



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων
Αποβλήτων**

ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥ

ΑΞΙΩΤΗΣ Ι. ΔΗΜΟΣΘΕΝΗΣ

Εξεταστική επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Θεόδωρος Μαρκόπουλος, Καθηγητής

Ιάσοντας Καραφύλλης, Επίκ. Καθηγητής

Ιούλιος 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες αρμόζουν στον καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδάρako καθώς η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε και διεξήχθη υπό την επίβλεψή του.

Η πολύτιμη, διαρκής, αμέριστη και στενή συνεργασία με την Καλλιόπη Αναστασιάδου, διδακτορική φοιτήτρια του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, αποτέλεσε καταλυτικό παράγοντα στην σχεδίαση και διενέργεια των πειραμάτων καθώς και στην υπερπήδηση όσων εμποδίων παρουσιάστηκαν.

Θερμά ευχαριστώ τον Dr. Δημήτρη Καλδέρη, επιστημονικό συνεργάτη του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τη συνεργασία και αμέριστη βοήθεια στον τομέα της υδροθερμικής επεξεργασίας καθώς και τους Φωτεινή Σταθογιάννη και Γιώργο Μπασδάνη, μεταπτυχιακούς φοιτητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη σημαντική βοήθεια, μεσολάβηση και τις υποδείξεις τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο αμιάντος έχει χαρακτηριστεί παγκοσμίως και επιμέρους από την ελληνική νομοθεσία ως επικίνδυνο, για την υγεία, υλικό (τοξικό και καρκινογόνος ουσία). Η επικινδυνότητά του έγκειται στην απελευθέρωση ινών από προϊόντα που τον περιέχουν, οι οποίες εισχωρούν και επικάθονται στο πνευμονικό σύστημα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ινώσεων και την εμφάνιση καρκίνου. Λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων του, οι χρήσεις του ξεπέρασαν τις 3000 και απαντάται σήμερα σε πλήθος προϊόντων (δομικά, πυρίμαχα, επιβραδυντικά καύσης, συγκολλητικά) με κυμαινόμενη περιεκτικότητα αμιάντου από 5% έως 100%. Το είδος αμιάντου που χρησιμοποιήθηκε ως επί το πλείστο (90 - 97%) είναι ο χρυσοτιλικός ή λευκός αμιάντος.

Είναι δεδομένο ότι με την πάροδο του χρόνου επέρχεται φθορά στα αμιαντούχα υλικά και κάποια στιγμή θα απελευθερώσουν επικίνδυνες ίνες. Από τη στιγμή που το αμιαντούχο υλικό χάσει τα χαρακτηριστικά του ή εγκαταλειφθεί ή πρόκειται να εγκαταλειφθεί χαρακτηρίζεται ως απόβλητο αμιάντου (Asbestos Containing Material – ACW) και σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία πρέπει να απομακρυνθεί και να διαχειριστεί κατάλληλα με τήρηση των συνθηκών ασφαλείας.

Η πιο κοινή μέθοδος είναι η μεταφορά και απόρριψη των ACW μόνο σε ΧΥΤΕΑ ή άλλους κατάλληλους χώρους αφού δεν επιτρέπεται η απόρριψή του σε ΧΥΤΑ χωρίς προ - επεξεργασία.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας ACW όπως θερμικές, χημικές, θερμοχημικές, μηχανικές κ.α..

Η παρούσα διπλωματική εργασία ερευνά, αναπτύσσει και αξιολογεί, σε ένα πρωταρχικό στάδιο, τη μετατροπή του χρυσοτιλικού αμιάντου σε μη επικίνδυνο υλικό, όπως ο φορστερίτης, με την προοπτική μιας βιώσιμης οικονομικά και ακίνδυνης προσέγγισης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε χαρακτηρίζεται ως υδροθερμική σε ένα εύρος θερμοκρασίας και πίεσης <700 °C και <140 bar, αντίστοιχα. Η επεξεργασία έγινε με απιονισμένο νερό, περιελάμβανε μικρές ποσότητες χρυσοτίλη (2,5 gr) και οι χρόνοι κυμάνθηκαν από 1 έως 6 ώρες. Επίσης, διεξήχθησαν υδροθερμικά πειράματα με προσθήκη χημικών ενώσεων προς βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας, όπως επίσης και πειράματα θερμικής επεξεργασίας για επιμέρους σύγκριση των μεθόδων. Τα δείγματα αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων x (XRD) για το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής φάσης, ενώ για την εκτίμηση της παρουσίας ινών χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο αντίθεσης φάσης (PCM). Η διάλυση του μαγνησίου μετρήθηκε βάσει ογκομετρικού προσδιορισμού με EDTA.

ABSTRACT

Asbestos has been characterized universally and specially by the Greek legislation as a harmful and hazard material for human health (toxic and cancerous substance). The hazardous properties consist in the release of fibers from products that contain asbestos. The fibers penetrate in respiratory systems and cause asbestosis and carcinogenesis. Due to its characteristics asbestos has been widely utilized in industry and the mount of uses outreached approximately 3000. Thus today, lies in a certain amount of products (structurally, fire retardants, binders etc) in various levels from 5 to 100%. Chrysotile or white asbestos is the kind of asbestos that has been used mostly (95%).

Considering the damage of asbestos products as the time pass, it's certain that, sometime, mounts of fibers will be released. Once an asbestos product loses its characteristics or be abandoned or is going to be abandoned is called Asbestos Containing Material – ACW. According to current legislation, ACW's must be removed and managed properly by the observance of safety rules.

The most common way, is transportation and rejection of ACW's in suitable landfills because the rejection is forbidden without pre-treatment.

Few treatment technologies of ACW's have been developed, such as thermal, chemical, thermo-chemical, mechanical and other.

The present thesis investigates, develops and evaluates the transformation of chrysotile into a non-hazardous material, such as forsterite, under a viable economic and safe way.

The treatment method, is characterized, as hydrothermal in a range of temperature and pressure $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $<140\text{ bar}$, respectively. Small amounts of asbestos (2,5 gr) were treated in each experiment. Deionised water used as the treatment solution. The treatment duration varied from approximately 1 to 6 hours. Some extras experiments took place, using solutions of deionised water and little amounts of chemicals, intending optimization at treatment conditions. Also thermal treatment experiments carried out, in order to compare the methods. Crystal phases of the samples were determined by x-ray diffraction (XRD) and the presence of chrysotile fibers held by phase contrast microscope (PCM). The dissolution of magnesium from chrysotile was measured using volumetric determination by titration with EDTA.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	1
1. ΑΜΙΑΝΤΟΣ	5
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία	5
1.2 Πυριτικά ορυκτά	5
1.3 Κατηγορίες αμιάντου	6
1.4 Χαρακτηριστικά και σύσταση του αμιάντου	8
1.5 Χρυσοσιλικός αμιάντος / Φυσικο-χημικές ιδιότητες.....	8
1.6 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού αμιάντου (TEM, SEM, PCM, XRD, XRF)	13
1.7 Εμπορικές χρήσεις αμιάντου	19
1.8 Επιπτώσεις στην υγεία.....	20
1.9 Νομοθετικό πλαίσιο.....	24
2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	29
2.1 Ιστορική ανασκόπηση	29
2.2 Χημεία νερού	31
2.3 Εισαγωγή στην υπερκρίσιμη κατάσταση	35
2.4 Εισαγωγή στη χημεία των υπερκρίσιμων ρευστών	39
2.5 Υπερκρίσιμο νερό.....	42
2.6 Προσέγγιση υδροθερμικής επεξεργασίας αμιάντου σε υψηλές θερμοκρασίες	47
3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥ	51
3.1 Εισαγωγή.....	51
3.2 Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ.....	52
3.3 Φυσικές διεργασίες	53
3.4 Χημικές διεργασίες	58
3.5 Σταθεροποίηση – στερεοποίηση	63
3.6 Συνδυασμός μεθόδων	64
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	67
4.1 Σκοπός.....	67
4.2 Μεθοδολογία.....	67
4.3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης	69
4.4 Υδροθερμική επεξεργασία.....	70
4.5 Περιγραφή υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα	74
4.6 Θερμική επεξεργασία	78

4.7	Προσδιορισμός δείγματος	80
4.8	Εύρεση ινών με μικροσκοπία αντίθεσης φάσης (PCM)	83
4.9	Συγκεντρωτική κατάσταση πειραμάτων επεξεργασίας αμιάντου	86
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	91
5.1	Εισαγωγή.....	91
5.2	Διερεύνηση συνθηκών κατά την υδροθερμική επεξεργασία.....	92
5.3	Σύγκριση των αποτελεσμάτων με το διάγραμμα φάσεων	96
5.4	Ποιοτικός χαρακτηρισμός δειγμάτων βάσει XRD	97
5.5	Διάλυση του χρυσοτίλη σε υδροθερμικές συνθήκες.....	107
5.6	Οικονομική προσέγγιση της μεθόδου	110
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	115
6.1	Συζήτηση	115
6.2	Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της μεθόδου	117
6.3	Προτάσεις	117
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	120
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	126

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Δομή τετραέδρου του SiO_4 [3].....	5
Εικόνα 2. Δομή (α) μονής αλυσίδας και (β) διπλής αλυσίδας πυριτικών ενώσεων [3].	6
Εικόνα 3. Διαγραμματική απεικόνιση των κατηγοριών αμιάντου και οι ιδανικοί χημικοί του τύποι [4].	7
Εικόνα 4. Απεικόνιση των διαφόρων ειδών αμιάντου [4].	8
Εικόνα 5. Ινώδης χρυσοτιλικός αμιάντος ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Εταιρία Μεταλλείων Αμιάντου Βερμόντ, ΗΠΑ. [Peter Cristofono, 2006]	10
Εικόνα 6. Δομή χρυσοτίλη με τα χαρακτηριστικά τετράεδρα και οκτάεδρα να σχηματίζουν σπειροειδείς κυλίνδρους [16, 18].	12
Εικόνα 7. Δομή της ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [12, 13].	13
Εικόνα 8. Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων Χ στο πλέγμα [8].....	15
Εικόνα 9. Διάγραμμα πειραματικής διάταξης. Στα δεξιά απεικονίζεται η σκεδασμένη ένταση ως συνάρτηση της γωνίας [19]	15
Εικόνα 10. Δείγματα σκόνης αμιάντου προς ανάλυση XRD	16
Εικόνα 11. Λειτουργική διάταξη φασματομέτρου XRF [19].....	17
Εικόνα 12. Επεξεργασμένο δείγμα προς ανάλυση XRF	17
Εικόνα 13. Διάταξη φακών και αλλαγή φάσεων στο PCM.....	18
Εικόνα 14. Μικροσκόπιο αντίθεσης φάσης.....	19
Εικόνα 15. Απόθεση ινών στο πνευμονικό σύστημα και μηχανισμοί άμυνας [14].....	21
Εικόνα 16. Κατανομή υλικών βάσει της δυνατότητας αποδέσμευσης ινών αμιάντου [9].....	23
Εικόνα 17. Το μόριο του νερού εμφανίζει δύο ηλεκτρικά αντίθετα φορτισμένες περιοχές όπως διακρίνεται στο νοητό τετράεδρο [17].	31
Εικόνα 18. Ο δεσμός υδρογόνου (διακεκομμένη γραμμή) που αναπτύσσεται μεταξύ δύο μορίων νερού. Με σκούρο γκρι χρώμα παριστάνονται τα άτομα του οξυγόνου, ενώ με λευκό τα άτομα του υδρογόνου.[1]	32
Εικόνα 19. Δεσμοί H, χαρακτηριστικές αποστάσεις και γωνίες. [9, 10]	33
Εικόνα 20. Οι εναλλαγές φάσης του νερού αυξάνοντας τη θερμοκρασία και την πίεση. Από τη φυσική του κατάσταση στην υποκρίσιμη και τέλος στην υπερκρίσιμη κατάσταση με την χαρακτηριστική ιριδίζουσα θολότητα.	37

Εικόνα 21. Διάγραμμα των φυσικών ιδιοτήτων του νερού κοντά στο κρίσιμο σημείο του (374 οC, 218 atm) οι οποίες αλλάζουν δραματικά όσον αφορά στην πυκνότητα, στη διηλεκτρική σταθερά, στη σταθερά ιοντικής διάστασης, στο ιξώδες, στη διαχυτότητα και στη διαλυτική του [3].	38
Εικόνα 22. Διάγραμμα φάσης νερού [6]	39
Εικόνα 23. Διάγραμμα διαχυτότητας/διαλυτότητας CO ₂ συναρτήσει της πίεσης και της πυκνότητας [15]	40
Εικόνα 24. Ανηγγμένη πυκνότητα (ρ_r) μιας καθαρής ουσίας συναρτήσει της ανηγμένης πίεσης (P_r) και θερμοκρασίας (T_r) [1].	42
Εικόνα 25. Διαγράμματα θερμοκρασίας/πίεσης – πυκνότητας [3].	44
Εικόνα 26. Διάγραμμα ισοβαρών καμπύλων ιοντικού γινομένου συναρτήσει της θερμοκρασίας [15].	45
Εικόνα 27. Διάγραμμα ισόθερμων καμπύλων της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της πίεσης [16].	46
Εικόνα 28. Συγκριτικά διαγράμματα των ιδιοτήτων του νερού σε σχέση με τη θερμοκρασία [16].	47
Εικόνα 29. Από την κατάσταση δύο φάσεων στην υπερκρίσιμη [18].	48
Εικόνα 30. Η απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΕΑ [9].	53
Εικόνα 31. Ανάλυση SEM α) Χρυσοτιλικός αμιάντος και β) Δημιουργία μακρόστενων σωμάτων φορστερίτη έπειτα από θέρμανση στους 1000 °C [14]	54
Εικόνα 32. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM δείγματος ACW με χρήση SEM α) Πριν και β) μετά την επεξεργασία με μικροκύματα (Leonelli et al., 2006).	56
Εικόνα 33. XRD ανάλυση έπειτα από μηχανοχημική επεξεργασία χρυσοτίλης. Η μετατροπή σε φοστερίτη επέρχεται μετά από 20 min [15].	57
Εικόνα 34. Θεωρητικό μοντέλο επεξεργασίας χρυσοτίλη με FSO ₃ H [16].	62
Εικόνα 35. Πειραματική διάταξη υδροθερμικής επεξεργασίας. Στο πλαίσιο εμφανίζεται η κάψουλα εισαγωγής του δείγματος προς επεξεργασία.	70
Εικόνα 36. Αξιολόγηση XRD, δείγματος.	82
Εικόνα 37. Σφαιρόμυλος λειοτριβήσης με τις χαρακτηριστικές ασάλινες σφαίρες πάνω αριστερά.	83
Εικόνα 38. Μαχαιρόμυλος λειοτριβήσης χωρίς το κάλυμμα του.	83
Εικόνα 39. Μικροσκόπιο αντίθεσης φάσης και στο φόντο το πεδίο σταυρονημάτων.	85
Εικόνα 40. Αναλύσεις XRD στους 700 °C με κυμαινόμενο χρόνο	98
Εικόνα 41. Αναλύσεις XRD σε 3 hr με κυμαινόμενη θερμοκρασία	99
Εικόνα 42. Αναλύσεις XRD σε 700 °C και 3 hr με κυμαινόμενη πίεση.	100
Εικόνα 43. Αναλύσεις XRD θερμικής επεξεργασίας	102
Εικόνα 44. Αναλύσεις XRD υδροθερμικής επεξεργασίας	103

Εικόνα 45. Αναλύσεις XRD υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα	104
Εικόνα 46. Αναλύσεις XRD για τρία είδη επεξεργασίας.....	105
Εικόνα 47. Αναλύσεις XRD για θερμική και υδροθερμική επεξεργασία	106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Πίνακας ιδιοτήτων χρυσοσιλικού αμιάντου [1, 4, 5, 6, 10]	11
Πίνακας 2. Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμιάντο στον αέρα, για 8ωρη σταθμισμένη έκθεση [7].	23
Πίνακας 3. Πίνακας κρίσιμης θερμοκρασίας, πίεσης και πυκνότητας διαφόρων ουσιών [19]	30
Πίνακας 4. Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μεταξύ υγρού, αερίου και υπερκρίσιμου ρευστού [6].	41
Πίνακας 5. Θερμοχωρητικότητα νερού σε υψηλές θερμοκρασίες [18]	43
Πίνακας 6. Απόδοση οξέων στη μείωση της κρυσταλλική δομής του χρυσοσίλη [17]	63
Πίνακας 7. Ρυθμιστικά υδροθερμικά πειράματα.	72
Πίνακας 8. Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας χρυσοσιλικού αμιάντου χωρίς πρόσθετα.	73
Πίνακας 9. Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας χρυσοσιλικού αμιάντου με πρόσθετα	74
Πίνακας 10. Υδροθερμική επεξεργασία χρυσοσιλικού αμιάντου με πρόσθετα σε θερμοκρασίες >300 °C	75
Πίνακας 11. Θερμική επεξεργασία χρυσοσιλικού αμιάντου	79
Πίνακας 12. Χημική ανάλυση XRF του δείγματος προς επεξεργασία	80
Πίνακας 13. Τιμές βάρους κατά την απώλεια πύρωσης	81
Πίνακας 14. Ανάλυση XRF σε 3 δείγματα των MABE Κοζάνης	82
Πίνακας 15. Κωδικοί των πειραμάτων και οι αντίστοιχες παράμετροι	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Πίεση – Χρόνος ρυθμιστικών πειραμάτων	92
Διάγραμμα 2. Θερμοκρασία – Χρόνος ρυθμιστικών πειραμάτων.....	93
Διάγραμμα 3. Θερμοκρασία/Πίεση – Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας αμιάντου.....	94
Διάγραμμα 4. Θερμοκρασία/Πίεση – Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας με όγκο νερού >20ml	95
Διάγραμμα 5. Θερμοκρασία/Πίεση – Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα (οξικό οξύ 1%)	96
Διάγραμμα 6. Φάσεις του νερού με εξάρτηση της πίεσης από τη θερμοκρασία.....	97
Διάγραμμα 7. ΡΗ διαλυμάτων με διαφορετική συγκέντρωση χρυσοσίλη υπό ανάδευση.....	108
Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση Mg σε διαφορετικές συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας.....	109
Διάγραμμα 9. Διάλυση Mg (%).....	110
Διάγραμμα 10. Κατανάλωση ενέργειας Υδροθερμικής και Θερμικής επεξεργασίας.....	111

Εισαγωγή

Η λέξη αμιάντος περικλείει μια ομάδα ινωδών πυριτικών ορυκτών. Εξορύχτηκε και χρησιμοποιήθηκε παγκοσμίως, χάρη στις ιδιότητές του, σε πλήθος προϊόντων. Ο αριθμός των χρήσεών του (>3000) οδήγησε σε μια μεγάλη συγκέντρωση προϊόντων αμιάντου κυρίως σε δομικά και μονωτικά υλικά.

Η ανησυχία γύρω από την τοξικότητα και την καρκινογένεση του αμιάντου ξεκίνησε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και εκφράστηκε σε νομολογία μόλις το 1970, με πρωτεργάτιδα χώρα τη Δανία. Η απόκρυψη και η αδιαφορία της επικινδυνότητας του αμιάντου από τη βιομηχανία ενίσχυσε μια κατάσταση αυξανόμενης θνησιμότητας εργατών στους χώρους παραγωγής του και ταυτόχρονα επιβάρυνε το περιβάλλον. Έτσι κατέστη αναγκαία, τα τελευταία χρόνια, η απομάκρυνση αμιαντούχων υλικών, με προτεραιότητα στα δημόσια κτήρια και εγκαταστάσεις. Ο νόμος ορίζει την απομάκρυνση και απόρριψη κάθε αμιαντούχου προϊόντος, το οποίο έχει χάσει τα χαρακτηριστικά του ή έχει εγκαταλειφθεί ή πρόκειται να εγκαταλειφθεί και παράγει απόβλητα με περιεχόμενο αμιάντο (ACW – Asbestos Containing Materials) σε μεταβλητές ποσότητες, από 5 έως 100% κατά βάρος. Το είδος αμιάντου που εμπεριέχεται σε ποσοστό >95% στα απόβλητα αμιάντου είναι ο χρυσοτιλικός ή λευκός αμιάντος.

Εξαιτίας του μεγάλου κόστους των συμβατικών τεχνικών επεξεργασίας των αποβλήτων αμιάντου (ACW), η μεταφορά και απόρριψη σε ΧΥΤΕΑ είναι η πιο κοινή μέθοδος εξυγίανσης, παρόλο που είναι η λιγότερο αποτελεσματική, αφού δεν εξαλείφει το πρόβλημα του αμιάντου. Στην Ελλάδα και σε άλλες χώρες της Ε.Ε., λόγω έλλειψης Χώρων Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ), τα απόβλητα αμιάντου εξάγονται και μεταφέρονται σε ΧΥΤΕΑ χωρών όπως η Γερμανία (κοινός προορισμός), αυξάνοντας το κόστος (συσκευασία, ειδική μεταφορά, κόστος απόρριψης). Η οικονομική δαπάνη λοιπόν, καθιστά εκ των προτέρων μια μέθοδο ελκυστική ή απορριπτέα. Επίσης, ιδιαίτερο βάρος δίνεται, σε επικίνδυνες αέριες εκπομπές, ανεπιθύμητα απόβλητα και στο χρόνο επεξεργασίας, που συνεκτιμούνται στις αρνητικές επιπτώσεις των εκάστοτε τεχνικών επεξεργασίας.

Πολλές τεχνικές επεξεργασίας αμιάντου έχουν προταθεί, όπως θερμικές και χημικές κυρίως, αλλά και μηχανοθερμικές τεχνικές ή παραπλήσιες επεξεργασίες με μικροκύματα. Γενικά οι θερμικές τεχνικές απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (>1200 °C) ενώ οι χημικές κάνουν χρήση ισχυρών οξέων και αντιμετωπίζουν προβλήματα ως προς τον εμποτισμό του υλικού

προς επεξεργασία. Οι υπόλοιπες μέθοδοι δεν έχουν καταφέρει ακόμα να ανταγωνιστούν την κοινή απόρριψη των ACW.

Η συνεκτίμηση των παραπάνω παραγόντων προτρέπει στην αναζήτηση μιας τεχνικής χαμηλής θερμοκρασίας ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) εν σχέση με άλλες θερμικές μεθόδους, άρα και χαμηλότερου ενεργειακού κόστους, καθώς επίσης και μια 'καθαρή' τεχνική, δηλαδή μια τεχνική που να μην επιβαρύνει το περιβάλλον με πρόσθετους ρύπους σε αντιδιαστολή με τις χημικές μεθόδους.

Η παραπάνω πρόταση ικανοποιείται με την υδροθερμική επεξεργασία. Τόσο οι φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού, όσο και οι συνθήκες επεξεργασίας, π.χ. χαμηλή θερμοκρασία ($\leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), μικρή χρονική διάρκεια (λίγες ώρες) και το αποτέλεσμα της μετατροπής του αμιάντου σε μη τοξικό υλικό, συνθέτουν μία ελπιδοφόρα λύση.

Κατά συνέπεια, ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να διαμορφώσει μια τεχνική επεξεργασίας και μια ενδεικτική πειραματική διάταξη, που να πλεονεκτούν οικονομικά των θερμικών τεχνικών και να επιτρέπουν την αποτελεσματική εξουδετέρωση του αμιάντου ή/και των ACW, όπως και την εξάλειψη των προβλημάτων που σχετίζονται με άλλες τεχνικές επεξεργασίας.

Συνοπτικά, στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής, διενεργείται ορυκτολογική και ιστορική προσέγγιση του αμιάντου, με ιδιαίτερη βαρύτητα στον χρυσοσίλη. Αναφέρονται οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, συμπεραίνοντας έτσι την επικινδυνότητά του και δίνονται, επιγραμματικά, οι διεθνείς οδηγίες και η ελληνική νομολογία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής εισαγωγή στα υπό/υπέρ-κρίσιμα ρευστά και ειδικότερα στο υπερκρίσιμο νερό και ατμό που λαμβάνει χώρα στις υδροθερμικές τεχνικές επεξεργασίας.

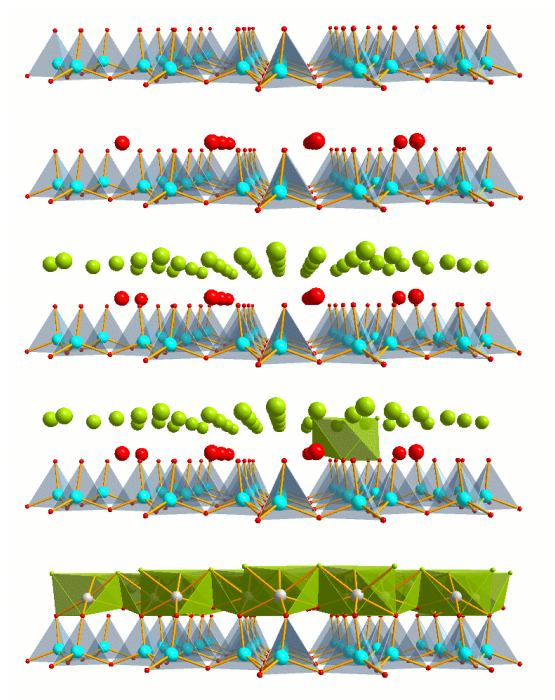
Το τρίτο κεφάλαιο είναι μια βιβλιογραφική αναφορά στις κυριότερες τεχνικές επεξεργασίας αμιάντου που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σύγκρισης και διεξαγωγής πλεονεκτημάτων/ μειονεκτημάτων των εκάστοτε τεχνικών.

Στα επόμενα κεφάλαια (τέταρτο και πέμπτο), παρατίθενται το πειραματικό μέρος και τα αποτελέσματα των ποιοτικών και ποσοτικών προσδιορισμών των επεξεργασμένων δειγμάτων.

Τέλος, παρατίθενται η συζήτηση και τα συμπεράσματα της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

1



ΑΜΙΑΝΤΟΣ

1. ΑΜΙΑΝΤΟΣ

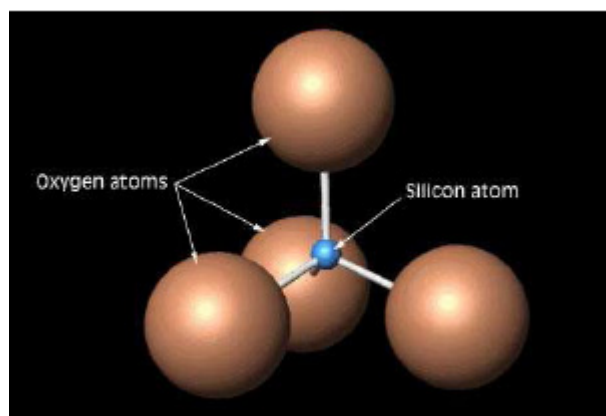
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Ο όρος «αμίαντος» χαρακτηρίζει μια οικογένεια πυριτικών ορυκτών με ινώδη μορφή και η διεθνής ονομασία αυτού, που είναι 'Asbestos', έχει ελληνική προέλευση από τη λέξη άσβεστος, λόγω του ότι δεν καιγόταν κατά τη χρήση του ως φυτίλι στα λυχνάρια. Ο αμίαντος απαντάται στη διεθνή βιβλιογραφία και ως 'Amianthus' με την ελληνική του προέλευση να δηλώνει ότι δεν υφίστατο μίανση [1]. Ο πρώτος που έδωσε αυτή την ονομασία ήταν ο Διοσκουρίδης [2].

1.2 Πυριτικά ορυκτά

Τα κύρια δομικά συστατικά των πυριτικών ορυκτών είναι τα ιόντα πυριτίου (Si^{4+}), αργιλίου (Al^{3+}) και οξυγόνου (O^{2-}). Επίσης άλλα κατιόντα, όπως το μαγνήσιο (Mg^{2+}), ο δισθενής ή τρισθενής σίδηρος (Fe^{2+} , Fe^{3+}), το δισθενές μαγγάνιο (Mn^{2+}) και το τετρασθενές τιτάνιο (Ti^{4+}), είναι δυνατόν να συμμετάσχουν στη δομή των πυριτικών ορυκτών [1].

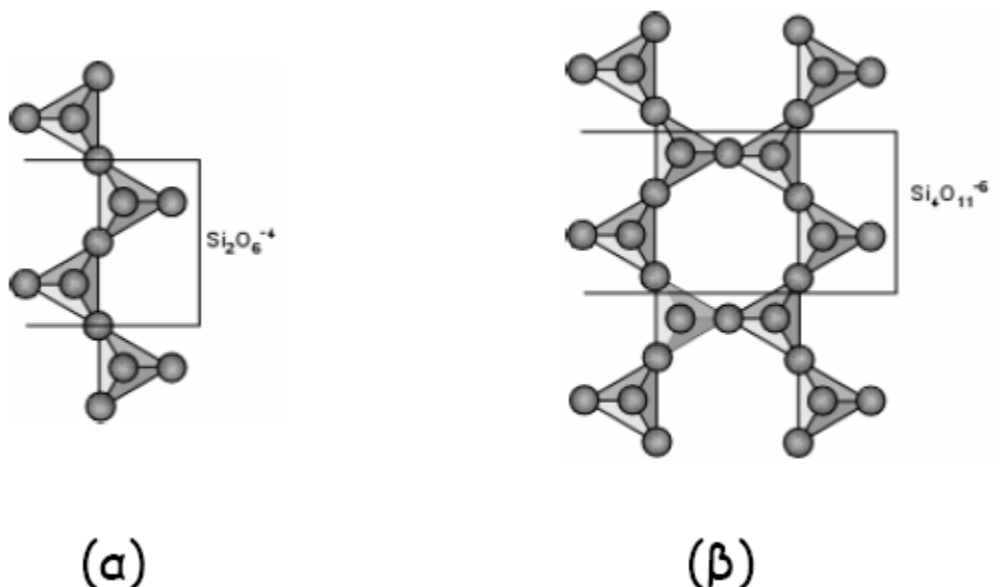
Γενικά για τα πυριτικά ορυκτά (silicates), η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο του SiO_4 ^[ANNEX] (Εικόνα 1).



Εικόνα 1. Δομή τετραέδρου του SiO_4 [3].

Ο αριθμός των οξυγόνων μη-γεφύρωσης ανά τετράεδρο πυριτίου, είναι σημαντική παράμετρος της δομής των ενώσεων πυριτίου, και με τη σειρά του εξαρτάται από τον λόγο O/Si . Ο λόγος O/Si παίρνει τιμές από 2 μέχρι 4. Η κατηγοριοποίηση των δομών γίνεται με

βάση το σχήμα της μονάδας που τις περιγράφει. Έτσι για $O/Si = 3$ παρατηρείται δημιουργία αλυσίδων ή δακτυλίων απείρου μήκους. Στην περίπτωση του αμιάντου, ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις ενώνουν τις αλυσίδες εν αντιθέσει με τους δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων και οι δομές που δημιουργούνται είναι σκληρές και ινώδεις (Εικόνα 2) [3].



Εικόνα 2. Δομή (α) μονής αλυσίδας και (β) διπλής αλυσίδας πυριτικών ενώσεων [3].

Βάσει της αναλογίας $Si:O$, που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα τους, τα πυριτικά ορυκτά ταξινομούνται ως εξής:

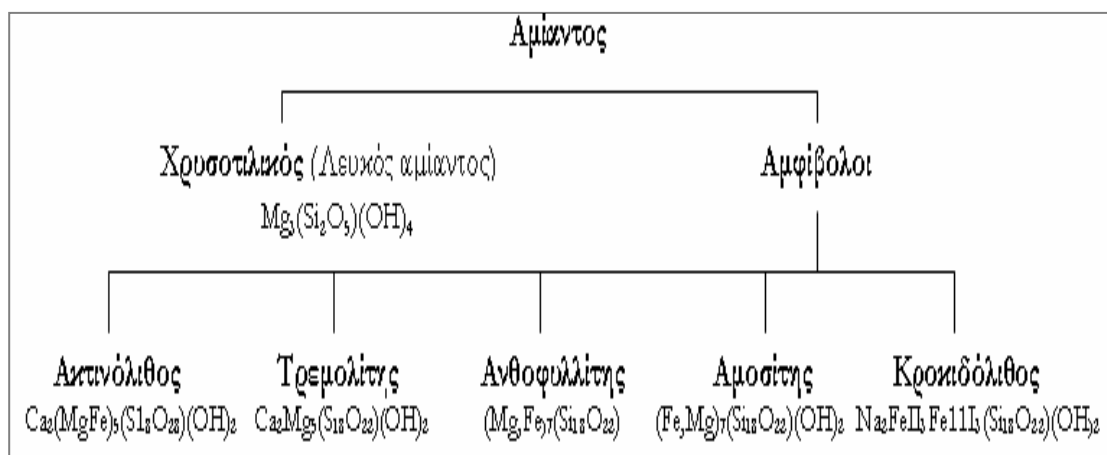
- I. Νησοπυριτικά
- II. Σωσοπυριτικά
- III. Ινοπυριτικά
- IV. Φυλλοπυριτικά
- V. Τεκτοπυριτικά

1.3 Κατηγορίες αμιάντου

Υπάρχουν δύο τύποι αμιάντου, ο σερπεντινικός και ο αμφιβολιτικός, οι οποίοι ανήκουν αντίστοιχα στα φυλλοπυριτικά και ινοπυριτικά ορυκτά. Ο σερπεντινικός καλείται έτσι λόγω

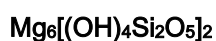
των μεγάλων ινών του. Γενικά στην ομάδα των σερπεντινών ανήκουν ο αντιγορίτης (φυλλώδης μορφή) και ο χρυσοτίλης (ινώδης μορφή) [1].

Η παρακάτω διαγραμματική απεικόνιση δείχνει τις κατηγορίες του αμιάντου (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Διαγραμματική απεικόνιση των κατηγοριών αμιάντου και οι ιδανικοί χημικοί του τύποι [4].

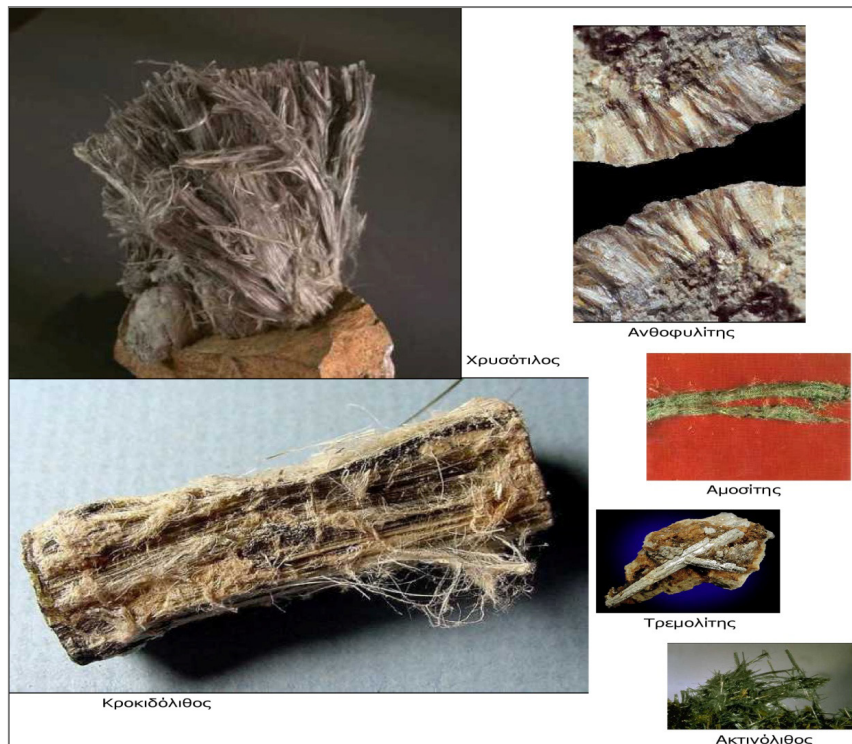
Στη διεθνή βιβλιογραφία ο χημικός τύπος του χρυσοτίλη αναφέρεται ως εξής (Global Geology):



Ο σερπεντινικός αμιάντος όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5 έχει τη δομή ινών που σχηματίζουν 'σωλήνες'.

Κάθε είδος αμιάντου έχει μοναδικό χαρακτηριστικό αριθμό CAS^[ANNEX] εξυπηρετώντας εμπορικούς και οικονομικούς σκοπούς [15].

Τα διάφορα είδη αμιάντου απεικονίζονται παρακάτω (Εικόνα 4):



Εικόνα 4. Απεικόνιση των διαφόρων ειδών αμιάντου [4].

1.4 Χαρακτηριστικά και σύσταση του αμιάντου

Η κρυσταλλική δομή του αμιάντου, αποτελείται από πυρίτιο (silicon-Si), οξυγόνο (oxygen-O₂), υδρογόνο (hydrogen-H) και διάφορα κατιόντα μεταλλικών στοιχείων. Είναι κυρίως φυσικό προϊόν μεταμόρφωσης, δημιουργούμενο λόγω υδροθερμικής εξαλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων, που περιέχουν μαγνήσιο και σίδηρο [1]. Είναι υλικό με μακρόστενους ινώδεις κρυστάλλους, ποικίλων διαμέτρων και μηκών χαρακτηριζόμενο ως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), όταν οι διαστάσεις των ινών ανέρχονται σε μήκος $L > 5 \mu\text{m}$, διάμετρο $d < 3 \mu\text{m}$ και λόγο 'μήκους : διαμέτρου' $\geq '3:1'$ [2]. Γενικά είναι εύκαμπτο, έχει μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, σε χημική (βάσεις) και θερμική προσβολή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και μπορεί να διαχωριστεί με μηχανικά μέσα σε ίνες ποικίλου μήκους και διατομής [1]. Ο αμιάντος δεν έχει ανιχνεύσιμη οσμή ή γεύση [2].

1.5 Χρυσοτιλικός αμιάντος / Φυσικο-χημικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες του αμιάντου είναι αυτές που τον έκαναν τόσο χρηστικό, σε σημείο οι χρήσεις του να ξεπερνούν τις 3000 [2]. Οι ίνες του είναι ουσιαστικά άφθαρτες (σε ΚΣ), δεν εξατμίζονται, δεν εξαερώνονται στον αέρα, δεν διαλύονται στο νερό υπό την έννοια της καταστροφής της κρυσταλλικής τους δομής και δεν αποσυντίθενται με τον χρόνο [9]. Στο παράρτημα παρατίθεται συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων όλων των ειδών αμιάντου ^[ANNEX], ενώ

παρακάτω περιγράφεται το κυριότερο είδος αμιάντου, ο χρυσοτιλικός αμίαντος, που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.

Γενικά αναφέρεται ως χρυσοτίλης ή λευκός. Είναι το είδος αμιάντου που καλύπτει το 90 – 97% της παγκόσμιας παραγωγής και χρησιμοποιείται στις περισσότερες των εφαρμογών αμιάντου [1,2].

Ο χρυσοτιλικός (chrysotile) αμίαντος (Εικόνα 4, 6), πήρε το όνομα του από τις ελληνικές λέξεις: χρυσός (chryso-) και τίλος (-tile) δηλαδή χρυσή ίνα [1].

Μια σύντομη χημική περιγραφή του χρυσοτίλη και της χημικής σύστασής του δίνεται παρακάτω:

Χημικός τύπος (ιδανικός): $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Μοριακό βάρος: 277.11 gr

Σύσταση [6]:

<u>Μαγνήσιο</u>	26.31 %	Mg	43.63 %	MgO
<u>Πυρίτιο</u>	20.27 %	Si	43.36 %	SiO ₂
<u>Υδρογόνο</u>	1.45 %	H	13.00 %	H ₂ O
<u>Οξυγόνο</u>	51.96 %	O		
	100.00 %		100.00 %	= TOTAL OXIDE



Εικόνα 5. Ινώδης χρυσοτιλικός αμιάντος ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, Εταιρία Μεταλλείων Αμιάντου Βερμόντ, ΗΠΑ. [Peter Cristofono, 2006]

Ο χρυσοτίλης είναι από τους τύπους αμιάντου με μεγάλη αντοχή στον εφελкусμό αλλά μικρή αντοχή στην χημική προσβολή (οξέα) όπως φαίνεται από την παρακάτω κατάταξη [5]:

• Αντοχή σε εφελкусμό

Κροκιδόλιθος>Χρυσοτίλης>Αμοσίτης>Ανθοφυλλίτης>Τρεμολίτης>Ακτινόλιθος

• Αντοχή σε χημική προσβολή (οξέα)

Τρεμολίτης>Ανθοφυλλίτης>Κροκιδόλιθος>Ακτινόλιθος>Αμοσίτης>Χρυσοτίλης

Έτσι εξηγείται η μεγάλη χρήση του σαν ενισχυτικό στο τσιμέντο (αντί του κροκιδόλιθου που εμφανίζει μεγάλη 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 [4].

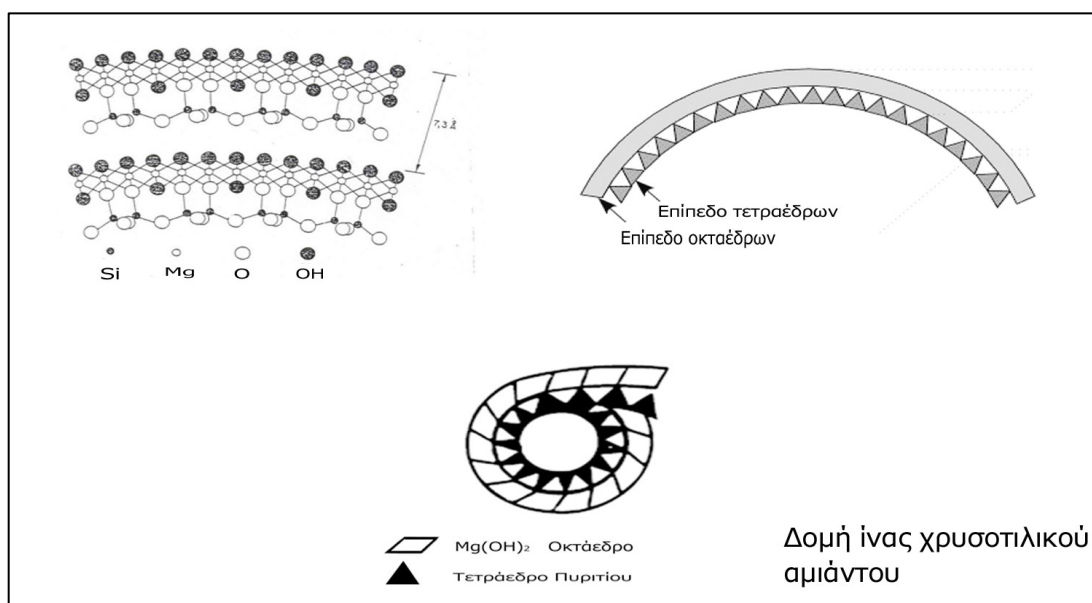
Πίνακας 1. Πίνακας ιδιοτήτων χρυσотиλικού αμιάντου [1, 4, 5, 6, 10]

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ
Πυκνότητα (g/cm ³)	2,4 – 2,6
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	13 – 18
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640 – 3780
Απομείωση αντοχής σε εφελκυσμό (538 °C)	40% σε 3 min
Σκληρότητα (Mohs)	2,5 - 4
Ελαστικότητα	Άριστη
Δείκτης διάθλασης	1,50 – 1,55
Θερμοκρασία σύντηξης (°C)	1521
Ειδική θερμότητα (J/kg/°K)	1113
Ισοηλεκτρικό σημείο	11,8
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	Θετικό
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο (Διαλύεται μόνο ένα μέρος της ίνας, μέρος του στρώματος βρουσίτη)
Διαλυτότητα σε οργανικό διάλυμα	Αδιάλυτο (Όπως με τη διαλυτότητα στο νερό)
Αντιδράσεις στα οξέα	Ευπρόσβλητο από ισχυρά οξέα. Το ιόν του μαγνησίου διαλύεται πλήρως με την πάροδο του χρόνου.
Αντιδράσεις σε βάσεις	Πολύ ανθεκτικός εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων και υψηλών θερμοκρασιών.

Η μεγάλη αντοχή του χρυσοτίλη στη θερμότητα, εξηγείται βάσει της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας, με τη θερμοκρασία συντήξεως να ανέρχεται στους 1521 °C. Λόγω της ινώδους

δομής του, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, της τάξης των 13 -18 m²/g. Οι ίνες του είναι εξαγωνικές και παράλληλες μεταξύ τους, με διαμέτρους διατομών από 180 – 300 Å και εμφανίζει θετικό και αρνητικό επιφανειακό φορτίο, ανάλογα με την πηγή του. Η τιμή και το πρόσημο του φορτίου αλλάζουν όταν οι ίνες βρίσκονται σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων και τιμών pH, καθώς τα ιόντα του διαλύματος προσροφώνται στην επιφάνεια των ινών. Το ισοηλεκτρικό σημείο^[ANNEX] για τον αμιάντο κυμαίνεται από 10,5 – 11,3 (μονάδες pH), ανάλογα με την προέλευση της ίνας και τη μέθοδο μέτρησης. Όταν επιτευχθεί αυτό το σημείο πραγματοποιείται κροκίδωση του διαλύματος [1].

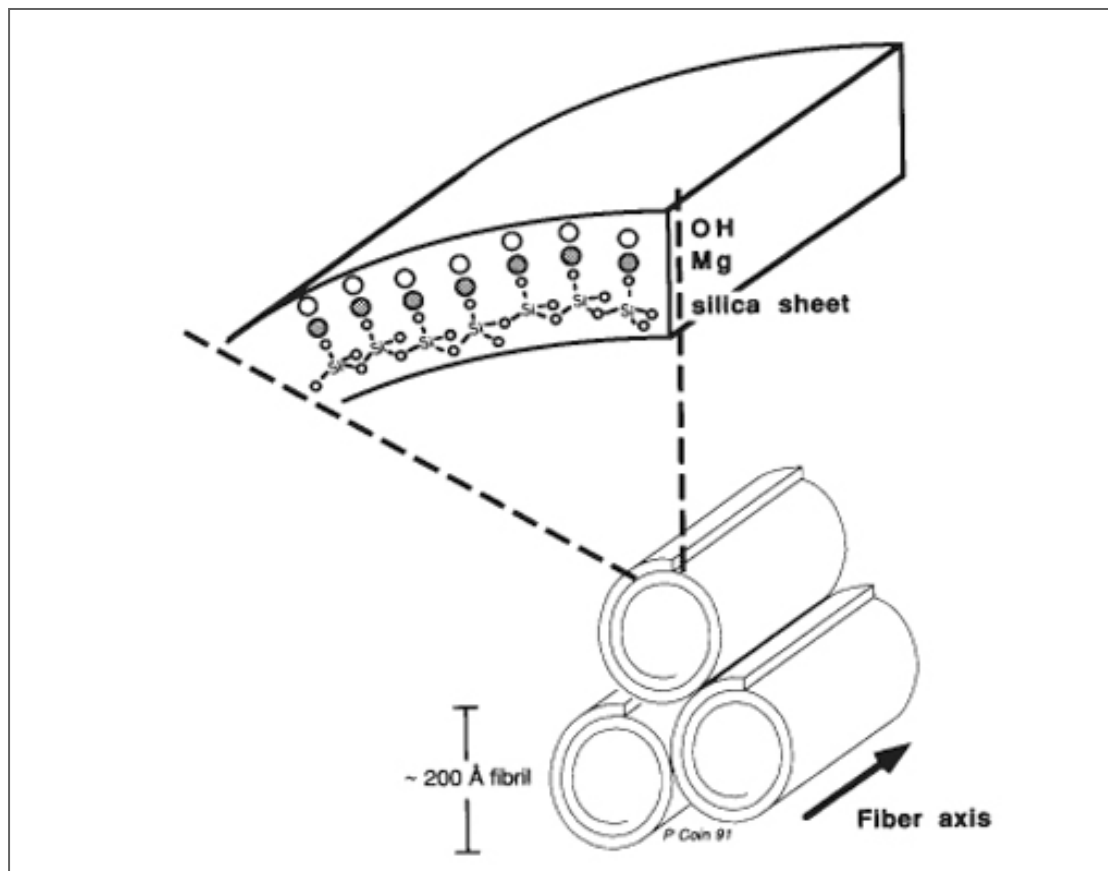
Μικροσκοπικά, η ίνα χρυσοσίλη είναι ένας σχηματισμός κοίλων επιπέδων με σπειροειδή μορφή. Η επίπεδη αυτή επιφάνεια αποτελείται από δύο στρώματα όπως φαίνεται στις Εικόνες 6, 7. Το πρώτο στρώμα δημιουργείται από τετράεδρα πυριτίου (SiO₄), διατεταγμένα σε ένα ψεύδο-εξαγωνικό δίκτυο, το οποίο ενώνεται με το δεύτερο στρώμα αποτελούμενο από οκτάεδρα του μαγνησίου [Mg(OH)₂] (χημικός τύπος του Βρουσίτη).



Εικόνα 6. Δομή χρυσοσίλη με τα χαρακτηριστικά τετράεδρα και οκτάεδρα να σχηματίζουν σπειροειδείς κυλίνδρους [16, 18].

Η διαφορά του μικρότερου, σε διάσταση, πλευρικού στρώματος των τετραέδρων του πυριτίου, πιεζόμενο από το μεγαλύτερο στρώμα των οκταέδρων μαγνησίου δημιουργεί ακριβώς αυτή την κυρτότητα με αποτέλεσμα τη σπειροειδή κυλινδρική μορφή (Εικόνες 6, 7). 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 [16, 17].



Εικόνα 7. Δομή της ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [12, 13].

1.6 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού αμιάντου (TEM, SEM, PCM, XRD, XRF)

Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού αμιάντου διαφέρουν ως προς την πολυπλοκότητα και επιλέγονται ανάλογα με την εκάστοτε ανάγκη συλλογής δεδομένων. Ουσιαστικά τα δείγματα προσδιορίζονται οπτικά, με μικροσκόπιο, ενώ για την ταυτοποίηση ενός ορυκτού βάσει της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιούνται μέθοδοι ακτίνων Χ. Οι παρατηρούμενες ίνες απεικονίζονται σε διάφορες μεγεθύνσεις και μετρούνται σύμφωνα με τους κανόνες και τις δυνατότητες κάθε μεθόδου. Ανάλογα με τη μέθοδο, τα αποτελέσματα προσδιορίζουν τον τύπο και τη συγκέντρωση των ινών αμιάντου όπως και τις διαστάσεις κάθε ίνας. Οι κυριότερες αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι:

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (**TEM** – Transmission Electron Microscopy)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (**SEM** - Scanning Electron Microscopy)
- Πολωτική μικροσκοπία (**PLM** – Polarized Light Microscopy)

- Μικροσκοπία αντίθεσης φάσης (**PCM** – Phase Contrast Microscopy)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (**IR** – Infrared Spectroscopy)
- Ηλεκτρονική μικροανάλυση (**EPMA** - Electron Probe Microanalysis)
- Περιθλασιμετρία ακτίνων x (**XRD** – X Ray Power Diffraction)
- Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων x (**XRF** – X Ray Fluoroscense)

Η ακριβέστερη και πιο ευαίσθητη μέθοδος για τη μέτρηση και αξιολόγηση των ινών αμιάντου στον αέρα είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και ιδιαίτερα η TEM. Η μέθοδος PCM που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία έχει βασικό μειονέκτημα την αδυναμία διάκρισης των ινών αμιάντου. Έτσι οι πληροφορίες που αφορούν στον τύπο ή το μέγεθος των ινών μπορούν να ληφθούν συμπληρωματικά με τη χρήση των μεθόδων TEM και SEM [20].

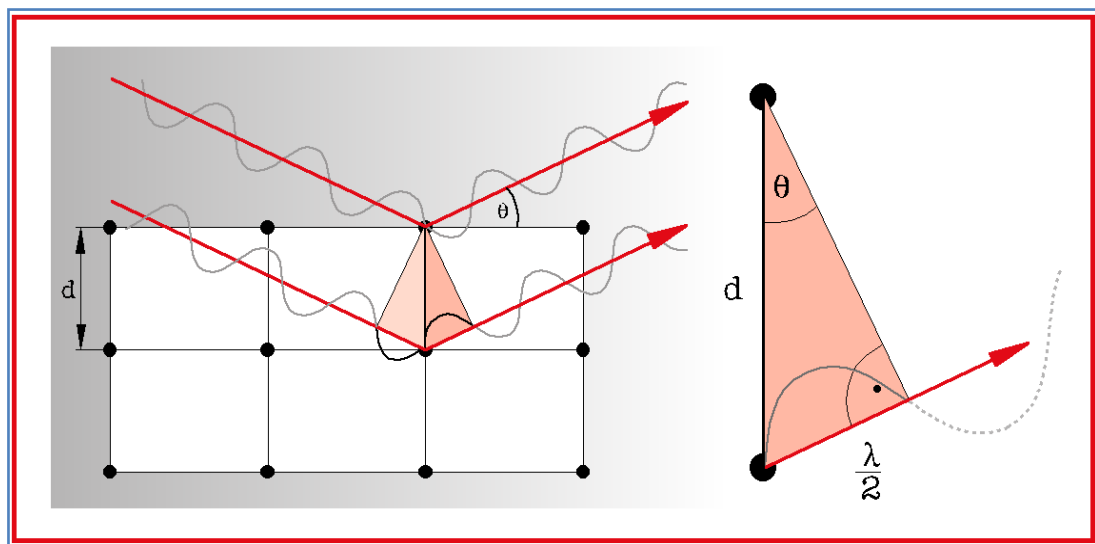
Σύμφωνα με τις οδηγίες διαφόρων οργανισμών (OSHA, NIOSH, EPA), μετρήσιμες είναι μόνο οι ίνες που έχουν ελάχιστο μήκος 5 μm , και λόγο διαστάσεων 3:1 (OSHA 1992). Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται ως ίνες/mL ή ίνες/ cm^3 .

Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία οι μέθοδοι προσδιορισμού αμιάντου για τις αναλύσεις που διεξήχθησαν.

- **Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction – XRD)**

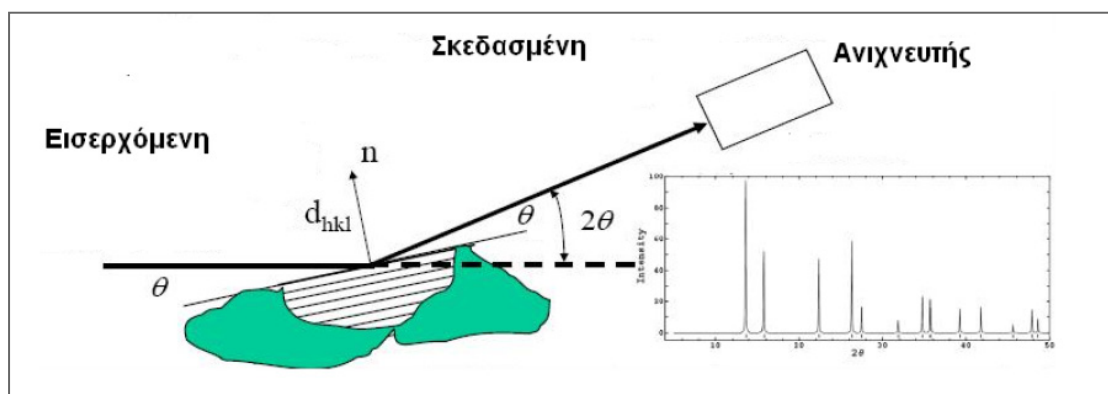
Η περίθλαση ακτίνων Χ σε δείγματα υπό μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Η γενική αρχή της έγκειται στην εξής πρόταση: Όταν ένα άτομο βρεθεί σε δέσμη ακτίνων Χ σκεδαννύει σύμφωνα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Εάν ένας στοίχος ισαπεχόντων ομοίων ατόμων, δηλαδή μονοδιάστατη πλεγματική διάταξη, βρεθεί μέσα σε μια δέσμη, τότε το κάθε άτομο θα σκεδαννύει την προσπίπτουσα ακτινοβολία κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Τα σκεδαννυόμενα κύματα συμβάλλουν μεταξύ τους και προς ορισμένες κατευθύνσεις προκύπτουν μέγιστα εντάσεως. Το σύνθετο φαινόμενο της σκεδάσεως και της συμβολής ονομάζεται περίθλαση των ακτίνων Χ από τα άτομα [21]. 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 πλέγματος ατόμων προκύπτει, πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων

ατόμων. Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$) και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση.



Εικόνα 8. Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων Χ στο πλέγμα [8]

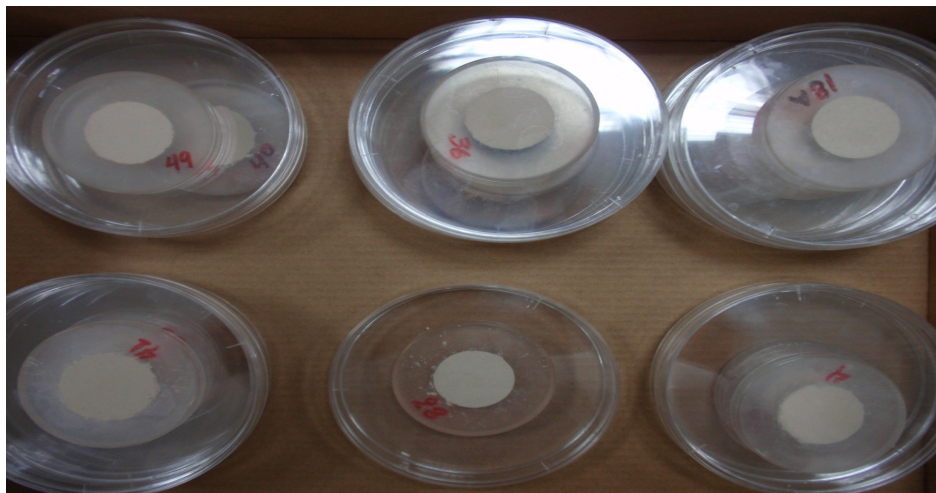
Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή [22, 23].



Εικόνα 9. Διάγραμμα πειραματικής διάταξης. Στα δεξιά απεικονίζεται η σκεδασμένη ένταση ως συνάρτηση της γωνίας [19]

Η προετοιμασία δειγμάτων προς ανάλυση ΧRD απαιτεί δείγματα λειοτριβημένα, βάρους περίπου 0,5 – 1 gr ανά δειγματοφορέα. Σε ότι αφορά στον ορυκτολογικό προσδιορισμό, έχει

καλύτερα αποτελέσματα σε δείγματα με μικρό αριθμό διαφορετικών ορυκτών. Γενικά, η ανάλυση δεν καταστρέφει το δείγμα δίνοντας τη δυνατότητα επανεξέτασής του [5].



Εικόνα 10. Δείγματα σκόνης αμιάντου προς ανάλυση XRD

Το όριο ανίχνευσης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, ανέρχεται περίπου στο 0,5% w/w μιας φάσης σε ένα μείγμα. Η μέθοδος όμως δεν μπορεί να ξεχωρίσει την ινώδη από την μη-ινώδη μορφοδομή ενός ορυκτού λόγω της πανομοιότυπης χημικής και φυσικής σύστασής τους. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η χρήση μικροσκοπίου [20].

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

Εάν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων οι οποίες καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-Χ, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής στοιβάδας από την εσωτερική στοιβάδα. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

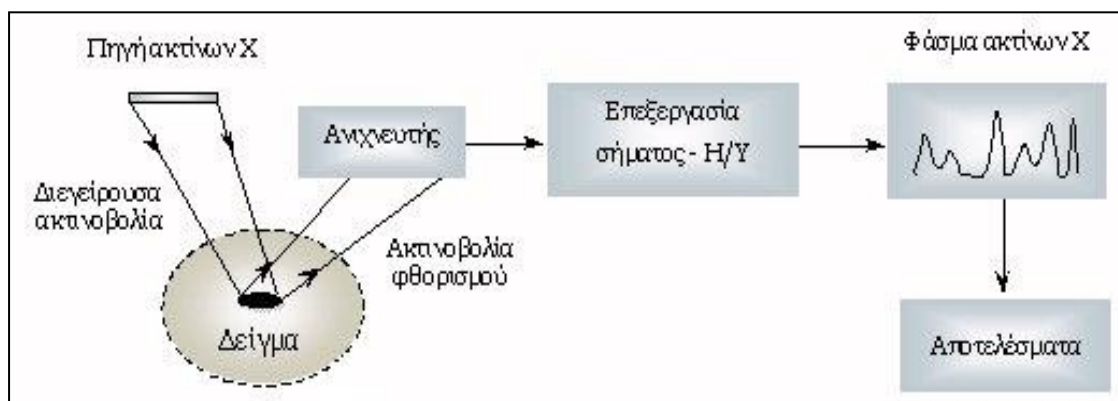
Η γεωμετρία του φασματομέτρου ακτίνων-Χ είναι όμοια με αυτή του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ (Εικόνα 11). Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$

Όπου:

θ : η γωνία περίθλασης,

$2d$: η ενδοκρυσταλλική απόσταση του μονοκρυσταλλου αναλυτή.

Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει φάσματα ακτίνων-Χ των στοιχείων του. Σαρτώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ με το γωνιόμετρο του φασματομέτρου, παρατηρούνται ανακλάσεις εφ' όσον πληρείται η εξίσωση του Bragg. Στη συνέχεια, λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς λ ($2d$:σταθερό, θ : μετράται) προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο [19].



Εικόνα 11. Λειτουργική διάταξη φασματομέτρου XRF [19]

Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων αναμιγνύουμε με ειδικό κερί το δείγμα και έπειτα με την προσθήκη βορικού οξέως οδηγούμε το δείγμα σε πρέσα ώστε να έχουμε μία συμπαγής κυλινδρική πλακέτα (Εικόνα 12) [19].

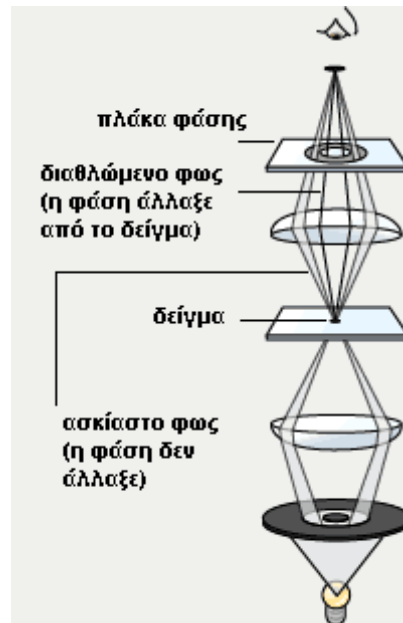


Εικόνα 12. Επεξεργασμένο δείγμα προς ανάλυση XRF

- **Μικροσκοπία Αντίθεσης Φάσης (Phase Contrast Microscopy – PCM)**

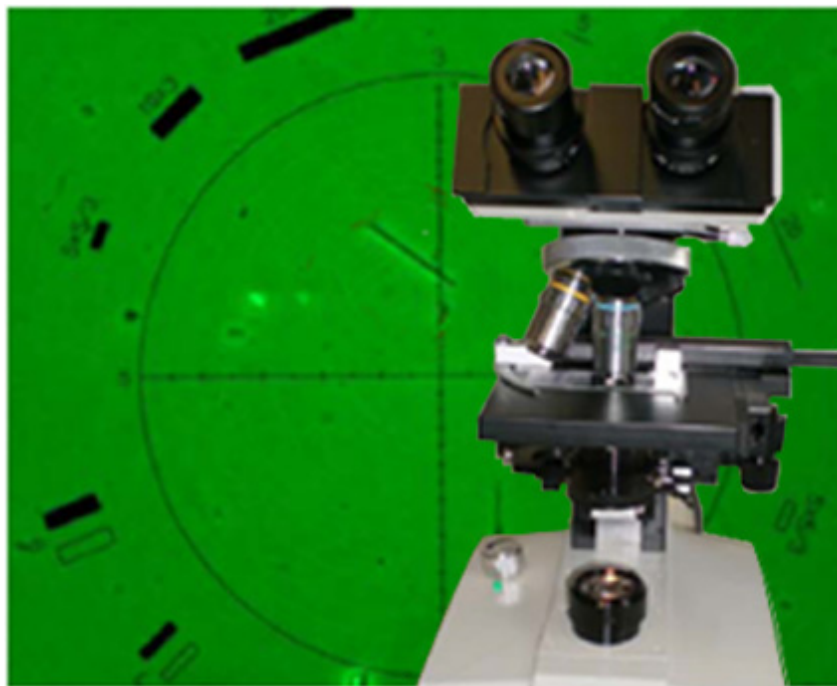
Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται από κοινού με τη μέθοδο TEM (πχ μέθοδος 7402) για τον προσδιορισμό των ινών. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα διάκρισης που δεν επιτρέπει τον

διαχωρισμό ινών αμιάντου από άλλες παρόμοιες ίνες. Ίνες μικρότερης διαμέτρου των $0.25\ \mu\text{m}$ δεν θα ανιχνευτούν με αυτή τη μέθοδο. Στην Εικόνα 13 παρουσιάζεται η διάταξη των φακών και η χαρακτηριστική εναλλαγή φάσεων του μικροσκοπίου,



Εικόνα 13. Διάταξη φακών και αλλαγή φάσεων στο PCM

Στην Εικόνα 14, διακρίνεται το χαρακτηριστικό πράσινο φόντο που χρησιμοποιείται κατά την ανίχνευση των ινών όπως και το πεδίο μέτρησής τους.



Εικόνα 14. Μικροσκόπιο αντίθεσης φάσης

1.7 Εμπορικές χρήσεις αμιάντου

Υπάρχουν αναφορές χρήσης αμιάντου από αρχαιολογικών χρόνων. Ωστόσο, η μαζική του εξόρυξη ξεκίνησε περίπου το 1870 – 1880 στον Καναδά και αργότερα στην ΕΣΣΔ [2]. Μετά τον 2^ο παγκόσμιο πόλεμο ο αμιάντος χρησιμοποιήθηκε εκτενώς για την κατασκευή και ανακαίνιση σχολείων και άλλων δημόσιων κτιρίων [1]. Έτσι διαπιστώνεται η χρήση του αμιάντου κυρίως σε δομικά υλικά και μονώσεις [2]. Ο χρυσότιλης είναι το είδος που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον (90 - 97%), με τον αμοσίτη και τον κροκιδόλιθο να ακολουθούν [8]. Πρέπει να σημειωθεί πως για την εκάστοτε χρήση και τον καθορισμό αυτής, είναι αναγκαία η κατάταξή του, βάσει του μήκους των ινών [1]. Η κατάταξη γίνεται κατά QAMA^[ANNEX] για όλους τους τύπους αμιάντου έτσι ώστε η εμπορική του διάθεση να γίνεται τυποποιημένα [1,10]. Ο επεξεργασμένος αμιάντος αποτελείται από εξαιρετικά λεπτές, μαλακές και αρκετά ελαστικές ίνες που έχουν κυμαινόμενο μήκος από 10 έως 12 mm. Είναι εύκαμπτες και υποδιαιρούνται σε μικρότερα ινίδια. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι χρήσεις του αμιάντου ξεπερνούσαν τις 3000. Οι πιο διαδεδομένες από αυτές αφορούσαν στην παρασκευή ενισχυμένων προϊόντων τσιμέντου (ευρεία χρήση αμιαντοτσιμέντου στην Ελλάδα [4]), μονωτικών υλικών, προστατευτικών στολών και γαντιών, στεγανώσεων, τσιμουχών, φλαντζών, υφασμάτων, φρένων αυτοκινήτων, συγκολλητικών μέσων και πολλών άλλων. Στο παράρτημα γίνεται εκτενή αναφορά των χρήσεων^[ANNEX], αναδεικνύοντας εν μέρει τις ποσότητες και το εύρος που απαντώνται τα αμιαντούχα υλικά, κατανοώντας ταυτόχρονα το μεγάλο πρόβλημα λόγω της τοξικότητας και της καρκινογένεσής του.

Σήμερα οι χρήσεις έχουν περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό και ο αμιάντος αντικαθίσταται σε πολλές περιπτώσεις από υποκατάστατα αμιάντου όπως πυριτικό ασβέστιο, ίνες άνθρακα, κεραμικές ίνες, διάφορες οργανικές ίνες (πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου, πολυτετραφθοροαιθυλενίου, κ.α.) και άλλων, όχι απαραίτητα, ινωδών υλικών [1]. Η παραγωγή του έχει μειωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό και πολλές χώρες, μεταξύ τους η Ελλάδα και γενικά η Ευρώπη, έχουν απαγορεύσει την εξόρυξη, την παραγωγή και τη χρήση. Υπάρχουν ακόμα ανεπτυγμένες χώρες (Ρωσία, Καναδάς, Βραζιλία) που παράγουν προϊόντα που περιέχουν αμιάντο, αλλά οι τάσεις είναι πτωτικές με εξαίρεση τη Βραζιλία. Το ενδιαφέρον έγκειται σε χώρες (Ινδία, Πακιστάν, Ινδονησία, Ταϊλάνδη, Ιράκ) οι οποίες λόγω του ότι δεν έχουν αναπτύξει τον τομέα κοινωνικής προστασίας και υγείας, όπως οι χώρες στην Ευρώπη, αυξάνουν τις εισαγωγές σε αμιάντο, υποκλύπτοντας στις πιέσεις των λόμπυ αμιάντου. Χαρακτηριστικό είναι πως στην Ινδία αυξήθηκε η παραγωγή προϊόντων αμιάντου κατά 30% περίπου, από τους 76000 το '98-'99 στους 100000 τόνους το '02-'03 [11].

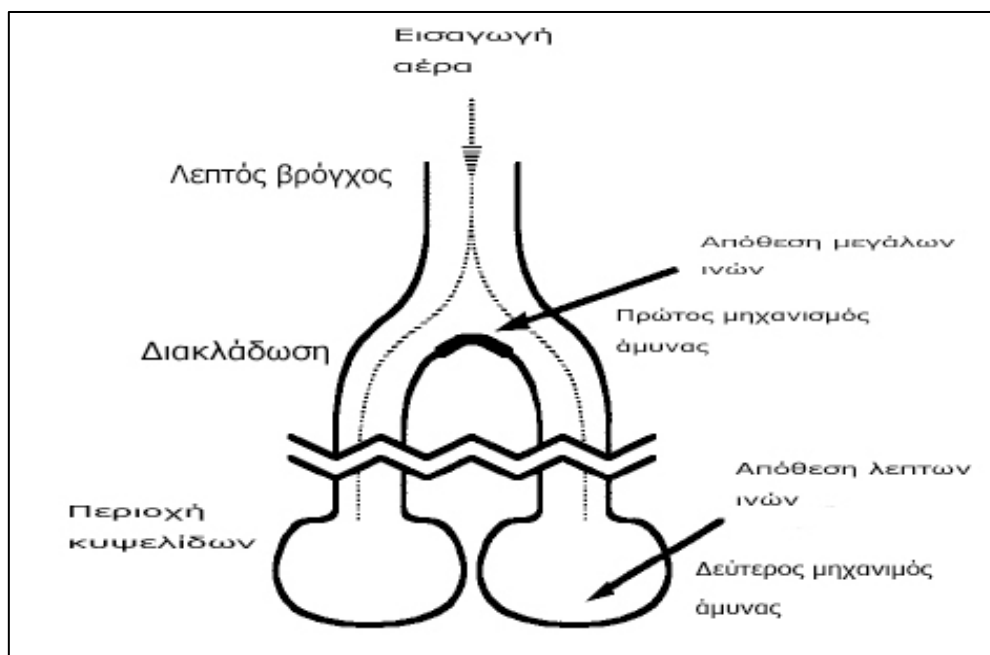
Στην Ελλάδα, η εμφάνιση προϊόντων αμιάντου, παρατηρείται σήμερα σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σε δημόσια κτήρια (σχολεία, νοσοκομεία, στρατιωτικές εγκαταστάσεις, κλπ), σε κατοικίες και αγροτικά κτήρια [9].

1.8 Επιπτώσεις στην υγεία

Η κατάθεση νομοθετικών πλαισίων απαγόρευσης της χρήσης του αμιάντου, η ανάπτυξη τεχνολογιών αιχμής για την ασφαλή απομάκρυνση και επεξεργασία του καθώς και η εκτεταμένη ιατρική μελέτη της επίδρασής του στην ανθρώπινη υγεία είναι αποτέλεσμα του μεγάλου αριθμού θανατηφόρων κρουσμάτων κυρίως σε πληθυσμούς που εκτέθηκαν κατά την περίοδο άνθισης της χρήσης του αμιάντου.

Έχουν διεξαχθεί πολλές εργασίες που διερευνούν τις ιδιότητες της επιφάνειας των ινών αμιάντου, όμως οι φυσικές του ιδιότητες είναι κατά κύριο λόγο αυτές που τον χαρακτηρίζουν τοξικό και συγκεκριμένα η γεωμετρική δομή της ίνας.

Οι μηχανισμοί προστασίας των αναπνευστικών οργάνων (καλυμμένες με βλεννογόνο είσοδοι αέρα όπως: μύτη, στόμα, τραχεία, βρόγχους και βρογχόλια) δεν επιτρέπουν σε διάφορα σωματίδια να περάσουν στον οργανισμό και κυρίως στο πνευμονικό σύστημα. Υπάρχουν όμως και σωματίδια με τέτοια γεωμετρική δομή (ίνες) που ξεπερνούν αυτή την πρώτη άμυνα και εισέρχονται στους πνεύμονες. Τότε ενεργοποιείται ο μηχανισμός καθαρισμού σκόνης. Σ' αυτό το σημείο οι χαρακτηριστικές επιμήκεις ίνες αμιάντου καταφέρνουν και διεισδύουν στις πνευμονικές κυψελίδες (Εικόνα 15).



Εικόνα 15. Απόθεση ινών στο πνευμονικό σύστημα και μηχανισμοί άμυνας [14].

Λόγω της αδυναμίας των μηχανισμών των πνευμόνων να απομακρύνουν τις ίνες αναπτύσσονται σωματίδια αμιάντου (Ferruginous body). Με την επανειλημμένη εισπνοή ινών, τα σωματίδια αμιάντου παραμένουν σταθερά στη θέση τους, συσσωρεύονται, οδηγώντας σε σκλήρυνση των ιστών του πνεύμονα με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή μείωση της επιφάνειας ανταλλαγής αέρα. Ως εκ τούτου ο πνεύμονας παρουσιάζει τάση για συρρίκνωση. Η προαναφερθείσα πληγή ονομάζεται ίνωση και διακρίνεται σε δύο είδη:

- Αμιάντωση (ίνωση του πνευμονικού παρεγχύματος)
- Ίνωση του υπεζωκότα (ίνωση της επιφάνειας του υπεζωκότα)

Η αμιάντωση και η ίνωση υπεζωκότα επιφέρουν κατά κανόνα περαιτέρω επακόλουθες ασθένειες όπως βρογχιεκτασία, υπερτροφία δεξιού ημικαρδίου και εμφυσήματα. Γενικά, δεν υπάρχει θεραπεία για τις ινώσεις.

Πέρα από τα παραπάνω έχει αποδειχθεί ότι ο αμιάντος είναι καρκινογόνος ουσία και μάλιστα πολύ ισχυρή με αποτέλεσμα την καρκινογένεση. Σ' αυτή την περίπτωση παίζει ιδιαίτερο ρόλο

εκτός από τη γεωμετρία της ίνας, η βιοσταθερότητα των ανθρώπινων ιστών. Εμφανίζονται κυρίως δύο τύποι καρκίνου:

- Καρκίνος του πνεύμονα (50% λόγω αμιάντωσης)
- Μεσοθηλίωμα (επιθετικό είδος καρκίνου)
- Άλλοι τύποι καρκίνου (μικρότερη συσχέτιση με τον αμιάντο)

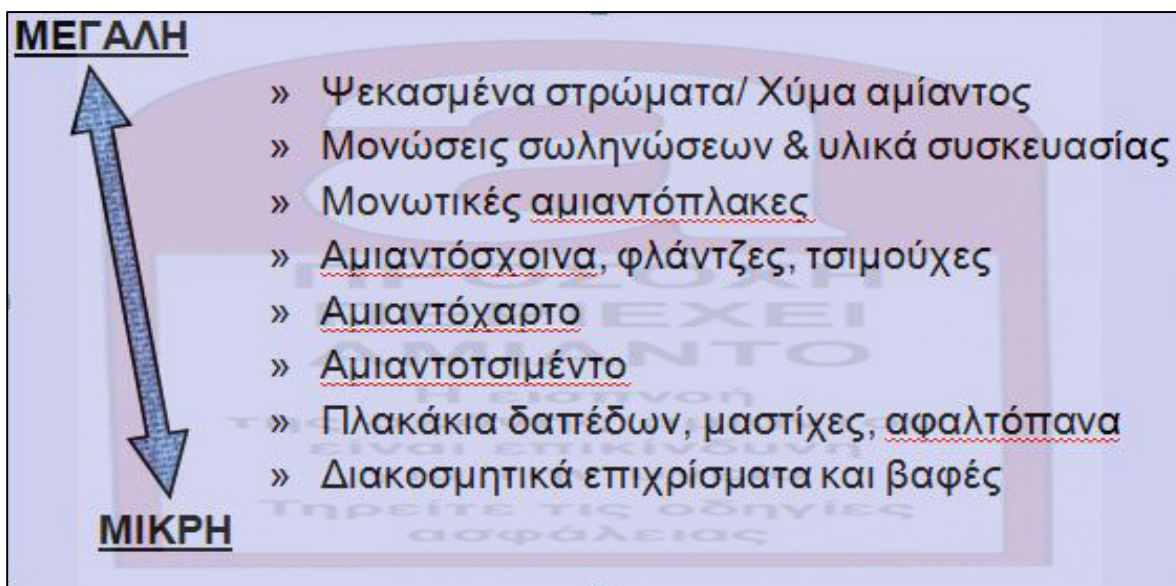
Πρέπει να τονιστεί ότι οι καπνιστές έχουν περισσότερες πιθανότητες να αναπτύξουν νόσους όπως κάποια ίνωση ή καρκίνο [1]. Το κάπνισμα καταστρέφει τους φυσικούς μηχανισμούς άμυνας, συνεπώς οι πνεύμονες είναι πιο ευαίσθητοι σε πολλά είδη μολύνσεων. Οι καπνιστές που εκτίθενται σε αμιάντο παρουσιάζουν 53 φορές μεγαλύτερη πιθανότητα να εμφανίσουν καρκίνο από τα μη εκτιθεμένα άτομα τα οποία δεν καπνίζουν [4].

Όταν αναφερόμαστε σε κίνδυνο λόγω αμιάντου, εννοούμε την περίπτωση που υπάρχει απελευθέρωση ινών, άρα μια πρωταρχική συγκέντρωση ινών στον αέρα [9]. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι λεπτές ίνες αμιάντου μπορούν να παραμείνουν αιωρούμενες στον ατμοσφαιρικό αέρα για πολλές ώρες έως και μέρες. Ένα ποσοστό των αιωρούμενων ινών αμιάντου προέρχεται από τη φυσική διάβρωση ενώ ένα άλλο από την απελευθέρωσή τους λόγω σύγκρουσης και καταστροφής υλικού με περιεχόμενο αμιάντο, φθοράς και έλλειψης συντήρησης καθώς και λόγω εργασιών στο υλικό όπως τρύπημα, πριόνισμα, καθαρισμα, βάψιμο, επισκευή κλπ [2, 9].

Η δυνατότητα αποδέσμευσης ινών φαίνεται στην Εικόνα 16. Επικίνδυνος αμιάντος λοιπόν, νοείται ο αμιάντος ο οποίος είναι εύθρυπτος (πυκνότητα ουσίας ιοντικών δεσμών $<1000 \text{ kg/m}^3$), δηλαδή όταν θρυμματίζεται με το χέρι. Για παράδειγμα ο ψεκασμένος αμιάντος είναι σε μεγάλο βαθμό εύθρυπτος, ενώ τα πλακάκια δαπέδου όχι [9].

Σε αστικό και βιομηχανικό (κτηριακό) περιβάλλον μετράται αυξημένη ποσότητα σε σχέση με τις μη-αστικές περιοχές. Αυτό οφείλεται στη χρήση του αμιάντου σε διάφορες εφαρμογές. Υπολογίζεται ότι ο αέρας περιέχει $0,01 - 0,1 \text{ ίνες/cm}^3$ και εκτιμάται ότι κατά μέσο όρο εισπνέουμε ημερησίως $10000 - 15000$ ίνες αμιάντου [2].

Οι ίνες που θεωρούνται περισσότερο επικίνδυνες είναι αυτές με μήκος μεγαλύτερο των $5 \mu\text{m}$, πλάτος μικρότερο των $3 \mu\text{m}$ και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3 [1].



Εικόνα 16. Κατανομή υλικών βάσει της δυνατότητας αποδέσμευσης ινών αμιάντου [9].

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. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization - WHO) καθορίζει αντίστοιχα το όριο σε 2 ίνες/cm³ αέρα στο χώρο εργασίας. Στον πίνακα 2 που ακολουθεί αναφέρονται τα όρια που θέτουν διάφοροι οργανισμοί [7].

ΕΕ (Ευρωπαϊκή Έν.)	0,1	Ίνες/cm ³
OSHA	0,1	Ίνες/cm ³
WHO	2	Ίνες/cm ³
EPA	0,000004	Ίνες/cm ³

Πίνακας 2. Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα, για 8ωρη σταθμισμένη έκθεση [7].

Συμπερασματικά αξίζει να σημειωθεί πως παρόλα τα όρια που έχουν τεθεί, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα τεκμηριωμένο **κατώτερο όριο συγκέντρωσης αμιάντου**, κάτω από το οποίο παύουν να υφίστανται κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία και αφετέρου στην καρκινογόνο φύση της ουσίας. Εκεί έγκειται η αυστηρότητα του σημερινού νομοθετικού πλαισίου που εξετάζεται στην παρακάτω ενότητα [7].

1.9 Νομοθετικό πλαίσιο

Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο για τον αμιάντο, συμπεριλαμβάνει Νόμους (Ν), Υπουργικές Αποφάσεις (ΥΑ) και προεδρικά Διατάγματα (ΠΔ) σχετικά με τις εμπορικές χρήσεις, την εξόρυξη, την παραγωγή, την υγιεινή και ασφάλεια των εργαζομένων. Τα περισσότερα βασίζονται σε οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και μπορούν να διαφοροποιηθούν σε τρεις επιμέρους κατηγορίες. Στην απεικόνιση που ακολουθεί παρουσιάζεται ο πίνακας που αναφέρει τις επιμέρους κατηγορίες, τις αντίστοιχες βασικές οδηγίες τους, καθώς και τα βασικά σημεία αυτών. Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο^[ANNEX] κάνει ουσιαστικά την εμφάνισή του το 1988, με το Π.Δ. 70α, ένα ολοκληρωμένο και εμπειριστατωμένο νομοθέτημα, που καλύπτει το σύνολο των θεμάτων που αφορούν τον αμιάντο.

Στην Ελλάδα λειτούργησε μεγάλο μεταλλείο εξόρυξης αμιάντου (Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδος - ΜΑΒΕ Κοζάνης) όπως και εργοστάσια παραγωγής προϊόντων αμιάντου (Εύβοια, Θεσσαλονίκη, Πάτρα), κατατάσσοντας την Ελλάδα στην 7^η θέση παραγωγής και εξόρυξης αμιάντου, παγκοσμίως. Χαρακτηριστικό είναι ότι η Δανία άρχισε την απαγόρευση χρήσης αμιάντου με ψεκασμό το 1972 και επέβαλε καθολική απαγόρευση χρήσης αμιάντου το 1986. Η Ελλάδα είναι μία από τις τελευταίες χώρες (μαζί με την Πορτογαλία και την Ισπανία) στην ΕΕ που απαγόρευσε την παραγωγή, εισαγωγή, εμπορία και χρήση αμιάντου με τελική ημερομηνία την 1/1/2005. Το πιο πρόσφατο Π.Δ. είναι το 212/2006 περί προστασίας των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμιάντο κατά την εργασία, σε συμμόρφωση με την οδηγία 83/477/ΕΟΚ. Είναι φανερό πως η απομάκρυνση των υλικών με περιεχόμενο αμιάντο και γενικά η απορρύπανση των αμιαντούχων αποβλήτων αρχίζει τελικά τώρα στην Ελλάδα [1, 2, 4, 11].

ΝΟΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ [1]

Βασικές Οδηγίες	Περιεχόμενο	Βασικά σημεία
1^η Κατηγορία (76/769, 83/478, 85/610, 91/659, κ.α.)	Περί προσεγγίσεως των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων των κρατών μελών που αφορούν περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και χρήση επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων.	<i>Είναι η βασική οδηγία που περιορίζει την χρήση και εμπορία του αμιάντου στην Ε.Ε. Έχει υποστεί περισσότερες από 29 τροποποιήσεις. Ο χρυσοσίλης απαγορεύτηκε σε όλες σχεδόν τις χρήσεις του και τα προϊόντα στα οποία προστίθεται σκόπιμα, με μια μόνον εξαίρεση, των διαφραγμάτων εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης (παραγωγή χλωρίου). Η απαγόρευση δικαιολογείται βάσει της θέσης ότι η έκθεση των εργαζομένων και άλλων χρηστών είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί. Θεσπίστηκαν διατάξεις υποχρεωτικής επισήμανσης συσκευασμένων και μη προϊόντων. Από 27/8/1999 – 31/8/2004 δεν επιτρέπεται η εισαγωγή νέων εφαρμογών χρυσοσιλικού αμιάντου στην επικράτεια των κρατών μελών της Ε.Ε. Λήξη προθεσμίας επιβολής απαγόρευσης 1/1/2005.</i>
2^η Κατηγορία (83/477, 89/391 κ.α.) Εναρμονισμός ελληνικής νομοθεσίας σύμφωνα με το ΠΔ 70 ^ο /1988(τροπ. ΠΔ 175/1997 & ΠΔ 159/1999 & ΠΔ 399/1994)	Περί προστασίας των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμιάντο κατά τη διάρκεια της εργασίας.	<i>Καθορίζονται συγκεκριμένα μέτρα για την προαγωγή της ασφάλειας και την υγεία των εργαζομένων που εκτίθενται σε καρκινογόνους παράγοντες την περίοδο της εργασίας (όρια έκθεσης, σύστημα κοινοποίησης του εργοδότη προς την υπεύθυνη αρχή του κράτους, πρόσβαση εργαζομένων στο έγγραφο κοινοποίησης, οροθέτηση και ειδική σήμανση στους χώρους διεξαγωγής, τακτικές μετρήσεων συγκέντρωσης ινών στον αέρα).</i>
3^η Κατηγορία (87/217, 84/360, 96/61 κ.α.) Εναρμονισμός ελληνικής νομοθεσίας σύμφωνα με την ΚΥΑ 8243/1113/1991.	Περί πρόληψης και μείωσης της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμιάντο.	<i>Σχετίζεται με τα μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης της ρύπανσης από αμιάντο στον αέρα και το υδάτινο περιβάλλον. Αναφέρεται στα αναγκαία μέτρα για βιομηχανικές εγκαταστάσεις μεταξύ των οποίων και εγκαταστάσεις παραγωγής και τελικής επεξεργασίας προϊόντων με χρήση ακατέργαστου αμιάντου (πρόληψη και περιορισμός, αν είναι δυνατό στην πηγή, για τις εκπομπές αμιάντου στον αέρα, για τα υδάτινα λύματα και στερεά απόβλητα αμιάντου). Ορίζεται χρήση της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας (best available technology) με μη υπερβολικό κόστος και συμπεριλαμβανομένης όπου ενδείκνυται της ανακύκλωσης ή της επεξεργασίας.</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

2



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

2.1 Ιστορική ανασκόπηση

Οι υδροθερμικές επεξεργασίες, που χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών και εξελίσσονται σε υψηλές θερμοκρασίες, λαμβάνουν χώρα στην υποκρίσιμη και υπερκρίσιμη περιοχή.

Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τα υπερκρίσιμα ρευστά. Αυτό το ενδιαφέρον εκφράστηκε σε διάφορες φάσεις χρονικά, ποσοτικά και βάσει σύστασης πειραματικών διατάξεων.

Η ανακάλυψη του κρίσιμου σημείου του νερού χρονολογείται το 1822 από τον Baron Charles Cagniard de la Tour* [14]. Έτσι ορίστηκε η υπερκρίσιμη κατάσταση, δηλαδή η κατάσταση σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από το κρίσιμο σημείο. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι κρίσιμες θερμοκρασίες και πιέσεις διαφόρων ουσιών.

ΟΥΣΙΕΣ	ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΙΕΣΗ (atm)	ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/ml)
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO ₂)	31.3	72.9	0.448
ΑΜΜΩΝΙΑ (NH ₄)	132.4	112.5	0.235
ΝΕΡΟ (H ₂ O)	374.15	218.3	0.315
ΥΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (N ₂ O)	36.5	71.7	0.45
ΜΕΘΑΝΙΟ (CH ₄)	-82.1	45.8	0.2
ΕΘΑΝΙΟ (C ₂ H ₆)	32.28	48.1	0.203
ΕΘΥΛΕΝΙΟ (C ₂ H ₄)	9.21	49.7	0.218

ΠΡΟΠΑΝΙΟ (C ₃ H ₈)	96.67	41.9	0.217
ΠΕΝΤΑΝΙΟ (C ₅ H ₁₂)	196.6	33.3	0.232
ΜΕΘΑΝΟΛΗ (CH ₃ OH)	240.5	78.9	0.272
ΕΘΑΝΟΛΗ (C ₂ H ₅ OH)	243	63	0.276
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ	235.3	47	0.273
ΙΣΟΒΟΥΤΑΝΟΛΗ	275	42.4	0.272

Πίνακας 3. Πίνακας κρίσιμης θερμοκρασίας, πίεσης και πυκνότητας διαφόρων ουσιών [19]

Επομένως, για την μελέτη και αξιοποίηση των ρευστών κοντά ή μετά το κρίσιμο σημείο απαιτείται υψηλής αντοχής πειραματική διάταξη (σε πίεση και θερμοκρασία). Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή της εκχύλισης με υπερκρίσιμα ρευστά ήταν η εκχύλιση της καφεΐνης από τους κόκκους καφέ το δεύτερο μισό της δεκαετίας του '60. Περίπου 15 χρόνια αργότερα άρχισαν να αναπτύσσονται πιλοτικές μονάδες με σκοπό την καταστροφή οργανικών ρύπων. Από το 1978 που έγινε στη Γερμανία πρακτική εφαρμογή της μεθόδου, τέθηκαν σε λειτουργία και άλλες πειραματικές διατάξεις. Την ίδια εποχή το Αμερικανικό Υπουργείο Αμύνης (US Department of Defense) είχε ξεκινήσει μελέτες για τη χρήση υπερκρίσιμου νερού στην εξουδετέρωση χημικών όπλων. Έκτοτε η αποτελεσματικότητα του υπερκρίσιμου νερού στην καταστροφή οργανικών ρύπων έχει αποδειχθεί σε περιπτώσεις εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων και εκρηκτικών στο έδαφος καθώς και πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων (ΡΑΗ's) και πολύ-χλωριωμένων διφαινυλίων σε εδάφη και πυθμένες ποταμών. Την τελευταία δεκαετία, έχει δοθεί έμφαση στη χρήση ^[ANNEX] των υπερκρίσιμων ρευστών ως διαλυτών σε οργανικές αντιδράσεις για την παρασκευή νέων ουσιών ή τη μείωση του χρόνου και θερμοκρασίας γνωστών αντιδράσεων (Takuri Miki. et al, 2008, Xiaochang Sun. et al, 2008) [15].

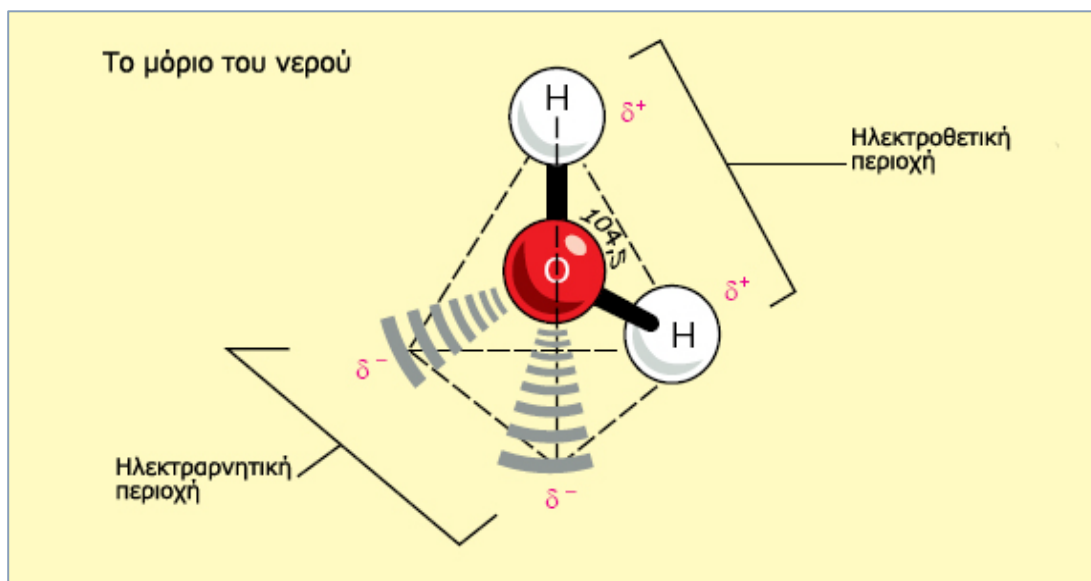
Για την κατανόηση των υπερκρίσιμων ρευστών και ειδικότερα του υπερκρίσιμου νερού, είναι αναγκαίο να μελετηθεί η χημεία του νερού και οι φυσικοχημικές ιδιότητές του, από τις κανονικές έως τις υπερκρίσιμες συνθήκες, διαπιστώνοντας τις νέες ιδιότητες του νερού που το καθιστούν τόσο εξαιρετικό μέσο επεξεργασίας υλικών.

2.2 Χημεία νερού

Το μόριο του νερού (H_2O , $\text{MB}=18$) αποτελείται από δύο μόρια υδρογόνου και ένα οξυγόνου. Στην πραγματικότητα το νερό συνίσταται από μίγμα μορίων νερού διαφορετικού μοριακού βάρους, αφού υπάρχουν τρία γνωστά ισότοπα υδρογόνου (^1H , ^2H , ^3H) και έξι οξυγόνου (^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O). Με τα τρία ισότοπα του υδρογόνου και τα τρία σταθερά του οξυγόνου, σχηματίζονται 18 πιθανοί συνδυασμοί ισωτόπων του νερού [12].

Το σημείο πήξης του νερού είναι $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K) και το σημείο βρασμού $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373 K) σε πίεση 760 mmHg (1 atm ή $1,01325\text{ bar}$). Έχει θερμότητα εξαέρωσης 9720 cal/mol (η θερμότητα που χρειάζεται για να διασπαστούν οι δεσμοί H) [7]. Έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από άλλους διαλύτες, λόγω της ύπαρξης των δεσμών υδρογόνου [8].

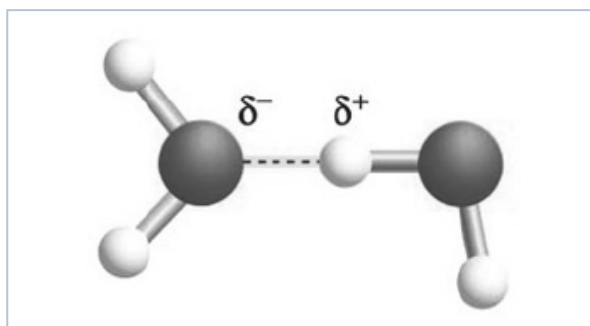
Το μόριο του νερού με τα δύο άτομα υδρογόνου συνδεδεμένα με ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζει ισοσκελές τρίγωνο με μορφή $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ και γωνία $104,5^{\circ}$ (Εικόνα 17).



Εικόνα 17. Το μόριο του νερού εμφανίζει δύο ηλεκτρικά αντίθετα φορτισμένες περιοχές όπως διακρίνεται στο νοητό τετράεδρο [17].

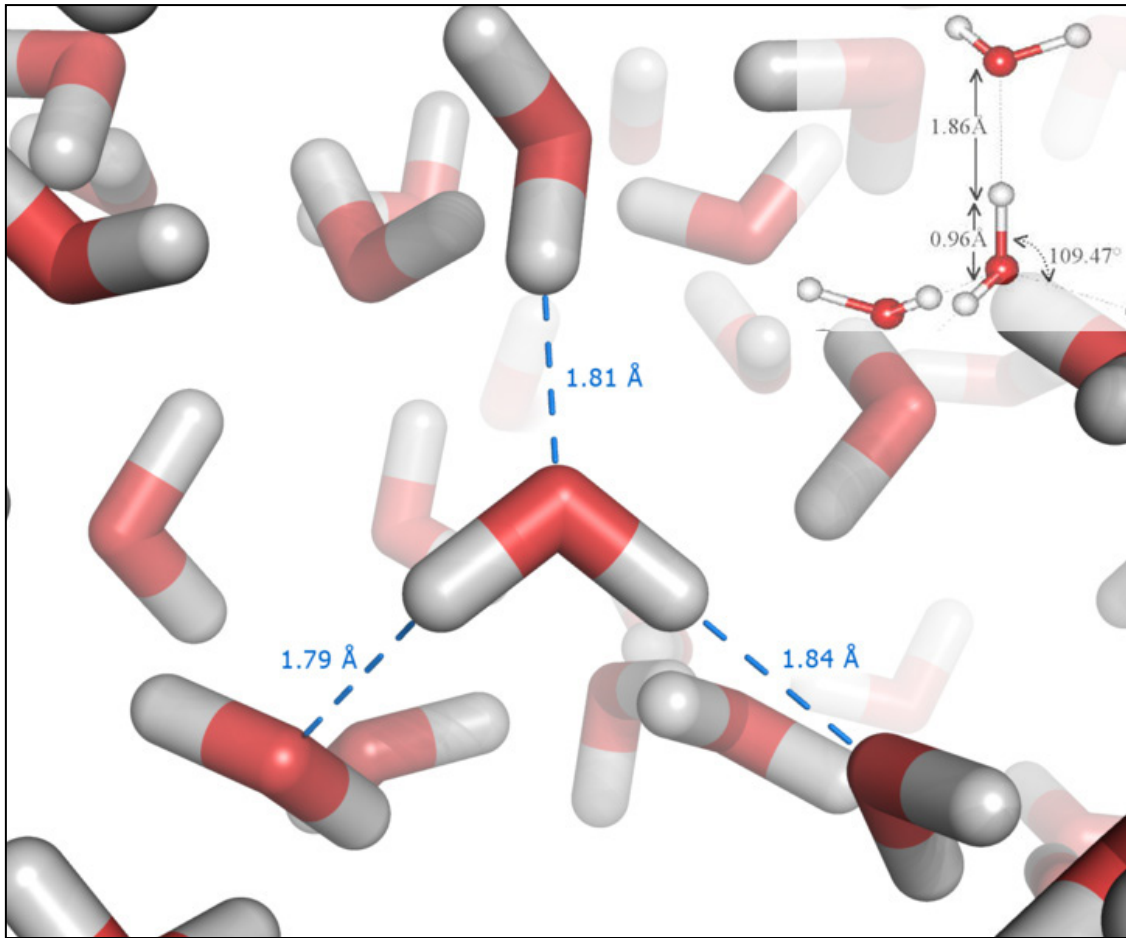
Το άτομο του οξυγόνου είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό (μεγαλύτερη έλξη ηλεκτρονίων) από το άτομο του υδρογόνου και λόγω της γωνιακής γεωμετρίας, το μόριο του νερού είναι διπολικό, δηλαδή εμφανίζει διπολική ροπή (σ' αυτόν τον παράγοντα οφείλεται και η μεγάλη επιφανειακή τάση). Η απόσταση του δεσμού $\text{O}-\text{H}$, σε ισορροπία, είναι $0,96\text{ \AA}$ ($1\text{ Angstrom} = 10^{-10}\text{ m}$).

Τα μόρια του νερού έλκονται μεταξύ τους και έτσι δημιουργούνται πολυμερή με μορφή ασθενών συσσωματωμάτων [6, 7, 12]. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων τους (διαμοριακές δυνάμεις) καθορίζουν τις θερμοφυσικές ιδιότητες των καθαρών ενώσεων αλλά και των μειγμάτων τους. Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ελκτικές ή απωστικές. Οι ελκτικές ταξινομούνται σε φυσικές και χημικές ανάλογα με την ισχύ τους: οι φυσικές δυνάμεις είναι ασθενέστερες και οφείλονται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (τύπου Coulomb) μεταξύ των μορίων, ενώ οι χημικές είναι ισχυρότερες, ώστε οδηγούν στο σχηματισμό των φυσικών συσσωματωμάτων [1]. Οι μεταξύ δεσμοί των μορίων του νερού (λόγω ηλεκτροστατικότητας), που σχηματίζονται, χαρακτηρίζονται γενικά ασθενείς δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 18). Είναι οι πιο ευρέως απαντώμενες χημικές διαμοριακές δυνάμεις και έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των ενώσεων [6, 7, 12]. Η διαφορά των δεσμών υδρογόνου με τους υπόλοιπους χημικούς δεσμούς έγκειται στην δύναμη του δημιουργούμενου δεσμού: οι δεσμοί υδρογόνου έχουν δύναμη συνήθως μεταξύ 8 και 40kJ/mol, ενώ η συνηθισμένη δύναμη ενός ομοιοπολικού δεσμού είναι στην περιοχή μεταξύ των 200 και 400kJ/mol. Ως εκ τούτου οι δεσμοί υδρογόνου διασπώνται σχετικά εύκολα και γι' αυτό οι επιδράσεις των δεσμών υδρογόνου συνήθως ελαττώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η μεγάλη κινητική ενέργεια των μορίων επαρκεί για τη διάσπασή τους [1].



Εικόνα 18. Ο δεσμός υδρογόνου (διακεκομμένη γραμμή) που αναπτύσσεται μεταξύ δύο μορίων νερού. Με σκούρο γκρι χρώμα παριστάνονται τα άτομα του οξυγόνου, ενώ με λευκό τα άτομα του υδρογόνου.[1]

Η τυπική απόσταση του H και του O στο δεσμό του υδρογόνου είναι 1,97 Å εξαρτώμενη από τη δύναμη του δεσμού, τη θερμοκρασία και την πίεση (Εικόνα 19). Σ' αυτούς τους δεσμούς οφείλονται οι 'ιδιαιτερές' ιδιότητες του νερού, όπως το υψηλό σημείο τήξης/βρασμού, η μεγάλη θερμοχωρητικότητα, η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά και επιφανειακή τάση.



Εικόνα 19. Δεσμοί H, χαρακτηριστικές αποστάσεις και γωνίες. [9, 10]

Η διηλεκτρική σταθερά ϵ_r (αδιάστατο μέγεθος) μιας ουσίας είναι ο βαθμός μεταβολής του κατανεμημένου ηλεκτρικού φορτίου σε μια ουσία, όταν σε αυτή εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο [6, 7, 9, 12]. Διαφορετικά θα λέγαμε ότι είναι ένα μέγεθος που εκφράζει την ικανότητα του νερού να διατηρεί χωριστά τα φορτία [12]. Η εξίσωση που εκφράζει τη διηλεκτρική σταθερά είναι:

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

όπου $\epsilon = q_1 q_2 / 4\pi r V$ (διηλεκτρική σταθερά του μέσου)

$\epsilon_0 = q_1 q_2 / 4\pi r V_0$ (διηλεκτρική σταθερά στο κενό)

q_1, q_2 = δύο φορτίσεις

r = η απόσταση που τις διαχωρίζει

V = το ενεργειακό δυναμικό της αλληλεπίδρασης

Η διηλεκτρική σταθερά εξαρτάται από τη διπολική ροπή του μορίου, κατά συνέπεια από τη δομή του. Στην περίπτωση του νερού η διηλεκτρική σταθερά είναι αρκετά μεγαλύτερη από το αναμενόμενο, βάσει της μέτρησης της διπολικής ροπής ενός ελεύθερου μορίου νερού. Αυτό οφείλεται στη διάταξη των δεσμών Η μεταξύ των μορίων νερού και αποδεικνύεται με την εξίσωση Debye^[ANNEX], η οποία συνδέει τη διηλεκτρική σταθερά ενός μορίου με τις αντίστοιχες ηλεκτρικές του ιδιότητες. Λόγω αυτής της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς, είναι δύσκολο για τα ιόντα, αφού διαλυθούν, να ξανασχηματίσουν στερεό, γεγονός που κάνει το νερό να είναι ένας πολύ καλός διαλύτης για πολικές ουσίες και ανόργανα συστατικά [6, 7, 12].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα σημεία τήξης και βρασμού είναι υψηλά. Η ειδική θερμότητα τήξης (ΔH_c) είναι η θερμότητα που απορροφάται κατά τη μετατροπή του πάγου σε νερό στο σημείο τήξης. Η θερμότητα τήξης του πάγου είναι 1437 cal/mole ή 80 cal/g. Έτσι για την μετατροπή πάγου σε νερό απαιτείται περισσότερη ενέργεια από ότι για τη θέρμανση της ίδιας ποσότητας νερού από τους 0 °C στους 80 °C. Μετατρέποντας τον πάγο σε νερό το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας καταναλώνεται για την καταστροφή κάποιων δεσμών υδρογόνου.

Αντίστοιχα η ειδική θερμότητα εξάτμισης (ΔH_u) είναι η απαιτούμενη θερμοκρασία για τη μετατροπή του νερού σε ατμό. Η ειδική θερμότητα εξάτμισης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Για το νερό στους 100 °C είναι 9717 cal/mole ή 540 cal/g. Στο νερό, το οποίο εξατμίζεται, καταστρέφονται όλοι οι δεσμοί Η. Αυτός είναι ο λόγος που η ειδική θερμότητα εξάτμισης είναι σχετικά υψηλή [12].

Η πυκνότητα, η διαχυτότητα και η επιφανειακή τάση είναι από εκείνες τις ιδιότητες του νερού που έχουν υψηλές τιμές λόγω του δικτύου των δεσμών Η. Λόγω της μεγάλης πυκνότητας, αυξάνεται και το ιξώδες.

Το ιξώδες εκφράζει την αντίσταση μιας μάζας υγρού στη ροή. Ο συντελεστής ιξώδους (ν) του νερού μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ως συνέπεια της μείωσης των ενδομοριακών έλξεων.

Η επιφανειακή τάση αναφέρεται στις δυνάμεις εκείνες, οι οποίες δρουν για να ελαχιστοποιήσουν την επιφάνεια ενός δεδομένου όγκου υγρού και δηλώνει ότι η δύναμη της επιφανειακής 'μεμβράνης' του νερού είναι αποτέλεσμα της έλξης των μορίων στην επιφάνεια του νερού. Είναι υπεύθυνη για την τάση του νερού να σχηματίζει σφαιρικές σταγόνες κατά την πτώση του. Η επιφανειακή τάση του νερού σε dynes/cm είναι 72,75 στους 20 °C, 66,18 στους 60 °C και 55,85 στους 100 °C [6, 7].

2.3 Εισαγωγή στην υπερκρίσιμη κατάσταση

Για την κατανόηση της συμπεριφοράς του νερού και των ιδιοτήτων του σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις χρησιμοποιούμε τα διαγράμματα φάσεων [3].

Διάγραμμα φάσεων που δείχνει τις φάσεις μιας ουσίας υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης αποκαλείται *διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας* ή *διάγραμμα θερμοκρασίας – πίεσης*.

Τα διαγράμματα φάσεων καθαρής ουσίας δείχνουν τις φάσεις μίας ουσίας (ενός στοιχείου ή μίας χημικής ένωσης) που είναι θερμοδυναμικά σταθερές υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, γι' αυτό και αποκαλούνται επίσης *διαγράμματα θερμοκρασίας – πίεσης*. Η ουσία μπορεί να υπάρχει στην αέρια κατάσταση (μία φάση), στην υγρή (μία φάση) ή στην στερεά κατάσταση (σε μία ή περισσότερες φάσεις - αλλοτροπικές μορφές).

Τα όρια μεταξύ δύο φάσεων δείχνουν τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υπό τις οποίες δύο διαφορετικές φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και γι' αυτό αποκαλούνται *καμπύλες ισορροπίας*.

Για το νερό (H_2O), στο διάγραμμα της Εικόνας 21 διακρίνονται οι φάσεις «ατμός», «νερό» και «πάγος» [9].

Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται ουσιαστικά οι φυσικές καταστάσεις του υλικού στις διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Εντός κάθε φάσης το υλικό μεταμορφώνεται εν σχέση με τη χημική σύσταση και τη φυσική κατάστασή του. Σε τυπικές θερμοκρασίες και πιέσεις το νερό βρίσκεται στην υγρή κατάστασή του. Γίνεται στερεό (πάγος) όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη των $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K) και αέριο (ατμός) όταν η θερμοκρασία του ανυψωθεί πάνω από τους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373 K), σε ίδια πίεση.

Έτσι με βάση το διάγραμμα της Εικόνας 21 κάνουμε τις εξής παρατηρήσεις:

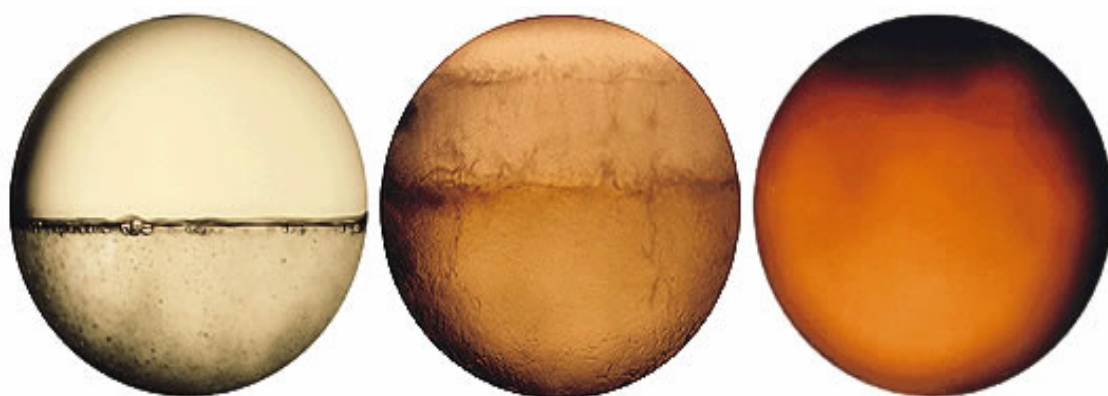
- ✗ Μια αλλαγή στη θερμοκρασία ή την πίεση μπορεί να προκαλέσει απότομη αλλαγή από τη μία φάση στην άλλη.
- ✗ Εκεί που τέμνονται τρεις γραμμές(φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί και διαχωρίζουν τις εκάστοτε φάσεις του νερού) ορίζεται το τριπλό σημείο όπου συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις του νερού αλλά πάλι μια αλλαγή στη θερμοκρασία ή την πίεση μπορεί απότομα και εξολοκλήρου να προκαλέσει εναλλαγή φάσης.
- ✗ Στο τριπλό σημείο (υγρού, αερίου, εξαγωνικού πάγου), το σημείο βρασμού του νερού και το σημείο τήξης του πάγου έχουν την ίδια τιμή.
- ✗ Είναι αδύνατο να τμηθούν τέσσερις γραμμές.

- ✗ Το κρίσιμο σημείο είναι εκείνο το σημείο στο οποίο οι ιδιότητες δύο φάσεων δεν μπορούν να διακριθούν η μία από την άλλη.
- ✗ Το διάγραμμα φάσεων του νερού είναι αρκετά περίπλοκο, έχοντας αρκετά τριπλά σημεία και ένα ή πιθανόν δύο κρίσιμα σημεία.
- ✗ Παρόλο που γενικά υποστηρίζεται και είναι αποδεκτή από διάφορα πειραματικά στοιχεία η ύπαρξη του H_2O (σχεδόν ασταθούς) κρίσιμου σημείου είναι αδύνατο προς το παρόν να αποδειχθεί απόλυτα.
- ✗ Τα δύο κρίσιμα σημεία φαίνονται ως κόκκινοι κύκλοι στο διάγραμμα φάσης [3].

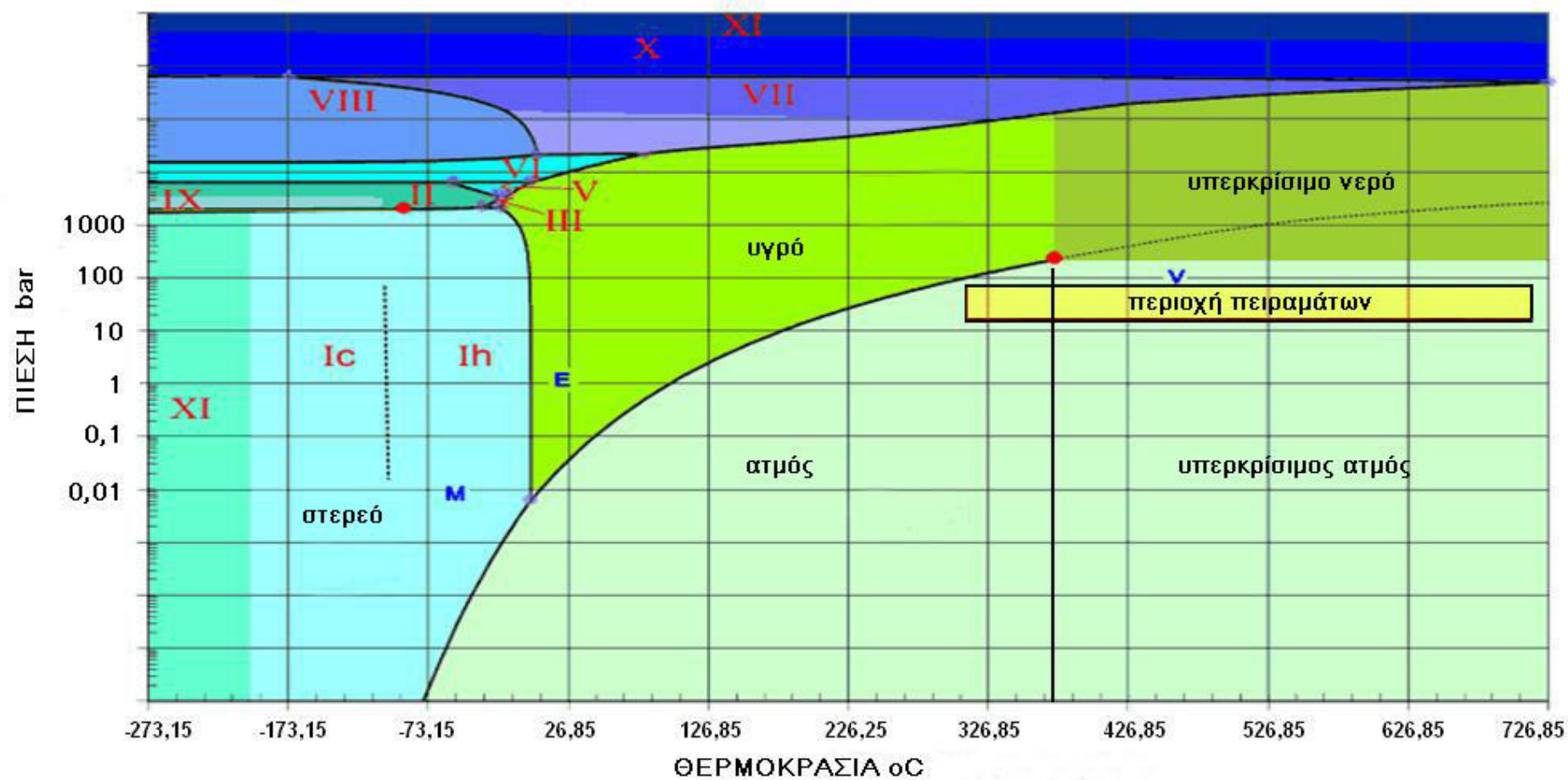
Έτσι, ως κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , μίας καθαρής ουσίας ονομάζεται η θερμοκρασία πάνω από την οποία η ουσία **δε μπορεί να υγροποιηθεί όσο και αν συμπιεστεί**, ενώ κρίσιμη πίεση, P_c , η πίεση πάνω από την οποία η ουσία **δε μπορεί να αεριοποιηθεί όσο και αν θερμανθεί**. Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση αποτελούν ιδιότητες και έχουν συγκεκριμένες τιμές για κάθε χημικό μόριο, ενώ ορίζουν το κρίσιμό τους σημείο CP πάνω στο διάγραμμα φάσεων (Εικόνα 21). 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 (Εικόνα 20). Το υπερκρίσιμο ρευστό αποτελεί, όπως θα δούμε στη συνέχεια όπου παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητές του, ένα υβρίδιο της υγρής και της αέριας κατάστασης [1].

Ένας άλλος επεξηγηματικός ορισμός του υπερκρίσιμου ρευστού θα μπορούσε να δοθεί βάσει της αύξησης της πίεσης. Δηλαδή, όταν η πίεση αυξάνεται, αν παρατηρήσει κάποιος μικροσκοπικά τα μόρια, θα έβλεπε πως βρίσκονται κοντά στην υγρή κατάσταση. Αν παρατηρούσε κάποιος την μοριακή κίνηση, θα έκρινε πως είναι τόσο βίαιη όπως στην αέρια κατάσταση. Αυτός είναι ο λόγος που η υπερκρίσιμη κατάσταση είναι μια κατάσταση μεταξύ υγρού και αερίου [15].

Πέραν του κρίσιμου σημείου, στην περιοχή υγρού-ατμού (σκιασμένη πράσινη περιοχή Εικόνα 21), το νερό βρίσκεται στην υπερκρίσιμη κατάσταση, ως υγρό υπό μορφή διασκορπισμένων δεσμών υδρογόνου, εντός αέριας φάσης, όπου οι φυσικές ιδιότητες (υγρή/αέρια φάση) μεταβάλλονται εν σχέση με τη μεταβολή της πυκνότητας. Ο κρίσιμος ισόχωρος (πυκνότητας 322 kg/m^3) φαίνεται στο διάγραμμα ως η λεπτή διακεκομμένη προεκτεινόμενη γραμμή. Διαχωρίζει εν μέρει περιοχές όπου το νερό έχει περισσότερο ιδιότητες, είτε υγρής φάσης, είτε αέριας φάσης [3].



Εικόνα 20. Οι εναλλαγές φάσης του νερού αυξάνοντας τη θερμοκρασία και την πίεση. Από τη φυσική του κατάσταση στην υποκρίσιμη και τέλος στην υπερκρίσιμη κατάσταση με την χαρακτηριστική ιριδίζουσα θολότητα.

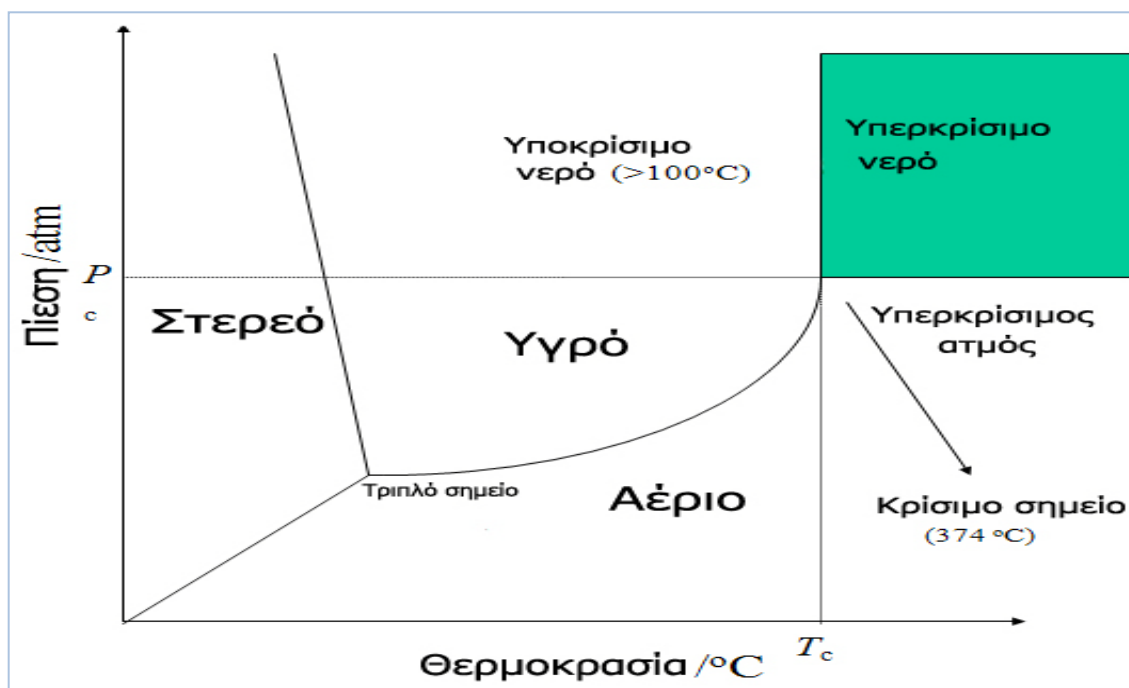


Εικόνα 21. Διάγραμμα των φυσικών ιδιοτήτων του νερού κοντά στο κρίσιμο σημείο του (374 °C, 218 atm) οι οποίες αλλάζουν δραματικά όσον αφορά στην πυκνότητα, στη διηλεκτρική σταθερά, στη σταθερά ιοντικής διάστασης, στο ιξώδες, στη διαχυτότητα και στη διαλυτική του [3].

2.4 Εισαγωγή στη χημεία των υπερκρίσιμων ρευστών

Η χημεία των υπερκρίσιμων ρευστών μελετήθηκε κυρίως λόγω της επιτακτικής ανάγκης αντικατάστασης των οργανικών διαλυτών. Αυτή η ανάγκη ουσιαστικά, οδήγησε τα τελευταία χρόνια στην ολοένα αυξανόμενη έρευνα αλλά και εφαρμογή εναλλακτικών διαλυτών όπως τα ιοντικά υγρά, τα υδατικά συστήματα και τα **υπερκρίσιμα ρευστά** [1].

Λόγω της μεγάλης πίεσης που αναπτύσσεται, χρησιμοποιείται συχνά ο όρος 'συμπιεσμένο ρευστό' (compressed fluid). Όμως ένα συμπιεσμένο ρευστό μπορεί να είναι είτε υπερκρίσιμο (supercritical), είτε υποκρίσιμο (near critical/sub critical), είτε διεσταλμένο υγρό (expanded liquid), είτε υψηλά συμπιεσμένο αέριο (highly compressed gas), ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύστασή του [16]. Στα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διπλωματική αναπτύχθηκαν συνθήκες στην υπερκρίσιμη περιοχή (700°C) και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή του υπερκρίσιμου ατμού (Εικόνα 22).

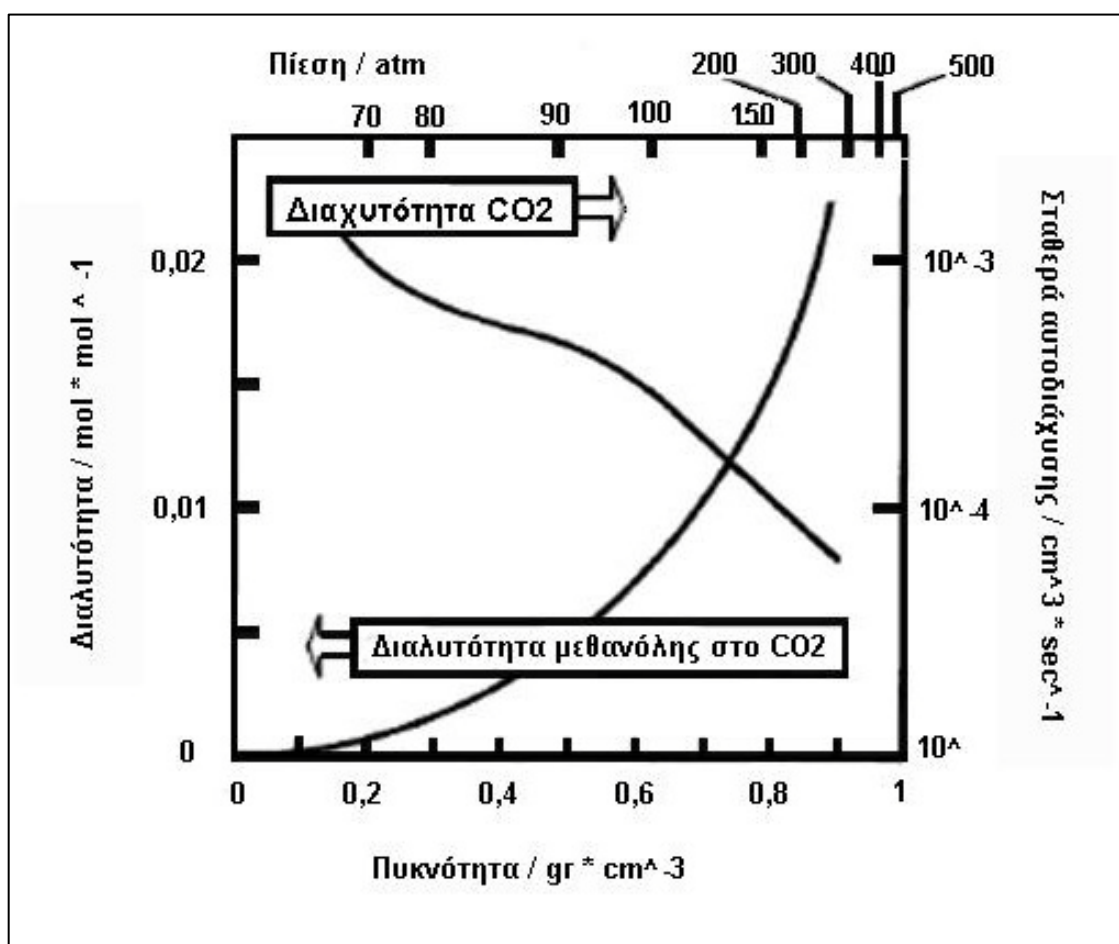


Εικόνα 22. Διάγραμμα φάσης νερού [6]

Στις κρίσιμες συνθήκες οι τιμές κάποιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους 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 [1]. Ιδιαίτερα στην

περίπτωση του υπερκρίσιμου νερού, όπως θα δούμε παρακάτω, τα αποτελέσματα, ως αντιδρών-διαλύτης, είναι εξαιρετικά [5].

Η παραπάνω δημοφιλής έκφραση συνήθως μας παρασύρει, περιμένοντας πως τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι άριστοι διαλύτες που συνδυάζουν δύο αντίθετες ιδιότητες. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 23 στην περίπτωση του CO₂, η διαλυτότητα μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η πυκνότητα κάτω από πίεση ενώ ταυτόχρονα η διαχυτότητα επιβραδύνεται. Επίσης η διαλυτότητα είναι μικρότερη ενός υγρού σε ένα απλό σύστημα ενόσω η διαχυτότητα είναι βραδύτερη ενός αερίου. Αυτός είναι ο λόγος που είναι περιορισμένες γενικές περιγραφές των χαρακτηριστικών των υπερκρίσιμων ρευστών [15].



Εικόνα 23. Διάγραμμα διαχυτότητας/διαλυτότητας CO₂ συναρτήσει της πίεσης και της πυκνότητας [15]

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 εκλεκτικότητα τους, επιτρέποντας διάφορες χρήσεις τους σε αντιδραστήρες [5].

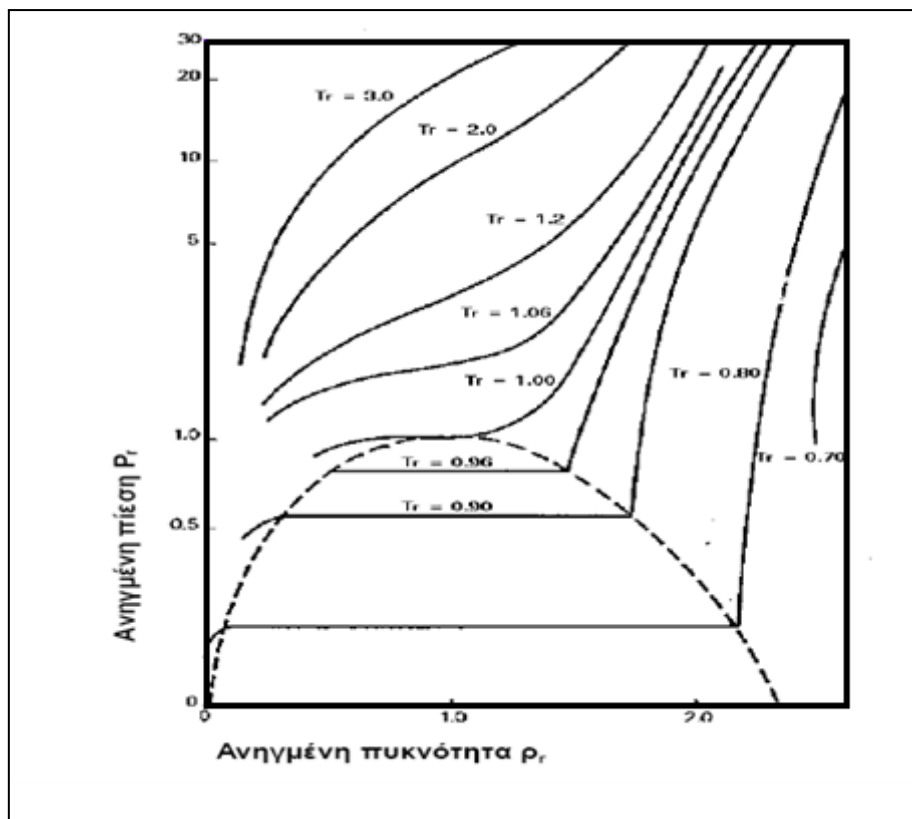
Συμπερασματικά τα χαρακτηριστικά των υπερκρίσιμων ρευστών διαφέρουν ανάλογα με τον τομέα εφαρμογής τους [15].

Αναφερόμαστε γενικά σε καθαρές ουσίες οι οποίες όταν βρίσκονται στην υπερκρίσιμη περιοχή, εμφανίζουν ιδιότητες παρόμοιες τόσο με αυτές των υγρών όσο και με αυτές των αερίων. Ωστόσο αυτό γίνεται αντιληπτό αν θεωρήσουμε τις τιμές που λαμβάνουν ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η πυκνότητα, ο συντελεστής διάχυσης και το ιξώδες ενός υπερκρίσιμου ρευστού σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές ενός υγρού ή ενός αερίου (Πίνακας 4).

Φάση	Πυκνότητα (g/cm ³)	Συντ/στής Διάχυσης (cm ² /s)	Ιξώδες (cps)
Αέριο	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻²
Υπερκρίσιμο ρευστό	0.3-0.8	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻² -10 ⁻¹
Υγρό	1	<10 ⁻⁵	1

Πίνακας 4. Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μεταξύ υγρού, αερίου και υπερκρίσιμου ρευστού [6].

Όμως, ένα επιπλέον πλεονέκτημα των υπερκρίσιμων ρευστών έναντι των υγρών διαλυτών, είναι το γεγονός πως με μείωση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση ή μικρή αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί κατά πολύ η πυκνότητά τους (Εικόνα 23) και κατά αυτόν τον τρόπο να μεταβληθεί η διαλυτική τους ικανότητα. Η ιδιότητα αυτή καθιστά τα υπερκρίσιμα ρευστά κατάλληλους διαλύτες σε διεργασίες διάλυσης ουσιών [1].



Εικόνα 24. Ανηγμένη πυκνότητα (ρ_r) μιας καθαρής ουσίας συναρτήσει της ανηγμένης πίεσης (P_r) και θερμοκρασίας (T_r) [1].

Τα κυριότερα υπερκρίσιμα ρευστά, που απαντώνται σε πολλές εφαρμογές, είναι το νερό και το CO_2 . Οι 'κρίσιμες' ιδιότητές τους καθώς και άλλων υγρών αναφέρονται στο παράρτημα [\[Annex\]](#). Το υπερκρίσιμο CO_2 μελετάται σε μεγάλο αριθμό ερευνών που εστιάζουν τη χρήση του σε διεργασίες εκχύλισης. Δεν έχει επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου παραγόμενο με τις υπάρχουσες βιομηχανικές μεθόδους και πρόσφατα οι επιστήμονες ανακάλυψαν ότι είναι ένα ελκυστικό μέσο για την ανάπτυξη καινούριων υλικών [16].

2.5 Υπερκρίσιμο νερό

Το νερό έχει ασυνήθιστα υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία (υψηλό κρίσιμο σημείο θερμοκρασίας) οφειλόμενη στην πολικότητά του.

Στην υπερκρίσιμή του κατάσταση το νερό μπορεί να διαλύσει αέρια, όπως το O_2 , και μη πολικές οργανικές ουσίες. Αυτό είναι αποτέλεσμα της μεταβαλλόμενης διηλεκτρικής σταθεράς, μεταξύ 5 – 25, η οποία αντιστοιχεί στις διηλεκτρικές ιδιότητες των πολικών οργανικών υγρών, κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος.

Πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση οι ιδιότητες του νερού είναι αρκετά διαφορετικές από αυτές των κανονικών υγρών ή ατμών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες [16].

Η θερμοχωρητικότητα του νερού όπως φαίνεται στον Πίνακα 5 που ακολουθεί, κοντά στην κρίσιμη πίεση, αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό με την θερμοκρασία. Σε υψηλότερες πιέσεις, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή. Υπό σταθερό όγκο, η θερμοχωρητικότητα του νερού μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία [6].

Θερμοκρασία (°C)	Θερμοχωρητικότητα ($Btu/lb_m\ ^\circ F$)
270	1.020
280	1.022
290	1.025
300	1.032
310	1.035
320	1.040
330	1.042
340	1.047
350	1.052
370	1.062
380	1.070
390	1.077
400	1.085

Πίνακας 5. Θερμοχωρητικότητα νερού σε υψηλές θερμοκρασίες [18]

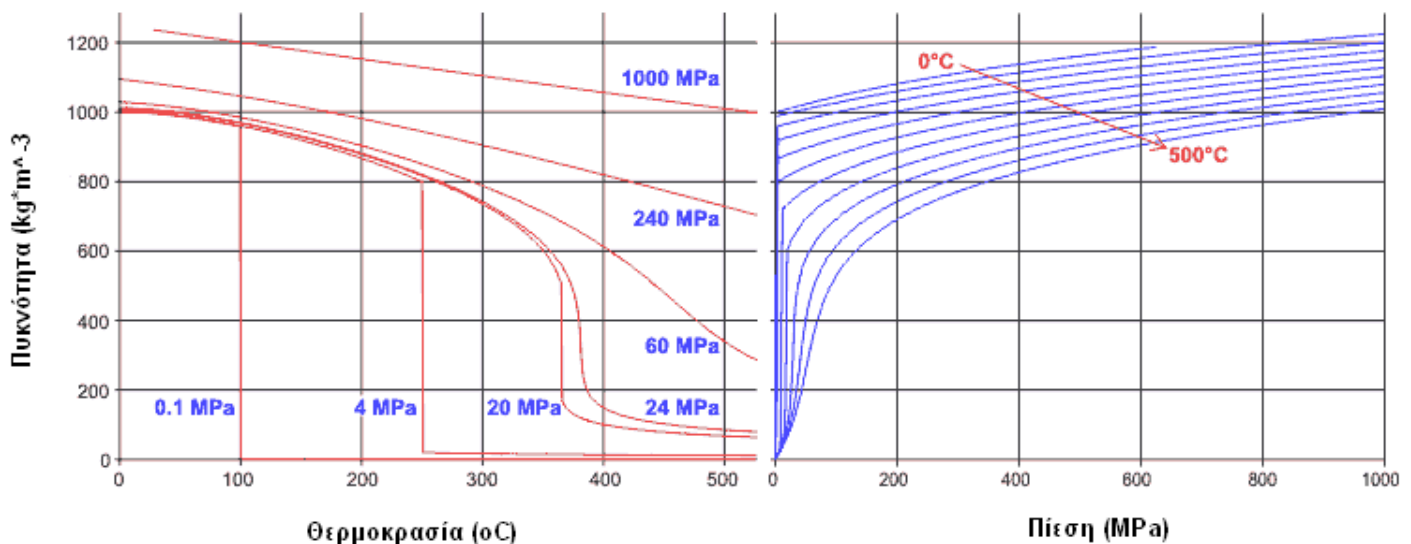
Η διαλυτότητα αλλάζει σημαντικά στην υπερκρίσιμη περιοχή. Σε κρίσιμες συνθήκες οι οργανικές ενώσεις είναι πλήρως διαλυτές στο υπερκρίσιμο διάλυμα. Το κρίσιμο σημείο απαντάται σε θερμοκρασία 374 °C και με πυκνότητα 0,3 g/cm³ [16].

Λόγω των δεσμών υδρογόνου, το ιξώδες του νερού είναι υψηλό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου με συνέπεια τη μείωση του ιξώδους. Από την άλλη μεριά το ιξώδες αυξάνεται με την πίεση και την πυκνότητα.

Η διαχυτότητα του νερού ακολουθεί αντίστροφη τάση. Αυξάνεται με την θερμοκρασία και μειώνεται όσο η πίεση και η πυκνότητα αυξάνεται. Και οι δύο ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν έτσι ώστε να επιτευχθεί βέλτιστη τιμή της διαχυτότητας και της μεταφοράς μάζας της διαλυμένης ουσίας. Αυτή η συνθήκη μπορεί και προσδιορίζει σε σημαντικό βαθμό την ικανότητα του νερού να εξαγάγει οργανικές ουσίες από στερεά [6].

Οι τιμές της πυκνότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες δείχνουν ότι κοντά στο κρίσιμο σημείο η πυκνότητα μεταβάλλεται πολύ γρήγορα με μικρές σχετικά αυξομειώσεις της θερμοκρασίας.

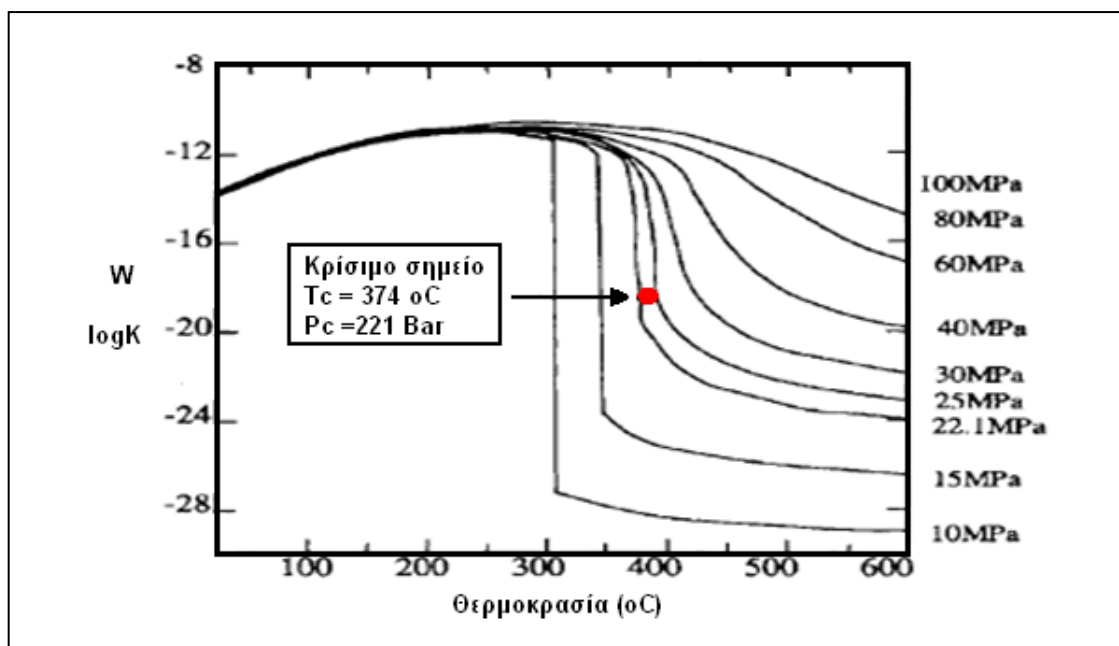
Η πολύ γρήγορη μείωση της πυκνότητας συνεπάγεται και μείωση του ιξώδους [16].



Εικόνα 25. Διαγράμματα θερμοκρασίας/πίεσης – πυκνότητας [3].

Δεν υπάρχει επιφανειακή τάση σε ένα υπερκρίσιμο ρευστό, αφού δεν διακρίνεται η υγρή από την αέρια φάση [16].

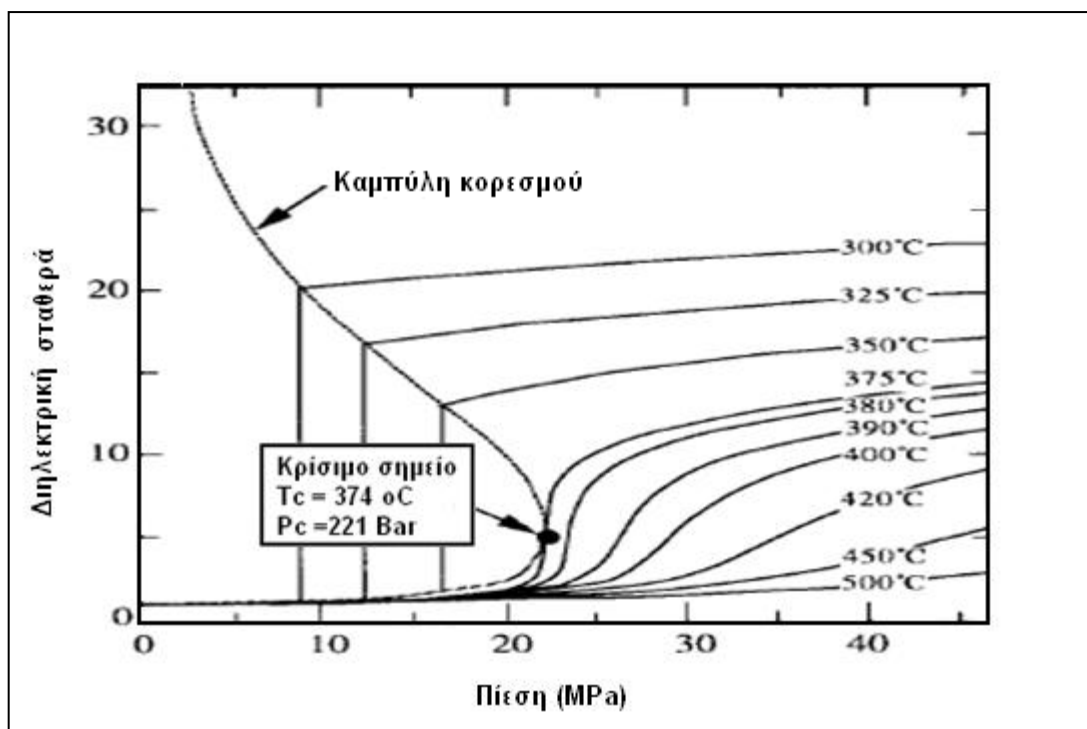
Το γινόμενο ιόντων καθίσταται το μέτρο αλληλεπίδρασης με την υδρόλυση. Είναι γενικά ένα μέτρο του αυτό-ιοντισμού του νερού και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας [6]. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 27 το νερό διατηρεί ένα σχετικά υψηλό γινόμενο ιόντων κάτω από πίεση [15].



Εικόνα 26. Διάγραμμα ισοβαρών καμπύλων ιοντικού γινομένου συναρτήσει της θερμοκρασίας [15].

Η διηλεκτρική σταθερά (ϵ_r) του νερού μεταβάλλεται επίσης με τη θερμοκρασία. Η τιμή της, κυρίως λόγω των ισχυρών δεσμών υδρογόνου, είναι $\epsilon_r = 80$ (συνθήκες περιβάλλοντος). Με την αύξηση της θερμοκρασίας (πριν το κρίσιμο σημείο) μειώνεται αισθητά γρήγορα σε αντίθεση με την πυκνότητα που μειώνεται αργά. Για παράδειγμα στους 130 °C η διηλεκτρική σταθερά κυμαίνεται περίπου $\epsilon_r = 50$ και η πυκνότητα $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$ κοντά δηλαδή στις τιμές του φορμικού οξέος (του απλούστερου οργανικού οξέος). Στους 200 °C οι τιμές κυμαίνονται σε $\epsilon_r = 25$ και $\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$ παρόμοια με της αιθανόλης (αιθυλική αλκοόλη/οινόπνευμα). Στο κρίσιμο σημείο η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι $\epsilon_r = 5$ (Εικόνα 28). Οι δεσμοί υδρογόνου είναι αμελητέοι πλέον, κάτι που υποδεικνύεται από το ράμαν φάσμα του δευτερίου (HDO) σε αυτή την περιοχή. Η κύρια συνεισφορά στη διηλεκτρική σταθερά προέρχεται από τους μοριακούς δεσμούς λόγω της αλληλεπίδρασης δίπολου – δίπολου, η οποία σταδιακά ελαττώνεται με αύξηση του κενού όγκου^[ANNEX].

Η διηλεκτρική σταθερά είναι υπεύθυνη σε μεγάλο βαθμό (αν και δεν είναι η μόνη παράμετρος) για τη διαλυτική ικανότητα του νερού στα οργανικά και μεταβάλλεται ανάλογα. Τα διαγράμματα της Εικόνας 29 δείχνουν αυτή τη συσχέτιση σε πίεση 25,3 MPa (253 bar).

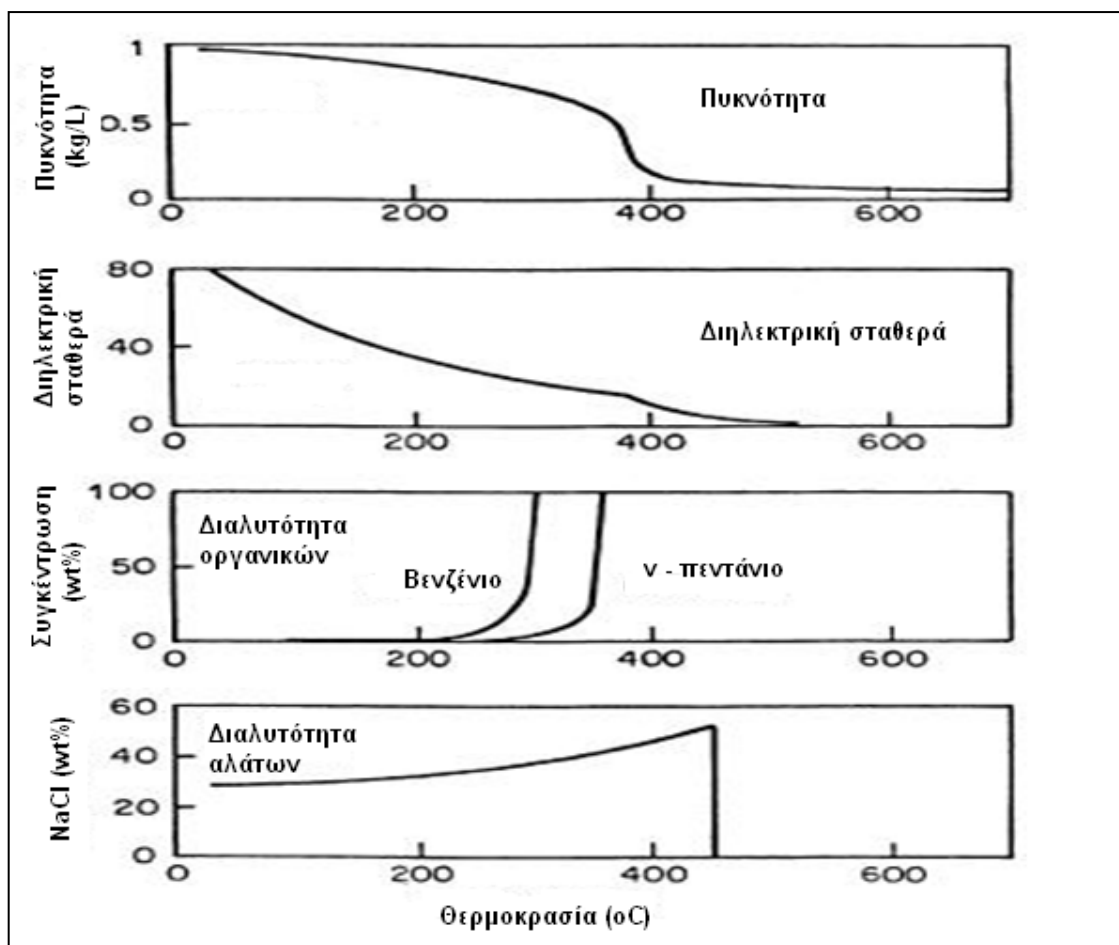


Εικόνα 27. Διάγραμμα ισόθερμων καμπύλων της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της πίεσης [16].

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η διαλυτική ικανότητα του υπερκρίσιμου νερού στα ανόργανα άλατα είναι ελάχιστη. Από τα διαγράμματα της Εικόνας 29 παρατηρείται ότι η διαλυτότητα των αλάτων μεγιστοποιείται στους 300 – 400 °C. Πέραν του μεγίστου, πέφτει απότομα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα στους 300 °C η διαλυτότητα έχει φτάσει το 40% κατά βάρος και τα 100 ppm στους 450 °C.

Έτσι το υπερκρίσιμο νερό δεν έχει διαλυτική ικανότητα στα ανόργανα άλατα.

Αντίστοιχα με τα παραπάνω το νερό στην υπερκρίσιμη κατάσταση χάνει και την ικανότητα αφαιερισμού^[Annex] των αλάτων. Αυτό παρατηρείται από τη σταθερά αφαιερισμού του NaCl στους 400 – 500 °C ($\rho = 0,35 \text{ g/cm}^3$), που είναι της τάξης των 10^{-4} . Έτσι οι ισχυροί ηλεκτρολύτες μεταβάλλονται σε ασθενείς στο υπερκρίσιμο νερό [16].



Εικόνα 28. Συγκριτικά διαγράμματα των ιδιοτήτων του νερού σε σχέση με τη θερμοκρασία [16].

2.6 Προσέγγιση υδροθερμικής επεξεργασίας αμιάντου σε υψηλές θερμοκρασίες

Οι εφαρμογές των υπερκρίσιμων ρευστών αυξάνονται σταδιακά και εξετάζονται συνεχώς σε καινούριους τομείς. Η πρώτη προσέγγιση που γίνεται σε αυτή την εργασία προσπαθεί επιμέρους να διαπιστώσει εάν η υδροθερμική επεξεργασία είναι αποδοτική και μπορεί να ανταγωνιστεί τις συνήθεις μεθόδους επεξεργασίας αμιάντου, και ειδικότερα του χρυσοσιλικού.

Από την παραπάνω διερεύνηση του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις διαπιστώνεται πως η διάχυση και η διαλυτότητα λαμβάνουν μεγάλες τιμές, γεγονός που μπορεί να βοηθήσει στον διαχωρισμό των ινών σε αρχικό στάδιο και έπειτα στην επεξεργασία τους βάσει της θερμότητας.

Οι ιδιότητες του νερού σε υπερκρίσιμες συνθήκες μπορούν συνοψιστούν παρακάτω:

- 1) Υψηλός βαθμός αντιδραστικότητας λόγω της διαλυτότητας
- 2) Πολύ καλές ρεολογικές ιδιότητες λόγω του χαμηλού ιξώδους και της υψηλής διαχυτότητας

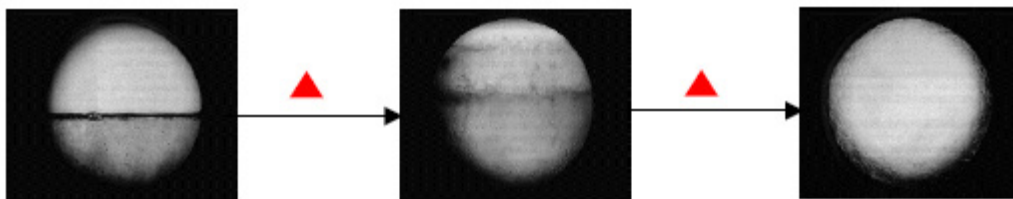
- 3) Οι ιδιότητες του υπερκρίσιμου νερού είναι πολύ διαφορετικές από αυτές του φυσικού νερού, είναι ένα διάλυμα ασθενών ηλεκτρολυτών, που τείνει να σχηματίζει ζεύγη ιόντων και εξαιρετικό διαλυτικό μέσο για μη πολικά μόρια λόγω της μικρής διηλεκτρικής σταθεράς και των λίγων δεσμών υδρογόνου.
- 4) Το ιξώδες και η διηλεκτρική σταθερά μειώνονται σημαντικά ενώ ο αυτοϊοντισμός (αυτοπρωτόλυση) αυξάνεται σημαντικά.

Αξίζει να σημειωθεί πως η πίεση παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του νερού. Το διάγραμμα φάσεων του νερού περιγράφει την εναλλαγή από τον υπερκρίσιμο ατμό στο υπερκρίσιμο νερό, σε θερμοκρασίες πάνω από τους 374 °C, δείχνοντας ότι έχει περισσότερο τις ιδιότητες ενός αερίου και περισσότερο τις ιδιότητες ενός υγρού αντίστοιχα.

Όσον αφορά τη διάλυση του χρυσοτίλη στο νερό έχουν διεξαχθεί οι εργασίες των Choi I. & Smith R. το 1971 καθώς και του Gronow J. το 1986. Αναφέρεται ότι η διάλυση του χρυσοτίλη στο νερό συμβαίνει με την απελευθέρωση των ιόντων Mg^{2+} και OH^- από το πρώτο στρώμα (βρουσίτη) της επιφάνειας της ίνας, αποκαλύπτοντας το στρώμα των τετραέδρων πυριτίου.

Ο βαθμός της διάλυσης τείνει να συγκλίνει με τον χρόνο και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ειδική επιφάνεια, η προ – επεξεργασία που έχει υποστεί το δείγμα (λειοτρίβηση) καθώς και από τη θερμοκρασία.

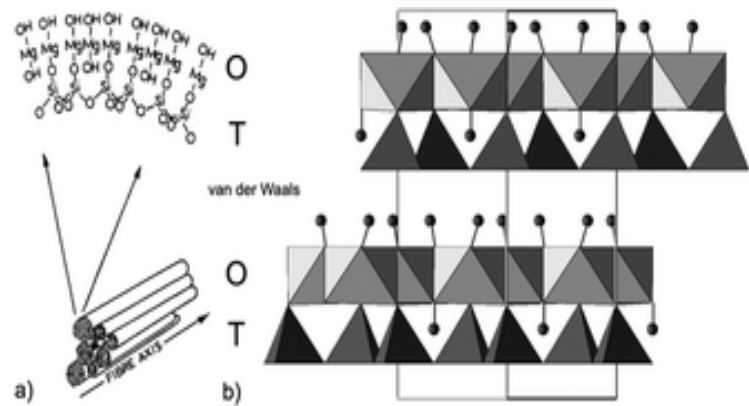
Η αυξομείωση του pH παίζει σημαντικό ρόλο στο βαθμό της διάλυσης και γενικά όπως αναφέρεται παρακάτω τα όξινα διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στην επεξεργασία του αμιάντου.



Εικόνα 29. Από την κατάσταση δύο φάσεων στην υπερκρίσιμη [18].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

3



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥ

3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥ

3.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη της επεξεργασίας των αποβλήτων αμιάντου, με σκοπό την αποτοξικοποίηση (detoxification), αδρανοποίηση (hibernation) ή μετατροπή/αποσύνθεσή του (alteration /decomposition), υπήρξε επιτακτική, έπειτα από τη συσχέτιση της εισπνοής των ινών του με έναν αριθμό ασθενειών καθώς και της εκτεταμένης χρήσης του εδώ και δεκαετίες (Βλ. §1.7).

Οι γενικοί δείκτες επικινδυνότητας των ινών αμιάντου μπορούν να συνοψιστούν σε τρεις παράγοντες: i) φυσική δομή (μορφοδομή/διαστάσεις), ii) αντοχή και iii) δόση (Mackenzie & Meinhold 1994).

Τα ακριβή χαρακτηριστικά της ανάπτυξης αυτών των ασθενειών δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί επακριβώς [12]. Αρχικά είχε προταθεί ότι η μορφοδομή/διαστάσεις της ίνας ήταν το κρίσιμο χαρακτηριστικό για την αιτίαση της τοξικότητας και της καρκινογένεσης που προκαλεί σύμφωνα με εργασίες των Timbrell 1972, Brown et al. 1978, Stanton et al. 1981. Μετέπειτα έρευνες όμως, έδειξαν, πως η μορφοδομή της ίνας δεν είναι το μόνο χαρακτηριστικό [13]. Οι ιδιότητες της επιφάνειας της ίνας αναγνωρίστηκαν ως σημαντικό χαρακτηριστικό στην παθογένειά της σύμφωνα με τους Bonneau et al. (1986) και καθορίζονται επιμέρους τρεις στο σύνολο [12]:

- 1) φορτίο επιφάνειας,
- 2) ικανότητα απορρόφησης διαφόρων καρκινογενών ουσιών και
- 3) η δημιουργία ενεργών οξυγονούχων μερών που καταλύονται από τον σίδηρο.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας. Τα κριτήρια αξιολόγησης των τεχνικών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη (απορρέει της κατανάλωσης ενέργειας, του χρόνου επεξεργασίας, του εξοπλισμού, των αντιδραστηρίων, 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.).

Οι πιο γνωστές τεχνικές επεξεργασίας αποβλήτων αμιάντου παρουσιάζονται και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τα παρακάτω:

3.2 Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ

Η κείμενη νομοθεσία στην Ελλάδα (όπως και παγκοσμίως) δεν ορίζει κάποια μέθοδο επεξεργασίας αμιάντου και παραπέμπει στη διάθεση των αποβλήτων αμιάντου σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ)*.

Γενικά τα υλικά που περιέχουν αμιάντο (ACM's) ανήκουν σε δύο κατηγορίες: ψαθυρών (Ειδικό βάρος < 1000 kg/m³) και μη ψαθυρών υλικών (Ειδικό βάρος > 1000 kg/m³). Τα ψαθυρά αμιαντούχα υλικά μπορούν να αναμειχθούν πρώτα με κάποιο σταθεροποιητικό υλικό (πχ. τσιμέντο) για να αναχθούν σε μη ψαθυρά υλικά και να διατεθούν όπως παρακάτω.

Η διαδικασία της διάθεσης ξεκινάει από την πηγή, όπου τα απόβλητα αμιάντου καταβρέχονται (ενεργή επιφανειακή ουσία – πχ. 50/50 w/w πολύ-οξυ-αιθυλενικός αιθέρας και πολύ-οξυ-αιθυλενικού/πολύ-γλυκολικού εστέρα) και καλύπτονται αεροστεγώς, με κατάλληλους σάκους πολυδιφαινυλίου [1]. Για να μειωθούν οι πιθανότητες διαφυγής ινών αμιάντου, προσθέτουμε ακόμα μία αντίστοιχη κάλυψη, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε διπλό τοίχωμα προστασίας. Αυτό γίνεται λόγω του είδους των αποβλήτων. Πολλά από αυτά είναι δομικά υλικά, κομμάτια καλωδίων κα., δηλαδή αιχμηρά αντικείμενα, που εύκολα μπορούν να τρυπήσουν το τοίχωμα πριν φτάσουν στον τόπο απόρριψης.

Σε κάθε ΧΥΤΕΑ, οι διαδικασίες απόρριψης των αποβλήτων ποικίλουν. Αυτό σημαίνει ότι σε περίπτωση καθυστερημένης απόθεσης/κάλυψης των συσκευασμένων αποβλήτων, τα χωματοουργικά μηχανήματα είναι πιθανό να παρασύρουν και να καταπατήσουν τα διπλό-συσκευασμένα απόβλητα (DBFA - Double Bagged Fibrous Asbestos), με αποτέλεσμα τη διαφυγή ινών στο χώρο. Ακόμα και αν λαμβάνονται ικανοποιητικά μέτρα για την ταχύτερη και σωστή απόθεση/κάλυψη, είναι πιθανό, σημαντικές ποσότητες ινών αμιάντου να διαφύγουν σύμφωνα με τον Goryn (1983). Εργασίες στην Αμερική των Harwood & Blaszk 1974, Murchio et al 1973, έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις ινών αμιάντου στο χώρο των ΧΥΤΕΑ, αλλά και γύρω από αυτόν, είναι 10 έως 1000 φορές υψηλότερες από το κανονικό (0,01 ίνες/cm³). Είναι αναγκαίο λοιπόν, να κρατείται αρχείο καταγραφής των ποσοτήτων αμιάντου, τόσο για λειτουργικούς λόγους όσο και για περιβαλλοντικούς.



Εικόνα 30. Η απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΕΑ [9].

Είναι φανερό πως η αδυναμία αποικοδόμησης των αποβλήτων αμιάντου επιφέρει αορίστου χρόνου αποθήκευση και μόνιμη πηγή πιθανής ρύπανσης. Καταλαμβάνεται μεγάλος χώρος και μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΕΑ μειώνονται οι χρήσεις γης στην επιφάνειά του. Συνεπώς η λύση αυτή μειονεκτεί συγκρινόμενη με μεθόδους αποτοξικοποίησης του αμιάντου και δεν λύνει το πρόβλημα [1, 8].

Σημείωση: Στην Ελλάδα λόγω της παρελθοντικής λειτουργίας του ΜΑΒΕ (Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδας), έχει προταθεί σύμφωνα με μελέτη, η λειτουργία Χώρου Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων Αμιάντου (ΧΥΤΑΜ) αποφεύγοντας τη δημιουργία ΧΥΤΕΑ [10].

3.3 Φυσικές διεργασίες

Οι φυσικές διεργασίες επεξεργασίας των αμιαντούχων υλικών (ACM's) περιλαμβάνουν τρεις κύριες μεθόδους όπου είτε η θερμική ενέργεια ή η ακτινοβολία μικροκυμάτων λαμβάνει χώρα είτε αλλάζει η φυσική δομή των ινών με λειοτρίβηση ή άλλη μηχανοκινητική μέθοδο [12].

Θερμική διεργασία

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος (και άλλα είδη αμιάντου) έχει υποβληθεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών που ξεκινούν από τους 20 °C, για διάφορα χρονικά διαστήματα. Διαπιστώθηκε ότι η δομή του

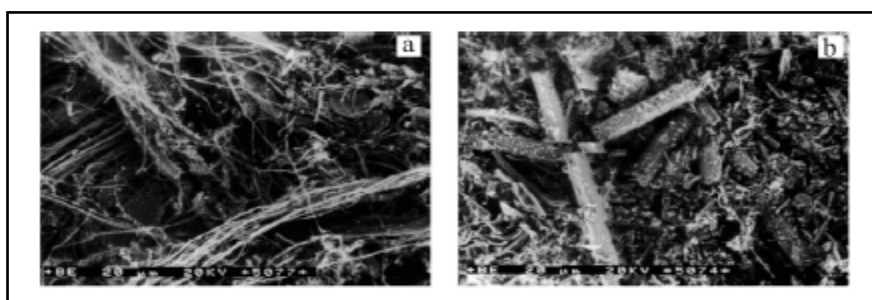
δεν επηρεάστηκε έως τους 500 °C σύμφωνα με τους Schnitzer & Pundsack 1970, Hayashi 1974, Valentine et al. 1983, Wozniak et al. 1991.

Μελετώντας την τοξικότητα του χρυσοσίλη ως αυτή τη θερμοκρασία διαπιστώθηκε πως μειώθηκε η ικανότητα των ινών να αιμολύουν (η πρόωρη καταστροφή των ερυθροκυττάρων) τα ερυθρά κύτταρα του αίματος ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (≥ 650 °C) αυξήθηκε αυτή η ικανότητα βάσει του Hayashi (1974). Αντίστοιχα, θέρμανση των ινών στους 200 ή 400 °C για 3 ώρες έδειξε μείωση της κύτταρο-τοξικότητας σε καλλιέργειες ανθρώπινων κυττάρων συνεκτικών οστών, όπως επίσης σε μακροφάγα των πνευμονικών σάκων μοσχαριών όπως αναφέρεται στους Valentine et al. (1983) και σε οργανικές καλλιέργειες της ανθρώπινης τραχείας (η δίοδος που οδηγεί τον αέρα στους πνεύμονες) κατά τους Fisher et al. (1985). Όσον αφορά την καρκινογένεση στο ένδο-περιτόναιο με την θέρμανση των ινών φαίνεται να μειώνεται σύμφωνα με τους Maltoni & Minardi (1989) ενώ σύμφωνα με τους Wozniak et al. 1991 αυξάνεται στην ένδο-τραχεία [12].

Από τα παραπάνω φαίνεται η δυσκολία της επιτυχημένης επεξεργασίας σε θερμοκρασίες κάτω των 500 °C.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C σύμφωνα με τους Jeyaratnam & West (1994) ο χρυσοσίλης μετατρέπεται σε φορστερίτη και προτάθηκε μια αντίστοιχη διαδικασία για την αδρανοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων αμιάντου από τους Filini & Calzavacca (1996).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας αναφέρονται καλύτερα αποτελέσματα. Από τους 600°C έως τους 800°C, σύμφωνα με τους Zaremba & Peszko (2008), λαμβάνει χώρα η πλήρης αποϋδροξυλίωση του χρυσοσίλη και σχηματίζεται άνυδρος σερπεντινίτης [14]. Το υλικό αυτό δεν φέρει κανένα από τα χαρακτηριστικά της δομής και των ιδιοτήτων του χρυσοσίλη. Έτσι στους 1000 – 1250 °C με κατάλληλη θερμική επεξεργασία (calcinations) ο αμιάντος μετατρέπεται σε μη-επικίνδυνα υλικά πυριτικής σύστασης (forsterite strips) (Εικόνα 31), ενώ σε συνθήκες άνω των 1250 °C μετατρέπεται σε πυριτικό γυαλί (silicate glass) με απώτερο στόχο την ανακύκλωση του για την παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών [3].



Εικόνα 31. Ανάλυση SEM α) Χρυσοσιλικός αμιάντος και β) Δημιουργία μακρόστενων σωμάτων φορστερίτη έπειτα από θέρμανση στους 1000 °C [14]

Η διαδικασία μετατροπής σε πυριτικό γυαλί ονομάζεται υαλοποίηση και επιτυγχάνεται με τη μίξη των αποβλήτων αμιάντου με απόβλητα υάλου ή άλλων παραπλήσιων υλικών, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1400 °C. Η αρχή της μεθόδου είναι η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, με σκοπό την μετατροπή της φυσικής δομής του σε άμορφη μάζα, ακολουθεί έπειτα ψύξη του, με το τελικό υαλοποιημένο προϊόν να είναι πλέον αδρανές και μη τοξικό. Η μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε in-situ είτε ex-situ. Παραπλήσια διεργασία είναι η τεχνική πλάσματος, με τη διαφορά ότι αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες (6000 °C) με τελικό αδρανές προϊόν, υψηλής πυκνότητας που μπορεί να θεωρηθεί χρήσιμη διεργασία για την απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΑ όπως αναφέρεται και στους Inaba & Iwao (2000) [1, 12].

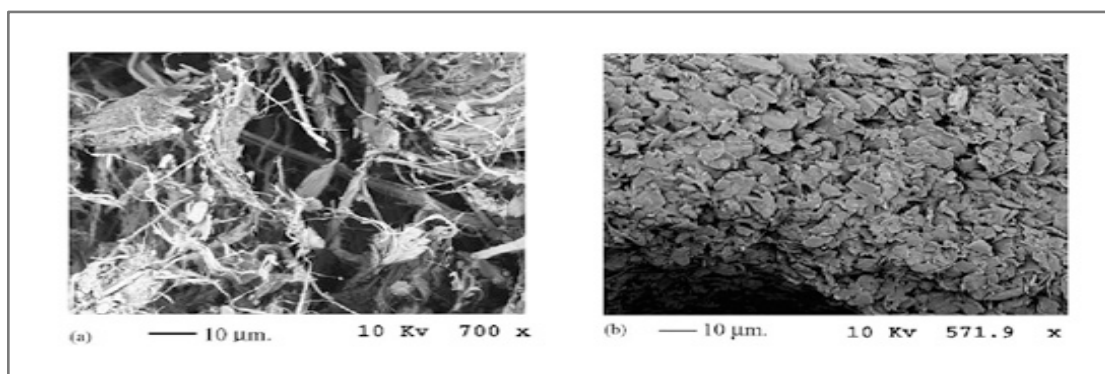
Έγιναν προσπάθειες να μειωθούν αυτές οι θερμοκρασίες με χρήση πρόσθετων ουσιών. Σύμφωνα με τους Fujishige M. et al., 2006 με μείγμα (1:6) Χρυσοσίλη ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) – Ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) και προσθήκη χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_2), είναι δυνατό να μειωθεί η θερμοκρασία μετατροπής του αμιάντου στους 700 °C, με τελικό προϊόν τον σπουρίτη ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$), αφού στην όλη διαδικασία το χλωριούχο ασβέστιο προκαλεί σχηματισμό τήξης ως κρυσταλλικό χλωριούχο ασβέστιο (το οποίο προκύπτει από την διαδικασία ξήρανσης που έχει προηγηθεί στο μίγμα) και όχι ως φάσεις των CaCO_3 – CaO – CaCl_2 και CaO – CaCl_2 [4].

Το σοβαρότερο ίσως μειονέκτημα, παρόλο που οι θερμικές διεργασίες αποτελούν τη βέλτιστη περιβαλλοντική λύση (χωρίς προσθήκη επικίνδυνων χημικών και τελικό, πλήρως αδρανοποιημένο προϊόν), είναι το υψηλό κόστος εξαιτίας των μεγάλων απαιτήσεων σε ενέργεια [1]. Στην υαλοποίηση απαιτείται οι πρώτες ύλες να έχουν σχετικά σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες. Γι' αυτό το λόγο πρέπει να υφίσταται καλός έλεγχος κατά την προσθήκη τους, όπως επίσης απαιτείται προσοχή στο κοκκομετρικό μέγεθος των εισροών. Τέτοιου είδους έλεγχοι αυξάνουν το κόστος αφού ο αμιάντος στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν απαντάται μόνος του αλλά ως προσθήκη σε διάφορα υλικά με κυμαινόμενη συγκέντρωση (5% - 100%) και συνεπώς ο υπολογισμός της αναλογίας των υλικών γίνεται δυσκολότερος [2].

Ακτινοβολία μικροκυμάτων

Τα απόβλητα αμιάντου αδρανοποιούνται σε μη – επικίνδυνες πυριτικές φάσεις/δομές με θερμική επεξεργασία μικροκυμάτων. Αρχικά προστίθεται πολύ μικρή ποσότητα ενεργοποιητή (microwave – sensitive activator). Η ακτινοβολία διαρκεί μερικά λεπτά, η ένταση της ακτινοβολίας ανέρχεται στα 2,54 GHz ενώ η όλη επεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία

δωματίου. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας είναι η μετατροπή της δομής των ινών αμιάντου σε αδρανή οξείδια του μαγνησίου (MgO) καθώς και περιεχόμενα της μορφής στερεών συσσωματωμάτων (Εικόνα 32). Η σύσταση αυτών των συσσωματωμάτων βασίζεται στη δομή του φορστερίτη (Mg_2SiO_4) ως η κύρια κρυσταλλική φάση ενώ και άλλα μη – επικίνδυνα υλικά είναι παρόντα μετά την επεξεργασία. Με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης στα 25 min επιτυγχάνεται υαλοποίηση των αποβλήτων αμιάντου καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 1200 °C. Γενικά η μέθοδος επιτρέπει την ανακύκλωση των ACW αφού τα προϊόντα της επεξεργασίας (πυριτικά ορυκτά, οξείδια μαγνησίου) μπορούν να χρησιμοποιηθούν, σε κυμαινόμενα ποσοστά (έως 5% κ.β.), στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών (πλακάκια πορσελάνης, τούβλα) αλλά και πυρίμαχων υλικών όπως μουλίτης – κορδιερίτης (16 και 20% κ.β.). Το κόστος δεν είναι απαγορευτικό στην περίπτωση της επαναχρησιμοποίησης/αξιοποίησης των επεξεργασμένων προϊόντων αναφορικά με το κόστος απόρριψης. Όμως ενδέχεται λόγω της αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας-υλικού και της διαφορετικής αντίστασης (impedance) αέρα-υλικού να δημιουργηθούν ανακλώντα κύματα, τα οποία επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση της εφαρμογής [6, 7].

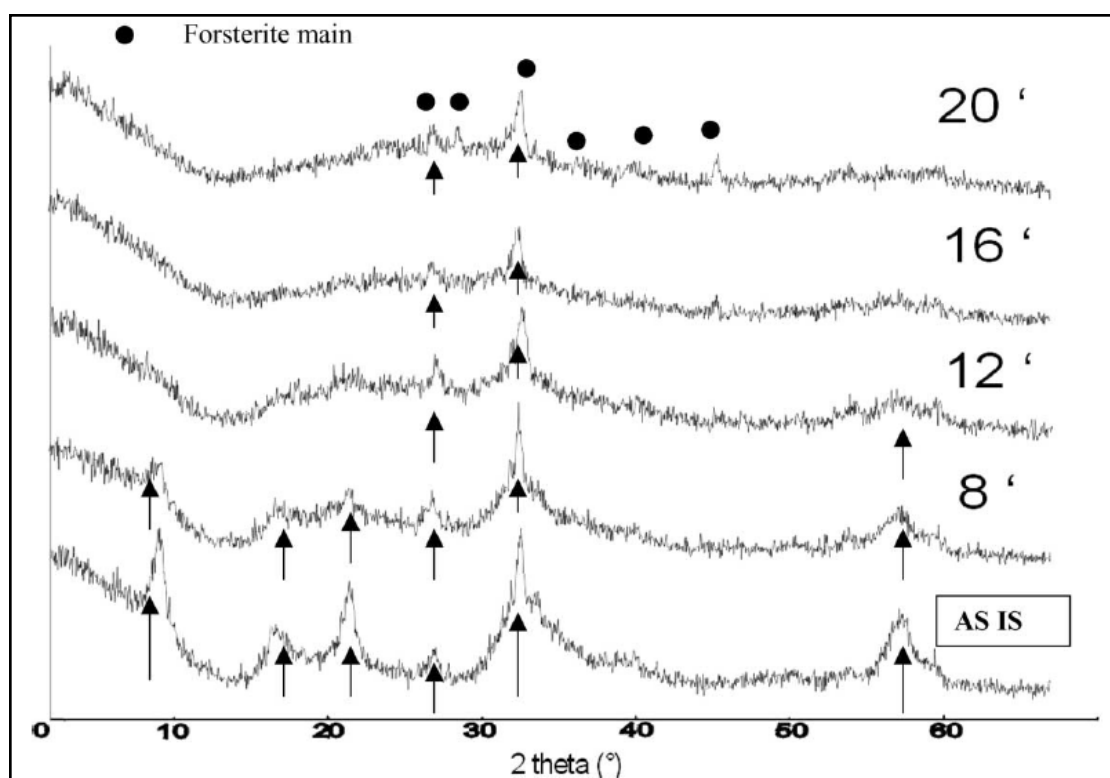


Εικόνα 32. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM δείγματος ACW με χρήση SEM α) Πριν και β) μετά την επεξεργασία με μικροκύματα (Leonelli et al., 2006).

Μηχανοκινητική ή Μηχανοχημική επεξεργασία

Η μέθοδος απαντάται είτε ως μηχανοκινητική, είτε ως μηχανοχημική. Κατά τη μηχανοχημική μέθοδο 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 επηρεάζοντας την κρυσταλλική δομή του αμιάντου. Έτσι η διαδικασία της συνεχόμενης σύνθλιψης οδηγεί στην πλήρη μετατροπή της

κρυσταλλική 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. Οι πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε από τους Plescia et al. (2003), είναι κοινός μύλος εμπορίου ο οποίος λειτουργεί με ταχύτητα 250 rpm και επεξεργάζεται τον αμιάντο σε 20 min (Εικόνα 33). Η χρήση βιομηχανικών διατάξεων μπορεί να μειώσει το χρόνο επεξεργασίας, καθώς η ταχύτητα λειτουργίας του μύλου φτάνει τις 2000 – 2500 στροφές [15, 1].



Εικόνα 33. XRD ανάλυση έπειτα από μηχανοχημική επεξεργασία χρυσοσίλης. Η μετατροπή σε φοστερίτη επέρχεται μετά από 20 min [15]

Εκτός από την παραπάνω τεχνική έχει προταθεί η κοινή λειοτρίβηση σαν μέθοδος αποτοξικοποίησης, αφού έχει θεωρηθεί πως η ινώδης μορφοδομή του αμιάντου είναι η βάση της βιολογικής δραστηριότητάς του (Skinner et al. 1988). Παρόλο που σύμφωνα με τον Godesberg (1996) η μετατροπή, σε μη ινώδη μορφοδομή, του αμιάντου μειώνει την τοξικότητά του, η μακροχρόνια αντιπαραβολή εργασιών στη διεθνή βιβλιογραφία, θέτει υπό αμφισβήτηση αυτή την παραδοχή, χωρίς να έχει εξαχθεί μέχρι στιγμής οριστικό συμπέρασμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι έρευνες τόσο σε 'δοκιμαστικό σωλήνα', δηλαδή εκτός ζώντων οργανισμών, όσο και σε ζωντανούς οργανισμούς που έδειξαν τόσο θετικά όσο και

αρνητικά αποτελέσματα βάσει διαφόρων εργασιών των Stanton & Wrench 1972, Revees et al 1974, Langer et al 1978, Stanton et al 1981, Lemaire & Quellet 1996, Riganti et al. 2003 [12].

3.4 Χημικές διεργασίες

Για την επικάλυψη, αντικατάσταση ή μετακίνηση συγκεκριμένων χημικών ομάδων ή ιόντων της επιφάνειας της ίνας, έχουν χρησιμοποιηθεί οργανικές και ανόργανες ενώσεις, μικρών και μεγάλων μοριακών βαρών, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η συμμετοχή τους στις επιβλαβείς αντιδράσεις. Οι επεξεργασίες που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όπως παρακάτω (Gulumian 2005):

- a. Επεξεργασίες που αφορούν στα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας ίνας
- b. Επεξεργασίες που αφορούν στις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας
- c. Επεξεργασία με πολυμερή
- d. Επεξεργασία με οξέα

a. Επεξεργασίες που αφορούν στα ιόντα μετάλλων της επιφάνειας ίνας

Επικάλυψη ινών με μέταλλο-μικκύλια^[ANNEX] (Fe^{+3}): Είναι η πρώτη εμπορική προσπάθεια για μεγάλης κλίμακας επεξεργασίας χρυσοτίλη, κροκιδόλιθου και αμοσίτη. Ο Flowers με εργασίες του (1974, 1980, 1982a) εισήγαγε την επεξεργασία τα αποτελέσματα της οποίας δεν έχουν αξιολογηθεί πλήρως. Η αρχή της διεργασίας αφορά στον σχηματισμό μέταλλο-μικκυλίων ως επικάλυψη της επιφάνειας της ίνας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δυνατότητας αντίδρασης με τον κυτταρικό σίδηρο, που είναι η αιτία της δημιουργίας των σωματιδίων αμιάντου (ferruginous bodies). Συνεπώς μπλοκάρονται οι μετέπειτα, σχετικές με την ίνωση, αντιδράσεις. Για την διεργασία χρησιμοποιούνται οξείδια μετάλλων της πρώτης και δεύτερης ομάδας μεταβατικών στοιχείων όπως χρώμιο (Cr) ή μαγγάνιο (Mn) ή ιόντα της IIB ομάδας, όπως το κάδμιο (Cd) [12].

Σύμπλεξη σιδήρου: Η χηλική συμπλοκοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους συμπλοκοποιητικούς παράγοντες όπως υδατικό διάλυμα δεσφεριοξαμίνης (desferrioxamine), φυτικό οξύ (phytic acid), υδροξαμικό οξύ (hydroxamic acid) και (diethylenetriamine pentaacetic acid – DTPA). Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι η αναστολή του

καταλύτη-σιδήρου της αντίδρασης Fenton, που λαμβάνουν μέρος οι ίνες, όπως επίσης και την καταλυτική δράση του H_2O_2 [12].

Σύμπλεξη μαγνησίου με χρωστικές ουσίες: Η αρχή στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση χρωστικών με τις ομάδες Mg-OH έτσι ώστε να καλυφθούν τα ιόντα μαγνησίου και να μειωθεί η ικανότητα των ινών να λαμβάνουν μέρος σε βλαβερές αντιδράσεις.

Δέσμευση φωσφόρου στο μαγνήσιο με $POCl_3$: Σ' αυτή τη διεργασία τροποποιείται η επιφάνεια με τη δέσμευση ατόμων φωσφόρου, σχηματίζοντας 'χρυσοφωσφορικές ίνες όπως αναφέρεται στις εργασίες των Lalancette & Dunnigan (1982, 1984) και Lalancette et al. (1985, 1987). Οι αλκαλικές ομάδες των $Mg(OH)_2$ στην επιφάνεια της ίνας αντιδρούν με $POCl_3$ για τον σχηματισμό στρωμάτων Mg-O-P. Σύμφωνα με τους Jaurand et al. 1988, η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκχύλισης Mg από την επιφάνεια.

Επεξεργασία με στοιχεία σπάνιων γαιών: Τα στοιχεία αυτά μπορεί να είναι δημήτριο (κέριο-cerium), λανθάνιο (lanthanum), νεοδύμιο (neodymium) και πρασεοδύμιο (praseodymium). Η επεξεργασία διαρκεί για μερικά λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν κάλυψη των ενεργών σημείων που θεωρούνται υπεύθυνα για την παραγωγή ελεύθερων ριζών σύμφωνα με τους Fan et al. (2001) και μείωση της τοξικότητας.

b. Επεξεργασίες που αφορούν στις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας

Το 1966 οι Nash et al. θεώρησαν πως ο χαρακτήρας 'δότη υδρογόνων' των ομάδων σιλανόλης (Si-OH) στις κρυσταλλικές επιφάνειες σχετίζεται με την τοξικότητα των ορυκτών σωματιδίων. Η έκθεση αυτών των ομάδων στο νερό μπορεί να απελευθερώσει υδρογόνα στο διάλυμα και να δημιουργηθεί περιοχή αρνητικής πολικότητας (SiO^-) ενώ το pH του διαλύματος αλλάζει (Hochella 1993).

Επιφανειακή παραγωγοποίηση (Σιλανοποίηση): Στις ίνες αμιάντου θεωρείται πως η σιλανοποίηση καθιστά περισσότερο υδροφοβική την ίνα. Μπλοκάροντας της ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια της ίνας μειώνεται η ικανότητά τους να εισχωρούν στα κύτταρα βάσει των Brown et al. (1990). Ένα ενδεικτικό παράδειγμα μιας τέτοιας επεξεργασίας είναι η θέρμανση των ινών υπό κενό και έπειτα ο βρασμός αυτών με επαναρροή, για 6 ώρες, σε ξηρό τολουένιο (C_6H_6 ή $C_{10}H_8$) εφαρμοζόμενη στις εργασίες των Sample & Horn (1979), Ramachandran (1982), (Kenney & Goldwin 1988).

c. Επεξεργασία με πολυμερή

Έκθεση σε προσχηματισμένα πολυμερή: Ιονικά και μη πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των ινών αμιάντου. Μερικά από αυτά είναι: polystyrene sulfonates, carboxymethyl cellulose (CMC), pyran-copolymer NSC46015, chondroitin sulfate, hydroxypropyl cellulose κ.α.. Η απορρόφηση τους γίνεται μέσα σε υδατικό διάλυμα, στους 37 °C (καθώς και σε υψηλότερες θερμοκρασίες), υπό ανάδευση. Ο ακριβής μηχανισμός της δέσμευσης των πολυμερών στην επιφάνεια των ινών, δεν έχει ακόμα διασαφηνιστεί. Ο πιο αποδεκτός σύμφωνα με τον Nyberg (1991) εκφράζεται από τον Klockars et al. 1990 και αναφέρει πως τα ανιονικά πολυμερή ενώνονται με τα κατιονικά κέντρα του χρυσοτίλη. Έχει διαπιστωθεί πως το πιο αποτελεσματικό πολυμερές, από αυτά που έχουν ερευνηθεί, είναι το CMC, πετυχαίνοντας αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη.

Άμεσος πολυμερισμός ή εμποτισμός της επιφάνειας των ινών: Οι επιφάνειες μπορούν και συμπεριφέρονται ως καταλύτες κατά την παρουσία H_2O_2 και πολυμερίζουν ουσίες. Η συνένωση της ίνας με την πολυμερισμένη ουσία γίνεται βάσει της παραγωγής ελεύθερων ριζών $OH\cdot$ από το H_2O_2 σύμφωνα με την αντίδραση Fenton. Η αποτοξικοποίηση με αυτή τη μέθοδο αποδίδεται στην μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας της ίνας προς καταλυτική δράση και στην ικανότητα, των λιγνιτικών πολυμερών που σχηματίζονται, να απαλλάσσουν τα επικίνδυνα στοιχεία.

d. Επεξεργασία με οξέα

Οι ίνες αμιάντου και ειδικότερα αυτές του χρυσοτίλη είναι γνωστό, από διάφορες εργασίες, ότι επηρεάζονται από τα οξέα σε μεγάλο βαθμό (Morgan et al. 1977, Hodgson 1979, Oberdorster et al. 1980, Jaurnad et al. 1984, Carr Donald & Hertz 1989, Shreier 1989). Υπό αυτή την προϋπόθεση έχουν χρησιμοποιηθεί, διαφορετικοί τύποι όξινων διαλυμάτων ή συνδυασμοί αυτών, για την επιμέρους ή ολοκληρωτική διάλυση του χρυσοτίλη στα βιομηχανικά προϊόντα [12]. Η χαρακτηριστική δυσκολία σ' αυτές τις επεξεργασίες έγκειται στο να χρησιμοποιηθούν χημικά λιγότερο επικίνδυνα από τον ίδιο τον χρυσοτίλη.

Η καταστροφή της μορφοδομής της ίνας υποστηρίζεται από την πατέντα του Mirick (1991) με αριθμό: 5041277 US patent, με χρήση ασθενούς οργανικού οξέος, το οποίο ψεκάζεται απ' ευθείας στο υλικό που περιέχει αμιάντο, χωρίς να χρειάζεται αποξήλωση. Σύμφωνα με την εργασία, προτιμήθηκε τρι-φθοροξικό οξύ^[ANNEX] (trifluoroacetic acid) με δυνατότητα καταστροφής της κρυσταλλικής δομής ≥ 98 %. Η διαδικασία αποτελείται από επανειλημμένους ψεκασμούς (ανά 24 ώρες) στο υλικό (in situ) και έπειτα εφαρμόζεται, πάνω στα

επεξεργασμένα πλέον σωματίδια (καταστροφή μορφοδομής), σταθεροποιητικός παράγοντας, για να μην απελευθερωθεί σκόνη στον αέρα. Ο παράγοντας αυτός περιέχει κάποια ρητίνη (ρετσίνι), όπως πολυμεριζόμενη ρητίνη (latex resin), ως συγκολλητική ουσία αλλά και ως μέσο εξουδετέρωσης για τυχόν υπολείμματα οξέων. Συνήθως προστίθεται και πυριτικό νάτριο τόσο για την καλύτερη συνένωση, όσο και για την αύξηση της σκληρότητας. Η εργασία υποστηρίζει πως το επεξεργασμένο υλικό δεν χάνει τις ιδιότητες του (ως μονωτικό ή επιβραδυντικό καύσης) [11].

Γενικά υπάρχουν και άλλες ενδιαφέρουσες εργασίες όπως αυτή των Heasman L. & Baldwin (1989), οι οποίοι εκμεταλλεύτηκαν την οξύτητα των αποβλήτων (μείγμα νιτρικού/χρωμικού οξέος, θειικό οξύ, μείγμα όξινων αποβλήτων από βιομηχανία επιχρωμίσωσης) της Αγγλικής βιομηχανίας για να επεξεργαστούν τον χρυσοτιλικό αμianto. Η ύπαρξη κάποιων κατιόντων μετάλλων (κατάλοιπα) στα απόβλητα του δραστικότερου οξέος (νιτρικό/χρωμικό οξύ) προκάλεσε καταλυτική δράση, γι' αυτό και δεν μπορεί να γίνει σύγκριση με αντιδραστήρια εργαστηρίου. Η απομάκρυνση του Mg (>80%) από το κρυσταλλικό πλέγμα του χρυσοτίλη, απέδωσε ακίνδυνο επεξεργασμένο υλικό, παρόλη την ύπαρξη ινών, βάσει της οπτικής παρατήρησης. Οι ίνες αυτές είναι παρόμοιες με ίνες υάλου και δεν αποτελούν κίνδυνο κατά την εισπνοή αυτών (Wagner et al. 1973) [8].

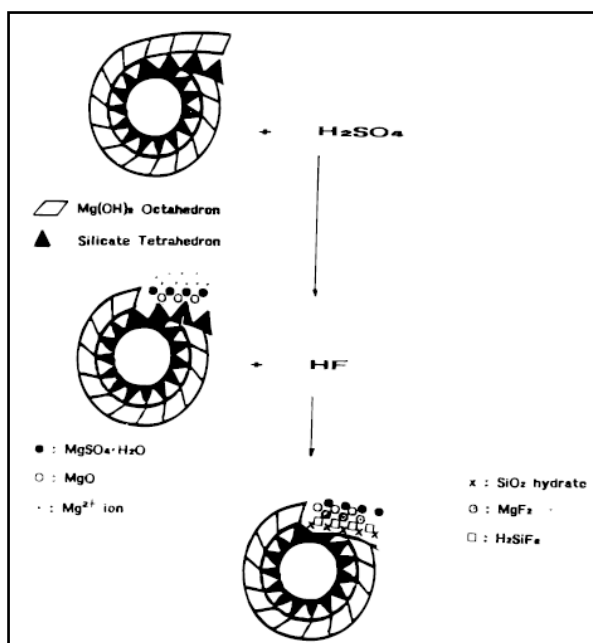
Εργαστηριακά η πιο πετυχημένη ίσως επεξεργασία τελείται με υδροχλωρικό οξύ (HCl) σχηματίζοντας ένυδρα πυριτικά ιζήματα όπως αναφέρουν οι Pundsack et al. (1956). Ο βαθμός καθώς και ο ρυθμός της διάλυσης του χρυσοτίλη εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του οξέως και σε ορισμένο επίπεδο από την προέλευση του σύμφωνα με τον Monkman (1971).

Έτσι, όσο πιο μεγάλη η συγκέντρωση του οξέως και η θερμοκρασία επεξεργασίας, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός αποσύνθεσης του χρυσοτίλη σύμφωνα με τους Hyatt et al (1982), Bleiman et al. (1975), Atkinson et al. (1971).

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι βάσεις και διαλύματα όπως το όξινο ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 - sodium bicarbonate) και το κορεσμένο σε CO_2 νερό δεν είχαν αποτέλεσμα [16].

Μια ολοκληρωμένη χημική επεξεργασία περιγράφεται από τους Sugama et al. (1998) (Εικόνα 34). Εκτελείται εγχάραξη με οξύ (etching) σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις με οξέα όπως φθοροσουλφονικό οξύ (FSO_3H) που καταστρέφουν τη δομή του αμιάντου υδrolύοντας το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (οκτάεδρο βρουσίτη) με H_2SO_4 (προέρχεται από το υδατικό διάλυμα σε ισορροπία: $\text{FSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$) παράγοντας κρυσταλλικό καθιζάνον $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kieserite), άμορφο MgO και ιόντα Mg^{2+} . Όταν επιτευχθεί η απογύμνωση της ίνας από το οκταεδρικό

στρώμα διαχέεται το υδροφθορικό οξύ (HF) στο τετράεδρο του πυριτίου και προκαλείται διάσπαση των δεσμών Si – O – Si. Παράγονται H_2SiF_6 και υδατικό SiO ενώ σχηματίζεται από τα ιόντα του διαλύματος ($\text{Mg}^{2+}, \text{F}^-$) κρυσταλλικό MgF_2 (sellaitte) [5, 17].



Εικόνα 34. Θεωρητικό μοντέλο επεξεργασίας χρυσσιτίλη με FSO_3H [16]

Σε περίπτωση που ο αμιάντος βρίσκεται ενωμένος με μέταλλο ή άλλο υλικό, μπορεί να εισαχθεί σε διάλυμα πυκνού καυστικού διαλύματος (5% w/w NaOH) με θερμοκρασία 90 °C. Μ' αυτόν τον τρόπο διαλυτοποιείται χάνοντας την ινώδη κρυσταλλική του μορφή. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει επεξεργασία χωρίς θραύση του υλικού και χωρίς να επηρεάζεται από την ύπαρξη οργανικής ύλης [1].

Η έκπλυση των αργιλικών ορυκτών από οργανικά ή ανόργανα οξέα είναι μια απλή διαδικασία που αποφέρει SiO_2 (silica). Με την απομάκρυνση του στρώματος $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (βρουσίτης) από το θειικό οξύ ακολουθείται επεξεργασία σε βήματα συμπεριλαμβανομένης της σιλανοποίησης με chlorodimethylvinylsilane (DMVSCI) που δίνει πολυμερές σιλικόνης. Ένα χρηστικό προϊόν [5].

Το ενδιαφέρον διάφορων μεθόδων με οξέα έγκειται στο γεγονός της εύκολης, in situ, εφαρμογής τους, σε βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν αμιάντο (περίπου 12%), με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τα προβλήματα κατά τη μεταφορά των επικίνδυνων υλικών. Αλλά αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζουν μειονεκτήματα, όπως η χρήση πολύ επικίνδυνων αντιδρώντων (υδροφθόριο), η μεγάλη διάρκεια μετατροπή λόγω της μικρής ταχύτητας

διείσδυσης του διαλύματος στα αμιαντούχα υλικά και των χαρακτηριστικών διαβρεξιμότητας^[Annex] αυτών.

Η επεξεργασία βάσει αυτών των μεθόδων διαρκεί μέρες. Για παράδειγμα με σημείο εκκίνησης αναλογία οξέως/χρυσσίλη (τσιμεντοειδές μείγμα με 11,7% περιεχόμενο χρυσσίλη) 1,5:1, ολοκληρώθηκε η επεξεργασία μετά από 2 ημέρες (0,5% χρυσσίλη σε 1 ημέρα, 0,1% μετά από 4 ημέρες [XRD]).

Ουσιαστικά, αυτές οι μέθοδοι, είναι επιφανειακές, κυρίως λόγω των προβλημάτων διείσδυσης του υδατικού διαλύματος μέσα στους πόρους του υλικού προς επεξεργασία.

Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει την απόδοση κάποιων ασθενών οργανικών οξέων στη μείωση της κρυσταλλικής δομής του χρυσσίλη [17]:

Οξύ	Συγκέντρωση (%)	Μείωση της κρυσταλλικής δομής (%)
p-Trifluoromethyl	0,6	<10
Benzoic acid	0,6	30 - 90
Acetic acid	5	30 - 90
p-Cyanobenzoic acid	1	90
Trifluoroacetic acid	5	98
Lactic acid	5	95

Πίνακας 6. Απόδοση οξέων στη μείωση της κρυσταλλικής δομής του χρυσσίλη [17]

3.5 Σταθεροποίηση – στερεοποίηση

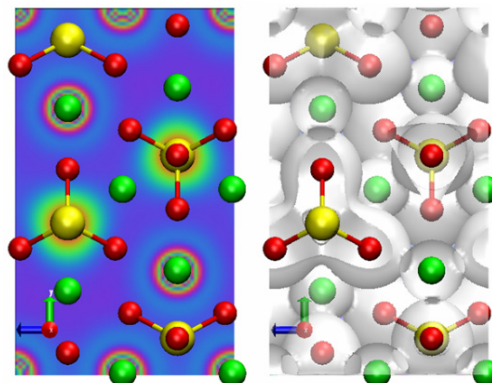
Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε in-situ, είτε ex-situ για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αμίαντο. Η τεχνολογία έχει να κάνει με την ανάμιξη υλικών όπως τσιμέντου, ασβέστου, ποζολανικών και θερμοπλαστικών υλικών με το ρυπασμένο έδαφος. Παρουσιάζει δε, μεγάλη αποδοτικότητα όταν τα απόβλητα αμιάντου περιέχουν και βαρέα μέταλλα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εκτιμάται έπειτα από μέτρηση φυσικών, μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του στερεοποιημένου υλικού, υγρασία, χρόνο σκλήρυνσης, υδραυλική αγωγιμότητα, pH και εκχύλιση τοξικών. Γενικά η χρήση της μεθόδου όσο αφορά τον αμίαντο είναι σχετικά πρόσφατη και χρειάζονται πολλές δοκιμές για να κριθεί η καταλληλότητα της [1].

3.6 Συνδυασμός μεθόδων

Η θερμοχημική μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί ως συνδυασμός των μεθόδων που έχουν αναφερθεί. Πραγματοποιείται με εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών μεταξύ 1100 – 1300 °C και ψεκασμό του αμιάντου με αλκαλικό διάλυμα (πχ NaOH). Η χρονική διάρκεια παραμονής του υλικού εντός κλιβάνου ανέρχεται σε 20 – 60 λεπτά και το αποτέλεσμα είναι μία σταθεροποιημένη άμορφη μάζα. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απόδοση της επεξεργασίας σε μίγματα αποβλήτων που περιέχουν αμιάντο και βαρέα μέταλλα. Τα αέρια που παράγονται κατά τη διεργασία μπορεί να περιέχουν N₂, SO₂, HCl, CO₂, O₂. Γι' αυτό το λόγο καίγονται σε φλογοθάλαμο, αφού αναμιχθούν με αέριο καύσης για την πλήρη οξειδωση τους, έπειτα ψύχονται και εισάγονται σε απαγωγό οξέων και σε σύστημα κατακράτησης σωματιδίων σκόνης [1].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

4



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Σκοπός

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι μια πρώτη προσέγγιση της ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτιλικού αμιάντου με υδροθερμική επεξεργασία. Ο απώτερος στόχος της μετατροπής είναι η αποτοξικοποίησή του, αφού όπως αναφέρεται στα προηγούμενα κεφάλαια, η ορυκτολογική φάση του χρυσοτίλη έχει τοξικές και καρκινογενείς επιπτώσεις. Βάσει της δομής των πειραμάτων που διενεργήθηκαν, γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών, πίεσης, θερμοκρασίας και pH, κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Για τους παραπάνω σκοπούς, διενεργήθηκαν πειράματα σε κλειστό σύστημα (Batch reactor, Εικόνα 35), σε κλίβανο, σε ουδέτερες και όξινες συνθήκες.

Για τη δημιουργία όξινων συνθηκών χρησιμοποιήθηκε οξικό οξύ σε μικρή συγκέντρωση (έως 1%) για να επιτευχθεί όξινο περιβάλλον έως $\text{pH} \approx 5$. Αποκλείστηκε η διενέργεια πειραμάτων σε αλκαλικό περιβάλλον λόγω των έντονα βασικών συνθηκών ($\text{pH} = 13 - 14$) που απαιτούνται βάσει προηγούμενων ερευνητικών εργασιών, ώστε να επιτευχθεί ορυκτολογική μετατροπή. Η συγκράτηση του pH κοντά στις τιμές του ουδέτερου περιβάλλοντος εξυπηρετεί κατά κύριο λόγο την αποφυγή διάβρωσης του αντιδραστήρα όπως και την περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο επεξεργασίας που θέλουμε να επιτύχουμε.

Η μεθοδολογία όπως και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν περιγράφονται στη συνέχεια.

4.2 Μεθοδολογία

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

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δείγμα προς επεξεργασία χρυσοτιλικό αμιάντο σε διαφορες θερμοκρασίες, χρόνους και πιέσεις, με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτίλη, για την αποτοξικοποίησή του σε μη – επικίνδυνα προϊόντα.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα θερμικής επεξεργασίας δειγμάτων χρυσοτίλη σε κλίβανο, για την εύρεση του κρυσταλλικού νερού (απώλεια πύρωσης), τη σύγκριση και την καλύτερη αξιολόγηση της υδροθερμικής επεξεργασίας.

Τέλος διενεργήθηκαν πειράματα με μικρές συγκεντρώσεις οξέων, σε υδροθερμικό περιβάλλον, με ανάδευση ή μη, θερμοκρασιακό εύρος από 25 °C έως 650 °C, με σκοπό την διεξαγωγή συμπερασμάτων για τη θετική ή όχι προσθήκη οξέων στη διεργασία καθώς και τη βελτιστοποίησή της.

Ως βέλτιστες υδροθερμικές συνθήκες, νοούνται, οι συνθήκες εκείνες όπου στην μικρότερη δυνατή θερμοκρασία και χρόνο (ενεργειακή κατανάλωση) προκύπτει κρυσταλλική μετατροπή της δομής του τοξικού αμιάντου σε περιβαλλοντικά αποδεκτό ορυκτό π.χ. φορστερίτης.

Η αρχική χημική σύσταση του χρυσοτίλη εξακριβώθηκε με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence - XRF) και εξοπλισμό τύπου Brucker S2 με συνθήκες μέτρησης : U=15kV, Al φίλτρο (500μm) για τα βαριά στοιχεία και U=20kV, για τα ελαφρά στοιχεία, I=100mA και λυχνία Pd. Η διαπίστωση της αλλαγής της κρυσταλλικής δομής των επεξεργασμένων δειγμάτων παρατηρήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction - XRPD) και με εξοπλισμό τύπου D-500 της εταιρίας SIEMENS και χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού με τις ακόλουθες συνθήκες μέτρησης: U=35kV, I=35mA, μονοχρωματιστή γραφίτη. Τα πειράματα διενεργήθηκαν στα εργαστήρια γεωχημείας και ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Λαμβάνονταν συνεχώς οι τιμές pH των εκάστοτε διαλυμάτων και υπολογιζόταν το διαλυμένο μαγνήσιο (Mg), για την διαπίστωση της αλλαγής της οξύτητας και τη διαφυγή μαγνησίου από το κρυσταλλικό πλέγμα των ινών, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις αυτές είναι απαραίτητες κυρίως στην επεξεργασία σε όξινες συνθήκες αφού σε συνδυασμό με την ορυκτολογική ανάλυση XRD μπορούμε να διαπιστώσουμε το βαθμό απελευθέρωσης του Mg από το κρυσταλλικό πλέγμα και συνεπώς να γνωρίζουμε το βαθμό αποσύνθεσης του πρώτου εξωτερικού στρώματος οκταέδρου (Mg(OH)₂ - βρουσίτης).

Τέλος, η διαπίστωση της ύπαρξης επικίνδυνων ινών έγινε με μικροσκοπία αντίθεσης φάσης (Phase Contrast Microscopy - PCM), όπου σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.), οι μετρήσιμες ίνες έχουν διαστάσεις μήκους μεγαλύτερου των 5μm, πλάτους μικρότερου των 3 μm και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3.

4.3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

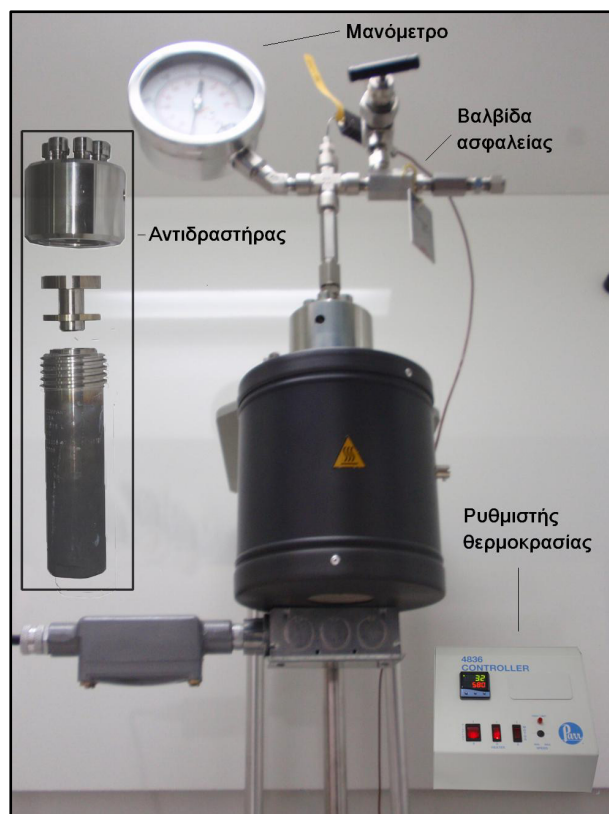
Ο εξοπλισμός της υδροθερμικής επεξεργασίας περιελάμβανε ειδικό αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας **4740 Alloy 230** (Εικόνα 35) του οίκου **Parr Instruments (USA)**. Ο υδροθερμικός αντιδραστήρας αποτελείται από τα εξής μέρη:

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

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%). Έχει την κωδική ονομασία Alloy C-276 και είναι ικανός σε αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Αναπτύχθηκε και σχεδιάστηκε αρχικά για χρήση με υγρό χλώριο αλλά έχει και εξαιρετική αντοχή σε ισχυρούς οξειδωτές (CuCl_2 & FeCl_3). Η ισχύς του είναι 400 Watt.

Εύρος τιμών παραμέτρων λειτουργίας πειραματικής διάταξης:

- Μέγιστη πίεση λειτουργίας: 138 bar
- Χωρητικότητα/Όγκος: 0,075 L
- Εύρος θερμοκρασιών: -10 °C / 800 °C



Εικόνα 35. Πειραματική διάταξη υδροθερμικής επεξεργασίας. Στο πλαίσιο εμφανίζεται η κάψουλα εισαγωγής του δείγματος προς επεξεργασία.

Για τα πειράματα θερμικής επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε κλίβανος της εταιρίας Nabertherm με λειτουργικό εύρος θέρμανσης 0 - 3000 °C και ισχύς 6000 Watt.

Στην υδροθερμική επεξεργασία σε όξινο περιβάλλον χρησιμοποιήθηκαν κοινά ποτήρια ζέσεως και κωνικές φιάλες για συνθήκες περιβάλλοντος και θερμοκρασίες έως 100 °C. Η θέρμανση και η ανάδευση πραγματοποιήθηκε με θερμαντήρα Scaltec και δυνατότητα μαγνητικής ανάδευσης.

Η περιγραφή του δευτερεύοντος εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε δίνεται στη συνέχεια του πειραματικού μέρους, κατά τη διάρκεια της εκάστοτε επεξεργασίας.

4.4 Υδροθερμική επεξεργασία

Κατά την υδροθερμική επεξεργασία η πίεση και η θερμοκρασία λαμβάνουν υψηλές τιμές. Το διάλυμα επεξεργασίας (απιονισμένο νερό) με την αύξηση της θερμοκρασίας ή/και της πίεσης αλλάζει την κατάστασή του και λόγω της υψηλής διαλυτότητας και διαχυτότητας γίνεται ένα ισχυρό μέσο επεξεργασίας. Τα στάδια της υδροθερμικής επεξεργασίας δίνονται παρακάτω:

1. Εισαγωγή απιονισμένου νερού στον ειδικό αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.
2. Εισαγωγή του υλικού προς επεξεργασία εντός του αντιδραστήρα.
3. Αύξηση θερμοκρασίας και μετάβαση του νερού σε υποκρίσιμες/υπερκρίσιμες συνθήκες.
4. Αντίδραση του υπερκρίσιμου ατμού με τον χρυσοτιλικό αμίαντο σε κατάλληλο περιβάλλον για την υδροθερμική διαδικασία.
5. Ομαλή ψύξη του αντιδραστήρα.
6. Φυγοκέντριση και φιλτράρισμα για τον διαχωρισμό του στερεού και του υγρού κλάσματος του δείγματος.

Λόγω των ιδιαίτερων συνθηκών που λαμβάνουν χώρα κατά την υδροθερμική επεξεργασία, για την απαραίτητη ρύθμιση των λειτουργιών του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω ρυθμιστικά πειράματα, με μοναδικό αντιδρόν μέσω το απιονισμένο νερό. Διευκρινίζεται πως ο έλεγχος των ορίων λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν απαραίτητος για την εκτίμηση των θεωρητικών δυνατοτήτων του, καθώς και για την εξακρίβωση των πιθανών αλλαγών της κατάστασης του νερού, βάσει των μετρήσεων της πίεσης και της θερμοκρασίας, την εύρεση του χρόνου θέρμανσης του διαλύματος σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες καθώς και την εύρεση του μέγιστου όγκου που μπορεί να αναπτύξει τη μέγιστη πίεση αντοχής του αντιδραστήρα. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους 100, 200, 300 και 400 °C καθώς και έξι πειράματα (Πίνακας 7) με τις παρακάτω μεγαλύτερες θερμοκρασίες, καθώς βιβλιογραφικά το εύρος θερμοκρασιών για την ορυκτολογική μετατροπή αναμενόταν στους 500 – 800 °C.

Ο χρόνος παραμονής του προς επεξεργασία υλικού αναφέρεται στην 3^η στήλη των εκάστοτε πινάκων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο χρόνος αυτός αντιστοιχεί μόνο στην 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 και ψύξης το υλικό βρίσκεται στον αντιδραστήρα. Ο χρόνος θέρμανσης του αντιδραστήρα εξαρτάται από τη θερμοκρασία επεξεργασίας που θέλουμε να επιτύχουμε καθώς και τη δυνατότητα του ρυθμιστή θερμοκρασίας να σταθεροποιήσει τη θερμοκρασία. Ενδεικτικά αναφέρεται πως το εύρος θέρμανσης κυμαίνεται από 45 – 80 min, ενώ το εύρος ψύξης διαρκεί περίπου 70 - 100 min. Η ψύξη επέρχεται όταν επιτευχθεί θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πείραμα	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Πίεση (bar)	Όγκος (ml)
1	500	60	18	20
2	600	66	19	20
3	700	115	22	20
4	500	64	71	25
5	600	84	77	25
6	700	120	104	25

Πίνακας 7. Ρυθμιστικά υδροθερμικά πειράματα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε 2η σειρά πειραμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας και περιελάμβανε επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου χωρίς πρόσθετα (οξέα). Συνολικά παρουσιάζονται δώδεκα από τα πειράματα καθώς από τα αρχικά πειράματα διαπιστώθηκε πως η ορυκτολογική μετατροπή μπορεί να περιοριστεί σε <5 ώρες για 2,5 gr. Μετά το τέλος κάθε πειράματος πραγματοποιείται ορυκτολογική ανάλυση με ακτίνες X (XRD), για να διαπιστωθεί τυχόν ορυκτολογική μετατροπή, μέτρηση pH και μέτρηση του διαλυμένου Mg. Είναι γνωστό, βάσει της βιβλιογραφίας (βλ. §3), ότι η ορυκτολογική μετατροπή του χρυσοτίλη σε φορστερίτη ξεκινάει μετά τους 500 °C. Γι' αυτό το λόγο τα κύρια πειράματα ξεκίνησαν με αρχική θερμοκρασία 500 °C και συνεχίστηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες για την επιτυχή ορυκτολογική μετατροπή.

Στον πίνακα 8 που ακολουθεί σημειώνονται οι τιμές των παραμέτρων της υδροθερμικής επεξεργασίας του χρυσοτίλη:

Είδος επεξεργασίας	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (hr)	Πίεση (Bar)	Ποσότητα (gr)	DW (ml)
Υδροθερμική – 7	700	1	24	2,5000	20
Υδροθερμική – 8	700	2	26	2,5000	20
Υδροθερμική – 9	650	3	19	2,5000	20
Υδροθερμική – 10	670	3	20	2,5000	20
Υδροθερμική – 11	500	3	17,5	2,5000	20
Υδροθερμική – 12	700	3	22,5	2,5000	20
Υδροθερμική – 13	700	4	30	2,5000	20
Υδροθερμική – 16	700	3	47	2,5000	23
Υδροθερμική – 15	700	5	21,5	2,5000	20
Υδροθερμική – 14	580	3	18	2,5000	20
Υδροθερμική – 17	700	3	58	2,5000	24
Υδροθερμική – 18	700	3	74	2,5000	25

Πίνακας 8. Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας χρυσοτιλικού αμιάντου χωρίς πρόσθετα.

Οι παραπάνω συνθήκες των πειραμάτων, δηλαδή η χρονική διάρκεια, ο όγκος και η θερμοκρασία, προέκυψαν βάσει της βελτιστοποίησης των συνθηκών ορυκτολογικής μετατροπής που είχαμε ως στόχο. Αυτό σημαίνει πως αυξομειώνοντας τον χρόνο επεξεργασίας και τον όγκο των αντιδρώντων καταφέραμε να επιτύχουμε τη βέλτιστη θερμοκρασία και πίεση και διαπιστώνουμε απουσία χρυσοτίλη έπειτα από ορυκτολογική μετατροπή. Τα πειράματα που διενεργήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν παρουσιάζονται γιατί δεν έφεραν αποτέλεσμα και δεν εξυπηρετούν στη συζήτηση των συμπερασμάτων. Τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας επαναλήφθηκαν ακόμη μία φορά για ακριβέστερα αποτελέσματα.

4.5 Περιγραφή υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα

Προ-ζυγισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως με το εκάστοτε διάλυμα οξέος. Η επεξεργασία έγινε με ανάδευση ή χωρίς και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή μεγαλύτερη ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Για καλύτερα συγκριτικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν δείγματα στις ίδιες συνθήκες με μέσο επεξεργασίας απιονισμένο νερό. Στον πίνακα 9 που ακολουθεί αναφέρονται οι συνθήκες επεξεργασίας.

Είδος επεξεργασίας	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Χρόνος (hr)	Ανάδευση (rpm)	Ποσότητα (gr)	DW (ml)
Οξέα (HCl – 2N)	50	2	2000	0,1068	50
Οξέα (HCl – 3N)	50	2	-	0,1063	50
Οξέα (Acetic Acid – 0,1%)	20	3	2000	2,5000	50
Οξέα (Acetic Acid – 1%)	20	3	2000	2,5000	50
Οξέα (Acetic Acid – 0,1%)	50	3	2000	2,5000	50
Οξέα (Acetic Acid – 1%)	50	3	2000	2,5000	50
Απιονισμένο νερό (DW)	20	3	2000	2,5000	50
Απιονισμένο νερό (DW)	50	3	2000	2,5000	50

Πίνακας 9. Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας χρυσοτιλικού αμιάντου με πρόσθετα

Μετά το πέρας της επεξεργασίας, το μείγμα φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά στις 3000 στροφές ανά λεπτό (rpm), έπειτα διηθήθηκε και το εναπομείναν στερεό υπόλοιπο τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στη συνέχεια το πρώτο δείγμα, το οποίο επεξεργάστηκε με HCl (2N) λειοτριβήθηκε προς ανάλυση XRD. Βάσει του διηθημένου υπολοίπου, έλαβε χώρα ογκομετρικός προσδιορισμός ασβεστίου και μαγνησίου με EDTA, με σκοπό την εύρεση της συγκέντρωσης του μαγνησίου στο διάλυμα. Το μαγνήσιο είναι ένδειξη της διάβρωσης της επιφάνειας της ίνας από το οξύ ή/και το νερό (Βλ. §3).

Σ' αυτά τα πειράματα θα μπορούσαν να αναφερθούν και τα υπόλοιπα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($22 - 30^{\circ}\text{C}$), τα οποία διενεργήθηκαν υπό ανάδευση με διαφορετικές μάζες χρυσοτίλη σε διάλυμα 25 ml. Η ανάδευση διήρκεσε 180 min και

οι ποσότητες χρυσοσίλη ήταν (0.1), (0.2), (0.5), (1), (2), (2.5) και (3) mg. Οι μετρήσεις του pH έγιναν σε χρονικά διαστήματα των 0, 5, 10, 30, 60, 120, 140, 180 min. Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν να διαπιστωθεί ο βαθμός διαλυτοποίησης στο απιονισμένο νερό. Γενικά, η ένδειξη του pH στη διάλυση του χρυσοσίλη υποδεικνύει σε έναν βαθμό την απελευθέρωση των ιόντων OH^- και Mg^{2+} από το στρώμα του βρουσίτη (Choi & Smith, 1971).

Ακολούθησαν πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα. Επιλέχθηκε συγκέντρωση 1% οξικού οξέως λόγω κυρίως της προστασίας του υλικού του αντιδραστήρα και της διατήρησης της οξύτητας σε όσο το δυνατόν μικρότερες τιμές. Γενικά, στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα οξέα (HCl , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ - oxalic acid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, phosphoric acid, κ.α.). Παρόλο που το HCl αποδεικνύεται η καλύτερη λύση χημικής επεξεργασίας του αμιάντου, εντούτοις είναι πολύ ισχυρό οξύ. Έτσι επιλέχθηκε ασθενές οργανικό οξύ, το οξικό οξύ (acetic acid) που φαίνεται να διαβρώνει σε μεγάλο βαθμό το στρώμα βρουσίτη της ίνας. Η συγκέντρωση είναι μειωμένη σε μεγάλο βαθμό λόγω της περιβαλλοντικά βέλτιστης λύσης που έχει ως στόχο η παρούσα εργασία. Τα πειράματα είχαν ως στόχο την μείωση της θερμοκρασίας της επεξεργασίας αμιάντου και γενικότερα τη βελτιστοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας αφού τα οξέα είναι γνωστό ότι επιδρούν διαβρωτικά στην ίνα (Βλ. §3). Επιλέχθηκαν θερμοκρασίες μικρότερες των $700\text{ }^\circ\text{C}$ για να γίνει σύγκριση με θερμοκρασίες στις οποίες δεν έχει επιτευχθεί μετατροπή του χρυσοσίλη. Τα πειράματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 10:

Είδος επεξεργασίας	Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Χρόνος (hr)	Ανάδευση (rpm)	Ποσότητα (gr)	DW (ml)
Υδρο/μική με οξέα - 19	500	2,20	22	2,5000	20
Υδρο/μική με οξέα - 20	600	3	29	2,5000	20
Υδρο/μική με οξέα - 22	650	3	25	2,5000	20
Υδρο/μική με οξέα - 21	300	3	18	2,5000	20

Πίνακας 10. Υδροθερμική επεξεργασία χρυσοσιλικού αμιάντου με πρόσθετα σε θερμοκρασίες $>300\text{ }^\circ\text{C}$

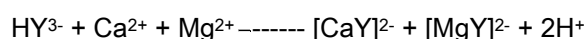
Ακολούθησε ανάλυση XRD και ογκομετρικός προσδιορισμός ασβεστίου – μαγνησίου με EDTA.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον ογκομετρικό προσδιορισμό ήταν η ακόλουθη [3]:

Ο προσδιορισμός του Mg και του Ca στα δείγματα γίνεται με συμπλοκομετρική ογκομέτρηση. Το pH των ογκομετρούμενων διαλυμάτων ήταν 10 και δεν χρειάστηκε να προστεθεί ρυθμιστικό διάλυμα. Ακολουθεί η ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα συμπλεκτικού παράγοντα. Το τελικό σημείο της ογκομέτρησης καθορίζεται από την απότομη αλλαγή του χρώματος του δείκτη που έχει προστεθεί.

Ο συμπλεκτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται σαν τιτλοδότης είναι το EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετροξικό οξύ). Πραγματοποιούνται δύο προσδιορισμοί ένας για το Ca και ένας για το σύνολο Ca και Mg. Από τους δύο προσδιορισμούς, υπολογίζεται, με αφαίρεση το μαγνήσιο. Ο προσδιορισμός του ασβεστίου γίνεται παρουσία του δείκτη καλσεΐνη και ασβεστίου – μαγνησίου παρουσία του δείκτη μέλαν εριοχρώματος T (EBT).

Το EDTA σχηματίζει με το ασβέστιο και το μαγνήσιο χηλικά σύμπλοκα σύμφωνα με την αντίδραση [4]:



Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Πρότυπο διάλυμα CaCO_3 , 0,01N
- Διάλυμα EDTA, 0,01N
- Διάλυμα τριαιθανολαμίνης 50%
- Δείκτης καλσεΐνη
- Δείκτης ερυθρό του μεθυλίου
- Δείκτης μέλαν του εριοχρώματος Tα

Το διάλυμα των δειγμάτων έχει εξασφαλιστεί έπειτα από φυγοκέντρηση και διήθηση. Για τον προσδιορισμό του Ca μεταφέρονται 10 ml από το δείγμα σε ποτήρι ζέσεως και αραιώνονται στα 20 ml. Προστίθενται 2 ml διαλύματος τριαιθανολαμίνης και 4 -5 σταγόνες (ανάλογα με την πυκνότητα του δείκτη) καλσεΐνη. Γίνεται ογκομέτρηση με διάλυμα EDTA. Παράλληλα εκτελείται τυφλός προσδιορισμός με απιονισμένο νερό. Η αλλαγή του χρώματος που παρατηρείται κατά το ισοδύναμο σημείο είναι από ανοιχτό καφέ σε πράσινο. Στη συνέχεια γίνεται οπισθοογκομέτρηση της περίσσειας του EDTA με το πρότυπο διάλυμα του ασβεστίου, μέχρι το ανοιχτό καφέ του δείκτη και ακολουθεί ογκομέτρηση με EDTA, μέχρι το ακριβές πράσινο χρώμα που έχει ο δείκτης στο ισοδύναμο σημείο.

Τα meq του ασβεστίου που περιέχονται στα 10 ml του άγνωστου διαλύματος υπολογίζονται από τη σχέση:

$$\text{meq Ca} = (V_{\text{EDTA}} - V_{\text{τυφλού}}) \cdot N_{\text{EDTA}} - V_{\text{std}} \cdot N_{\text{std}}$$

όπου V_{EDTA} : ο συνολικός όγκος EDTA που καταναλώθηκε

$V_{\text{τυφλού}}$: ο όγκος του EDTA που καταναλώθηκε για το τυφλό

N_{EDTA} : η κανονικότητα του διαλύματος EDTA

V_{std} : ο όγκος του πρότυπου διαλύματος Ca που καταναλώθηκε

N_{std} : η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος Ca

Για τον προσδιορισμό του μαγνησίου – ασβεστίου ογκομετρείται το σύνολο Mg-Ca. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τον ογκομετρικό προσδιορισμό του ασβεστίου με διαφορετικούς δείκτες. Για να δοθεί το κόκκινο χρώμα στο διάλυμα προστίθενται 6 σταγόνες ερυθρού του μεθυλίου (για να έχουμε αλλαγή σε πράσινο) και 5 σταγόνες EBT. Γίνεται ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα EDTA μέχρι να εμφανιστεί το πράσινο χρώμα του δείκτη. Έπειτα γίνεται οπισθοογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα του ασβεστίου μέχρι το κόκκινο χρώμα και μετά με το EDTA μέχρι να εμφανιστεί το πράσινο χρώμα του δείκτη.

Τα meq του ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται στα 10 ml του άγνωστου διαλύματος υπολογίζονται από τη σχέση:

$$\text{meq Ca} + \text{meq Mg} = (V_{\text{EDTA}} \cdot N_{\text{EDTA}} - V_{\text{std}} \cdot N_{\text{std}})_{\text{δείγμα}} - (V_{\text{EDTA}} \cdot N_{\text{EDTA}} - V_{\text{std}} \cdot N_{\text{std}})_{\text{τυφλό}}$$

όπου V_{EDTA} : ο συνολικός όγκος EDTA που καταναλώθηκε

$V_{\text{τυφλού}}$: ο όγκος του EDTA που καταναλώθηκε για το τυφλό

N_{EDTA} : η κανονικότητα του διαλύματος EDTA

V_{std} : ο όγκος του πρότυπου διαλύματος Ca που καταναλώθηκε

N_{std} : η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος Ca

Τα **meq Mg** υπολογίζονται αφαιρώντας από τα συνολικά **meq Ca & Mg**, τα **meq Ca** που υπολογίστηκαν από τον προηγούμενο προσδιορισμό.

4.6 Θερμική επεξεργασία

Για τη σύγκριση της υδροθερμικής επεξεργασίας με την δημοφιλέστερη ίσως μέθοδο επεξεργασίας, την θερμική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε κλίβανο με εύρος τιμών από 580 °C έως 700 °C. Η θερμική επεξεργασία έχει διερευνηθεί σε βάθος για πολλά χρόνια και οι εργασίες που έχουν δημοσιευθεί μπορούν και περιγράφουν ικανοποιητικά τη θερμική αποσύνθεση του χρυσοτίλη. Επιμέρους η βοήθεια αυτών των πειραμάτων έγκειται στις συνθήκες διαφοροποιήσεις επιστημονικών συμπερασμάτων όσον αφορά στη θερμοκρασία αποϋδροξυλίωσης και ανακρυστάλλωσης και πιο γενικά στην ακριβή θερμοκρασία ορυκτολογικής μετατροπής. Αυτές οι διαφορές απαντώνται σε πολλούς και διαφορετικούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα την προέλευση του χρυσοτίλη, την προ-επεξεργασία των δειγμάτων, το μέγεθος των σωματιδίων, την συνολική επιφάνεια των ινών και την πειραματική μεθοδολογία (Crummett, 2005). Έτσι αποφεύγονται βιβλιογραφικές αναφορές και συγκρίνονται τα ίδια δείγματα στις δύο μορφές επεξεργασίας.

Η πειραματική διαδικασία είναι ιδιαίτερα απλή. Σε χωνευτήριο τοποθετείται προ-ζυγισμένη ποσότητα ξηρού αμιάντου (ξηραμένος στους 105°C). Το δείγμα εισάγεται στον κλίβανο για τρεις ώρες. Η χρονική διάρκεια που επιλέχθηκε, προέρχεται από διάφορες βιβλιογραφικές πηγές (Βλ. §3), ως ικανή να επιφέρει ορυκτολογική μετατροπή για την μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε. Η μετατροπή του χρυσοτίλη σε φορστερίτη επιτυγχάνεται θερμικά, βάσει βιβλιογραφίας σε θερμοκρασίες άνω των 500°C. Λόγω όμως της διάστασης των συμπερασμάτων όσον αφορά τη συγκεκριμένη θερμοκρασία ορυκτολογικής μετατροπής, η οποία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (ποσότητα δείγματος, είδος κλιβάνου, προέλευση δείγματος, συνθήκες θερμικής επεξεργασίας κλπ), πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανά δέκα βαθμούς, με αρχική τους 580 °C και τελική τους 700 °C. Ο πίνακας 11 που ακολουθεί περιλαμβάνει όλες τις παραμέτρους αυτών των πειραμάτων.

Είδος επεξεργασίας	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (hr)	Βάρος (gr)
Κλίβανος	580	3	2,5000
Κλίβανος	590	3	2,5000
Κλίβανος	600	3	2,5000
Κλίβανος	610	3	2,5000
Κλίβανος	620	3	2,5000
Κλίβανος	630	3	2,5000
Κλίβανος	640	3	2,5000
Κλίβανος	650	3	2,5000
Κλίβανος	660	3	2,5000
Κλίβανος	670	3	2,5000
Κλίβανος	680	3	2,5000
Κλίβανος	690	3	1,5000
Κλίβανος	700	3	2,5000
Κλίβανος	800	3	2,5000
Κλίβανος	1000	3	2,5000

Πίνακας 11. Θερμική επεξεργασία χρυσοτιλικού αμιάντου

Μετά το πέρας της επεξεργασίας τα δείγματα οδηγήθηκαν για ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) και για οπτική παρατήρηση με PCM.

Εκτός από τα παραπάνω πειράματα, ο κλίβανος χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της απώλειας πύρωσης.

Τα πειράματα επαναλήφθηκαν ακόμη μία φορά για ασφαλέστερη εξαγωγή συμπερασμάτων.

4.7 Προσδιορισμός δείγματος

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε για λογαριασμό του εργαστηρίου Τοξικών και Επικινδυνών Αποβλήτων (ΠΚ) και περιελάμβανε στερεά δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE). Το δείγμα αφορά το τελικό προϊόν των MABE.

Τα MABE Κοζάνης εξόρυξαν 70 εκατομμύρια τόνους μεταλλεύματος (σερπεντινίτη), από τα οποία παρήχθησαν 1 εκατομμύριο τόνοι αμιάντου. Η ποικιλία που παραγόταν ήταν χρυσοτιλικός αμιάντος. Το μέταλλευμα υφίστατο κατεργασία τριών σταδίων:

- Πρωτογενή θραύση (προεμπλουτισμός)
- Δευτερογενή θραύση
- Διαχωρισμό και καθαρισμό (αποκονίωση) της ίνας – Ταξινόμηση στις αντίστοιχες ποιότητες.

Η κοκκομετρία του δείγματος μειώθηκε με λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο (Εικόνα 37) και έπειτα περαιτέρω σε μαχαιρόμυλο (Εικόνα 38) σε ≈ 1 mm και αφαιρέθηκε η υγρασία στους 105 °C.

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν λειοτριβήθηκε περαιτέρω το δείγμα διότι τόσο η επικινδυνότητα όσο και η ισχυρή προ – επεξεργασία είναι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη. Οι μικρότερες διαστάσεις του δείγματος χρυσοτίλη σε όλες τις εργασίες δείχνουν καλύτερη και ταχύτερη επεξεργασία. Προτιμήθηκε όμως αυτή η τάξη των διαστάσεων για ουσιαστικότερα αποτελέσματα.

Το δείγμα αναλύθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) για να προσδιοριστεί ορυκτολογικά και για τη χημική του ανάλυση έλαβε χώρα ανάλυση με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF). Με την ανάλυση φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-Χ λαμβάνουμε τη ποσοστιαία χημική σύσταση του δείγματός μας.

Η εξέταση έγινε σε δύο δείγματα και έδωσε τα αποτελέσματα του πίνακα 12:

Sample	CaO (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SUM
A Chrysotile	2,61	58,17	28,99	3,83	5,9	94,04
B Chrysotile	2,9	56,05	28,98	3,96	6,93	92,4

Πίνακας 12. Χημική ανάλυση XRF του δείγματος προς επεξεργασία

Τα ποσοστά άλλων οξειδίων και στοιχείων (MnO, Ni, Cr, Co), τα οποία εμφανίζονται συχνά στον αμίαντο (Hodgson, 1979, Crummett 2005), βρέθηκαν μικρότερα του 1% στα δύο δείγματα και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται.

Στο δείγμα προς επεξεργασία, εκτός από τα οξείδια SiO₂, MgO, που απαντώνται στον χρυσοτιλικό αμίαντο, παρατηρήθηκαν και Fe₂O₃, **CaO**, **SO₃**. Ο Fe είναι συνήθης στο κρυσταλλικό πλέγμα του χρυσοτίλη αντικαθιστώντας κάποιες θέσεις μαγνησίου (Deer et al, 1966), ενώ και το Ca απαντάται ως συστατικό ορυκτών.

Για να διαπιστωθεί το κρυσταλλικό νερό που υπάρχει στο δείγμα προς επεξεργασία πραγματοποιήθηκε απώλεια πύρωσης. Η απώλεια πύρωσης δείχνει το ποσοστό του κρυσταλλικού νερού και του διοξειδίου του άνθρακα που περιέχει το δείγμα.

Η απώλεια πύρωσης στους 1050 (2 hr) για 3 λειοτριβημένα και μη λειοτριβημένα δείγματα έδωσε τα εξής αποτελέσματα (Πίνακας 13):

	Λειοτριβημένο	Ως έχει
Θερμοκρασία (°C)	1050	1050
Απώλεια βάρους αν. (gr)	0,1519	0,1334
Απώλεια βάρους αν (%)	14,03	12,77

Πίνακας 13. Τιμές βάρους κατά την απώλεια πύρωσης

Το ποσοστό του κρυσταλλικού νερού σύμφωνα με τον χημικό τύπο του χρυσοτίλη (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) ανέρχεται σε 13% (Βλ. §1,5).

Τα ποσοστά βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων για λειοτριβημένο δείγμα είναι 14,03% και για μη λειοτριβημένο 12,77%. Η διαφορά ενδέχεται να προκύπτει στην προ-επεξεργασία του δείγματος. Οι πειραματικές τιμές είναι αρκετά κοντά στη θεωρητική.

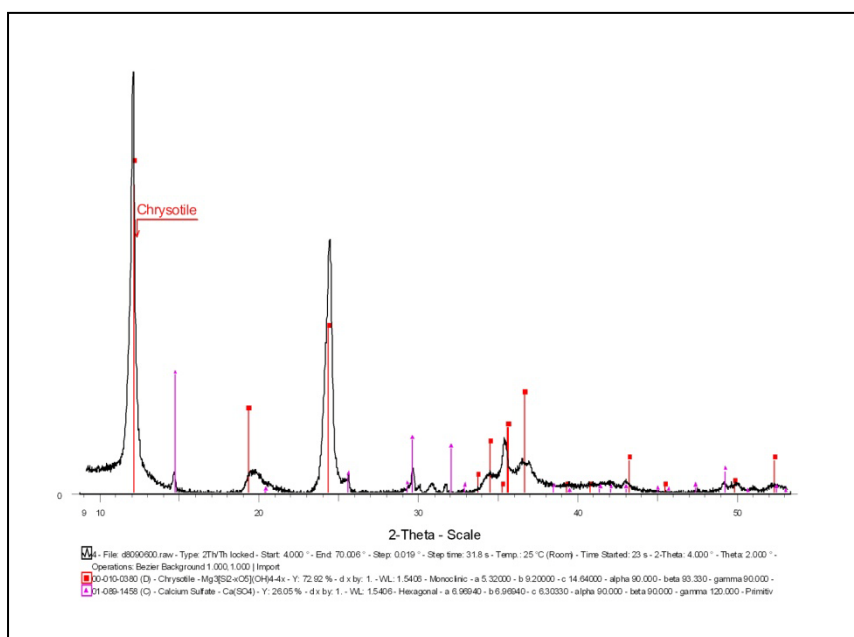
Αντίστοιχες αναλύσεις XRF που έχουν γίνει στα MABE Κοζάνης από όπου προέρχεται και το δείγμα και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 14:

Οξειδία στοιχείων	Δείγμα 1	Δείγμα 2
SiO ₂	42,14	41,29
Al ₂ O ₃	0,38	0,00
Fe ₂ O ₃	6,00	5,15
CaO	0,87	5,25
MgO	37,30	30,88
NiO	0,31	0,38
Απώλεια πύρωσης	11,79	15,41
Υγρασία	0,27	0,91
<u>Σύνολο</u>	99,36	99,12

Πίνακας 14. Ανάλυση XRF σε 3 δείγματα των MABE Κοζάνης

Το 1ο δείγμα είναι αντιγορικός σερπεντινίτης και το 2ο δείγμα είναι αμίαντος με υπεργενετικό ανθρακικό υλικό [5].

Το δείγμα αναλύθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Στην Εικόνα 36 εμφανίζονται τα ακτινογραφήματα του χρυσοτίλη.



Εικόνα 36. Αξιολόγηση XRD, δείγματος



Εικόνα 37. Σφαιρόμυλος λειοτρίβησης με τις χαρακτηριστικές ατσάλινες σφαίρες πάνω αριστερά.



Εικόνα 38. Μαχαιρόμυλος λειοτρίβησης χωρίς το κάλυμμα του.

4.8 Εύρεση ινών με μικροσκοπία αντίθεσης φάσης (PCM)

Η δειγματοληψία για την εξέταση των ινών έγινε με φορητή αντλία (τύπου Cassela) και ο χρόνος ρυθμίστηκε στα 10 λεπτά ενώ η παροχή του αέρα στα 2L/min. Τα δείγματα παρέμειναν στα δοχεία τους και αναταράχθηκαν ελάχιστα ώστε να αποδεσμεύσουν ίνες. Σκοπός των μέτρησεων ήταν κυρίως η οπτική παρατήρηση και όχι η μέτρηση της συγκέντρωσης.

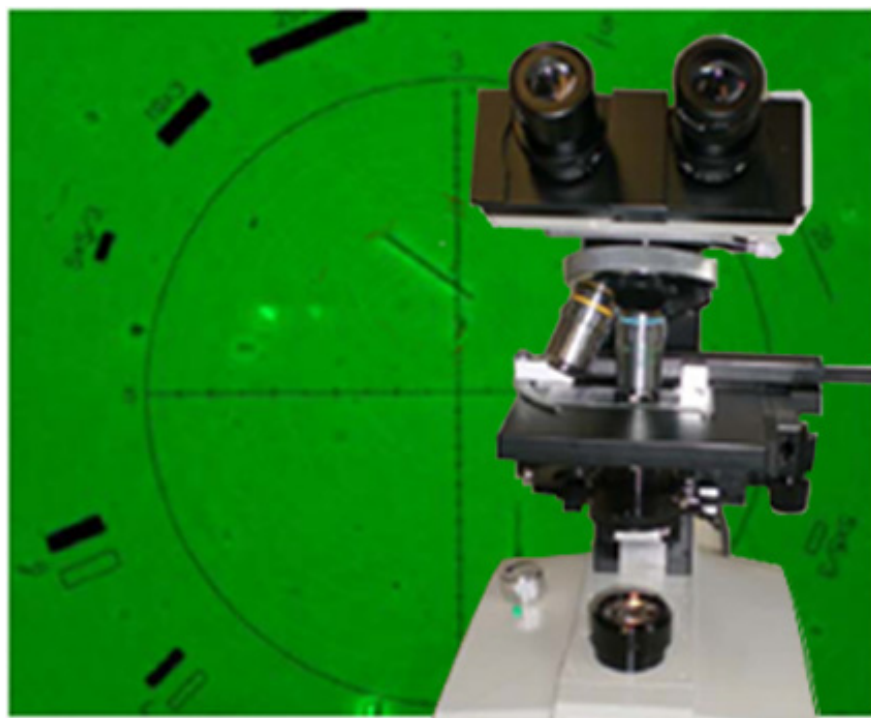
Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, το φίλτρο εξήχθηκε από τη θήκη με τη χρήση της λαβίδας και τοποθετήθηκε, κατά προτίμηση ολόκληρο, πάνω σε αντικειμενοφόρο μικροσκοπίου. Διαφανοποιήθηκε με τη μέθοδο ακετόνης – τριοξεικής γλυκερίνης (3 – 5 σταγόνες Triacetin). Στη συνέχεια το φίλτρο καλύφθηκε με υάλινη καλυπτρίδα, για την αποφυγή σχηματισμού φυσαλίδων και παρέμεινε να στεγνώσει. Έπειτα, εξετάσθηκε σε κατάλληλο μικροσκόπιο αντίθεσης φάσης για

τη οπτική παρατήρηση των ινών αμιάντου που επικάθισαν επάνω του σύμφωνα με τις παρακάτω τεχνικές προδιαγραφές [2].

- Τεχνικές προδιαγραφές για τη μέτρηση των ινών αμιάντου στο μικροσκόπιο
- 1. Αρχικά παρατηρείται το δείγμα σε μεγέθυνση 100 φορές για να διαπιστωθεί εάν υπάρχει καλή κατανομή των ινών και γενικά η κατάσταση της περιφέρειας του φίλτρου (διαλυτοποιημένου). Έπειτα μεγθύνεται το δείγμα 500 φορές και καταμετρούνται οι ίνες.
- 2. Ως απαριθμήσιμη ίνα θεωρείται κάθε σωματίδιο ινώδους μορφής μήκους τουλάχιστον πέντε μικρομέτρων (5μm), διαμέτρου μικρότερης των τριών μικρομέτρων (3μm) και σχέσεως μήκους προς διάμετρο μεγαλύτερης από 3:1, που δεν εφάπτεται με άλλο σωματίδιο του οποίου η μέγιστη διάμετρος είναι μεγαλύτερη από 3 μm.
- 3. Κάθε απαριθμήσιμη ίνα της οποίας και τα δύο άκρα βρίσκονται μέσα στην κυκλική επιφάνεια (πεδίο) του δικτύου σταυρονημάτων απαριθμείται ως μία ίνα, ενώ αν μόνο το ένα άκρο της βρίσκεται μέσα στο πεδίο του δικτύου υπολογίζεται ως μισή ίνα.
- 4. Τα πεδία σταυρονημάτων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των ινών επιλέγονται τυχαία πάνω στην εκτεθειμένη επιφάνεια του φίλτρου.
- 5. Ένας σωρός (συσσωμάτωμα) ινών που σε ένα ή περισσότερα σημεία του μήκους του φαίνεται συμπαγής και αδιαίρετος, ενώ σε άλλα σημεία διασπάται σε χωριστά τμήματα (διχασμένη ή σχισμένη ίνα), απαριθμείται ως μία ίνα αν ανταποκρίνεται στις παραπάνω απαιτήσεις. Η διάμετρος που μετράται είναι η διάμετρος του συμπαγούς και όχι του σχισμένου τμήματος.
- 6. Σε κάθε άλλο σωρό ινών όπου μεμονωμένες ίνες εφάπτονται με άλλες ή διασταυρώνονται μεταξύ τους (δέσμη), η κάθε μία από αυτές απαριθμείται χωριστά, αν ξεχωρίζει αρκετά ώστε να είναι δυνατό να προσδιορισθεί ότι ανταποκρίνεται επίσης στις παραπάνω απαιτήσεις αυτές όλη η δέσμη θεωρείται ως απαριθμήσιμη ίνα, εφόσον ως σύνολο ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των διατάξεων.
- 7. Αν περισσότερο από το ένα όγδοο της επιφάνειας του δικτύου σταυρονημάτων καλύπτεται από ένα σωρό ινών και/ή σωματιδίων το πεδίο αυτό απορρίπτεται και πρέπει να επιλεγεί άλλο πεδίο για μέτρηση.
- 8. Πρέπει να μετρηθούν 100 ίνες σε 20 τουλάχιστον πεδία σταυρονημάτων ή πρέπει να εξετασθούν 100 πεδία σταυρονημάτων.

Υπολογίζεται αρχικά ο μέσος αριθμός ινών ανά πεδίο σταυρονημάτων, διαιρώντας τον αριθμό των ινών που μετρήθηκαν με τον αριθμό των πεδίων που εξετάστηκαν. Η επίδραση σιγμάτων του φίλτρου ή ρύπανσης στην καταμέτρηση των ινών πρέπει να είναι μικρότερη από 3 ίνες ανά 100 πεδία σταυρονημάτων και πρέπει να ελέγχεται με χρήση παρθένων φίλτρων. Η συγκέντρωση του αμιάντου στον αέρα σε ίνες ανά cm^3 , υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

Συγκέντρωση στον αέρα = $(\text{αριθ. ινών ανά πεδίο σταυρονημάτων}) \times (\text{εκτεθειμένη επιφάνεια φίλτρου}) / (\text{επιφάνεια δικτύου σταυρονημάτων}) \times (\text{όγκος αέρα που συλλέχθηκε σε } \text{cm}^3)$ [5].



Εικόνα 39. Μικροσκόπιο αντίθεσης φάσης και στο φόντο το πεδίο σταυρονημάτων.

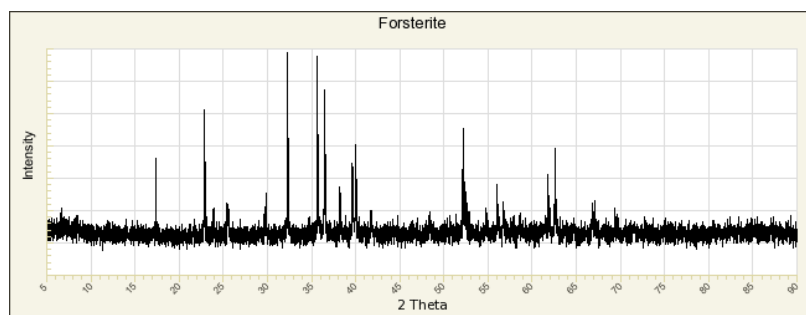
4.9 Συγκεντρωτική κατάσταση πειραμάτων επεξεργασίας αμιάντου

Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων					
Είδος επεξεργασίας	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (hr)	Πίεση (Bar)	Ποσότητα (gr)	DW (ml)
Υδροθερμική	700	1	24	2,5000	20
Υδροθερμική	700	2	26	2,5000	20
Υδροθερμική	650	3	19	2,5000	20
Υδροθερμική	670	3	20	2,5000	20
Υδροθερμική	500	3	17,5	2,5000	20
Υδροθερμική	700	3	22,5	2,5000	20
Υδροθερμική	700	4	30	2,5000	20
Υδροθερμική	700	3	47	2,5000	23
Υδροθερμική	700	3	58	2,5000	24
Υδροθερμική	700	3	74	2,5000	25
Υδροθερμική	700	5	21,5	2,5000	20
Υδροθερμική	580	3	18	2,5000	20
Υδρο/μική με πρόσθετα	500	3	22	2,5000	20
Υδρο/μική με πρόσθετα	600	3	29	2,5000	20
Υδρο/μική με πρόσθετα	650	3	25	2,5000	20
Υδρο/μική με πρόσθετα	300	3	18	2,5000	20
Κλίβανος	580	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	590	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	600	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	610	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	620	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	630	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	640	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	650	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	660	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	670	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	680	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	690	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	700	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	800	3	-	2,5000	-
Κλίβανος	1000	3	-	2,5000	86

Πρόσθετα (HCl – 2N)	50	2	-	0,1068	30
Πρόσθετα (HCl – 3N)	50	2	-	0,1063	25
Πρόσθετα (Ac. Acid – 0,1%)	20	3	-	2,5000	50
Πρόσθετα (Ac. Acid – 1%)	20	3	-	2,5000	50
Πρόσθετα (Ac. Acid – 0,1%)	50	3	-	2,5000	50
Πρόσθετα (Ac. Acid – 1%)	50	3	-	2,5000	50
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	0,1000	25
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	0,2000	25
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	0,5000	25
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	1,0000	25
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	2,0000	25
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	2,5000	25
Υδροθερμική με ανάδευση	25	3	1	3,0000	25
Πειράματα απώλειας πύρωσης και ρυθμιστικά πειράματα					

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

5



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Εισαγωγή

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται και αναλύονται βάσει διαγραμμάτων και πινάκων. Αναλύονται τα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι στην εκάστοτε επεξεργασία και ερμηνεύονται. Τα διαγράμματα εμφανίζουν κωδικοποιημένες συντομεύσεις στο υπόμνημα οι οποίες αντιστοιχίζονται στα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας στον **αντιδραστήρα** σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Κωδικός πειράματος	Όγκος νερού (ml)	Διάρκεια επεξ. (hr)	Μέγιστη πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Πρόσθετα
1	20	—	18	500	-
2	20	—	19	600	-
3	20	—	22	700	-
4	25	—	71	500	-
5	25	—	77	600	-
6	25	—	104	700	-
7	20	1	24	700	-
8	20	2	26	700	-
9	20	3	19	650	-
10	20	3	20	670	-
11	20	3	17,5	500	-
12	20	3	22,5	700	-
13	20	4	30	700	-
14	20	3	18	580	-
15	20	5	21,5	700	-
16	23	3	47	700	-
17	24	3	58	700	-
18	25	3	74	700	-
19	20	3	19	500	1% οξικό οξύ
20	20	3	29	600	1% οξικό οξύ
21	20	3	18	300	1% οξικό οξύ
22	20	3	25	650	1% οξικό οξύ
23	20	3	27	690	-

Πίνακας 15. Κωδικοί των πειραμάτων και οι αντίστοιχες παράμετροι

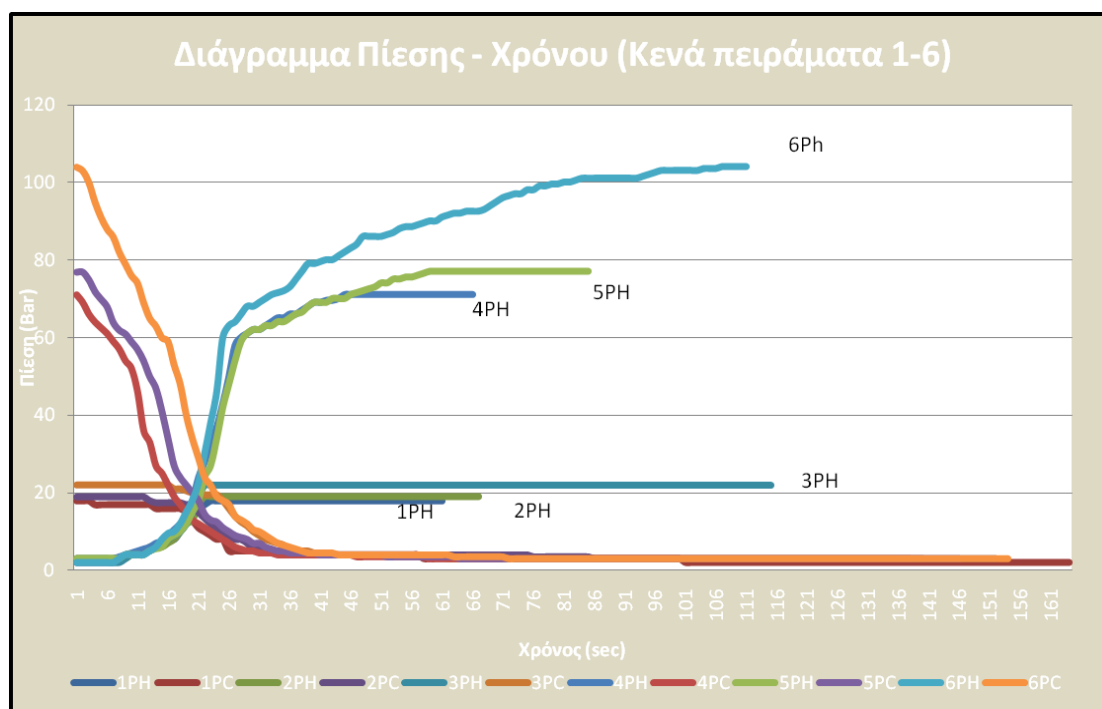
Για τα διαγράμματα θερμοκρασίας, πίεσης – χρόνου στους κωδικούς προστίθενται τα γράμματα TH, PH όσον αφορά στη θερμοκρασία και στην πίεση κατά τη θέρμανση του δείγματος, ενώ TC, PC όσον αφορά στη θερμοκρασία και στην πίεση κατά την ψύξη. Στα υπομνήματα που δεν υπάρχει η ένδειξη ‘C’ θεωρείται μόνο η θέρμανση ως πειραματική διαδικασία.

5.2 Διερεύνηση συνθηκών κατά την υδροθερμική επεξεργασία

Η διερεύνηση των συνθηκών της πίεσης και της θερμοκρασίας απαιτείται για την πληρέστερη κατανόηση των ιδιοτήτων (διαχυτότητα – διαλυτότητα) του νερού ως διαλύτη στην επεξεργασία του χρυσοιλικού αμιάντου. Οι τιμές των παραμέτρων (πίεσης – θερμοκρασίας) υποδεικνύουν τις βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας για την ορυκτολογική μετατροπή.

● Καμπύλες θερμοκρασίας – πίεσης με αντιδρών μέσο το νερό (κενά πειράματα).

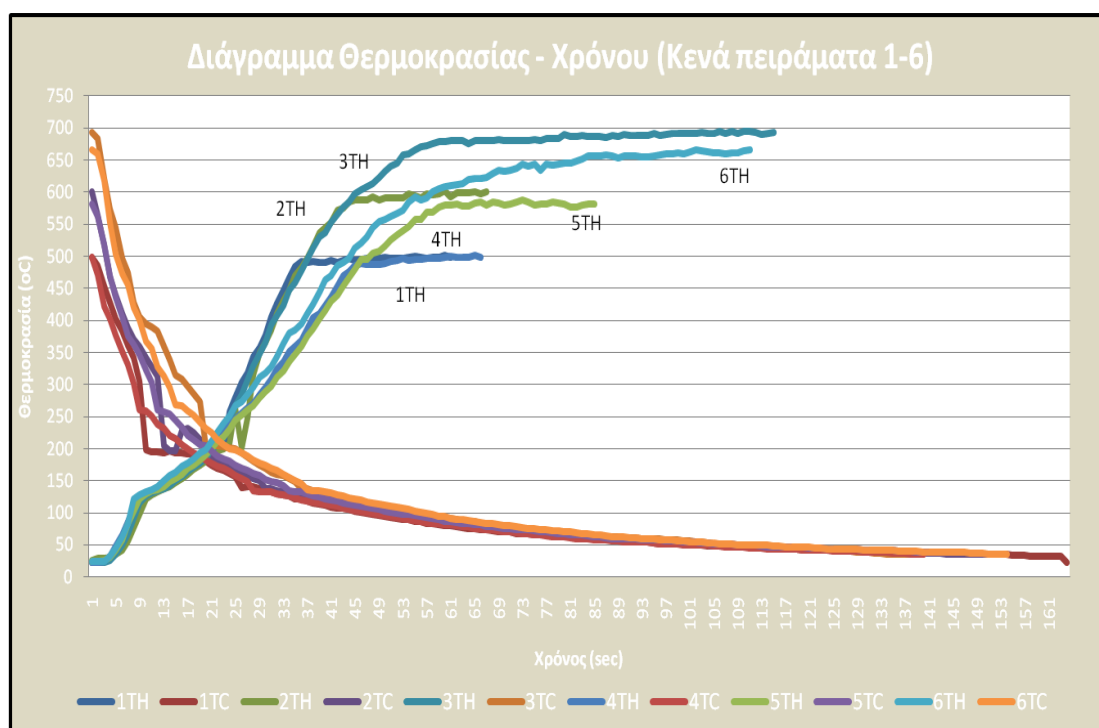
Στα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν στον αντιδραστήρα, χωρίς αντιδρών μέσο (αμιάντο), παρατηρήθηκαν οι διακυμάνσεις των τιμών της θερμοκρασίας και της πίεσης καθώς και η συσχέτισή τους σε συνάρτηση με τον χρόνο. Παρακάτω τίθενται τα διαγράμματα Πίεσης – Χρόνου και Θερμοκρασίας - Χρόνου.



Διάγραμμα 1. Πίεση - Χρόνος ρυθμιστικών πειραμάτων

Στο παραπάνω διάγραμμα αποτυπώνονται οι τιμές της πίεσης με το χρόνο τόσο κατά τη θέρμανση, όσο και κατά την ψύξη.

Η πίεση εξαρτάται, όπως αναμενόταν, από τον όγκο του διαλύματος μέσα στην κάψουλα. Όσο πιο μεγάλος ο όγκος τόσο μεγαλύτερη η πίεση. Για όγκο 30 ml η πίεση ξεπέρασε τα 140 bar, δηλαδή τη μέγιστη πίεση ασφαλείας της πειραματικής διάταξης. Γι' αυτό το λόγο ο όγκος περιορίστηκε σε τιμές κάτω των 25 ml και στη πλειονότητα των πειραμάτων που διενεργήθηκαν, ο όγκος του νερού ήταν 20 ml.



Διάγραμμα 2. Θερμοκρασία – Χρόνος ρυθμιστικών πειραμάτων

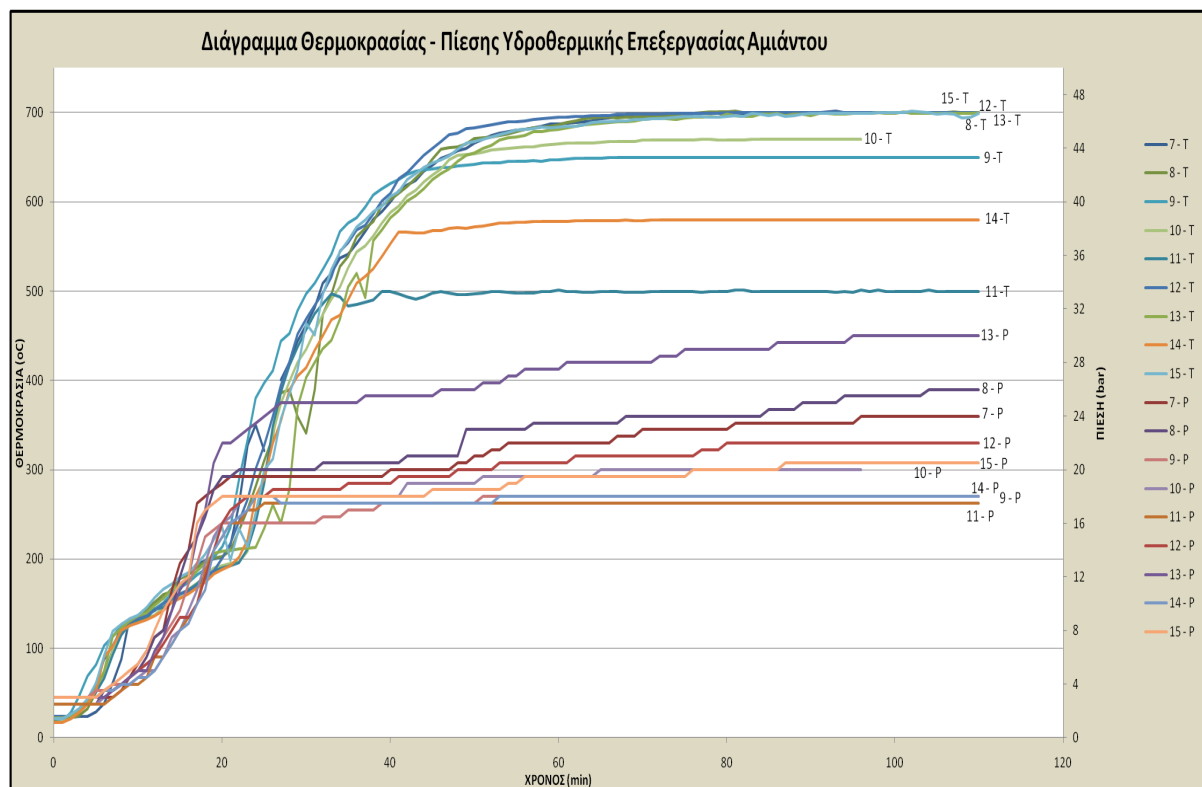
Στο παραπάνω διάγραμμα αποτυπώνονται οι τιμές της θερμοκρασίας με το χρόνο τόσο κατά τη θέρμανση, όσο και κατά την ψύξη.

Η ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας στα 1TH, 2TH, 3TH είναι μεγαλύτερος λόγω του μικρότερου όγκου που περιέχεται στην κάψουλα (20 ml). Αντίθετα για μεγαλύτερο όγκο ο ρυθμός μειώνεται. Έτσι για όγκο 20 ml η θερμοκρασία φτάνει στους 680 °C σε 60 min, ενώ για 25 ml χρειάζονται πάνω από 120 min.

Ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει η επιθυμητή κάθε φορά θερμοκρασία εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και του όγκου του διαλύματος μέσα στον αντιδραστήρα. Όσο μεγαλύτερες οι τιμές αυτές, τόσο μεγαλύτερος και ο χρόνος.

● Καμπύλες θερμοκρασίας – πίεσης με αντιδρώντα μέσα νερό και αμιάντο.

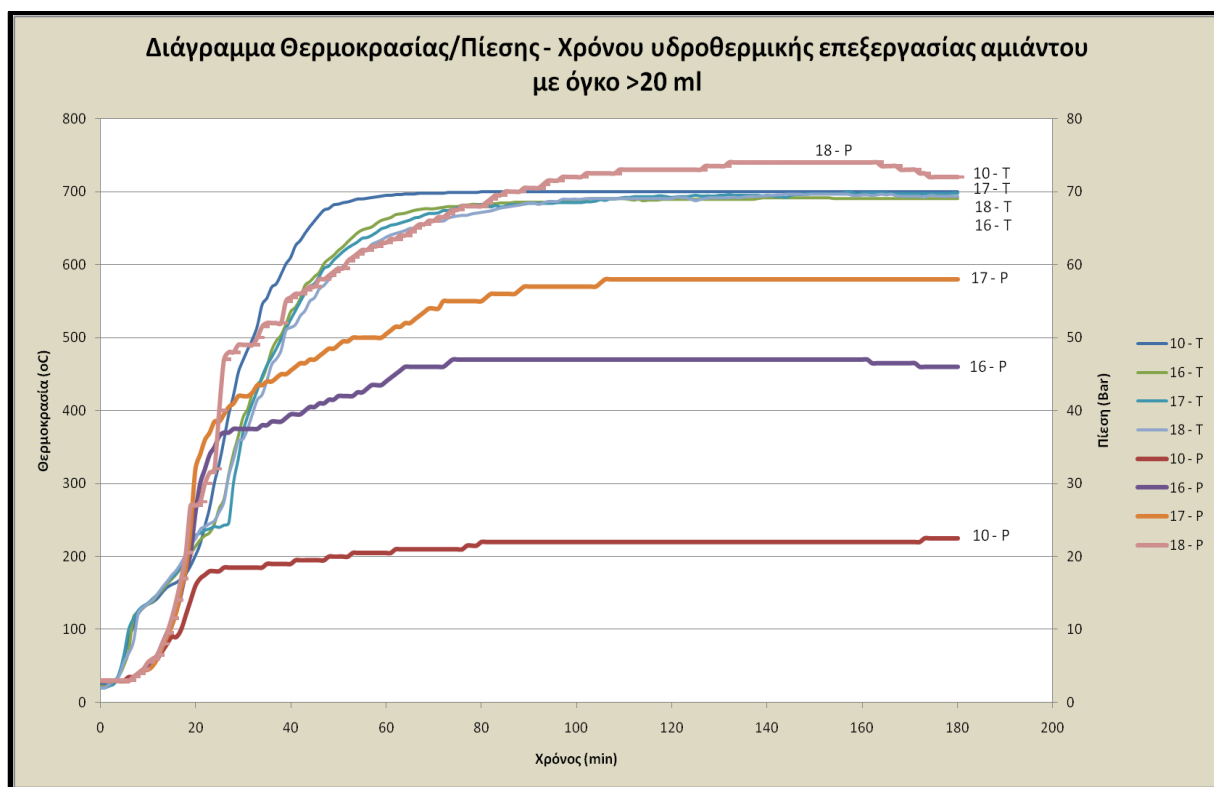
Οι ίδιες καμπύλες παρατίθενται για την περίπτωση της υδροθερμικής επεξεργασίας του αμιάντου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται οι καμπύλες της θερμοκρασίας και της πίεσης για όγκο διαλύματος 20 ml κατά τη θέρμανση του διαλύματος ως την επιθυμητή θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3. Θερμοκρασία/Πίεση – Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας αμιάντου

Η πίεση στα πειράματα των 700 °C (7, 8, 12, 13, 15) κυμαίνεται από 21,5 έως 30 bar. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στον όγκο του διαλύματος που ενδέχεται να έχει μικρές διαφορές ανάμεσα στα δείγματα. Στις περιοχές υποκρίσιμης (κοντά στο υπερκρίσιμο σημείο) και υπερκρίσιμης κατάστασης η μικρές αλλαγές στον όγκο του διαλύματος επιφέρουν μεγάλες αλλαγές σε άλλες παραμέτρους όπως η πυκνότητα και η πίεση.

Με την αύξηση του όγκου του νερού και τη διατήρηση της ίδιας μάζας αμιάντου, η αύξηση της πίεσης είναι ανάλογη όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Η πίεση του πειράματος 18 φτάνει τα 74 bar και είναι η μέγιστη πίεση που επιτεύχθηκε κατά την υδροθερμική επεξεργασία με όγκο νερού 25 ml.

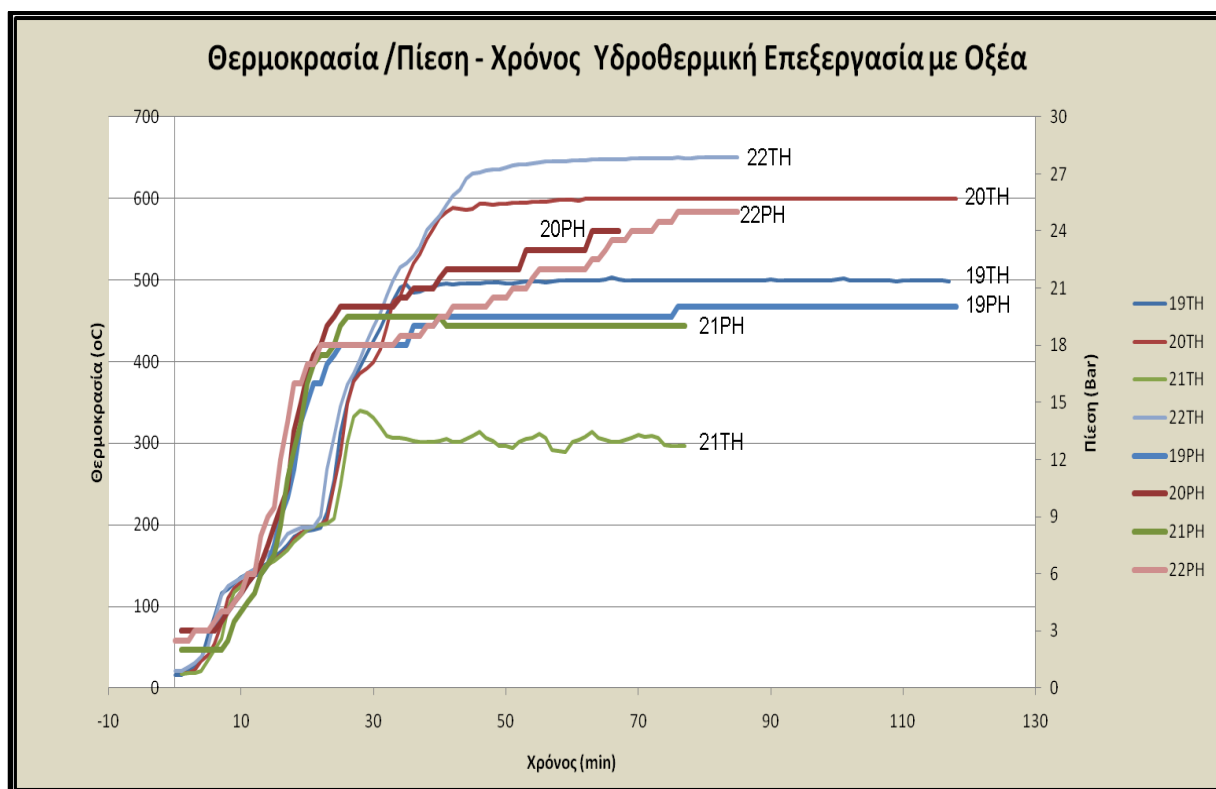


Διάγραμμα 4. Θερμοκρασία/Πίεση – Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας με όγκο νερού >20ml



Καμπύλες θερμοκρασίας – πίεσης με αντιδρώντα μέσα νερό, αμίαντο και οξικό οξύ.

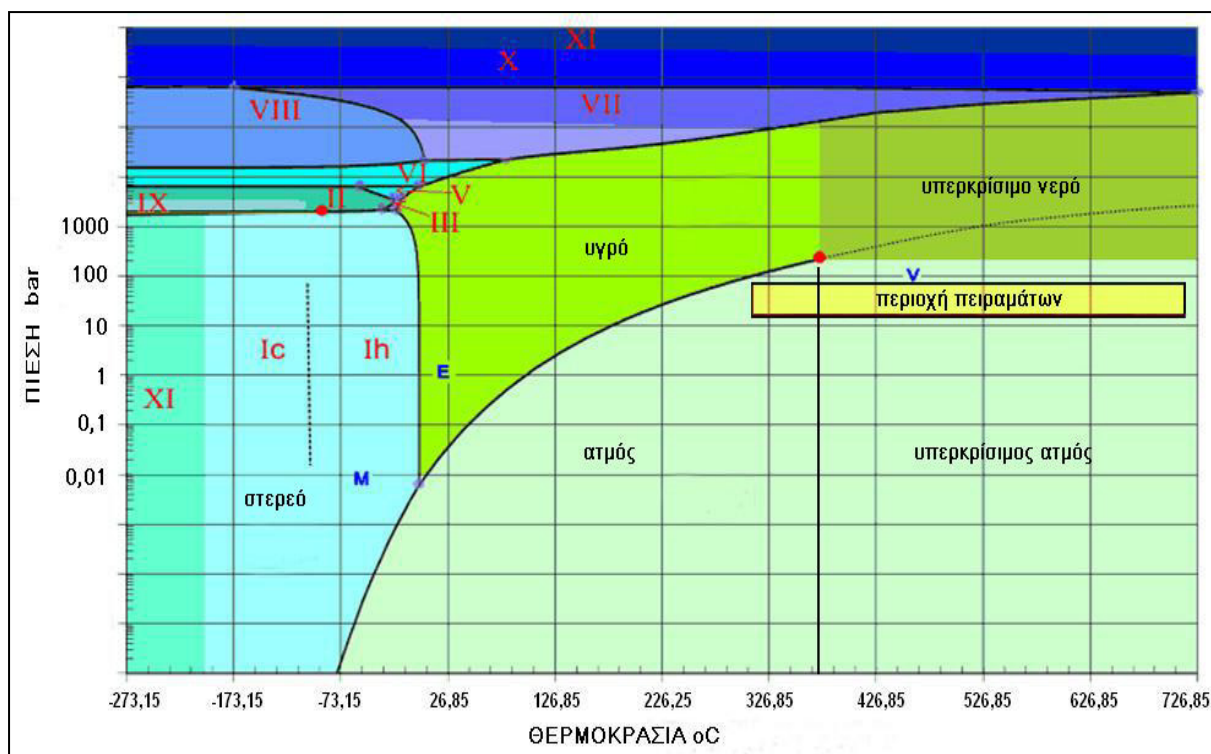
Παρατηρήθηκε αδυναμία σταθεροποίησης του 21ΤΗ σε σύντομο χρονικό διάστημα και γενικότερα κοντά στο κρίσιμο σημείο (374 °C). Η αύξηση της θερμοκρασίας λίγο πριν από αυτό το σημείο γίνεται ταχύτερα από ότι στο υπόλοιπο εύρος. Το γεγονός αυτό δείχνει τη πιθανόν τη μετάβαση από μία φάση σε άλλη και την επικράτηση μη σταθερών συνθηκών. Η απόδοση του ρυθμιστή θερμοκρασίας ώστε να δώσει μικρά ποσά ενέργειας που απαιτούνται για να σταθεροποιηθεί το διάλυμα στους 300 °C δείχνει να μειώνεται λόγω ακριβώς της παραπάνω παρατήρησης. Πρέπει να σημειωθεί πως η συμπεριφορά του όξινου διαλύματος δεν έχει εμφανείς διαφορές από τα προηγούμενα διαλύματα.



Διάγραμμα 5. Θερμοκρασία/Πίεση – Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα (οξικό οξύ 1%)

5.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με το διάγραμμα φάσεων

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του νερού και με τα προηγούμενα διαγράμματα που περιγράφουν τις συνθήκες θερμοκρασίας – πίεσης διαπιστώνουμε την περιοχή της πειραματικής μελέτης της υδροθερμικής επεξεργασίας που έλαβε χώρα. Στην περιοχή της πειραματικής μελέτης, η κατάσταση του νερού σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων, είναι υπερκρίσιμος ατμός και ενίοτε ατμός. Ο υπερκρίσιμος ατμός όπως διατυπώνεται στο 2§, έχει εφάμιλλες ιδιότητες με το νερό στην υπερκρίσιμη περιοχή. Η διάχυση και η διαλυτότητα λαμβάνουν ταυτόχρονα τις μεγαλύτερες τιμές που θα μπορούσε να λάβει ο συνδυασμός τους. Στα συμπεράσματα εξηγείται αναλυτικότερα αυτή η ικανότητα του υπερκρίσιμου ατμού.



Διάγραμμα 6. Φάσεις του νερού με εξάρτηση της πίεσης από τη θερμοκρασία

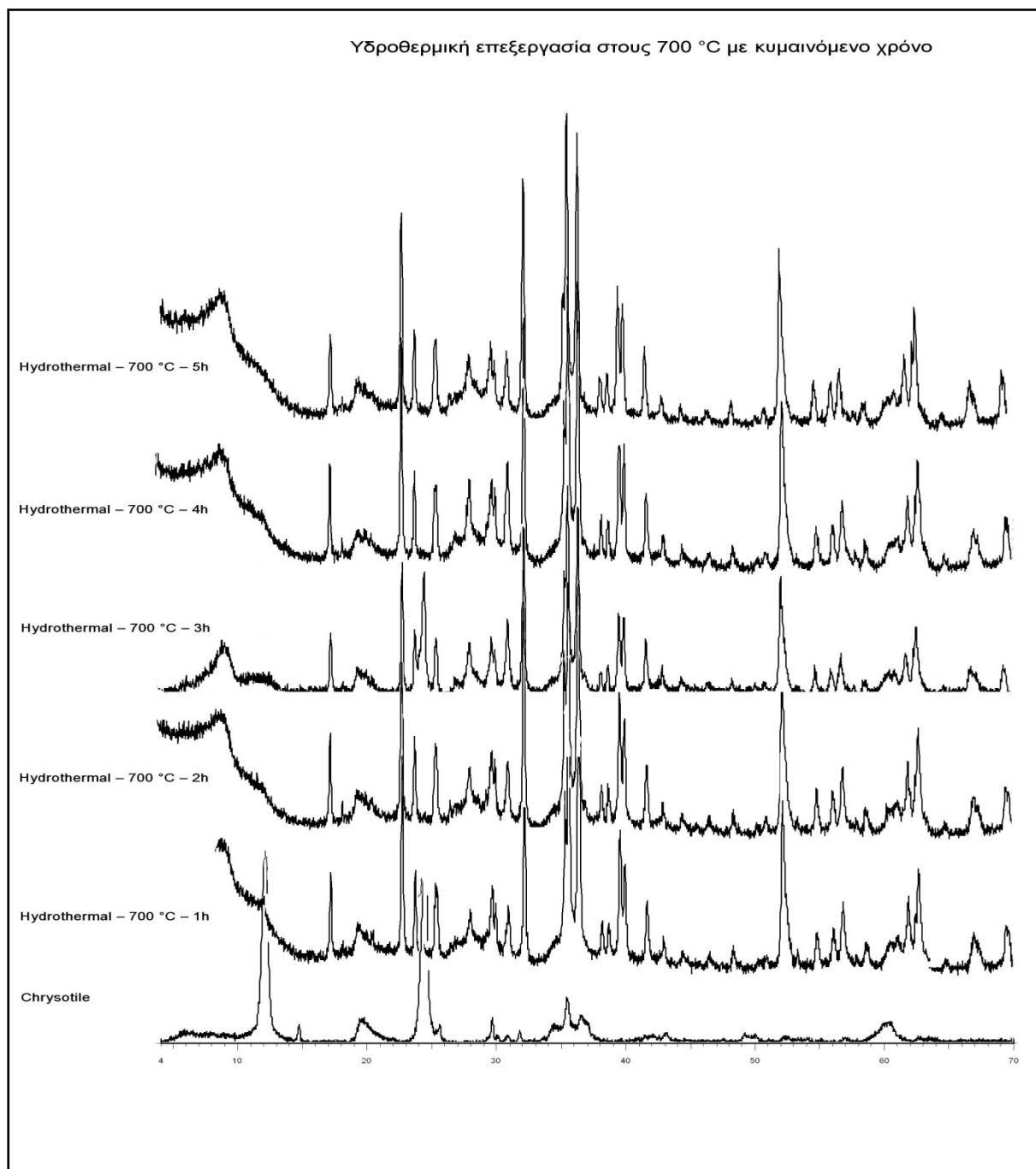
5.4 Ποιοτικός χαρακτηρισμός δειγμάτων βάσει XRD

Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των επεξεργασμένων δειγμάτων περιλαμβάνει την ορυκτολογική ανάλυση σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD που λαμβάνονται από την ανάλυση η οποία έχει περιγραφεί στα κεφάλαια 1 και 4. Ο χαρακτηρισμός των σερπεντινικών ορυκτών βάσει της περιθλασιμετρίας ακτίνων X φέρει πολύ καλά αποτελέσματα στα κύρια είδη (λιζαρδίτης, χρυσοσίλης) σε σχέση με άλλες μεθόδους (Buttner & Saager, 1982).

Η παρουσίαση των ακτινογραφημάτων γίνεται κατηγοριοποιημένα έτσι ώστε η σύγκριση να γίνεται ευκολότερα και να διεξάγονται ασφαλή συμπεράσματα. Τα ακτινογραφήματα έχουν συνταχθεί σε κατακόρυφη διάταξη με σκοπό την οπτική παρατήρηση οποιασδήποτε αλλαγής στο φάσμα τους ή/και εμφάνισης καινούριων κορυφών (peak) στις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας.

● Υδροθερμική επεξεργασία στους 700 °C με διαφορετική χρονική διάρκεια

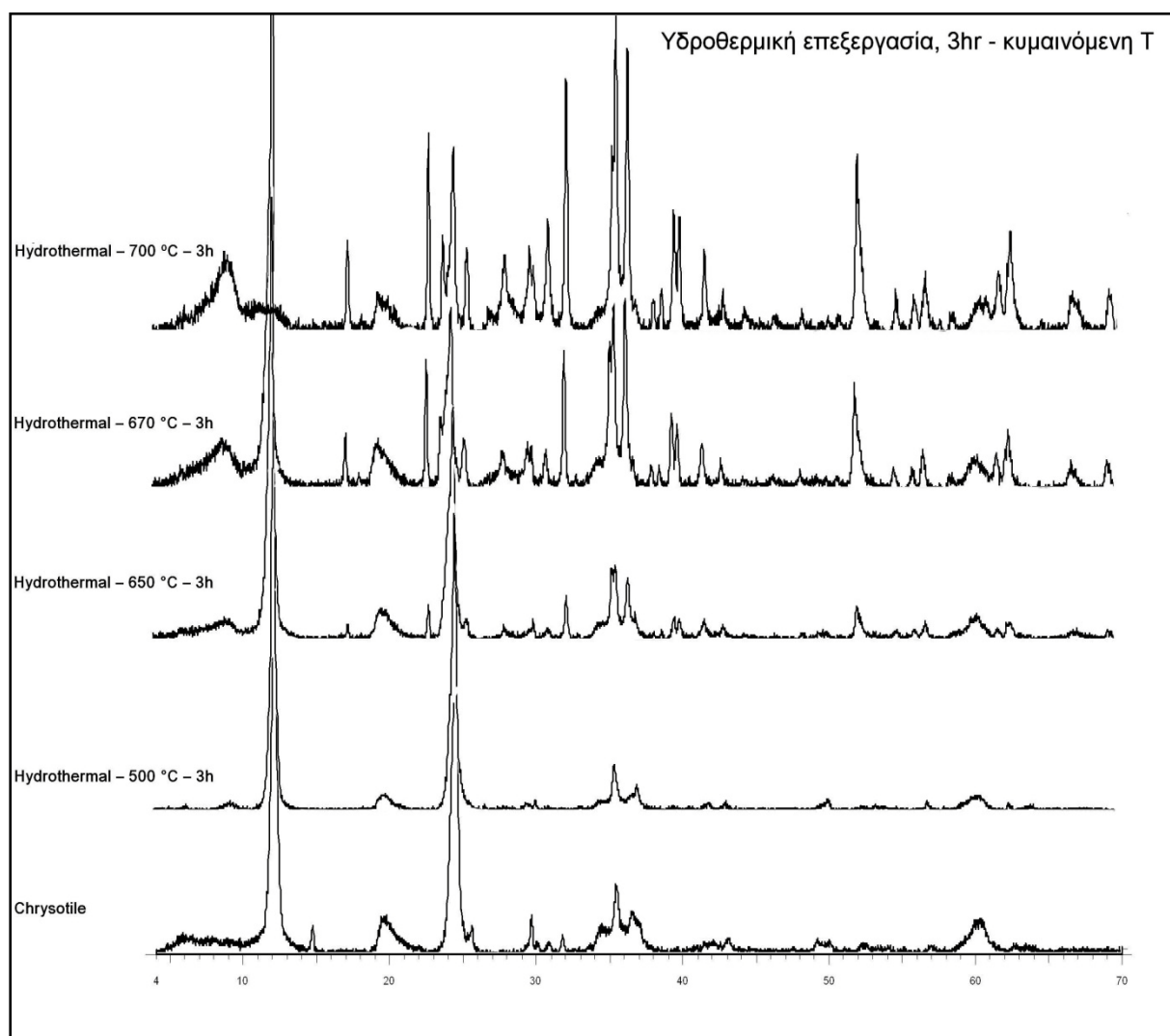
Στην παρακάτω ομάδα διαγραμμάτων έλαβε χώρα υδροθερμική επεξεργασία στους 700 °C με κυμαινόμενα χρονικά διαστήματα. Οι πιέσεις που αναπτύχθηκαν κυμαίνονται από 21,5 – 30 bar. Δεν υπάρχει παρουσία χρυσοτίλη. Παρατηρείται στην τρίωρη επεξεργασία ένα πρόσθετο peak χωρίς όμως να μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια.



Εικόνα 40. Αναλύσεις XRD στους 700 °C με κυμαινόμενο χρόνο

● Υδροθερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες με σταθερή διάρκεια, σταθερό όγκο

Στην επόμενη ομάδα διαγραμμάτων συγκρίνονται οι επεξεργασίες με σταθερό χρόνο τριών ωρών, ενώ αλλάζει το θερμοκρασιακό εύρος (500 – 700 °C) και η πίεση κυμαίνεται από 17,5 – 22,5 bar. Στους 500 βαθμούς υδροθερμικής δεν έχει υπάρξει αλλαγή και η φάση του χρυσοτιλικού αμιάντου παραμένει. Στους 650 βαθμούς φαίνεται η έναρξη της μετατροπής διατηρώντας το peak στις 12° περίπου, διατηρώντας τη φάση του χρυσοτίλη και παράλληλα εμφανίζονται νέα peaks. Στους 670 βαθμούς υδροθερμικής εμφανίζεται η φάση του φορστερίτη αλλά ακόμα υπάρχει ο χρυσοτίλης.

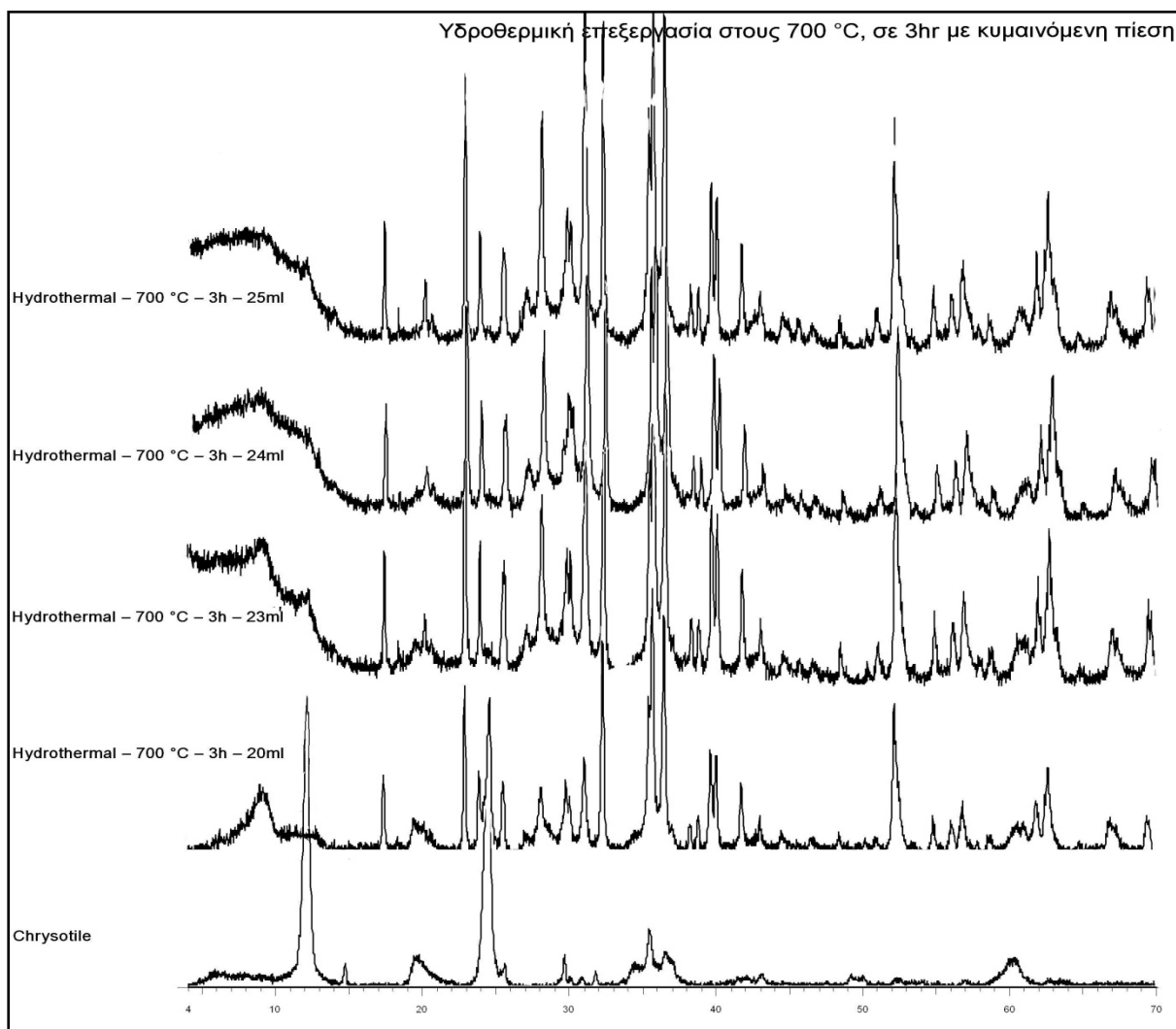


Εικόνα 41. Αναλύσεις XRD σε 3 hr με κυμαινόμενη θερμοκρασία

● Υδροθερμική επεξεργασία με διαφορετικές ποσότητες διαλύτη, μεγαλύτερη πίεση

Σ' αυτή την κατηγορία παραμένουν σταθερές οι παράμετροι της θερμοκρασίας (700 °C) και της χρονική διάρκειας επεξεργασίας (3hr) ενώ αλλάζει η πίεση προσθέτοντας κάθε φορά, μεγαλύτερη ποσότητα απιονισμένου νερού.

Η πίεση στα 20 ml είναι 22,5 bar ενώ στα 23 ml φτάνει τα 47 bar. Η ελάχιστη προσθήκη νερού στον αντιδραστήρα διπλασιάζει σχεδόν την πίεση, ενώ στα 24 και 25 ml η πίεση είναι 58 και 74 bar αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως ο φορστερίτης είναι η κύρια φάση σ' αυτές τις πιέσεις και ο χρυσοτίλης παύει να υπάρχει. Επίσης εμφανίζονται peaks που υποδηλώνουν την παρουσία περίκλαστου και δύο peak στις $\approx 28^\circ$ και 31° που δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός τους.



Εικόνα 42. Αναλύσεις XRD σε 700 °C και 3 hr με κυμαινόμενη πίεση

● Αξιολόγηση προϊόντων θερμικής επεξεργασίας με τη μέθοδο XRD

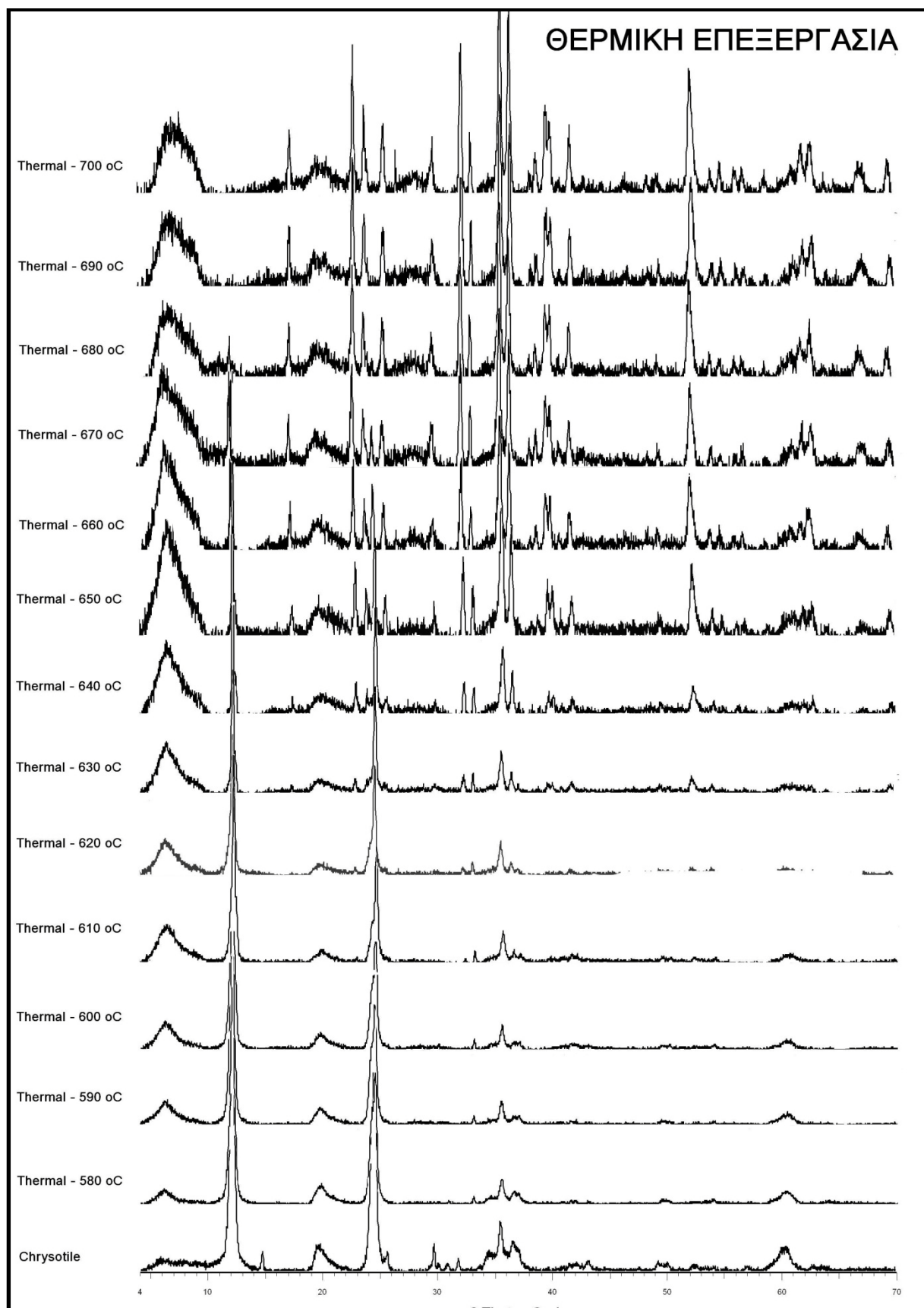
Στον επόμενο συγκεντρωτικό πίνακα, παρουσιάζονται όλα τα πειράματα θερμικής επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν. Το εύρος θερμοκρασιών κυμαίνεται από 580 °C έως 700 °C. Η απουσία του χρυσοτίλη γίνεται αντιληπτή στους 690 °C και ο φορστερίτης είναι η μοναδική φάση. Στις 33,2 ° περίπου εμφανίζεται peak για το οποίο δεν έχει γίνει δυνατός ο προσδιορισμός του. Παρατηρώντας τα διαγράμματα στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούμε την εμφάνιση ενός επιπλέον απροσδιόριστου peak στις 26,6°. Αυτό ίσως παραπέμπει σε κάποιο διαφορετικό είδος φορστερίτη. Αξίζει να σημειωθεί πως η μετατροπή ξεκινάει σταδιακά από τους 620 °C και η διάρκεια της επεξεργασίας ήταν 3 hr.

● Αξιολόγηση προϊόντων υδροθερμικής επεξεργασίας με τη μέθοδο XRD

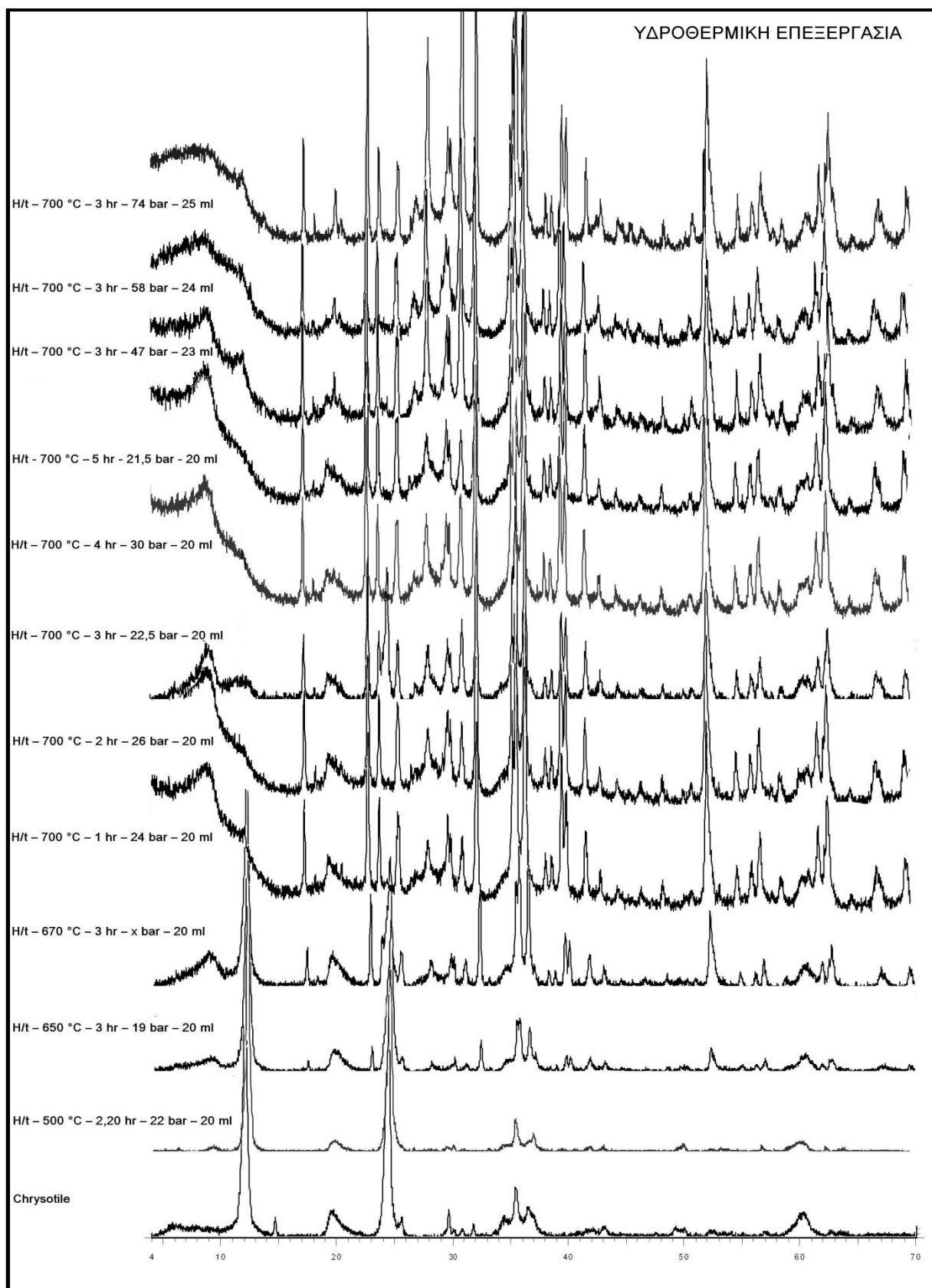
Στον μεθεπόμενο συγκεντρωτικό πίνακα είναι συγκεντρωμένα όλα τα αποτελέσματα ανάλυσης XRD των πειραμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας.

Παρατηρώντας συνολικά την υδροθερμική επεξεργασία του χρυσοτιλικού αμιάντου διαπιστώνεται ότι οι αλλαγές στις κορυφές εμφανίζονται κυρίως σε επεξεργασίες με διαφορετική θερμοκρασία. Στις επεξεργασίες με μεγαλύτερη πίεση εμφανίζεται ένα peak που δείχνει να έχει μεγαλύτερη ένταση όσο μεγαλώνει η πίεση.

Από την αξιολόγηση των δειγμάτων στους 700 °C, ανεξαρτήτως χρονικής διάρκειας και πίεσης, προκύπτει ως κύρια φάση αυτή του φορστερίτη ενώ επιμέρους βρέθηκαν περίκλαστο και λιζαρδίτης χωρίς όμως η τελευταία φάση να είναι απόλυτα τεκμηριωμένη.



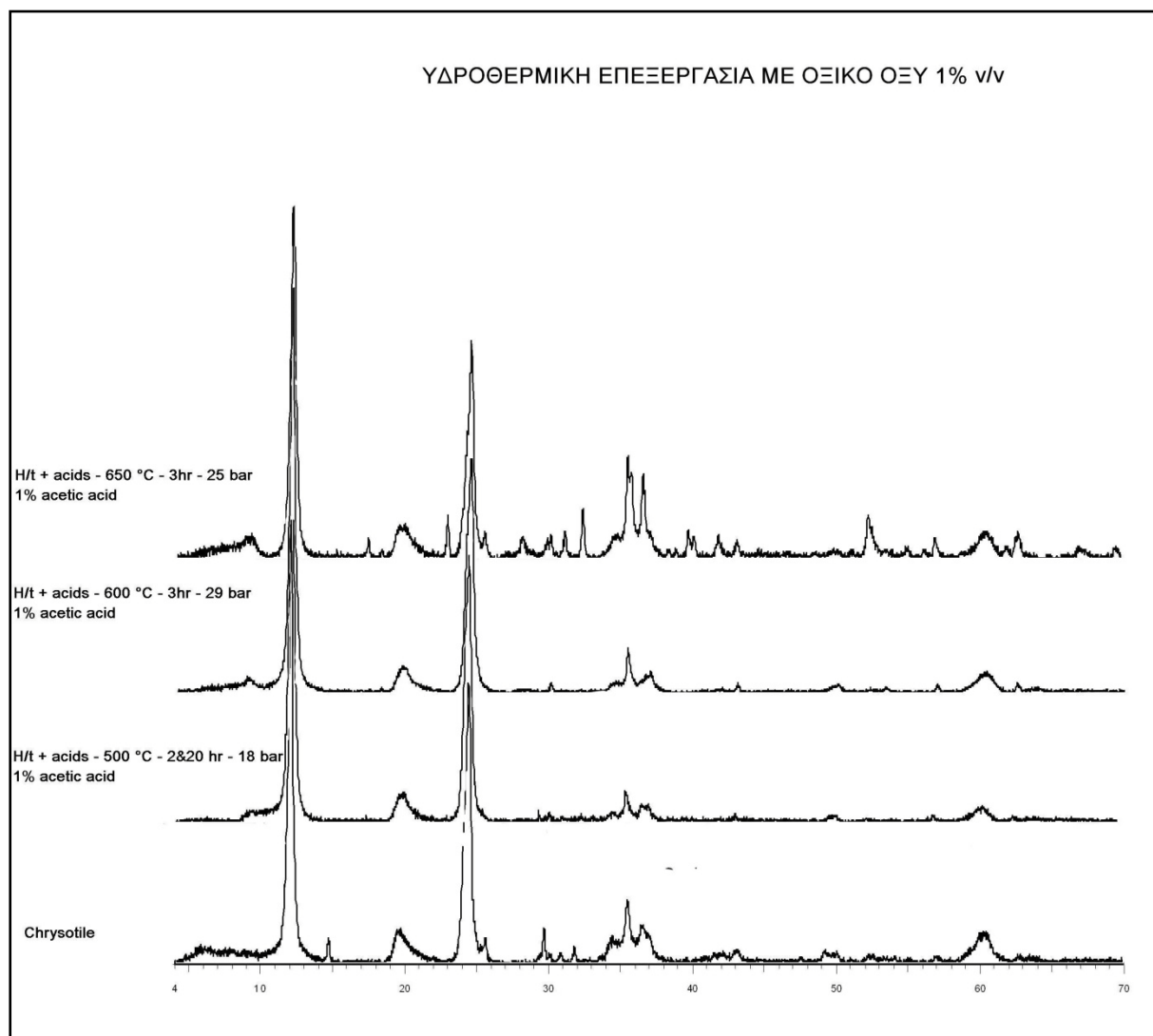
Εικόνα 43. Αναλύσεις XRD θερμικής επεξεργασίας



Εικόνα 44. Αναλύσεις XRD υδροθερμικής επεξεργασίας

● Υδροθερμική επεξεργασία με πρόσθετα

Η επεξεργασία με πρόσθετα περιελάμβανε προσθήκη οξικού οξέως με συγκέντρωση 1% V/V και θερμοκρασίες μικρότερες των 700 °C. Οι πιέσεις κυμάνθηκαν από 18 έως 29 bar ενώ η χρονική διάρκεια ήταν 3hr για όλα τα πειράματα.



Εικόνα 45. Αναλύσεις XRD υδροθερμικής επεξεργασίας με πρόσθετα

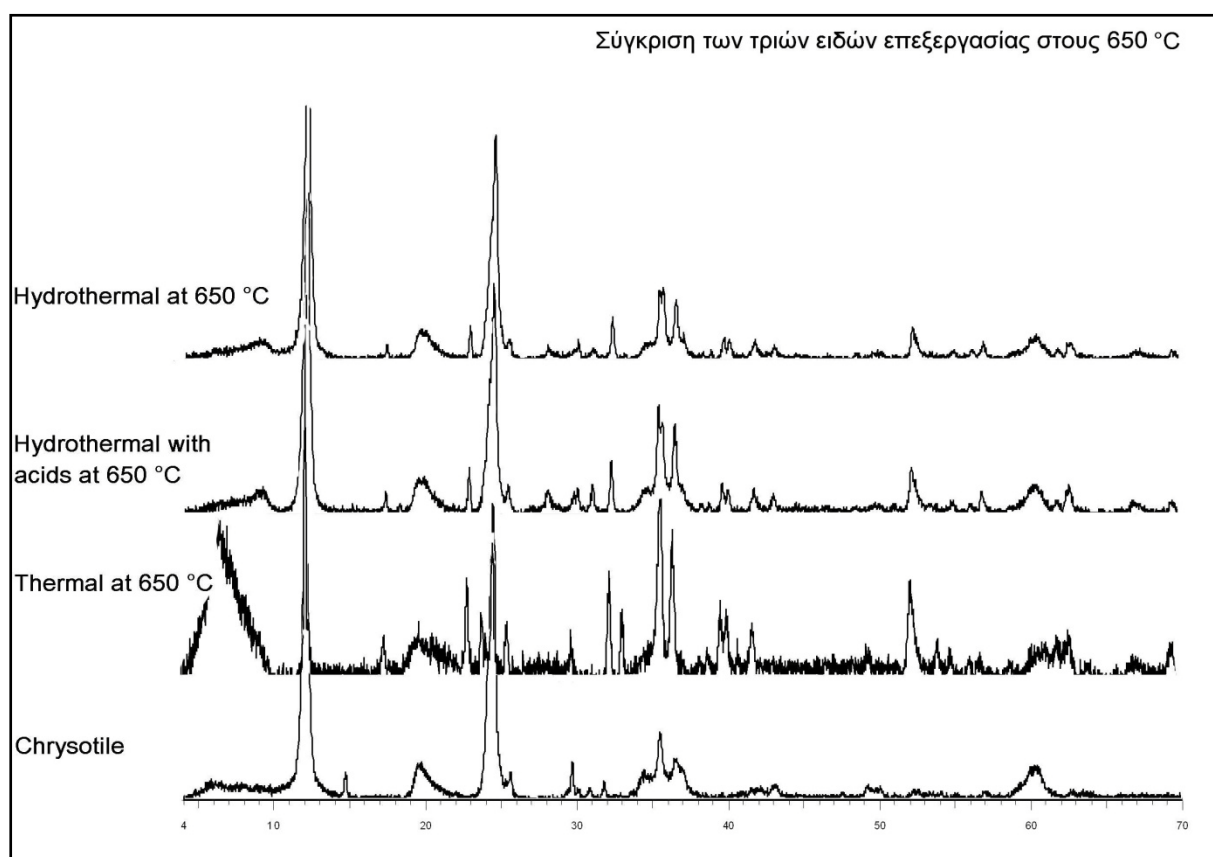
Η επεξεργασία με πρόσθετα δείχνει ότι δεν είναι ικανή να μειώσει τη θερμοκρασία ή/και την πίεση της υδροθερμικής επεξεργασίας. Παρατηρείται έναρξη ορυκτολογικής μετατροπής στους 650 °C και παραμονή της φάσης χρυσοτίλη.

Η προσθήκη οξικού οξέος κατά την υδροθερμική επεξεργασία συνάδει με την απλή υδροθερμική επεξεργασία, χωρίς να υπάρχουν διαφορετικά peaks σε κοινές θερμοκρασίες που να δείχνουν

ότι η προσθήκη οξικού οξύ 1% v/v αλλάζει τον μηχανισμό μετατροπής του χρυσοτίλη έως τους 650 °C. Αυτό φαίνεται εύκολα στην παρακάτω εικόνα που καταγράφονται τρεις διαφορετικές επεξεργασίες στους 650 °C.

• Σύγκριση της υδροθερμικής, υδροθερμικής με πρόσθετα και θερμικής επεξεργασίας στους 650 °C

Η σύγκριση γίνεται για τις τρεις επεξεργασίες που έλαβαν χώρα. Η θερμοκρασία τέθηκε στους 650 °C, η χρονική διάρκεια στις 3 hr ενώ η πίεση στα 19 και 25 bar για την υδροθερμική και υδροθερμική με πρόσθετα επεξεργασία αντίστοιχα.

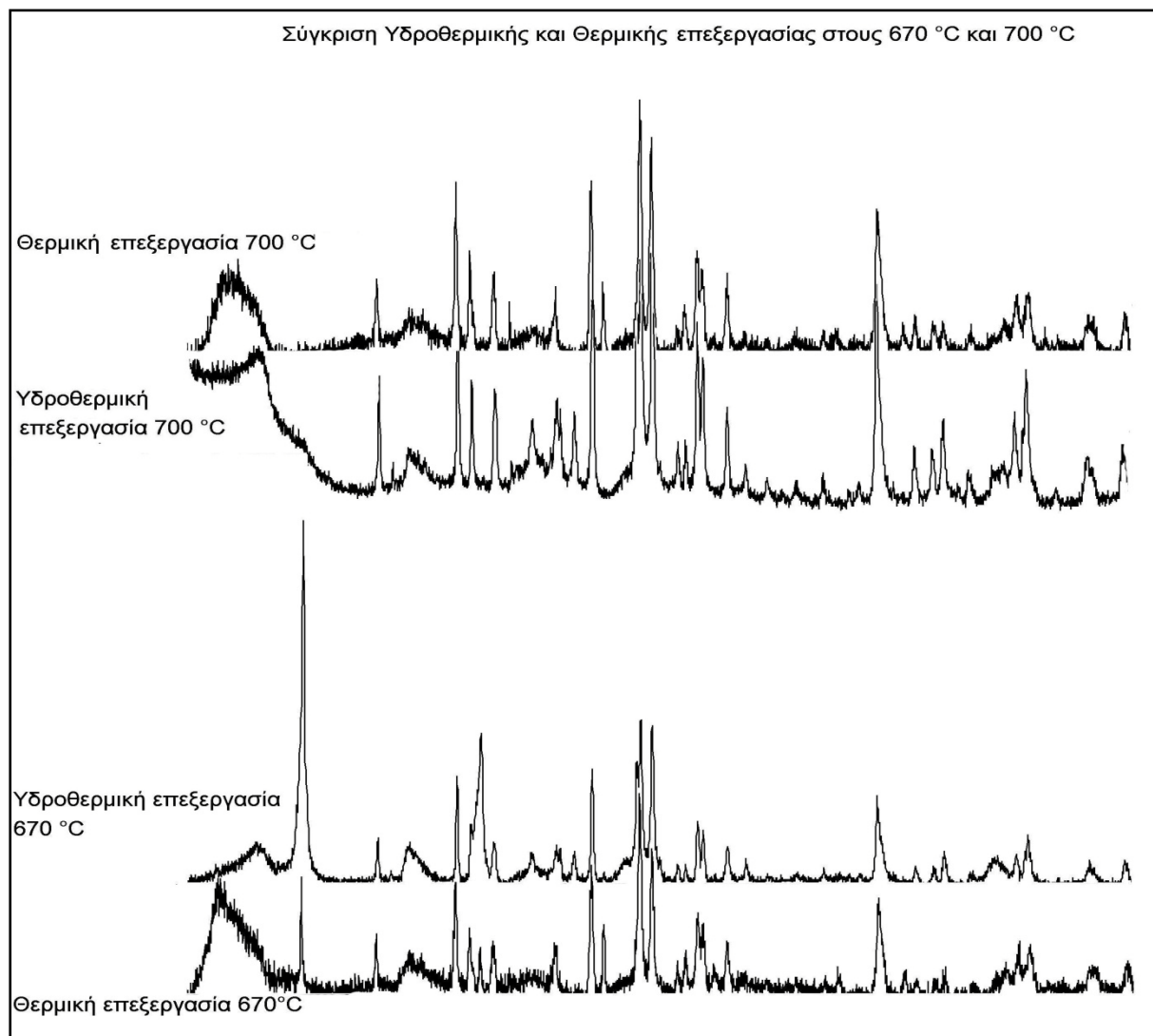


Εικόνα 46. Αναλύσεις XRD για τρία είδη επεξεργασίας

Παρατηρείται ότι η θερμική επεξεργασία εμφανίζει μεγαλύτερες εντάσεις κορυφών. Η ορυκτολογική μετατροπή έχει ξεκινήσει σε όλες τις επεξεργασίες και η φάση του χρυσοτίλη είναι ακόμα παρούσα. Στις 33,2° εμφανίζεται το άγνωστο peak που έχει αναφερθεί και προηγουμένως κατά τη θερμική επεξεργασία.

● Σύγκριση Υδροθερμικής και Θερμικής επεξεργασίας

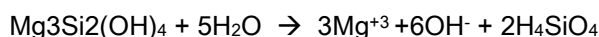
Παρακάτω τίθεται σε σύγκριση η Υδροθερμική με τη Θερμική επεξεργασία στους 700 και 670 °C. Η φάση του χρυσότιλη εμφανίζεται στου 670 °C και στα δύο είδη επεξεργασίας ενώ παύει στους 700 °C. Η διαφορές των δύο επεξεργασιών έγκεινται στα peaks της υδροθερμικής επεξεργασίας. Παρατηρούνται δύο επιπλέον peaks στην υδροθερμική επεξεργασία τα οποία δεν έχουν διευκρινιστεί. Επίσης στη θερμική επεξεργασία παρουσιάζεται ένα επιπλέον peak χωρίς να έχει προσδιοριστεί.



Εικόνα 47. Αναλύσεις XRD για θερμική και υδροθερμική επεξεργασία

5.5 Διάλυση του χρυσοτίλη σε υδροθερμικές συνθήκες

Η διάλυση του χρυσοτίλη στο νερό γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:

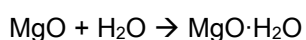


Σύμφωνα με τους Choi I. & Smith R. οι συγκεντρώσεις των ιόντων Mg^{+2} και OH^- αυξάνονται κατά το αρχικό στάδιο της αντίδρασης. Ο ρυθμός της συγκέντρωσης των OH^- αυξάνει λογαριθμικά με το χρόνο σε θερμοκρασία δωματίου. Όμως αν περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα (>5 hr) τότε το pH τείνει να μειώνεται. Αυτή η μείωση ενδέχεται να δημιουργείται είτε λόγω του σχηματισμού MgOH^+ , είτε λόγω της επαναπροσρόφησης των $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ και MgOH^+ ιόντων στο αρνητικά φορτισμένο πυριτικό στρώμα που έχει αποκαλυφθεί λόγω της διάλυσης τους στρώματος του βρουσίτη.

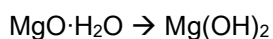
Σημαντικός παράγοντας στη διακύμανση του pH είναι η ειδική επιφάνεια και η ποσότητα προς διάλυση. Έτσι σε σύγκριση με τους αμοσίτη και κροκιδόλιθο, που έχουν ειδικές επιφάνειες 6,67 m^2/gm και 6,22 m^2/gm , το pH δεν αυξάνεται αισθητά ($\approx +1,5$) ενώ το pH κατά τη διάλυση του χρυσοτίλη, με ειδική επιφάνεια 23 m^2/gm , αυξάνεται κατά 4 μονάδες.

Επίσης η προέλευση του χρυσοτίλη και η επεξεργασία που έχει υποστεί, επηρεάζουν τη διάλυση και συνεπώς τη συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα. Για παράδειγμα δείγμα χρυσοτίλη χωρίς επεξεργασία ενδέχεται να περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων, κυρίως Mg και Fe και κατά τη μείωση του μεγέθους του με λειοτρίβηση να διασπώνται τα φυσικά περιεχόμενα οξειδίων σιδήρου και να εκτίθεται το εσωτερικό στρώμα μαγνησίου. Γενικά όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο μεγαλύτερη ποσότητα Mg απελευθερώνεται. Ακόμη θεωρείται πιθανή, η ρύπανση του δείγματος από τον μύλο λειοτρίβησης.

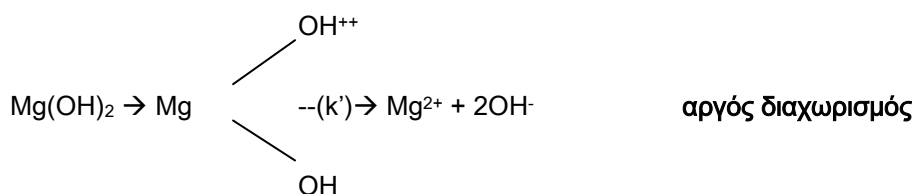
Αν υποθέσουμε μία ιδανική μονάδα χρυσοτίλη, ο μηχανισμός διάλυσης θα μπορούσε να προσομοιαστεί όπως παρακάτω, έχοντας το οξείδιο του μαγνησίου στην επιφάνεια:



γρήγορη προσρόφηση

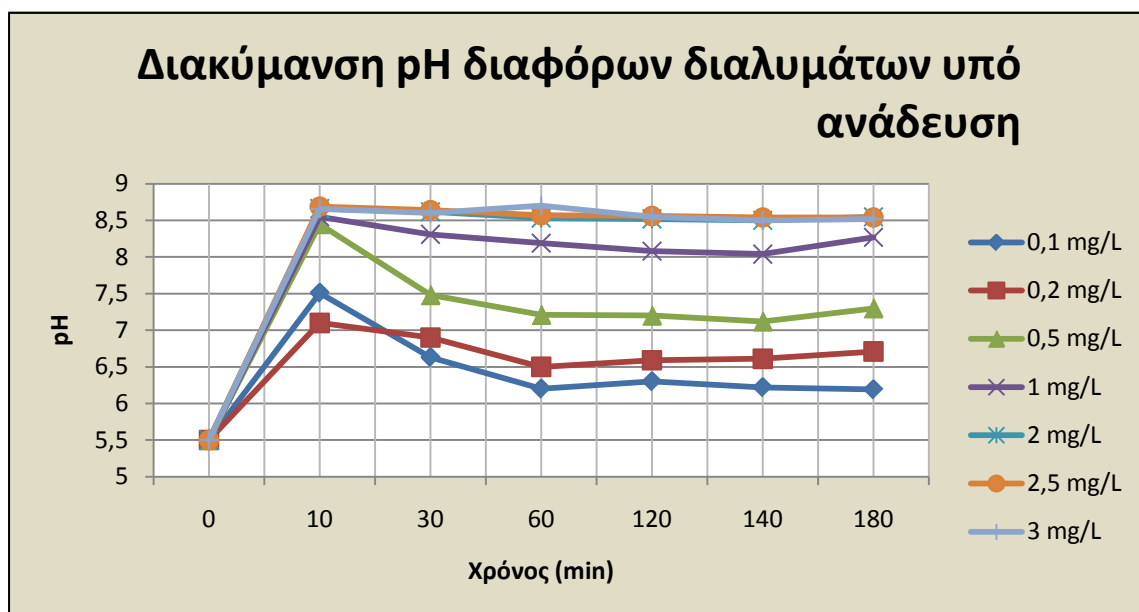


γρήγορη εφυσάτωση



Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης διάλυσης των ιόντων υδροξυλίου και μαγνησίου από την επιφάνεια της χρυσοτιλικής ίνας, είναι της τάξης μεγέθους της διάχυσης του διαλύματος. Έτσι φαίνεται ότι αντίδραση 'ρυθμιστής' της αντίδρασης διάλυσης είναι η διάχυση που τελείται μακριά από την επιφάνεια της ίνας.

Γενικότερα λαμβάνουν χώρα δύο μηχανισμοί όπου αρχικά διαχέονται τα ιόντα υδροξυλίου στο διάλυμα και έπειτα αποσπώνται τα κατιόντα μαγνησίου από την επιφάνεια αφήνοντας ουσιαστικά το στρώμα πυριτίου εκτεθειμένο.



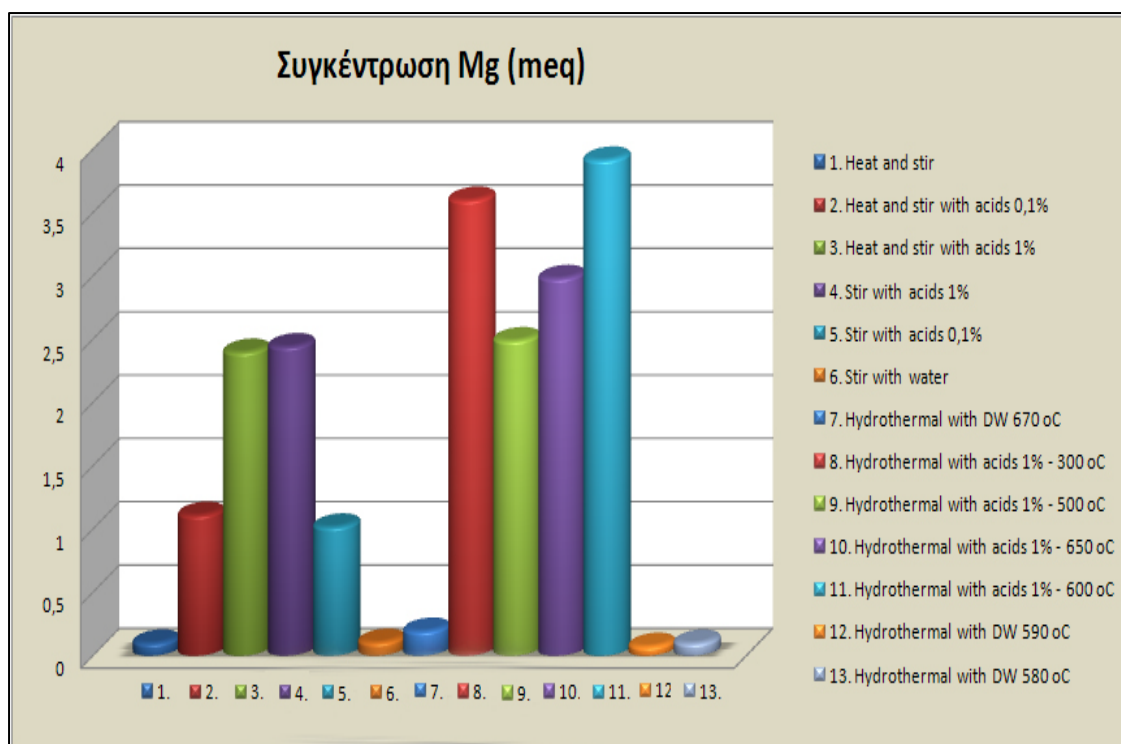
Διάγραμμα 7. pH διαλυμάτων με διαφορετική συγκέντρωση χρυσοτίλη υπό ανάδευση

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε πως σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουμε μεγαλύτερη διάλυση ιόντων και συνεπώς μεγαλύτερο pH. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με την

εργασία των (Choi I. & Smith R., 1971). Η διακύμανση του pH εξαρτώμενη από τον χρόνο δείχνει μικρή μείωση του pH μέσα σε 3 hr. Πιθανή εξήγηση σ' αυτή τη μείωση είναι η γρήγορη αρχική αποδέσμευση των ιόντων στο νερό, αφού το αρχικό pH του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε ήταν $\approx 5,5$. Με την πάροδο του χρόνου αρχίζει είτε η συσσωμάτωση σε MgOH^+ είτε η επαναπροσρόφηση των $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ και MgOH^+ ιόντων στο αρνητικά φορτισμένο πυριτικό στρώμα.

Αξίζει να σημειωθεί πως η θερμοκρασία στη διαδικασία της διάλυσης έχει αποτελέσματα σε εδαφικά δείγματα χρυσοτίλη και όχι σε προεπεξεργασμένες ίνες [1, 2, 3].

Παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του μαγνησίου σε διάφορες υδροθερμικές συνθήκες. Είναι εμφανές πως σε συγκεντρώσεις οξικού οξέος 1% οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου Mg είναι μεγαλύτερες εν σχέση με οξικό οξύ 0,1% και απιονισμένο νερό. Παρατηρούμε επίσης πως η υδροθερμική επεξεργασία χωρίς πρόσθετα εμφανίζει ελάχιστη συγκέντρωση Mg.

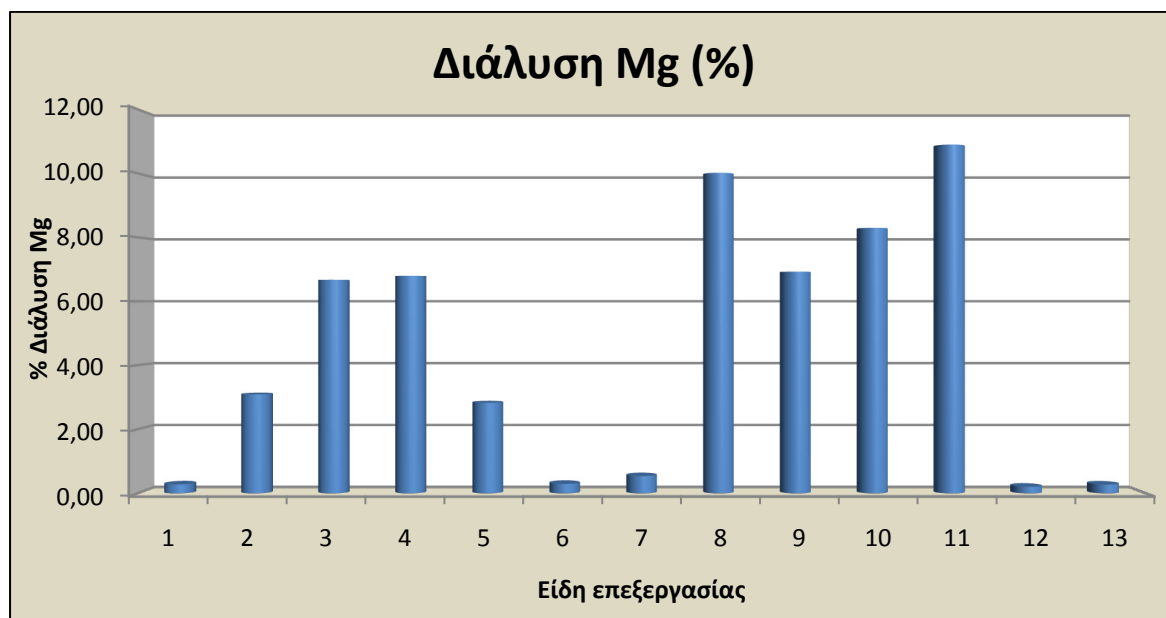


Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση Mg σε διαφορετικές συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας

Σύμφωνα με την αναλογία των θεωρητικών συγκεντρώσεων $\text{Mg}/\text{MgO} = 0,6030254$, υπολογίζουμε βάσει της ανάλυσης XRF ($\text{MgO} = 28,98\%$) το ποσοστό Mg στο δείγμα, όπου

ανέρχεται στο 17,48 %. Συνεπώς το Mg που περιέχεται στα 2,5 gr του δείγματος, αντιστοιχεί σε 0,4369 gr.

Το ποσοστό διάλυσης του Mg για κάθε μέθοδο επεξεργασίας (το υπόμνημα εμφανίζεται στο διάγραμμα 8) απεικονίζεται στο διάγραμμα 9.



Διάγραμμα 9. Διάλυση Mg (%)

Παρατηρείται ότι η διάλυση σε νερό δεν διαλύει τον χρυσοτίλη παραπάνω από 1%. Η υδροθερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις δεν υπερβαίνει αυτό το ποσοστό.

Η προσθήκη οξικού οξέος 0,1% προκαλεί 3% διάλυση, ενώ με προσθήκη 1% η διάλυση φτάνει το 7%.

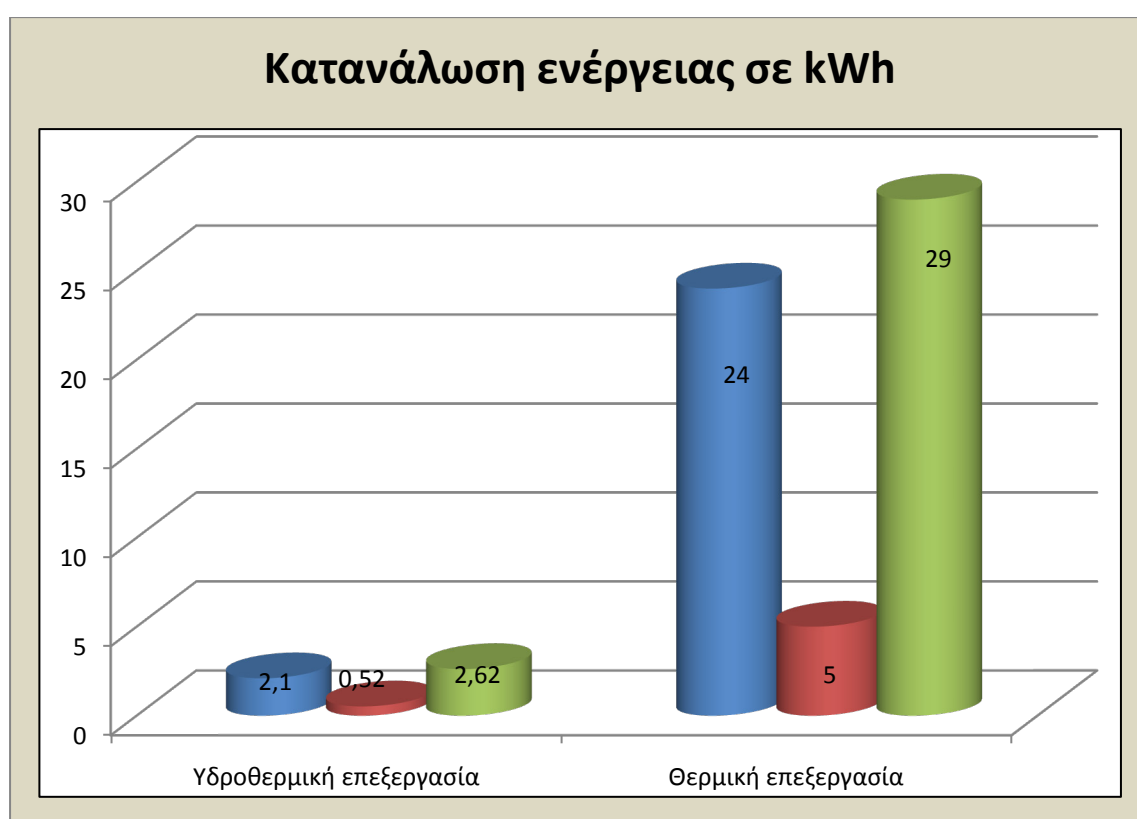
Η προσθήκη οξικού οξέος σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση αυξάνει το ποσοστό διάλυσης του Mg και η διάλυση ανέρχεται σε 10%.

5.6 Οικονομική προσέγγιση της μεθόδου

Η κατανάλωση ενέργειας μπορεί να εκφραστεί βάσει της ισχύος. Για μια ώρα λειτουργίας πειραματικής διάταξης, καταναλώνεται η ονομαστική ισχύς. Ο αντιδραστήρας υδροθερμικής επεξεργασίας, όπως αναφέρεται στον εξοπλισμό του πειρατικού μέρους, έχει ονομαστική ισχύς 400 Watt. Άρα για την επεξεργασία 2,5 gr με τρίωρη υδροθερμική επεξεργασία η κατανάλωση φτάνει τις 2,1 KWh. Η επίτευξη της θέρμανσης στην υδροθερμική επεξεργασία στους 700 °C (βέλτιστη τιμή μετατροπής σε φοροστερίτη) είναι 80 min και αντιστοιχεί σε 520 Watt ή 0,52 KW.

Αντίστοιχα η κατανάλωση ενέργειας κατά τη θερμική επεξεργασία για 2,5 gr χρυσοτίλη, διάρκειας 3 hr φτάνει τις 24 KWh, ενώ ως την επίτευξη των 690 °C απαιτούνται 50 λεπτά και κατανάλωση ενέργειας ίσης με 5 KWh. Συνολικά απαιτήθηκαν 2,62 KWh για την υδροθερμική επεξεργασία στους 690 °C και 29 KWh για την θερμική επεξεργασία.

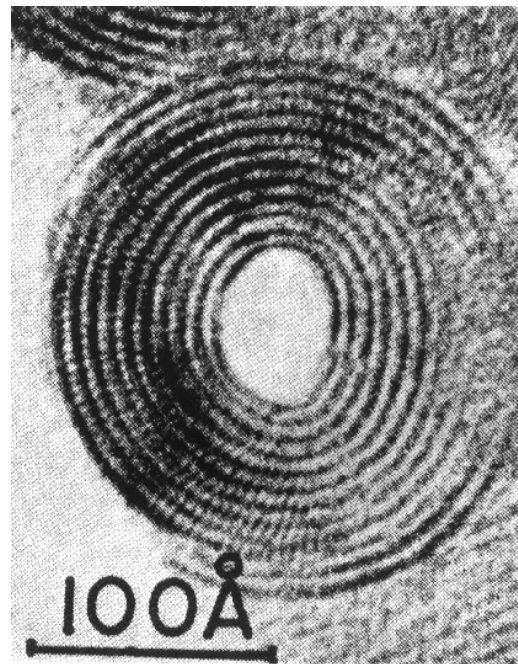
Δεν μπορεί να είναι ασφαλή τα συμπεράσματα της κατανάλωσης διότι έχουμε μικρής κλίμακας πειραματική διάταξη και έναν μόνο κλίβανο χωρίς να υπάρχει περεταίρω σύγκριση. Παρόλα αυτά είναι ενδεικτική η διαφορά της κατανάλωσης της θερμικής επεξεργασίας που είναι 11πλάσια αυτής της υδροθερμικής επεξεργασίας.



Διάγραμμα 10. Κατανάλωση ενέργειας Υδροθερμικής και Θερμικής επεξεργασίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

6



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Συζήτηση

- Η θερμοκρασία ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτίλη με χρήση υδροθερμικής επεξεργασίας ανέρχεται στους 700 °C. Η μετατροπή λαμβάνει χώρα σε 1 ώρα για 2,5 gr χρυσοτιλικού αμιάντου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD δείχνουν ότι δεν υπάρχει πλέον η φάση του χρυσοτίλη και επικρατεί η φάση του φορστερίτη.
- Η χρονική διάρκεια έως και 5 ώρες δεν αλλάζει το τελικό αποτέλεσμα. Αυτό σημαίνει πως η διάρκεια της 1 ώρας είναι ικανή να θεωρηθεί ως βέλτιστη των χρονικών διαστημάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.
- Κατά τη θερμική επεξεργασία διαπιστώθηκε η εκκίνηση της μετατροπής του χρυσοτίλη στους 620 °C και η απουσία του στους 690 °C σε 3 ώρες. Η μετατροπή ενδέχεται να γίνεται γρηγορότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως επίσης και σε μικρότερες θερμοκρασίες με μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, σύμφωνα με επιστημονικές εργασίες (Crummett, Fujishige, κα).
- Η πίεση στην υδροθερμική επεξεργασία φαίνεται να παίζει ρόλο στην μετατροπή. Παρατηρούνται αλλαγές σε πιέσεις πάνω από τα 70 bar. Ο μηχανισμός αλλαγών είναι προς το παρόν αδιευκρίνιστος και απαιτούνται περεταίρω πειράματα.
- Η προσθήκη οξικού οξέος 1% κατά την υδροθερμική επεξεργασία δεν επέφερε αλλαγές στις συνθήκες ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτίλη. Επέφερε όμως σημαντικές ποσότητες απελευθέρωσης ιόντων μαγνησίου, μεγαλύτερες από αυτές της διάλυσης του χρυσοτίλη σε βασικές συνθήκες. Αυτό σημαίνει ότι επήλθε αλλαγή στο στρώμα βρουσίτη. Η διάλυση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις είναι μεγαλύτερη δείχνοντας ότι η χρήση των οξέων με την υδροθερμική επεξεργασία αυξάνει τη διάλυση. Όσον αφορά στα ιόντα OH^- δεν έχουμε μεγάλες διακυμάνσεις στην αλλαγή του pH γεγονός που δεν μπορεί να δώσει ασφαλή συμπεράσματα. Το ενδιαφέρον έγκειται στην παρατήρηση της διάλυσης του χρυσοτίλη χωρίς οξικό οξύ, που δεν παρατηρείται αλλαγή στη διάλυση είτε με υψηλές θερμοκρασίες είτε με χαμηλές. Από

την άλλη πλευρά η υδροθερμική επεξεργασία με πρόσθετα δείχνει διαφορά στη διάλυση Mg όταν έχουμε υψηλές θερμοκρασίες εν σχέση με χαμηλότερες.

- Με μια απλή οικονομική προσέγγιση που επιχειρήθηκε υπολογίστηκε πως για τη θερμική επεξεργασία απαιτείται 11πλάσια ενεργειακή κατανάλωση εν σχέση με την υδροθερμική επεξεργασία.
- Τα πειράματα διάλυσης χρυσοτίλη σε απιονισμένο νερό, με ανάδευση, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις έδειξαν μικρή διακύμανση του pH και τάση προς σταθεροποίηση μετά την 1^η ώρα. Αυτό δείχνει πως ο μηχανισμός της διάλυσης (αργό στάδιο) λαμβάνει χώρα μετά από μία ώρα περίπου. Όσον αφορά στην απόσπαση του Mg από την επιφάνεια της ίνας, διαπιστώνεται πως η χρήση οξικού οξέος βοηθάει τη διεργασία. Η διάλυση του χρυσοτίλη στο νερό είναι βιβλιογραφικά της τάξεως του 1%, γεγονός που σημαίνει ότι το νερό διαλύει μόνο το πρώτο εξωτερικό στρώμα του βρουσίτη χωρίς να προκαλεί διάλυση στο τετράεδρο του πυριτίου συμφωνώντας με τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της εργασίας.
- Βάσει των μικροσκοπικών παρατηρήσεων (PCM) που έγιναν, η ινώδης μορφή έχει παραμείνει χωρίς όμως να φέρει τις ιδιότητες του χρυσοτίλη.
- Η θερμοκρασία είναι η κύρια παράμετρος της ορυκτολογικής μετατροπής του χρυσοτίλη.
- Τα πειράματα υπό αυξημένη πίεση έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα ιδιαίτερα μετά τα 50 bar. Ωστόσο ο περιορισμός της πειραματικής διάταξης δεν επέτρεψε πειράματα μεγαλύτερων πιέσεων.
- Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια για μια ασφαλή και φιλική προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο επεξεργασία. Έτσι ο στόχος χρήσης οξέων δεν ήταν πρωταρχικός.

6.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της μεθόδου

- Η χρήση νερού σε υπερκρίσιμη κατάσταση προσφέρει καλύτερες συνθήκες διαλυτότητας και αυξάνει την απόδοση της διαδικασίας διείσδυσης του αντιδρώντος υγρού με τον αμιάντο ή τα αμιαντούχα υλικά.
- Η συγκεκριμένη διαδικασία επιτρέπει την επεξεργασία αμιάντου ή αμιαντούχων υλικών σε κλειστό σύστημα, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο έκθεσης σε αμιάντο στο ελάχιστο δυνατό. Η εκπομπή ρύπων της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι μηδενική.
- Συγκριτικά με άλλες μεθόδους βασισμένες στην χημική προσβολή του προς επεξεργασία αμιάντου, η πλήρης απουσία χημικών αντιδραστηρίων ή άλλων προσθέτων με υψηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο (πχ ισχυρά οξέα) καθιστά την συγκεκριμένη διαδικασία ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον.
- Δεν υπάρχουν παραπροϊόντα που να απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.
- Παραγωγή βιομηχανικού ορυκτού (φορστερίτη) με εμπορική χρήση.
- Η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης σε σχέση με άλλες επεξεργασίες.
- Πλήρης εξουδετέρωση του αμιάντου και των αμιαντούχων αποβλήτων σε μικρό χρονικό διάστημα (<24 hr).
- Η διαδικασία παρουσιάζει μεγάλη ευελιξία κινήσεων όσον αφορά την εφαρμογή της (in situ, ex situ).
- Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιεί σχετικά χαμηλές λειτουργικές θερμοκρασίες (680 – 700 °C) σε σχέση με την μέχρι σήμερα εφαρμοζόμενη μέθοδο της θερμικής επεξεργασίας αμιάντου (1000 - 1200 °C). [4]

6.3 Προτάσεις

ΠΡΟΤΑΣΗ _____1: Πειράματα με μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας (>5 hr και <24 hr) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (>525 °C και <700 °C) αφού βάσει άλλων εργασιών επιτυγχάνεται μετατροπή στους 525 °C σε 24 hr.

ΠΡΟΤΑΣΗ _____2: Πειράματα με μεγαλύτερες πιέσεις (>70 bar και <230 bar) για την επισκόπηση αποτελεσμάτων στην υπερκρίσιμη περιοχή.

ΠΡΟΤΑΣΗ _____3: Πειράματα μέτρησης του διαλυμένου πυριτίου για την κατόπτευση της διαβρωτικής ικανότητας του οξικού οξέως.

ΠΡΟΤΑΣΗ_____4:Μικροσκοπική ανάλυση με SEM για την παρατήρηση του επεξεργασμένου δείγματος. Υπολογισμός της επιφάνειας για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά στην διείδυση της επεξεργασίας σε βαθύτερα στρώματα της ίνας.

ΠΡΟΤΑΣΗ_____5:Πειράματα με διαφορετικά πρόσθετα, τόσο όξινα όσο και βασικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

- [1] Καλλιόπη Αναστασιάδου, 'Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2004
- [2] http://www.steb.gr/main/center/asbestos_asbestos_STEB_FIN.pdf
- [3] http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d12d8_gr
- [4] Σοφία Πρατσόλη, Εκτίμηση επικινδυνότητας αμιάντου στην περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. της Ν. Λαμψάκου Ευβοίας και στην ευρύτερη περιοχή, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2006
- [5] Εμμανουήλ Κουμαντάκης, 'Προσδιορισμός αμιάντου στις αποθέσεις των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) – Εκτίμηση της ρύπανσης', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007
- [6] <http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml>
- [7] Ευάγγελος Γιδάρκος, 'Επικίνδυνα Απόβλητα', Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006
- [8] EHS, 'Asbestos Awareness', A module prepared (via ODL, ATSDR, EPA, OSHA) by Oklahoma State University
- [9] ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 'Αμίαντος', Τμήμα υγιεινής και ασφάλειας, 2003
- [10] Roskill Information Services Ltd., 'The economic of asbestos', 6th edition, 1990
- [11] E. Gidaracos, K. Anastasiadou, 'Asbestos Waste Management: The situation in Greece', Laboratory of Toxic & Hazardous Waste Management, Technical University of Crete, Greece, 2008
- [12] Θ. Περάκης, 'Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα - Αμίαντος', 2006
- [13] T. Sugama, R. Sabatini & L. Petrakis, 'Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid', Ind. Eng. Chem. Res. 37, 79-88, 1998

- [14] Paul A. Baron, 'Measurement of Airborne Fibers: A Review', National Institute for Occupational Safety and Health, Industrial Health 39, 39–50, 2001
- [15] <http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?pg=http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2000/.htm> (Ole Jorgensen, 'A random sampling examination of Crayons in Denmark', Working Report no. 24/2000)
- [16] M. Hyatt, N. D. MacRae, H. W. Nesbitt, 'Chemical Treatment of Chrysotile Asbestos in Laboratory Solutions', Environment International, vol.7 pp. 215 – 220, 1982
- [17] F. Turci, M. Tomatis, S. Mantegna, G. Cravotto, B. Fubini, 'A New Approach to the Decontamination of Asbestos-Polluted Waters by Treatment with Oxalic Acid under Power Ultrasound', Ultrasonics Sonochemistry, ScienceDirect, 2007
- [18] M. C. Chesire, 'Conversion of Chrysotile Asbestos to Smectite', MSc, Texas Tech University, 2005
- [19] Σταθογιάννη Φωτεινή, 'Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου', Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007
- [20] www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp61-c7 [Agency for Toxic Substances and Disease Registry]
- [21] Αλεξίου Σπύρος, Σημειώσεις TETY 248, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2008
- [22] Haberkornard & BRUKER AXS, 'Introduction to XRD', 1999
- [23] Ευκλείδης Τσιλιγκερίδης, 'Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Περοβσκιτών για Εφαρμογές Κυψέλων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου', Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 2008

2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

- [1] Χριστόφορος Περάκης, Διδακτορική διατριβή 'Διερεύνηση της επίδρασης των δεσμών υδρογόνου στη διαλυτότητα οργανικών ουσιών σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσία συνδιαλυτών', ΕΜΠ, Αθήνα 2007

- [2] <http://web.auth.gr/aop/research.html>
- [3] <http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>
- [4] PCT, WO 2005/000490 A2, Process for the hydrothermal treatment of asbestos and/or asbestos containing materials in supercritical water and relative production plant.
- [5] <http://www.kobelco.co.jp/p108/p14/sfe02.html>
- [6] Dimitrios Kalderis, Soil Remediation Using Sub/Supercritical Water, Phd, The University of Leeds, 2001
- [7] Νικόλαος Π. Νικολαΐδης, Υδατική Χημεία, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 2005
- [8] Vernon L. Snoeyink & David Jenkins, Water Chemistry, by John Wiley & Sons, USA 1980
- [9] http://el.wikipedia.org/wiki/Διάγραμμα_φάσεων
http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_bond
- [10] Ιωάννης Τσαγκατάκης, 'Το νερό ως συστατικό των τροφίμων', Διάλεξη μαθήματος 'Εισαγωγή στη χημεία τροφίμων', Τμήμα χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Μάρτιος 2008
- [11] Δημήτρης Κουτσογιάννης, Υδρομετεωρολογία-Διεργασίες μεταφοράς, Τομέας Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2000
- [12] Μήτρακας Μανασσής, Ποιοτικά χαρακτηριστικά & επεξεργασία νερού, Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2001
- [13] Τσίπη Κ., Παλαμπζόγλου Π., Δερπάνη Δ., Λεξικό της Χημείας, Μαλλιάρης παιδεία, Θεσσαλονίκη, 2003
- [14] <http://www.answers.com/topic/supercritical-fluid>
- [15] Yoshiaki Fukushima, Application of Supercritical Fluids, R&D Review of Toyota CRDL (Vol 35 No 1), 1999
- [16] Suguna Yesodharan, 'Supercritical Water Oxydation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes', Current Science (Vol 82 No 9), 2002

- [17] Albert, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts, Walter, Chemical Properties of Water (parts I&II), Garland Publishing, 1998
- [18] http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-water-d_660.html
- [19] Joback K.G. & Reid R.C., 'Estimation of Pure-Communications Properties from Group-Contributions', Chem. Eng. Comm., Vol. 57, pp. 233-243, 1987

3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

- [1] Ευάγγελος Γιδάρκος, 'Επικίνδυνα Απόβλητα', Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006
- [2] B. Roger, 'Mineralogical Conversion of Asbestos Waste', WO 91/00123, PCT, 1991
- [3] Gualtieri A.F., Tartaglia A., 'Thermal decomposition of asbestos and Recycling in Traditional Ceramics', Journal of the European Ceramic Society Vol. 20 No 9, 2000
- [4] Fujishige M., Sato R., Kuribara A., Karasawa I., Kojima A., 'CaCl₂ addition effect and melt formation in Low – Temperature decomposition of Chrysotile with CaCO₃', Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 114[10] ,2006
- [5] Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M., 'Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and Silylation', Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials Vol. 16 No 2, 2006
- [6] Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Rabitti D., Pellacani G.C., 'Microwave Thermal Inertisation of Asbestos Containing Waste and its Recycling in Traditional Ceramics', Journal of Hazardous Materials B135, 2006
- [7] Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Veronesi P., Pellacani G.C., Boccaccini A.R., 'Recycling of Microwave Inertised Asbestos Containing Waste in Refractory Materials', Journal of the European Society 27, 2007
- [8] Heasman L. & Baldwin G., 'The Destruction of Chrysotile Asbestos Using Waste Acids', Waste Management & Research, 215-223, 1986

- [9] E.Gidarakos, & K.Anastasiadou, Asbestos Waste Management: The situation in Greece, 1st International Conference of Hazardous Waste Management, Chania, Greece, 2008
- [10] K. Anastasiadou & E. Gidarakos, 'Strategy for Disposing Asbestos Waste Inside the Area of an Inactive Asbestos Mine', 1st International Conference of Hazardous Waste Management, Chania, Greece, 2008
- [11] Mirick W., 'Method for Treating Asbestos', U.S. patent No 5041277, 1991
- [12] Gulumian M., 'An Update on the Detoxification Processes for Silica Particles and Asbestos Fibers: Successes and Limitations', Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 8:453-483, 2005
- [13] Nolan P. & Langer M., 'Limitations of the Stanton Hypothesis', 'Health effects in mineral dusts, vol. 28, pp. 309 – 326, 1993
- [14] Zaremba T. & Peszko M., 'Investigation of the Thermal Modification of Asbestos Wastes for Potential Use in Ceramic Formulation', Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 92 pp. 873 - 877, 2008
- [15] Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., Simone P., Paglietti F., 'Mechanochemical Treatment to Recycling Asbestos Containing Waste', Waste Management Vol. 23 pp. 209 – 218, 2003
- [16] Hyatt M., MacRae N., Nesbitt H., 'Chemical Treatment of Chrysotile Asbestos in Laboratory Solutions', Environmental International, Vol. 7 pp. 215 – 220, 1982
- [17] Sugama T., Sabatini R., Petrakis L., 'Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid', Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37 pp. 79-88, 1998
- [18] Mirick W., 'Method for Treating Asbestos', Assignee: Austen Chase Industries, US Patent 5,041,277, 1991

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

- [1] Παναγιώτης Ι. Ρεντζεπερής, 'Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων Χ', Εκδόσεις ΓΙΑΧΟΥΔΗ – ΓΙΑΠΟΥΛΗ, Θεσσαλονίκη, 1985

- [2] NIOSH 7400, issue 2, 'Asbestos and Other Fibers by PCM', 1994
- [3] Πεντάρη, 'Εργαστηριακές σημειώσεις γεωχημείας', Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- [4] Εργαστηριακές Ασκήσεις Αναλυτικής Χημείας, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2002
- [5] Καλλιόπη Αναστασιάδου, 'Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2004

5ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

- [1] Choi I. & Smith R., 'Kinetic Study of Dissolution of Asbestos Fibers in Water', Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 40, No 2, 1972
- [2] Bales R. & Morgan J., 'Dissolution Kinetics of Chrysotile at pH 7 to 10', Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 49, pp. 2281-2288, 1985
- [3] Gronow J., 'The dissolution of Asbestos Fibres in Water', Clay Minerals, Vol. 22, pp. 21 – 35, 1987

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

▣ Κατάταξη QAMA αμιάντου

Περιγραφή Ίνας	Πρότυπο κατά QAMA	Βάρος (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 19 mm 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
Κατεργασμένες (Ομάδα 4)	3Z	1,0 / 9,0 / 4,0 / 2,0
	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

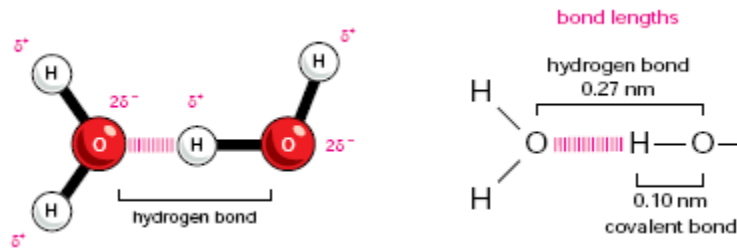
▣ Κατάταξη αμιάντου CAS

Οι χαρακτηριστικοί αριθμοί αναγνώρισης των έξι ειδών αμιάντου διεθνώς είναι:

Χρυσσίλης	Chrysotile	CAS No. 12001-29-5.
Αμοσίτης	Amosite	CAS No. 12172-73-5
Κροκιδόλιθος	Crocidolite	CAS No. 12001-28-4
Τρεμολίτης	Tremolite	CAS No. 77536-68-6
Ανθοφυλλίτης	Anthophyllite	CAS No. 77536-67-5
Ακτινόλιθος	Actinolite	CAS No. 77536-66-4

Οι αριθμοί CAS των έξι ειδών αμιάντου [15].

⌘ Δεσμός Υδρογόνου



Ο δεσμός υδρογόνου.[17]

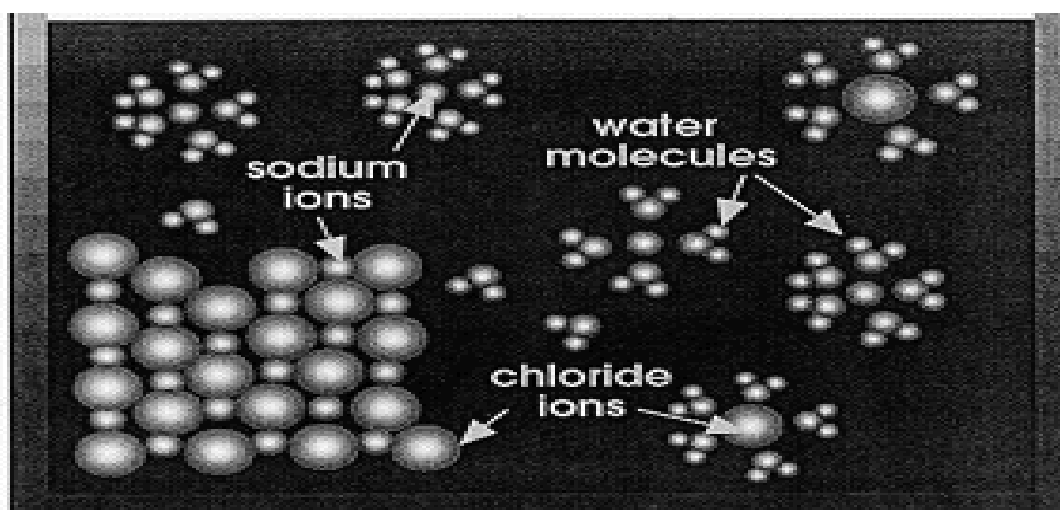
⌘ Εξίσωση Debye

Συνδέει την διηλεκτρική σταθερά ενός μορίου με τις ηλεκτρικές του ιδιότητες:

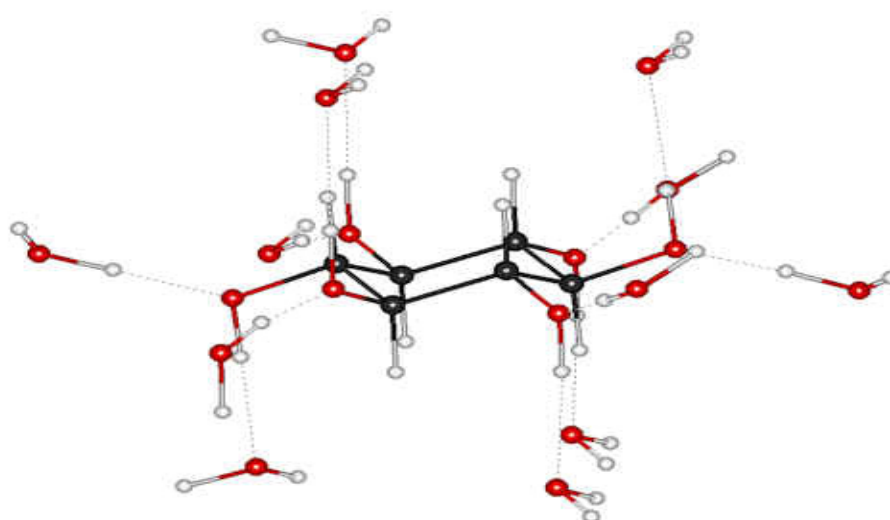
$$\epsilon_r - \frac{1}{\epsilon_r} + 2 = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu_e^2}{3kT} \right)$$

Η διηλεκτρική σταθερά είναι ανάλογη του μ_e^2 (διπολική ροπή μορίων νερού με δεσμό H). Αν δύο δίπολα στο νερό, με διπολική ροπή μ_e , συνδεθούν με δεσμό H, τότε το αποτέλεσμα θα είναι μια δομή με διπολική ροπή $2\mu_e$. Έτσι η διηλεκτρική σταθερά λόγω της παραπάνω αναλογίας θα είναι $(2\mu_e)^2$ αντί για μ_e^2 (διπολική ροπή ελεύθερων μορίων νερού) και έτσι εξηγείται η υψηλή τιμή (78,5 σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος) της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού [6].

⌘ Αλληλεπιδράσεις νερού και διαλυμένων ουσιών



Εικ. 1. Ενυδάτωση ιόντων



Εικ. 2. Ενυδάτωση υδατανθράκων

⌘ Η διάχυση και ο γενικός νόμος της

Διάχυση: η διεργασία της μεταφοράς μιας ποσότητας ή ιδιότητας (π.χ. μάζας, ορμής, ενέργειας) από περιοχή υψηλότερης συγκέντρωσής της σε περιοχή χαμηλότερης συγκέντρωσής της.

- Μοριακή διάχυση = διάχυση με αγωγή
- Τυρβώδης διάχυση = διάχυση με μεταγωγή

Γενικός νόμος διάχυσης:

$$G_{x,z} = -D_x \frac{dC_x}{dz}$$

Όπου: $G_{x,z}$: ρυθμός μεταφοράς της ιδιότητας ή ποσότητας X κατά τη διεύθυνση z
 $-D_x$: συντελεστής, γνωστός ως διαχυτότητα (diffusivity) της X στο ρευστό, που χαρακτηρίζει την ικανότητα μεταφοράς.

$\frac{dC_x}{dz}$: μεταβολή της συγκέντρωσης της ιδιότητας X(CX) κατά τη διεύθυνση z

Σημείωση: Ο νόμος ισχύει σε συνθήκες είτε στρωτής ροής (στρωτή συνοριακή υποστοιβάδα) είτε τυρβώδους ροής, αλλά η διαχυτότητα έχει ριζικά διαφορετικές τιμές στις δύο περιπτώσεις (μοριακή ή στροβιλώδης διαχυτότητα).[11]

▣ **Διαβρεξιμότητα (wettability):** Είναι η ικανότητα μίας επιφάνειας να υγρανθεί από ένα υγρό (π.χ. νερό).

[IEC TS 62073, "Guidance on the measurement of wettability of insulator surfaces", 2003.]

▣ **Αφεταιρισμός (dissociation):** Ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη, σε ένα διάλυμα, απομακρύνονται το ένα από το άλλο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ανιόντων και κατιόντων. Η σταθερά αφεταιρισμού (K_A) προκύπτει από αγωγιμομετρικές μετρήσεις [13].

⌘ Ιδιότητες υπερκρίσιμων ρευστών

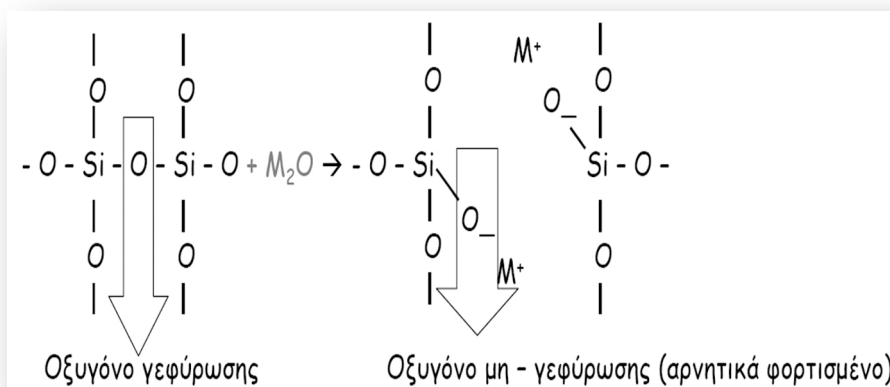
<u>Compounds</u>	<u>Critical Temperature (°C)</u>	<u>Critical Pressure (atm)</u>	<u>Critical Density (g/ml)</u>
Carbon Dioxide	31.3	72.9	0.448
Ammonia	132.4	112.5	0.235
Water	374.15	218.3	0.315
Nitrous Oxide	36.5	71.7	0.45
Xenon	16.6	57.6	0.118
Krypton	-63.8	54.3	0.091
Methane	-82.1	45.8	0.2
Ethane	32.28	48.1	0.203
Ethylene	9.21	49.7	0.218
Propane	96.67	41.9	0.217
Pentane	196.6	33.3	0.232
Methanol	240.5	78.9	0.272
Ethanol	243.0	63.0	0.276
Isopropanol	235.3	47.0	0.273
Isobutanol	275.0	42.4	0.272
Chlorotrifluoromethane	28.0	38.7	0.579
Monofluoromethane	44.6	58.0	0.3
Cyclohexanol	356.0	38.0	0.273

Κρίσιμες ιδιότητες των πιο κοινών υπερκρίσιμων ρευστών [19]

⌘ Η δομή ομοιοπολικών στερεών – Άλατα πυριτικών οξέων

Το τετράεδρο του πυριτίου είναι η δομική μονάδα των ομοιοπολικών ενώσεων του πυριτίου. Βασική έννοια στις ενώσεις αυτές είναι το 'οξυγόνο γεφύρωσης' και το 'οξυγόνο μη γεφύρωσης'. Οξυγόνο γεφύρωσης νοείται όταν το άτομο του οξυγόνου είναι συνδεδεμένο με 2 άτομα Si, ενώ το οξυγόνο μη γεφύρωσης όταν το άτομο του οξυγόνου είναι συνδεδεμένο με 1

άτομο Si. Τα οξυγόνα μη γεφύρωσης δημιουργούνται κυρίως με την προσθήκη οξειδίων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών (ομάδα II του Π.Π.)



Ο αριθμός των οξυγόνων μη γεφύρωσης (ΟΓΜ) ανά τετράεδρο Si είναι σημαντική παράμετρος της δομής των ενώσεων του πυριτίου και με τη σειρά του εξαρτάται από τον λόγο O/Si.

Γενικά ισχύουν τα εξής:

1. Για τα άλατα πυριτικών οξέων η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο SiO_4 . Ο δεσμός Si – O είναι εν μέρει ομοιοπολικός και ικανοποιεί την κατευθυντικότητα του ομοιοπολικού δεσμού και την συνθήκη των οριακών ακτίνων. (Κατευθυντικότητα του ομοιοπολικού δεσμού: οι γωνίες του δεσμού παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην ισχύ της αλληλεπίδρασης.)
2. Τα ιόντα Si^{4+} έχουν ισχυρό φορτίο, δηλαδή οι απωστικές δυνάμεις που μπορούν να ασκήσουν είναι πολύ μεγάλες. Τελικά για να είναι σταθερή η δομή, πρέπει τα τετράεδρα να μοιράζονται ανά δύο από μια γωνία.

⌘ Σήμανση του αμιάντου

 ΠΡΟΣΟΧΗ ΑΜΙΑΝΤΟΣ	Σήματα προειδοποίησης
	
 ΥΠΟΧΡΕΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΩΝ ΟΔΩΝ	 ΥΠΟΧΡΕΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ
     	
Σήματα απαγόρευσης   	



Πίνακας ιδιοτήτων όλων των ειδών αμιάντου

Χαρακτηριστικά Θεωρητικός τύπος	Χρυσότιλος $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$	Κροκιδόλιθος $Na_2FeI_3FeII_3(Si_{18}O_{22})(OH)_2$	Αμοσίτης $(Fe,Mg)_7(Si_{18}O_{22})(OH)_2$	Ανθοφυλλίτης $(Mg,Fe)_7(Si_{18}O_{22})(OH)_2$	Τρεμολίτης $Ca_2Mg_3(Si_8O_{22})(OH)_2$	Ακτινόλιθος $Ca_2(MgFe)_3(Si_8O_{22})(OH)_2$
Χημική ανάλυση (% σύνθεση των κυριότερων συστατικών)						
SiO ₂	38-42	49-56	49-52	53-60	55-60	51-56
Al ₂ O ₃	(0-2)*	(0-1)	(0-3)	(0-3)	(0-3)	(0-3)
Fe ₂ O ₃	(0-5)	13-18	(0-5)	(0-5)	(0-5)	(0-5)
FeO	(0-3)	3-21	35-40	3-20	(0-5)	5-15
MgO	38-42	(0-13)	5-7	17-31	20-25	12-20
CaO	(0-2)	(0-2)	(0-2)	(0-3)	10-15	10-13
Na ₂ O	(0-1)	4-8	(0-1)	(0-1)	(0-2)	(0-2)
H ₂ O+	11,5-13	1,7-2,8	1,8-2,4	1,5-3,0	1,5-2,5	1,8-2,3
* Οι τιμές στις παρενθέσεις αναφέρονται σε συστατικά που βρίσκονται συνήθως στον αμιάντο.						
Χρώμα	Συνήθως λευκό προς απαλό πράσινο, κίτρινο	Κυανό	Ανοιχτό γκρι προς απαλό καφέ	Λευκό προς απαλό καφέ	Λευκό προς γκρι	Απαλό κίτρινο προς σκούρο πράσινο
Θερμοκρασία Διάσπασης (°C)	450-700	400-600	600-800	600-850	950-1040	620-960
Θερμοκρασία Τήξης των συστατικών (°C)	1500	1200	1400	1450	1315	1400
Πυκνότητα gr/cm ³	2,55	3,3-3,4	3,4-3,5	2,85-3,1	2,9-3,1	3,0-3,2
Αντίσταση στα οξέα	Υφίστανται σχετικά γρήγορη επίδραση	Καλή επίδραση	Αργή επίδραση	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Αργή
Αντίσταση στα αλκαλικά	Πολύ καλή	Καλή	Καλή	Πολύ καλή	Καλή	Καλή
Μηχανικές ιδιότητες των ινών						
Αντοχή εφελκυσμού 10kg/cm ³	31	35	17	<7	5	5
Υφή	Εύκαμπτη, μετάξινη και σκληρή	Εύκαμπτη και σκληρή	Συνήθως εύθρυπτη	Συνήθως εύθρυπτη	Συνήθως εύθρυπτη	
Χώρες παραγωγής	Ρωσία, Καναδάς, Κίνα κ.α.	Ν. Αφρική	Ν. Αφρική	Φιλανδία, Μονζαβίκη	ΗΠΑ	

Ιδιότητες όλων των τύπων αμιάντου (Πρατσόλη Σοφία, 2006)

▣ Ελληνική Νομοθεσία (χρονολογική σειρά) (ΣΤΕΒ 2007)

- **Π.Δ. 70α/1988, ΦΕΚ 31α, της 17-2-1988** *(Καταργήθηκε από το Π.Δ. 212/2006)*
«Προστασία των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία»
- **Νόμος 1154/1993**
«Απαγόρευση χρήσης κροκιδολίτη»
- **Π.Δ. 399/1994, ΦΕΚ 221α, της 19-12-1994**
«Προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που συνδέονται με την έκθεση σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την εργασία, σε συμμόρφωση με την οδηγία του Συμβουλίου 90/394/ΕΟΚ»
- **Π.Δ. 175/1997, ΦΕΚ 150α, της 15-7-1997** *(Καταργήθηκε από το Π.Δ. 212/2006)*
«Προστασία των εργαζομένων που εκτίθενται στον αμίαντο κατά την εργασία»
(Τροποποίηση του Π.Δ. 70α/88, σε συμμόρφωση με την οδηγία 91/382/ΕΟΚ)
- **Π.Δ. 159/1999, ΦΕΚ 157α, της 3-8-1999** *(Το §3 καταργήθηκε από το Π.Δ. 212/2006)*
«Μέτρα για την βελτίωση της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων κατά την εργασία» (Τροποποίηση του Π.Δ. 17/96, σε συμμόρφωση με τις οδηγίες 89/391/ΕΟΚ και 91/383/ΕΟΚ)

«Προστασία των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία»
(Τροποποίηση του Π.Δ. 70α/88)
- **Π.Δ. 127/2000, ΦΕΚ 111α, της 6-4-2000**
«Προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που συνδέονται με την έκθεση σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την εργασία» (Τροποποίηση και συμπλήρωση του Π.Δ. 399/94, σε συμμόρφωση με την οδηγία του Συμβουλίου 90/394/ΕΟΚ και την οδηγία 97/42/ΕΚ για το 221/α)
- **Π.Δ. 338/2001, ΦΕΚ 227α, της 9-10-2001**
«Προστασία της υγείας και ασφάλειας των εργαζομένων κατά την εργασία από κινδύνους οφειλόμενους σε χημικούς παράγοντες»
- **Π.Δ. 43/2003, ΦΕΚ 44α, της 21-2-2003**
«Προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που συνδέονται με την έκθεση σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την εργασία» (Τροποποίηση και συμπλήρωση του Π.Δ. 399/94, σε συμμόρφωση με την οδηγία 90/394/ΕΟΚ, με την οδηγία του Συμβουλίου 1999/38/ΕΚ για το 221/α)
- **Π.Δ. 212/2006, ΦΕΚ 212α, της 9-10-2006**
«Προστασία των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία» (Σε συμμόρφωση με την οδηγία 83/477/ΕΟΚ του Συμβουλίου και την οδηγία 2003/18/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου)

⌘ Εφαρμογές υπερκρίσιμων ρευστών

Τα χαρακτηριστικά και οι φυσικές/χημικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω θέτουν γενικά το 'υπερκρίσιμο ρευστό' (Εικόνα 26), ένα μέσο, για πληθώρα εφαρμογών:

⊕ Υδροθερμική επεξεργασία χημικών όπλων (βλέπε paper Yesodharan[16])

⊕ Υπερκρίσιμη εκχύλιση ρευστών (Supercritical Fluid Extraction, SFE)

Τα πλεονεκτήματα της υπερκρίσιμης εκχύλισης (σε σύγκριση με την εκχύλιση υγρού) είναι η σχετικά γρήγορη εκχύλιση λόγω του μικρού ιξώδους και της υψηλής διαχυτότητας. Ο πιο κοινός υπερκρίσιμος διαλύτης είναι το CO₂.

⊕ Υπερκρίσιμη χρωματογραφία (Supercritical Fluid Chromatography, SFC)

Πρακτικά, τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η υπερκρίσιμη χρωματογραφία δεν είναι ικανά να αντικαταστήσουν τις υπάρχουσες τεχνικές (HPLC, GC) εκτός μερικών περιπτώσεων και κυρίως για τα υψηλής αξίας προϊόντα, όπως τα φαρμακευτικά.

⊕ Οξείδωση με υπερκρίσιμο νερό (Supercritical water oxidation - SWO)

Χρησιμοποιεί υπερκρίσιμο νερό για την οξείδωση επικίνδυνων αποβλήτων εξαλείφοντας προβλήματα παραγωγής τοξικών προϊόντων που προκαλεί η καύση.

⊕ Ηλεκτροπαραγωγή με χρήση υπερκρίσιμου νερού (Supercritical water power generator)

Η απόδοση μιας θερμικής μηχανής εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στην θερμική πηγή και στην διάταξη ψύξης. Η χρήση νερού μπορεί να αυξήσει την απόδοση έως και 45% σε σχέση με την κοινώς χρησιμοποιούμενη τεχνολογία.

⊕ Παραγωγή Βίο-ντίζελ (Biodiesel production)

Γίνεται χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης και το τελικό προϊόν δεν περιέχει καταλύτη, ενώ μπορεί εύκολα να σχεδιαστεί αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας.

⊕ Σουπραμικά υλικά (Supramics)

Χρήση υπερκρίσιμου CO₂ για την παραγωγή σουπραμικών υλικών.

⊕ Παραγωγή Νάνο- και Μίκρο-σωματιδίων (Nano and Micro Particle formation)

⊕ Στεγνό καθάρισμα (Dry cleaning)

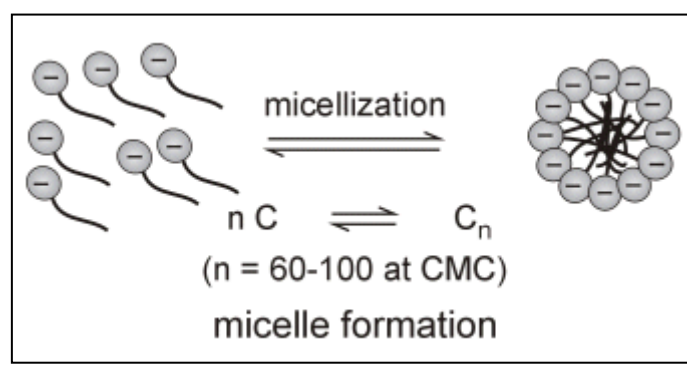
Χρήση υπερκρίσιμου CO₂ αντί υπερχλωροαιθυλενίου (PERC).

- ✿ Κατασκευή ηλεκτρονικών chip
- ✿ Εμποτισμός και χρωστικοποίηση (Impregnation and dyeing)
- ✿ Ψύξη (Refrigeration)
- ✿ Υπερκρίσιμο στέγνωμα (Supercritical drying)

✿ Μικκύλιο

Σφαιρικό συσσωμάτωμα (aggregate) διαστάσεων κολλοειδούς, αποτελούμενο από αμφίφιλες χημικές ενώσεις, με το μη πολικό τμήμα προς τα έσω και το πολικό τμήμα προς τα έξω, εκτεθειμένο στον πολικό διαλύτη (συνήθως νερό).

[<http://www.chem.uoa.gr/vocabulary/Vocabularylist.asp?pssearch=micelle&Submit=%C1%ED%E1%E6%DE%F4%E7%F3%E7&pssearchtype=>]



✿ Ασθενή οργανικά οξέα για την επεξεργασία αμιάντου [11]

ΟΞΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (W %)	ΜΕΙΩΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΤΗΤΑΣ
p-Trifluoromethyl benzoic acid	0,6%	<10%
Acetic acid	5%	30-90%
p-Cyanobenzoic acid	1%	90%
Trifluoroacetic acid	5%	≥98%
Lactic acid	5%	95%

Οι μειώσεις του πίνακα ποικίλουν από 2 μέρες έως 4 βδομάδες. Αυτό οφείλεται λόγω της αργής φύσης της αντίδρασης. Το τριφθοροξικό οξύ αντιδρά ταχύτερα από τα υπόλοιπα. Σε πολλές περιπτώσεις η αργή αντίδραση οφείλεται στην δυσκολία διαβρεξιμότητας των ινών

αμιάντου που βρίσκονται μέσα στα υλικά. Έτσι, για παράδειγμα, είναι ευκολότερο να διαβρεχτούν οι ίνες αμιάντου σε έναν μονωμένο σωλήνα παρά σε πλακάκια δαπέδου. Η συγκέντρωση των ασθενών οξέων στο διάλυμα ψεκασμού κυμαίνεται από περίπου 1% έως 10% και το $pH < 6$ (3 – 6). Η αναλογία ψεκασμού κυμαίνεται από 2 έως 10 μέρη κατά όγκο διαλύματος ανά 1 μέρος κατά όγκο χρυσοτίλη [11].

▣ Σερπεντινίτης

Βασικό πέτρωμα που ανήκει στην κατηγορία των μεταμορφωσιγενών. Κύριο ορυκτολογικό συστατικό του είναι ο σερπεντίνης, που προκύπτει από αλλοίωση (σερπεντινίωση) σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών, όπως είναι κυρίως ο ολιβίνης, οι πυρόξενοι και οι αμφίβολοι.

Ο σερπεντίνης προκύπτει από τη μετατροπή των βασικών και υπερβασικών πυριγενών πετρωμάτων, κυρίως από τους περιδοτίτες γάβρο, ανορθοσίτη κ.ά., τα οποία περιέχουν σε μεγάλες ποσότητες ολιβίνη.

Σερπεντινίτες συναντούνται σε περιοχές με συγκεντρώσεις βασικών και υπερβασικών πυριγενών πετρωμάτων και είναι πολύ στενά συνδεδεμένοι με τους λευκόλιθους. Άλλο χαρακτηριστικό ορυκτό του σ. είναι ο μαγνησίτης, που προέρχεται και αυτός από αλλοίωση ορυκτών πυριγενών πετρωμάτων. Ο σ. έχει ωραίο πράσινο χρώμα και παρουσιάζει πολλές αποχρώσεις και ποικιλίες. Ορισμένες ποικιλίες με ικανοποιητική σκληρότητα και ωραία χρώματα στη διακοσμητική ως πρώτη ύλη για την κατασκευή κομψών αντικειμένων, καθώς επίσης και στην οικοδομική ως δομικά υλικά.

Οι σερπεντινίτες είναι άφθονοι στις Άλπεις και σε όλες τις οροσειρές που συνδέονται γεωλογικά μ' αυτές (αλπικού κύκλου). Στην Ελλάδα είναι συχνοί στα κοιτάσματα λευκόλιθων κυρίως.

[\[http://209.85.129.132/search?q=cache:DuPTGTeJxoJ:www.aegean.gr/environment/antoniadis/courses/SoilScience/LectureNotes/SoilSolids.doc+%CE%B9%CF%83%CE%BF%CE%B7%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CF%8C+%CF%83%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%BF+PZC&cd=2&hl=en&ct=clnk&client=firefox-a\]](http://209.85.129.132/search?q=cache:DuPTGTeJxoJ:www.aegean.gr/environment/antoniadis/courses/SoilScience/LectureNotes/SoilSolids.doc+%CE%B9%CF%83%CE%BF%CE%B7%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CF%8C+%CF%83%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%BF+PZC&cd=2&hl=en&ct=clnk&client=firefox-a)

⚡ Ισοηλεκτρικό σημείο (Point of Zero Charge)

Τα οξείδια και υδροξείδια, είναι κυρίαρχα σε εδάφη όπου η αποσάθρωση έχει προχωρήσει πολύ. Τέτοια εδάφη είναι συνήθως 'ξεπλυμένα' από θρεπτικά και άρα μη γόνιμα. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι έχουν κοκκινωπή απόχρωση, και τέτοια κυρίως είναι τα εδάφη της τροπικής ζώνης. Τα οξείδια και υδροξείδια, επίσης, δεν έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό όσο αφορά τα φορτία της επιφάνειάς τους. Συλλέγουμε, λοιπόν, δύο σημαντικές ιδιότητές τους:

- Δεν έχουν κρυσταλλική δομή
- Έχουν επιφανειακά φορτία που είναι εξαρτώμενα από το pH του εδαφικού διαλύματος

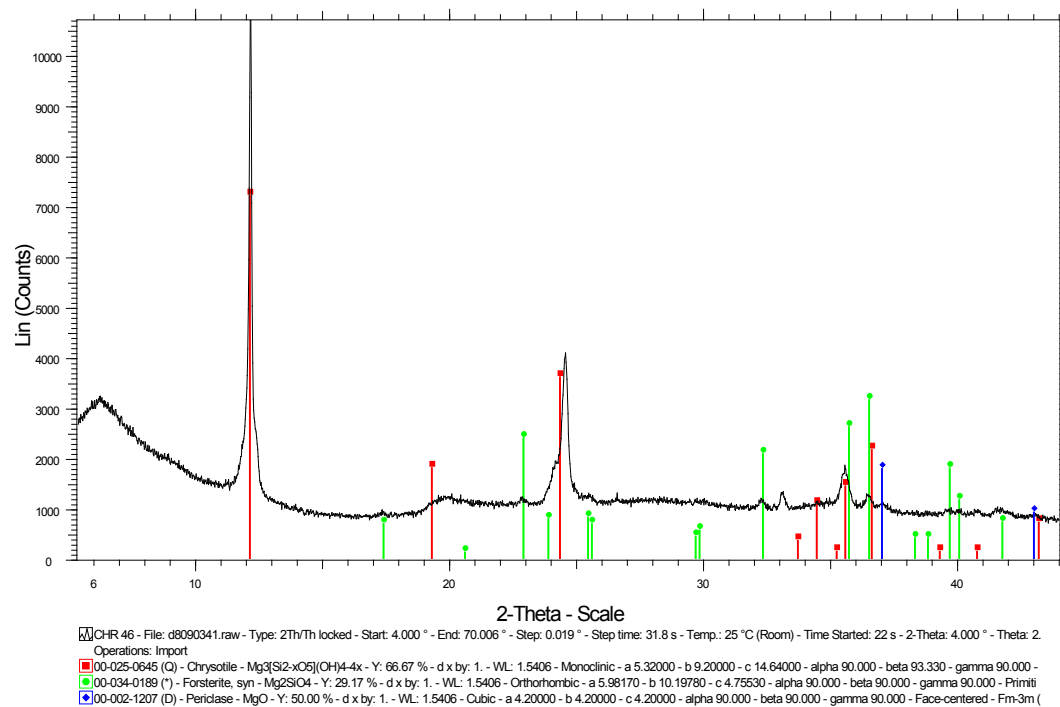
Αυτό το δεύτερο σημαίνει ότι όταν το pH είναι μικρότερο από μια κρίσιμη τιμή οι επιφάνειες είναι φορτισμένες θετικά. Όταν το pH είναι υψηλότερο από αυτήν την κρίσιμη τιμή οι επιφάνειες είναι φορτισμένες αρνητικά. Η τιμή αυτή του pH λέγεται **ισοηλεκτρικό σημείο** (point of zero charge, **PZC**).

Τα κυριότερα οξείδια και υδροξείδια είναι αυτά των Fe, Al και Mn. Τα ονόματα των κυριοτέρων από αυτά είναι: κυριότερο οξείδιο-Fe είναι ο **γκετίτης**, το κυριότερο οξείδιο-Al είναι ο **γιββσίτης** και το κυριότερο οξείδιο-Mn είναι ο **γκαίπτης**.

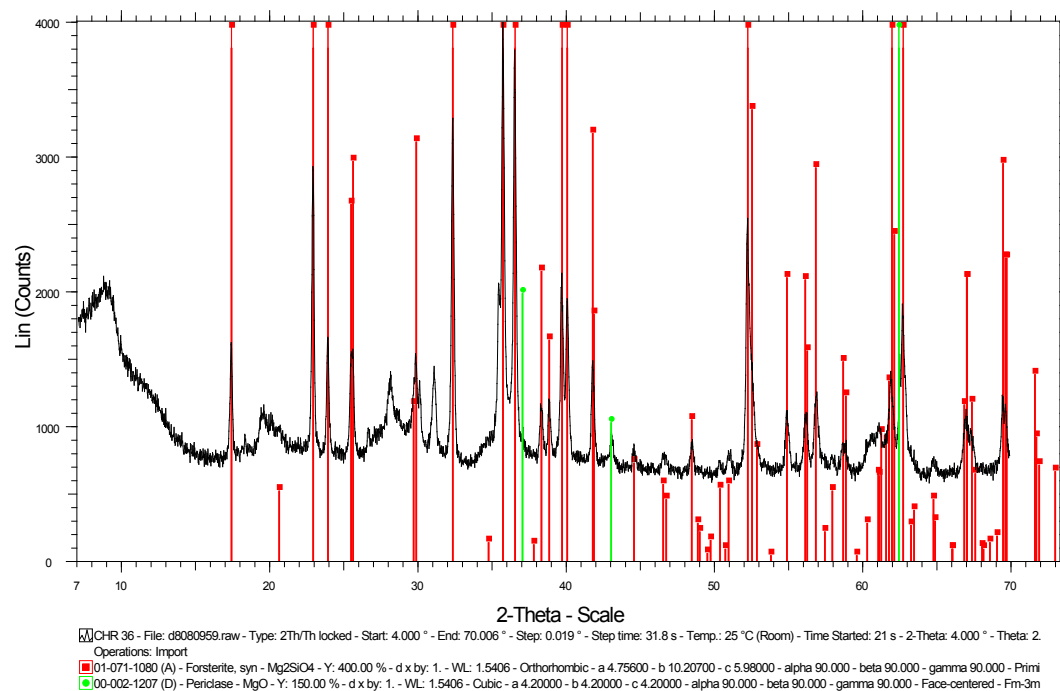
[Δρ. Β. Αντωνιάδης]

▣ Παραδείγματα αξιολόγησης ακτινογραφμάτων XRD

CHR 46



CHR 36



CHR 3

