber carcinogenicity and fibrosis in inhalation and intra peritoneal experiments in rats, *Inhal. Toxicol.* 8, pp. 323–343.
- Eastes W., Hadley J.C. (1995) Dissolution of fibers inhaled by rats, *Inhal. Toxicol.* 7, pp. 179–196.
- EPA 600/4-83-043 (1983) Determination of Asbestos Fibers in Drinking Water (Method 100.1).
- EPA SOP (2013) Protocol, SurfaceWater Sampling, <http://www.ert.org>.

EPA/600/R-92/128 (1992) Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies.

European Parliament, Council, Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste. O J L 49 (114).

Falini G., Foresti E., Lesci I.G., Lunelli B., Sabatino P., Roveri N., (2006) Interaction of Bovine Serum Albumin with Chrysotile: Spectroscopic and Morphological Studies, Chem. Eur. J. 12, pp. 1968 – 1974. prosrofisi

Falini G., Foresti E., Lesci G., Roveri N. (2002) Structural and morphological characterization of synthetic chrysotile single crystals, Chem. Commun, pp.1512–1513.

Federation of Industrial Injuries Insurance Institutions (1991) Method for the Separate Determination of Asbestos and Other Inorganic Fibers: Raster Electron Microscopic Method (ZHI/120/46), Sankt Augustin, Germany.

Felsche J., Luger S., Baerlocher C. (1986) Crystal structures of the hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, Zeolites 6, pp. 337–372.

Fernandez L., Alonso C., Hidalgo A., Andrade C. (2005) The role of magnesium during the hydration of C_3S and C–S–H formation. Scanning electron microscopy and mid-infrared studies. Adv. Cement Res. 17, 1, pp. 9–21.

Finkelstein M.M., Dufresne (1999) Interferences on the kinetics of asbestos deposition and clearance among chrysotile miners and millers, Am. J. Ind. Med. 35, pp. 401-412.

Fournier R.O. Rowe J.J. (1962) The solubility of cristobalite along the three-phase curve, gas plus liquid plus cristobalite. Amer. Mineral. 47, pp. 897-902.

Freeman M.H. (1997) Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw-Hill, Second Edition.

Fujishige M., Sato R., Kuribara A., Karasawa I., Kojima A. (2006) CaCl_2 addition effect and melt formation in Low – Temperature decomposition of Chrysotile with CaCO_3 , J. Ceram. Soc. Jpn. 114 (10), pp. 844-848.

Gibbs G. W. (1979) Techniques of asbestos determination-research perspective, in Short Course in Mineralogical Techniques of Asbestos Determination, Min. Assoc. Can. 4, pp. 253-279.

Gidarakos, E., **Anastasiadou K.** (2009) Technical Report: Asbestos Removal & Remediation Acts at the building owned by the Municipality of Chania located at Str. Cyprus, Str. Thes/ki & Str.Dodekanisou, Technical University of Crete, Chania.

Gidarakos E., **Anastasiadou K.**, Koumantakis E., Stappas N. (2008) Investigative studies for the use of an inactive asbestos mine as a disposal site for asbestos wastes, J. Hazard. Mater. A 153, pp. 955–965.

Gidarakos, E., **Anastasiadou K.** (2007) Technical Report: Asbestos Removal & Remediation Acts at the Prefecture and the Court of Law of Chania, Technical University of Crete, Chania.

Gidarakos, E., **Anastasiadou, K.**, Koumantakis, E., Stappas N. (2006) Technical Report: Conduction of geotechnical measurements concerning the mechanical conditions of the MABE asbestos mine and the quality of water, LIFE 03ENV/GR/00214 for the Utilization of MABE Asbestos Mine as a Disposal Site for Asbestos Wastes, Technical University of Crete, Chania.

Gill R. (1997) Modern Analytical Geochemistry, Addison Wesley Longman, pp. 329.

Gorski C.H, Stettler L.E. (1975) The Adsorption of Water and Benzene on Amosite and Chrysotile Asbestos, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36, pp.292-298.

Grant C.D., Campbell C.J., Charnock N.R. (2002) Selection of species suitable for derelict mine site rehabilitation in New South Wales, Australia, Water, Air Soil Pollut. 139, pp. 215–235.

Gross M., Soulard M., Caullet P., Patarin J., Saude I. (2007) Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process, *Micropor. Mesopor. Mat.* 104, 1-3, pp. 67-76.

Gualtieri A.F., Giacobbe C., Sardisco L., Saraceno M., Gualtieri L.M., Lusvardi G., (2011) Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for various industrial applications, *Waste Manage.* 31, pp. 91-100.

Gualtieri A.F., Boccaletti M. (2011) Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for the production of concrete, *Constr. Build. Mater.*, in press.

Gualtieri A.F., Mangano D., Gualtieri L.M., Ricchi A., Foresti E., Lesci G. (2009a) Ambient monitoring of asbestos in selected Italian living areas. *J Environ Manage* 90, pp. 3540-3552.

Gualtieri A.F., Foresti E., Lesci I.G., Roveri N., Lassinantti Gualtieri M., Dondi M., Zapparoli M. (2009b) The thermal transformation of Man Made Vitreous Fibers (MMVF) and safe recycling as secondary raw materials (SRM), *J. Hazard. Mater.* 162, pp. 1494-1506.

Gualtieri A.F., Gualtieri M.L., Tonelli M. (2008b) In situ ESEM study of the thermal decomposition of chrysotile asbestos in view of safe recycling of the transformation product, *J. Hazard. Mater.* 156, pp. 260-266.

Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri L.M. (2008a) The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200 °C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures, *J. Hazard. Mater.* 152, 2, pp. 563-570.

Gualtieri A.F., Tartaglia A. (2000) Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, pp.1409-1418.

Gualtieri A.F. (2000) A solution for the full impregnation of asbestos: the use of an epoxy polymer resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (5), pp. 713-720.

Gualtieri A.F., Bellotto M. (1998) Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments, *Phys. Chem. Miner.* 25, pp. 442-452.

Gulumian M. (2005) An update on the detoxification processes for silica particles and asbestos fibers: successess and limitations, *J. Toxicol. Environ. Health Part B Crit. Rev.* 8, 6, pp. 453-483.

Habaue S., Takahashi Y., Hosogoe Y., Yamashita H., Kajiwara M. (2010) Poly (ethylene terephthalate) synthesis with catalysts derived from chrysotile asbestos, *Natural Science* 2, 6, pp. 557-567.

Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M. (2006) Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and Silylation, *J. Inorg. Organomet. P* 16, 2, pp. 155-160.

Hashimoto S., Watanabe K., Nose K., Morita M. (2004) Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction, *Chemosphere* 54, pp. 89-96.

Harris D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, third ed., New York, 1991, pp.782.

Health and Safety Executive (1984) *Methods for Determination of Asbestos Fibers Using Optical Microscopy*, Guidance Note EH-10. HMSO, London, UK.

Heasmanv L., Baldwin G. (1986) The destruction of chrysotile asbestos using waste acids, *Waste Manage. Res.* 4, pp. 215-223.

Himmelblau D.M. (1974) *Basic principles and calculations in chemical engineering*, 3rd Edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

Hipeding N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. (2004) Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: phase evolution on heating and mechanical properties, *Cement Concr. Res.* 34, 1, pp. 157 - 164.

Hodgson A.A. (1979) *Chemistry and physics of asbestos*. In *Asbestos*. Edited by L. Michaels and S.S. Chissick. New York: John Wiley & Sons.

- Hostetler P.B., Christ C.L. (1968) Studies in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O(l)}$: The activity-product constant of chrysotile*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, pp. 485-497.
- Hoskins J.A. (2001) Review: mineral fibres and health, *Indoor Built Environ.* 10, 3–4, pp. 244–251.
- Hyatt M., MacRae N. D., Nesbitt H. W. (1982) Chemical treatment of chrysotile asbestos in laboratory solutions, *Environ. Int.*, Vol. 7, pp. 215-220.
- Ibrahim D.M., Naga S.M., Kader Z.A., Salam E.A. (1995) "Cordierite-mullite" refractories, *Ceram. Int.* 21, pp. 265 – 269.
- Idorn G.M. (2005) Innovation in concrete research—review and perspective. *Cement Concr. Res.* 35, pp. 3–10.
- Kadiiska M.B., Ghio A.J., Mason R.P. (2004) ESR investigation of the oxidative damage in lungs caused by asbestos and air pollution particles, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 60, pp. 1371–1377.
- Kalderis D., Hawthorne S.B., Clifford A.A., Gidarakos E. (2008) Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water, *J. Hazard. Mater.* 159, pp. 329–334.
- Kalderis D. (2001) Soil Remediation Using Sub/Supercritical Water, Ph.D. Thesis, University of Leeds, UK.
- Kane A.B. (2003) Asbestos bodies: clues to the mechanism of asbestos toxicity? *Hum. Pathol.* 34, 8, pp. 735–736.
- Kashimura N., Hayashi J., Chiba T. (2004) Degradation of a Victorian brown coal in sub-critical water, *Fuel* 83, pp. 353–358.
- Karkanis P. (1995) The slip-fiber chrysotile asbestos deposit in the Zidani area, Northern Greece, *Ore Geol. Rev.* 10, pp. 19–29.
- Kittel C. (1976) Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York (ISBN 0-471-49024-5).
- King E.G., Barany R., Weller W.W., Pankratz L.B. (1967) Thermodynamic properties of forsterite and serpentine. U.S. Bur. Mines Rep. Invest., pp. 6962.
- Kipkemboi P. (1988) Preparation and Characterization of Leached Asbestos Materials, Thesis, Concordia University, Montreal, Canada.
- Klockars M., Hedenborg M., Vanhala E. (1990) Effect of two particle surface-modifying agents, polyvinylpyridine-N-oxide and carboxymethylcellulose, on the quartz and asbestos mineral fiber-induced production of reactive oxygen metabolites by human polymorphonuclear leukocytes, *Arch. Environ. Health.* 45, pp. 8–14.
- Kloprogge J.T. (2001) Modification of Chrysotile Surface by Organosilanes: An IR–Photoacoustic Spectroscopy Study, *J. Colloid Interf. Sci.* 238, pp. 273–278.
- Koumantakis E., **Anastasiadou K.**, Kalderis D., Gidarakos E. (2009) Asbestos pollution in an inactive mine: Determination of asbestos fibers in the deposit tailings and water, *J. Hazard. Mater.* 167, pp. 1080–1088.
- Kousaiti A., **Anastasiadou K.**, Papoulias P., Aivalioti M. Gidarakos E. (2010) Asbestos treated waste as an adsorption material for petroleum contaminants, 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2010, 5th-8th October 2010, Chania, Greece.
- LaGrega D. Michael, Buckingham L. Phillip, Evans C. Jeffrey and Environmental Resources Management (2001) Hazardous Waste Management, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering.
- Lange B.A., Haartz J.C. (1979) Determination of microgram quantities of asbestos by x-ray diffraction: Chrysotile in thin dust layers of matrix material. *Anal Chem* 51, pp. 520–525.
- Langmyhr R.J., Paus P.E. (1968) The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition techniques, *Anal. Chim. Acta* 43, pp.397-408.
- Lentz C. W. (1964) Silicate Minerals as Sources of Trimethylsilyl Silicates and Silicate Structure Analysis of Sodium Silicate Solutions, *Inorg. Chem.* 3, pp. 574.

Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Rabitti D., Pellacani G.C. (2006) Microwave Thermal Inertisation of Asbestos Containing Waste and its Recycling in Traditional Ceramics, *J. Hazard. Mater.* B135, pp. 149–155.

Leonelli C., Bondioli F., Veronesi P., Cannillo V., Romagnoli M., Manfredini T., Pellacani G.C. (2001a) Enhancing porcelain stoneware tiles mechanical properties: a microstructural approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 6, pp. 785–793.

Leonelli C., Veronesi P., Cannillo V., Pellacani G.C., Boccaccini A.R. (2001b) Porcelainized stoneware as a composite material: identification of strengthening and toughening mechanisms, *Tile Brick Int.* 17, pp. 238–245.

Lewisohn H. C. (1974) Health hazards of asbestos, A review of recent trends, *J. Soc. Occup. Med.* 24, pp. 2.

Liddell F.D.K., Armstrong B.G. (2002) The Combination of Effects on Lung Cancer of Cigarette Smoking and Exposure in Quebec Chrysotile Miners and Millers, *Ann. Occup. Hyg.*, 46 (1), pp.5–13.

Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. (1999) On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37, pp. 1215–1221.

Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. (2004) Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (ISBN 1-4020-2303, e-book).

Luce R., Bartlett R.W., Parks G.A. (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 36, pp.35-50.

Manning C.B., Vallyathan V., Mossman B.T. (2002) Diseases caused by asbestos: mechanisms of injury and disease development, *Int. Immunopharmacol.* 2 pp. 191–200.

Manning C.B., Vallyathan V., Mossman B.T. (2002) Diseases caused by asbestos: mechanisms of injury and disease development, *Int. Immunopharmacol.* 2, pp. 191–200.

Mao R.L.V., Sjiariel B., Dunnigan J. (1991) Asbestos-derived zeolites as water-retaining materials in soils, *Zeolites* 11, pp. 804-809.

Mao R.L.V., Nguyen T.M., Yao J. (1990) Conversion of Ethanol in Aqueous Solution over ZSM-5 Zeolites - Influence of Reaction Parameters and Catalyst Acidic Properties as Studied by Ammonia TPD Technique, *Appl. Catal.*, 61, pp. 161-173.

Mao R.L.V., Kipkemboi P., Levesque P., Vaillancourt A., Denes G. (1989) Leached asbestos materials: precursors of zeolites, *Zeolites* 9, pp. 405 – 411.

Mao R.L.V., Levesque P., Sjiariel B., Bird P.H. (1985) Composite ZSM5 zeolite/asbestos catalysts, *Can. Chem.* 63, pp.3464 – 3470.

Martin C. J. (1977) The thermal decomposition of chrysotile, *Mineral Mag.* 41, pp. 453-459.

Marucci G., Annibali M., Carboni G., Gherardi G., Ragazzo G., Siligardi C., Veronesi P., Lusvarghi L., Rivasi M.R. (2000) Characterization of microwave inertised asbestos containing materials, material engineering monograph Series: application of the microwave technology to synthesis and materials processing, Mucchi Edit., pp. 115–125.

Means J., Smith L., Nehring K., Brauning S., Gavaskar A., Sass B., Wiles C., Mashni C. (1995) The application of SOLIDIFICATION/ STABILIZATION to WASTE MATERIALS, Lewis Publishers.

Meigs J.W., Walter S.D., Heston J.F., Millette J.R., Craun G.F., Woodhull R.S., Flannery J.T. (1980) Asbestos cement pipe and cancer in Connecticut 1955–1974, *J. Environ. Health* 42 (4), pp. 187–191.

Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher C. (2001) Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier Science ISBN: 0444507019.

Menard H., Noel L., Khorami J., Jouve J.L., Dunnigan J. (1986) The Adsorption of Polyaromatic Hydrocarbons on Natural and Chemically Modified Asbestos Fibers, *Environ. Res.* 40, pp. 84 – 91.

Mendelovici E., Frost R.L. (2006) Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study, *J. Colloid Interf. Sci.* 294, pp. 47–52.

Mendelovici E., Frost R.L. (2005) Pioneer studies on HCl and silylation treatments of chrysotile, *J. Colloid Interf. Sci.* 289, pp. 597–599.

Mendelovici, E. (1977) The effects of acid and heat on the stability of organic derivatives of chrysotile. *Eur. Clay Groups*, Oslo, pp.118-121.

Michaels L., Chissick S. S. (1979) *Asbestos Properties, Application, and Hazards*, Vol 2, John Wiley & Sons Ltd., New York.

Millette J.R., McFarren E.F. (1976) EDS of waterborne asbestos fibers in TEM, SEM and STEM, *Scan. Electron Micros.* 111, pp. 451 – 460.

Mirick W. (1991) Method for Treating Asbestos, Assignee: Austen Chase Industries, US Patent 1991/5041277.

Mirik W., Forrister W.R. (1996) Method for treating Asbestos, US Patent 1996/5516973.

Mirik W., Forrister W.R. (1993) Method for treating Asbestos, US Patent 1993/5258562.

Mirik W., Forrister W.R. (1992) Method and products for treating Asbestos, US Patent 1992/5264655.

Molina A., Poole C. (2004) A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Miner. Eng.* 17, 2, pp. 167-173.

Monaro S., Landsberger S., Lacomte R., Paradis P. (1983) Asbestos pollution levels in river water measured by proton-induced X-ray emission (PIXE) techniques, *Environ. Poll. (Ser. B)* 5, pp. 83–90.

Monchaux, G. (1981) Mesotheliomas in rats following inoculation with acid leached chrysotile asbestos and other mineral fibres, *Carcinogenesis* 2, pp.229-236.

Mossman B.T., Churg A. (1997) Mechanisms in the pathogenesis of asbestosis and silicosis, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 157, 5, pp. 1666–1680.

Mossman B. T. (1992) Health effects of mineral dust, *Reviews in Mineralogy*, ed. Guthrie G. D. and Mossman B. T., Mineralogical Society of America, Washington, D.C., vol. 28, p. 513.

Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J. (1964) The solubility of amorphous silica at 25°C, *J. Geophys. Res.* 69, pp. 1995-2002.

Morgan, A. (1997) Acid leaching studies of chrysotile asbestos from mines in the Coalinga region of California and from Quebec and British Columbia, *Ann Occup. Hyg.* 41, 3, pp.249-268.

Morgan, A., Holmes (1986) Solubility of Asbestos and Man-Made Mineral Fibres in Vitro and in Vivo: Its Significance in Lung Disease, *Environ. Res.* 39, pp.475-484.

Morgan, A. (1977) The biological effects of magnesium leached chrysotile asbestos, *Brit. J. Exp. Pathol.* 58, pp.465.

Morgan, A., Holmes (1971) Studies of the Solubility of Constituents of Chrysotile Asbestos in Vivo Using Radioactive Tracer Techniques, *Environ. Res.* 4, pp.558-570.

Mouret M., Ringot E., Bascoul A. (2001) Image Analysis: A Tool for the Characterisation of Hydration of Cement in Concrete – Metrological Aspects of Magnification on Measurement, *Cem. Concr. Compos.* 23, pp. 201-211.

Mousios E., Christopoulos K., **Anastasiadou K.**, Gidakos E., (2010) Stabilization/Solidification of asbestos waste from mine operation, 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2010, 5th-8th October 2010, Chania, Greece.

Musthapa M.S., Ahmad I., Trivedi A.K., Rahman Q. (2003) Asbestos contamination in biota and abiota in the vicinity of asbestos-cement factory. *B. Environ. Contam. Tox.* 70, pp.1170–1177.

Murray R.P. (1990) Asbestos – a chronology of its origins and health effects, *Brit. J. Ind. Med.* 47, pp. 361-365.

Newcombe G., Donati C., Drikas M., Hayes R. (1996) *Water Supply* 14, pp. 129-144.

Nesbitt R.W. (1966) The determination of magnesium in silicates by atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 35, pp.413-420.

NIOSHmethod 9000, Asbestos, Chrysotile by XRD, <http://www.cdc.gov/NIOSH/nmam/pdfs/9000.pdf>.

Nolan R.P., Langer A.M., Ross M., Wicks F. J, Martin R.F. (2001) The health effects of chrysotile asbestos, *Can. Mineral.*, Special Publication 5.

Ohba I., Kaneda K. (2002) Internal surface area evaluation of carbon nanotube with GCMS simulation assisted N₂ adsorption, *J. Phys. Chem.* 106, pp. 7171 – 7176.

Ono-Ogasawara M., Kohyama N. (1999) Evaluation of Surface Roughness of Fibrous Minerals by Comparison of BET Surface Area and Calculated One, *Ann. Occup. Hyg.* 43, 8, pp. 505-511.

Ouyang G., Pawliszyn J. (2006) Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring, *Trends Anal. Chem.*, Vol. 25(7), pp 692-703.

Pan Y., Ju M., Yao J., Zhang L., Xu N. (2009) Preparation of uniform nano-sized zeolite A crystals in microstructured reactors using manipulated organic template-free synthesis solutions, *Chem. Commun.*, pp. 7233-7235.

Papaioannou D., Katsoulou P.D., Panousis N. (2005) The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Micropor. Mesopor. Mat.* 84, 1–3, pp. 161–170.

Parry W.T. (1985) Calculated Solubility of Chrysotile Asbestos in Physiological Systems, *Environ. Res.* 37, pp. 410-418.

Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., Simone P., Paglietti F. (2003) Mechanochemical Treatment to Recycling Asbestos Containing Waste, *Waste Manage.* 23, pp. 209 – 218.

Polissar L., Severson R.K., Boatman E.S. (1984) A case-control study of asbestos in drinking water and cancer risk, *Am. J. Epidemiol.* 119, pp. 456–471.

prEN 196-8 (1997) Methods of testing cement – part 8: Determination of heat of hydration – Solution method. CEN.

Pundsack F. L., Reimschuessel G. P. (1956) The properties of asbestos: III. Sasicity of chrysotile suspensions, *J. Phys. Chem.* 60, pp.1218-1222.

Rajhans G.S., Sullivan J.L. (1981) Asbestos Sampling and Analysis, *Ann Arbor Science*, pp. 204-231.

Rice C., Heineman E.F. (2003) An asbestos job exposure matrix to characterize fiber type, length, and relative exposure intensity, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 18, 7, pp. 506-512.

Robie R.A. (1966) Thermodynamic properties of minerals, *Handbook of Physical Constants*, rev. ed. (editor S. P. Clark, Jr.). *Geol. Soc. Amer. Mem.* 97, pp. 437-458.

Roger B. (1991) Mineralogical Conversion of Asbestos Waste, WO 91/00123, PCT.

Roggli V.L. (1989) Scanning electron microscopic analysis of mineral fibers in human lungs. Chapter 5 in: *Microprobe Analysis in Medicine*, (Ingram P, Shelburne JD, Roggli VL, eds.), New York: Hemisphere Pub. Corp, pp. 97–110.

Roskill Information Services Ltd (1986) *The Economics of Asbestos*, 5th Edition, London, UK.

- Ross M., Virta R.L. (2001) Occurrence, production, and uses of asbestos, Can. Mineral., Special Publication 5, pp. 79 - 88.
- Ruud C.O., Barrett C.S., Russell P.A., Clark R.L. (1976) Selected area electron diffraction and energy dispersive x-ray analysis for the identification of asbestos fibers — a comparison, Micron 7, pp. 115 – 132.
- Saada M.A., Soulard A., Patarin J., Regis R.C. (2009) Synthesis of zeolite materials from asbestos wastes: An economical approach, Micropor. Mesopor. Mat. 122, pp. 275–282.
- Sarvamini A., Larachi F. (2011) Mössbauer Spectroscopy and Catalytic Reaction Studies of Chrysotile-Catalyzed Steam Reforming of Benzene, J. Phys. Chem. C. 115, pp. 6841-6848.
- Schreier H. (1989) Asbestos in the natural environment, in: Studies in Environmental Science, vol. 27, Elsevier, New York, p. 159.
- Scrivener K.L., Föllmann T., Gallucci E., Walenta G., Bermejo E. (2004) Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement Concr. Res. 34, pp.1541–7.
- Siegrist H.G., Wylie A.G. (1980) Characterizing and discriminating the shape of asbestos particles, Environ. Res. 23, pp. 348–361.
- Sigon F., Servida A., Grassi S. (2006) Process for the hydrothermal treatment of asbestos and/or asbestos containing materials in supercritical water and relative production plant, US Patent, 2006/0149118 A1.
- Skinner H.C.K. (2003) Mineralogy of asbestos minerals, Indoor Built Environ. 12, 6, pp. 385–389.
- Steen D., Guillemin M.P., Buffat P., Litzistorf G. (1983) Determination of asbestos fibers in air transmission electron microscopy as a reference method, Atmos. Environ. 17, 11, pp. 2285–2297.
- Sugama T., Sabatini R., Petrakis L. (1998) Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid, Ind. Eng. Chem. Res. 37, pp. 79-88.
- Tanaka H., Fujii A. (2009) Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process, Adv. Powder Technol. 20, 5, pp 473-479.
- Tanaka H., Fujii A., Fujimoto S., Tanaka Y. (2008) Microwave-Assisted Two-Step Process for the Synthesis of a Single-Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash, Adv. Powder Technol. 19, 1, pp. 83-94.
- Tena M.T., Carrillo J.D. (2007) Multiple solid-phase microextraction: Theory and applications, Trends Anal. Chem., Vol. 26(3), pp 206-214.
- Thompson, S.K., Mason, E. (2002) Asbestos: Mineral and fibers, Chem. Health. Saf. 9, 4, pp. 21-23.
- Thompson, S.K., Mason, E. (2003) Asbestos related malignancy: Mesothelioma, Chem. Health Saf., 10, Issue 1, pp. 4-6.
- Tounsi H., Mseddi S., Djemel S. (2009) Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap, Phys. Proc. 2, 3, pp. 1065-1074.
- TRGS 519 (2001) Technische Regeln für Gefahrstoffe, Asbest Abbruch, Sanierung- oder Instandhaltungsarbeiten, TRGS 519.
- Tsai W.T., Hsien K.J., Chang Y.M., Lo C.C. (2005) Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth, Bioresour. Technol., Vol. 96, pp. 657–663.
- Turci F., Tomatis M., Mantegna S., Cravotto G., Fubini B. (2007) A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound, Ultrason. Sonochem. 15, 4, pp. 420–427.
- Sugama T., Sabatini R., Petrakis L. (1998) Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid, Ind. Eng. Chem. Res. 37, pp. 79-88.

US EPA (1993) Integrated Risk Information System (IRIS) on Asbestos, Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

US EPA-Office of Water (2002) Asbestos by Transmission Electron Microscopy: Analytical Method for the Determination of Asbestos Fibers in Water, (EPA/600/4-83-043).

US EPA-Office of Water (2002) Asbestos by Transmission Electron Microscopy, Determination of Asbestos Structures Over 10m in Length in Drinking Water (EPA/600R-94/134).

US EPA (1980) Background information on substitutes for asbestos, in Background Document for the National Workshop on Substitutes for Asbestos, Washington, DC.

Uysal M., Ar I. (2007) Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions, J. Hazard. Mater., Vol. 149, pp. 482-491.

Vafeiadou A. (2003) Ministry of labor and social affairs, in: European Asbestos Conference, BG-Akademie, Dresden, Germany.

Vaillancourt A., Denes G., Le Van Mao R. (1997) Reactivity of Chrysotile Asbestos in Acids: Mechanism of Transformation to Silicon Dioxide Hemihydrate Upon Leaching of Magnesium, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 453.

Vaillancourt A. (1991) Leached Chrysotile Asbestos: Characterization, Leaching mechanism and Use in the Synthesis of Zeolites, Master Thesis, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada.

Veblen D.R., Wylie A.G. (1993) Mineralogy of amphiboles and 1:1 layer silicates, Health Effects of Mineral Dusts, Rev. Mineral Geochem. 28, pp. 61-137.

Volkov-Husovic T., Majstorovic J., Cvetkovic M. (2003) Relationship between mechanical characteristics and thermal shock behaviour of alumina based refractories, Interceram 52, 5, pp. 296-299.

Von Ballmoos R. (1985) Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Guil. Commun., pp. 64-65, 94-95, 74-75.

Wang L., Lu A., Wang C., Zheng X., Zhao D., Liu R. (2006) Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile, J. Colloid Interf. Sci. 295, pp. 436-439.

Watt I.M. (1997) The Principles and Practice of Electron Microscopy, Cambridge University Press, Cambridge.

Webber J.S., Syrotynski S., King M.V. (1988) Asbestos-contaminated drinking water: its impact on household air, Environ. Res. 46, pp. 153-167.

WHO (1996) Guidelines for drinking – water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health Criteria and other Supporting Information. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WHO (1986) Asbestos and other natural mineral fibers, in Environmental Health Criteria 53, World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Wicks F. J., O'Hanley D.S. (1988) Serpentine Minerals: Structure and Petrology, Rev. Mineral Geochem. 19, pp. 91-159.

Wicks F. J. (1979) Mineralogy, chemistry, and crystallography of chrysotile, pp. 35-78 in Short Course in Mineralogical Techniques of Asbestos Determination, Volume 4, Edited by R.L. Ledoux, Quebec, Mineral. Assoc. Can.

Wicks F. J., Whittaker E.J.W. (1975) A reappraisal of the structures of the serpentine minerals, Can. Mineral. 13, pp. 227-243.

Wylie A.G. (1979) Fiber length and aspect of some selected asbestos samples, N. Y. Ac. Sc. An. 330, pp. 605 – 610.

Yada K. (1967) Study of chrysotile asbestos by high resolution microscope, Acta Crystallgr. 23, pp. 704 – 710.

Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M. (2004) pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, Langmuir 20 (16), pp. 6736-6741.

Yao Z.T., Xia M.S., Ye Y., Zhang L. (2009) Synthesis of zeolite Li-ABW from fly ash by fusion method, J. Hazard. Mater. 170, 2-3, pp.639-644.

Zaremba T. Peszko M. (2008) Investigation of the Thermal Modification of Asbestos Wastes for Potential Use in Ceramic Formulation, J. Therm. Anal. Calorim. 92, pp. 873 - 877.

Zussman J. (1979) The mineralogy of Asbestos, pp. 45-65 in Asbestos, Edited by Michaels L. and Chissick S.S., New York, John Wiley & Sons.