



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

Δ/ντής: Ευάγγελος Γιδάρακος, Καθηγητής

73100-ΧΑΝΙΑ, Τηλ: 28210-37789-90 , Fax: 28210-37850

email: gidarako@mred.tuc.gr

Μεταπτυχιακή Διατριβή

«Σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων»



ΜΙΜΙΛΙΔΟΥ ΑΛΙΚΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής Γιδάρακος Ευάγγελος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Προβιδάκης Κων/νος

Λέκτορας Πεντάρη Δέσποινα

Χανιά Ιούνιος 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

Τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γιδαράκο Ευάγγελο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντας μου την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για τη στήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησης της μεταπτυχιακής διατριβής..

Τη Dr. Αναστασιάδου Καλλιόπη για την πολύτιμη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και γενικότερα στην εκπόνηση της όλης εργασίας.

Τον συμφοιτητή μου Τζανάκο Κων/νο για την άριστη συνεργασία μας κατά τη διεξαγωγή των εργαστηριακών αναλύσεων.

Το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για την κατανόηση που επέδειξε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και γενικότερα για την αρμονική συνύπαρξή μας στο χώρο του εργαστηρίου.

Τον Καθηγητή του γενικού τμήματος κ. Προβιδάκη Κωνσταντίνο καθώς και τον Λιαράκο Ευάγγελο, υποψήφιο διδάκτωρ του γενικού τμήματος, για τη βοήθεια τους στις μετρήσεις που αφορούσαν στη μονοαξονική αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μηχανικής του γενικού τμήματος.

Τον Καθηγητή του Τμήματος Ορυκτών Πόρων κ. Σταμπολιάδη Ηλία, καθώς και την κα. Παντελάκη Όλγα, για την πολύτιμη βοήθεια και υπομονή τους κατά τη διάρκεια των απαραίτητων λειοτριβήσεων του καολινίτη που πραγματοποιήθηκαν

στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Ορυκτών, Πετρωμάτων και Μεταλλευμάτων του Τμήματος Ορυκτών Πόρων.

Τον Καθηγητή κ. Νικολαΐδη Νικόλαο, διευθυντή του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών και τη χημικό κα. Maria Liliana Sagu, η οποία έφερε σε πέρας τις απαραίτητες αναλύσεις βαρέων μετάλλων της ιπτάμενης τέφρας και των παραγόμενων γεωπολυμερών.

Τον Καθηγητή του Τμήματος Ορυκτών Πόρων κ. Κωστάκη Γεώργιο, καθώς και τον κ. Στρατάκη Αντώνιο, υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη διεξαγωγή των αναλύσεων XRD.

Την εξεταστική επιτροπή, τον κ. Γιδαράκο Ευάγγελο, τον κ. Προβιδάκη Κωνσταντίνο, και την κα. Πεντάρη Δέσποινα για την συμμετοχή και την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, την οικογένειά μου για την πολύτιμη ηθική και οικονομική συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού για τη σταθεροποίηση/στερεοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) στη σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων. Στόχος της εφαρμογής του γεωπολυμερισμού ήταν αφενός η μείωση της εκχυλισιμότητας των περιεχόμενων στην ιπτάμενη τέφρα βαρέων μετάλλων, και αφετέρου η αύξηση της αντοχής των τελικών προϊόντων σε μηχανικές καταπονήσεις. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (1,2,4 και 6M) και τρία διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης ιπτάμενης τέφρας (20, 30 και 50%). Τα δοκίμια γεωπολυμερών παρουσίασαν αντοχή σε μονοαξονική θλίψη της τάξης των 0.5–7.7 MPa μετά από περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημερών, ξεπερνώντας το όριο των 0,414 MPa που ορίζεται ως κατώτερη τιμή αντοχής των αποβλήτων στα οποία έχει εφαρμοστεί η τεχνική σταθεροποίησης-στερεοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, οι αντοχές στα γεωπολυμερή κυμάνθηκαν από 0,66 έως 7,7 MPa. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή των δοκιμίων ενισχύεται με την αύξηση του ποσοστού ανάμιξης της ιπτάμενης τέφρας. Αντίθετα, μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων όλων των τελικών δοκιμίων κυμαίνεται στα επιτρεπτά όρια που θεσπίζει η ΕΡΑ για τη μέθοδο της TCLP.

ABSTRACT

In the present work, the stabilization/solidification (S/S) technology known as geopolymerization is proposed with the purpose to bond physically and chemically hospital waste high calcium fly ash in a solid matrix, in order to reduce pollutant mobility. The strength of the geopolymer mortars and the leachability of heavy metals, as well as the influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash-based geopolymer were studied. Geopolymers has been synthesized at about 50 °C from metakaolinite under activation of NaOH solution (1-6 M) and sodium silicate solution and the addition of 20, 30 and 50 wt% of fly ash. Geopolymer-based solidification exhibited a compressive strength of 0.66–7.7 MPa at 7 and 28 days. Results revealed that the strength enhanced as the percentage of fly ash, with regard to metakaolinite, was increased. On the other hand, the increase on NaOH concentration led to smaller values of compressive strength. Concentrations of the metals leached from S/S product showed that geopolymer-based solidification is able to immobilize the heavy metals found in fly ash.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
2. ΙΑΤΡΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	14
2.1. Εισαγωγή.....	14
2.2. Κατηγοριοποίηση Ιατρικών Αποβλήτων.....	15
2.3. Ποιοτική και Ποσοτική σύσταση Ιατρικών Αποβλήτων.....	20
2.3.1. Υφιστάμενη κατάσταση παγκοσμίως.....	20
2.3.2. Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα	21
2.4. Μέθοδοι διάθεσης και διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων.	23
2.4.1. Διάθεση σε χωματερή και υπαίθρια καύση.....	25
2.4.2. Υγειονομική ταφή	26
2.4.3. Αποτέφρωση.....	27
2.4.4 Αποστείρωση.....	30
2.4.5 Απολύμανση με μικροκύματα	31
3. ΠΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ.....	32
3.1. Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας.....	32
3.1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων	33
3.1.2 Χημικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων	34
3.2. Μέθοδοι επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας.....	37
3.2.1 Διεργασίες διαχωρισμού.....	37
3.2.2 Θερμικές διεργασίες.....	38
3.2.3 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση	39
4. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	40
4.1 Εισαγωγή.....	40
4.2 Δομή των γεωπολυμερών.....	41
4.3 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών.....	42
4.3.1 Καολινίτης-Μετακαολινίτης	42
4.3.2 Βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα	44
4.3.3 Ο ρόλος των αλκαλίων	46
4.4 Μηχανισμός σύνθεσης και στερεοποίησης γεωπολυμερών.....	47

4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών.....	51
4.6 Εφαρμογές Γεωπολυμερών	55
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	58
5.1 Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια.....	58
5.2. Εργαστηριακή μεθοδολογία	60
5.3 Πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν	63
5.3.1 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού-XRF.....	63
5.3.2 Μέθοδος ακτινών Χ περιθλασιμετρίας-XRD.....	64
5.3.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	66
5.3.4 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων	68
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	71
6.1 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD	71
6.1.1 Ιπτάμενη τέφρα.....	71
6.1.2 Γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας	72
6.2. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.....	81
6.2.1 Ιπτάμενη τέφρα.....	81
6.2.2 Γεωπολυμερή Ιπτάμενης τέφρας	82
6.3 Δοκιμές Μονοαξονικής Θλίψης	83
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	90
7.1 Συμπεράσματα.....	90
7.2 Προτάσεις.....	92
Βιβλιογραφία:.....	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ποσοστιαίας σύστασης κάθε είδους ιατρικών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.....	12
Πίνακας 2.2: Ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται στο Guayaquil του Ecuador (Diaz et al., 2008).....	13
Πίνακας 2.3: Παραγωγή ιατρικών αποβλήτων σε συσχέτιση με τις διάφορες υγειονομικές μονάδες (Pross et al., 1999).....	13
Πίνακας 2.4: Αριθμός κλινών και εκτιμώμενη ποσότητα των παραγόμενων ιατρικών αποβλήτων ανά περιφέρεια (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002).....	14
Πίνακας 2.5: Ενδεικτική ποιοτική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα (ΚΥΑ 14342/1302/2000).....	14
Πίνακας 2.6: Οι πιο κοινές μέθοδοι διάθεσης και διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων σε διάφορες χώρες (Sohrab Hossain et al., 2011).....	16
Πίνακας 3.1: Ποσοστά κατανομής οξειδίων σε ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων.....	26
Πίνακας 3.2: Περιεχόμενα βαρέα μέταλλα μέταλλα στις ιπτάμενες τέφρες ιατρικών αποβλήτων.....	27
Πίνακας 4.1: Θερμοκρασίες έγνησης του καολινίτη.....	35
Πίνακας 5.1: Πρώτες ύλες για την παρασκευή γεωπολυμερών.....	49
Πίνακας 5.2: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών.....	50
Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών σειρών.....	53
Πίνακας 5.4: Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP.....	61
Πίνακας 6.1: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων ιπτάμενης τέφρας σε mg/l.....	72
Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων γεωπολυμερών.....	74
Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.....	75
Πίνακας 6.4: Ποσοστά οξειδίων στις πειραματικές σειρές.....	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων (Kougemitrou et al., 2011).....	24
Διάγραμμα 2.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας.....	62
Διάγραμμα 6.2: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς A-1M NaOH.....	65
Διάγραμμα 6.3: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς B-2M NaOH.....	67
Διάγραμμα 6.4: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς C-4M NaOH.....	68
Διάγραμμα 6.5: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς D-6M NaOH.....	71
Διάγραμμα 6.6: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων 7 ημερών.....	75
Διάγραμμα 6.7: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων 28 ημερών.....	76
Διάγραμμα 6.8: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς A.....	76
Διάγραμμα 6.9: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς B.....	77
Διάγραμμα 3.10: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς C.....	78

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 4.4: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος στην τιμή του Ph (Khale and Chaudhary 2007).....	46
Εικόνα 5.1: Δείγμα ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων.....	49
Εικόνα 5.2: Εργαστηριακός σπαστήρας και σφαιρόμυλος.....	50
Εικόνα 5.3: Καολινίτης πριν και μετά την επεξεργασία.....	51
Εικόνα 5.4: Παρασκευή διαλύματος πυριτικού νατρίου.....	51
Εικόνα 5.5: Γεωπολυμερή κατά την ωρίμανσή τους εντός της χαλύβδινης μήτρας.....	52
Εικόνα 5.6: Γεωπολυμερή κατά τη διάρκεια της γήρανσης.....	56
Εικόνα 5.7: Πλαστικοί δειγματοφορείς.....	57
Εικόνα 5.8: Πρέσα εργαστηρίου εφαρμοσμένης μηχανικής Πολυτεχνείου Κρήτης.....	58
Εικόνα 5.9: Δοκίμιο γεωπολυμερές πριν και μετά τη δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.....	59
Εικόνα 5.10: Δοχεία μεταφοράς δειγμάτων πριν τη μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών.....	61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 4.1: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al.....	32
Σχήμα 4.6: Κατηγορίες polysialates.....	33
Σχήμα 5.1: Ακτινοβολία προερχόμενη από πηγή ακτινών Χ διεγείρουσα άτομο –φωτοηλεκτρική απορρόφηση (www.amptek.com).....	51

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φυσική και χημική σταθεροποίηση των αποβλήτων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου αυτά περιέχουν επικίνδυνα συστατικά, συμβάλει τόσο στον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται με τη διάθεσή τους, όσο και στην παραγωγή αξιοποιήσιμων δευτερογενών προϊόντων.

Επιπλέον, η επιβολή όλο και αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών αναγκάζει τις περισσότερες χώρες να αναπτύξουν ένα ολοκληρωμένο σχέδιο για τη διαχείριση των αποβλήτων, σύμφωνα με το οποίο να απαγορεύεται η διάθεσή τους χωρίς προηγουμένως να έχει λάβει χώρα λεπτομερής περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός. Κατά συνέπεια, γίνεται όλο και πιο επιτακτική η ανάγκη για ανάπτυξη νέων χαμηλού κόστους τεχνολογιών, οι οποίες θα αξιοποιούν τα διάφορα βιομηχανικά και μεταλλουργικά απόβλητα παράγοντας νέα σταθεροποιημένα προϊόντα.

Αναφορικά με την ιπτάμενη τέφρα, αυτή χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, διοξίνες και φουράνια (Alba et al., 1997), επομένως απαιτεί ειδική διαχείριση (Rattanask et al., 2009). Για το λόγο αυτό, η εφαρμογή της τεχνολογίας της σταθεροποίησης/στερεοποίησης, πριν τη διάθεσή της, αποτελεί κοινή πρακτική (Luna Galiano et al., 2010).

Κατά καιρούς έχει διερευνηθεί η σταθεροποίηση/στερεοποίηση της ιπτάμενης τέφρας διαφόρων αποβλήτων χρησιμοποιώντας τσιμέντο τύπου Portland (OPC) (Poletini et al., 2001; Van Gerven et al., 2004; Anastasiadou et al., 2011). Ωστόσο, η παρασκευή του τσιμέντου Portland αποτελεί μία εξαιρετικά ενεργοβόρα διαδικασία και απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα (Chindaprasirt et al., 2007). Έχει αναφερθεί ότι η βιομηχανία τσιμέντου, η ετήσια παραγωγή της οποίας ανέρχεται στους 13.500 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως, ευθύνεται για το 7% των ετησίων εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (Maholtra, 2002). Επομένως, κρίνεται αναγκαία η προώθηση νέων τεχνολογιών σταθεροποίησης /στερεοποίησης, όχι μόνο για τον εγκλωβισμό των αποβλήτων, αλλά και για τη μερική αντικατάσταση του τσιμέντου Portland.

Ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως μια εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία σταθεροποίησης/στερεοποίησης και τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται σε

εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα με σκοπό την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων. Τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του 70 και χαρακτηρίζονται ως άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων. Εξαιτίας των ευεργετικών ιδιοτήτων τους, όπως υψηλή μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα σε οξέα και υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν η σύνθεση γεωπολυμερών με βάση την ιπτάμενη τέφρα, καθώς και η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα ενεργοποίησης στη σύνθεση των γεωπολυμερών. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην αντοχή των γεωπολυμερών σε μηχανικές καταπονήσεις, καθώς και στην εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων από τη μάζα τους, προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητά της εν λόγω τεχνολογίας.

2. ΙΑΤΡΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1. Εισαγωγή

Οι υπηρεσίες υγειονομικής περίθαλψης, στην αποστολή τους να περιορίσουν τα προβλήματα υγείας και να εξαλείψουν δυνητικούς κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου, αναπόφευκτα δημιουργούν απόβλητα εν δυνάμει επικίνδυνα (Pruss et al., 1999). Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, η παραγωγή ιατρικών αποβλήτων έχει αυξηθεί αισθητά, λόγω της αύξησης του πληθυσμού, του αριθμού και του μεγέθους των εγκαταστάσεων υγειονομικής περίθαλψης, καθώς επίσης και της χρήσης των διαθέσιμων ιατρικών προϊόντων (Mohee, 2005).

Ο όρος ιατρικά απόβλητα αναφέρεται στα απόβλητα που παράγονται κατά τη διάγνωση, τη θεραπεία και την ανάρρωση ανθρώπων και ζώων, καθώς και κατά την επιστημονική έρευνα και δοκιμή. Τα απόβλητα αυτά προέρχονται από δραστηριότητες που διεξάγονται σε νοσοκομεία, κλινικές, εργαστήρια και κτηνιατρικές κλινικές. Επίσης, παράγονται και σε άλλα ιδρύματα που σχετίζονται με την ιατρική περίθαλψη και θεραπεία, όπως γραφεία γενικών ιατρών, οδοντιατρικές κλινικές, γραφεία χειροπρακτών και βελονιστών, από τη φροντίδα ασθενών στο σπίτι, αλλά και σε προγράμματα απεξάρτησης τοξικομανών (Tudor et al., 2007; Abdula et al., 2008; Insa et al., 2010)

Τα ιατρικά απόβλητα ταξινομούνται σε δύο κύριες ομάδες: τα απόβλητα γενικού τύπου και τα επικίνδυνα. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO 2000), το 75 με 90% των αποβλήτων που παράγονται από τις υπηρεσίες υγειονομικής περίθαλψης είναι ακίνδυνα και συγκρίσιμα με τα οικιακά. Ωστόσο το υπόλοιπο 10 με 25% χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα. Η ορθή διαχείριση των εν λόγω αποβλήτων αποτελεί υψίστης σημασίας θέμα περιβαλλοντικής και δημόσιας ασφάλειας, λόγω του μολυσματικού χαρακτήρα τους (Tsakona et al., 2007). Σύμφωνα με τους Pruss et al (1999), μερικά χαρακτηριστικά που καθιστούν τα ιατρικά απόβλητα επικίνδυνα είναι η τοξικότητα, η μολυσματικότητα, η ραδιενέργεια, η χημική αντιδραστικότητα και η αιχμηρότητα των άκρων τους.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου, λαμβάνει χώρα η κατηγοριοποίηση και η περιγραφή των ιατρικών αποβλήτων.

2.2. Κατηγοριοποίηση Ιατρικών Αποβλήτων

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, τα ιατρικά απόβλητα χωρίζονται στις εξής εννέα βασικές κατηγορίες: μολυσματικά, παθολογικά, αιχμηρά, φαρμακευτικά, γενετοξικά, χημικά, απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, πεπιεσμένα δοχεία και ραδιενεργά. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται επιμέρους περιγραφή για την καθεμιά από τις παραπάνω κατηγορίες ιατρικών αποβλήτων.

Μολυσματικά Απόβλητα

Ως μολυσματικά απόβλητα χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που περιλαμβάνουν παθογόνους μικροοργανισμούς (βακτήρια, ιοί, παράσιτα, μύκητες) σε συγκεντρώσεις ή ποσότητες ικανές να προκαλέσουν ασθένεια στα άτομα-ξενιστές. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει:

- Καλλιέργειες παθογόνων και δυνητικά παθογόνων μικροοργανισμών από εργαστηριακές εργασίες.
- Απόβλητα από χειρουργικές επεμβάσεις και αυτοψίες σε άτομα φορείς μολυσματικών ασθενειών (π.χ. χαρτομάντιλα, υλικά ή εξοπλισμός που έχει έρθει σε επαφή με αίμα ή άλλα σωματικά υγρά).
- Απόβλητα από μολυσμένους ασθενείς σε θαλάμους απομόνωσης (π.χ. περιτώματα, ιστοί από μολυσμένα τραύματα, ρούχα πολύ λερωμένα με ανθρώπινο αίμα ή άλλα σωματικά υγρά).
- Απόβλητα που έχουν έλθει σε επαφή με μολυσμένους ασθενείς που υποβάλλονται σε αιμοκάθαρση (π.χ. εξοπλισμός αιμοκάθαρσης όπως σωληνάρια και φίλτρα, πετσέτες μιας χρήσης, γάντια, ποδιές).
- Μολυσμένα πειραματόζωα από εργαστηριακές έρευνες και δοκιμές.
- Οποιαδήποτε άλλα μέσα ή υλικά που έχουν έλθει σε επαφή με μολυσμένα άτομα ή ζώα.

Παθολογικά Απόβλητα

Τα παθολογικά απόβλητα περιλαμβάνουν ιστούς, όργανα, μέλη του σώματος, ανθρώπινα έμβρυα, πτώματα ζώων, αίμα και σωματικά υγρά. Σε αυτή την κατηγορία, τα αναγνωρίσιμα μέλη ανθρώπινου ή ζωικού σώματος ονομάζονται επίσης ανατομικά απόβλητα (anatomical waste). Η κατηγορία αυτή θα πρέπει να θεωρείται ως

υποκατηγορία των μολυσματικών αποβλήτων, ακόμα και αν περιλαμβάνει υγιή μέρη του σώματος.

Αιχμηρά Απόβλητα

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει όλα τα αιχμηρά αντικείμενα που μπορούν να προκαλέσουν εκδορές ή πληγές, όπως βελόνες, υποδερμικές βελόνες, νυστέρια και άλλες λεπίδες, μαχαίρια, σπασμένα γυαλιά, καθώς και νύχια. Σημειώνεται ότι ακόμα και αν δεν έχουν μολυνθεί, τα εν λόγω αντικείμενα χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα επικίνδυνα ιατρικά απόβλητα.

Φαρμακευτικά Απόβλητα

Τα φαρμακευτικά απόβλητα περιλαμβάνουν ληγμένα και αχρησιμοποίητα φαρμακευτικά προϊόντα, φάρμακα, εμβόλια και ορούς, που δε χρησιμοποιούνται πλέον και πρέπει να απορρίπτονται κατάλληλα. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει, επίσης, είδη που χρησιμοποιούνται για τη μεταχείριση των φαρμακευτικών προϊόντων, όπως μπουκάλια ή κουτιά με υπολείμματα, γάντια, μάσκες, σωλήνες σύνδεσης και φιαλίδια των φαρμάκων.

Γενοτοξικά Απόβλητα

Τα γενοτοξικά απόβλητα είναι εξαιρετικά επικίνδυνα και ενδέχεται να έχουν μεταλλαξιγόνες, τερατογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διαχείρισή τους, καθώς προκαλούν σοβαρά προβλήματα ασφαλείας, τόσο εντός του νοσοκομείου, όσο και μετά τη διάθεσή τους. Περιλαμβάνουν ορισμένα κυτταροστατικά φάρμακα, εμετό, ούρα και κόπρανα από ασθενείς που έλαβαν κατά τη θεραπεία τους κυτταροτοξικά φάρμακα, διάφορες χημικές ουσίες, καθώς και ραδιενεργά υλικά.

Τα κυτταροστατικά (ή αντινεοπλασματικά) φάρμακα, τα οποία αποτελούν τις κύριες ουσίες σε αυτή την κατηγορία, έχουν την ικανότητα να σκοτώνουν ή να σταματούν την ανάπτυξη ορισμένων ζωντανών κυττάρων και χρησιμοποιούνται κυρίως στη θεραπεία του καρκίνου. Διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη θεραπεία διαφόρων νεοπλασματικών νόσων, αλλά έχουν και ευρύτερη χρήση ως ανασοκαταστατικά φάρμακα στη μεταμόσχευση οργάνων και στη θεραπεία διαφόρων ασθενειών με ανοσολογική βάση. Τα κυτταροστατικά φάρμακα χρησιμοποιούνται κυρίως σε εξειδικευμένα τμήματα, όπως οι ογκολογικές μονάδες

και οι μονάδες ακτινοθεραπείας, ωστόσο η χρήση τους έχει επεκταθεί και σε άλλα τμήματα των νοσοκομείων.

Τα κυτταροτοξικά απόβλητα παράγονται από διάφορες πηγές και περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- Μολυσμένα υλικά που προέρχονται από την προετοιμασία των φαρμάκων και τη χορήγησή τους, όπως σύριγγες, βελόνες, μετρητές, φιαλίδια, συσκευασίες
- Ληγμένα φάρμακα, εναπομείναντα διαλύματα, φάρμακα που επιστρέφονται από τους θαλάμους
- Εκκρίσεις από ασθενείς, οι οποίοι ενδέχεται να περιέχουν δυνητικά επικίνδυνα ποσά χορηγούμενων κυτταροτοξικών φαρμάκων ή μεταβολικών, τα οποία θεωρούνται γενετοξικά για τουλάχιστον 48 ώρες και μερικές φορές έως και 1 εβδομάδα μετά τη χορήγησή τους.

Χημικά Απόβλητα

Τα χημικά απόβλητα αποτελούνται από το σύνολο των απορριπτόμενων στερεών, υγρών και αέριων χημικών ουσιών που προέρχονται από τις διαγνωστικές και τις πειραματικές εργασίες, από τον καθαρισμό και την οικοκυρική, καθώς και από τις διαδικασίες απολύμανσης. Τα χημικά απόβλητα που προέρχονται από τις μονάδες υγειονομικής περίθαλψης θεωρούνται επικίνδυνα αν έχουν τουλάχιστον μία από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ❖ Τοξικά
- ❖ Διαβρωτικά (οξέα με $pH < 2$ και βάσεις με $pH > 12$)
- ❖ Εύφλεκτα
- ❖ Αντιδραστικά
- ❖ Γενοτοξικά (π.χ κυτταροστατικά φάρμακα)

Στα μη επικίνδυνα χημικά απόβλητα περιλαμβάνονται τα σάκχαρα, τα αμινοξέα και ορισμένα οργανικά και ανόργανα άλατα.

Οι τύποι των επικίνδυνων χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται κυρίως για τη συντήρηση των κέντρων υγειονομικής περίθαλψης και σε αυτούς συγκαταλέγονται οι παρακάτω ουσίες.

- **Φορμαλδεΐδη:** Αποτελεί σημαντική πηγή χημικών αποβλήτων στα νοσοκομεία. Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό και την απολύμανση του εξοπλισμού, για τη διατήρηση των δειγμάτων, καθώς και για την απολύμανση των υγρών μολυσματικών αποβλήτων.
- **Φωτογραφικά χημικά:** Χρησιμοποιούνται στα ακτινολογικά τμήματα και περιέχουν 5-10% υδροκικόνη, 1-5% υδροξείδιο του καλίου και λιγότερο από 1 % ασήμι.
- **Διαλύτες:** Τα απόβλητα που περιέχουν διαλύτες παράγονται σε διάφορα τμήματα των νοσοκομείων, συμπεριλαμβανομένων των παθολογικών και ιστολογικών εργαστηρίων και των μηχανικών τμημάτων. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα νοσοκομεία περιλαμβάνουν αλογονωμένες ενώσεις, όπως μεθυλενοχλωρίδιο, χλωροφόρμιο, τριχλωροαιθυλαίνιο, καθώς και μη αλογονωμένες ενώσεις, όπως ξυλόλιο, μεθανόλη, ακετόνη, ισοπροπανόλη, τολουόλιο, οξικό αιθυλεστέρα και ακετονιτρίλιο.
- **Οργανικές χημικές ουσίες:** Περιλαμβάνουν τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για απολύμανση και καθαρισμό, όπως τις χημικές ενώσεις με βάση τη φαινόλη που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των πατωμάτων και το τετραχλωραιθυλένιο που χρησιμοποιείται σε πλυντήρια, καθώς και τα εντομοκτόνα και τα ποντικοφάρμακα.
- **Ανόργανες χημικές ουσίες:** Τα απόβλητα των ανόργανων χημικών ενώσεων αποτελούνται κυρίως από οξέα και αλκάλια (π.χ. θειικά, υδροχλωρικά, νιτρικά και χρωμικά οξέα, υδροξείδιο του νατρίου και διαλύματα αμμωνίας).

Απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα

Τα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα αντιπροσωπεύουν μια υποκατηγορία επικίνδυνων χημικών αποβλήτων και συνήθως είναι εξαιρετικά τοξικά. Σε αυτή την κατηγορία συγκαταλέγονται τα απόβλητα υδραργύρου που προέρχονται από διαρροές σε κλινικό εξοπλισμό, όπως θερμομέτρα και σφυγμομανόμετρα. Επίσης, τα απόβλητα από οδοντιατρεία περιέχουν υψηλές ποσότητες υδραργύρου. Όσον αφορά στο κάδμιο, προέρχεται κυρίως από τις απορριπτόμενες μπαταρίες. Τέλος, ένας αριθμός φαρμάκων περιέχουν συγκεντρώσεις αρσενικού, αλλά αυτά αντιμετωπίζονται ως φαρμακευτικά απόβλητα.

Πεπιεσμένα δοχεία (Pressurized containers)

Στον τομέα της υγείας χρησιμοποιούνται πολλοί τύποι αερίων, οι οποίοι συνήθως αποθηκεύονται σε κυλίνδρους υπό πίεση και σε δοχεία αεροζόλ. Από τη στιγμή που είναι κενά, πολλά από αυτά τα είναι επαναχρησιμοποιήσιμα, ενώ άλλα, κυρίως ορισμένα είδη αεροζόλ, πρέπει να απορρίπτονται. Είτε αδρανή είτε δυνητικά επιβλαβή, τα αέρια σε δοχεία υπό πίεση πρέπει να διαχειρίζονται με προσοχή, καθώς υπάρχει σοβαρός κίνδυνος έκρηξης.

Οι τύποι των αερίων που χρησιμοποιούνται κυρίως στα νοσοκομεία περιλαμβάνουν αναισθητικά αέρια, όπως υποξείδιο του αζώτου, πτητικούς αλογομένους υδρογονάνθρακες, τα οποία έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τον αιθέρα και το χλωροφόρμιο, αιθυλαινοξείδιο και οξυγόνο.

Ραδιενεργά απόβλητα

Ως ραδιενεργό κατάλοιπο ορίζεται κάθε υλικό που περιέχει ή που έχει ρυπανθεί από ένα ή περισσότερα ραδιοϊσότοπα, των οποίων η τιμή ή η συγκέντρωση της ραδιενέργειας δεν μπορεί να αγνοηθεί από άποψη ακτινοπροστασίας και για τα οποία δεν προβλέπεται περαιτέρω χρήση. Τα ραδιενεργά κατάλοιπα στην πυρηνική ιατρική κατατάσσονται στις ανοικτές και στις κλειστές πηγές. Ανοικτές πηγές αποτελούν τα ραδιοφάρμακα που χρησιμοποιούνται για τη διενέργεια των εξετάσεων, ενώ οι κλειστές πηγές χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση και τον ποιοτικό έλεγχο των μετρητικών και απεικονιστικών συστημάτων. Τα ραδιενεργά κατάλοιπα που παράγονται από τα τμήματα πυρηνικής ιατρικής είναι κυρίως στερεά και υγρά. Τα στερεά περιλαμβάνουν απορροφητικά χαρτιά, γάντια, φιαλίδια, σύριγγες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των ραδιοφαρμάκων και εν συνεχεία για τη χορήγησή τους. Υγρά κατάλοιπα είναι όλα τα υπολείμματα των ραδιοφαρμάκων που μπορεί να παραμείνουν στο εργαστήριο και δεν χορηγούνται στον ασθενή, καθώς και τα ούρα των ασθενών που έχουν υποβληθεί σε ραδιοθεραπεία.

2.3. Ποιοτική και Ποσοτική σύσταση Ιατρικών Αποβλήτων

Για την επιτυχή εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων, θεμελιώδη προϋπόθεση αποτελεί η επαρκής και ακριβής πληροφόρηση σχετικά με τις ποσότητες και τη σύνθεση των αποβλήτων που παράγονται (Qdais et al., 2007).

2.3.1. Υφιστάμενη κατάσταση παγκοσμίως

Κατά καιρούς, έχουν διεξαχθεί διάφορες έρευνες, οι οποίες παρέχουν ενδεικτικές τιμές των παραγόμενων αποβλήτων από μονάδες υγειονομικής περίθαλψης ανά τον κόσμο, αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Ωστόσο, η παραγωγή ιατρικών αποβλήτων διαφέρει όχι μόνο από χώρα σε χώρα, αλλά και μεταξύ των μονάδων υγείας της ίδιας χώρας (Qdais et al., 2007) και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τις μεθόδους διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων που έχουν υιοθετηθεί, το είδος των μονάδων υγειονομικής περίθαλψης, την εξειδίκευση του κάθε νοσοκομείου, το ποσοστό των επαναχρησιμοποιούμενων αντικειμένων μέσα στις υγειονομικές μονάδες, καθώς και τον αριθμό των ασθενών που λαμβάνουν θεραπεία σε ημερήσια βάση.

Σύμφωνα με τους Πίνακες 2.2 και 2.3, η παραγωγή αποβλήτων είναι ανάλογη του μεγέθους και της δυναμικότητας κάθε υγειονομικής μονάδας.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ποσοστιαίας σύστασης κάθε είδους ιατρικών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.

Χώρα-Πόλη	Είδος Αποβλήτων			Αναφορές
	Γενικά	Μολυσματικά	Αιχμηρά	
	ποσοστά επί του συνολικού βάρους (%)			
Ιράν-Tabriz	70.11	29.44	0.45	Taghipour et al. (2007)
Αίγυπτος-El Beheira	61.1	27.3	8.8	El Salam (2010)
Φιλιππίνες-Manila	69.63	20.47	9.9	Diaz (2008)
Ecuador-Guayaquil	68.43	25.88	5.69	Diaz (2008)

Πίνακας 2.2: Ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται στο Guayaquil του Ecuador (Diaz et al., 2008).

Υγειονομική Μονάδα	Μολυσματικά (kg/patient-day)	Μη μολυσματικά (kg/patient-day)	Γενικά (kg/patient-day)
Νοσοκομεία	0.64	0.99	1.63
Κλινικές	0.65	2.58	3.23
Ιατρικά Κέντρα	0.38	0.35	0.72
Άλλα	0.38	1.5	1.88

Πίνακας 2.3: Παραγωγή ιατρικών αποβλήτων σε συσχέτιση με τις διάφορες υγειονομικές μονάδες (Pross et al., 1999)

Υγειονομική Μονάδα	Ημερήσια παραγωγή αποβλήτων (kgr)
Πανεπιστημιακό Νοσοκομείο	4.1-8.7
Γενικό Νοσοκομείο	2.1-4.2
Επαρχιακό Νοσοκομείο	0.5-1.8
Κέντρο Υγείας	0.05-0.2

2.3.2. Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα

Σύμφωνα με τα στοιχεία που παρατίθενται από την Ελληνική Στατιστική Αρχή (2006), στην Ελλάδα λειτουργούν 317 νοσοκομεία με 53.701 κλίνες, εξαιρουμένων των στρατιωτικών νοσοκομείων. Από αυτά, τα 141 είναι δημόσια νοσοκομεία, η πλειοψηφία των οποίων εποπτεύονται από το Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης, μέσω των Περιφερειακών Αρχών (Karagiannidis et al., 2010).

Αναφορικά με το ισχύον θεσμικό πλαίσιο για την αποτελεσματική διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων, αυτό περιλαμβάνει τις Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις (ΚΥΑ):

- την ΚΥΑ 13588/725/2006 (ΦΕΚ 383/Β) που ορίζει το γενικό πλαίσιο διαχείρισης και αντικατέστησε την προηγούμενη σχετική νομοθεσία (ΚΥΑ 19396/1546/1997),

- την ΚΥΑ 24944/1159/2006 (ΦΕΚ 791/Β), με την οποία εγκρίνονται οι γενικές τεχνικές προδιαγραφές διαχείρισης και
- την ΚΥΑ 8668/2007 (ΦΕΚ 287/Β), με την οποία εγκρίνεται ο Εθνικός Σχεδιασμός διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων.

Το πλαίσιο αυτό επικαιροποιήθηκε και συμπληρώθηκε πρόσφατα με το Νόμο 4042/2012, κατ' εξουσιοδότηση του οποίου εκδόθηκε η Κ.Υ.Α. 146163/2012 «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων».

Όσον αφορά στις ποσότητες ιατρικών αποβλήτων, κάθε χρόνο στην Ελλάδα παράγονται περίπου 14.000 τόνοι ιατρικά απόβλητα, το 53% των οποίων παράγεται στην Αττική (Kougemitrou et al., 2011). Στον Πίνακα 2.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικότερα ο αριθμός των κλινών, καθώς και η εκτιμώμενη ποσότητα παραγόμενων ιατρικών αποβλήτων, ανά περιφέρεια, σύμφωνα με στοιχεία της Γενικής Διεύθυνσης Περιβάλλοντος του ΥΠΕΩΔΕ (2002).

Πίνακας 2.4: Αριθμός κλινών και εκτιμώμενη ποσότητα των παραγόμενων ιατρικών αποβλήτων ανά περιφέρεια (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002).

Υγειονομική περιφέρεια	Αριθμός κλινών			Ποσότητες παραγόμενων αποβλήτων kg/day		
	Νοσοκομείων	Ιδιωτικών κλινικών	Σύνολο κλινών	Οικιακά	Μολυσματικά	Σύνολο
1η Αττικής	13724	8370	22094	36801	12020	48821
2η Θεσσαλίας	1153	1657	2810	4682	1529	6211
3η Στερεάς Ελλάδας	504	286	790	1316	430	1746
4η Ηπείρου	1080	40	1120	1866	610	2476
5η Κεντρικής Μακεδονίας	7211	3076	10287	17138	5596	22734
6η Ιόνιων Νήσων	855	50	905	1510	493	2003
7η Δυτικής Ελλάδας	1700	554	2254	3756	1226	4982
8η Πελοποννήσου	575	126	701	1168	382	1550
9η Κρήτης	2431	554	2958	4974	1624	6598
10η Δυτικής Μακεδονίας	548	489	1037	1728	565	2293
11η Μακεδονίας-Θράκης	1308	446	1484	2923	955	3878
12η Νοτίου Αιγαίου	1235	20	1255	2092	683	2775
13η Βορείου Αιγαίου	280	86	366	610	200	810
Σύνολο	32604	15754	48358	80564	26313	106877

Αναφορικά με την ποιοτική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων, το 1992 εκπονήθηκε μια μελέτη σε 16 νοσηλευτικά ιδρύματα της χώρας, από την οποία προέκυψε μία τυπική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5: Ενδεικτική ποιοτική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα (ΚΥΑ 14342/1302/2000)

Είδος	(%) κατά βάρος
Ογκώδη στερεά	12
Ανατομικά	2
Αναμεμιγμένα πλαστικά	7
Βαμβάκι, γάζες	5
Οινόπνευμα, απολυμαντικά	3
Ανατομικά ζώων	1
Κλινοσκεπάσματα	10
Ρούχα	20
Χαρτί, χαρτοκιβώτια	22
Σύριγγες, πλαστικά	5
Διάφορα υγρά	2
Διάφορα άλατα	0.5
Κάδμιο, ψευδάργυρος	0.02
Μέταλλα	3
Γυαλιά	2
Αιχμηρά και βελόνες	0.4
Υπόλοιπα	5
Σύνολο	100

2.4. Μέθοδοι διάθεσης και διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, η μέθοδος που επιλέγεται για τη διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων πρέπει να είναι οικονομική, εύκολα εφαρμόσιμη και φιλική προς το περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια επικρατεί μία έντονη ανησυχία γύρω από τις υπάρχουσες μεθόδους διάθεσης των ιατρικών αποβλήτων για την αποτελεσματικότητα της αδρανοποίησης των παθογόνων

μικροοργανισμών που περιέχονται σε αυτά (Blenkharn, 2006a; Nema and Ganeshprasad, 2002; Park et al., 2009; Salkin, 2003). Η ασφαλής διάθεση των ιατρικών αποβλήτων αποτελεί βασικό βήμα για τη μείωση των ασθενειών και των τραυματισμών που προκαλούνται μέσω της άμεσης ή έμμεσης επαφής με αυτά, καθώς και για την προστασία του περιβάλλοντος (Blenkharn, 2006b). Γενικά, δεν υπάρχει μία ενιαία πρακτική διάθεσης των ιατρικών αποβλήτων και κατά καιρούς εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι, όπως υγειονομική ταφή, αποτέφρωση, αποστείρωση και ανακύκλωση, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό (El Salam, 2010). Κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα και τις αδυναμίες της (Nemathaga et al., 2008). Οι πιο κοινές μέθοδοι διαχείρισης και διάθεσης των ιατρικών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται από διάφορες χώρες, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6: Οι πιο κοινές μέθοδοι διάθεσης και διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων σε διάφορες χώρες (Sohrab Hossain et al., 2011).

Χώρα	Μέθοδοι Διάθεσης/Διαχείρισης	Αναφορές
Αλγερία	χωματερή, αποτέφρωση	Bendjoudi et al. (2009)
Μογγολία	χωματερή, υπαίθρια καύση, αποτέφρωση, αποστείρωση	Shinee et al. (2008)
Νότια Αφρική	υγειονομική ταφή, χωματερή, αποτέφρωση, αποστείρωση	Nemathaga et al. (2008)
Παλαιστίνη	υπαίθρια καύση, αποτέφρωση, θερμική αποστείρωση	Al-Khatib and Sato (2009)
Μπαγκλαντές	χωματερή	Hassan et al. (2008) Patwary et al. (2009)
Νιγηρία	χωματερή, καύση, αποτέφρωση	Coker et al. (2009)
Μαυρίκιος	αποτέφρωση, υγειονομική ταφή	Mohee (2005)
Λιβύη	χωματερή, αποτέφρωση	Sawalem et al. (2009)

Βραζιλία	υγειονομική ταφή, αποτέφρωση, αποστείρωση	De Silva et al. (2005)
Βασίλειο του Μπαχρέιν	υγειονομική ταφή, αποτέφρωση, αποστείρωση	Mohamed et al. (2009)
Αίγυπτος, El Beheira	χωματερή, αποτέφρωση	El Salam (2010)
Ελλάδα	ανακύκλωση, πυρόλυση, αποτέφρωση, υγειονομική ταφή	Tsakona et al. (2009)
Κορέα	αποτέφρωση, αποστείρωση, ανακύκλωση	Jang et al. (2006)
Μαλαισία	υγειονομική ταφή, αποτέφρωση, ανακύκλωση	Sohrab Hossain et al. (2011)

2.4.1. Διάθεση σε χωματερή και υπαίθρια καύση

Η διάθεση σε χωματερή αποτελεί την πιο κοινή πρακτική διαχείρισης των ιατρικών αποβλήτων στις αναπτυσσόμενες χώρες (Al-Khatib and Sato, 2009; Coker et al., 2009), λόγω του χαμηλού κόστους, αλλά και της έλλειψης εναλλακτικής λύσης (Sohrab Hossain et al., 2011). Ωστόσο, αυτός ο τρόπος διάθεσης έχει χαρακτηριστεί ως εστία μόλυνσης επικίνδυνη για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Al-Khatib and Sato, 2009). Αποτελεί μία ανεξέλεγκτη και ακατάλληλη επιλογή διάθεσης των ιατρικών αποβλήτων, δεδομένου ότι αυτά είναι προσβάσιμα τόσο σε ανθρώπους όσο και σε ζώα (Coker et al., 2009; Pruss et al., 1999), με αποτέλεσμα οι μολυσματικές ασθένειες να μεταδίδονται μέσω των παθογόνων μικροοργανισμών στο περιβάλλον, είτε με άμεση επαφή μέσω πληγών, εισπνοής ή κατάποσης, είτε με έμμεση επαφή μέσω της τροφικής αλυσίδας ή ενός παθογόνου ξενιστή (Pruss et al., 1999). Επίσης, είναι δυνατή η διασπορά ατμοσφαιρικών ρύπων, μέσω του ανέμου, στις γύρω από τον τόπο διάθεσης κοινότητες (Coker et al., 2009; Nemathaga et al., 2008).

Όσον αφορά στην καύση, έχει ως στόχο τη μείωση του όγκου των αποβλήτων και την εμπόδιση του διασκορπισμού των χαρτιών (Nemathaga et al., 2008). Η ίδια η

καύση αποτελεί μία πηγή δημιουργίας τοξικών εκπομπών, όπως διοξίνες και φουράνια, ιδιαίτερα όταν απόβλητα, όπως πλαστικά, σύριγγες και χαρτιά καίγονται μαζί (Nema and Ganeshprasad, 2002; Sohrab Hossain et al., 2011).

2.4.2. Υγειονομική ταφή

Η υγειονομική ταφή θεωρείται μια απλή μέθοδος διάθεσης, η οποία, όμως, απαιτεί προσεκτικό διαχωρισμό των αποβλήτων, έτσι ώστε να μην προκαλούνται αρνητικές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Moritz, 1995; Visvanathan, 1996). Στις αναπτυσσόμενες χώρες, οι χώροι υγειονομικής ταφής λειτουργούν ουσιαστικά ως χωματερές. Τα ιατρικά απόβλητα απορρίπτονται μαζί με τα μη ιατρικά και στη συνέχεια καίγονται (Sohrab Hossain et al., 2011). Αναφορικά με τις ανεπτυγμένες χώρες, στις περισσότερες από αυτές απαγορεύεται αυστηρά η διάθεση των ιατρικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής, εκτός εάν έχουν υποβληθεί προηγουμένως σε απολύμανση (Nema and Ganeshprasad, 2002).

Αρκετές μελέτες στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί στα στραγγίσματα και τα αέρια που παράγονται κατά τη διαδικασία της αποικοδόμησης των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, λίγες μελέτες έχουν εστιάσει στον κίνδυνο μετάδοσης λοιμωδών ασθενειών από την απόθεση των ιατρικών αποβλήτων σε αυτούς (Sohrab Hossain et al., 2011).

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί έχουν περιορισμένες δυνατότητες επιβίωσης στο περιβάλλον. Αυτές οι δυνατότητες είναι ειδικές για κάθε μικροοργανισμό και αποτελούν συνάρτηση της αντοχής τους σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως θερμοκρασία, υγρασία, υπεριώδης ακτινοβολία και διαθεσιμότητα οργανικού υλικού.

Ο ιός της ηπατίτιδας Β είναι πολύ ανθεκτικός σε ξηρό αέρα και μπορεί να επιβιώσει για αρκετές εβδομάδες σε μία επιφάνεια. Επίσης είναι ανθεκτικός σε σύντομη έκθεση σε βραστό νερό, σε ορισμένα αντισυπικά, σε 70% αιθανόλη, καθώς και σε θερμοκρασία 60 °C για 10 ώρες. Σύμφωνα με μία έρευνα για ιατρικά απόβλητα που διεξήχθη από την Ιαπωνική Ένωση, ο ιός της ηπατίτιδας Β ή C μπορεί να επιβιώσει έως και μία εβδομάδα σε μια σταγόνα αίματος μέσα σε υποδερμική βελόνα. Αντίθετα, ο ιός HIV είναι πολύ λιγότερο ανθεκτικός. Επιβιώνει για λιγότερο από 15 λεπτά όταν εκτίθεται σε αιθανόλη 70% και λιγότερο από 3 με 7 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επιπλέον, είναι ανενεργός στους 56 °C.

Αναφορικά με τα βακτήρια, αυτά είναι λιγότερο ανθεκτικά από τους ιούς. Ωστόσο, ο [Blenkharh \(2006a\)](#) ανέφερε την ύπαρξη των εντεροβακτηρίων *staphylococcus aureus*, *enterococcus spp* και *Salmonella spp.* στα στραγγίσματα χώρου υγειονομικής ταφής, αρκετές εβδομάδες μετά την απόθεση ιατρικών αποβλήτων.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η επιβίωση και η εξάπλωση των παθογόνων μικροοργανισμών στο περιβάλλον, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο ρόλος των φορέων, όπως τα τρωκτικά και τα έντομα. Αυτό ισχύει για τη διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων, τόσο εντός όσο και εκτός από της εγκαταστάσεις υγειονομικής περίθαλψης. Ο πληθυσμός των εν λόγω φορέων παθογόνων μικροβίων δύναται να αυξηθεί δραματικά σε περιπτώσεις κακής διαχείρισης/ διάθεσης των ιατρικών αποβλήτων.

2.4.3. Αποτέφρωση

Με τον όρο αποτέφρωση, ορίζεται η διαδικασία της ξηράς οξειδωσης των αποβλήτων σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία τα μετατρέπει σε υπολείμματα τέφρας και αερίων ([Sohrab Hossain et al., 2011](#)). Η μέθοδος αυτή θεωρείται ο πιο ενδεδειγμένος τρόπος επεξεργασίας και διαχείρισης των στερεών ιατρικών αποβλήτων παγκοσμίως ([Ananth et al., 2010](#); [Jang et al., 2006](#); [Lee et al., 2004](#)).

Σημαντικά πλεονεκτήματα της αποτέφρωσης, όταν χρησιμοποιείται στη διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων, είναι η μείωση του όγκου των αποβλήτων, η αποστείρωσή τους, καθώς και η δυνατότητα ανάκτησης θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής αποτελούν η πιθανότητα εκπομπής τοξικών αερίων ρύπων στις γύρω περιοχές, τα υψηλά κόστη λειτουργίας και συντήρησης, καθώς επίσης και η απαίτηση διαχείρισης και διάθεσης της παραγόμενης τέφρας ([Jang et al., 2006](#)).

Έχει αναφερθεί ότι σε έναν σωστά σχεδιασμένο αποτεφρωτήρα επιτυγχάνεται η τέλεια καύση των αποβλήτων, αφήνοντας ελάχιστα υπολείμματα με τη μορφή της τέφρας, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις εκπομπές αερίων ρύπων ([Nemathaga et al., 2008](#)). Αντίθετα, σε περιπτώσεις όπου ο αποτεφρωτήρας δε λειτουργεί σωστά, ενδέχεται να εκλυθούν μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρύπων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (αποτέλεσμα ατελούς καύσης), υδροχλώριο, βαρέα μέταλλα (υδράργυρος, αρσενικό, κάδμιο) ([WHO, 2005](#)), διοξίνες και φουράνια ([Lee et al.,](#)

2004; Ruoyan et al., 2010; Shinee et al., 2008; WHO, 2005). Σύμφωνα με τους Rogers and Brent (2006), η επιτυχής αποτέφρωση των στερεών ιατρικών αποβλήτων, στα πλαίσια ενός ασφαλούς προγράμματος διαχείρισης αποβλήτων, εξαρτάται από τη μορφή των δοχείων συλλογής, την περίσσεια αέρα στο θάλαμο καύσης, την επαρκή συντήρηση του εξοπλισμού, τις αποδεκτές πηγές ενέργειας, καθώς και τις κατανοητές οδηγίες λειτουργίας.

2.4.3.1 Προϋποθέσεις εφαρμογής της αποτέφρωσης

Προκειμένου να εφαρμοστεί η μέθοδος της αποτέφρωσης, πρέπει να πληρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

A) Η τήρηση των προβλεπόμενων μέτρων, όρων και περιορισμών για την πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση αποβλήτων (Οδηγία 2000/76/EK)

B) Ο εφοδιασμός κάθε γραμμής της μονάδας αποτέφρωσης με έναν τουλάχιστον εφεδρικό καυστήρα, ο οποίος πρέπει να τίθεται αυτόματα σε λειτουργία μόλις η θερμοκρασία των καυσαερίων κατέλθει κάτω από τους 1100 °C.

Γ) Το σύστημα τροφοδοσίας να είναι κατασκευασμένο κατά τρόπο, ώστε να:

- Απολυμαίνεται εύκολα
- Εμποδίζεται η χύδην τροφοδοσία της εγκατάστασης
- Παρεμποδίζεται η παραμόρφωση των δοχείων αποβλήτων, όπου αυτά χρησιμοποιούνται, προ της εισόδου τους στο θάλαμο καύσεως.
- Εμποδίζεται η τροφοδότηση με απόβλητα:
 - κατά την έναρξη λειτουργίας, έως ότου επιτευχθεί η ελάχιστη απαιτούμενη θερμοκρασία αποτέφρωσης
 - όταν δεν δημιουργείται η ελάχιστη απαιτούμενη θερμοκρασία αποτέφρωσης
 - όταν οι μετρήσεις των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων, που απαιτούνται σύμφωνα με τα προβλεπόμενα στην οδηγία 2000/76/EK, δείχνουν ότι έχει σημειωθεί υπέρβαση κάποιας οριακής τιμής εκπομπής λόγω διαταραχών ή βλάβης των συστημάτων καθαρισμού.

Δ) Οι θάλαμοι καύσεως πρέπει να διαθέτουν:

- επαρκή χωρητικότητα για τροφοδοτική δόση ίση τουλάχιστον με το 1/10 της ωριαίας δυναμικότητας της εγκατάστασης
- ποιότητα επένδυσης τέτοια που να ανταποκρίνεται στη θερμική, χημική και μηχανική καταπόνησή τους κατά τις ακραίες συνθήκες λειτουργίας τους.
- μόνωση, ώστε για θερμοκρασία δωματίου 20 °C η θερμοκρασία της εξωτερικής επιφάνειας του κλίβανου να μην υπερβαίνει τους 45oC.

Ε) Συστήματα αντιρρύπανσης τέτοια που να επιτυγχάνουν τήρηση των θεσπισμένων ορίων αέριων εκπομπών. Ειδικότερα πρέπει να επιτυγχάνεται:

- αποκονίωση
- απομάκρυνση όξινων αερίων
- απομάκρυνση βαρέων μετάλλων
- αναγωγή οξειδίων του αζώτου
- καταστροφή ή απομάκρυνση οργανικών ενώσεων

ΣΤ) Ύπαρξη καταγραφικών συστημάτων μέτρησης και ελέγχου.

2.4.3.2 Αποδεκτά και μη αποδεκτά υλικά προς αποτέφρωση

Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας, ο κατάλογος αποδεκτών υλικών για αποτέφρωση, ώστε να εξασφαλίζεται η ασφάλεια και η απόδοση κάθε αποτεφρωτήρα, έχει ως εξής:

Αποδεκτά υλικά

Υλικά τα οποία πληρούν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Περιεκτικότητα σε υγρασία < 30%
- Περιεκτικότητα σε στάχτη < 20%
- Περιεκτικότητα σε γυαλί < 3%
- Θερμογόνο δύναμη > 10 MJ/Kg
- Πυκνότητα υλικού > 80Kg/m³ και < 120 Kg/m³
- Περιεκτικότητα σε ανθρακικά κατάλοιπα < 20%
- Περιεκτικότητα σε ξύλο και χαρτί > 60%

Μη Αποδεκτά υλικά

Για λόγους ασφαλείας, απαγορεύεται η αποτέφρωση υλικών, τα οποία παρουσιάζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- Εκρήγνυνται όταν εκτεθούν σε μεγάλη θερμοκρασία χωρίς παροχή οξυγόνου (δοχεία υπό πίεση, εύφλεκτες ύλες κ.α.)
- Παράγουν επικίνδυνα οξέα σαν ενδιάμεσα παράγωγα (υδροκυανικό οξύ)
- Ραδιενεργά υλικά

Υλικά μη αποδεκτά για αποτέφρωση είναι αυτά που έχουν την παρακάτω σύνθεση :

- Περιεκτικότητα σε υγρασία > 50%
- Περιεκτικότητα σε στάχτη > 30%
- Περιεκτικότητα σε ύδατα αποχέτευσης και λάσπη > 10%
- Περιεκτικότητα σε πριονίδια και κοκκοποιημένα υλικά > 15%
- Ειδικό βάρος > 150 Kg/m³
- Περιεκτικότητα σε άνθρακα, γραφίτη, κωκ > 10% (WHO)

2.4.4 Αποστείρωση

Με την αποστείρωση προκαλείται η καταστροφή παντός είδους μικροοργανισμών και των σπόρων τους με έκθεσή τους σε φυσικούς ή χημικούς παράγοντες. Η μέθοδος της αποστείρωσης συνδυάζει θερμοκρασία, πίεση και υγρασία, έτσι ώστε να αλλοιώνεται η πρωτεϊνική δομή των μικροοργανισμών και αυτοί να αδρανοποιούνται (Μπούρκας και άλλοι, 2007). Το εύρος της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η αποστείρωση είναι της τάξης των 50-250 °C, ωστόσο η ιδανική θερμοκρασία για την εξόντωση των βακτηρίων είναι αυτή των 160 °C (Sohrab Hossain et al., 2011)

Από το 1876 έχει χρησιμοποιηθεί για διάφορα είδη μολυσματικών ιατρικών αποβλήτων (Salkin, 2003). Σύμφωνα με τους Sohrab Hossain et al. (2011), η αποστείρωση χρησιμοποιείται κυρίως για τη διαχείριση αιχμηρών αντικειμένων, αντικειμένων που έχουν μολυνθεί με αίμα, υπολειμμάτων από χειρουργικές επεμβάσεις και από θαλάμους απομόνωσης, για επιδέσμους, γάζες και άλλα παρόμοια υλικά, καθώς και για μη χημικά απόβλητα εργαστηρίων.

Η αποστείρωση των ιατρικών αποβλήτων θεωρείται ως μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας από αυτή της αποτέφρωσης, ωστόσο είναι πιο δαπανηρή από τη τελευταία (Al-Khatib and Sato, 2009; Jang et al., 2006). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα στερεά ιατρικά απόβλητα μετά το πέρας της αποστείρωσης απαιτούν και άλλη μέθοδο επεξεργασίας πριν την τελική διάθεση (Jang et al., 2006). Επιπλέον, δεν μπορεί να διαχειριστεί μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων (Sohrab Hossain et al., 2011). Εκτός αυτού, η μέθοδος της αποστείρωσης, αδυνατεί να αντιμετωπίσει μία σειρά χημικών και επικίνδυνων ουσιών, όπως απόβλητα από χημιοθεραπεία, υδράργυρο, πτητικές και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, ραδιενεργά απόβλητα και άλλα επικίνδυνα χημικά απόβλητα (Lee et al., 2004).

2.4.5 Απολύμανση με μικροκύματα

Με τη συγκεκριμένη τεχνολογία, τα απόβλητα, αφού τεμαχιστούν σε λειοτεμαχιστή, οδηγούνται σε γεννήτριες μικροκυμάτων για 30 λεπτά, όπου η ελάχιστη θερμοκρασία είναι αυτή των 93 με 95 °C, προκειμένου να εξουδετερωθούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα βακτηρίδια, αλλάζοντας την οργανική τους σύνθεση. Ωστόσο, η θερμοκρασία αποστείρωσης δεν ξεπερνά τους 120 °C, με αποτέλεσμα ορισμένοι σπόροι βακτηρίων να μπορούν να επιβιώσουν (Lee et al., 2004). Το τελικό προϊόν διατίθεται για υγειονομική ταφή ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη (Μπούρκας και άλλοι, 2007).

Σύμφωνα με τους Lee et al. (2004), η διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων με μικροκύματα ενδέχεται να είναι πιο ανταγωνιστική οικονομικά σε σύγκριση με την αποτέφρωση, εντούτοις η τεχνολογία αυτή δεν είναι προσιτή στις αναπτυσσόμενες χώρες, λόγω κόστους. Επιπλέον, η τεχνολογία των μικροκυμάτων δεν είναι κατάλληλη για τη διαχείριση ιατρικών αποβλήτων σε μεγάλη κλίμακα (Sohrab Hossain et al., 2011). Διάφορες έρευνες αναφέρουν, επίσης, την ανεπαρκή αποστείρωση των μικροοργανισμών που περιέχονται στα ιατρικά απόβλητα με την εφαρμογή των μικροκυμάτων σε αυτά (Cha and Carlisle, 2001; Lee et al., 2004).

3. ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως το λεπτόκοκκο κλάσμα των στερεών παραπροϊόντων της αποτέφρωσης, το οποίο αποτελείται κυρίως από σφαιρικά και υαλώδη σωματίδια. Λαμβάνεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (ESP) ή τα σακόφιλτρα, τα οποία την δεσμεύουν από τα απαέρια των λεβήτων καύσης. Μπορεί να είναι είτε πυριτικής είτε ασβεστολιθικής προέλευσης. Η ποσότητα της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας αντιστοιχεί στο 5% του αρχικού βάρους των αποβλήτων (Sukandar et al., 2009).

Η διερεύνηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της ιπτάμενης τέφρας είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, δεδομένου ότι εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως οι παράμετροι λειτουργίας του αποτεφρωτήρα, η σύνθεση των αποβλήτων, καθώς και οι χημικές αντιδράσεις και οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης (Sukandar et al., 2009).

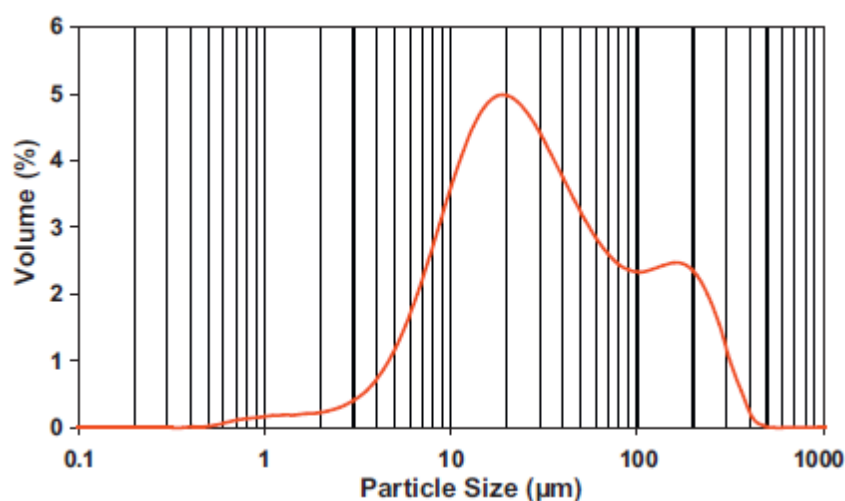
3.1. Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας

Ο χαρακτηρισμός της ιπτάμενης τέφρας επιτυγχάνεται μέσω του προσδιορισμού των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της. Γνωρίζοντας τις ιδιότητες της τέφρας, κυρίως τις χημικές, διασφαλίζεται η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου επεξεργασίας αυτής (Eusden et al., 1999; Dhadse et al., 2008). Σύμφωνα με τους Charles et al. (2010), οι φυσικές ιδιότητες της τέφρας περιλαμβάνουν την κοκκομετρία, την περιεχόμενη υγρασία, τη φαινομενική πυκνότητα, την αντοχή σε θλίψη, τη διαπερατότητα και το πορώδες, ενώ οι χημικές ιδιότητες αναφέρονται στη χημική σύνθεση, την απώλεια πύρωσης, τα βαρέα μέταλλα και την εκχυλισιμότητά τους, τα οργανικά συστατικά και την περιεκτικότητα σε χλώριο.

Κατά καιρούς, πλήθος ερευνών έχει εστιάσει στον χαρακτηρισμό της ιπτάμενης τέφρας των αστικών στερεών αποβλήτων (Charles et al., 2010; Chang and Way, 2006; Aubert et al., 2006), ενώ ελάχιστες είναι αυτές που διερευνούν την ιπτάμενη τέφρα των ιατρικών αποβλήτων. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, οι ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων διαφέρουν από αυτές της αντίστοιχης τέφρας που προέρχεται από την αποτέφρωση των αστικών στερεών αποβλήτων, καθώς η πρώτη περιέχει σε μεγαλύτερο βαθμό τοξικές χημικές ουσίες, όπως βαρέα μέταλλα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Zhao et al., 2009; Zhao et al., 2008).

3.1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων

Αναφορικά με την κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας, αυτή καθορίζεται από τις φυσικές διεργασίες της προσρόφησης, της πυρηνοποίησης των σωματιδίων και τους μηχανισμούς συσσωμάτωσης (Al-Otoom et al., 2005; Steenari et al., 1999; Yan et al., 2005). Αποτελέσματα των Sukandar et al., (2006) για την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων έδειξαν ότι περίπου το 80% της ιπτάμενης τέφρας έχει κοκκομετρία μικρότερη από 100 μm . Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο lowangle laser light scattering (LALLS), τα αποτελέσματα των Kougemitrou et al. (2011) έδειξαν ότι η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων που παράγεται στον Αποτεφρωτήρα Αττικής, παρουσιάζει την κατανομή μεγέθους σωματιδίων όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.1. Σύμφωνα με αυτό, το 90% των σωματιδίων παρουσιάζουν διάμετρο μικρότερη από 182 μm , το 50% μικρότερη από 30 μm και το 10% μικρότερη από 8 μm . Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης, υπολογίστηκε ότι το 96% περίπου της μάζας του δείγματος ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων παρουσιάζει κοκκομετρία μεταξύ 63 και 125 μm (Χριστόπουλος, 2010). Σύμφωνα με τον Bishop (1988), τα μικρότερα σωματίδια της τέφρας αποβλήτων έχουν μεγαλύτερο δυναμικό εκχύλισης.



Διάγραμμα 3.7: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων (Kougemitrou et al., 2011)

Όσον αφορά στα άλλα φυσικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας, η γεωμετρική ειδική επιφάνεια είναι της τάξης των 0,4 m^2/g και ο όγκος, ως σταθμισμένη μέση τιμή, είναι ίσος με 63,3 μm (Kougemitrou et al., 2011). Η περιεχόμενη υγρασία, όπως υπολογίστηκε από τους Χριστόπουλος κα (2010), είναι σχετικά μικρή (0,35%), δεδομένου ότι η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τα

καυσαέρια και δεν έρχεται σε επαφή με το νερό καθ' όλη την διάρκεια της παραγωγής της.

3.1.2 Χημικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων

3.1.2.1 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Η ορυκτολογική σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από τον σχεδιασμό και τις συνθήκες λειτουργίας του αποτεφρωτήρα (Williams et al., 2010). Η πολύπλοκη ορυκτολογία της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί αποτέλεσμα διαφόρων διεργασιών, συμπεριλαμβανομένων των εξάτμιση, τήξη, κρυστάλλωση, υαλοποίηση, συμπύκνωση και κατακρήμνιση, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της καύσης και της διαχείρισης των αποβλήτων (Li et al., 2004; Chang and Wey, 2006).

Γενικά, οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν ως κύριες κρυσταλλικές φάσεις χαλαζία και μουλίτη, ενώ συνήθως το 40-80% κατά βάρος αποτελούν άμορφες, μη κρυσταλλικές φάσεις. Ο χαλαζίας που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα είτε προέρχεται από τις πρώτες ύλες (primary quartz), είτε σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της καύσης (secondary quartz). Ο μουλίτης σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της καύσης από την κρυστάλλωση του αργιλοπυριτικού τήγματος (Williams et al., 2010).

Σύμφωνα με τους Anastasiadou et al. (2011) και Kougemitrou et al. (2011), η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη (CaCO_3), αλίτη (NaCl), χαλαζία (SiO_2) και ανυδρίτη (CaSO_4). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με μελέτη των Zheng Peng et al. (2010), σύμφωνα με την οποία τα κύρια ορυκτά που περιέχονται στην εν λόγω ιπτάμενη τέφρα είναι ο αλίτης, ο ανυδρίτης, ο ασβεστίτης και ο mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$).

3.1.2.2 Οξειδία

Η χημική σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται κυρίως από την αρχική σύνθεση των αποβλήτων (Williams et al., 2010). Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα ποσοστά κατανομής οξειδίων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων, σύμφωνα με διάφορες μελέτες. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με την εφαρμογή της μεθόδου φασματοφωτομετρίας με ακτίνες-X φθορισμού (X-ray fluorescence spectrometer). Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου μεγαλύτερα από 10%, συνεπώς, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1, κατατάσσονται στις ιπτάμενες τέφρες ασβεστολιθικής

προέλευσης. Τα μεγάλα ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου που παρατηρούνται στα αποτελέσματα των Anastasiadou et al. (2011) και Kougemitrou et al. (2011), οφείλονται στο γεγονός ότι στον συγκεκριμένο σύστημα αποτεφρωτήρα, κατά το στάδιο καθαρισμού της ιπτάμενης τέφρας, διοχετεύεται εντός του αντιδραστήρα υδροξείλιο του ασβεστίου σε υγρή φάση (υδράσβεστος).

Πίνακας 3.1: Ποσοστά κατανομής οξειδίων σε ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων

Οξείδια	Anastasiadou et al., 2011	Kougemitrou et al., 2011	Zheng Peng et al., 2010	Sukandar et al., 2006
	Ποσοστό (% ww)			
SiO ₂	6,0	1,36	23,35	39,5
CaO	89,20	48,18	27,31	12,60
Na ₂ O	2,50	4,34	1,68	4,20
Al ₂ O ₃		0.13	6,01	13,1
Fe ₂ O ₃	0,30	0.2	1,48	6,2
MgO	1,0	0.41	2,27	5,60
TiO ₂		0.03	3,46	2,80
SO ₃			0,59	4,30
K ₂ O		0,77	0,52	3,70
Λοιπά	0,10	0,43	27,07	8,0

3.1.2.3 Βαρέα Μέταλλα

Παράμετροι λειτουργίας του αποτεφρωτήρα, όπως η θερμοκρασία, η σύνθεση των αερίων, ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων, καθώς και η παρουσία δραστικών ουσιών κατά την αποτέφρωση (χλώριο, θείο, αργίλιο, πυρίτιο) καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το είδος και τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα (Abanades et al., 2002; Aho and Silvennoinen, 2004). Σύμφωνα με τους Zhao et al. (2008), η τέφρα των ιατρικών αποβλήτων διαφέρει από αυτή των αστικών στερεών αποβλήτων, καθώς η πρώτη περιέχει μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις ορισμένων βαρέων μετάλλων, όπως Ag, As, Bi, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, and Zn που περιέχονται στη τέφρα των ιατρικών αποβλήτων, ιδιαίτερα στην ιπτάμενη, είναι σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις της τέφρας των αστικών στερεών αποβλήτων. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στις ιπτάμενες τέφρες ιατρικών αποβλήτων και οι συγκεντρώσεις τους όπως αυτές προσδιορίζονται από διάφορες μελέτες.

Πίνακας 3.2: Περιεχόμενα βαρέα μέταλλα μέταλλα στις ιπτάμενες τέφρες ιατρικών αποβλήτων

Βαρέα Μέταλλα	Έρευνες				
	Anastasiadou et al., 2011	Kougemitrou et al., 2011	Sukandar et al., 2009	Lombardi et al., 1998	Da Bo et al., 2009
	Μονάδες μέτρησεις				
	mg/l	ppm	mg/ kg	mg/ kg	mg/ kg
As		16,9	28,89	10	81,5
Ba	1,84	540	54,38		1002
Cd	0,02	29,4	13,56	85	60,7
Co		0,6	3,86	45	
Cr	0,08		12,65	109	234
Cu	1,03		320,22	173	13.000
Fe	0,86		3628,8		
Hg		0,32	6,18		
Mg			2215,2	105	
Mn			60,70		
Mo			7,91		
Ni	0,08	41,1	19,96	45	
Pb	5,21	1559,6	439,74	964	11.800
Sn		303	15144,3	18	
Zn	13,2	5137	1831,5		37.100
Sb		73,2		6	

Στον τομέα της ιατρικής αυτά τα βαρέα μέταλλα περιέχονται στα φάρμακα, στα φωτογραφικά υλικά και στα ιατρικά εργαλεία. Ως εκ τούτου, παρευρίσκονται στα ιατρικά απόβλητα και εν συνεχεία στις παραγόμενες από αυτά τέφρες (Zhao et al., 2008). Ενώσεις από As και Ag συνήθως χρησιμοποιούνται σε ορισμένα φάρμακα, αλλά και στις πλάκες ακτινογραφίας (Zhao et al., 2008). Το Bi συνήθως προστίθεται σε ένα ειδικό απορροφητικό μέσο, το οποίο χρησιμοποιείται στα χειρουργεία ή κατά την επεξεργασία των πληγών (Jung et al., 2004). Επίσης, το Bi χρησιμοποιείται σε κράματα μαζί με Pb, Cn και Cd για την κατασκευή μικρών ιατρικών εργαλείων (Zhao et al., 2008). Υψηλές συγκεντρώσεις Cr ενδεχομένως να προέρχονται από μολυσμένα απόβλητα, όπως βελόνες και σύριγγες (Kuo et al., 1999), αλλά και γενικά από πλαστικά ιατρικά απόβλητα (Shim et al., 2005). Όσον αφορά στο Ti, χρησιμοποιείται ευρέως στα ιατρικά όργανα και στα εμφυτεύματα ως ειδικό κράμα μετάλλου (π.χ ως υποκατάστατο οστών) (Zhao et al., 2008). Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn στις τέφρες ιατρικών αποβλήτων προέρχεται από διάφορες πηγές. Για παράδειγμα τα πλαστικά απόβλητα και τα απόβλητα από καουτσούκ που προέρχονται από νοσοκομεία

περιέχουν μεγάλες ποσότητες Zn (Kuo et al., 1999). Επίσης, ο Zn χρησιμοποιείται ευρέως στους αυτοκόλλητους επιδέσμους, καθώς επίσης και στα κράματα για την παραγωγή βελονών και συρίγγων (Kuo et al., 1999).

3.2. Μέθοδοι επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας

Προκειμένου να επιτευχθεί η αξιοποίηση των αποβλήτων, καθώς και ο περιορισμός των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλείται από τη διάθεσή τους, έχουν εισαχθεί οι εξής βασικές μέθοδοι επεξεργασίας (Reijnders, 2005; Quina et al., 2008):

- Διεργασίες διαχωρισμού
- Θερμικές διεργασίες
- Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση

Στην πράξη, κατά τη διαχείριση της τέφρας των αποβλήτων, αρχικά λαμβάνουν χώρα οι τεχνικές διαχωρισμού και στη συνέχεια ακολουθούν η θερμική επεξεργασία ή η σταθεροποίηση/στερεοποίηση (Mangialardi, 2003).

3.2.1 Διεργασίες διαχωρισμού

Στόχος των μεθόδων διαχωρισμού είναι η βελτίωση της ποιότητας της τέφρας των αποβλήτων προκειμένου να καταστεί δυνατή η επαναχρησιμοποίησή της. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν την πλύση, την έκπλυση, ηλεκτροχημικές διεργασίες και τη θερμική επεξεργασία.

Η διεργασία της πλύσης αποσκοπεί στη μείωση της συγκέντρωσης του χλωρίου, των αλάτων, των αλκαλίων και των βαρέων μετάλλων, χρησιμοποιώντας ένα υγρό διάλυμα ως μέσο εκχύλισης (π.χ νερό, οξύ) (Charles et al., 2010). Σύμφωνα με τους Boghetich et al., (2005), η απομάκρυνση του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σημαντική και εξαρτάται από την κοκκομετρία της τέφρας και την αναλογία υγρού προς στερεό που επιλέγεται κατά την πλύση. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων είναι ο έλεγχος του pH, καθώς και η αναλογία υγρού/στερεού (Aguilar del Toro et al., 2009).

Με τη διεργασία της έκπλυσης επιτυγχάνεται αφενός η αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από την τέφρα και αφετέρου η ανάκτησή τους από τα διαλύματα έκπλυσης. Προκειμένου να διασφαλιστεί η ανάκτηση των βαρέων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις τους θα πρέπει να είναι υψηλές (Charles et al., 2010). Η εκχύλιση των βαρέων

μετάλλων εξαρτάται από το είδος του διαλύματος έκπλυσης, το pH, καθώς επίσης από τον λόγο υγρού/στερεού (Ferreira et al., 2002). Σύμφωνα με τους Youcai et al., (2002), η αύξηση του pH στο διάλυμα έκπλυσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκχυλισσιμότητας των βαρέων μετάλλων, καθώς σε υψηλά pH σχηματίζονται αδιάλυτα υδροξείδια.

Όσον αφορά την ηλεκτροχημική μέθοδο, αυτή περιλαμβάνει την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού δυναμικού για την ενίσχυση των αντιδράσεων οξειδωσης και απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια της καθόδου και της ανόδου. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας τα βαρέα μέταλλα εναποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου. Σύμφωνα με τους Ferreira et al. (2008), με το συνδυασμό της εφαρμογής του πλυσίματος και της ηλεκτροχημικής μεθόδου επιτυγχάνεται μεγάλη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα.

3.2.2 Θερμικές διεργασίες

Μέσω των θερμικών διεργασιών επιτυγχάνεται η μείωση του όγκου των αποβλήτων κατά 60% ή και περισσότερο. Επιπλέον, το τελικό προϊόν είναι πιο σταθερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευκολότερα ως δευτερογενής πρώτη ύλη (Charles et al., 2010). Μια θερμοκρασία γύρω στους 1400 °C καταστρέφει αποτελεσματικά τις διοξίνες, τα φουράνια και άλλες τοξικές οργανικές ενώσεις που περιέχονται στις τέφρες των αποβλήτων (Lima et al., 2003). Δεδομένου ότι αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν υψηλές θερμοκρασίες, το κόστος εφαρμογής τους είναι συνήθως υψηλό, καθώς επίσης είναι δυνατή η απελευθέρωση ρύπων κατά τη διάρκεια της τήξης. Επομένως, απαιτείται περαιτέρω έλεγχος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Charles et al., 2010).

Οι Wey et al., (2006), πρότειναν για την αποτελεσματική μείωση της τοξικότητας της ιπτάμενης τέφρας αστικών στερεών αποβλήτων την εφαρμογή μίας μεθόδου θερμικής συνδέσεως (sintering treatment). Στην Ιαπωνία, σε ορισμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων, λαμβάνει χώρα η υαλοποίηση (vitrification) και η σύντηξη (fusion) της υπολειματικής τέφρας, καθώς και η περαιτέρω επαναχρησιμοποίησή της ως δευτερογενή πρώτη ύλη (Charles et al., 2010).

3.2.3 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση

Ο όρος σταθεροποίηση/στερεοποίηση αναφέρεται στις διεργασίες εκείνες, οι οποίες χρησιμοποιούν πρόσθετες ύλες ή συνδετικά υλικά με στόχο τη φυσική και χημική ακινητοποίηση των επικίνδυνων ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα (Wiles, 1996). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή τα απόβλητα (υγρά ή και στερεά) αναμιγνύονται με διάφορα υλικά με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νέου στερεού και συμπαγούς σώματος και τελικό στόχο την συγκράτηση των επικίνδυνων ουσιών των αποβλήτων (Γιδαράκος, 2005). Η σταθεροποίηση αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση της διαλυτότητας και της τοξικότητας των ρύπων, ενώ η στερεοποίηση στοχεύει στη δημιουργία ενός στερεού μέσου για τον εγκλωβισμό των αποβλήτων, αναμιγνύοντας τα με συνδετικά υλικά όπως το τσιμέντο (Charles et al., 2010).

Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής είναι το τσιμέντο, υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, διάφορες σκωρίες, η άσβεστος, η άσφαλτος και τα θερμοπλαστικά υλικά (Γιδαράκος, 2005). Η τεχνική της προσθήκης του τσιμέντου Portland για τη σταθεροποίηση/στερεοποίηση της τέφρας των αποβλήτων έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές χώρες, ωστόσο μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας αποτελεί η αδυναμία αντιμετώπισης των διαλυτών αλάτων, με αποτέλεσμα η μακροπρόθεσμη έκπλυσή τους να αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα (Charles et al., 2010).

Μία σχετικά νέα και υποσχόμενη τεχνική για την ακινητοποίηση διαφόρων ειδών τέφρας αποβλήτων αποτελεί ο γεωπολυμερισμός, όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το σχηματισμό άμορφων αργιλοπυριτικών δομών (Lancellotti et al., 2010). Ο γεωπολυμερισμός της ιπτάμενης τέφρας προσφέρει περιβαλλοντικά οφέλη, όπως τη μείωση της εκμετάλλευσης των φυσικών πόρων, αλλά και τη μείωση των εκπομπών του CO₂, κατά 17%, που παράγονται από τη τσιμεντοβιομηχανία (Davidovits et al., 2005). Επιπλέον, η τεχνολογία αυτή έχει λάβει μεγάλη προσοχή, λόγω του χαμηλού κόστους της, της δυνατότητας σκλήρυνσης των παραγόμενων υλικών σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και λόγω της ευελιξίας και ικανότητάς της να ακινητοποιεί και να σταθεροποιεί επικίνδυνα απόβλητα (Van Jaarsveld et al., 1999; Andini et al., 2008), αλλά και πυρηνικά (Aly et al., 2008).

4. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

4.1 Εισαγωγή

Το 1972 ο Davidovits εισήγαγε τον όρο ‘γεωπολυμερή’ για να περιγράψει τις τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές που σχηματίζονται σε χαμηλή θερμοκρασία (μικρότερη από 100 °C) και σε σύντομο χρονικό διάστημα από φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά, με σκοπό την απόκτηση ιδιαίτερων χαρακτηριστικών όπως, σκληρότητα, θερμική σταθερότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής (Davidovits, 1988a). Μέχρι σήμερα μία πληθώρα ονομάτων χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις δομές αυτές, όπως ‘άνοργανα πολυμερή’ (Duxson et al., 2007c), ‘αλκαλικώς ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα’ (Palomo et al., 2003), ‘υδροκεραμικά’ (Bao et al., 2004) κ.ά. Παρά το γεγονός ότι όλες οι ονοματολογίες βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο (Davidovits, 2005), ο όρος ‘γεωπολυμερή’ είναι ευρύτερα αποδεκτός (Duxson et al., 2005b).

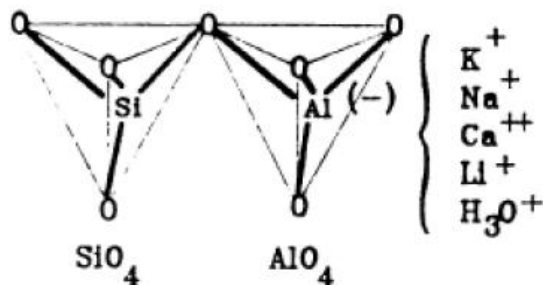
Σύμφωνα με τον Pavel Rovnaník (2010), κατά την τελευταία δεκαετία, έχει σημειωθεί σημαντική αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος στο τομέα του γεωπολυμερισμού, λόγω των μεγάλων δυνατοτήτων εφαρμογής των προϊόντων αυτών σε τομείς της μηχανικής, αλλά και σε πολλούς κλάδους της βιομηχανίας. Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, καθώς και ένα ευρύ φάσμα δυνητικών εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των δομικών υλικών, τη σταθεροποίηση επικίνδυνων, τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων, καθώς και τη κατασκευή πυρίμαχων και σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούνται σε κτίρια, αεροπλάνα, αγωνιστικά αυτοκίνητα, στη ναυπηγική βιομηχανία και στη βιομηχανία πυρηνικής ενέργειας (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Παρά τα μέχρι σήμερα ερευνητικά επιτεύγματα, η ευρεία χρήση των γεωπολυμερών στη βιομηχανία παραμένει περιορισμένη, λόγω της περαιτέρω διερεύνησης που χρήζουν διάφορες παράμετροι, όπως η δομή, η χημική σύσταση, οι μηχανισμοί σύνθεσης και η μακροχρόνια ανθεκτικότητά τους (Perera et al., 2004; Provis et al., 2005). Επίσης, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων, αποτελούν έναν επιπλέον ανασταλτικό παράγοντα στην εμπορικότητα και στην ευρεία εφαρμογή της μεθόδου στη βιομηχανία (Duxson et al., 2005a). Σύμφωνα με τους Komnitsas and Zaharaki (2007), το κυριότερο εμπόδιο που καλείται να υπερβεί η τεχνολογία του

γεωπολυμερισμού, προκειμένου να γίνει αποδεκτή, εστιάζεται στο γεγονός ότι η βιομηχανία παραμένει αρκετά συντηρητική στην υιοθέτηση νέων τεχνολογιών και προϊόντων που θα αντικαταστήσουν τα υπάρχοντα. Προκειμένου να ξεπεραστούν τα εμπόδια αυτά, απαιτούνται συνεχείς και πιο εντατικές προσπάθειες εκ μέρους της ερευνητικής κοινότητας.

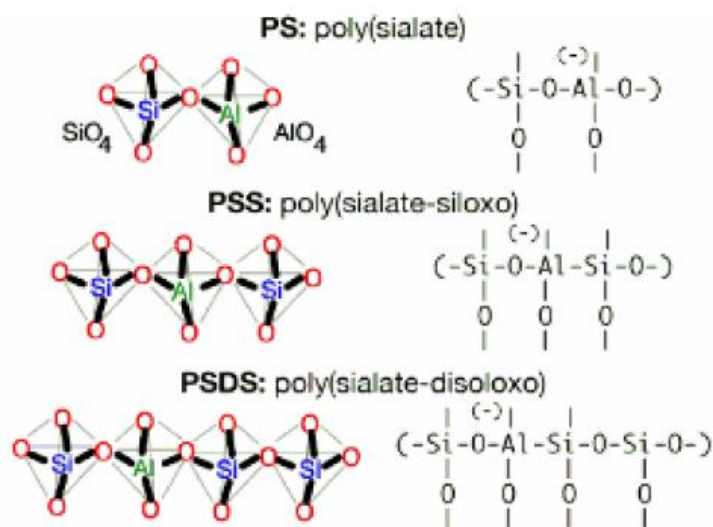
4.2 Δομή των γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά τρισδιάστατα αργιλο-πυριτικά πολυμερή, των οποίων η δομή θεωρείται παρόμοια με αυτή των ζεόλιθων (Alvarez-Ayuso et al., 2008). Αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si-O-Al (silicon-oxo-aluminate ή sialate network) με εναλλασσόμενα τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ που συνδέονται μεταξύ τους σε τρεις διευθύνσεις μοιραζόμενα τα άτομα οξυγόνου (Σχήμα 4.1) (Davidovits, 1988a). Το γεγονός ότι το Si⁴⁺ και το Al³⁺ έχουν αριθμό σύνταξης 4 σε σχέση με το οξυγόνο, δημιουργεί ένα αρνητικό φορτίο και, ως εκ τούτου, η παρουσία των κατιόντων είναι απαραίτητη προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα στη μήτρα (Davidovits et al., 1994).



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al.

Ο γενικός εμπειρικός τύπος που περιγράφει τη χημική σύνθεση αυτών των πολυμερών δίνεται ως Mn((SiO₂)_z-AlO₂)_n.wH₂O, όπου το z λαμβάνει τις τιμές 1, 2 ή 3, M είναι ένα μονοσθενές κατιόν, όπως K⁺ ή Na⁺, και n είναι ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (Davidovits, 1988a). Προκειμένου να περιγραφούν καλύτερα οι τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές έχουν προταθεί οι όροι **poly(sialate)** με [-Si-O-Al-O-] ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και Si/Al=1, **poly(sialate-siloxo)** με [-Si-O-Al-O-Si-O] ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και Si/Al=2, και **poly(sialatedisiloxo)** με [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-] ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και Si/Al=3 (Σχήμα 4.2) (Davidovits, 1991).



Σχήμα 4.8: Κατηγορίες polysialates

4.3 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τους Ikeda et al. (1998), για τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτούνται τρεις πηγές: πρώτες ύλες, πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργίλο-πυριτικά) ορυκτά, όπως ποζολάνες και κλάσματα μετακαολινίτη, ή βιομηχανικά απόβλητα, όπως ιπτάμενες τέφρες και σκωρίες υψικάμινων (Elimbi et al., 2011). Τα πληρωτικά υλικά, κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης, χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου) που απαιτείται για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, ενώ το διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) (Phair, 2001).

4.3.1 Καολινίτης-Μετακαολινίτης

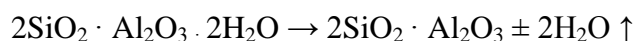
Ο καολινίτης είναι ένα λευκό ένυδρο αργίλοπυριτικό υλικό με θεωρητικό χημικό τύπο $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ που περιέχει κατά μέσο όρο Al_2O_3 29,5%, SiO_2 46,5% και 14% κρυσταλλικό νερό. Παραδοσιακά, ο καολινίτης έχει πολλές εφαρμογές, όπως ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες χαρτιού και κεραμικών, αλλά και ως πληρωτικό υλικό στις βιομηχανίες τσιμέντου και ελαστικών (Murray, 2000).

Από το 1974, ο καολινίτης και άλλα αργίλικα υλικά χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως πληρωτικά υλικά για τον εγκλωβισμό των ραδιενεργών αποβλήτων σε

μονολιθικό στερεό (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλοπυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση γεωπολυμερών (Davidovits, 1984). Στη συνέχεια, ακολούθησαν πολλοί άλλοι ερευνητές που επικεντρώθηκαν στην κατασκευή γεωπολυμερικών προϊόντων και στις εφαρμογές τους στη βιομηχανία, χρησιμοποιώντας ως κύρια συστατικά τα εν λόγω ορυκτά (Xu and Van Deventer, 2002a; Barbosa and Mackenzie, 2003a,b; Cioffi et al., 2003; Liew et al., 2012).

Η προσθήκη του καολινίτη θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή γεωπολυμερών, δεδομένου ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Al που περιέχεται στις πρώτες ύλες δεν επαρκεί για το σχηματισμό gel επιθυμητής σύστασης (Xu and Van Deventer, 2002a). Σύμφωνα με τους Komnitsas and Zaharaki (2007), λόγω της περιορισμένης αντιδραστικότητας του καολινίτη, απαιτείται χρόνος προκειμένου να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να σχηματιστεί το τελικό gel. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι ένα μεγάλο μέρος του προστιθέμενου καολινίτη είναι πιθανόν να μη συμμετέχει καθόλου στις αντιδράσεις σύνθεσης (Van Jaarsveld et al., 2002; Zaharaki et al., 2006).

Ο μετακαολινίτης είναι ένα άνυδρο αργιλοπυριτικό υλικό, το οποίο προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη (Elimbi et al., 2011) και μέσω της αντίδρασης της θερμικής αποϋδροξυλίωσης (Arıkan, 2009).



Λόγω της άτακτης δομής του, διαθέτει μεγάλο δυναμικό αντιδραστικότητας όταν ενεργοποιείται σε αλκαλικό διάλυμα (Davidovits et al., 1988b; Granizo et al., 2002). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά καιρούς έχει διερευνηθεί ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών έψησης του καολινίτη (Πίνακας 4.1). Το 2011 οι Elimbi et al., προκειμένου να καθορίσουν την καλύτερη θερμοκρασία έψησης του καολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, χρησιμοποίησαν τρία διαφορετικά κλάσματα καολινίτη, κάθε ένα από τα οποία υποβλήθηκε στις εξής θερμοκρασίες: 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 και 800 °C. Τα αποτελέσματα του χρόνου σταθεροποίησης των γεωπολυμερών, της γραμμικής συρρίκνωσης και της αντοχής σε θλίψη έδειξαν ότι η καλύτερη θερμοκρασία έψησης του καολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών είναι αυτή των 700 °C.

Πίνακας 4.1: Θερμοκρασίες έψησης του καολινίτη.

Συγγραφείς	Θερμοκρασίες έψησης καολινίτη
Davidovits J. και Davidovits M.	500, 650, 700, 750 °C
Palomo et al., (1992)	600, 700
Cioffi et al., (2003)	500, 550, 650 και 750
Zhang Y, Sun-Wei (2006)	700
Zibouche et al., (2009)	800
Chareerat et al., (2006)	400, 500, 600, 700 και 800

4.3.2 Βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα

Δεδομένου ότι τα αργιλοπυριτικά υλικά αφθονούν στο φλοιό της Γης, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πρώτων υλών πλούσιες σε πυρίτιο και αργίλιο, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή γεωπολυμερών (Villa et al., 2010). Κατά την τελευταία δεκαετία, η χρησιμοποίηση φυσικών πρώτων υλών για τη σύνθεση γεωπολυμερών δεν αποτελεί κοινή πρακτική (Buchwald et al., 2009), καθώς πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στη χρήση δευτερογενών πόρων, όπως τα βιομηχανικά και μεταλλουργικά απόβλητα. Σύμφωνα με τους Duxson and Provis (2008), τα πιο κοινά βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στο γεωπολυμερισμό είναι η σκωρία, η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς (calcined clays), ωστόσο οι δύο πρώτες αποτελούν τις πλέον κατάλληλες πηγές για τη βιομηχανική παραγωγή γεωπολυμερών σε μεγάλη κλίμακα, λόγω των ρεολογικών τους ιδιοτήτων, καθώς και των περιορισμένων απαιτήσεων σε νερό (Provis et al., 2010).

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί την πιο κοινή πρώτη ύλη για την κατασκευή γεωπολυμερών (Somna et al., 2011), καθώς περιέχει σημαντικές ποσότητες αργιλίου και πυριτίου που την καθιστούν μία οικονομική και άμεσα διαθέσιμη πηγή (Kamel Al-Zboon et al., 2011). Συνήθως, χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα τύπου F για την κατασκευή γεωπολυμερών υψηλής αντοχής (Schmucker et al., 2004). Ωστόσο, έχει αποδειχτεί ότι η υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο ιπτάμενη τέφρα (τύπου C) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών με αντοχή σε

θλίψη έως 65 MPa (Chindaprasirt et al., 2007). Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος «Geoash» (“Understanding and mastering coal fired ashes geopolymerisation process in order to turn potential into profit”, Contract No.: RFC-CR-04005, 2005–2008), διερευνήθηκε η δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερικών τσιμέντων από 15 δείγματα ιπτάμενης τέφρας, που παράγονται σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες. Τα δείγματα στερεοποιήθηκαν αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και οι αντοχές σε θλίψη μετρήθηκαν μετά από 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα απέδειξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά των διαφόρων ειδών τέφρας, δηλαδή παρατηρήθηκαν περιπτώσεις κατά τις οποίες το μίγμα δε στερεοποιείται και περιπτώσεις κατά τις οποίες η τιμή της αντοχής έφτασε έως 95 MPa (Davidovits, 2005).

Οι σκωρίες αποτελούν παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και προκύπτουν μετά από στερεοποίηση της ρευστής φάσης η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο στις καμίνους. Μικρό ποσοστό των παραγόμενων σκωριών επεξεργάζεται, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται ώστε να ανακτηθούν κάποια μέταλλα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απορρίπτεται σε περιοχές εντός ή εκτός της βιομηχανίας (Ζαχαράκη, 2009). Τα κυριότερα είδη σκωρίας που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση γεωπολυμερών είναι η σκωρία υψικαμίνων (blast furnace slag), η οποία παράγεται ως παραπροϊόν κατά τη ανάμιξη μεταλλεύματος σιδήρου, συλλιπασμάτων (ασβεστόλιθος, δολομίτης) και κωκ και η σκωρία σιδηρονικελίου (Ferro-nickel Slag), η οποία παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου.

Το 2003 οι Cheng και Chiu διερεύνησαν τη χρήση της σκωρίας υψικαμίνων ως υλικό πλήρωσης για την παραγωγή γεωπολυμερών, καθώς και τις πυρίμαχες ιδιότητες των προϊόντων. Παρατήρησαν ότι η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη ανήλθε έως και 79 MPa, ενώ οι δοκιμές αντίστασης σε φωτιά έδειξαν ότι πάνελ γεωπολυμερούς μόλις 10mm πάχους όταν εκτίθεται σε φλόγα 1100 °C, η θερμοκρασία στην άλλη πλευρά ανέρχεται σε λιγότερο από 350 °C μετά από 35 min. Επίσης, σύμφωνα με τους Yunsheng et al. (2007), η σκωρία υψικαμίνων περιέχει πολύ αντιδραστικά οξείδια πυριτίου και αργιλίου, συνεπώς αποτελεί μία καλή πρώτη ύλη για τη μερική αντικατάσταση του μετακαολινίτη στη σύνθεση υψηλής αξίας γεωπολυμερών, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ακινητοποίησης βαρέων μετάλλων.

Οι διαφορετικές ιδιότητες των διαφόρων αποβλήτων που χρησιμοποιούνται στο γεωπολυμερισμό και η αντιδραστικότητα μεταξύ των διαφορετικών πηγών,

απαιτούν την πλήρη κατανόηση όλων των παραμέτρων που επιδρούν στη σύνθεση, στη φύση, στη δύναμη και στην αποδοτικότητα των τελικών προϊόντων (Van Deventer et al., 2007). Οι Phair et al. (2001) πρότειναν τη διερεύνηση του μηχανισμού ανάμιξης των πρώτων υλών μέσω προσθήκης ενός υλικού το οποίο δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ώστε να παρατηρηθούν οι επιδράσεις του υλικού αυτού στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

4.3.3 Ο ρόλος των αλκαλίων

Προκειμένου να γίνει δυνατή η επιλογή των ιδανικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στο γεωπολυμερισμό, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν οι ρυθμοί διαλυτοποίησης των περιεχόμενων φάσεων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βελτιστοποίησης της προστιθέμενης ποσότητας των διαθέσιμων ιόντων (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) τα οποία συντελούν στη διάσπαση του αρχικού πλέγματος, ώστε να λάβει χώρα το επόμενο στάδιο του πολυμερισμού (Duxson and Provis, 2008).

Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρητικά, μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο (Komnitsas and Zaharaki, 2007), ωστόσο το υδροξείδιο νατρίου και καλίου αποτελούν τους πιο κοινούς αλκαλικούς ενεργοποιητές (Somna et al., 2011). Η επιλογή του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld, 2000).

Η παρουσία κατιόντων είτε στις πρώτες ύλες είτε στα διαλύματα υδροξειδίων των αλκαλίων που προστίθενται, θεωρείται σημαντική λόγω του καταλυτικού τους ρόλου (Bankowski et al., 2002). Σύμφωνα με τους Barbosa et al. (1999), οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση του Na επαρκεί ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου και να δημιουργούνται οι συνθήκες για αντικατάσταση του τετραεδρικού Si από Al. Η περίσσεια Na προκαλεί το σχηματισμό ανεπιθύμητου ανθρακικού νατρίου λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης. Σύμφωνα με τους Van Jaarsveld (2000), τα αλκάλια ελέγχουν και επηρεάζουν σχεδόν όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού. Ιδιαίτερα κατά το στάδιο στερεοποίησης του gel και το σχηματισμό των κρυστάλλων, τα κατιόντα συμμετέχουν στο σχηματισμό της δομής. Στον γεωπολυμερισμό, η περιεκτικότητα των αντιδρώντων στερεών σε αλκάλια μπορεί να αυξήσει σημαντικά την τελική αντοχή, σε αντίθεση με το τσιμέντο όπου η

παρουσία αλκαλίων είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας των τάσεων που αναπτύσσονται μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης (Xu and Van Deventer, 2000a). Ωστόσο, αποτελέσματα των Duxson et al. (2007b) για δοκίμια 7 ημερών έδειξαν ότι οι διαφορετικές συνθέσεις αλκαλίων δεν επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Όσον αφορά στο μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ του διαλύματος ενεργοποίησης, αυτός αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, διότι μπορεί να επηρεάσει το βαθμό πολυμερισμού των διαλυτοποιημένων ενώσεων (Lee, 2002). Συγκεκριμένα, οι τιμές των λόγων $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ και $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, θα πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 0,2–0,5, 3,3–4,5, 10–25 και 0,8–1,6, αντίστοιχα (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

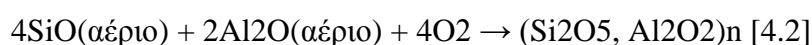
Αναφορικά με την παρουσία ασβεστίου, η περιεκτικότητα των πρώτων υλών σε CaO φαίνεται ότι ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών σχηματίζοντας άμορφα δομημένο gel Ca-Al-Si (Yip and Van Deventer, 2001). Διάφορες μελέτες (Xu and Van Deventer, 2000a; Yip et al., 2005; Temuujin et al., 2009), έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το ασβέστιο έχει θετική επίδραση στη θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών. Η προσθήκη των ενώσεων του ασβεστίου CaO και Ca(OH)_2 έχει ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση των φάσεων του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου ή του ένυδρου αργιλοπυριτικού ασβεστίου, βελτιώνοντας ταυτόχρονα τη διάλυση της ιπτάμενης τέφρας στο αλκαλικό μέσο και κατά συνέπεια τις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού (Temuujin et al., 2009).

Η ανάπτυξη της αντοχής του τσιμέντου Portland περιλαμβάνει το σχηματισμό των C-S-H και του υδροξειδίου του ασβεστίου και θεωρείται ότι η ένωση C-S-H προσδίδει σε αντοχή στο συνδετικό υλικό (Temuujin et al., 2009). Από την άλλη πλευρά, το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι εξαιρετικά ασταθές και αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα του αέρα σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο. Η παρουσία του υδροξειδίου του ασβεστίου και η επακόλουθη ενανθράκωση αποτελεί την κύρια αιτία φθοράς του σκυροδέματος (Yip et al., 2005).

4.4 Μηχανισμός σύνθεσης και στερεοποίησης γεωπολυμερών

Ο γεωπολυμερισμός αποτελεί μία εξώθερμη διαδικασία, η οποία διεξάγεται μέσω των ολιγομερών (διμερή, τριμερή), τα οποία παρέχουν κατάλληλες μοναδιαίες τρισδιάστατες δομές μακρομορίων, ώστε να λάβει χώρα, στη συνέχεια, η σύνθεση των πολυμερών (Davidovits, 1988b). Ένας από τους πολλούς μηχανισμούς

στερεοποίησης περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση των αργιλο-πυριτικών οξειδίων με τα αλκάλια και τις πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις (polysialates), αποδίδοντας πολυμερικούς δεσμούς Si–O–Al με τύπο $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$. Αυτό επιτυγχάνεται με την πύρωση (calcining) των οξειδίων αργιλοπυριτίου $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4)$ μέσω της αντίδρασης 4.1 ή με τη συμπύκνωση των αερίων SiO και Al₂O σύμφωνα με την αντίδραση 4.2, η οποία παράγει επίσης σιδηροπυρίτιο και κορούνδιο (αντίδραση 4.3) (Davidovits, 1988b).



Σύμφωνα με τους Xu et al., (2001), ο γεωπολυμερισμός συντελείται σε διακριτά μεταξύ τους στάδια, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια:

1. Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
2. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
3. Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
4. Σχηματισμός άμορφων έως ημι-κρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.
5. Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλο-πυριτικές ενώσεις
6. Στερεοποίηση του αργιλο-πυριτικού gel

Το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων προτείνεται από τους Xu και Van Deventer (2000a) προκειμένου να περιγράψει τη διαδικασία της πολυσυμπύκνωσης, η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού των ορυκτών.



↓

Al-Si material (στερεό) + $[M_2(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ gel [4.5]

Al-Si material (στερεό) + $M_a((\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y)n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [4.6]

Στις αντιδράσεις 4.4 και 4.5 η χρησιμοποιούμενη ποσότητα Al-Si εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, το βαθμό διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών υλικών, καθώς και από τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Ο σχηματισμός του gel $[M_z(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ οφείλεται κυρίως στο βαθμό διαλυτοποίησης των αργιλο-πυριτικών ορυκτών, ενώ γεωπολυμερή με άμορφη δομή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης 4.6. Καθώς το gel στερεοποιείται και σκληραίνει, τα χωριστά αργιλο-πυριτικά σωματίδια δεσμεύονται από κοινού. Η μήτρα που προκύπτει παρουσιάζει καλές μηχανικές ιδιότητες, όπως αντοχή σε θλίψη (Zheng et al., 2010). Ο χρόνος που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός συνεχούς gel από το διάλυμα αργιλο-πυριτίου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών (Ivanova et al., 1994).

Η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών αποτελεί σημαντικό βήμα στον γεωπολυμερισμό και έχει διττό ρόλο. Πρώτον, οι πολυμερικές δομές polysialate ελευθερώνονται από τις πρώτες ύλες με τον ίδιο τρόπο όπως και κατά τον σχηματισμό ζεολίθων (Grutzeck and Siemer, 1997; Duxson et al., 2007c). Δεύτερον, η διαλυτοποίηση ενεργοποιεί την επιφάνεια και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συμβάλλουν σημαντικά στην τελική αντοχή της δομής (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Σύμφωνα με τον Phair, (2001), το στάδιο της διαλυτοποίησης στον γεωπολυμερισμό δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο, ενώ ο βαθμός στον οποίο άλλοι παράγοντες συμβάλλουν σε αυτό, χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Υπό αλκαλικές συνθήκες, το αργίλιο και το πυρίτιο μετατρέπονται σε εξαιρετικά αντιδραστικά υλικά και γενικά θεωρείται ότι η διαδικασία της διαλυτοποίησης λαμβάνει χώρα με την παρουσία των ιόντων υδροξυλίου (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Η μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων υδροξυλίου διευκολύνει τη διαλυτοποίηση των Al-Si και συνεπώς ευνοεί τον πολυμερισμό (Davidovits, 1988d; Phair et al., 2000; Yip et al., 2005). Ωστόσο, ένα πολύ αλκαλικό περιβάλλον μπορεί να λειτουργήσει ανασταλτικά στη συνδετικότητα των πυριτικών ανιόντων, με αποτέλεσμα την αναχαίτιση του πολυμερισμού (Singh et al., 2005).

Οι Panagiotopoulou et al. (2007) μελέτησαν τη διαλυτοποίηση διαφορετικών αργιλοπυριτικών βιομηχανικών ορυκτών και παραπροϊόντων και ανέφεραν ότι ο

βαθμός της διαλυτοποίησης είναι υψηλότερος όταν χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH αντί για KOH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μικρότερου μεγέθους κατιόντα νατρίου Na^+ μπορούν να σταθεροποιήσουν καλύτερα τα πυριτικά μονομερή και διμερή που βρίσκονται στο διάλυμα, ενισχύοντας έτσι το ρυθμό διαλυτοποίησης των ορυκτών (Xu and Van Deventer, 2000b, 2003). Αναφέρθηκε, επίσης, ότι τόσο το αργίλιο όσο και το πυρίτιο φαίνεται να έχουν μία συγχρονισμένη συμπεριφορά έκπλυσης και στα δύο αλκαλικά μέσα.

Η μοντελοποίηση των κινητικών ενός γεωπολυμερικού συστήματος, επιτρέπει την προετοιμασία των μιγμάτων για συγκεκριμένες εφαρμογές και βελτιώνει τον έλεγχο της ποιότητας κατά την παραγωγή (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Οι Provis et al. (2005b) ανέπτυξαν ένα μοντέλο που περιγράφει τις κινητικές των χημικών αντιδράσεων, παρέχοντας έτσι πολύτιμες πληροφορίες για τις διεργασίες των αντιδράσεων. Το μοντέλο αυτό παρέχει ένα πλαίσιο το οποίο προβλέπει τη συμπεριφορά των συστημάτων σχηματισμού γεωπολυμερών. Το πλαίσιο που αναπτύχθηκε από τους Provis and Van Deventer (2007b,c) χρησιμοποιώντας ακτίνες-x περίθλασης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ταχύτητας σχηματοποίησης γεωπολυμερών. Η σύγκριση των δεδομένων εξόδου του μοντέλου με τα πειραματικά στοιχεία δείχνει ότι το μοντέλο είναι σε θέση να παρέχει μία πειστική περιγραφή του γεωπολυμερισμού.

Πολλοί συγγραφείς έχουν επιδοθεί στη σύγκριση της χημείας των γεωπολυμερών με αυτή των ζεόλιθων, εξαιτίας των ομοιοτήτων που παρουσιάζουν τα δύο συστήματα (Provis et al., 2005a; Fernandez-Jimenez et al., 2005; Rees et al., 2008). Συχνά, το γεωπολυμερικό gel περιγράφεται ως 'πρόδρομος ζεόλιθος' (Duxson et al., 2005; Fernandez-Jimenez et al., 2005). Σύμφωνα με τους Rees et al. (2008), οι πιο προφανείς διαφορές μεταξύ των αντιδράσεων σύνθεσης των γεωπολυμερών και των ζεόλιθων είναι η αναλογία υγρού/στερεού και η αλκαλικότητα που χρησιμοποιούνται. Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται, συνήθως, με αναλογίες $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ και OH^-/SiO_2 , 10–100 και 2–20 αντίστοιχα, ενώ οι εν λόγω αναλογίες στα γεωπολυμερή είναι ίσες με 2-10 και 0.1-0.5. Οι διαφορές αυτές οδηγούν στην ανάπτυξη διαφορετικών κινητικών στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, γεγονός που εκδηλώνεται στις νανοδομές και στις μεγάλης κλίμακας διατάξεις των προϊόντων που σχηματίζονται. Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από άμορφες δομές, ενώ αντίθετα οι ζεόλιθοι αποκτούν άκρως κρυσταλλικές δομές. Αυτό ισχύει

ιδιαίτερα για τα συστήματα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, όπου δεν ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικών δομών (Duxson et al., 2005).

4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών

Οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη χρησιμοποιούνται από πολλούς ερευνητές ως ένα εργαλείο για την αξιολόγηση της επιτυχίας του γεωπολυμερισμού (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Αυτό οφείλεται στο χαμηλό κόστος και στην απλότητα της διαδικασίας των δοκιμών αντοχής, καθώς επίσης και στο γεγονός ότι η ανάπτυξη της αντοχής των δοκιμών αποτελεί βασικό κριτήριο για τη χρησιμότητα των υλικών σε διάφορες εφαρμογές της βιομηχανίας κατασκευών (Provis et al., 2005a).

Η μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν τα γεωπολυμερή εξαρτάται από μία σειρά παραγόντων, μεταξύ των οποίων είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος έψησης, ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, η περιεκτικότητα του NaOH , του αλκαλικού πυριτικού διαλύματος και του νερού, καθώς και το pH (Khale and Chaudhary, 2007; Panias et al., 2007; Van Jaarsveld and Van Deventer, 2002). Στη συνέχεια του κεφαλαίου, εξετάζεται επί μέρους κάθε μία από τις παραπάνω παραμέτρους που επιδρούν στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών.

Θερμοκρασία και χρόνος έψησης

Σύμφωνα με τους Miller et al. (2005), το στάδιο της έψησης έχει πολύ σημαντικές επιπτώσεις στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, συνεπώς και στις μηχανικές τους αντοχές. **Οι ποζολανικές αντιδράσεις επιταχύνονται** με την αύξηση της θερμοκρασίας (Khale and Chaudhary, 2007). Οστόσο διάφορες έρευνες (Khalil and Merz, 1994; Van Jaarsveld and Van Deventer, 2002; Bakharev, 2005) έχουν αποδείξει ότι η έψηση για μεγάλο χρονικό διάστημα σε υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται να αποδυναμώνει τη δομή των γεωπολυμερών και έχει ως αποτέλεσμα την αφυδάτωση και την υπερβολική συρρίκνωσή τους, υποδηλώνοντας, έτσι, ότι μικρές ποσότητες νερού πρέπει να διατηρηθούν προκειμένου να περιοριστούν οι ρωγμές και να διατηρηθεί η δομική ακεραιότητα των τελικών προϊόντων.

Η έψηση στους $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 4 ώρες ολοκληρώνει ένα σημαντικό τμήμα της διεργασίας του γεωπολυμερισμού και συντελεί στην ανάπτυξη ικανοποιητικών ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων (Kirschner and Harmuth, 2004). Σύμφωνα με τους

Swanepoel και Strydom (2002), οι οποίοι διερεύνησαν την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και του καολινίτη ως γεωπολυμερικά υλικά, η αντοχή σε θλίψη ήταν υψηλότερη (6 και 7 MPa αντίστοιχα) για τα δοκίμια που θερμάνθηκαν στους 60 °C για 48 ώρες. Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 45 στους 65 °C είχε ως αποτέλεσμα στην αύξηση του ιξώδους κατά 5 φορές, ενώ αυξάνοντας περαιτέρω τη θερμοκρασία από τους 65 στους 85 °C παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους κατά 10 φορές. Το ιξώδες έμμεσα υποδηλώνει την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών (Khale and Chaudhary, 2007). Ωστόσο, οι Van Jaarsveld και Van Deventer (2002) ανέφεραν ότι εφαρμόζοντας αρχική έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 50-80 °C) δεν επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη από αυτή που αποκτάται σε θερμοκρασία δωματίου.

Όσον αφορά στο χρόνο έψησης, ο παρατεταμένος χρόνος βελτιώνει τη διεργασία του πολυμερισμού με αποτέλεσμα την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη. Ωστόσο, δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση της αντοχής για διαστήματα ωρίμανσης μεγαλύτερα από 48 h (Khale and Chaudhary, 2007). Τα γεωπολυμερή μπορούν να αποκτήσουν αντοχή έως και 45 MPa μόλις σε 24 h (Palomo et al., 2003).

Γενικά, τόσο η αυξημένη θερμοκρασία, όσο και το παρατεταμένο χρονικό διάστημα έψησης, ευθύνονται για την αφυδάτωση και την υπερβολική συρρίκνωση του gel και δε συντελούν στο σχηματισμό ημικρυσταλλικών δομών, με αποτέλεσμα τη μειωμένη αντοχή σε θλίψη (Khale and Chaudhary, 2007).

Λόγος SiO_2/Al_2O_3

Η επίδραση του λόγου SiO_2/Al_2O_3 στην αντοχή σε θλίψη και στη μικροδομή των γεωπολυμερών με βάση τον μετακαολινίτη έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Fletcher et al., 2005; Duxson et al., 2005b; De Silva et al., 2007). Συνήθως, καλύτερα αποτελέσματα αντοχής παρατηρούνται όταν ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 κυμαίνεται μεταξύ 3-3.8 με το λόγο Na_2O/Al_2O_3 να είναι περίπου 1 (De Silva et al., 2007). Αυτές οι αρχικές αναλογίες αναμένεται να αλλάζουν όταν και άλλα υλικά, εκτός από μετακαολινίτη, χρησιμοποιούνται ως πηγές Al_2O_3 και SiO_2 . Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών με βάση τον μετακαολινίτη αυξάνεται γραμμικά περίπου κατά 400%, καθώς αυξάνεται ο λόγος Si/Al από 1.15 σε 1.90, όπου σημειώνεται η μέγιστη τιμή, πριν αρχίσει πάλι να μειώνεται όταν ο λόγος Si/Al είναι ίσος με 2.15 (Duxson et al., 2005b). Σε ένα σύστημα με υψηλή συγκέντρωση Si, η συμπύκνωση αρχίζει με το σχηματισμό ολιγομερικών δομών και στη συνέχεια με το σχηματισμό

τρισδιάστατων πολυμερικών δομών τύπου poly(sialate-siloxo) και poly (sialate-disiloxo). Χαμηλές συγκεντρώσεις Si οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερικών δομών τύπου poly(sialate) (Weng et al., 2002). Σύμφωνα με τους Komnitsas and Zaharaki, (2007), το ποσοστό του υλικού που δεν αντιδρά στα δείγματα με υψηλό περιεχόμενο σε SiO₂, έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή.

Περιεκτικότητα NaOH

Γενικά, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών υλικών επιταχύνει ουσιαστικά τη διάλυση πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων του αρχικού στερεού, ευνοώντας το σχηματισμό μονοπυρηνικών υδροξυσυμπλόκων πυριτίου και αργιλίου. Η συγκέντρωση μονοπυρηνικών υδροξυσυμπλόκων πυριτίου και αργιλίου στο γεωπολυμερικό σύστημα είναι ουσιαστική παράμετρος για τη δημιουργία ολιγομερών χημικών δομών και, κατά συνέπεια, για την ανάπτυξη σύνθετων γεωπολυμερικών δομών και το σχηματισμό στερεών συμπαγών υλικών (Γιανοπούλου και Πανιάς, 2008). Οι Wang et al. (2005) απέδειξαν πειραματικά ότι αντοχή σε θλίψη, καθώς και η φαινομενική πυκνότητα και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση των γεωπολυμερών με βάση τον μετακαολινίτη, αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η συγκέντρωση του NaOH εντός του εύρους των 4–12 mol/L. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ενισχυμένη διάλυση των σωματιδίων του μετακαολινίτη και ως εκ τούτου στην ταχεία συμπύκνωση των μονομερών, παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης NaOH. Συμπερασματικά, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερικών υλικών επιδρά θετικά στη μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν.

Ωστόσο, η θετική επίδραση του NaOH έχει ένα ανώτατο όριο, το οποίο συνδέεται με τη σταθερότητα των ολιγομερών πυριτικών και αργιλοπυριτικών χημικών δομών. Η περιεκτικότητα του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών διαμορφώνει το λόγο Na₂O/SiO₂, ο οποίος καθορίζει το σχηματισμό απλών ή σύνθετων πολυμερών (Panias et al., 2007). Για σταθερή συγκέντρωση SiO₂ στο γεωπολυμερικό σύστημα, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ανεπαρκή ανάπτυξη γεωπολυμερικού πλέγματος και κατ' επέκταση σε υλικά με μειωμένη μηχανική αντοχή (Γιανοπούλου και Πανιάς, 2008).

Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών επιδρά τόσο θετικά όσο και αρνητικά στη μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν. Επομένως, για κάθε γεωπολυμερικό σύστημα υπάρχει μία βέλτιστη

τιμή περιεκτικότητας NaOH που οδηγεί σε υλικά με υψηλή μηχανική αντοχή (Γιανοπούλου και Πανιάς, 2008).

Περιεκτικότητα νερού

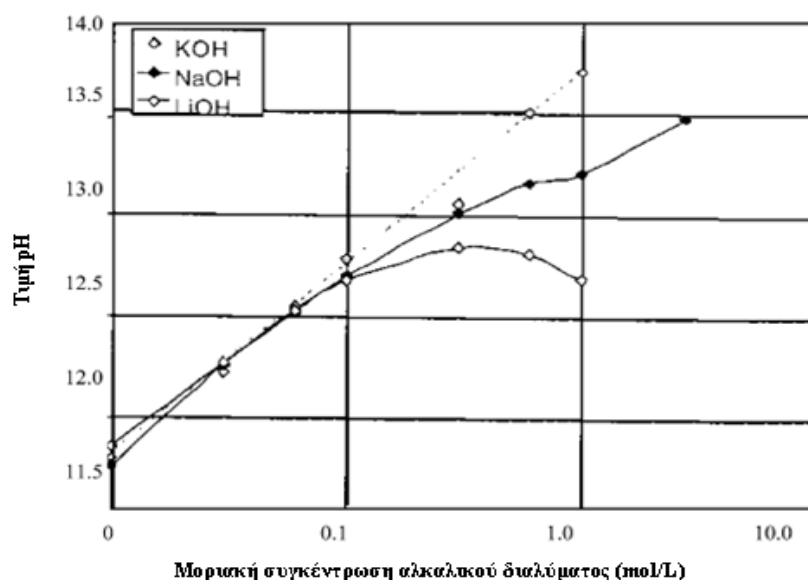
Η παρουσία του νερού στα γεωπολυμερή παίζει σημαντικό ρόλο για την αποφυγή ρωγμών (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η γρήγορη ξήρανση κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης πρέπει να αποφεύγεται, ενώ είναι προτιμότερη η ωρίμανση σε χαμηλότερη σχετική υγρασία (π.χ 30%) (Perera et al., 2007). Η εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας οδηγεί στην επιδείνωση των γεωπολυμερικών προϊόντων και αναστέλλει την ανάπτυξη ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Επιπλέον, η προσθήκη νερού βελτιώνει την επεξεργασιμότητα των κονιαμάτων (Chindaprasirt et al., 2007).

Ο ρόλος του νερού είναι ουσιαστικός σε όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού. Η παρουσία του νερού στην αρχική σύνθεση του γεωπολυμερικού συστήματος συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία του κατάλληλου υδατικού περιβάλλοντος για τη διαδικασία διάλυσης Si και Al από την επιφάνεια των κόκκων του στερεού (Lee and Van Deventer, 2002b; Panias et al., 2007). Επιπλέον, η περιεκτικότητα του νερού επηρεάζει σημαντικά το βαθμό πολυμερισμού του συστήματος, δεδομένου ότι το νερό μετέχει στη χημική δράση της πολυσυμπύκνωσης προς την ανάπτυξη του τρισδιάστατου γεωπολυμερικού πλέγματος. Τέλος, αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της σκλήρυνσης των γεωπολυμερικών υλικών, καθώς συμμετέχει ως προϊόν στη χημική δράση που συνεπάγεται τη συνένωση των αδιάλυτων στερεών κόκκων στο πλέγμα (Γιανοπούλου και Πανιάς, 2008).

pH

Σύμφωνα με τους Khale and Chaudhary (2007), ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την αντοχή σε θλίψη των προϊόντων γεωπολυμερισμού είναι το pH. Σε χαμηλές τιμές pH, το γεωπολυμερικό μίγμα είναι παχύρευστο και συμπεριφέρεται όπως το τσιμέντο, ενώ σε υψηλότερα pH επιτυγχάνεται μίας πιο ρευστής σύνθεσης gel, το οποίο είναι πιο εύκολα επεξεργάσιμο (Phair και Van Deventer, 2001). Με την αύξηση του pH παρατηρείται ο σχηματισμός μικρότερων αλυσίδων ολιγομερών και πολυμερών πυριτίου, οι οποίες είναι διαθέσιμες να αντιδράσουν με τα διαλυτά οξείδια του αργιλίου. Με την περαιτέρω αύξηση του pH, τα διαλυτά οξείδια του αργιλίου αυξάνονται και αντιδρούν με το διαθέσιμο ασβέστιο

(Phair και Van Deventer, 2001; Phair et al., 2000). Στο Διάγραμμα 4.1 παρατηρείται ότι το pH του αλκαλικού διαλύματος ποικίλει ανάλογα με τη συγκέντρωση και το είδος των αλκαλικών ιόντων. Το βέλτιστο εύρος pH για το σχηματισμό γεωπολυμερών υψηλής αντοχής είναι μεταξύ 13 και 14 (Khale and Chaudhary 2007).



Εικόνα 4.9: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος στην τιμή του Ph (Khale and Chaudhary 2007).

4.6 Εφαρμογές Γεωπολυμερών

Χαρακτηριστικό πεδίο εφαρμογής των γεωπολυμερών αποτελούν οι τομείς κατασκευών και παραγωγής δομικών υλικών (Γιαννοπούλου και Πάνιας, 2008). Επίσης, λόγω των ευεργετικών τους ιδιοτήτων, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε μία πληθώρα βιομηχανικών, αλλά και περιβαλλοντικών εφαρμογών (Ζαχαράκη, 2009).

Σύμφωνα με τους Van Jaarsveld et al. (1997), τα γεωπολυμερή ως υλικά με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου, όπως γρήγορη στερεοποίηση και απόκτηση υψηλής μηχανικής αντοχής, χαμηλή διαπερατότητα, ανθεκτικότητα στα οξέα, καθώς και χαμηλό κόστος, έχουν πολλές δυνατότητες εφαρμογής, οι σημαντικότερες των οποίων είναι οι ακόλουθες:

- Επιφανειακή επικάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών όπου απαιτείται μιας υψηλής αντοχής δομή ώστε να αποτραπεί η επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργηθεί ένα στερεό και ασφαλές κάλυμμα, το

οποίο μπορεί να συμβάλει στην αξιοποίηση αυτών των περιοχών ακόμη και για οικοδομική δραστηριότητα.

- Χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε χωματερές, όπου απαιτείται η ελάχιστη δυνατή εκχύλιση των ρύπων στα υπόγεια ύδατα ή ως μεμβράνες σε δεξαμενές καθαρού νερού για την αποφυγή διαρροών σε εδάφη με χαμηλά ποσοστά αργίλου.
- Κατακόρυφοι φραγμοί και κατασκευές ελέγχου υδάτων, όπου απαιτείται εκτροπή υδάτων τόσο πάνω όσο και κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.
- Κατασκευή φραγμάτων, καθώς και σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων, τα οποία αποτελούν σοβαρό πρόβλημα σε χώρες με υψηλή υγρασία. Η in situ επεξεργασία των αποβλήτων, προκειμένου να αυξηθεί το δυναμικό στερεοποίησής τους, μπορεί να επιτρέψει τις εξορύξεις σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος διαρροών εκχυλισμάτων με υψηλά φορτία τοξικών μετάλλων στα συστήματα αποστράγγισης καθαρού νερού.
- Υπόβαθρα σε σωρούς όπου απαιτείται μια σχετικά μεγάλη, οικονομική, χαμηλού πορώδους, μη διαπερατή και ανενεργός επιφάνεια για την εκχύλιση μεταλλευμάτων και τη συλλογή στραγγισμάτων.
- Δομικές επιφάνειες, όπως πατώματα και αποθηκευτικοί χώροι.
- Ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε μάζες αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων όταν αποτίθεται η μια πάνω στην άλλη.
- Λιθογόμωση παλαιών μεταλλευτικών χώρων. Για την εφαρμογή αυτή απαιτείται γρήγορη στερεοποίηση και ανάπτυξη υψηλής αντοχής. Η μεγάλη διαθεσιμότητα μεταλλευτικών αποβλήτων, καθώς και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα περισσότερα ορυχεία ενισχύουν την εφαρμογή του γεωπολυμερισμού.
- Προκαταρκτική χύτευση απλών κατασκευών που χρησιμοποιούνται σε μη εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης και σωλήνες χαμηλού κόστους. Συγκριτικά με το τσιμέντο Portland, η ευκολία μορφοποίησης του γεωπολυμερικού μίγματος και το χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης του, θεωρούνται ως πλεονεκτήματα.
- Σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων που περιέχουν As, Hg και Pb.

- Οικονομικός και ανθεκτικός εγκλωβισμός επικίνδυνων αποβλήτων, όπως ο αμίαντος και διάφορα ραδιενεργά απόβλητα. Η κατασκευή γεωπολυμερικών υλικών από απόβλητα, παρέχει ένα φθηνό μέσο εγκλωβισμού για διάφορες εφαρμογές, όπου το τσιμέντο Portland είναι είτε πολύ ακριβό, είτε μη ικανοποιητικά ανθεκτικό.
- Οποιοδήποτε δομικό υλικό όπως τούβλα, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο θα μπορούσε να αντικατασταθεί από γεωπολυμερή με παραπλήσιες ιδιότητες.

Επιπρόσθετα, πρόσφατες μελέτες (Habert et al., 2011; Komnitsas et al., 20011), διερευνούν την εφαρμογή της τεχνολογίας των γεωπολυμερών στην κατασκευή ‘πράσινων κτιρίων’ με μειωμένο ‘αποτύπωμα άνθρακα’. Έρευνα των Habert et al. (2010), κατέδειξε ότι οι εκπομπές CO₂ στις ανεπτυγμένες χώρες είναι δυνατόν να μειωθούν κατά το ήμισυ, συγκριτικά με τα επίπεδα του 1999, εάν αξιοποιηθούν οι εναλλακτικές τεχνολογίες που υποκαθιστούν το τσιμέντο.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.1 Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια

Η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, προμηθεύτηκε από την εταιρεία Αποτεφρωτήρας Α.Ε. Σύμφωνα με την κοκκομετρική ανάλυση του Χριστόπουλου (2010), η οποία έλαβε χώρα στα πλαίσια προηγούμενης εργασίας στερεοποίησης - σταθεροποίησης της συγκεκριμένης τέφρας, το 96 % της μάζας της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζει κοκκομετρικό κλάσμα από 63 έως 125 μm. Το μέγεθος αυτό θεωρήθηκε ιδιαίτερα ικανοποιητικό για τη σύνθεση γεωπολυμερών, επομένως δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω επεξεργασία.



Εικόνα 5.1: Δείγμα ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες που χρειάστηκαν για την παρασκευή των γεωπολυμερών, ενώ στον Πίνακα 5.2 το επί τοις εκατό ποσοστό ανάμιξης τους κατά βάρος.

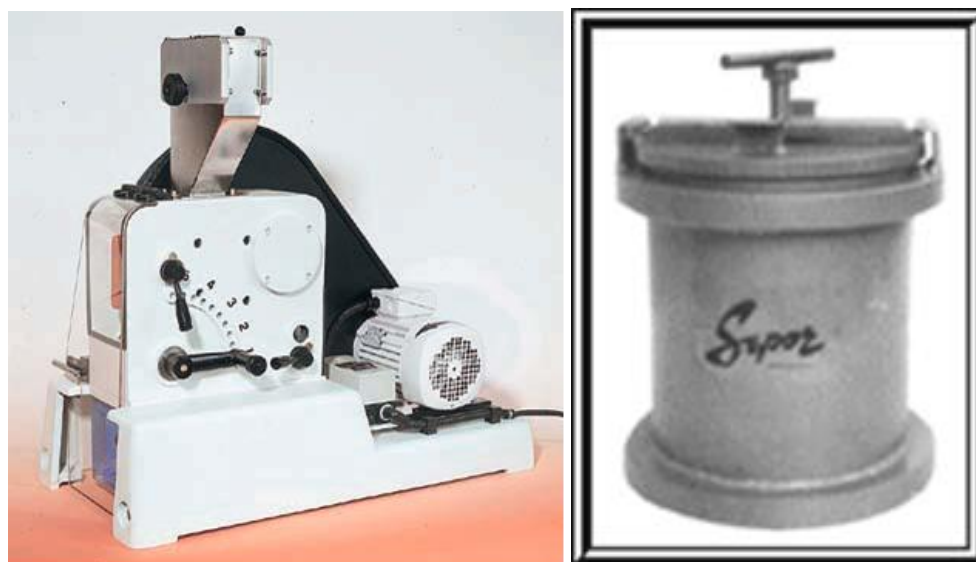
Πίνακας 5.1: Πρώτες ύλες για την παρασκευή γεωπολυμερών

Πρώτες ύλες	Προέλευση
Ιπτάμενη τέφρα	Αποτεφρωτήρας ΑΕ
Καολινίτης	S&B Βιομηχανικά ορυκτά ΑΕ
NaOH	Fluka
Na ₂ SiO ₃	ALDRICH

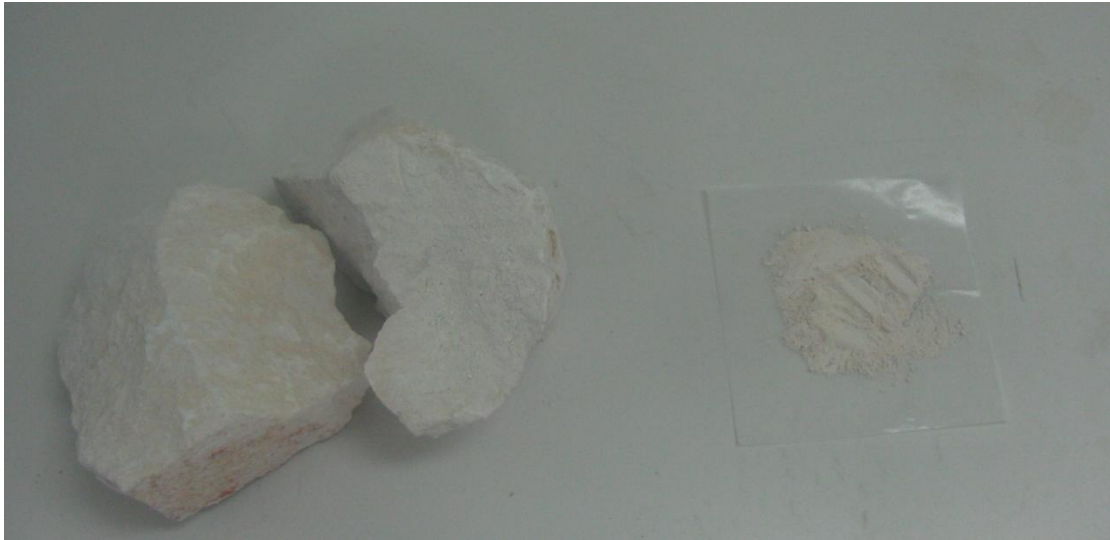
Πίνακας 5.2: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών

Συστατικό	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	5,4-12,6
Μετακαολινίτης	27
NaOH	14,5-16,8
Na ₂ SiO ₃	27
H ₂ O	10,6

Για την παρασκευή του μετακαολινίτη ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ο σιαγωνοτός σπαστήρας (Jaw crusher), τύπου FRITSCH pulverisette 1, όπου επιτεύχθηκε η θραύση των πετρωμάτων καολινίτη με τελική κοκκομετρία μικρότερη από 1mm. Στη συνέχεια, τα πετρώματα πέρασαν από εργαστηριακό σφαιρόμυλο ασυνεχούς λειτουργίας τύπου Sepor, ο οποίος συνοδευόταν με ένα σύστημα τριών περιστρεφόμενων κυλίνδρων (Sepor drive rolls), για 10 min. Τέλος, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η κοκκομετρία θα είναι μικρότερη από 100 μm, χρησιμοποιήθηκε κόσκινο αντίστοιχης διαμέτρου. Ο μετακαολινίτης προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη στους 700⁰C για 4 ώρες (Lancellotti et al., 2009).



Εικόνα 5.2: Εργαστηριακός σπαστήρας και σφαιρόμυλος.



Εικόνα 5.3: Καολινίτης πριν και μετά την επεξεργασία

5.2. Εργαστηριακή μεθοδολογία

Η διαδικασία παραγωγής γεωπολυμερών που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια. Αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα NaOH με διαλυτοποίηση pellets στερεού καυστικού νατρίου σε νερό. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε το διάλυμα Na_2SiO_3 , προσθέτοντας ποσότητα στερεού Na_2SiO_3 σε νερό και αναδεύοντας για 40 min σε τράπεζα μηχανικής ανάδευσης.



Εικόνα 5.4: Παρασκευή διαλύματος πυριτικού νατρίου

Στο επόμενο στάδιο αναμίχθηκαν τα δύο διαλύματα. Ακολούθως, προστέθηκε η ιπτάμενη τέφρα και συνεχίστηκε η ανάδευση. Τέλος, προστέθηκε ο μετακαολινίτης. Ακολούθησε χύτευση σε χαλύβδινη κυβική μήτρα εσωτερικών διαστάσεων 5 cm, η οποία έπρεπε να περατωθεί σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, επειδή ο πολφός άρχιζε να στερεοποιείται. Τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ημέρα (χρόνος επώασης) και ακολούθησε η τοποθέτησή τους σε φούρνο στους 50⁰C για 24 ώρες (χρόνος έψησης). Στη συνέχεια, απομακρύνθηκαν από τις μήτρες, έχοντας ήδη αποκτήσει ικανοποιητική σκληρότητα, και αφέθηκαν πάλι σε θερμοκρασία δωματίου για 7 και 28 ημέρες (χρόνος γήρανσης).



Εικόνα 5.5: Γεωπολυμερή κατά την ωρίμανσή τους εντός της χαλύβδινης μήτρας

Ο Πίνακας 5.3 παρουσιάζει το σύνολο των πειραματικών σειρών που πραγματοποιήθηκαν. Σε κάθε σειρά πειραμάτων εξετάστηκε και μια συγκέντρωση NaOH (1, 2, 4, 6 M), ενώ κάθε σειρά περιλαμβάνει τρία ποσοστά συγκέντρωσης ιπτάμενης τέφρας (20, 30 και 50%). Κάθε δοκίμιο υποβλήθηκε σε έλεγχο σε αντοχή μονοαξονικής θλίψης έπειτα από χρόνο γήρανσης 7 και 28 ημερών.

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών σειρών

Σειρά	Συγκέντρωση FLY ASH	Συγκέντρωση NaOH	Χρόνος έγνησης (h)	Θερμοκρασία έγνησης (C)	Χρόνος επώασης (h)	Χρόνος Γήρανσης (d)
A1	20,30,50	1	24	50	24	7
A2	20,30,50	1	24	50	24	28
B1	20,30,50	2	24	50	24	7
B2	20,30,50	2	24	50	24	28
C1	20,30,50	4	24	50	24	7
C2	20,30,50	4	24	50	24	28
D1	20,30,50	6	24	50	24	7
D2	20,30,50	6	24	50	24	28



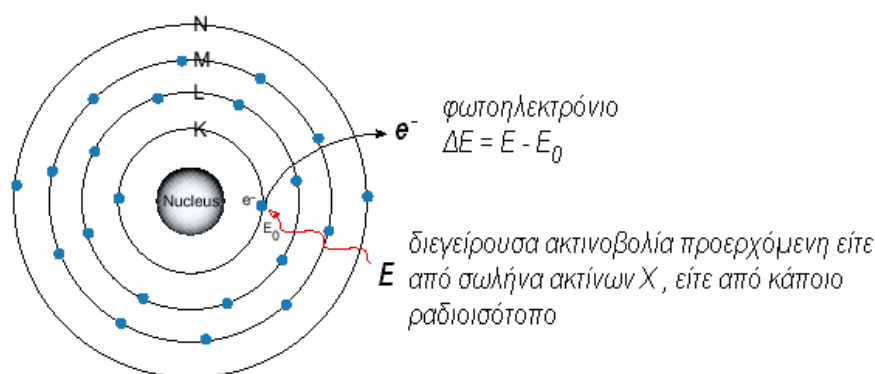
Εικόνα 5.6: Γεωπολυμερή κατά τη διάρκεια της γήρανσης.

5.3 Πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν

5.3.1 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού-XRF

Η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF) ανήκει στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης (Περδικάτης και Πεντάρη, 2008). Αποτελεί μία καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλον σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm) (Σιανούδης και άλλοι, 2006).

Κατά τη μέθοδο αυτή, υψηλής ενέργειας φωτόνια εκπέμπονται από μια πηγή (X-ray tube) και «χτυπάνε» τον στόχο-δείγμα υπό εξέταση. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Τα primary photons από την πηγή ακτίνων X (X-ray tube) έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να καταφέρουν να εκβάλουν ηλεκτρόνια από την εσωτερικές στοιβάδες K ή L εκτός ατόμου του στόχου-δείγματος. Όταν αυτό συμβεί τα άτομα του στόχου-δείγματος γίνονται ιόντα, τα οποία είναι ασταθή. Αυτό το φαινόμενο καλείται φωτοηλεκτρική απορρόφηση (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Ακτινοβολία προερχόμενη από πηγή ακτίνων X διεγείρουσα άτομο –φωτοηλεκτρική απορρόφηση (www.amptek.com).

Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική στοιβάδα L ή M μετακινούμενο στο κενό που έχει δημιουργηθεί στις εσωτερικές στοιβάδες K ή L θα καταφέρει να επαναφέρει τη σταθερότητα στο άτομο. Καθώς, λοιπόν, γίνεται αυτή η μετάβαση (αποδιέγερση)

έχουμε εκπομπή ενός φωτονίου, γνωστή ως δευτερεύουσα ακτίνα X. Αυτό το φαινόμενο καλούμε φθορισμό. Η δευτερεύουσα ακτίνα X που παράγεται είναι χαρακτηριστική του εκάστοτε υπό εξέταση στοιχείου του στόχου-δείγματος. Η ενέργεια E της εκπεμπόμενης ακτίνας X καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων που συμμετείχαν στην μετάβαση (www.innov-xsys.com).

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

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίστηκαν τα στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας. Αρχικά 5 gr του δείγματος τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 1050 °C για 6 ώρες. Στη συνέχεια, το δείγμα λειοτριβήθηκε, ώστε η τελική διάμετρος των κόκκων του να μην ξεπερνάει τα 60 μm και αναμίχθηκε με 0.5gr ειδικής ρητίνης. Μετά το τέλος της ανάμιξης παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια από βορικό οξύ με πίεση (~150 atm, 20 ton) μέσα σε χαλύβδινο εκμαγείο. Τελικά, τα δισκία αυτά οδηγήθηκαν στο όργανο ανάλυσης XRF. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού διασκορπιζόμενης ενέργειας, της Bruker, Model: S2 Ranger του εργαστηρίου ανόργανης γεωχημείας, οργανικής γεωχημείας & οργανικής πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

5.3.2 Μέθοδος ακτίνων X περιθλασιμετρίας-XRD

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-X χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών υλικών. Είναι επίσης χρήσιμη όσον αφορά στον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων ορυκτών, που πιθανόν να βρίσκονται σε ένα δείγμα, και παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση (Ζαχαράκη, 2009).

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην περίθλαση ακτίνων X πάνω στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος. Αρχικά η λυχνία παραγωγής ακτίνων X του οργάνου στέλνει δέσμη ακτίνων πάνω στο δείγμα υπό γνωστή γωνία. Τα κρυσταλλικά πλέγματα του δείγματος ανακλούν τις ακτίνες αυτές. Κατά την

ανάκλασή τους, η δέσμη των ακτινών-X αποκτά μία διαφορά πορείας και καταλήγει στον απαριθμητή. Μετρώντας με το γωνιόμετρο την διαφορά αυτή της γωνίας ανάκλασης των ακτινών και με την βοήθεια της εξίσωση του Bragg:

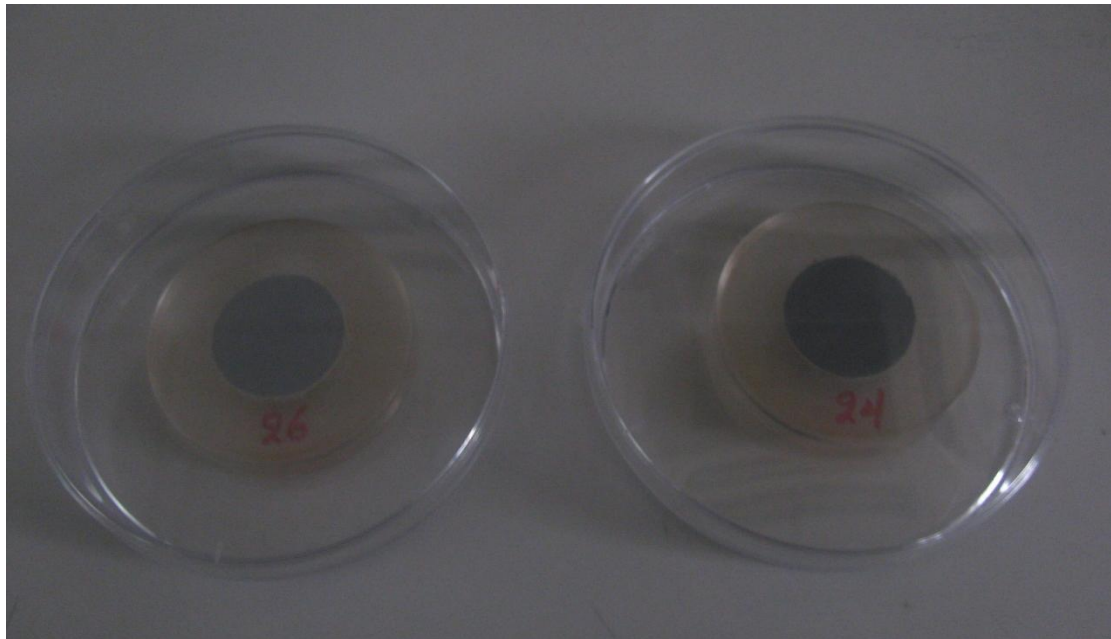
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\Theta$$

υπολογίζεται το μήκος κύματος, σύμφωνα με το οποίο προκύπτει το ακτινογράφημα των κρυσταλλικών ουσιών που βρίσκονται στο κάθε δείγμα (Κωστάκης, 1999).

Μεγάλος αριθμός κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις γνωστές κρυσταλλικές δομές έχουν καταγραφεί σε βάσεις δεδομένων (JCPDS - Powder Diffraction File), και χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης για τα λαμβανόμενα φάσματα από το υπό εξέταση υλικό. Προσδιορίζονται οι ενώσεις και οι μορφές τους, καθώς οι βάσεις δεδομένων περιλαμβάνουν δεκάδες χιλιάδες εγγραφές για ορυκτά, ανόργανες και οργανικές ενώσεις (Χρυσάνθου, 2010).

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρειάστηκε 1 gr δείγματος για κάθε σειρά πειραμάτων, το οποίο λειοτριβήθηκε και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα (Εικόνα 5.7) όπου ασκήθηκε σε αυτό πίεση ώστε να αποκτήσει επίπεδη επιφάνεια στο πάνω μέρος του δειγματοφορέα.

Η ανάλυση των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας και των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του εργαστηρίου γενικής και τεχνικής ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έλαβε χώρα με την βοήθεια του προγράμματος EVA Diffract Plus.



Εικόνα 10.7: Πλαστικοί δειγματοφορείς

5.3.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μετά από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης (7 και 28 ημέρες), μετρήθηκε η αντοχή των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη. Μέσω των δοκιμών αυτών εκτιμάται η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού, καθώς και η χρησιμότητα των προϊόντων που προκύπτουν.

Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται σε ένα δοκίμιο αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια διατομής ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής ονομάζεται διατμητική τάση. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, οι αντοχές σε θλίψη μετρώνται σε KN και μετατρέπονται σε MPa μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$1\text{MPa} = 1\text{kN/m}^2$$

Οι δοκιμές αντοχής μονοαξονικής πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο εφαρμοσμένης μηχανικής του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πρέσα που χρησιμοποιήθηκε είναι η αυτόματη σερβοϋδραυλική μηχανή του οίκου PROETI, με ικανότητα μέγιστου φορτίου 2000kN.



Εικόνα 5.8: Πρέσα εργαστηρίου εφαρμοσμένης μηχανικής Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 5.9: Δοκίμιο γεωπολυμερές πριν και μετά τη δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη

5.3.4 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς και στα στερεοποιημένα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, έτσι ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός σταθεροποίησης των τελευταίων.

5.3.4.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας μεθόδου εκχύλισης TCLP

Οι απαιτούμενες συσκευές και τα αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής είναι (Κομνίτσας, 2007):

- Εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια $\pm 0,01$ gr)
- Κωνική φιάλη 250 ml
- Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας
- pH-μετρο
- Συσκευή διήθησης
- Οξικό οξύ
- Καυστικό νάτριο, 1N
- Νιτρικό οξύ, 1N
- Υδροχλωρικό οξύ, 1N

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο διαλύματα εκχύλισης, τα ακόλουθα:

1ο Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 ml CH_3COOH (οξικό οξύ) σε 500 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 ml 1N NaOH και αραιώση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L. pH διαλύματος $4,93 \pm 0,05$.

2ο Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 ml CH_3COOH σε 500 ml απιονισμένου νερού και αραιώση μέχρι 1L. pH διαλύματος $2,88 \pm 0,05$.

Το διάλυμα εκχύλισης που χρησιμοποιείται, επιλέγεται με την ακόλουθη διαδικασία:

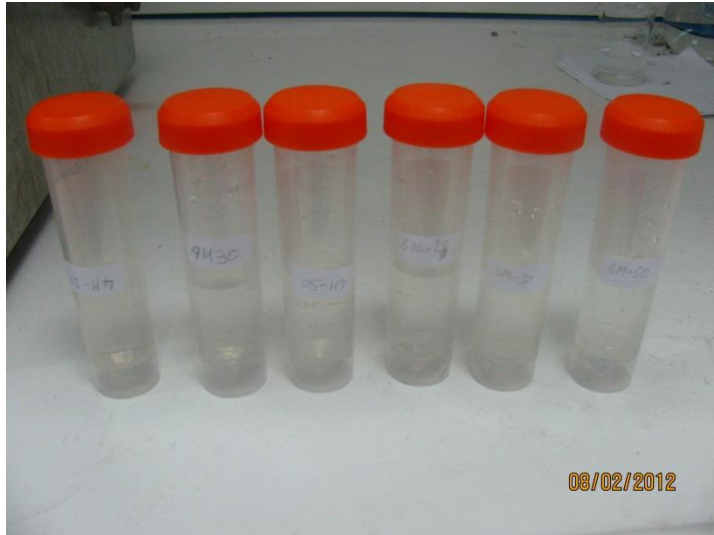
- Ζυγίζονται 5 gr του δείγματος (μέγεθος κόκκου < 1 mm).
- Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 250 ml και ακολουθεί μέτρηση
- του pH.

- Προστίθενται 96,5 gr απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη
- τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
- Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι
- μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο
- διάλυμα εκχύλισης.
- Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3,5 ml 1N
- HCl, ακολουθεί μηχανική ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος σε
- 50°C για 10 min.
- Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί
- μέτρηση του pH. Εάν το pH είναι μικρότερο του 5, τότε χρησιμοποιείται
- το 1ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH είναι μεγαλύτερο του 5, χρησιμοποιείται
- το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, η δοκιμή εκτελείται με τα ακόλουθα στάδια:

- Ζυγίζονται τουλάχιστον 100 gr του υλικού (ξηρό δείγμα) και
- τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο).
- Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο
- από το βάρος του στερεού δείγματος.
- Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και
 - περιστρέφεται με 30 ± 2 rpm για 18 ± 2 ώρες.

Μετά από το διάστημα αυτό, το διάλυμα που παράγεται, διηθείται με μικρο-διήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου (Κομνίτσας, 2007).



Εικόνα 5.10: Δοχεία μεταφοράς δειγμάτων πριν τη μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών.

5.3.4.2 Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Τα όρια των μετάλλων που εισάγει η πρότυπη μέθοδος TCLP για χαρακτηρισμό επικίνδυνων αποβλήτων εμφανίζονται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP.

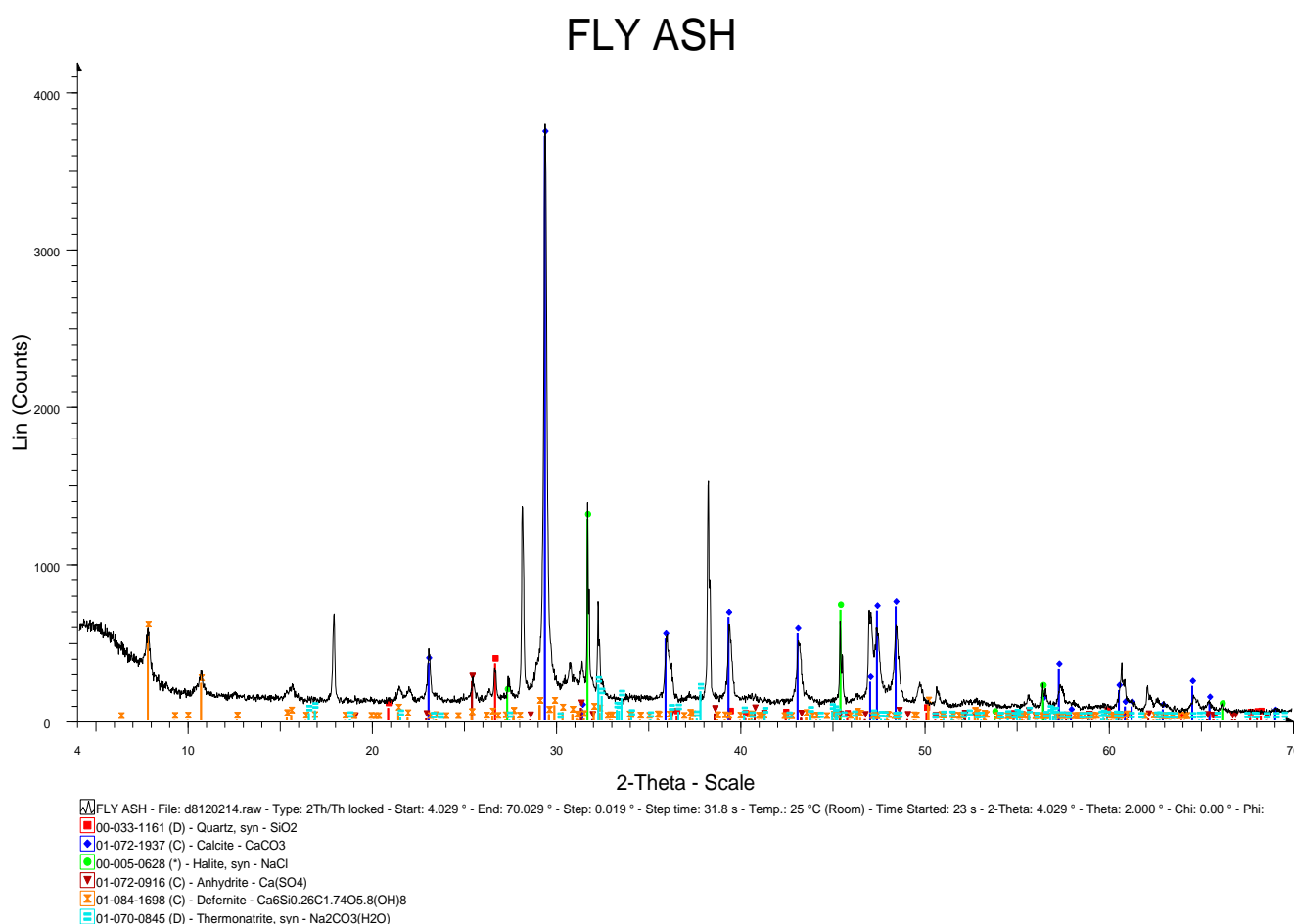
Βαρέα μέταλλα	Όρια TCLP (mg/l)
Ba	100
Cd	1
Cr	5
Pb	5
Zn	5
Ni	7

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD

6.1.1 Ιπτάμενη τέφρα

Στο Διάγραμμα 6.1 απεικονίζεται το ακτινοδιάγραμμα όπως προέκυψε από την ανάλυση XRD δείγματος της ιπτάμενης τέφρας. Σύμφωνα με αυτό, η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), αλίτη (NaCl), χαλαζία (SiO_2) και ανυδρίτη (CaSO_4). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με αντίστοιχες μελέτες στη βιβλιογραφία (Anastasiadou et al., 2012; Kougemitrou et al., 2011; Shi and Kan, 2009; Chang and Wey, 2006; Genazzini et al., 2003). Επίσης, σε μικρότερο βαθμό παρατηρήθηκαν και άλλες πιο σύνθετες κρυσταλλικές δομές, όπως ντεφερνίτης ($\text{Ca}_6\text{SiO}_{26}\text{C}_{1.74}\text{O}_{5.8}(\text{OH})_8$) και θερμονατρίτης ($\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})$).



Διάγραμμα 11.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας

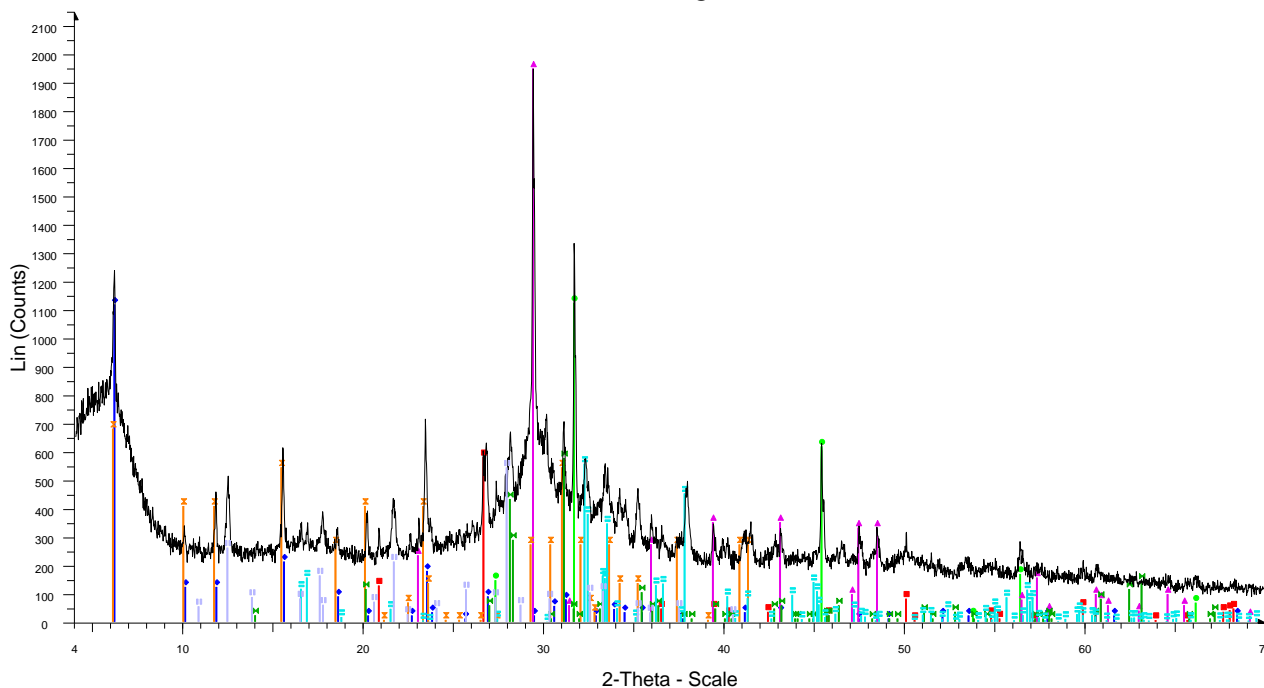
6.1.2 Γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό των νέων φάσεων, οι οποίες σχηματίστηκαν μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά το γεωπολυμερισμό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία που αφορά στην ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, οι κυριότερες κρυσταλλικές δομές που σχηματίζονται είναι αυτές του χαλαζία, αλίτη, αιματίτη, ασβεστίτη, λευκίτη και γκελενίτη (Lancellotti et al.,2010; Peigang et al.,2010; Somna et al.,2011; Huang and Han., 2011; Guo et al., 2010). Ωστόσο, τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD διαφόρων ερευνών δεν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους, δεδομένου ότι τόσο τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών, όσο και οι πειραματικές συνθήκες σχηματισμού των γεωπολυμερών είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση.

Στην παρούσα εργασία, σε όλα τα δοκίμια γεωπολυμερών που εξετάστηκαν παρατηρήθηκαν σχεδόν οι ίδιες ορυκτολογικές φάσεις με κύριο χαρακτηριστικό την ύπαρξη χαλαζία, αλίτη, θερμονατρίτη και ασβεστίτη, ορυκτά τα οποία περιέχονται και στην πρώτη ύλη (ιπτάμενη τέφρα). Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός δεν ενίσχυσε σε μεγάλο βαθμό τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών σχηματισμών. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν οι Rattanasak et al., (2009), καθώς και οι Qin et al. (2012).

Αναφορικά με την πρώτη πειραματική σειρά, τα ακτινοδιαγράμματα XRD της οποίας παρατίθενται στο Διάγραμμα 6.2, παρατηρείται ότι το αυξανόμενο ποσοστό συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας επηρέασε ελάχιστα τους κρυσταλλικούς σχηματισμούς των δοκιμίων. Οι σχηματισμοί που επικράτησαν και στα τρία δείγματα ήταν ο ασβεστίτης, ο αλίτης, ο χαλαζίας και ο φωγιασίτης. Σε μικρότερο βαθμό παρατηρήθηκαν πιο σύνθετα ορυκτά όπως ο φιλλιψίτης, ο ενστατίτης και ο θερμονατρίτης.

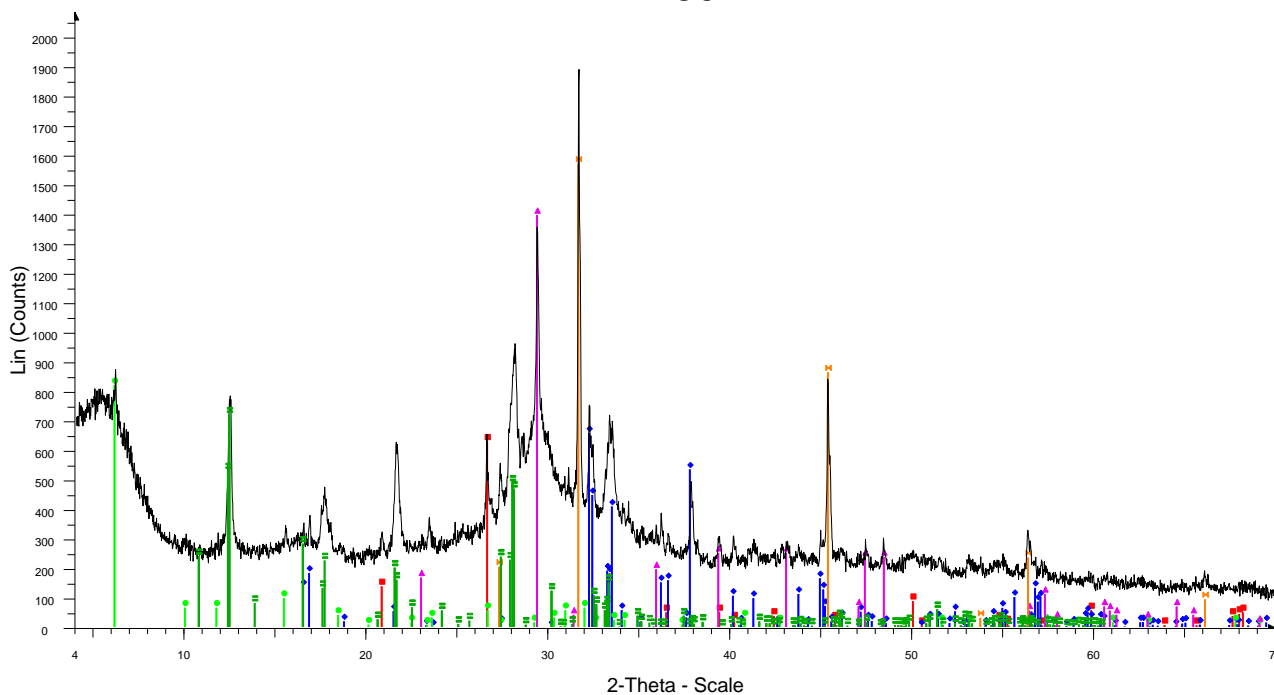
FA1M20



FA1M20 - File: d8120209.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step ■ 00-046-1427 (I) - Phillipsite-K - (K,Na)2(Si,Al)8O16·4H2O

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2
- 00-026-0894 (I) - Faujasite-K, syn - K48.2Al48.2Si143.8O384
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3
- 00-012-0246 (I) - Faujasite-Na, syn - Na2Al2Si2.4O8.8·6.7H2O/Na2O·Al2O3·2.4SiO2·6.7H2O
- 00-019-0768 (*) - Enstatite, syn - MgSiO3
- 01-070-0845 (D) - Thermonatrite, syn - Na2CO3(H2O)

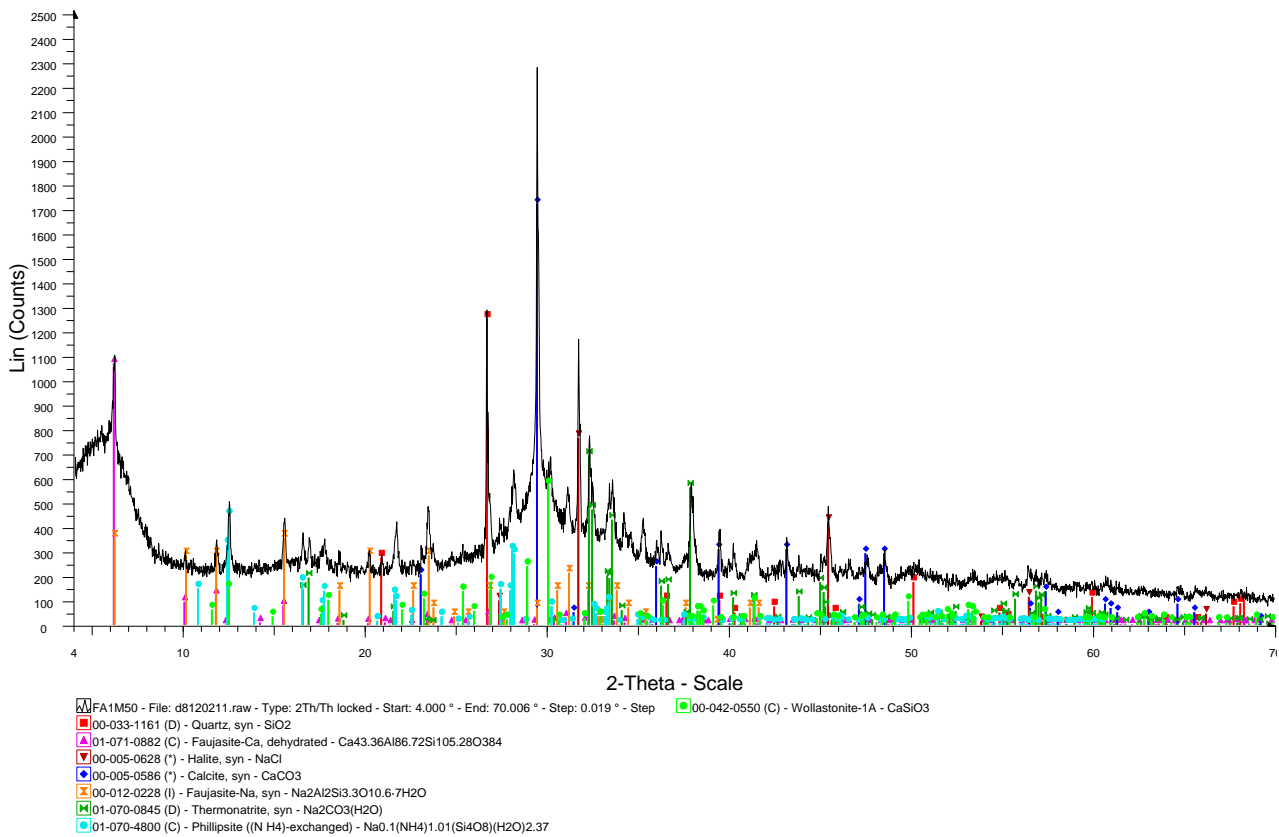
FA1M30



FA1M30 - File: d8120232.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.033 ° - End: 70.033 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.033 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2
- 01-070-0845 (D) - Thermonatrite, syn - Na2CO3(H2O)
- 00-026-0893 (*) - Faujasite-K, syn - K69.8Al69.8Si122.2O384
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
- 01-070-4800 (C) - Phillipsite ((NH4)-exchanged) - Na0.1(NH4)1.01(Si4O8)(H2O)2.37

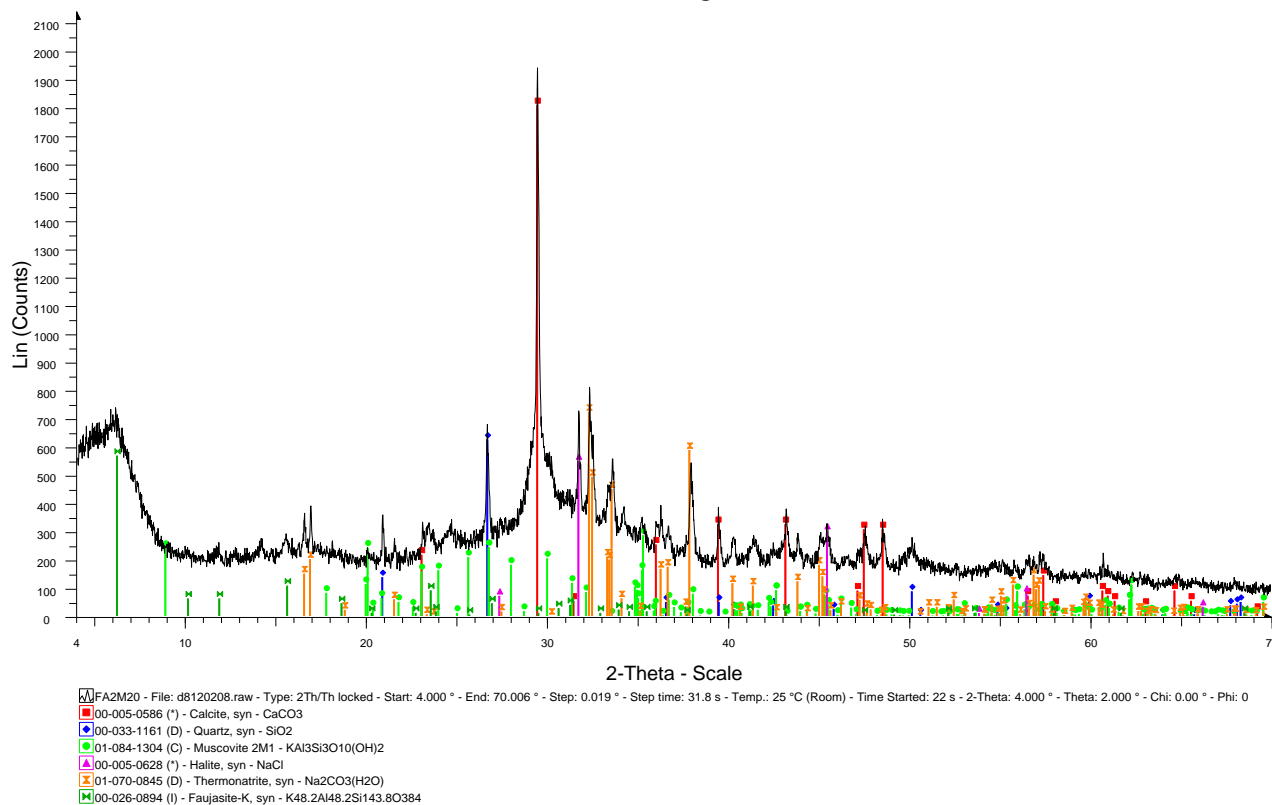
FA1M50



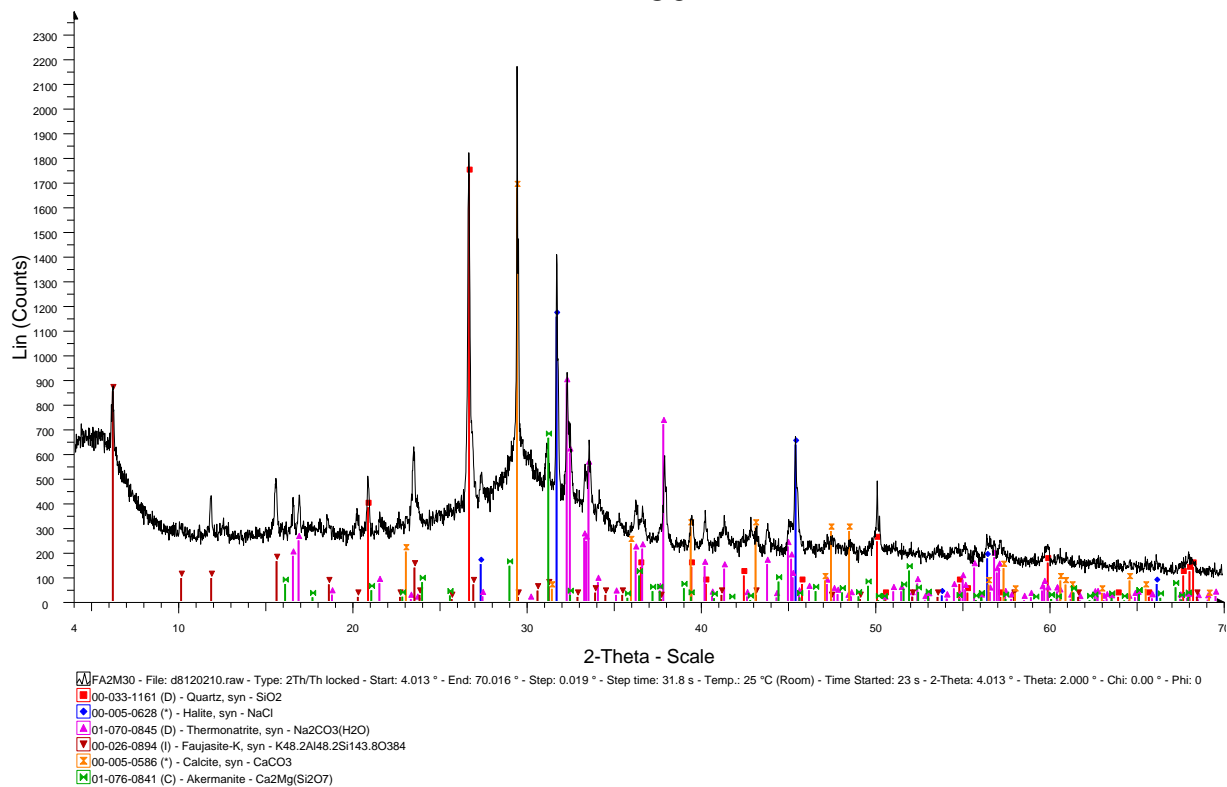
Διάγραμμα 6.2: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς A-1M NaOH.

Τα ακτινοδιαγράμματα XRD της δεύτερης πειραματικής σειράς, όπου η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH ήταν 2M, παρατίθενται στο Διάγραμμα 6.3. Σε αυτή τη πειραματική σειρά φαίνεται ότι ενισχύθηκε η παρουσία του θερμονατρίτη, ενώ εξακολουθούν να κυριαρχούν οι σχηματισμοί του χαλαζία, του αλίτη και του ασβεστίτη. Επιπλέον, σχηματίστηκαν σε μικρότερο βαθμό ορυκτά, όπως ο μασκοβίτης, ο ακερμανίτης, ο λευκίτης και ο φωγιασίτης.

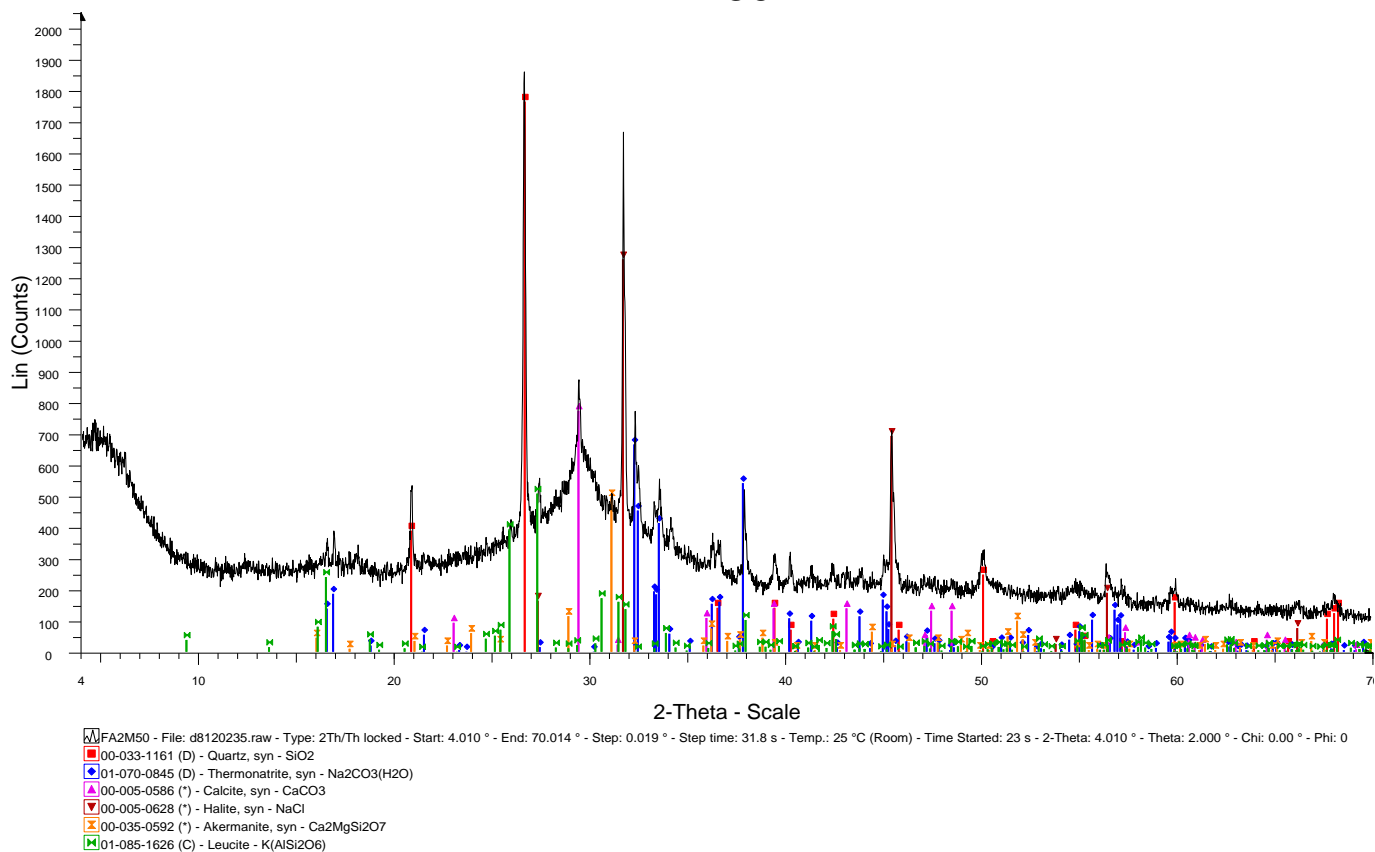
FA2M20



FA2M30



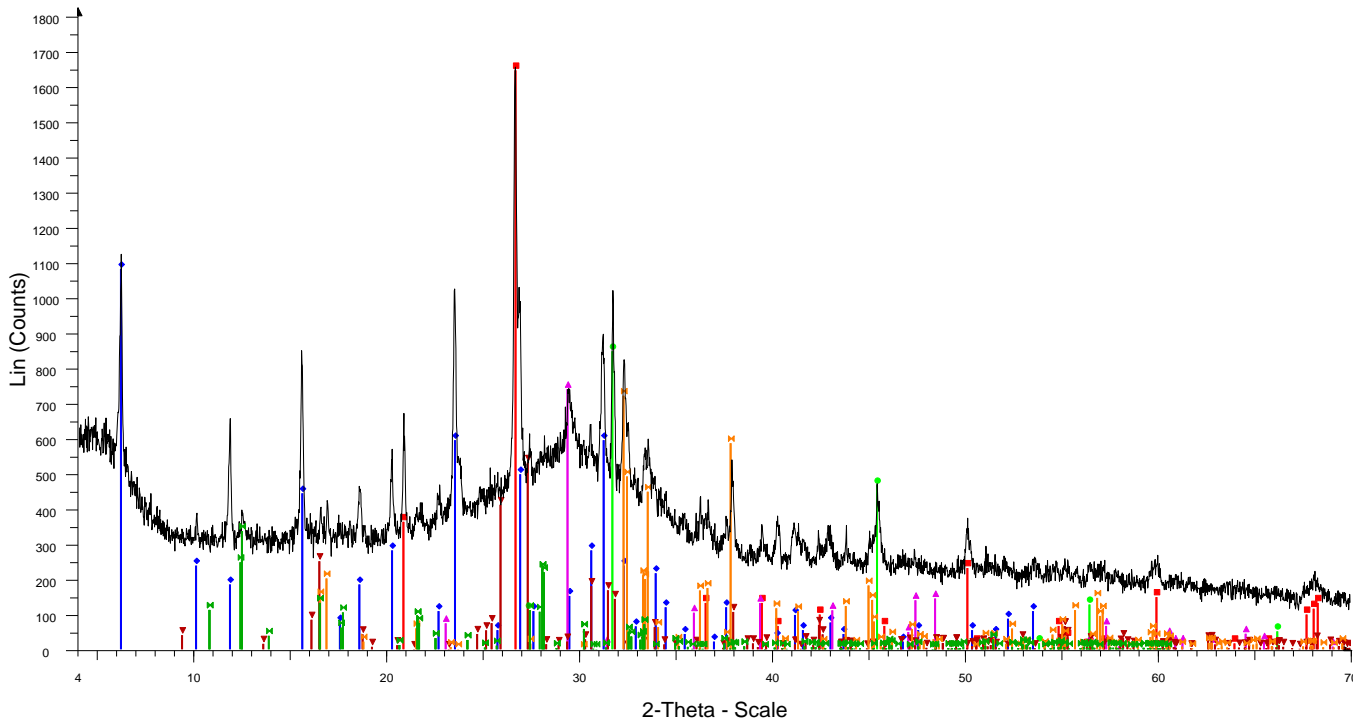
FA2M50



Διάγραμμα 6.3: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς B-2M NaOH.

Στο Διάγραμμα 6.4 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD της τρίτης πειραματικής σειράς, όπου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH με συγκέντρωση 4M. Και στα τρία δείγματα επικράτησαν τα ορυκτά χαλαζίας, αλίτης και θερμονατρίτης. Σε σύγκριση με τις προαναφερθείσες πειραματικές σειρές, η παρουσία του ασβεστίτη περιορίστηκε κατά πολύ. Επιπρόσθετα, σε πολύ μικρό βαθμό παρατηρήθηκαν τα ορυκτά φιλλιπίτης, λευκίτης και φωγιασίτης.

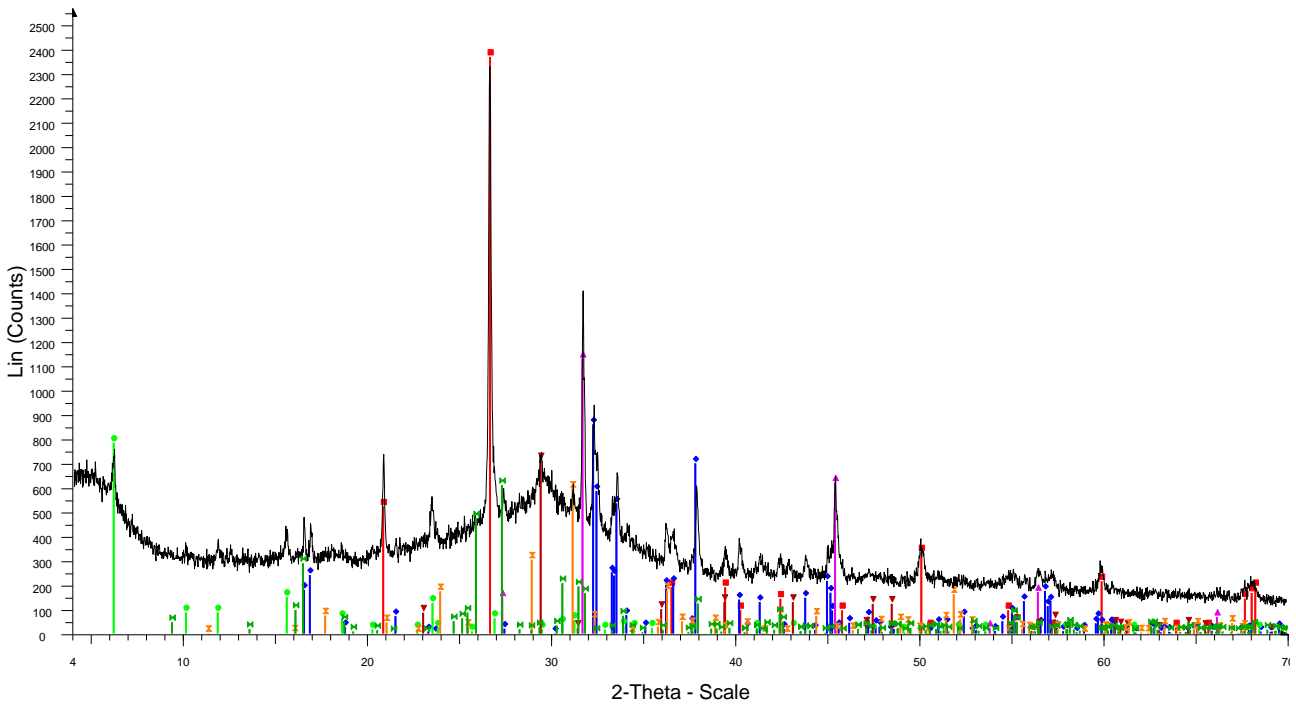
FA4M20



FA4M20 - File: d8120213.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.019 ° - End: 70.021 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.019 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2
- 00-038-0240 (I) - Faujasite-Na, syn - Na₂.06Al₂Si₃.8O11.63-8H₂O/1.03Na₂O-Al₂O₃-3.8SiO₂-8H₂O
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
- 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO₃
- 01-085-1626 (C) - Leucite - K(AlSi₂O₆)
- 01-070-0845 (D) - Thermonatrite, syn - Na₂CO₃(H₂O)
- 01-070-4800 (C) - Phillipsite ((N H₄)-exchanged) - Na_{0.1}(NH₄)1.01(Si₄O₈)(H₂O)₂.37

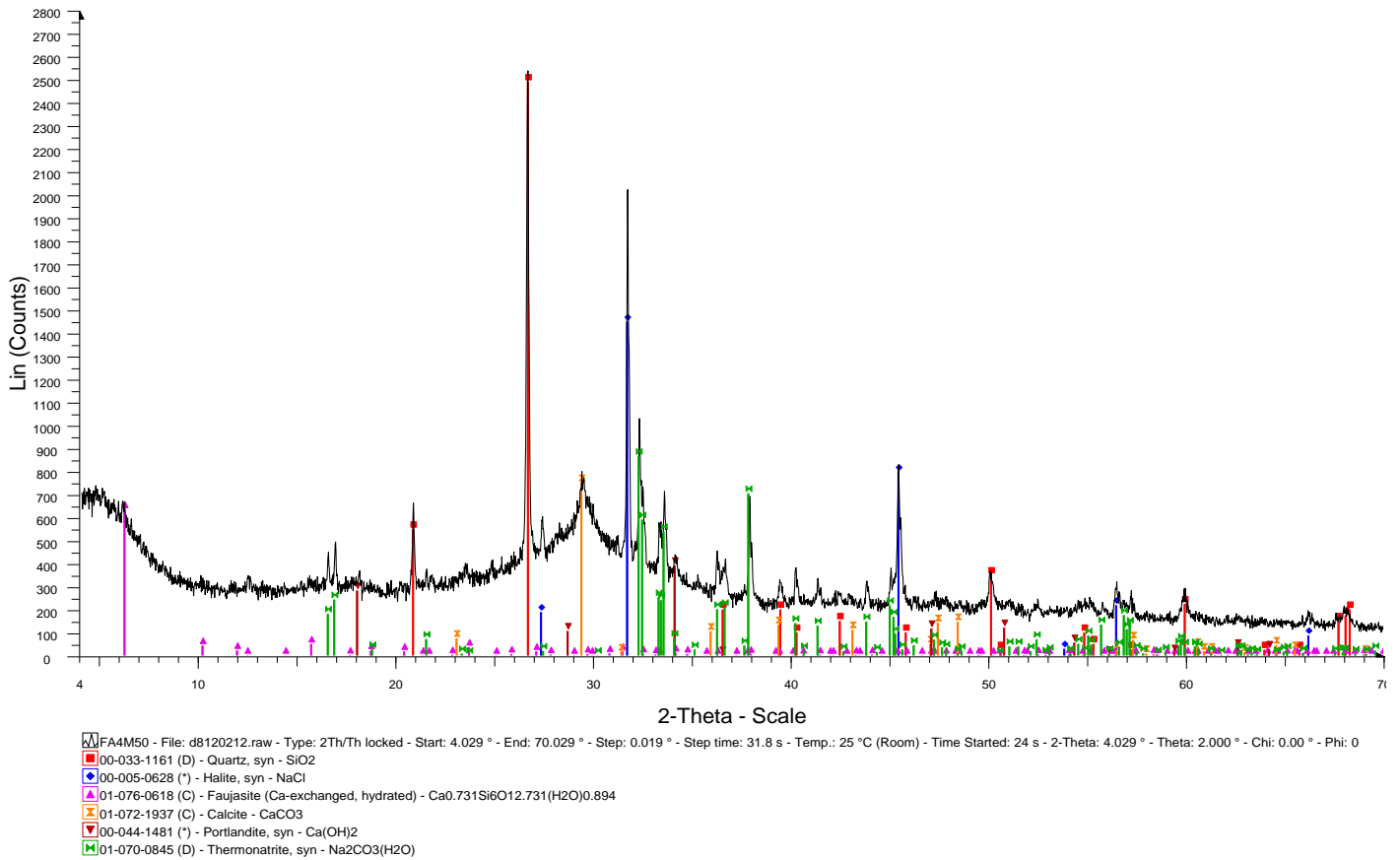
FA4M30



FA4M30 - File: d8120234.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 ° - End: 70.025 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.024 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂
- 01-070-0845 (D) - Thermonatrite, syn - Na₂CO₃(H₂O)
- 00-026-0894 (I) - Faujasite-K, syn - K₄₈.2Al₄₈.2Si₁₄₃.8O384
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃
- 01-070-5316 (C) - Akermanite (Co-exchanged), syn - Ca₂Co(Si₂O₇)
- 01-085-1626 (C) - Leucite - K(AlSi₂O₆)

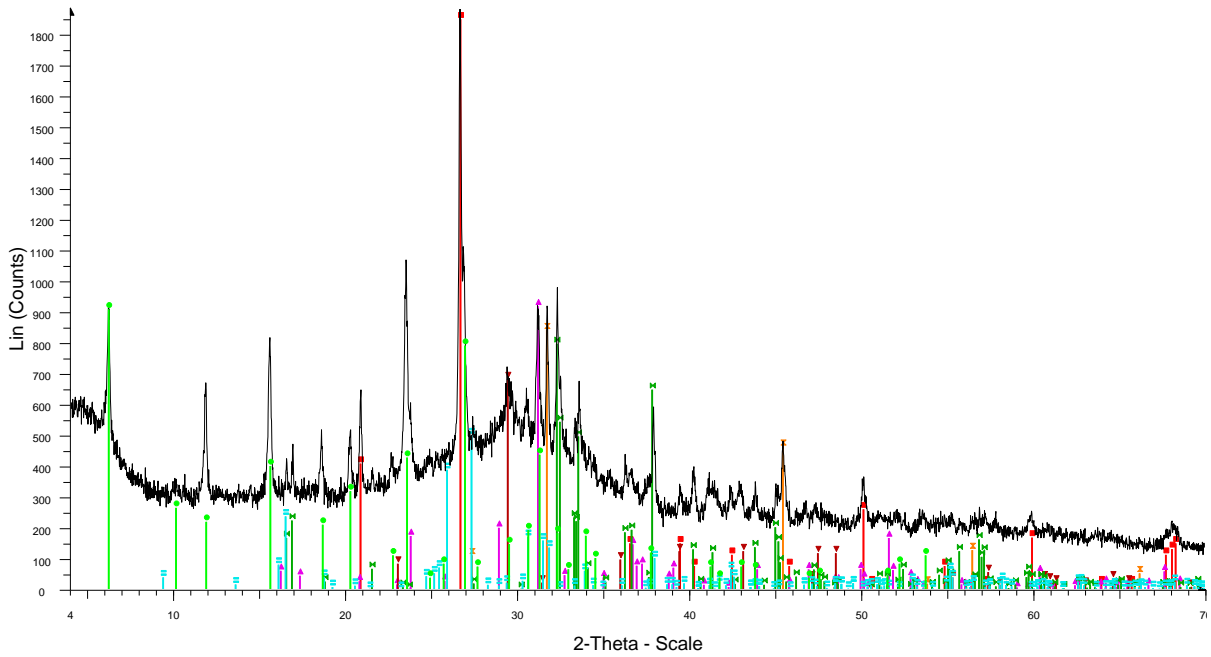
FA4M50



Διάγραμμα 6.4: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς C-4M NaOH.

Τέλος, στο Διάγραμμα 6.5 παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα XRD της τελευταίας πειραματικής σειράς όπου χρησιμοποιήθηκε NaOH συγκέντρωσης 6M. Ομοίως με τις προηγούμενες περιπτώσεις, επικρατούν τα ορυκτά χαλαζίας και αλίτης, ενώ σε αυτά τα δείγματα παρατηρήθηκε και το ορυκτό γκελενίτης. Σύμφωνα με τους Somna et al. (2011), αυξάνοντας τη συγκέντρωση NaOH σχηματίζονται νέες αργιλοπυριτικές κρυσταλλικές ενώσεις. Επίσης, σημειώθηκε περαιτέρω μείωση στην παρουσία του ασβεστίτη, ενώ εντοπίστηκαν και τα ορυκτά φωγιασίτης, θερμονατρίτης, ακερμανίτης και λευκίτης.

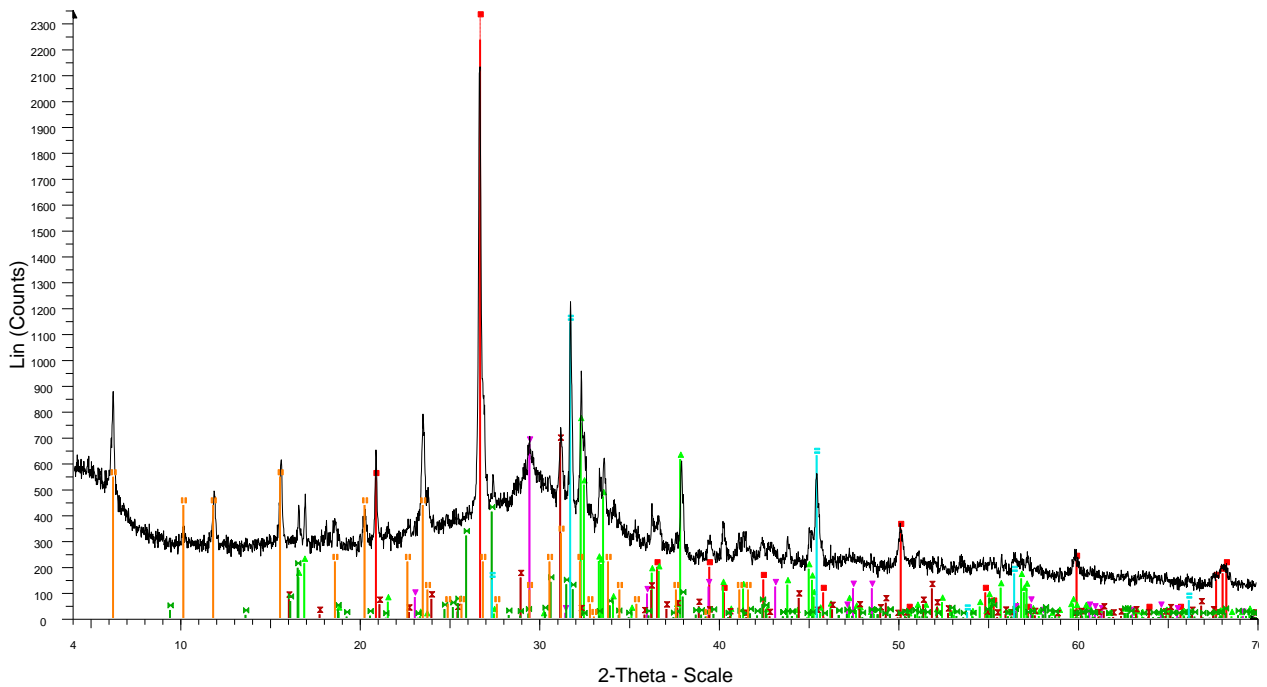
FA6M20



FA6M20 - File: d8120236.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0

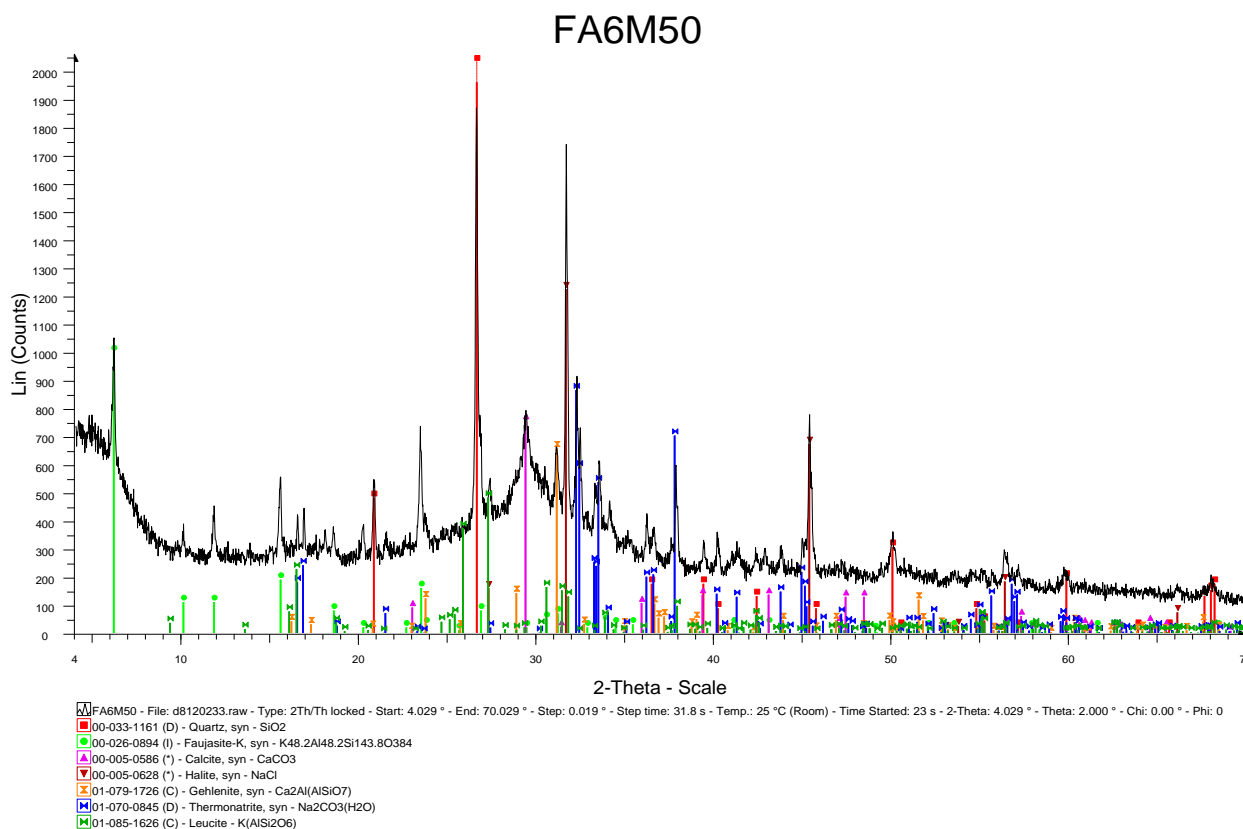
- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂
- 00-038-0238 (*) - Faujasite-Na, syn - Na_{1.84}Al₂Si₄O₁₁.92·7H₂O/0.92Na₂O·Al₂O₃·4SiO₂·7H₂O
- 01-079-1726 (C) - Gehlenite, syn - Ca₂Al(AISiO₇)
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
- 01-070-0845 (D) - Thermonatrite, syn - Na₂CO₃(H₂O)
- 01-085-1626 (C) - Leucite - K(AISi₂O₆)

FA6M30



FA6M30 - File: d8120231.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂
- 01-070-0845 (D) - Thermonatrite, syn - Na₂CO₃(H₂O)
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃
- 01-087-0046 (C) - Akermanite, syn - Ca₂Mg(Si₂O₇)
- 01-085-1626 (C) - Leucite - K(AISi₂O₆)
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
- 00-012-0228 (I) - Faujasite-Na, syn - Na₂Al₂Si₃.3O₁₀.6·7H₂O



Διάγραμμα 6.5: Ακτινοδιαγράμματα XRD πειραματικής σειράς D-6M NaOH.

Ομοίως με τη διαδικασία σύνθεσης των ζεόλιθων, ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει τη διάλυση των στερεών αντιδρώντων, τη μεταφορά των διαλυμένων ειδών από τις στερεές επιφάνειες στη φάση του gel, την πυρηνοποίηση και τη συμπύκνωση του gel (Xu and Van Deventer, 2002). Αναφορικά με την αντίδραση στερεού-υγρού στην παρούσα εργασία, τα διαλύματα ενεργοποίησης, NaOH και πυριτικό νάτριο, παρουσίασαν διαφορετικές λειτουργίες στο γεωπολυμερισμό. Πιο συγκεκριμένα, τα στερεά σωματίδια της πρώτης ύλης (ιπτάμενη τέφρα) διαλύθηκαν εν μέρει ή πλήρως από το αλκαλικό διάλυμα για την παροχή ενός αντιδραστικού και διαλυτού συστατικού που περιέχει τετράεδρα Si και Al ως αργιλοπυριτικές μονάδες, ενώ το πυριτικό διάλυμα κατέλυσε τον πολυμερισμό παρέχοντας δομές με Si/Al=1:1 και Si/Al=2:1. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι ουσιαστικά άμορφο (Wang et al., 2005).

6.2. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

6.2.1 Ιπτάμενη τέφρα

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων των εκχυλίσεων της ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με τη μέθοδο TCLP. Παρατηρούμε ότι η εκχύλιση του ψευδαργύρου ανέρχεται στα 11,8 mg/L, υπερβαίνοντας κατά πολύ το όριο ασφαλούς διάθεσης, το οποίο είναι ίσο με 5 mg/L. Επίσης, η συγκέντρωση του μολύβδου ισούται με 6,02 mg/L, συνεπώς υπερβαίνει οριακά το υποδεικνυόμενο όριο των 5 mg/L. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του βαρίου και του χρωμίου, αυτές δεν υπερβαίνουν τα όρια της επικινδυνότητας και είναι ίσες με 1,8 και 1,19 mg/L, αντίστοιχα. Τέλος, οι συγκεντρώσεις του καδμίου και του νικελίου στα εκχυλίσματα της ιπτάμενης τέφρας είναι μη ανιχνεύσιμες.

Επίσης, στον ίδιο Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων από τις μελέτες των Anastasiadou et al., (2012) και των Kougemitrou et al., (2011), οι οποίοι προμηθεύτηκαν δείγματα ιπτάμενης τέφρας από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης σχεδόν ταυτίζονται με τα αντίστοιχα των Anastasiadou et al., (2012), ενώ αποκλίνουν από αυτά των Kougemitrou et al., (2011). Ιδιαίτερα όσον αφορά στη συγκέντρωση του μολύβδου στα αποτελέσματα των Kougemitrou et al., (2011), αυτή ανέρχεται στα 96,92 mg/L και είναι σχεδόν εικοσαπλάσια από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των άλλων μελετών. Δεδομένου ότι όλες οι παράμετροι λειτουργίας του αποτεφρωτήρα είναι κοινές και για τα τρία δείγματα ιπτάμενης τέφρας, οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων οφείλονται αποκλειστικά στη διαφορετική σύνθεση των αποβλήτων. Ωστόσο, και στις τρεις περιπτώσεις η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων χαρακτηρίστηκε ως επικίνδυνο απόβλητο, συνεπώς κρίθηκε σκόπιμη η στερεοποίηση/σταθεροποίηση της σε στερεές μήτρες.

Πίνακας 6.1: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων ιπτάμενης τέφρας σε mg/l.

Βαρέα μέταλλα	Όρια TCLP	Παρούσα εργασία	Anastasiadou et al., (2012)	Kougemitrou et al., (2011)
Ba	100	1,8	1.84	-
Cd	1	<DL	0.02	0,01

Cr	5	1,19	0.13	0,42
Pb	5	6,02	5.21	96,92
Zn	5	11,8	13.2	19,75
Ni	7	<DL	0.08	0,05

6.2.2 Γεωπολυμερή Ιπτάμενης τέφρας

Η δοκιμή εκχυλισιμότητας αποτελεί ένα πολύ ισχυρό εργαλείο, το οποίο συμβάλλει στον καθορισμό της αποδοτικότητας της ακινητοποίησης των διαφόρων βαρέων μετάλλων σε οποιοδήποτε σύνθετο σύστημα (Xu et al., 2006). Πολλές έρευνες έχουν δείξει την ικανότητα των γεωπολυμερών να ακινητοποιούν τα βαρέα μέταλλα, ενώ τα δεδομένα εκχύλισης έχουν δείξει ότι η αποτελεσματικότητα της ακινητοποίησης των διαφόρων μετάλλων ποικίλει και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες (Van Jaarsveld et al., 1998; Phair and Van Deventer et al., 2001b).

Τα αποτελέσματα της μεθόδου TCLP για την εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων στα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. Είναι προφανές ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων των σταθεροποιημένων γεωπολυμερών είναι μικρότερες από αυτές στο αρχικό δείγμα τις ιπτάμενης τέφρας και εντάσσονται όλες στα θεσπισμένα αποδεκτά όρια.

Όσον αφορά στο ψευδάργυρο, που παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση στο αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας, η εκχύλισή του περιορίστηκε κατά πολύ και στις τέσσερις πειραματικές σειρές, αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί με τους Luna Galiano et al. (2010). Ιδιαίτερα στα γεωπολυμερή όπου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 6M, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν μη ανιχνεύσιμη. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του μολύβδου, το δεύτερο σε επικινδυνότητα μέταλλο στην ιπτάμενη τέφρα, αυτές κυμάνθηκαν από 0,0001 έως 0,0055 mg/l. Η ακινητοποίηση του μολύβδου στα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας παρατηρήθηκε, επίσης, από τους Lancellotti et al. (2010), καθώς και από τους Izquierdo et al. (2009).

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι αυξάνοντας το ποσοστό συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας στη σύνθεση των γεωπολυμερών, αυξάνεται και η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, η αύξηση αυτή δεν ήταν σε καμία περίπτωση ανησυχητική.

Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των τεσσάρων πειραματικών σειρών

μεταξύ τους, προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH από 1M σε 6M, μειώνεται αισθητά η εκχυλισσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με τους Xu et al. (2006), η συγκέντρωση του αλκαλικού ενεργοποιητή επηρεάζει την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων, ενώ φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επιρροή στα μέταλλα Cu και Cd, απ' ό τι στα Pb και Cr. Με την αύξηση της δόσης του αλκαλικού ενεργοποιητή, προωθείται η δημιουργία νέου γεωπολυμερικού gel, το οποίο θεωρείται υπεύθυνο για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων (Zheng et al., 2010).

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων γεωπολυμερών

Βαρέα μέταλλα	Cr	Ni	Zn	Cd	Ba	Pb
ποσοστό τέφρας	Σειρά A-1M NaOH					
20%	0,0913	<DL	0,034	<DL	0,0974	0,0021
30%	0,1451	<DL	0,1823	<DL	0,2760	0,0034
50%	0,1525	<DL	0,31	<DL	1,321	0,0055
ποσοστό τέφρας	Σειρά B-2M NaOH					
20%	0,0742	<DL	0,0349	<DL	0,603	0,0011
30%	0,0969	<DL	0,0527	<DL	0,0722	0,0016
50%	0,1062	<DL	0,081	<DL	0,0942	0,0020
ποσοστό τέφρας	Σειρά C-4M NaOH					
20%	0,719	<DL	0,0112	<DL	<DL	0,0008
30%	0,557	<DL	0,0403	<DL	<DL	0,0010
50%	0,5835	<DL	<DL	<DL	<DL	0,0016
ποσοστό τέφρας	Σειρά D-6M NaOH					
20%	0,081	<DL	<DL	<DL	<DL	0,0004
30%	0,0827	<DL	<DL	<DL	<DL	0,0007
50%	0,0973	<DL	<DL	<DL	<DL	0,0013

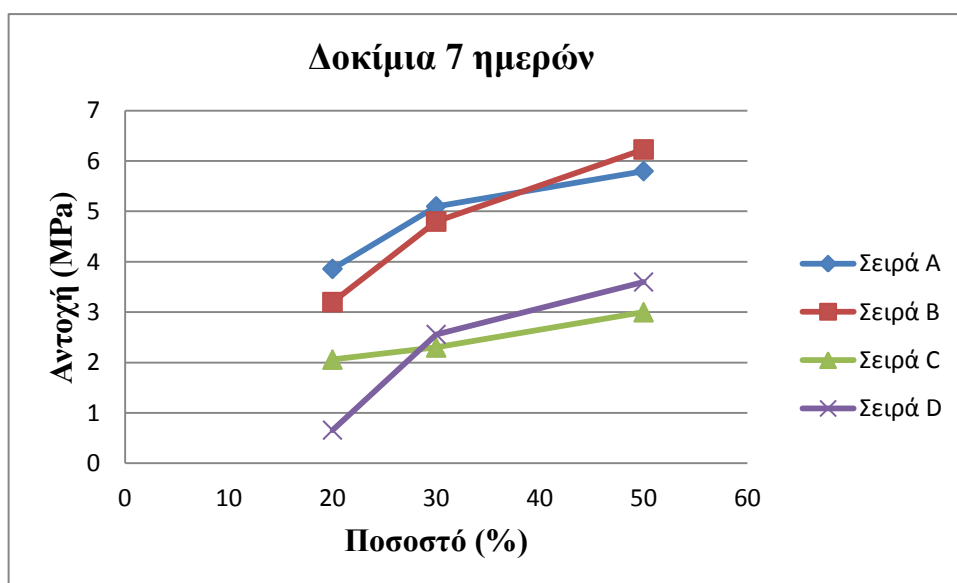
6.3 Δοκιμές Μονοαξονικής Θλίψης

Τα αποτελέσματα αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Σύμφωνα με τον Πίνακα αυτό, όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν αντοχή μεγαλύτερη από 0,414 MPa, τιμή η οποία καθορίζεται ως το κατώτατο όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών. Στα Διαγράμματα 6.6 και 6.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι διακυμάνσεις της αντοχής σε θλίψη για τα

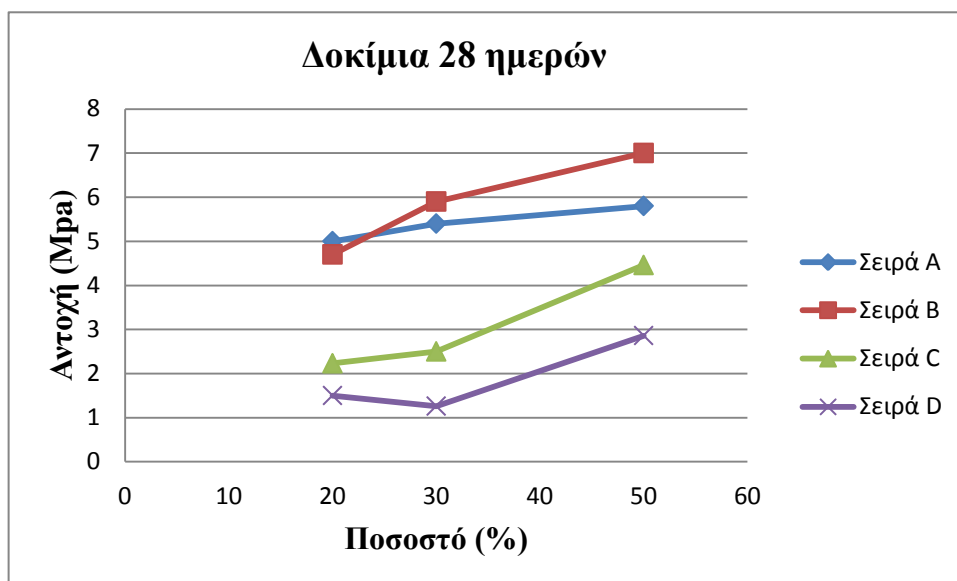
δοκίμια 7 και 28 ημερών, αντίστοιχα. Σε όλες τις πειραματικές σειρές παρατηρούνται έντονες διαφοροποιήσεις στην αντοχή καθώς αυξάνεται το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας και καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH. Επίσης, η αύξηση του χρόνου γήρανσης των δοκιμίων από 7 σε 28 ημέρες είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής στις περισσότερες περιπτώσεις.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

Πειραματική Σειρά	Μετρήσεις αντοχής σε μονοαξονική θλίψη (Μpa)		
	Ποσοστό ιπτάμενης τέφρας (%)	Χρόνος ωρίμανσης: 7 ημέρες	Χρόνος ωρίμανσης: 28 ημέρες
Σειρά A-1M NaOH	20	3,86	5
	30	5,1	5,4
	50	5,8	5,8
Σειρά B-2M NaOH	20	3,2	4,7
	30	4,8	5,9
	50	6,23	7
Σειρά C-4M NaOH	20	2,06	2,23
	30	2,3	2,5
	50	3	4,46
Σειρά D-6M NaOH	20	0,66	1,5
	30	2,56	1,26
	50	3,6	2,86

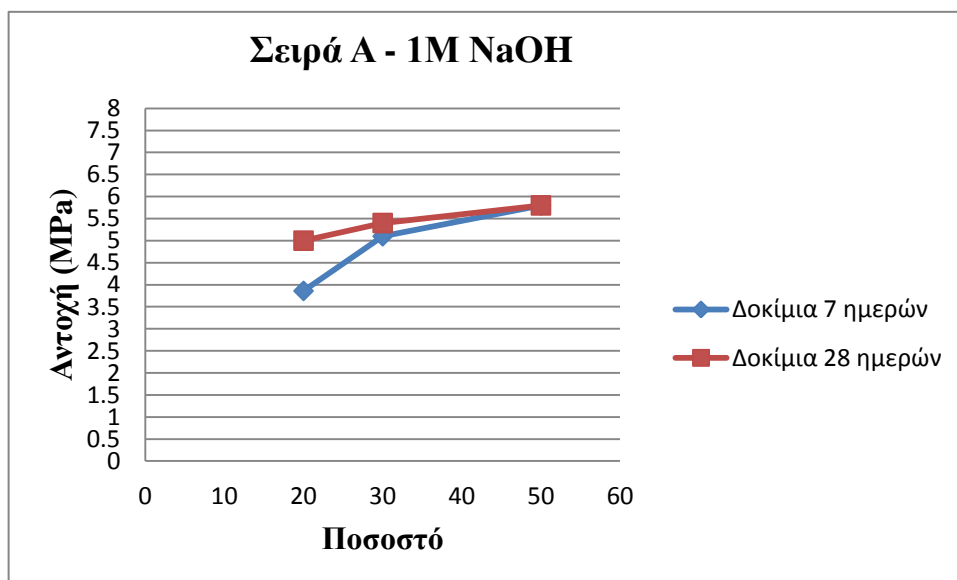


Διάγραμμα 6.6: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων 7 ημερών.



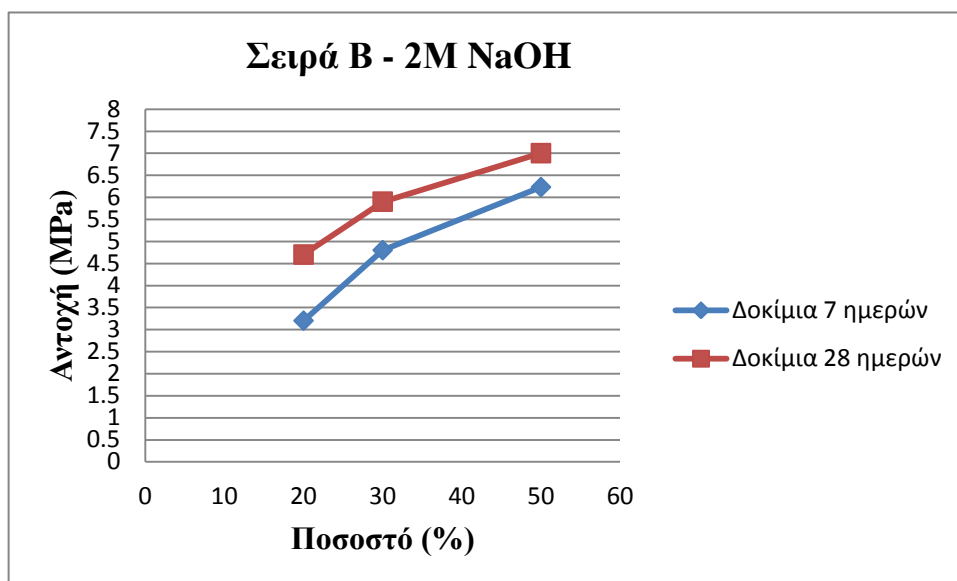
Διάγραμμα 6.7: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων 28 ημερών

Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς πειραμάτων, στην οποία η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH ήταν 1 M, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.8. Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη κυμάνθηκαν από 3,86 έως 5,8 MPa. Η μικρότερη αντοχή παρατηρήθηκε στο δοκίμιο με ποσοστό τέφρας 20% και χρόνο ωρίμανσης 7 ημέρες, ενώ η μεγαλύτερη στα δοκίμια με ποσοστό τέφρας 50%.



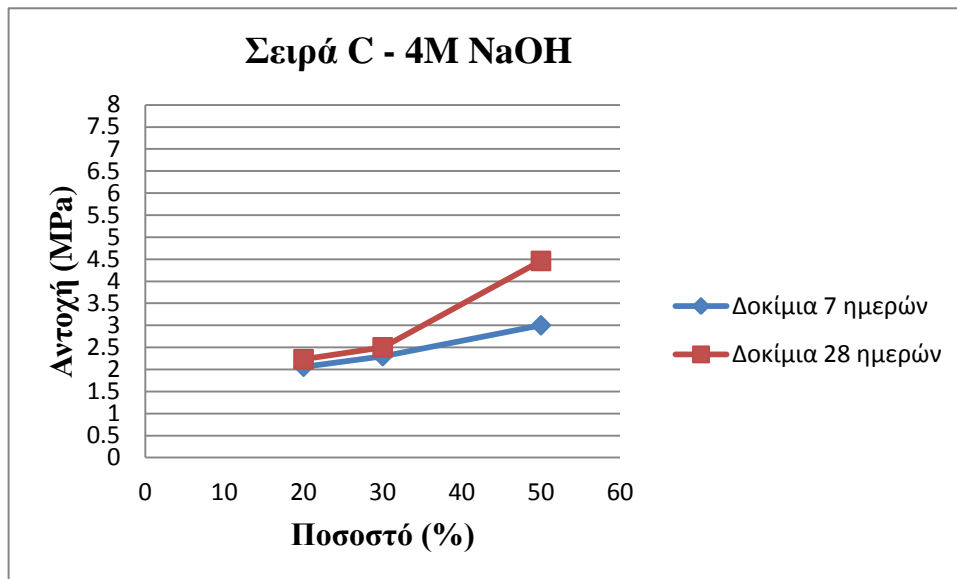
Διάγραμμα 6.8: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς A.

Όσον αφορά στη δεύτερη σειρά πειραμάτων με συγκέντρωση NaOH 2M, οι τιμές της αντοχής κυμάνθηκαν από 3,2 έως 7 MPa (Διάγραμμα 6.9). Όπως και στην προηγούμενη πειραματική σειρά, η μικρότερη τιμή σημειώθηκε για ποσοστό τέφρας 20% και χρόνο ωρίμανσης 7 ημέρες, ενώ η μεγαλύτερη για ποσοστό τέφρας 50% και χρόνο ωρίμανσης 28 ημέρες. Σε σύγκριση με την πρώτη πειραματική σειρά, παρατηρήθηκε μία ελάχιστη μείωση της αντοχής στα δοκίμια με ποσοστό τέφρας 20 και 30%.



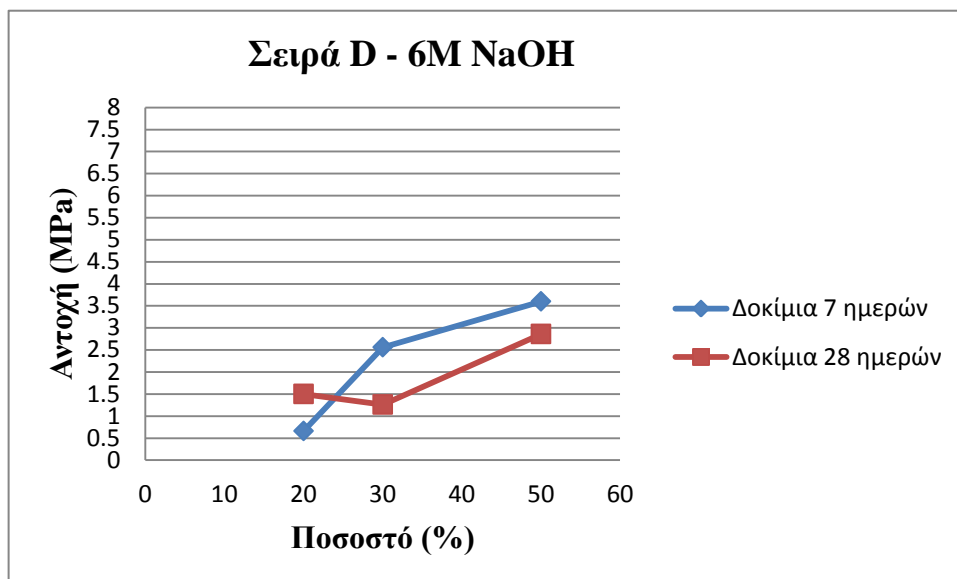
Διάγραμμα 6.9: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς Β.

Αναφορικά με την τρίτη πειραματική σειρά με συγκέντρωση NaOH 4M, η διακύμανση της αντοχής παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.10. Παρατηρήθηκε περεταίρω μείωση της αντοχής και οι τιμές κυμάνθηκαν από 2,06 έως 4,46 MPa. Συγκριτικά με τη δεύτερη πειραματική σειρά, στα δοκίμια με ποσοστό τέφρας 50% η αντοχή σε θλίψη μειώθηκε κατά το ήμισυ.



Διάγραμμα 12.10: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς C.

Τέλος, η διακύμανση των αποτελεσμάτων αντοχής που αφορούν στη τελευταία σειρά πειραμάτων, με συγκέντρωση NaOH 6M, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.11. Οι τιμές αντοχής κυμάνθηκαν από 0,66 έως 3,6 MPa. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής για τα δοκίμια με ποσοστό τέφρας 30 και 50% καθώς αυξήθηκε ο χρόνος ωρίμανσης από 7 σε 28 ημέρες.



Διάγραμμα 6.11: Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη πειραματικής σειράς D.

Για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων αντοχής σε θλίψη, παρατίθεται ο Πίνακας 6.6, στον οποίον παρουσιάζονται οι λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, καθώς και τα ποσοστά Na_2O και CaO για κάθε δοκίμιο. Διαπιστώνεται ότι η αύξηση που παρατηρείται στην αντοχή σε κάθε πειραματική σειρά, καθώς αυξάνεται το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας, οφείλεται στην επακόλουθη αύξηση του ποσοστού του CaO . Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες (Xu and Van Deventer, 2000a; Yip et al., 2005; Temuujin et al., 2009), στις οποίες διαπιστώθηκε θετική επίδραση του ασβεστίου στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών.

Επιπρόσθετα, παρατηρείται αύξηση της αντοχής καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα σε Na_2O και ο λόγος $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (από 0,73 έως 0,62). Οι Songpiriyakij et al. (2010) ανέφεραν ότι οι λόγοι $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ και $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κυμάνθηκαν μεταξύ 0,14-0,23 και 2,21-3,37, αντίστοιχα, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση των λόγων αυτών (ή η μείωση του Na_2O), οδηγεί στην αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Panias et al., (2007) και Maragkos et al., (2009), σύμφωνα με τους οποίους, η περίσσεια νατρίου στο σύστημα παρεμποδίζει το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή. Επίσης, η υψηλή περιεκτικότητα σε Na_2O προωθεί τους κρυσταλλικούς σχηματισμούς (Songpiriyakij et al., 2010). Σύμφωνα με τους De Silva et al., (2008), η άμορφη μάζα στη γεωπολυμερική μήτρα παρουσιάζει υψηλότερη αντοχή.

Τέλος, όσον αφορά στο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, αυτός κυμάνθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα και παρατηρήθηκε ελάχιστη αύξησή του (από 1,51 έως 1,55) με την αύξηση του ποσοστού της τέφρας.

Πίνακας 6.4: Ποσοστά οξειδίων στις πειραματικές σειρές.

Πειραματική σειρά	Ποσοστό ιπτάμενης τέφρας (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{CaO}\%$
Σειρά A (1M NaOH)	20	1,52	0,64	23,6	8,03
	30	1,53	0,63	22,58	11,53
	50	1,55	0,62	20,79	17,7

Σειρά B (2M NaOH)	20	1,52	0,66	24,09	7,96
	30	1,53	0,65	23,06	11,43
	50	1,55	0,64	21,25	17,55
Σειρά C (4M NaOH)	20	1,52	0,7	25,058	7,82
	30	1,53	0,69	24	11,23
	50	1,55	0,68	22,15	17,27
Σειρά D (6M NaOH)	20	1,52	0,74	25,99	7,68
	30	1,53	0,73	24,92	11,04
	50	1,55	0,72	23,02	17

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 Συμπεράσματα

Από την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή προκύπτουν βασικά και χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με τον χαρακτηρισμό και την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, η οποία προήλθε από τη μονάδα αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων στα Άνω Λιόσια Αττικής, ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση γεωπολυμερών.

Αρχικά, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση XRD, η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), αλίτη (NaCl), χαλαζία (SiO_2) και ανυδρίτη (CaSO_4). Σε μικρότερο βαθμό παρατηρήθηκαν και άλλες πιο σύνθετες κρυσταλλικές δομές, όπως ο ντεφερνίτης ($\text{Ca}_6\text{SiO}_{26}\text{C}_{1.74}\text{O}_{5.8}(\text{OH})_8$) και ο θερμονατρίτης ($\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})$).

Από την ανάλυση βαρέων μετάλλων, σύμφωνα με τη μέθοδο TCLP, προέκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων αποτελεί επικίνδυνο απόβλητο, συνεπώς χρήζει επεξεργασίας πριν την απόθεσή της σε κάποιο χώρο διάθεσης αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, η εκχύλιση του ψευδαργύρου ανήλθε στα 11,800 mg/L υπερβαίνοντας κατά πολύ το όριο ασφαλούς διάθεσης, το οποίο είναι ίσο με 5 mg/L. Επίσης, η συγκέντρωση του μολύβδου ήταν ίση με 6,0172 mg/L υπερβαίνοντας οριακά το υποδεικνυόμενο όριο των 5 mg/L. Εντός των θεσπισμένων ορίων της ασφαλούς διάθεσης παρουσιάστηκαν οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων της ιπτάμενης τέφρας σε βάριο, χρώμιο, κάλιο και νικέλιο.

Όσον αφορά στα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, για τη σύνθεσή τους επιλέχθηκαν συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH ίσες με 1, 2, 4 και 6M, ενώ για κάθε συγκέντρωση εξετάστηκαν τρία ποσοστά ανάμιξης ιπτάμενης τέφρας ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη (20, 30 και 50%).

Από τα ακτινοδιαγράμματα XRD προέκυψε ότι σε όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν παρατηρήθηκαν σχεδόν οι ίδιες ορυκτολογικές φάσεις με κύριο χαρακτηριστικό την ύπαρξη χαλαζία, αλίτη, θερμονατρίτη και ασβεστίτη, ορυκτά τα οποία περιέχονται και στην ιπτάμενη τέφρα. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός δεν ενίσχυσε σε μεγάλο βαθμό τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών σχηματισμών.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου TCLP για την εκχυλισσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων όλων των παραγόμενων γεωπολυμερών είναι χαμηλότερες από αυτές

στο αρχικό δείγμα τις ιπτάμενης τέφρας και εντάσσονται όλες στα θεσπισμένα αποδεκτά όρια. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων με χρήση της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού κατέστη εφικτή.

Ειδικότερα, όσον αφορά στο ψευδάργυρο, που παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση στο αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας, η εκχύλισή του περιορίστηκε κατά πολύ και στις τέσσερις πειραματικές σειρές. Ιδιαίτερα στα γεωπολυμερή όπου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 6M, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν μη ανιχνεύσιμη. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του μολύβδου, το δεύτερο σε επικινδυνότητα μέταλλο στην ιπτάμενη τέφρα, αυτές κυμάνθηκαν από 0,0001 έως 0,0055 mg/l, εκατοντάδες χαμηλότερες από το όριο της EPA, το οποίο είναι ίσο με 5 mg/l. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι αυξάνοντας το ποσοστό συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας στη σύνθεση των γεωπολυμερών, αυξάνεται και η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, η αύξηση αυτή δεν ήταν σε καμία περίπτωση ανησυχητική. Τέλος, προέκυψε ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH από 1M σε 6M, μειώνεται αισθητά η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις αντοχής των γεωπολυμερών σε μονοαξονική θλίψη, προέκυψε ότι όλα τα δοκίμια παρουσίασαν αντοχή μεγαλύτερη από 0,414 MPa, τιμή η οποία καθορίζεται ως το κατώτατο όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών. Συνεπώς, κατέστη δυνατή η στερεοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων σε γεωπολυμερικές μήτρες. Πιο συγκεκριμένα, οι αντοχές στα γεωπολυμερή κυμάνθηκαν από 0,66 έως 7 MPa.

Οι υψηλότερες αντοχές παρατηρήθηκαν για τα γεωπολυμερή με περιεκτικότητα ιπτάμενης τέφρας 50%, αναφορικά με την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη. Δεδομένου ότι η εν λόγω ιπτάμενη τέφρα περιέχει 89,2 % CaO, η αύξηση της αντοχής των δοκιμίων αποδόθηκε στην επακόλουθη αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του CaO στο γεωπολυμερικό μίγμα. Επίσης, η αύξηση του χρόνου ωρίμανσης των δοκιμίων από 7 σε 28 ημέρες είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής στις περισσότερες περιπτώσεις. Αναφορικά με την επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH στην αντοχή των γεωπολυμερών, διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του από 1 σε 6M, συνεπώς και η περιεκτικότητα σε Na₂O στα γεωπολυμερή, επέρχεται μείωση της αντοχής.

7.2 Προτάσεις

Ενδιαφέρουσες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο γνωστικό αντικείμενο του γεωπολυμερισμού, έχοντας στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος την διαχείριση/αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων, αποτελούν οι ακόλουθες:

- ✓ Σύνθεση γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας ιατρικών αποβλήτων με χρήση διαλύματος καυστικού καλίου ως διάλυμα ενεργοποίησης.
- ✓ Σύνθεση γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με προσθήκη πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο, όπως γυαλί ή άμμος.
- ✓ Μελέτη της επίδρασης του λόγου Si/Al στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.
- ✓ Μελέτη επίδρασης του pH στην εκχυλισσιμότητα βαρέων μετάλλων από γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας.
- ✓ Επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.
- ✓ Σύγκριση διαφορετικών μεθόδων στερεοποίησης/σταθεροποίησης ιπτάμενης τέφρας, με βάση τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία:

1. Γιαννοπούλου Ι., 2008. Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά προϊόντα, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα.
2. Γιδαράκος Ε., 2010. Διαχείριση και επεξεργασία αστικών απορριμμάτων, εργαστηριακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.
3. Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., 2005. «Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός.
4. Μπούρκας Κ., Αραβώσης Κ., Αβραμίκος Η., 2007. «Εναλλακτικές μέθοδοι διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων», Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων.
5. Χριστόπουλος Κ., 2010. Σταθεροποίηση/στερεοποίηση ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
6. Ζαχαράκη Δ., 2005, Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Ορυκτών Πόρων.
7. Ζαχαράκη Δ., 2009. Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Ορυκτών Πόρων.

Διεθνής Βιβλιογραφία:

1. Abanades S., Flamant G., Gagnepain B., Gauthier D., 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration, Journal of Waste Management and Research 20: 55-68

2. Abdulla F, Qdais H.A, Rabi A., 2008. Site investigation on medical waste management practices in northern Jordan, *Journal of Waste Management* 28: 450–8.
3. Aguiar del Toro M., Calmano W., Ecke H., 2009. Wet extraction of heavy metals and chloride from MSWI and straw combustion fly ashes, *Journal of Waste Management* 29: 2494-2499.
4. Aho M., Silvennoinen J., 2004. Preventing chlorine deposition on heat transfer surface with aluminium-silicon rich biomass residue and additive, *Journal of Fuel* 83: 1299-1305.
5. Al-Khatib I.A., Sato C., 2009. Solid health care waste management status at health care centers in the West Bank–Palestinian Territory, *Journal of Waste Management* 29: 2398–2403.
6. Alvarez-Ayuso E., Querol X., Plana F., Alastuey A., Morenoa N., Izquierdo M., Font O., Morenoa T., Diez S., Vazquez E., Barra M., 2008. Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co)combustion fly ashes, *Journal of Hazardous Materials* 154: 175-183
7. Aly Z., Vance E.R., Perera D.S., Hanna J.V., Griffith C.S., Davis J., Durce D., 2008. Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios Si/Al = 1.5–4, *Journal of Nuclear Materials* 378: 172–179.
8. Ananth A.P., Prashanthini V., Visvanathan C., 2010. Healthcare waste management in Asia, *Journal of Waste Management* 30: 154–161.
9. Anastasiadou K., Christopoulos K., Mousios E., Gidaracos E., 2012. Solidification/stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration facility, *Journal of Hazardous Materials* 207–208: 165–170
10. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Greco T., Montanaro F., Santoro L., 2008. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products, *Journal of Waste Management* 28: 416–423.
11. Al-Otoom A.Y., Elliott L.K., Moghtaderi B., Wall T.F., 2005. The sintering temperature of ash, agglomeration, and defluidisation in a bench scale PFBC, *Journal of Fuel* 84: 109-114.
12. Arikan M., 2009. Properties of blended cements with thermally activated kaolin, *Journal of Construction and Building Materials* 23: 62-70.

13. Aubert J.E., Husson B., Sarramone N., 2006. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement, Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash, *Journal of Hazardous Materials B136*: 624–631
14. Bakharev T., 2005. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Journal of Cement and Concrete Research* 35: 1224-1232.
15. Bankowski P., Zou L., Hodges R., Singh P.S., Trigg M., 2002. Brown coal fly ash stabilisation by inorganic polymers. In: Lukey, G.C. (Ed.), *Proceedings of International Conference Geopolymers*, Melbourne, Australia, 28–29 October (in CD-ROM).
16. Bankowski P., Zou L., Hodges R., 2004. Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash, *Journal of Mineral Engineering* 17: 159-166.
17. Bao Y., 2004. Binders for radioactive waste forms made from pretreated calcined sodium bearing waste, *Journal of materials science* 39: 481-488
18. Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D. and Thaumaturgo C., 1999. Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica', In *Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere '99*, Saint-Quentin, France, 65–77.
19. Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., 2003a. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Journal of Materials Letters* 57: 1477-1482.
20. Barbosa, V.F.F., Mackenzie K.J.D., 2003b. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Journal of Materials Research Bulletin* 38: 319-331.
21. Bishop P.L., 1988. Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes, *Journal of Hazardous Waste and Hazardous Materials* 5: 129-143.
22. Blenkarn J.I., 2006a. A backward step: landfill disposal of clinical waste, *Journal of Hospital Infection* 63: 105–112.
23. Blenkarn J.I., 2006b. Standards of clinical waste management in UK hospitals, *Journal of Hospital Infection* 62: 300–303

24. Boghetich G., Liberti L., Notarnicola M., Palma M., Petruzzelli D., 2005. Chloride extraction for quality improvement of municipal solid waste incinerator ash for the concrete industry, *Journal of Waste Management* 23: 57-61.
25. Coker A., Sangodoyin A., Sridhar M., Booth C., Olomolaiye P., Hammond F., 2009. Medical waste management in Ibadan, Nigeria: Obstacles and prospects, *Journal of Waste Management* 29: 804–811.
26. Cha C.Y., Carlisle C.T., 2001. Microwave process for volatile organic compound abatement, *Journal of Air and Waste Management Association* 51: 1628–1641.
27. Chang F.Y, Wey M.Y., 2006. Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes, *Journal of Hazardous Materials B138*: 594–603
28. Chareerat T, Lee-Anansaksiri A, Chindapasirt P. Synthesis of high calcium fly ash and calcined kaolin geopolymer mortar. In: *Int Conf Concr Geopolym*, Khon Kaen, Thailand; 2006. p. 327–35.
29. Charles H. K., Lam, Alvin W.M., Patrick Barford J., McKay G., 2010. Use of Incineration MSW Ash: A Review, *Journal of Sustainability* 2: 1943-1968
30. Cheng T.W., Chiu J.P., 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Journal of Minerals Engineering* 16: 205-210.
31. Chindapasirt P., Chareerat T., Sirivivananon V., 2007. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Journal of Cement and Concrete Composites* 29: 224-9.
32. Cioffi R., Maffucci L., Santoro L., 2003. Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue, *Journal of Resources Conservation and Recycling* 40: 27-38.
33. Comrie D.C., Paterson J.H. and Ritcey D.J., 1988. Geopolymer Technologies in Toxic Waste Management, In *Proceeding of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:107-123.
34. Da Bo, Fu-Shen Zhang, Lijuan Zhao, Influence of supercritical water treatment on heavy metals in medical waste incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 66–71

35. Davidovits, J., 1984. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. US Patent 4,472,199.
36. Davidovits J., 1988a. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In: Davidovits J., Orlinski J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 19–23.
37. Davidovits, J., 1988b. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 25–48.
38. Davidovits J., Davidovits M., 1988c. Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites, Journal of Ceramic Engineering Science Proceedings 9: 842–53.
39. Davidovits J., 1988d. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 125–134.
40. Davidovits J., 1988e. Geopolymeric reactions in archaeological cements and in modern blended cements. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 93–106.
41. Davidovits J., 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis 37: 1633-1656.
42. Davidovits J., 1994. Properties of geopolymer cements, in: Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, (vol. 1), SRIBM, Kiev, Ukraine, pp. 131–149.
43. Davidovits J., 2005. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, pp. 9-15.
44. De Silva P., Sagoe-Crenstil K., Sirivivatnanon V., 2007. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, Journal of Cement and Concrete Research 37: 512-518.
45. De Silva P, Sagoe-Crenstil K., 2008. Medium-term phase stability of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O geopolymer system, Journal of Cement and Concrete Research 38: 870-6.

46. Dhadse S., Kumari P., Bhagia L.J., 2008. Fly ash characterization, utilization and government initiatives in India-A review, *Journal of Scientific and Industrial Research* 67: 11-18.
47. Diaz L.F., Eggerth L.L, Enkhtsetseg S., Savage G.M., 2008. Characteristics of healthcare wastes, *Journal of Waste Management* 8: 1219–26.
48. Duxson P., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., Mallicoat S.W., Kriven W.M., 2005a. Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, *Journal of Ceramic Transactions* 165: 71–85.
49. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., 2005b. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Journal of Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 269: 47–58.
50. Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G.C., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., 2007b. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Journal of Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 292: 8-20.
51. Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., Van Deventer J.S.J., 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science* 42: 2917-2933.
52. Duxson P., Provis J.L., 2008. Designing Precursors for Geopolymer Cements, *Journal of American Ceramic Society* 91: 3864-3869.
53. Elimbi A., Tchakoute H.K., Njopwouo D., 2011. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, *Journal of Construction and Building Materials* 25: 2805–2812.
54. El-Salam M.M., 2010. Hospital waste management in El-Beheira Government, Egypt, *Journal of Environmental Management* 91: 618–629.
55. Eusden J.D., Eighmy T.T., Hockert K., Holland E., Marsella K., 1999. Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash, *Journal of Applied Geochemistry* 14: 1073-1091.
56. Fernandez-Jimenez A., Palomo A., Criado M., 2005. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Journal of Cement and Concrete Research* 35: 1204-1209.

57. Ferreira C.D., Jensen P., Ottosen L., Ribeiro A., 2008. Preliminary treatment of MSW fly ash as a way of improving electro-dialytic remediation, *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 43: 837-843
58. Ferreira C., Ribeiro A.B., Ottosen L.M., 2002. Study of Different Assisting Agents for the Removal of Heavy Metals from MSW Fly Ashes, *Journal of Waste Management and Environment* 77: 339-347
59. Fletcher R.A., MacKenzie K.J.D., Nicholson C.L., Shimada S., 2005. The composition range of aluminosilicate polymers, *Journal of European Ceramic Society* 25: 1471-1477.
60. Granizo M.L, Alonzo S., Blanco-Varela M.T., Palomo A., 2002. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction, *Journal of American Ceramic Society* 85: 225-31
61. Grutzeck M.W., Siemer D.D., 1997. Zeolites synthesised from class F fly ash and sodium aluminate slurry, *Journal of American Ceramic Society* 80: 2449-2458.
62. Guo X., Shi H., Warren A. Dick, 2010. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Journal of Hazardous Cement & Concrete Composites* 32: 142-147.
63. Habert G., Billard C., Rossi P., Chen C., Roussel N., 2010. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Journal of Cement and Concrete Research* 40: 820-826.
64. Habert G., D'Espinose de Lacaillerie J.B., Roussel N., 2011. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, *Journal of Cleaner Production* 19: 1229-1238
65. Hardjito D., Wallah S.E., Rangan B.V., 2002. Research into engineering properties of geopolymer concrete. In: Lukey, G.C. (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Geopolymers, Melbourne, Australia, 28–29 October* (in CD-ROM).
66. Hermann E., Kunze C., Gatzweiler R., Kiesig G., Davidovits J., 1999. Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long-term-stability, Part I: Laboratory investigations Part II: Pilot-scale experiment. In: Davidovits J., Davidovits R., James C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, France, June 30–July 2*, pp. 211-228.

67. Huang Y., Han M., 2011. The influence of α -Al₂O₃ addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products, *Journal of Hazardous Materials* 193: 90-94.
68. Ikeda, K., 1998. Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* 114: 497–500.
69. Insa E., Zamorano M., Lopez R., 2010. Critical review of medical waste legislation in Spain Resources, *Journal of Conservation and Recycling* 54: 1048–1059
70. Ivanova I., Aiello R., Nagy J.B., Crea F., Derouane E.G., Dumont N., Nastro A., Subotic B., Testa F., 1994. Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gelprecursors:II. Multinuclear magnetic resonance characterization. *Journal of Microporous Materials* 3: 245-257.
71. Izquierdo M., Querol X., Davidovits J., Antenucci D., Nugterend H., Fernández-Pereira C., 2009. Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching, *Journal of Hazardous Materials* 166: 561-566
72. Jang Y.C., Lee C., Yoon O.S., Kim H., 2006. Medical waste management in Korea, *Journal of Environmental Management* 80: 107–115.
73. Jung C.H., Matsuto T., Tanaka N., Okada T., 2004. Metal distribution in incineration Residues of municipal solid waste (MSW) in Japan, *Journal of Waste Management* 24: 381–391.
74. Kamel Al-Zboona, Mohammad S., Al-Harabshehb, Falah Bani Hania, 2011, Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 188: 414-421
75. Karagiannidis A., Papageorgiou A., Perkoulidis G., Sanida G., Samaras P., 2010. A multi-criteria assessment of scenarios on thermal processing of infectious hospital wastes: A case study for Central Macedonia, *Journal of Waste Management* 30: 251–262
76. Khale D., Rubina Chaudhary R., 2007. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Material Science* 42: 729-746

77. Khalil M.Y., Merz E., 1994. Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers, *Journal of Nuclear Materials* 211: 141-148.
78. Kirschner A.V., Harmuth H., 2004. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials, *Journal of Ceramics-Silikáty* 48: 117-120
79. Komnitsas K., Zaharaki D., 2007. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Journal of Minerals Engineering* 20: 1261–1277
80. Komnitsas K.A., 2011. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities, *Journal of Procedia Engineering* 21: 1023-1032
81. Kougemitrou I., Godelitsas A., Tsabaris C., Stathopoulos V., Papandreou A., Gamaletsos P., Economou G., Papadopoulos D., 2011. Characterisation and management of ash produced in the hospital waste incinerator of Athens, Greece, *Journal of Hazardous Materials* 187: 421–432.
82. Kuo H.W., Shu S.L., Wu C.C., Lai J.S., 1999. Characteristics of medical waste in Taiwan, *Journal of Water Air Soil Pollution* 114: 413–421.
83. Miller N.A., Stirling C.D., Nicholson C.L., 2005. The relationship between cure conditions and flexural properties in flyash-based geopolymers. In: Davidovits, J. (Ed.), *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp. 121–122.
84. Lancellotti I., Kamseu E., Michelazzi M., Barbieri L., Corradi A., Leonelli C., 2010. Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash, *Journal of Waste Management* 30: 673–679
85. Lee B.K., Ellenbecker M.J., Moure-Eraso R., 2004. Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical waste, *Journal of Waste Management* 24: 143–151.
86. Lee W.K., Van Deventer J.S.J., 2002a. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Journal of Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 211: 115-126

87. Lee W.K., Van Deventer J.S.J., 2002b. Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Journal of Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 211: 49-66
88. Lei Zheng *, Wei Wang, Yunchun Shi, The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer, *Chemosphere* 79 (2010) 665–671
89. Li M., Xiang J., Hu S., Sun L.S., Li P.S., Sun X.X., 2004. Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator, *Journal of Fuel*, 83: 1397-1405.
90. Liew Y.M, Kamarudin H., Mustafa A.M., Al Bakri, Luqman M., Khairul Nizar I., Ruzaidi C.M., Heah C.Y., 2012. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, *Journal of Construction and Building Materials* 30: 794-802
91. Lima R., Saloca M., 2003. Technical note: An effective thermal technology for the detoxification of MSW fly ash. *International Journal of Environmental Technology and Management* 3: 212-218.
92. Lombardia F., Mangialardi L. Piga P., Sirini, 1998. Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash, *Journal of Waste Management* 18: 99-106
93. Luna Galiano Y., Fernandez Pereira C., Vale J., 2011. Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers, *Journal of Hazardous Materials* 185: 373-381
94. Mangialardi T., 2003. Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process, *Journal of Hazardous Materials* 98: 225-240.
95. Maragkos I., Giannopoulou I.P., and Pantias D., 2009. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Journal of Minerals Engineering* 22: 196-203.
96. Mohee R., 2005. Medical wastes characterization in healthcare institutions in Mauritius, *Journal of Waste Management* 25: 575–81.
97. Moritz, J.M., 1995. Current legislation governing clinical waste disposal, *Journal of Hospital Infection* 30: 521–530.
98. Murray H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Journal of Applied Clay Science* 17:207-21.

99. Nema S.K., Ganeshprasad K.S., 2002. Plasma pyrolysis of medical waste, *Journal of Current Science* 83: 271–278.
100. Nemathaga, F., Maringa, S., Chimuka, L., 2008. Hospital solid waste management practices in Limpopo Province, South Africa: a case study of two hospitals. *Waste Management* 28: 1236–1245.
101. Palomo A, Macias A, Blanco MT, Puertas F., 1992. Physical, chemical and mechanical characterization of geopolymer. In: *Proceedings of the 9th international congress on the chemistry of cement*, p. 505–11.
102. Palomo A., 2003a. Alkaline activation of fly ashes: Manufacture of concretes not containing Portland cement, *Journal of Cement and Concrete Research* 33: 281.
103. Palomo A., Lopez dela Fuente J.I., 2003b Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part I. Stabilisation of boron, *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Number 2, February , pp. 281-288
104. Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th., Kakali G., 2007. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *Journal of Materials Science* 42: 2967-2973.
105. Pnias D., Giannopoulou I. Perraki Th., 2007. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 301: 246-254.
106. Park H., Lee H., Kim M., Lee J., Seong S.Y., Ko G., 2009. Detection and hazard assessment of pathogenic microorganisms in medical waste, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 44: 995–1003.
107. Pavel Rovnaník, 2010. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Journal of Construction and Building Materials* 24: 1176–1183.
108. Peigang H., Dechang J., Tiesong L., Meirong W., Yu Z., 2010. Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites, *Journal of Ceramics International* 36: 1447-1453

109. Perera, D.S., Blackford, M.G., Vance, E.R., Hanna, J.V., Finnie, K.S., Nicholson, C.L., 2004. Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. In: Klemmer, J., Fert, A., Bass, J., Sun, J.Z. (Eds.), Proceedings of the Materials Research Society Symposium 607–612.
110. Perera D.S., Uchida O., Vance E.R., Finnie K.S., 2007. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers, *Journal of Material Science* 42: 3099-3106.
111. Phair J.W., Van Deventer J.S.J., Smith J.D., 2000. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research* 39: 2925-2934.
112. Phair, J.W., 2001a. Compositional effects and microstructure of fly ashbased geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
113. Phair J.W., Van Deventer J.S.J., 2001b. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Journal of Minerals Engineering* 14: 289-304.
114. Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., 2005a. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Journal of Chemistry of Materials* 17: 3075–3085.
115. Provis J.L., Duxson P., Van Deventer J.S.J., Lukey G.C., 2005b. The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, *Journal of Chemical Engineering Research and Design* 83: 853–860.
116. Provis J.L., Van Deventer J.S.J., 2007b. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modeling, *Journal of Chemical Engineering Science* 62: 2318-2329.
117. Provis J.L., Van Deventer J.S.J., 2007c. Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry, *Journal of Materials Science* 42: 2974-2981.
118. Provis J.L., Duxson P., Van Deventer J.S.J., 2010. The role of particle technology in developing sustainable construction materials, *Journal of Advanced Powder Technology* 21: 2-7.
119. Pruss, A., Giroult, E., Rushbrook, P., 1999. Safe Management of Wastes from Healthcare Activities, WHO, Geneva. www.who.int.

120. Qdais H.A, Rabi A., Abdulla F., 2007. Characteristics of the medical waste generated at the Jordanian hospitals, *Journal of Clean Technology and Environmental Policy* 9: 147–52.
121. Qin Li, Hui Xu, Feihu Li, Peiming Li, Lifeng Shen, Jianping Zhai, 2012. Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes, *Journal of Fuel*, in press.
122. Quina M.J. Bordado J.C. Quinta-Ferreira R.M., 2008. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview, *Journal of Waste Management* 28: 2097-2121.
123. Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C, Van Deventer J.S.J., 2008. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation, *Journal of Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 318: 97-105
124. Reijnders L., 2005. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review, *Journal of Resources Conservation and Recycling* 43: 313-336.
125. Rogers D.E.C., Brent A.C., 2006. Small-scale medical waste incinerators – experiences and trials in South Africa, *Journal of Waste Management* 26: 1229–1236.
126. Ruoyan G., Lingzhong X., Huijuan L., Chengchao Z., Jiangjiang H., Yoshihisa S., Salkin, I.F., 2003. Conventional and alternative technologies for the treatment of infectious waste. *Journal of Material Cycles Waste Management* 5: 9–12.
127. Shim Y.S., Rhee S.W., Lee W.K., 2005. Comparison of leaching Characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan, *Journal of Waste Management* 25: 473-480.
128. Shinee E., Gombojav E., Nishimura A., Hamajima N., Ito K., 2008. Healthcare waste management in the capital city of Mongolia. *Journal of Waste Management* 28: 435–441.
129. Singh P.S., Bastow T., Trigg M., 2005. Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR, *Journal of Materials Science* 40: 3951-3961.

130. Sohrab Hossain, Amutha Santhanam, Nik Norulaini N.A., Mohd Omar A.K., 2011. Clinical solid waste management practices and its impact on human health and environment – A review, *Journal of Waste Management* 31: 754–766
131. Steenari B.M., Karlsson L.G., Lindqvist O., 1999. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration, *Journal of Biomass and Bioenergy* 16: 119-136.
132. Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., 2010. Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based Geopolymer, *Journal of Construction and Building Materials* 24: 236-240
133. Subaer, Van Riessen A., 2007. Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers, *Journal of Materials Science* 42: 3117-3123.
134. Sukandar S., Kenji Yasuda, Masaru Tanaka, Isao Aoyama, 2006. Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison, *Journal of Environmental Pollution* 144: 726-735
135. Sukandar S., Tri Padi, Masaru Tanaka, Isao Aoyama, 2009. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates: Heavy metals and ecotoxicity evaluation, *Journal of Waste Management* 29: 2065–2070
136. Swanepoel J.C., Strydom C.A., 2002. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Journal of Applied Geochemistry* 17: 1143-1148.
137. Taghipour H., Mosaferi M., 2009. Characterization of medical waste from hospitals in Tabriz, Iran, *Journal of Science of the Total Environment* 407: 1527–1535
138. Temuujin J., Van Riessen A., Williams R., 2009. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *Journal of Hazardous Materials* 167: 82-88
139. Tsakona, M., Anagnostopoulou, E., Gidaracos, E., 2007. Hospital waste management and toxicity evaluation: a case study, *Journal of Waste Management* 27: 912-920.
140. Tudor T.L., Barr S.W., Gilg A.W., 2007. Linking intended behaviour and actions: a case study of healthcare waste management in the Cornwall NHS, *Journal of Resources, Conservation and Recycling* 51: 1–23.

141. Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C., 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of Hazardous Materials* 139: 506–513.
142. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.G.J., Lorenzen L., 1997. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, *Journal of Mineral Engineering* 10: 659-669.
143. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, *Journal of Metall Mater Trans B*, 29: 283-291.
144. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Schwartzman A., 1999. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part II material and leaching characteristics, *Journal of Minerals Engineering* 12: 75–91.
145. Van Jaarsveld J.G.S., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., 2000. The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation. In: Griffiths, P., Spry, A. (Eds.), *Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy*, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, 11–13 September, Melbourne, Australia, pp. 363–371.
146. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Lukey G.C., 2002. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, *Journal of Chemical Engineering* 89: 63-73.
147. Vassilev S.V, Vassileva C.G., 1996. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. *Fuel Process Technol* 48:85–106.
148. Villa C., Pecina E.T., Torres R., Gómez L., 2010. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite, *Journal of Construction and Building Materials* 24: 2084-2090
149. Visvanathan, C., 1996. Hazardous waste disposal, *Journal of Resources, Conservation and Recycling* 16: 201–212.
150. Wang H., Li H., Yan F., 2005. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers. *Journal of Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects* 268: 1–6.

151. Wei T., Chushi K., 2010. Investigation of healthcare waste management in Binzhou District, China. *Journal of Waste Management* 30: 246–250.
152. Weng L., Sagoe-Crentsil K., Brown T., 2002. Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems, presented to Geopolymer, International Conference, 28–29 October, Melbourne, Australia.
153. Wey M.Y., Liu K.Y., Tsai T.H., Chou J.T., Thermal treatment of the fly ash from municipal solid waste incinerator with rotary kiln, *Journal of Hazardous Materials* 2006, 137: 981-989.
154. Wiles C.C., 1996. Municipal solid waste combustion ash: State-of-the-knowledge, *Journal of Hazardous Materials* 47: 325-344.
155. Williams R., Van Riessen A., 2010. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD, *Journal of Fuel* 89: 3683-3692
156. Xu H., Van Deventer J.S.J., 2000a. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59: 247-266.
157. Xu H., Van Deventer J.S.J., 2000b. Ab initio calculations on the five-membered alumino-silicate framework rings model: implications for dissolution in alkaline solutions, *Journal of Computers and Chemistry* 24: 391-404.
158. Xu, H., 2001. Geopolymerisation of aluminosilicate minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
159. Xu H., Van Deventer J.S.J., 2002a. Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM, *Journal of Cement and Concrete Research* 32: 1705-1716.
160. Xu H., Van Deventer J.S.J., 2003. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspar, *Journal of Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 216: 27-44.
161. Xu J.Z., Zhou Y.L., Chang Q., Qu H.Q., 2006. Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers, *Journal of Materials Letters* 60: 820- 822.

162. Yan R., Liang D.T., Tsen L., 2005. Case-studies-Problemsolving in fluidized bed waste fuel incineration, *Journal of Energy Conservation and Management* 46: 1165-1178.
163. Yip C.K., Van Deventer J.S.J., 2001. Effect of granulated blast furnace slag on geopolymerisation. In: CD-ROM Proceedings 6th World Congress of Chemical Engineering Melbourne, Australia, 23–27 September (in CD-ROM)
164. Yip C.K., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Journal of Cement and Concrete Research* 35: 1688-1697.
165. Youcai Z., Lijie S., Guojian L., 2002. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes, *Journal of Hazardous Materials* 95: 47-63.
166. Yunsheng Z., Wei S., Qianli C., Lin C., 2007. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer, *Journal of Hazardous Materials* 143: 206-213
167. Zaharaki D., Komnitsas K., Perdikatsis V., 2006. Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, In Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 25-27 September, Chania, Crete, Greece, 63-68.
168. Zhang Y., Sun-Wei., 2006. Fly ash based geopolymer concrete. *Journal of Indian Concrete* 22:1–5.
169. Zhao L.J. Zhang F.S., Hao Z.P., Wang H.L., 2008. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in different types of hospital waste incinerator ashes, *Journal of Science of the Total Environment* 397: 24–30.
170. Zhao L.J, Zhang F.S., Wang K.S., Zhu J.X., 2009. Chemical properties of heavy metals in typical hospital waste incinerator ashes in China, *Journal of Waste Management* 29: 1114–1121.
171. Zheng Peng, Qiong Ding, Yangzhao Sun, Chen Jiang, Xinhua Gao, Jianhua Yan, 2010, Characterization of mechanochemical treated fly ash from a medical waste incinerator, *Journal of Environmental Sciences* 22: 1643–1648
172. Zheng L., Wang W., Shi Y., 2010. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer, *Journal of Chemosphere* 79: 665-671

173. Zibouche F, Kerdjoudj H, d'Espinose de Lacaillerie JB, Van Damme H., 2009. Geopolymers from algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, Journal of Applied Clay Science 43: 453-458.

Διαδίκτυο:

1. www.eedsa.gr/Contents.aspx?CatId=125
2. www.apotefrotiras.gr
3. www.amptek.com
4. www.geopolymer.org
5. www.who.int
6. www.ypeka.gr