



Διπλωματική εργασία:

“ Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρία μεταλλουργίας Χαλκού ”

Λυρώνης Κωνσταντίνος

Εξεταστική επιτροπή:

Κορνίτσας Κων/νος, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αγιουτάντης Ζαχαρίας, Καθηγητής

Περδικάτσης Βασίλης, Καθηγητής

Χανιά
Οκτώβριος 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	7
1.1 Εισαγωγή	7
1.2 Ιστορική αναδρομή	8
1.3 Ορολογία	9
1.4 Τσιμέντο Portland και ποζολανικές αντιδράσεις	10
1.5 Χημεία, μηχανισμοί, αντιδράσεις και σχηματισμός δομής	11
1.6 Ιδιότητες συνδετικών υλικών των γεωπολυμερών	14
1.7 Σύνθεση των γεωπολυμερών	16
1.8 Χημικές και μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών	17
1.9 Εφαρμογές των γεωπολυμερών	19
1.9.1 Εφαρμογή στην επεξεργασία των αποβλήτων	21
1.9.2 Προσβολή των γεωπολυμερών με χημικά	25
1.9.3 Γεωπολυμερισμός αργιλοπυριτικών ορυκτών	25
1.9.4 Βαθμός διαλυτοποίησης ορυκτών σε αλκαλικά μέσα	27
1.9.5 Αντοχή ορυκτών γεωπολυμερών	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
Εισαγωγή	37
2.1 Σκωρία	37
2.2 Σύνθεση γεωπολυμερών	39
2.3 Εργαστηριακή μεθοδολογία	39
2.4 Παρατηρήσεις κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ	43
3.1 Τρόπος δημιουργίας και επεξεργασίας δοκιμίων	43
3.2 Πίνακες σύστασης δοκιμίων	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ	56
4.1 Εισαγωγή	56

4.2 Διαγράμματα αντοχής σε θλίψη-παραμόρφωση	58
4.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων τιμών αντοχής	62
4.4 Επίδραση κοκκομετρίας	62
4.5 Επίδραση NaOH/KOH	66
4.6 Επίδραση θερμοκρασίας έψησης	67
4.7 Επίδραση χρόνου γήρανσης	69
4.8 Επίδραση παραμένουσας υγρασίας	70
4.9 Παρατηρήσεις	72
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	 73
5.1 Γενικά	73
5.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις	73
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-	 80
Συμπεράσματα	80
Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	81
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	 82
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	 87

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα Σεπτέμβριος 2005- Ιούνιος 2006. Είναι η τρίτη διπλωματική εργασία που εκπονείται στο γνωστικό αντικείμενο της σύνθεσης γεωπολυμερών από μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απόβλητα.

Ερευνά πειραματικά την δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από απόβλητα μεταλλουργικής βιομηχανίας και συγκεκριμένα σκωρίας από μεταλλουργία χαλκού με σκοπό την αξιοποίηση και παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας. Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν γίνει σε πολύ λίγα ερευνητικά ιδρύματα του εξωτερικού και ειδικότερα στην Αυστραλία.

Στο συγκεκριμένο σημείο θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κ. Κομνίτσα για την επιλογή του θέματος, την συμπαράσταση και την γενικότερη καθοδήγησή του κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, την ανάλυση και την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Επιπρόσθετα, οφείλω να ευχαριστήσω την κα. Ζαχαράκη Δήμητρα για την αμέριστη συμπαράστασή της και σημαντική της βοήθεια κατά την διάρκεια όλων των σταδίων κατανόησης του θέματος, της πειραματικής διαδικασίας και επεξεργασίας.

Τέλος θεωρώ σημαντικό να ευχαριστήσω τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη και την κα. Όλγα Παντελάκη για την αμέριστη βοήθεια τους και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από απόβλητα μεταλλουργικής βιομηχανίας και πιο συγκεκριμένα από σκωρίες μεταλλουργίας χαλκού, με απώτερο σκοπό την αξιοποίησή τους και την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας.

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών έγινε ανάμειξη σκωρίας με καολινίτη και διαλύματα NaOH ή KOH, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ και απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε χύτευση του παραγόμενου πολφού σε ειδικές μήτρες και θέρμανση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η μετρούμενη παράμετρος ήταν η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη μετά από διάφορους χρόνους γήρανσης. Η μεγαλύτερη αντοχή που προέκυψε ήταν 22 MPa.

Από την ερμηνεία των αποτελεσμάτων προέκυψαν σημαντικά δεδομένα ως προς την σύνθεση των γεωπολυμερών και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα. Η αλληλεπίδραση κοκκομετρίας, θερμοκρασίας και χρόνου γήρανσης θεωρείται σημαντική.

Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις των γεωπολυμερών προέκυψαν πολύ σημαντικά δεδομένα για την καλύτερη ανάλυση και κατανόηση του μηχανισμού δημιουργίας των γεωπολυμερών.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τα παρακάτω κεφάλαια:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια πρώτη εισαγωγή στις έννοιες του γεωπολυμερισμού. Στο δεύτερο και τρίτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή του πειραματικού μέρους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία των δοκιμών της μονοαξονικής θλίψης στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια και στο πέμπτο κεφάλαιο τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων.

Τα τελικά συμπεράσματα και οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα δίνονται στο έκτο κεφάλαιο.

Στο παράρτημα παρατίθεται συγκεντρωτική καταγραφή των δεδομένων της πειραματικής επεξεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως πιθανή τεχνολογική εφαρμογή και λύση για την παραγωγή νέων προϊόντων όπως και για σταθεροποίηση και ακινητοποίηση των τοξικών συστατικών που περιέχονται σε μεταλλευτικά ή μεταλλουργικά απόβλητα.

Παρατηρείται ότι πολύ λίγα πράγματα είναι γνωστά για την φύση των αντιδράσεων που συμβάλλουν στην παραγωγή των νέων αυτών προϊόντων. Μόλις τα τελευταία 20 χρόνια έχει δοθεί η κατάλληλη σημασία στις χρήσιμες χημικές και φυσικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Πολύ λίγα πράγματα είναι γνωστά ακόμα για τους παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό τους. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών συμβάλλουν στην σταθεροποίηση τοξικών και βαρέων μετάλλων. Έρευνες αποδεικνύουν την σπουδαία χρησιμότητα και τις ελκυστικές επιλογές των γεωπολυμερών σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές όπως η σταθεροποίηση τοξικών συστατικών.

Οι βέλτιστες συνθήκες και τα πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών μπορούν να επιτευχθούν μόνο όταν κατανοηθεί πλήρως- και ύστερα από επιστημονική έρευνα- η διαδικασία σχηματισμού τους.

Η φυσική σταθεροποίηση μεγάλων όγκων αποβλήτων προβάλλει ως μια περιβαλλοντική, κοινωνική και πολιτική υποχρέωση. Αποτελεί σημαντική αναγκαιότητα η δημιουργία μιας τεχνολογίας η οποία θα μπορεί εύκολα και οικονομικά να διαχειριστεί μεγάλες ποσότητες απόβλητων, που περιλαμβάνουν μεταξύ των άλλων, ρυπασμένα εδάφη, ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα διαχωρισμού στερεών- υγρών και υλικών που περιέχουν επιβλαβή βαρέα μέταλλα. Επιπλέον οικονομικοί παράγοντες υπαγορεύουν στην βιομηχανία να προχωρήσει προς την κατεύθυνση της ανακύκλωσης. Από

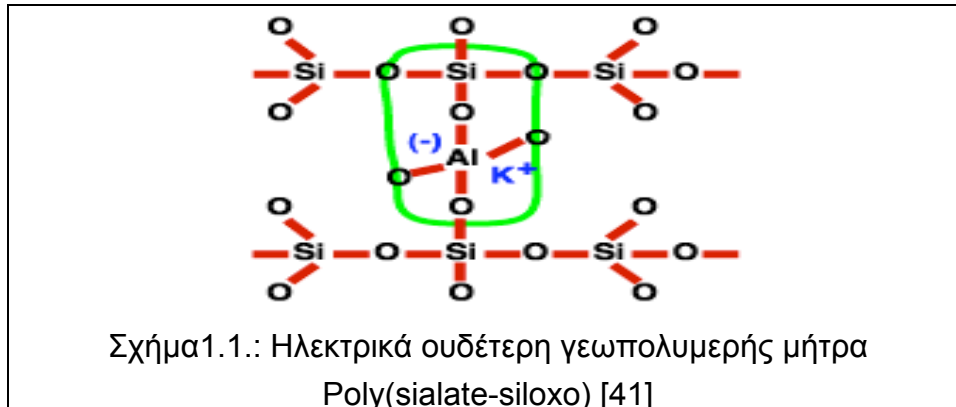
τους διάφορους επιστήμονες που έχουν ασχοληθεί με το παραπάνω θέμα εκτενέστερα έχει προκύψει ότι ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει όλες εκείνες τις προϋποθέσεις ώστε να αποτελέσει μία κερδοφόρα τεχνολογία στην βιομηχανία τόσο της ανακύκλωσης όσο και της αξιοποίησης των αποβλήτων.

1.2 Ιστορική Αναδρομή

Η εκπληκτική ανθεκτικότητα πολλών αρχαίων τσιμέντων και κονιαμάτων ώθησαν την έρευνα να μελετήσει τη φύση και δομή τους. Τα αποτελέσματα, αποδεικνύουν ότι στην πραγματικότητα υπάρχει σαφής διαφορά μεταξύ των αρχαίων κονιαμάτων και των υλικών που χρησιμοποιούνται με βάση το τσιμέντο Portland [1]. Τα αρχαία υλικά φαίνεται ότι ήταν όχι μόνο λόγω φυσικών ιδιοτήτων πιο ανθεκτικά, αλλά παρουσίαζαν και μεγαλύτερη αντοχή κατά την προσβολή τους με οξέα, όπως και κατά την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης. Αρχικά υπήρχε η εντύπωση ότι αυτή η διαφορά οφειλόταν στην ύπαρξη ένυδρου πυριτικού ασβεστίου το οποίο αποτελεί το σημαντικότερο μέρος του τσιμέντου Portland. Ωστόσο ανακαλύφθηκε ότι αυτά τα αρχαία τσιμέντα περιείχαν και κάποιο ποσοστό από C-S-H-gel και συνεπώς οι ερευνητές έστρεψαν την προσοχή τους στα μεγάλα ποσοστά ζεολιθικών φάσεων που περιείχαν τα αρχαία αυτά προϊόντα [2]. Πολύ αργότερα οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι η μακροχρόνια ανθεκτικότητα των αρχαίων κονιαμάτων ήταν αποτέλεσμα των υψηλών περιεχομένων ποσοστών ζεολιθικών και άλλων άμορφων φάσεων [3].

Ως αποτέλεσμα των παραπάνω ο Davidovits στα μέσα της δεκαετίας του 70 υποστήριξε μια αμφιλεγόμενη θεωρία [4] η οποία ανέφερε ότι οι πυραμίδες στην Αίγυπτο χυτεύθηκαν επιτόπου (τεχνητός ζεολιθικός όγκος (πέτρωμα)). Οι πειραματικές εργασίες που ακολούθησαν για την απόδειξη αυτής της θεωρίας, συνέβαλαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας συνδετικών υλικών, επονομαζόμενα «γεωπολυμερή» λόγω της ομοιότητας με οργανικά συμπυκνωμένα πολυμερή [5].

1.3 Ορολογία



Τα γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως άμορφοι συνθετικοί ζεόλιθοι επειδή έχουν λίγο πολύ την ίδια χημική σύσταση. Ορυκτολογικές αναλύσεις με ακτίνες-Χ αποδεικνύουν την απουσία ζεολιθικής δομής και τον άμορφο χαρακτήρα τους.

Ο Davidovits [6] θεωρεί ότι τα γεωπολυμερή αποτελούνται από ένα πολυμερές πλέγμα πυριτίου-οξυγόνου-αργιλίου, με εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου-αλουμινίου ενωμένα μαζί σε τρεις διαφορετικές διευθύνσεις μοιραζόμενα τα άτομα οξυγόνου. Το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου και για τον λόγο αυτό η παρουσία κατιόντων όπως του K^+ και Na^+ είναι απαραίτητη για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του συστήματος. Με σκοπό την καλύτερη περιγραφή της τρισδιάστατης γεωπολυμερικής δομής, καθιερώθηκε μια νέα ονοματολογία κατά την οποία οι δομές παρουσιάζονται ως εξής [5] :

- Poly(sialate) με $[-Si-O-Al-O-]$ ως επαναλαμβανόμενη μονάδα,
- Poly(sialate-siloxo) με $[-Si-O-Al-O-Si-O-]$ ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και
- Poly(sialatedisiloxo) με $[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]$ ως επαναλαμβανόμενη μονάδα.

Αυτά που σήμερα είναι γνωστά ως γεωπολυμερή ορισμένες φορές αναφέρονται ως αλκαλι-αντιδρώντα αλουμινο-πυριτικά υλικά.

Ο Malone συνέταξε έναν κατάλογο από παραπομπές σε θέματα που αφορούν αντιδράσεις μεταξύ ενεργών πυριτικών πηγών και μεταλλικών αλκαλικών διαλυμάτων [7].

Με στόχο να μην υπάρξει σύγχυση με τις συνηθισμένες αντιδράσεις σχηματισμού του τσιμέντου, είναι απαραίτητο να γίνει ένας σύντομος διαχωρισμός μεταξύ των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού και αυτών που συμβάλλουν στην σκλήρυνση του κοινού τσιμέντου Portland (OPC).

1.4 Τσιμέντο Portland και Ποζολανικές Αντιδράσεις

Οι βασικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στην ενυδάτωση του τσιμέντου περιλαμβάνουν τον σχηματισμό ένυδρου πυριτικού ασβεστίου $[(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ και $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Άλλες αντιδράσεις περιλαμβάνουν τον σχηματισμό ετριγκίτη $[(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{32}]$ από γύψο όπως επίσης ένυδρο αργιλικό ασβέστιο $[(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_{19}]$ και υδρογρανάτη $[(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_{12}]$. Ποζολανικά υλικά όπως η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιούνται ως προσθετικά σε μίγματα τσιμέντου με σκοπό την αύξηση της αντοχής και την μείωση του βαθμού συρρίκνωσης. Αυτά τα υλικά αντιδρούν με την άσβεστο που παράγεται από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου, ώστε να σχηματισθούν ενώσεις C-S-H όπως επίσης και ενυδατωμένο αργιλικό ασβέστιο. Η βασική διαφορά μεταξύ των αντιδράσεων σχηματισμού του τσιμέντου και των ποζολανικών αντιδράσεων είναι ότι οι δεύτερες επιταχύνονται από την αύξηση της θερμοκρασίας και την παρουσία αλκαλικών υδροξειδίων. Καθώς λοιπόν οι ποζολανικές αντιδράσεις προχωρούν πιο γρήγορα από τις αντιδράσεις της κανονικής ενυδάτωσης του τσιμέντου, έτσι και τα προϊόντα ή θα έχουν ή δεν θα έχουν την ίδια σύσταση με αυτή του τσιμέντου Portland.

Τα ποζολανικά υλικά μπορούν να λειτουργήσουν και ως χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των γεωπολυμερών παρά το γεγονός ότι ο τρόπος αντίδρασης είναι διαφορετικός, δεδομένου ότι δεν διαχωρίζει την αντίδραση μεταξύ της άσβεστου και του ποζολανικού υλικού αλλά μάλλον αφορά την αλληλεπίδραση του δεύτερου με αλκαλικά μέσα και ιδιαίτερα με πολυπυριτικά

διαλύματα. Το τσιμέντο Portland ορισμένες φορές αναφέρεται και ως ενεργό αλκαλο-πυριτικό ασβέστιο [6].

1.5 Χημεία, Μηχανισμοί, Αντιδράσεις και Σχηματισμός Δομής

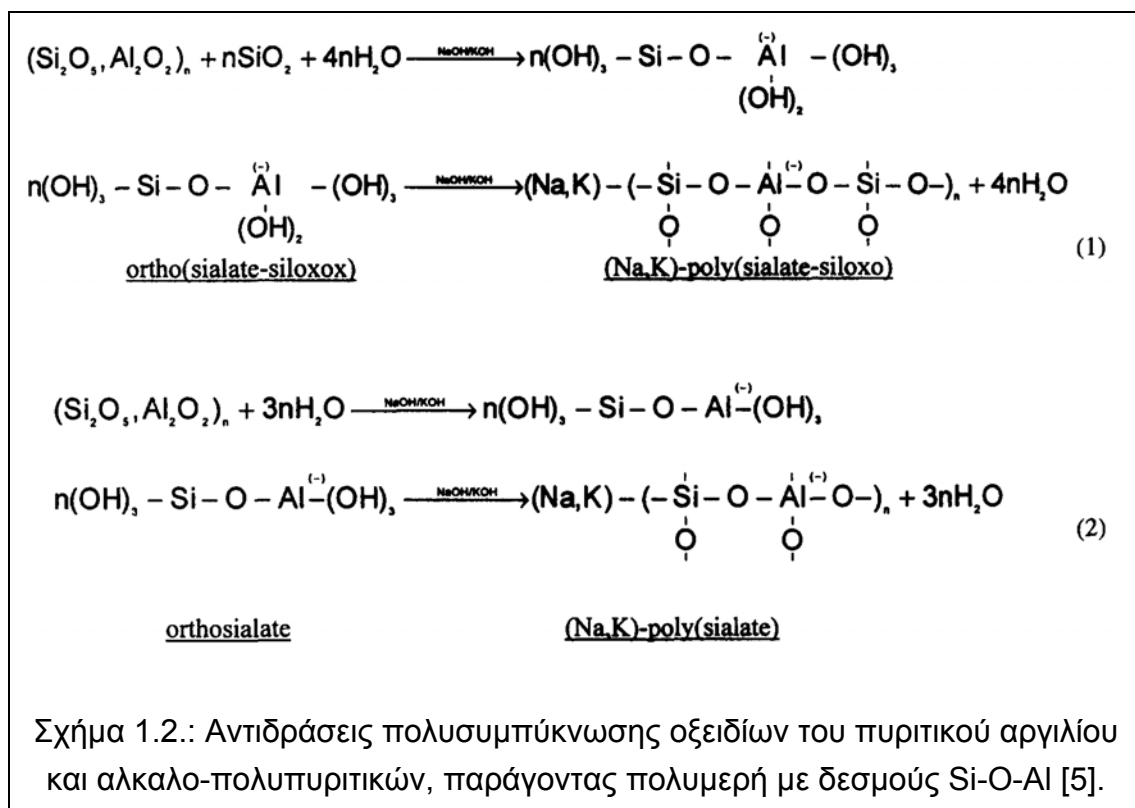
Κατά τους αρχαίους χρόνους συνθετικά πετρώματα σχηματίζονταν με την ανάμιξη καολινίτη, δολομίτη και ασβεστόλιθου με Na_2CO_3 ή K_2CO_3 (το οποίο προερχόταν από τις στάχτες των φυτών ή από λίμνες άλατος) και πυρίτιο [1].

Το παραπάνω μείγμα όταν αναμειχθεί με νερό παράγει NaOH ή KOH το οποίο διαλυτοποιεί μέρος του πυριτίου και προκαλεί ισχυρές αντιδράσεις κατά την δημιουργία των γεωπολυμερών. Ο Purdon [9] ερεύνησε την αντίδραση του καυστικού νατρίου με διάφορα ορυκτά και υλικά που περιείχαν πυρίτιο ή αργίλιο και περιληπτικά αναφέρει ότι περιλαμβάνει δύο στάδια: (1) απελευθέρωση αλουμίνας, πυριτίου και οξέος, (2) σχηματισμός ένυδρου πυριτικού ασβεστίου και αργιλίου καθώς και αναγέννησης του καυστικού διαλύματος. Τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι το αλκαλικό υδροξείδιο δρα ως καταλύτης. Επιπλέον πρότεινε έναν μηχανισμό με τον οποίο ισχυροποιούνται οι δεσμοί αλκαλίου-αργιλίου-πυριτίου που συμμετέχουν στην διεργασία : (1) διάσπαση τόσο του πυριτίου όσο και του αργιλίου από το καυστικό νάτριο και (2) καθίζηση του πυριτικού ασβεστίου ή του ένυδρου αργιλίου και επανασχηματισμό του καυστικού νατρίου.

Στην δεκαετία του εβδομήντα ερευνήθηκαν οι δεσμοί των σκωριών [10] και: (1) προσδιορίστηκε ότι τόσο το ένυδρο αργίλο-πυριτικό ασβέστιο όσο και το ένυδρο αργίλο-πυριτικό νάτριο είναι προϊόντα της στερεοποίησης, (2) επιβεβαιώθηκε ότι τα αργιλικά ορυκτά αντιδρούν κατά την επεξεργασία με αλκαλικά υλικά και σχηματίζουν ένυδρο πυριτικό αργίλιο (ζεόλιθοι). Στην συνέχεια παρατίθεται η διαδικασία στερεοποίησης τσιμέντου από σκωρία [9]: (α) Διαλυτοποίηση αλκαλικών υλικών και παρουσία ιόντων στο διάλυμα, (β) σχηματισμός κολλοειδούς στρώματος πυριτικών αλάτων νατρίου γύρω από τους κόκκους της σκωρίας, (γ) απευθείας διαλυτοποίηση των οξειδίων αργιλίου στο πυριτικό νάτριο,

- (δ) Σχηματισμό ημικρυσταλλικού τομπερμορίτη $[(Ca_{10}(Si_{12}O_{31})(OH)_6 \cdot 8H_2O)]$,
 (ε) Εμφάνιση ένυδρου αργιλο-πυριτικού ασβεστίου με αποβολή νερού και
 (στ) σχηματισμό ζεολίθων και ομοειδών προϊόντων διάφορων συστάσεων. Το στερεό που προκύπτει θα έχει επομένως ποικίλη σύσταση.

Σύμφωνα με μελέτες ο μηχανισμός σκλήρυνσης κατά τον γεωπολυμερισμό ουσιαστικά περιλαμβάνει αρχικά την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης οξειδίων του πυριτικού αργιλίου και αλκαλο-πολυπυριτικών [5], παράγοντας πολυμερή του δεσμού των Si-O-Al [5] όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.2:



Κάθε ποζολανικό συστατικό ή πηγή πυριτίου και αλουμίνας που έχει ήδη διαλυθεί σε αλκαλικό διάλυμα μπορεί να συμμετέχει στην σύνθεση γεωπολυμερών. Εννοιολογικά η διαδικασία σχηματισμού των γεωπολυμερών μοιάζει με αυτή των περισσοτέρων ζεολίθων [11] και περιλαμβάνει, τρία βασικά στάδια: (1) αποσύνθεση των αρχικών υλικών και σχηματισμό προδρόμων υλικών μέσω της πολυμερούς αντίδρασης υδροξυλιο-ιόντων, (2) μερικό προσανατολισμό των κινητών αυτών προδρόμων υλικών όπως επίσης και μερική εσωτερική αναδόμηση των αλκαλο-πολυπυριτικών υλικών και

(3) επανακαταβύθιση και σκλήρυνση σε μια ανόργανη πολυμερική δομή. Παρόλα αυτά υπάρχουν ορισμένες διαφορές μεταξύ του σχηματισμού των ζεολίθων και του γεωπολυμερισμού, οι περισσότερες από τις οποίες σχετίζονται με την σύσταση του αρχικού μίγματος.

Ο Davidovits και οι συνεργάτες του [12,13] αναφέρουν ότι πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένα κριτήρια ώστε να λάβει χώρα ο γεωπολυμερισμός. Αυτά είναι : (1) η μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ πρέπει να είναι μεταξύ 4.0:1 και 6.6:1 στο διάλυμα πυριτίου όπου το M είναι ένα αλκαλικό μεταλλικό κατιόν, (2) το οξείδιο του πυριτικού αργιλίου πρέπει να περιέχει Al το οποίο να είναι διαλυτό και (3) η συνολική μοριακή αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ να είναι μεταξύ 1:5.5 και 1:6.5. Τα παραπάνω ποσοστά αποτελούν ένδειξη μιας τυπικής σύστασης. Ο λόγος για τον οποίο αυτές οι συστάσεις πολλές φορές δεν επαρκούν είναι διότι, βασίζονται σε χημικές αναλύσεις και επιπλέον θεωρείται σχεδόν απίθανο όλο το πυρίτιο ή η αλουμίνα να συμμετέχουν στην αντίδραση σύνθεσης των γεωπολυμερών.

Οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ της σύνθεσης των γεωπολυμερών και των ζεολίθων, αφορούν το ποσοστό της συγκέντρωσης όλων αυτών των προδρόμων συστατικών καθώς και το γεγονός ότι οι ζεόλιθοι συνήθως σχηματίζονται σε κλειστά υδροθερμικά συστήματα σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή. Οι ζεόλιθοι συνήθως κρυσταλλώνονται από υδατικά διαλύματα στα οποία τα πρόδρομα συστατικά παρουσιάζουν κάποια κινητικότητα ενώ υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη διάταξη και ο προσανατολισμός, πριν αποκτηθεί συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή. Αντίθετα ο γεωπολυμερισμός προχωρά πάρα πολύ γρήγορα, χωρίς να υπάρχει αρκετός χρόνος για τον σχηματισμό της κατάλληλης κρυσταλλικής δομής, με αποτέλεσμα να προκύπτει συνήθως μια ημι-άμορφη δομή που εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης.

Κατά την σύνθεση των ζεολίθων, οι ποσοστιαίες αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόκτηση της τελικής κρυσταλλικής δομής, και μαζί με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ, χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό τους [11]. Συνεπώς οι αναλογίες

αυτές επηρεάζουν και τον σχηματισμό της δομής των γεωπολυμερών [12]. Οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής των ζεολίθων δεν θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικές για το χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών λόγω της άμορφης φύσης τους [15,16] συνεπώς η προτεινόμενη δομή των γεωπολυμερών δεν αποδεικνύεται πλήρως επιστημονικά.

1.6 Ιδιότητες Συνδετικών Υλικών των Γεωπολυμερών

Η θερμοκρασία σύνθεσης των γεωπολυμερών κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 25 και 80 βαθμών Κελσίου [17]. Η χρήση πίεσης είναι απαραίτητη [18] μόνο όταν το πορώδες του τελικού προϊόντος πρέπει να είναι μικρότερο του κανονικού.

Ακεραιότητα της δομής και ικανοποιητική σκληρότητα αποκτάται σε πολύ μικρό χρόνο, ορισμένες φορές σε λιγότερο από 60 λεπτά. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70% της συνολικής σκληρότητας επιτυγχάνεται στις τέσσερις πρώτες ώρες [6,19]. Μελετητές απέδωσαν ως αιτία αυτής της φυσικής σκληρότητας τον σχηματισμό νέων δομών από τα υλικά που χρησιμοποιούνται [7].

Κάποιες επιπλέον διαπιστωμένες ιδιότητες είναι η αντοχή σε κύκλους θέρμανσης–ψύξης [6] καθώς και η τάση να μειώνεται δραστικά η κινητικότητα των περισσοτέρων ιόντων των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην γεωπολυμερική δομή. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 1.1, η χαμηλή διαπερατότητα είναι μια ακόμη ιδιότητα η οποία θεωρείται πλεονέκτημα για την χρήση των γεωπολυμερών ως συστήματα ακινητοποίησης τοξικών μετάλλων [6].

Άμμος	$10^{-1} - 10^{-3}$
Άργιλος	10^{-7}
Γρανίτης	10^{-10}
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10^{-6}
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Γεωπολυμερή	10^{-9}

Πίνακας 1.1. Τιμές διαπερατότητας διαφόρων υλικών σε cm/s [6]

Οι γεωπολυμερικές μήτρες παρουσιάζουν επιπλέον χαρακτηριστική αντίσταση στην προσβολή με οξέα, η οποία είναι μεγαλύτερη της αντίστασης που παρουσιάζει το τσιμέντο Portland [1,20,21] όπως φαίνεται από τον πίνακα 1.2. Εκτός από τον σύντομο χρόνο στερεοποίησης και την χαμηλή διαπερατότητα σε σύγκριση με το τσιμέντο, τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή σε θλίψη [7] και μικρό ποσοστό συρρίκνωσης κατά την στερεοποίηση, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.3.

Μήτρα	H ₂ SO ₄	HCL
Τσιμέντο Portland	95	78
Τσιμέντο Portland /Μείγμα Σκωρίας	96	15
Ca-Al Τσιμέντο	30	50
Γεωπολυμερή	7	6

Πίνακας 1.2.: %της μήτρας που διαλυτοποιήθηκε σε διαλύματα που περιέχουν 5% οξέα [20,21]

Μήτρα	7 ΗΜΕΡΕΣ	28 ΗΜΕΡΕΣ
Τσιμέντο Portland Τύπου 1 (γενικής χρήσεως, χωρίς ιδιαίτερες ιδιότητες)	1.0	3.3
Τσιμέντο Portland Τύπου 3 (υψηλών αντοχών, αποκτώνται λιγότερο 1 εβδομάδα)	1.5	4.6
Γεωπολυμερικό Τσιμέντο	0.2	0.5

Πίνακας 1.3.: % συρρίκνωση γεωπολυμερικών τσιμέντων σε σχέση με το τσιμέντο Portland [7]

Όπως αναφέρθηκε μια από τις βασικές διαφορές μεταξύ των γεωπολυμερών και των ζεολιθικών δομών είναι το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζονται άμορφα κατά την παρατήρηση με περίθλαση ακτίνων-Χ. Η ακριβής φύση αυτής της αμορφίας δεν είναι πάντοτε σαφώς προσδιορισμένη λόγω της ασάφειας της έννοιας άμορφος. Ωστόσο μια σχετική κρυσταλλικότητα είναι πιθανό να υπάρξει ακόμα και στην περίπτωση που η ακτινοσκοπία παρουσιάσει το προϊόν άμορφο.

Άλλες αποδεδειγμένες ιδιότητες των γεωπολυμερών, είναι η καλή αντίσταση σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης όπως επίσης και η τάση τους να μειώνουν σε σημαντικό βαθμό την κινητικότητα των περισσοτέρων βαρέων μετάλλων τα οποία εγκλωβίζονται στην γεωπολυμερική δομή. Πειραματικά στοιχεία που επιβεβαιώνουν τις ιδιότητες αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4

	As	Fe	Zn	Cu	Ni	Ti	
Μη επεξεργασμένα απόβλητα	42	9726	1858	510	5	20	
Γεωπολυμερισμένα απόβλητα	2	123	1115	4	3	7	
	Mg	Cr	Zn	Mn	Co	Ti	V
Μη επεξεργασμένη ιλύς	1024	55	384	64	84	6	9
Γεωπολυμερισμένη ιλύς	512	7	7	6	9	3	1

Πίνακας 1.4.: Συγκέντρωση κατιόντων σε εκχυλίσματα μεταλλευτικών αποβλήτων και ιλύες βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων πριν και μετά των γεωπολυμερισμό, ppm [39]

1.7 Σύνθεση Γεωπολυμερών

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών πρέπει να χρησιμοποιηθούν τρία συστατικά δηλαδή πρώτες ύλες, αδρανή πληρωτικά και ρευστά. Οι πρώτες ύλες μπορεί να περιλαμβάνουν βιομηχανικά απόβλητα όπως σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, απόβλητα υαλουργίας ή ακόμη φυσικά ορυκτά και πετρώματα. Τα αδρανή πληρωτικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για την διάθεση ιόντων Al^{3+} μπορεί να είναι καολινίτης ή μετακαολινίτης, ενώ τα υγρά γεωπολυμερισμού περιλαμβάνουν διάλυμα πυριτικού νατρίου που δρα ως συνδετικό υλικό και διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (ή του καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών. Ο καολινίτης είναι ένα πολύ συνηθισμένο φυλλοπυριτικό ορυκτό (προέρχεται από την εξαλλοίωση των πλούσιων σε αργίλιο πυριτικών ορυκτών αστρίων) και η δομή του περιλαμβάνει πυριτικά φύλλα τετραέδρων (Si_2O_5) τα οποία είναι συνδεδεμένα με επίπεδα οκταέδρων οξειδίου / υδροξειδίου του αργιλίου ($Al_2(OH)_4$). Χρησιμοποιείται εκτενώς στην βιομηχανία χάρτου, κεραμικών και πορσελάνης και επίσης ως πληρωτικό κατά την παραγωγή χρωμάτων, ελαστικών και πλαστικών.

Οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τον γεωπολυμερισμό περιλαμβάνουν δύο στάδια: 1) διαλυτοποίηση των πρώτων υλών σε αλκαλικό διάλυμα για τον σχηματισμό gel Si και Al και 2) πολυσυμπύκνωση για το σχηματισμό δικτύου δομών πολυμερικών οξειδίων.

1.8 Χημικές και Μηχανικές Ιδιότητες των Γεωπολυμερών

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στις μηχανικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Αυτοί περιλαμβάνουν τη «θερμική ιστορία» της αργίλου που χρησιμοποιείται, τον τύπο και την ποσότητα των αλκαλικών μεταλλικών κατιόντων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, το βαρύ μέταλλο που αδρανοποιείται, και την ευκολία ανάμιξης των διάφορων αντιδραστηρίων [22,23].

Ανάλογα με την τελική χρήση, το γεωπολυμερές θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές και φυσικά ανθεκτικό προκειμένου να αποτραπεί περαιτέρω διαλυτοποίηση τυχόν αδρανοποιημένων μετάλλων και άλλων συστατικών. Η φυσική αντοχή είναι όχι μόνο ένα πλεονέκτημα όσον αφορά στον φυσικό εγκλωβισμό των τοξικών υλικών, αλλά επιτρέπει επίσης την χρήση αυτών των προϊόντων σε δομικές εφαρμογές. Αν και οι φυσικές ιδιότητες, όπως η αντοχή στη θλίψη και το πορώδες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάκριση διαφορετικών γεωπολυμερικών μητρών, οι δοκιμές εκχύλισης προσφέρουν συνήθως περισσότερο ουσιαστικές πληροφορίες όσον αφορά την ικανότητα αδρανοποίησης ρυπαντών, την χημική σταθερότητα όπως επίσης τους μηχανισμούς και την κινητική της αδρανοποίησης εντός της γεωπολυμερικής μήτρας.

Όπως αναφέρθηκε [22] η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X θεωρείται σε γενικές γραμμές ανεπαρκής για τη μελέτη της δομής των γεωπολυμερών, κυρίως λόγω του αρκετά υψηλού ποσοστού άμορφου υλικού. Αυτό μπορεί να αντιμετωπισθεί με τη χρησιμοποίηση ενός συνδυασμού αναλυτικών τεχνικών όπως ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear magnetic resonance - NMR) καθώς επίσης και η ηλεκτρονική μικροσκοπία εκπομπής (Transmission

electron microscopy -TEM).

Η μελέτη και η δομική κατανόηση των γεωπολυμερών που παράγονται από βιομηχανικά απόβλητα αναμένεται να γίνει πιο ουσιαστική με την αύξηση των εμπορικών εφαρμογών τους. Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει ένα πλήθος πιθανών εφαρμογών αλλά και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τους απόβλητα από διάφορες διεργασίες.

Από δομική άποψη είναι δυνατό να κατασκευαστούν γεωπολυμερή με αρκετά υψηλές αντοχές σε θλίψη και με σημαντική ικανότητα ακινητοποίησης βαρέων μετάλλων και άλλων επικίνδυνων συστατικών. Επίσης για την σύνθεση των γεωπολυμερών δεν απαιτείται η πλήρης διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και ότι η στερεοποιημένη τελική μήτρα αποτελείται από μια άμορφη φάση που είναι συνδεδεμένη με την επιφάνεια των κόκκων των αποβλήτων που δεν έχουν αντιδράσει. Στην περίπτωση όπου ένα τέτοιο σύστημα χρησιμοποιείται για την ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων, η ακινητοποίηση πραγματοποιείται μέσω ενός συνδυασμού φυσικού εγκλωβισμού και χημικής δέσμευσης στην άμορφη φάση της μήτρας. Αν και τα βαρέα μέταλλα δεν αποτελούν μέρος και δεν επηρεάζουν την βασική τετραεδρική δομή των γεωπολυμερών, σίγουρα επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητές τους όπως την αντοχή σε θλίψη και την ειδική επιφάνεια.

Εάν ο τελικός στόχος είναι η παραγωγή ενός ανθεκτικού προϊόντος προτιμάται η παρουσία θέσεων Si(4Al) αν και αυτή η δομή μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν υπάρχει ικανός αριθμός ιόντων ώστε να εξασφαλισθεί ισορροπία του ηλεκτρικού φορτίου. Το K και Na ικανοποιούν την συνθήκη αυτή αν και τα γεωπολυμερή τα οποία κατασκευάζονται από ιπτάμενη τέφρα που περιέχει ενώσεις Ca έχουν υψηλότερες αντοχές σε θλίψη από εκείνα χωρίς αυτές.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος εξαρτώνται όχι μόνο από τον τύπο των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση τους, αλλά τόσο από τις συνθήκες σύνθεσής τους όσο και από επιπτώσεις που προκαλούνται από την παρουσία

βαρέων μετάλλων που θα ακινητοποιηθούν στην τελική δομή.

1.9 Εφαρμογές Γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Οι χρήσεις τους μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες:

1. δομικά υλικά, δηλαδή ως υποκατάστατα του τσιμέντου
2. συστήματα ακινητοποίησης βαρέων μετάλλων.

Τα γεωπολυμερή προσφέρουν ελκυστικές επιλογές σε απλές βιομηχανικές χρήσεις όπου μεγάλες ποσότητες αποβλήτων πρέπει να σταθεροποιηθούν. Η διάθεση των αποβλήτων σε πρόχειρα κατασκευασμένες χωματερές ή άλλες όχι κατάλληλα σχεδιασμένες περιοχές διάθεσης θεωρείται πολύ διαδεδομένη πρακτική διαχείρισης στη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία. Η αυξανόμενη πιθανότητα ρύπανσης των επιφανειακών και υπογείων νερών λόγω κινητοποίησης επικίνδυνων ρυπαντών αποτελεί μόνο ένα μικρό μέρος ενός υπαρκτού προβλήματος.

Η φυσική σταθεροποίηση μεγάλων ποσοτήτων μεταλλευτικών αποβλήτων θεωρείται σήμερα με βάση και την αυστηρή νομοθεσία, ως μία περιβαλλοντική, κοινωνική και πολιτική αναγκαιότητα. Είναι φανερό ότι υπάρχει άμεση ανάγκη για την ανάπτυξη μιας νέας απλής και οικονομικής τεχνολογίας, η οποία θα μπορεί να διαχειριστεί μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που περιέχουν σημαντικό αριθμό βαρέων μετάλλων. Ο γεωπολυμερισμός ικανοποιεί πολλές από τις απαιτήσεις αυτές και μπορεί να συνεισφέρει επικερδώς στην ανακύκλωση και χρήση των μέχρι σήμερα μη χρησιμοποιούμενων αποβλήτων.

Ως προϊόντα με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου, όπως υψηλή αντοχή, γρήγορη σταθεροποίηση, χαμηλή διαπερατότητα, αντοχή στην προσβολή με οξέα, και χαμηλό κόστος σύνθεσης, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές με πιο σημαντικές τις παρακάτω:

1. Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών όπου απαιτείται μία δομή σχετικά υψηλής αντοχής με σκοπό να αποτρέψει την επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργήσει ένα στερεό και ασφαλές κάλυμμα, το οποίο μπορεί να συμβάλει στην αξιοποίηση αυτών των περιοχών ακόμη και για οικοδομική δραστηριότητα.
2. Χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε χωματερές όπου απαιτείται ελάχιστη εκχύλιση ρυπαντών και αποτροπή της μεταφοράς τους στο υπόγειο νερό ή ως χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε περιοχές που το ποσοστό αργίλου στα εδάφη είναι χαμηλό, σε δεξαμενές καθαρού νερού ώστε να αποφεύγονται διαρροές, κλπ.
3. Κατακόρυφους φραγμούς και δεξαμενές συλλογής νερού όπου απαιτείται εκτροπή του νερού πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.
4. Κατασκευή όπως επίσης και σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων, με τα τελευταία να αποτελούν σημαντικό πρόβλημα σε χώρες με υψηλές βροχοπτώσεις. Η επί τόπου επεξεργασία των αποβλήτων προκειμένου να αυξηθεί το δυναμικό στερεοποίησής τους μπορεί να επιτρέψει εκμεταλλεύσεις σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος όχι μόνο λόγω της φυσικής αστάθειας των αποβλήτων αλλά και λόγω πιθανών διαρροών εκχυλισμάτων με υψηλά φορτία τοξικών συστατικών προς υδατικούς αποδέκτες.
5. Υπόβαθρα σε περιοχές εκχύλισης σε σωρούς όπου απαιτείται μια σχετικά μεγάλη, φθινή, χαμηλού πορώδους, μη διαπερατή και ανενεργός επιφάνεια για την εκχύλιση μεταλλευμάτων και την συλλογή των εκχυλισμάτων προς περαιτέρω επεξεργασία.
6. Δομικές επιφάνειες όπως πατώματα και αποθηκευτικοί χώροι.
7. Ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε αποθέσεις αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων που αποτίθενται η μία πάνω στην άλλη.

8. Λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλείων, όπου επιβάλλεται η γρήγορη στερεοποίηση και η απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας. Η μεγάλη διαθεσιμότητα μεταλλευτικών αποβλήτων και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα υπόγεια έργα βοηθούν σημαντικά στην σύνθεση των γεωπολυμερών με αποτέλεσμα η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή να θεωρείται επιτακτική.

9. Προκαταρκτική χύτευση απλών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη ειδικές χρήσεις, όπως φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης και σωλήνες χαμηλού κόστους. Ως πλεονεκτήματα θεωρούνται η ευκολία μορφοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας και το χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης του τελικού προϊόντος σε σχέση με το τσιμέντο Portland.

10. Ακινητοποίηση τοξικών αποβλήτων που περιέχουν αρσενικό, υδράργυρο και μόλυβδο [21]. Η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή πρέπει να εντατικοποιηθεί εξαιτίας των μεγάλων πλεονεκτημάτων που προσφέρει ο γεωπολυμερισμός.

11. Ανθεκτικός εγκιβωτισμός επικίνδυνων αποβλήτων, όπως π.χ. ο αμίαντος και διάφορα ραδιενεργά απόβλητα με σχετικά μικρό κόστος. Οι γεωπολυμερικές μήτρες είναι ιδανικές για χρήσεις στις οποίες το τσιμέντο Portland είναι πάρα πολύ ακριβό ή όχι ιδιαίτερα ανθεκτικό.

12. Αρκετά δομικά υλικά όπως τούβλα, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από γεωπολυμερή με παραπλήσιες ή καλύτερες ιδιότητες.

1.9.1 Εφαρμογές στην Επεξεργασία των Αποβλήτων

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί [21] για την επεξεργασία αποβλήτων τα οποία όταν στερεοποιηθούν έχουν ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου. Το αποτέλεσμα είναι ένα πολύ σκληρό, αδιαπέραστο στερεό το οποίο περιέχει τοξικά απόβλητα σε ακινητοποιημένη

μορφή.

Παρόμοιες πρακτικές συνήθως περιλαμβάνουν χρήση του τσιμέντου Portland καθώς οικονομικοί κυρίως λόγοι και η διστακτικότητα της βιομηχανίας για νέα προϊόντα δεν επιτρέπουν την ευρύτερη χρησιμοποίηση των γεωπολυμερών παρόλο που έχουν σε αρκετές περιπτώσεις ανώτερες φυσικές ιδιότητες.

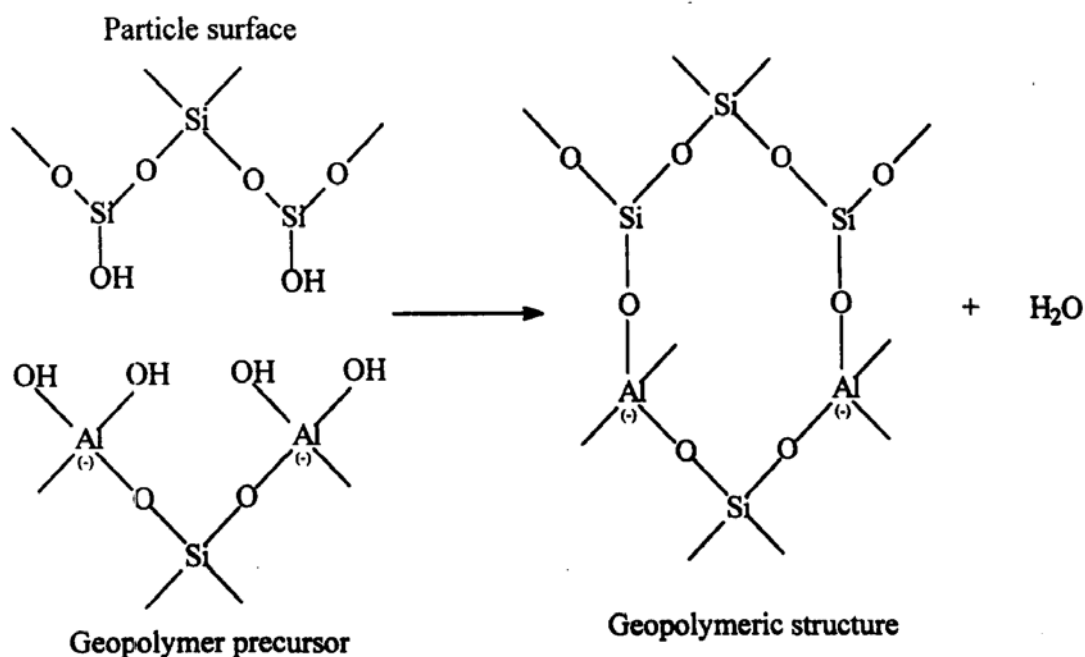
Η περαιτέρω έρευνα στο πεδίο της εξεύρεσης μιας πρακτικής λύσης για την επεξεργασία των τοξικών αποβλήτων της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας οφείλει να έχει δύο στόχους (α) την αποτελεσματικότητα της ακινητοποίησης και την κατανόηση των μηχανισμών και (β) την δημιουργία προϊόντων με σταθερές φυσικές ιδιότητες όχι μόνο στο πεδίο της ακινητοποίησης των ρυπαντών αλλά και για την παραγωγή υλικών κατάλληλων για περαιτέρω κατασκευαστικές εφαρμογές.

Τα περισσότερα απόβλητα, όπως ιπτάμενη τέφρα, ρυπασμένα εδάφη, μεταλλευτικά απόβλητα, ακόμη και μπάζα οικοδομών, υλικά τα οποία περιέχουν μεγάλα ποσοστά πυριτίου και αλουμίνας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες σε επί τόπου εφαρμογές γεωπολυμερισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις ένα μόνο μικρό ποσοστό του πυριτίου και της αλουμίνας που βρίσκεται στην επιφάνεια των κόκκων χρειάζεται να διαλυτοποιηθεί και να αντιδράσει ώστε το σύνολο του μίγματος να στερεοποιηθεί και όλα τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται να ακινητοποιηθούν.

Η διαφορά μεταξύ του συστήματος αυτού και του τσιμέντου Portland βρίσκεται στο γεγονός ότι δεν απαιτείται κανένα προσθετικό καθώς οι ιδιότητες των περιεχομένων οξειδίων του πυριτίου και του αργιλίου στα απόβλητα αξιοποιούνται κατά τις αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού.

Για τον γεωπολυμερισμό των στερεών αποβλήτων είναι απαραίτητο ένα αλκαλικό μέσο ώστε να διαλυτοποιήσει ένα μέρος του πυριτίου και της αλουμίνας καθώς επίσης και να υδρολύσει τις επιφάνειες των στερεών. Η συγκέντρωση του διαλυμένου πυριτίου μπορεί με τεχνητά μέσα να αυξηθεί

προσθέτοντας διάλυμα πυριτίου στην περίπτωση που η διαλυτοποίηση δεν προχωρά με ταχείς ρυθμούς. Η παρουσία ιόντων K^+ , Na^+ και Ca^+ είναι επίσης απαραίτητη λόγω της ενεργειακής ισορροπίας που προσφέρουν και του καταλυτικού τους ρόλου. Η αντίδραση μεταξύ της άμορφης μήτρας και της επιφάνειας παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3..



Σχήμα 1.3. Αντίδραση στερεού με πρόδρομο γεωπολυμερούς και παραγωγή γεωπολυμερικής δομής [8].

Είναι προφανές ότι η παραπάνω επιφάνεια αντίδρασης συμμετέχει στον εγκιβωτισμό των αποβλήτων καθώς και στην ακινητοποίηση οποιουδήποτε τοξικού μετάλλου που μπορεί να περιέχεται. Η τελική απόκτηση της αντοχής εξαρτάται από την έκταση της επιφάνειας αντίδρασης.

Η φύση των επιφανειακών δεσμών μεταξύ της άμορφης φάσης και των αποβλήτων αποτελεί έναν από τους λόγους για τους οποίους η μέθοδος της ακτινοσκοπίας δεν μπορεί να χαρακτηρίσει επαρκώς την δομή των γεωπολυμερών.

Η επιφάνεια αντίδρασης των αποβλήτων, καθώς και η συνολική τους συμπεριφορά στις αντιδράσεις σύνθεσης, εξαρτάται από τέσσερις παράγοντες

[8] : (1) την ορυκτολογία (2) την περιεκτικότητα σε πυρίτιο και αργίλιο, (3) την καθαρότητα της επιφάνειας αντίδρασης, (4) και την μορφολογία. Αυτές οι ιδιότητες διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή και για αυτό τον λόγο η δομή είναι σπάνια ομογενής.

Η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων στις γεωπολυμερικές δομές δεν δημιουργείται μόνο από την φυσική απομόνωση, αλλά από την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων σε πλεγματικές θέσεις [14]. Ο βαθμός στον οποίο τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα εξισορροπούν το φορτίο όπως επίσης και οι μηχανισμοί που συμβάλουν σε αυτό δεν είναι πλήρως γνωστά [14]. Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του βαθμού ακινητοποίησης των βαρέων μετάλλων είναι η διενέργεια δοκιμών εκχύλισης με διάφορα εκχυλικά μέσα και η ερμηνεία των αντιστοίχων κινητικών καμπυλών εκχύλισης. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων των δοκιμών εκχύλισης πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις φυσικές ιδιότητες των υλικών ώστε να υπάρξει καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών αδρανοποίησης των βαρέων μετάλλων.

Από πρακτική άποψη η εφαρμογή αυτής της τεχνικής δεν απαιτεί την χρησιμοποίηση περίπλοκων συστημάτων ελέγχου ή εξοπλισμού καθώς περιλαμβάνει ανάμειξη διαφόρων αποβλήτων με διαθέσιμα χημικά αντιδραστήρια σε μικρές ποσότητες [7]. Τελικά ο προσδιορισμός του ποσοστού πυριτίου και αλουμίνας που περιέχεται στα υλικά είναι απαραίτητος, παρόλο που λίγα είναι γνωστά όσον αφορά στην επίδραση της κρυσταλλικής τους δομής στο τελικό προϊόν.

Κάποιοι άλλοι παράγοντες με όχι σαφώς προσδιορισμένη επίδραση στο τελικό προϊόν είναι τα περιεχόμενα αλκάλια, ο ακριβής αριθμός σύνταξης του Al^{3+} καθώς και η επίδραση των βαρέων μετάλλων. Όπως έχει αναφερθεί προηγούμενα οι θερμοκρασίες γεωπολυμερισμού μπορεί να είναι αρκετά χαμηλές ακόμη και ατμοσφαιρικές. Συνήθως η αντοχή του τελικού προϊόντος είναι πολύ καλή αν και η επίδραση εξωτερικής πίεσης σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να θεωρηθεί αναγκαία ώστε να μειωθεί ο όγκος και να εκδιωχθεί ο παγιδευμένος αέρας.

1.9.2 Προσβολή των Γεωπολυμερών με Χημικά Μέσα

Η προσβολή των γεωπολυμερών με όξινα μέσα προκαλεί αποπολυμερισμό των αργιλοπυριτικών πολυμερών, απελευθέρωση του πυριτικού οξέος, αντικατάσταση των κατιόντων Na και K από ιόντα H^+ και H_3O και απομάκρυνση του Al από την γεωπολυμερική δομή

Σε όξινα περιβάλλοντα, η προσβολή των γεωπολυμερών προκαλεί σχηματισμό ρωγμών στην άμορφη πολυμερή μήτρα που συνοδεύεται από κρυστάλλωση των ζεολίθων και σχηματισμό εύθραυστων δομών. Η σταθερότητα των γεωπολυμερών σε ισχυρά διαβρωτικά περιβάλλοντα εξαρτάται από την ποιότητα του σχηματιζόμενου αργιλοπυριτικού gel.

Περισσότερο κρυσταλλικά γεωπολυμερή που προέκυψαν με χρήση υδροξειδίου του νατρίου ήταν σταθερότερα κατά την προσβολή με διαλύματα θειϊκού και οξικού οξέος σε αντίθεση με τα άμορφα γεωπολυμερή που προέκυψαν με χρήση πυριτικού νατρίου.

1.9.3 Γεωπολυμερισμός Αργιλοπυριτικών Ορυκτών

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τον γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών ορυκτών και την μελέτη της επίδρασης των ορυκτολογικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη των παραγομένων προϊόντων. Όλα αυτά τα ορυκτά είναι σε κάποιο βαθμό διαλυτά σε διαλύματα αλκαλίων με υψηλότερο βαθμό διαλυτοποίησης στο KOH παρά στο NaOH, του οποίου η χρήση θεωρείται πιο ευεργετική διότι προκύπτουν γεωπολυμερή με υψηλότερες αντοχές. Έχει αποδειχθεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών ορυκτών, τόσο μεγαλύτερη αντοχή αποκτάται κατά την σύνθεση των γεωπολυμερών.

Η ικανότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά μελετήθηκε από τους Xu και van Deventer [40]. Μελετήθηκαν 16 αργιλοπυριτικά ορυκτά τα οποία περιέχουν SiO_2 και Al_2O_3 , με το ποσοστό του SiO_2 να κυμαίνεται από 27,57 % στο σοδάλιθο σε 64,38 % στον

ευλανδίτη. Η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 ποικίλλει από 0,21 % κ.β. στο υδροξυαπατίτη σε 57,78 % κ.β. στο σιλλιμανίτη. Τα κύρια στοιχεία που περιλαμβάνονται στα 16 ορυκτά είναι Fe, Ca, Mg, K, και Na. Υπάρχουν εννέα ορυκτά μεταλλεύματα — αλμανδίτης, γροσσουλάριος, κυανίτης, πομπελεΐτης, σποδουμένιος, αυγίτης, ιλλίτης, ευλανδίτης, και ανορθίτης — που περιέχουν κάποιο ποσοστό σιδήρου.

Ο αλμανδίτης, ο αυγίτης και ο πομπελεΐτης περιέχουν σίδηρο στο χημικό τύπο τους, ενώ τα υπόλοιπα περιέχουν το σίδηρο από παραγένεση. Είναι γνωστό στην βιομηχανία τσιμέντου ότι ο Fe_2O_3 είναι ένα από τα πέντε κύρια συστατικά (Al_2O_3 , SiO_2 , SiO_3 , CaO , Fe_2O_3) που συμβάλλουν στην βελτίωση της αντοχής του τσιμέντου Portland με την πάροδο του χρόνου. Το αν ο σίδηρος συμβάλλει στην βελτίωση της αντοχής των τελικών προϊόντων στον γεωπολυμερισμό, αποτελεί ακόμα ένα θέμα προς διερεύνηση.

Δέκα ορυκτά (γροσσουλάριος, ανδαλουσίτης, πομπελεΐτης, αυγίτης, κελσιανός, σοδάλιθος, υδροξύ-απατίτης, σιλιβίτης, ευλανδίτης, και ανορθίτης.) περιέχουν ασβέστιο με την περιεκτικότητα του CaO να κυμαίνεται μεταξύ 2.25% κ.β στον ευλανδίτη και 25.41% κ.β στον γροσσουλάριο.

Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι ένας σημαντικός παράγοντας καθώς επηρεάζει την γρήγορη στερεοποίηση και τις τελικές αντοχές του τσιμέντου, ενώ υπάρχουν κάποιες ενδείξεις σύμφωνα με τις οποίες μπορεί να επηρεάζει και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών [5,38].

Τα ορυκτά αλμανδίτης, γροσσουλάριος, κυανίτης, πομπελεΐτης, σπονδουμένιος, αυγίτης, ιλλίτης και ανορθίτης περιέχουν MgO με τον κυανίτη, τον αυγίτη και τον ανορθίτη να περιέχουν σχετικά μεγάλο ποσοστό.

Κατά την παραγωγή τσιμέντου η περιεκτικότητα του MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.β αλλά στον γεωπολυμερισμό η επίδραση που μπορεί να προκαλέσει η παρουσία του MgO δεν είναι πλήρως γνωστή.

Έξι ορυκτά (ανδαλουσίτης, κυανίτης, σπονδουμένιος, λεπιδόλιθος, ιλλίτης, και

υδρόξυ-αποφιλίτης) έχουν σημαντική περιεκτικότητα σε K_2O . Τα ορυκτά σοδάλιθος και ευλανδίτης περιέχουν σημαντικό ποσοστό Na_2O . Στο τσιμέντο, η παρουσία αλκαλίων είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας της αλκαλικής ενεργοποίησης η οποία προκαλεί αυξημένες τάσεις.

Στον γεωπολυμερισμό η αντίδραση διαλυτοποίησης και τα στάδια της πολυσυμπύκνωσης προϋποθέτουν την παρουσία αλκαλίων τα οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόκτηση ικανοποιητικών τελικών αντοχών.

1.9.4 Βαθμός Διαλυτοποίησης Ορυκτών σε Αλκαλικά Μέσα

Η συμπεριφορά των αργίλο-πυριτικών υλικών σε αλκαλικά διαλύματα έχει ερευνηθεί εκτενώς [24,25,26,27,28,29,30,31]. Εντούτοις, όλες αυτές οι μελέτες εξέτασαν είτε τα καθαρά αργίλικά και πυριτικά είτε τα αργίλο-πυριτικά ορυκτά και αφορούσαν κυρίως τη σύνθεση των ζεολίθων. Έχουν υπάρξει επίσης μελέτες που αφορούν την διαλυτοποίηση και ζελατινοποίηση των φυσικών μεταλλευμάτων Al-Si σε όξινο μέσο [32]. Αντίθετα, λίγες σχετικές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για τον προσδιορισμό της άμεσης αντίδρασης των φυσικών μεταλλευμάτων σε αλκαλικό μέσο, κυρίως λόγω της συγκριτικά χαμηλότερης διαλυτότητάς τους σε σχέση με τα όξινα μέσα.

Όπως έχει προαναφερθεί, η διεργασία του γεωπολυμερισμού αρχίζει με τη διάλυση του Al και του Si από αργίλοπυριτικά υλικά σε αλκαλικό διάλυμα NaOH ή KOH και την παραγωγή ενυδατωμένων προϊόντων αντίδρασης σε μορφή gel $[M_x(AlO_2)_y(Si_2O)_z nMOH mH_2O]$.

Μετά από σύντομο χρονικό διάστημα αρχίζει η διαδικασία στερεοποίησης και το gel μετατρέπεται σε γεωπολυμερές το οποίο αποκτά σημαντική σκληρότητα. Συνεπώς, η κατανόηση της έκτασης της διαλυτοποίησης των φυσικών μεταλλευμάτων Si-Al είναι επιτακτική για την εκτίμηση της προόδου των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού. Ο πίνακας 1.5 δίνει την έκταση του βαθμού διαλυτοποίησης 16 ορυκτών. Από τα αποτελέσματα του πίνακα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα :

1. Τα ορυκτά παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος.
2. Τα περισσότερα ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης σε διάλυμα NaOH παρά KOH, εκτός του σοδάλιθου.
3. Οι συγκεντρώσεις του Si είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες του Al, γεγονός το οποίο εν μέρει οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα των ορυκτών σε Si σε σχέση με το Al.

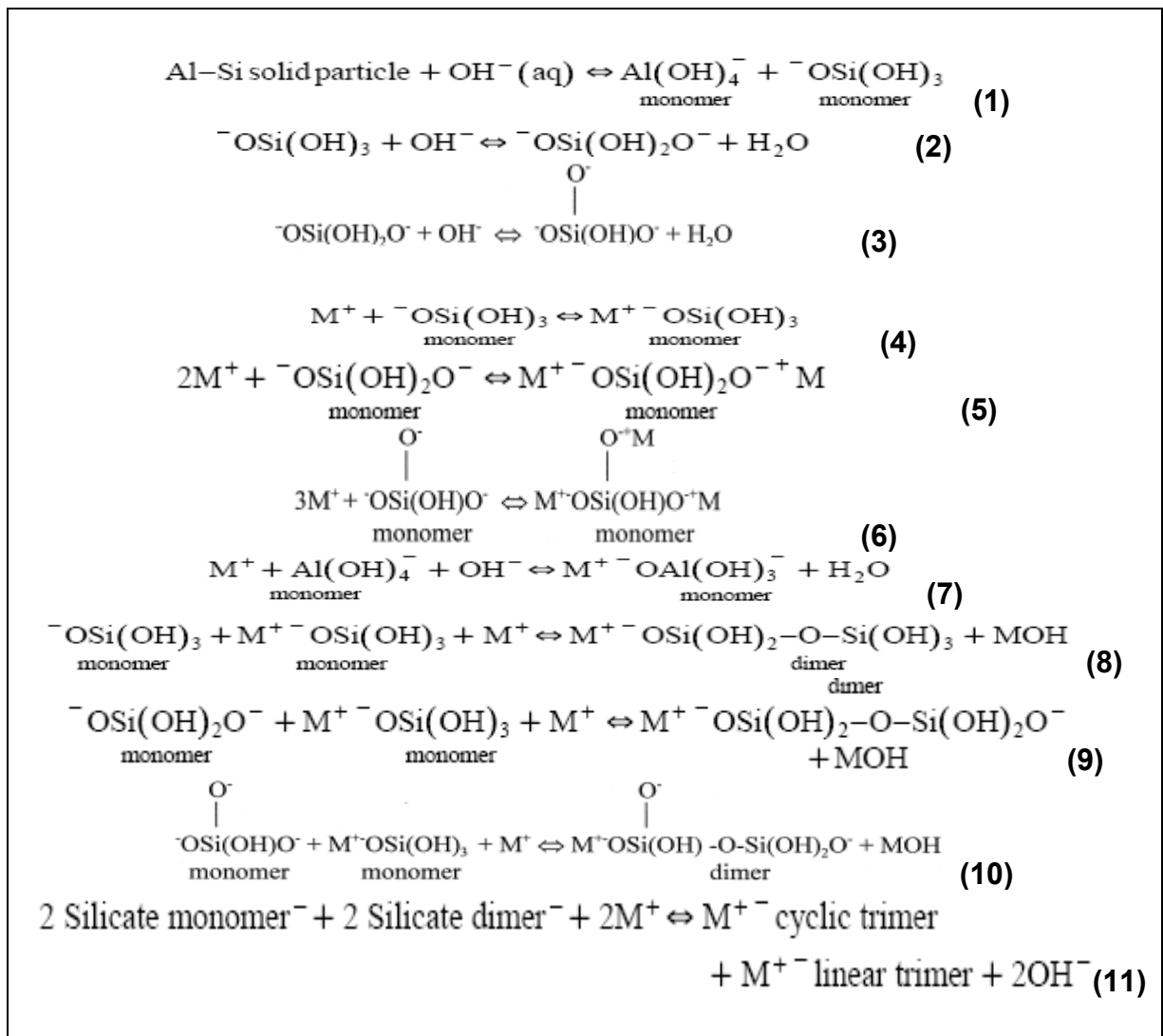
Mineral	2 N NaOH		2 N KOH		5 N NaOH		5 N KOH		10 N NaOH		10 N KOH	
	Si (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)
Almandine	59.2	39.6	62.3	39.8	51	34.2	59	36	69.5	44.75	65	41.75
Grossular	60.6	1.5	50.1	1.82	66	2.02	29	1.4	231	3.05	189.5	3.1
Sillimanite	21.1	27.4	17	23.4	23.4	28.4	23.4	26.4	33.75	33.8	39.85	34.65
Andalusite	31.5	33.3	30.2	32.6	31.2	33.2	34	33.6	42.5	43.75	37.05	39.25
Kyanite	22.6	20.9	21.1	20.3	26.4	24.4	24.8	21.6	32.5	30.2	29.85	28.15
Pumpellyite	30.6	14.9	31.1	14.5	19.8	11	29.4	13.68	41.3	20.85	38	18.75
Spodumene	34.2	20.2	29.6	17.5	39.4	23.2	36.4	19.8	54	31.95	45.45	25.75
Augite	59.3	19.8	53.1	20.9	164.8	74.4	83.4	38	215.5	133	236.5	135.5
Lepidolite	36.8	25.1	32.5	22.5	34.4	24.4	37	24.2	42.2	29.35	37.25	27
Illite	42.2	19.8	42	15.8	52	23.4	47	16.56	76	30.6	72.5	29
Celsian	78	62.7	65.8	56.6	78.8	68.2	81.4	63.8	157.5	121	119	97
Sodalite	68.5	13.6	82.1	38	101	37.2	141.2	41.2	78	88.5	301	246
Hydroxyapo- phyllite	58.4	1.28	49.7	1.42	135	2.3	40.8	1.02	140	1.5	107.5	3
Stilbite	116	45.9	98.7	32.9	122.8	44.4	124	44	615	201.5	491	165
Heulandite	127	45.8	94.8	35	141.4	51.6	75	28.4	293	105	216	82.5
Anorthite	86.2	36.2	69.5	29	79.6	36.6	71.2	30	156	73	131	61.5

Πίνακας 1.5. Διαλυτοποίηση Si και Al απο διάφορα ορυκτά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH και KOH [39]

4. Ο συντελεστής συσχέτισης των ποσοστών διαλυτοποίησης Si και Al είναι 0.93. Συνεπώς τα δύο αυτά στοιχεία διαλυτοποιούνται παράλληλα σε αλκαλικά διαλύματα, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι μπορούν να

διαλυτοποιηθούν από την επιφάνεια των ορυκτών με παραπλήσιο τρόπο.

5. Τα ορυκτά παρουσιάζουν υψηλότερης έκτασης διαλυτοποίηση σε διαλύματα NaOH και KOH. Η πιθανή χημική διεργασία για τη διαλυτοποίηση των μεταλλευμάτων –και των πυριτικών ορυκτών Al–Si σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον μπορεί να εκφραστεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις [26,33,34] (το M αντιπροσωπεύει το Na ή το K).



Σχήμα 1.4. Αντιδράσεις διαλυτοποίησης μεταλλευμάτων Al-Si και πυριτικών ορυκτών [26,33]

Η αντίδραση διαλυτοποίησης (1), για ένα σταθερό μέγεθος κόκκων, είναι αποτέλεσμα της συγκέντρωσης MOH, όπως και της δομής και των ιδιοτήτων της επιφάνειας των μεταλλευμάτων. Δεδομένου ότι τα μεταλλεύματα που

επιλέχθηκαν είναι διαφορετικά, οι παράγοντες, οι οποίοι αναμένεται να επιδράσουν στην αντίδραση (1), είναι πολυσύνθετοι. Σε μια απλουστευμένη εκδοχή μόνο η επίδραση της συγκέντρωσης MOH θα έχει επίπτωση όπως θα συζητηθεί στην συνέχεια.

Από τις 11 αντιδράσεις που δίνονται ανωτέρω, προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος ευνοεί όλες τις αντιδράσεις (1) έως (7) να μετατοπισθούν προς τα δεξιά. Οι αντιδράσεις (1)-(3) είναι αντιδράσεις ενυδάτωσης όπου τα ανιόντα OH^- αντιδρούν με την στερεή επιφάνεια των Al-Si κόκκων ώστε να σχηματισθούν μονομερή $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ και $^-\text{OSi}(\text{OH})_3$. Οι αντιδράσεις (4) έως (7) είναι φυσικές ηλεκτροστατικές αντιδράσεις, όπου το κατιόν αλκαλικών μετάλλων M^+ αντιδρά με $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $^-\text{OSi}(\text{OH})_3$, σχηματίζοντας ορθοπυριτικά όξινα ιόντα προκειμένου να υπάρξει ισορροπία ηλεκτροστατικού φορτίου. Οι αντιδράσεις (8)-(11) είναι αντιδράσεις ζευγών ανιόντων και κατιόντων με βάση την ηλεκτροστατική έλξη. Στις αντιδράσεις (7) έως (11), το κατιόν M^+ αντιδρά με το $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ και ορθοπυριτικά όξινα ιόντα και σχηματίζει ιονικά ζεύγη της μορφής $\text{M}^+\text{Al}(\text{OH})_4^-$, μονομερή και πυριτικά μονομερή, διμερή και τριμερή ιόντα τα οποία μειώνουν το ποσοστό των ελεύθερων $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ και των ορθοπυριτικών όξινων ιόντων, μετατοπίζοντας επομένως τις αντιδράσεις (1) ως (3) προς τα δεξιά.

Σύμφωνα με μελετητές [25] δεν υπάρχει καμία αντίδραση ζεύγους ανιόντων-κατιόντων άμεσα στα τετράεδρα $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, η οποία να περιορίζει τη διάλυση του Al . Με αυτό το δεδομένο η συγκέντρωση του Al είναι πάντα χαμηλότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση του Si . Οι αντιδράσεις (4) έως (11) δείχνουν ότι το αλκαλιμεταλλικό κατιόν καθορίζει τον βαθμό διαλυτοποίησης ενός αλουμινο-πυριτικού άλατος. Δεδομένου ότι το Na^+ και το K^+ έχουν το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο, τα διαφορετικά αποτελέσματα που προκύπτουν είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών ιοντικών μεγεθών τους. Έχει αποδειχθεί ότι η αλληλεπίδραση ζεύγους ανιόντων-κατιόντων γίνεται λιγότερο σημαντική όταν τα κατιόντα αυξάνονται. Το κατιόν με τη μικρότερη συγκέντρωση ευνοεί την αντίδραση ιονικών-ζευγών με μικρότερα ολιγομερή πυριτικών αλάτων, όπως τα πυριτικά μονομερή, διμερή και τριμερή [26,27,31]. Συνεπώς αναμένεται τα ιόντα Na^+ με τη μικρότερη συγκέντρωση να είναι περισσότερο ενεργά στις

αντιδράσεις (4) έως (11) από τα ιόντα K^+ , γεγονός το οποίο προκαλεί μεγαλύτερης έκτασης διαλυτοποίηση των ορυκτών σε διάλυμα NaOH (Πίνακας 1.5).

Το γεγονός ότι στον σοδάλιθο δομείται νάτριο αλλά όχι κάλιο μπορεί να είναι ο λόγος για τον οποίο ο σοδάλιθος, σε αντίθεση με άλλα ορυκτά, παρουσιάζει υψηλότερης έκτασης διαλυτοποίηση σε KOH απ' ό,τι σε NaOH.

1.9.5 Αντοχή Ορυκτών Γεωπολυμερών

Ο πίνακας 1.6 δίνει την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που προκύπτουν από φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά παρουσία NaOH και KOH. Η σύγκριση των πινάκων 1.5 και 1.6 δείχνει ότι τα ορυκτά με μεγαλύτερη σε έκταση διαλυτοποίηση, όπως ο σοδάλιθος και ο σιλβίτης, ανέπτυξαν υψηλότερη από τις μέσες τιμές αντοχή σε θλίψη μετά τον γεωπολυμερισμό. Ορυκτά με μικρότερο βαθμό διαλυτοποίησης, όπως ο γροσσουλάριος και ο σιλλιμανίτης δεν εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά, η οποία είναι ενδεικτική της πολυπλοκότητας αυτών των αντιδράσεων. Είναι φανερό ότι τα περισσότερα από τα 15 ορυκτά που παρουσιάζονται επιδεικνύουν υψηλότερη αντοχή στην θλίψη κατά τον γεωπολυμερισμό σε διάλυμα KOH σε σχέση με το NaOH, παρά την υψηλότερη έκταση της διαλυτοποίησης σε διάλυμα NaOH. Όταν χρησιμοποιήθηκε KOH, η μέση αντοχή σε θλίψη όλων των ορυκτών ήταν 11 MPa, η οποία ήταν 42% υψηλότερη σε σχέση με το NaOH. Εκτιμάται ότι η αντοχή σε θλίψη που αποκτάται κατά τον γεωπολυμερισμό είναι μη γραμμική ως προς τις μεταβλητές του συστήματος. Προκειμένου να προσδιοριστούν αυτές οι μεταβλητές και να αξιολογηθεί η σημασία τους έγινε ανάλυση παλινδρόμησης [40] χρησιμοποιώντας τις παρακάτω μεταβλητές,

(α) Το $\%SiO_2$, $\%Al_2O_3$, $\%CaO$, $\%K_2O$, $\%MgO$, $\%Na_2O$, η μοριακή αναλογία Si-Al στο ορυκτό, η σκληρότητα κατά Mohs, η πυκνότητα (g/cm^3) (β) κρυσταλλογραφική συμμετρία, (γ) τύπος αλκαλίου, (δ) έκταση της διαλυτοποίησης του Si και του Al σε αλκαλικό διάλυμα 10N(ppm); (ε) η μοριακή αναλογία Si / Al σε αλκαλικό διάλυμα 10N.

Minerals	Compressive strength (MPa)	Compressive strength (MPa)
Alkali	KOH	NaOH
Almandine	10.3	8.5
Grossular	16.7	14.5
Sillimanite	12.7	6.5
Andalusite	11.1	8.8
Kyanite	6.8	6.3
Pumpellyite	10.8	8.8
Spodumene	13.1	5
Augite	6.7	5
Lepidolite	4.3	2.5
Illite	7.1	5.8
Celsian	9.7	8.7
Sodalite	15	10.3
Stilbite	18.9	14.2
Heulandite	7.4	5.6
Anorthite	14.4	6

Πίνακας 1.6. Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά ορυκτά [39]

Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ αυτών των παραγόντων και της αντοχής σε θλίψη παρουσιάζονται στο Πίνακα 1.7. Παρά το γεγονός ότι δεν προκύπτει γραμμική συσχέτιση δίδονται τουλάχιστον κάποιες κατευθύνσεις για την ερμηνεία αυτού του σύνθετου συστήματος.

Factors	SiO ₂ (s)	Al ₂ O ₃ (s)	CaO (s)	K ₂ O (s)	MgO (s)	Na ₂ O (s)	Hardness	Density
Compressive strength	-0.084	-0.256	0.482	-0.530	-0.176	0.146	0.266	-0.101
Factors	Symmetry	Molar Si/ Al (s)	NaOH	KOH	Si (ppm)	Al (ppm)	Molar Si/ Al (l) ratio	
Compressive strength	-0.193	0.420	-0.406	0.406	0.475	0.270	0.413	

Πίνακας 1.7. Συσχετισμός συντελεστών πολύ μεταβλητής ανάλυσης παλινδρόμησης μεταξύ διαφόρων παραγόντων και αντοχής [39]

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα παράγοντες όπως η % περιεκτικότητα σε CaO και σε K₂O, όπως επίσης η περιεκτικότητα Si-Al στα αρχικά ορυκτά, ο τύπος του χρησιμοποιούμενου αλκαλίου, η έκταση της διαλυτοποίησης του Si και η μοριακή αναλογία Si / Al στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των δοκιμών διαλυτοποίησης επηρεάζουν σημαντικά την τελική αντοχή σε θλίψη. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν θετικά την τελική τιμή της αντοχής σε θλίψη εκτός της % περιεκτικότητας σε K₂O και την χρήση διαλύματος NaOH.

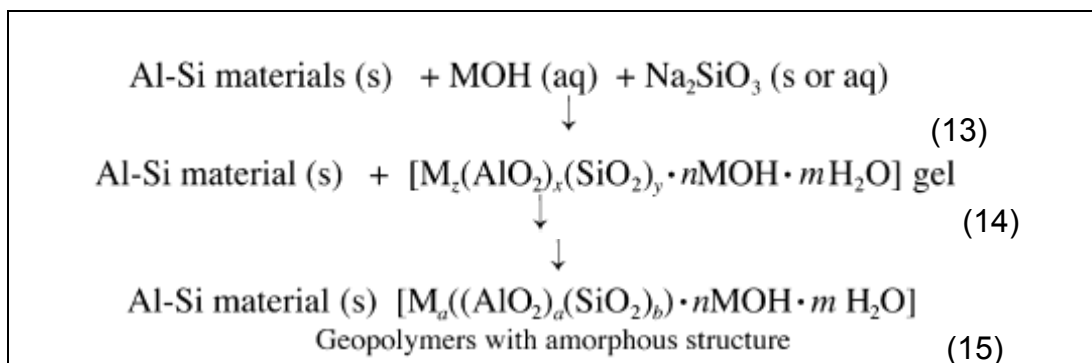
Αξίζει να σημειωθεί ότι η σκληρότητα των αρχικών ορυκτών, η οποία αποτελεί ένδειξη της αρχικής αντοχής σχετίζεται θετικά με την αποκτώμενη τελική αντοχή, αλλά δεν θεωρείται τόσο σημαντική όσο οι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Συνεπώς οι γεωπολυμερικές μήτρες δεν σχηματίζονται απλώς και μόνο από διαφορετικούς κόκκους ορυκτών που δρουν ως πληρωτικά υλικά ή ως συσσωματώματα σε ένα σταθεροποιημένο gel που προκύπτει από τη διαλυτοποίηση του καολινίτη παρουσία πυριτικού άλατος του νατρίου. Αντίθετα η σημαντικότητα του λόγου Si / Al κατά τη διάρκεια της διαλυτοποίησης των αρχικών ορυκτών σε αλκαλικά διαλύματα υποδεικνύει ότι η τελική αντοχή σε θλίψη είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων αντιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας του ορυκτού, του καολινίτη, των πυκνών διαλυμάτων αλκαλίων και του πυριτικού νατρίου.

Μετά από το γεωπολυμερισμό, τα αδιάλυτα μόρια παραμένουν συνδεδεμένα στη μήτρα, έτσι ώστε όπως αναμένεται η σκληρότητα των ορυκτών να συσχετίζεται θετικά με την τελική αντοχή σε θλίψη. Έχει αποδειχθεί ότι οι τρεις ακόλουθοι παράγοντες έχουν συγκεκριμένη επίδραση στην αντοχή σε θλίψη: (i) % του τύπου του αλκαλίου, (ii) % K₂O στο μέταλλευμα, και (iii) περιεκτικότητα Si στο διάλυμα (ppm). Και οι τρεις αυτοί παράγοντες είναι σημαντικοί σε ποσοστό 95%. Η εξίσωση (12) είναι μια ενδεικτική εξίσωση που υπολογίζει την τελική αντοχή σε θλίψη ως συνάρτηση των παραγόντων αυτών:

$$\text{Αντοχή σε θλίψη (MPa)} = 14.1 - 3.29 \text{ αλκάλιο} - 0.573 \text{ K}_2\text{O} + 0.00937 \text{ Si ppm} \quad (12)$$

Στο γεωπολυμερισμό, η αναλογία βάρους μεταξύ της αλουμινο-πυριτικής σκόνης και του διαλύματος αλκαλίων είναι πολύ υψηλή και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 3,0 και 5,5 [35,36]. Μόλις η αλουμινο-πυριτική σκόνη αναμιχθεί με αλκαλικό διάλυμα σχηματίζεται μια πάστα η οποία γρήγορα μετατρέπεται σε ένα ισχυρό γεωπολυμερές. Σε μια τέτοια κατάσταση, δεν υπάρχει ικανοποιητικός χρόνος ώστε το gel ή η πάστα να διαμορφώσουν μία καλά κρυσταλλωμένη δομή όπως συμβαίνει στην περίπτωση του σχηματισμού ζεολίθων.

Εάν ο χρόνος στερεοποίησης και σκλήρυνσης είναι μικρότερος, τα γεωπολυμερή αποκτούν πολυκρυσταλλική δομή και έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τους ζεολίθους, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη πυκνότητα. Λαμβάνοντας υπόψιν αυτές τις διαφορές μεταξύ ζεολίθων και γεωπολυμερών προτείνονται οι ακόλουθες αντιδράσεις για τη διεργασία πολυσυμπύκνωσης κατά τον γεωπολυμερισμό των ορυκτών:



Σχήμα 1.5. Αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης κατά τον γεωπολυμερισμό ορυκτών [39]

Στις αντιδράσεις (13) και (14), το ποσοστό Si-Al που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, την έκταση της διαλυτοποίησης των υλικών Si-Al και τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων (< 0,5 μm) και ως εκ τούτου μεγαλύτερος ο βαθμός της διαλυτοποίησής τους, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν συγκριτικά μικρότερα ποσοστά αλουμινο-πυριτικής σκόνης/αλκαλικού διαλύματος, δεδομένου ότι τα περισσότερα μόρια των αλουμινο-πυριτικών αλάτων θα μπορούσαν στην συνέχεια να διαλυτοποιηθούν σχετικά εύκολα

στο σχηματιζόμενο gel. Στις περισσότερες περιπτώσεις, εντούτοις, τα μόρια των αλουμινο-πυριτικών αλάτων δεν μπορούν να μεταβούν στο σύνολο τους από τη στερεά φάση στη φάση gel. Τα αδιάλυτα στερεά αλουμινο-πυριτικά άλατα που περιέχονται σε ένα γεωπολυμερές μπορούν να λειτουργήσουν ως ενισχυτικά της μήτρας [35]. Ωστόσο σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν κανένα από τα 15 ορυκτά δεν διαλυτοποιήθηκε πλήρως καθώς οι χαρακτηριστικές κρυσταλλικές κορυφές τους μπορούσαν να ανιχνευθούν με XRD ακόμα και μετά τον γεωπολυμερισμό.

Ο σχηματισμός του gel $[M_2(AlO_2)_x (SiO_2)_y MOH \cdot H_2O]$, το οποίο εξαρτάται ουσιαστικά από την έκταση της διαλυτοποίησης των αλουμινο-πυριτικών ορυκτών, είναι ένα βασικό στάδιο του γεωπολυμερισμού.

Το gel στην συνέχεια διαχέεται στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων και σε μεγαλύτερα διάκενα μεταξύ των κόκκων με ταυτόχρονη καθίζηση και διαλυτοποίηση νέου στερεού. Επομένως όταν το gel σκληραίνει, τα μόρια του αλουμινο-πυριτικού άλατος δεσμεύονται επειδή το gel δρα ως συνδετικό υλικό. Η φάση του gel διαμορφώνεται από τη διαλυτοποίηση των επιφανειών των αλουμινο-πυριτικών ορυκτών καθώς επίσης και από τον προστιθέμενο καολινίτη. Επομένως για τους παραπάνω λόγους το gel ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας ονομάζεται gel(kao) ή gel(Al-Si).

Η αναλογία gel(kao)/gel(Al-Si) εξαρτάται από τη σχετική έκταση της διάλυτοποίησης του καολινίτη και των μεταλλευμάτων Al-Si. Αν και ο καολινίτης είναι περισσότερο λεπτομερής ($70\% < 2,0 \mu m$) από τα υπόλοιπα μεταλλεύματα Al-Si, η συμβολή των μεταλλευμάτων Al-Si στην δημιουργία της φάσης gel θεωρείται σημαντική. Ένα πείραμα που πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύνθεσης της φάσης gel για το σύστημα καολινίτης-στιλβίτης προσδιόρισε για τον λόγο gel(kao)/gel(stilbite) τιμή 1:1.33. (38)

Αυτή η σημαντική συμβολή του στιλβίτη στη δημιουργία της φάσης gel μπορεί να οφείλεται στη συμπύκνωση του gel, το οποίο προκαλεί την περαιτέρω διαλυτοποίηση των ορυκτών Al-Si. Όταν ο λόγος gel(kao)/gel(Al-Si) είναι πολύ χαμηλός, παρατηρείται ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ρωγμές,

γεγονός το οποίο σημαίνει ότι το gel σχηματίζεται κυρίως από τη διάλυτοποίηση των ορυκτών Al-Si και δεν είναι αρκετά ισχυρός σύνδεσμος. Εάν ο λόγος $\text{gel(kaol)/gel(Al-Si)}$ είναι αρκετά υψηλός, όπως π.χ για το ορυκτό λεπιδόλιθο, ο οποίος δεν διαλυτοποιείται εύκολα, το σχηματιζόμενο γεωπολυμερές έχει χαμηλή αντοχή. Στο γεωπολυμερισμό, χρησιμοποιούνται υψηλές συγκεντρώσεις πυριτικού αλάτος, ειδικά του νατρίου. Ως εκ τούτου, αναμένεται εντονότερος σχηματισμός ιονικού-ζεύγους, ο οποίος προκαλεί τον σχηματισμό περισσοτέρων αλυσίδων πυριτικών ολιγομερών όπως επίσης και συμπλεγμάτων Al-O-Si, δηλαδή προδρόμους των γεωπολυμερών [37].

Σε συμπυκνωμένο αλκαλικό διάλυμα Al και Si, όλες οι φάσεις του πυριτικού αλάτος θα μπορούσαν ενδεχομένως να σχηματίσουν ενώσεις Al-O-Si. Αν και το Al(OH)_4^- δεν συνδυάζεται με μικρά υψηλής φόρτισης πυριτικά ολιγομερή, όπως τα πυριτικά μονομερή [25], όσο περισσότερα πυριτικά ολιγομερή μακριάς αλυσίδας υπάρχουν, τόσο πιο εύκολα σχηματίζονται οι πρόδρομοι των γεωπολυμερών.

Για το λόγο αυτό η προσθήκη Na_2SiO_3 θεωρείται απαραίτητη (αντίδραση (13)), δεδομένου ότι τα περισσότερα Al-Si υλικά δεν παρέχουν ικανοποιητικό ποσοστό Si στο αλκαλικό διάλυμα κατά τον γεωπολυμερισμό. Ιόντα Na^+ , με μικρότερο μέγεθος από τα ιόντα K^+ , προκαλούν σχηματισμό ισχυρών ζευγών με μικρότερα ολιγομερή πυριτικών αλάτων (όπως τα μονομερή). Τέτοια ζεύγη στη συνέχεια δεν σχηματίζουν εύκολα ζεύγη με άλλα ανιόντα πυριτικών αλάτων [27], γεγονός το οποίο εμποδίζει τον περαιτέρω σχηματισμό μεγάλων ολιγομερών πυριτικών αλάτων. Τα μεγαλύτερα ιόντα K^+ ευνοούν το σχηματισμό μεγαλύτερων ολιγομερών πυριτικών αλάτων με τα οποία το Al(OH)_4^- προτιμά να δεσμεύεται. Επομένως, σε διαλύματα KOH υπάρχουν περισσότεροι πρόδρομοι γεωπολυμερών που προσδίδουν ισχυρότερη αντοχή στα γεωπολυμερή σε σχέση με τα διαλύματα NaOH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων σύνθεσης γεωπολυμερών. Η διαδικασία περιλαμβάνει μία σειρά σταδίων ώστε να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί του γεωπολυμερισμού και να προκύψουν σαφή συμπεράσματα. Τα βήματα τα οποία ακολουθήθηκαν με ιδιαίτερη προσοχή περιελάμβαναν λειοτρίβηση της σκωρίας σε μηχανικούς σπαστήρες, κοσκίνηση σε κατάλληλου διαμετρήματος κόσκινα, ανάμιξη με κατάλληλα αντιδραστήρια, χύτευση σε ειδικές μήτρες, θέρμανση σε φούρνο, γήρανση και τέλος θραύση. Σε κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας ακολουθήθηκαν συγκεκριμένα και ακριβή κάθε φορά βήματα προκειμένου να υπάρχει μεγάλη επαναληψιμότητα και εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

2.1 Σκωρία

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των γεωπολυμερών ήταν σκωρία Σερβίας από μεταλλουργία χαλκού της οποίας η χημική ανάλυση παρατίθεται στον πίνακα 2.1 :

Συστατικό	Περιεκτικότητα %
<i>Cu ολικ.</i>	<i>0.91</i>
<i>Cu οξ.</i>	<i>0.18</i>
<i>Cu θειουχ.</i>	<i>0.74</i>
<i>SiO₂</i>	<i>33.84</i>
<i>S</i>	<i>0.71</i>
<i>Fe ολικ.</i>	<i>36.76</i>
<i>CaO</i>	<i>4.39</i>
<i>MgO</i>	<i>1.35</i>
<i>Pb</i>	<i>0.18</i>
<i>Zn</i>	<i>1.11</i>
<i>Fe₃O₄</i>	<i>8.70</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>5.52</i>
<i>Na₂O</i>	<i>0.44</i>
<i>K₂O</i>	<i>1.46</i>
<i>TiO₂</i>	<i>0.20</i>
<i>K₂O₅</i>	<i>0.032</i>
<i>Se</i>	<i><0.0040</i>
<i>Mo</i>	<i>0.10</i>
<i>Te</i>	<i><0.0040</i>
<i>As</i>	<i>0.024</i>

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 : Χημική σύσταση σκωρίας

2.2 Σύνθεση Γεωπολυμερών

Οι τεχνικές βελτίωσης της ποιότητας των γεωπολυμερών αποσκοπούν στην βέλτιστη επιλογή των τιμών όλων εκείνων των παραμέτρων – κοκκομετρία, θερμοκρασία, χρόνος γήρανσης-, ώστε η αντοχή σε θλίψη, να είναι ικανοποιητική και ταυτόχρονα να ελαχιστοποιείται η επίδραση τυχαίων παραγόντων κατά την παραγωγή των γεωπολυμερών.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την υλοποίηση των ανωτέρω είναι η ορθολογική σχεδίαση των πειραμάτων καθώς και η ακρίβεια των πειραματικών διαδικασιών. Για την εκτέλεση των πειραμάτων οι παράγοντες που ελήφθησαν υπόψιν ήταν, η σύσταση των δοκιμίων, ο χρόνος και η θερμοκρασία θέρμανσης και η περίοδος γήρανσης.

Οι παραπάνω παράγοντες και ο τρόπος με τον οποίο μελετήθηκαν και επέδρασαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελεί ίσως το σημαντικότερο αντικείμενο έρευνας.

Οι παράγοντες αυτοί εξετάσθηκαν με διαδοχικές μεταβολές των τιμών τους προκειμένου να προκύψει ένα αρκετά μεγάλο εύρος αποτελεσμάτων. Ωστόσο στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν υπήρξε η δυνατότητα της πλήρους μελέτης της αλληλεπίδρασής τους. Προκειμένου να εξεταστούν όχι μόνο οι κύριες επιδράσεις αλλά και οι αλληλεπιδράσεις για διάφορα επίπεδα τιμών παραγόντων, είναι αναγκαία η μεταβολή τους κατα συγκεκριμένο τρόπο.

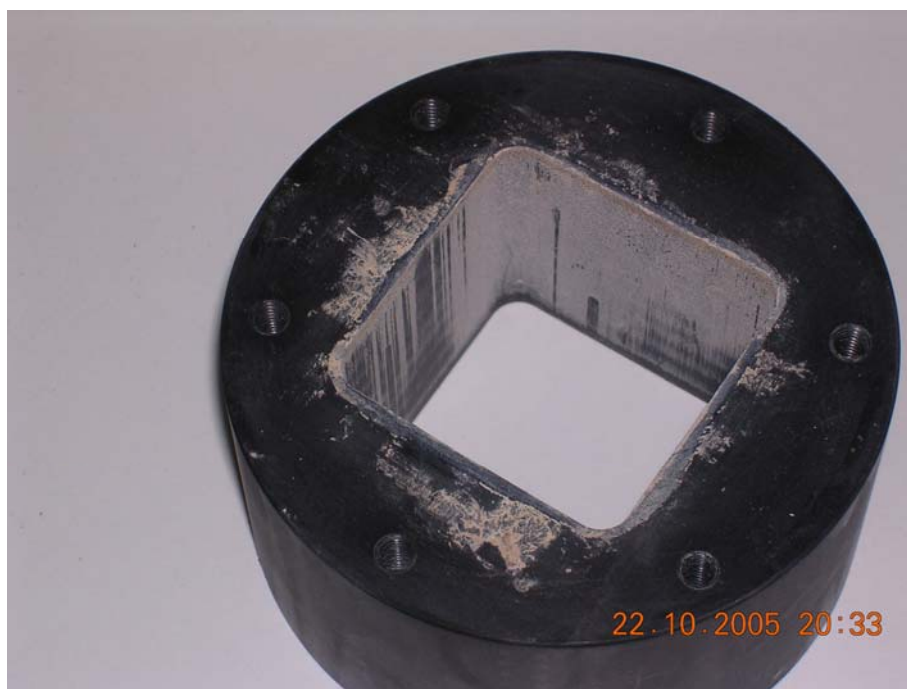
2.3 Εργαστηριακή Μεθοδολογία

Για την κατασκευή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε πρώτο στάδιο λειοτρίβηση της σκωρίας σε κυλινδρικό σπαστήρα και στην συνέχεια κοσκίνησή της, ώστε να προκύψουν δύο κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα ήταν - 0,250 mm ενώ το δεύτερο - 0,075 mm.

Τα κλάσματα αυτά της σκωρίας αναμείχθηκαν αρχικά με καολινίτη (Fluka)

υψηλής καθαρότητας. Στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα NaOH (σε κάποια δοκίμια διάλυμα KOH υψηλής καθαρότητας [(Fluka) 8.3N), διάλυμα $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Merck) και απιονισμένο νερό σε διάφορες αναλογίες. Ακολούθησε πολύ καλή μηχανική ανάδευση και στην συνέχεια χύτευση του πολφού σε μήτρα.

Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατασκευασμένες σε μηχανουργείο από ανθεκτικό πλαστικό και έχουν εσωτερικές διαστάσεις 50mm x 50mm x 50mm (σχήμα 2.1)



Σχήμα 2.1: Μήτρα χύτευσης πολφού

Η σύσταση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

SiO_2	25,5-28,5%
Na_2O	7,5-8,5 %
Fe	$\leq 0,005\%$
Pb	$\leq 0,005\%$
ε.β.(g/cm ³)	1,3-1,4

Πίνακας 2.2 : Σύσταση Na_2OSiO_2

Η μήτρα δονήθηκε για μερικά λεπτά ώστε να επέλθει πλήρης ομογενοποίηση του υλικού, καλύτερη πύκνωση και απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα. Τα δοκίμια στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο και θερμάνθηκαν στη κατάλληλη θερμοκρασία.

Μετά την επιθυμητή περίοδο θέρμανσης τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τον φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH) και αφού εξωθήθηκαν από την μήτρα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για προκαθορισμένο χρόνο, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Ύστερα από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης έγινε μέτρηση της αντοχής των δοκιμίων υποβάλλοντάς τα σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης .

2.4. Παρατηρήσεις κατά την Διεξαγωγή των Πειραμάτων

Κατά το στάδιο της εξώθησης των δοκιμίων από τις μήτρες υπήρχε η δυνατότητα να γίνουν κάποιες αρχικές παρατηρήσεις όσον αφορά στην εμφάνιση των δοκιμίων, το χρώμα και το σχήμα τους.

Όλα τα παραπάνω ποιοτικά στοιχεία πολλές φορές επέτρεπαν μία εκτίμηση της αντοχής τους. Ωστόσο υπήρχαν και ποιοτικά στοιχεία που φανέρωναν την κατάσταση των δοκιμίων. Για παράδειγμα δοκίμια που είχαν ψηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες είχαν μεγαλύτερη δομική συνοχή και δεν καταστρέφονταν κατά την εξώθηση τους από τις μήτρες. Επίσης παρατηρήθηκε ότι κάποια δοκίμια ήταν πιο ανοιχτόχρωμα. Τα δοκίμια αυτά είχαν ψηθεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες της τάξης των 80 °C, αντί για 40 °C ή 60 °C. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης υγρασίας είναι ο πιθανός λόγος αυτή της οπτικής διαφοράς.

Επιπρόσθετα σε πολλά δοκίμια παρατηρήθηκε κατά τη θραύση η παρουσία αποτυπωμάτων φυσαλίδων οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά το στάδιο της χύτευσης και ομογενοποίησης του μίγματος στην μήτρα. Ο αριθμός αυτός των φυσαλίδων ήταν εξαιρετικά μικρός τις περισσότερες φορές ώστε να θεωρείται ικανοποιητική η ανάμειξη και η ομογενοποίηση του μίγματος εντός της

μήτρας.

Επίσης πολλές φορές παρατηρήθηκαν ίχνη αλάτων στην εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων που είχαν θερμανθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60 °C τα οποία προέρχονται πιθανόν από ενανθράκωση λόγω έκθεσης των γεωπολυμερών στον ατμοσφαιρικό αέρα .

Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρήθηκε η ύπαρξη υγρασίας στην επιφάνεια του δοκιμίου, γεγονός που οφειλόταν στην χαμηλή θερμοκρασία έψησης ή στην περίσσεια νερού, που χρησιμοποιήθηκε κατά την σύνθεση.

Συμπερασματικά η παρατήρηση των δοκιμίων πριν το στάδιο της θραύσης αποτελεί σημαντικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας καθώς εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα για την συνέχεια των πειραμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

3.1 Τρόπος Δημιουργίας και Επεξεργασίας Δοκιμών

Καθώς στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται πίνακες με τα δεδομένα, είναι απαραίτητο να εξηγηθεί ο τρόπος με τον οποίο έχουν κωδικοποιηθεί τα δοκίμια ώστε να είναι ευκολότερος ο τρόπος ταξινόμησης και κατανόησης. Ο πίνακας 3.1 παρουσιάζει συνοπτικά την κωδικοποίηση που έχει γίνει.

Έτσι υπάρχουν τα δοκίμια της σειράς 1-2560 έως 16-2560, 1-7560 έως 16-7560 και τα δοκίμια 1-2540,1-7540,9-2540,9-7540 και 1-2580,9-2580,1-7580, 9-7580 που έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

Η σύσταση των παραπάνω δοκιμών φαίνεται από τους πίνακες της ενότητας 3.2. Η πειραματική διαδικασία της παρασκευής των παραπάνω δοκιμών περιελάμβανε την παρασκευή του πολφού, χύτευσή του στην μήτρα, θέρμανση για 48 ώρες και γήρανση για 7 ημέρες. Κατά την διάρκεια των 7 ημερών αφαιρούνται τα καπάκια της μήτρας και η γήρανση γινόταν σε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας δωματίου. Την έβδομη ημέρα τα δοκίμια υποβαλλόταν σε θλίψη με σκοπό την μέτρηση της αντοχής τους. Πριν την δοκιμή θλίψης σημειώνονταν οι διαστάσεις των κυβικών δοκιμών. Μετρούνταν το μήκος, πλάτος, ύψος του δοκιμίου και υπολογιζόταν το εμβαδόν της επιφανείας.

Για τα δοκίμια με αύξοντα αριθμό 1 έως 8 (πρόθεμα του κάθε κωδικού π.χ. 1-2560 ή 7-2540) χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH και για τα αντίστοιχα με αύξοντα αριθμό 9 έως 16 χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH.

Τα δοκίμια 1-25W40, 1-25W60,1-25W80 και 9-25W40, 9-25W60,9-25W80 παρέμειναν σε αεροστεγή σακούλα για 7 ημέρες, αμέσως μετά την παραγωγή του μείγματος, στη συνέχεια ακολούθησε θέρμανση 48 ωρών και τέλος γήρανση σε συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας δωματίου για 7 ημέρες

πριν την διενέργεια της δοκιμής θλίψης.

Επιπλέον αναφέρεται ότι κάποια δοκίμια επανεξετάσθηκαν. Αυτά ήταν τα 9-2580ΕΠ, 9-7580ΕΠ ώστε να επαληθευθούν οι τιμές αντοχής των δοκιμών με τον ίδιο κωδικό αριθμό αν αφαιρεθεί η κατάληξη «ΕΠ».

Επίσης κατασκευάσθηκε μια σειρά δοκιμών με σκοπό την μέτρηση της αντοχής σε θλίψη για περίοδο γήρανσης 28 ημερών. Αυτά τα δοκίμια είναι τα 1-2580ΜΕΠ, 9-2580ΜΕΠ, 9-7580ΜΕΠ. Τέλος μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη των δοκιμών 2-7560ΜΜΜ,3-7560ΜΜΜ,4-7560ΜΜΜ μετά από περίοδο γήρανσης 3 μηνών (θέρμανση για 48 ώρες).

Συμπερασματικά το πρώτο πρόθεμα του κωδικού παραπέμπει στην σύσταση και το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε, το δεύτερο στην κοκκομετρία του υλικού (0,250mm για το μέρος του προθέματος με το 25 και 0,075mm για το 75). Ο αριθμός 40, 60, 80, στο τέλος του κωδικού αντιστοιχεί στην θερμοκρασία γήρανσης του κάθε δοκιμίου.

Γενικά όλα τα δοκίμια αναφέρονται σε συνθήκες 48 ωρών θέρμανσης και 7 ημερών γήρανσης πριν από την θλίψη. Στους κωδικούς που παρεμβάλλεται το γράμμα W ή D ή και τα δύο τα δοκίμια έχουν παραμείνει 1 εβδομάδα σε αεροστεγώς κλεισμένη σακούλα πριν την εισαγωγή στον φούρνο για 48 ώρες. Οι κωδικοί των δοκιμών με τις καταλήξεις ΕΠ ή ΜΕΠ αναφέρονται στην πρώτη περίπτωση για επαναληπτικό δοκίμιο στις ίδιες συνθήκες με το δοκίμιο του κωδικού ενώ στην δεύτερη περίπτωση το Μ αναφέρεται σε θλίψη του δοκιμίου 28 μέρες μετά την έξοδο του από τον φούρνο. Επιπλέον το 3Μ αναφέρεται σε περίοδο γήρανσης 3 μηνών.

Στον πίνακα 3.1 αναφέρεται η κωδικοποίηση των δοκιμών.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΚΛΑΣΜΑ	ΠΡΟΣΘΗΚΗ NaOH/KOH	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ °C	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΕ ΣΑΚΟΥΛΑ ΠΡΙΝ ΘΕΜΑΝΣΗ
1-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
2-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
3-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
4-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
5-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
6-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
7-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
8-2560	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
9-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
10-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
11-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
12-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
13-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
14-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
15-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
16-2560	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	

Πίνακας 3.1: Κωδικοποίηση δοκιμών

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΚΛΑΣΜΑ	ΠΡΟΣΘΗΚΗ NaOH/KOH	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ °C	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΕ ΣΑΚΟΥΛΑ ΠΡΙΝ ΘΕΜΑΝΣΗ
1-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
2-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
3-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
4-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
5-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
6-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
7-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
8-7560	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
9-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
10-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
11-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
12-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
13-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
14-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
15-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	
16-7560	-0,075mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	

Πίνακας 3.1: Κωδικοποίηση δοκιμών (συνέχεια)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΚΛΑΣΜΑ	ΠΡΟΣΘΗΚΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΕ ΣΑΚΟΥΛΑ ΠΡΙΝ ΘΕΜΑΝΣΗ
		NaOH/KOH	ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ °C	ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	ΓΗΡΑΝΣΗΣ	
1-2540	-0,250mm	NaOH	40	48 ώρες	7 ημέρες	
1-2580	-0,250mm	NaOH	80	48 ώρες	7 ημέρες	
9-2540	-0,250mm	KOH	40	48 ώρες	7 ημέρες	
9-2580	-0,250mm	KOH	80	48 ώρες	7 ημέρες	
1-7540	-0,075mm	NaOH	40	48 ώρες	7 ημέρες	
1-7580	-0,075mm	NaOH	80	48 ώρες	7 ημέρες	
9-7540	-0,075mm	KOH	40	48 ώρες	7 ημέρες	
9-7580	-0,075mm	KOH	80	48 ώρες	7 ημέρες	
1-25W40	-0,250mm	NaOH	40	48 ώρες	7 ημέρες	7 ημέρες
1-25W60	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	7 ημέρες
1-25W80	-0,250mm	NaOH	80	48 ώρες	7 ημέρες	7 ημέρες
9-25W40	-0,250mm	KOH	40	48 ώρες	7 ημέρες	7 ημέρες
9-25W60	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ημέρες	7 ημέρες
9-25W80	-0,250mm	KOH	80	48 ώρες	7 ημέρες	7 ημέρες

Πίνακας 3.1: Κωδικοποίηση δοκιμών (συνέχεια)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΚΛΑΣΜΑ	ΠΡΟΣΘΗΚΗ NaOH/KOH	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ °C	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΕ ΣΑΚΟΥΛΑ ΠΡΙΝ ΘΕΜΑΝΣΗ
1-25D40	-0,250mm	NaOH	40	48 ώρες	7 ήμερες	7 ήμερες
1-25D60	-0,250mm	NaOH	60	48 ώρες	7 ήμερες	7 ήμερες
1-25D80	-0,250mm	NaOH	80	48 ώρες	7 ήμερες	7 ήμερες
9-25D40	-0,250mm	KOH	40	48 ώρες	7 ήμερες	7 ήμερες
9-25D60	-0,250mm	KOH	60	48 ώρες	7 ήμερες	7 ήμερες
9-25D80	-0,250mm	KOH	80	48 ώρες	7 ήμερες	7 ήμερες
1-7580ΕΠ	-0,075mm	NaOH	80	48 ώρες	7 ήμερες	
2-7560ΜΜΜΕΠ	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	3 μήνες	
3-7560ΜΜΜΕΠ	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	3 μήνες	
4-7560ΜΜΜΕΠ	-0,075mm	NaOH	60	48 ώρες	3 μήνες	
1-2580ΕΠ	-0,250mm	NaOH	80	48 ώρες	7 ήμερες	
1-2580ΜΕΠ	-0,250mm	NaOH	80	48 ώρες	1 μήνας	
9-2580ΕΠ	-0,250mm	KOH	80	48 ώρες	7 ήμερες	
9-2580ΜΕΠ	-0,250mm	KOH	80	48 ώρες	1 μήνας	
9-7580ΕΠ	-0,075mm	KOH	80	48 ώρες	7 ήμερες	
9-7580ΜΕΠ	-0,075mm	KOH	80	48 ώρες	1 μήνας	

Πίνακας 3.1: Κωδικοποίηση δοκιμών (συνέχεια)

3.2 ΠΙΝΑΚΕΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτική καταγραφή των δοκιμίων. Στους πίνακες 3.2 παρουσιάζονται όλα εκείνα τα στοιχεία που δίνουν τις πληροφορίες που χρειάζονται για κάθε δοκίμιο όπως, σύσταση , κλάσμα, θερμοκρασία θέρμανσης, χρόνος γήρανσης και αντοχή.

Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Σκωρία Μεταλλουργίας Χαλκού

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-2560	2-2560	3-2560	4-2560	5-2560	6-2560	7-2560	8-2560
60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	69,08	70,66	72,32	72,43	74,09	76,06	70,66	74,09
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,92	13,22	13,53	13,44	13,86	14,11	13,22	13,86
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,04	9,25	9,47	4,74	4,85	4,94	9,25	4,85
	NaOH	4,48	4,58	2,34	4,70	2,40	2,45	2,29	4,80
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,48	2,29	2,34	4,70	4,80	2,45	4,58	2,40
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MPa		0,82	0,57	2,09	0,43	0,91	1,12	1,05	0,37

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-2560	11-2560	12-2560	13-2560	14-2560	16-2560	10-2560	15-2560
60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	69,20	70,63	70,63	72,29	72,30	74,04	74,04	75,86
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,77	13,27	13,27	13,59	13,59	13,91	13,91	14,26
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06	9,22	9,22	4,73	4,73	4,85	9,67	4,96
	KOH	4,49	4,58	2,29	4,69	2,34	2,40	2,40	4,92
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	2,29	2,29	4,69	4,69	2,40	4,80	2,46
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MPa		1,96	0,98	1,11	2,13	1,68	0,89	2,07	0,75

Πίνακας 3.2.: Σύσταση δοκιμών

Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Σκωρία Μεταλλουργίας Χαλκού

ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		1-7560	2-7560	3-7560	4-7560	5-7560	6-7560	7-7560	8-7560
60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	67,11	68,61	70,17	70,20	79,00	80,88	68,61	71,83
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,40	16,08	16,45	16,10	16,48	16,87	15,74	16,48
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79	8,98	9,19	4,60	4,70	4,81	8,98	4,70
	NaOH	4,35	4,45	2,27	4,55	2,33	2,38	2,22	4,66
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	2,22	2,27	4,55	4,66	2,38	4,45	2,33
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MPa		3,20	5,70	1,07	2,53	0,91	1,03	1,04	1,96

ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		9-7560	11-7560	12-7560	13-7560	14-7560	16-7560	10-7560	15-7560
60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	69,08	70,66	72,32	79,65	81,48	82,95	70,66	81,48
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,85	16,21	16,59	16,62	17,00	17,30	16,21	17,00
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,04	9,25	9,47	4,74	4,85	4,94	9,25	4,85
	KOH	4,48	4,58	2,34	4,70	2,40	2,45	2,29	4,80
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,48	2,29	2,34	4,70	4,80	2,45	4,58	2,40
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MPa		2,06	1,88	1,38	4,54	5,97	1,30	4,53	1,92

Πίνακας 3.2.: Σύσταση δοκιμών (συνέχεια)

Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Σκωρία Μεταλλουργίας Χαλκού

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-2540	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-2580
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	72,65	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06
	NaOH	4,49		NaOH	4,49
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,53	MPa		21,99

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-2540	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-2580
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79
	KOH	4,35		KOH	4,35
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,56	MPa		11,49

ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		1-7540	ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		1-7580
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	69,20	ΣΤΟΥΣ 80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	69,20
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,88	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,88
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06
	NaOH	4,49		NaOH	4,49
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		1,36	MPa		9,02

ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		9-7540	ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		9-7580
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	67,11	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	67,11
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,40	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,40
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79
	KOH	4,35		KOH	4,35
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		1,58	MPa		3.25

Πίνακας 3.2.: Σύσταση δοκιμών (συνέχεια)

Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Σκωρία Μεταλλουργίας Χαλκού

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-25W40	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-25W60	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-25W80
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10	60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06
	NaOH	4,49		NaOH	4,49		NaOH	4,49
7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημ	Na ₂ OSiO ₂	4,49
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,62	MPa		0,79	MPa		

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-25W40	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-25W60	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-25W80
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79
	KOH	4,35		KOH	4,35		KOH	4,35
7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημ	Na ₂ OSiO ₂	4,35
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,68	MPa		0,70	MPa		9,74

Πίνακας 3.2.: Σύσταση δοκιμών (συνέχεια)

Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Σκωρία Μεταλλουργίας Χαλκού

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-25D40	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-25D60	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		1-25D80
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10	60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	76,10
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,94
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06
	NaOH	4,49		NaOH	4,49		NaOH	4,49
7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,57	MPa		0,68	Mpa		8,60

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-25D40	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-25D60	ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-25D80
40 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79
	KOH	4,35		KOH	4,35		KOH	4,35
7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	7 ημέρες, 48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,74	MPa		0,89	MPa		8,64

Πίνακας 3.2.: Σύσταση δοκιμών (συνέχεια)

Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Σκωρία Μεταλλουργίας Χαλκού

ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		2-7560ΜΜΜΕΠ	3-7560ΜΜΜΕΠ	4-7560ΜΜΜΕΠ
60 °C	ΣΚΩΡΙΑ	68,61	70,17	70,20
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	16,08	16,45	16,10
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,98	9,19	4,60
	NaOH	4,45	2,27	4,55
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	2,22	2,27	4,55
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	100,00	100,00
MPa		15.37	1.67	11,54

ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-2580ΕΠ	ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		9-7580ΕΠ
80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	67,11
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,40
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79
	KOH	4,35		KOH	4,35
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,73	MPa		3.53
ΚΛΑΣΜΑ -0,250 mm		9-2580ΜΕΠ	ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		9-7580ΜΕΠ
80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	73,81	80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	67,11
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	12,38	% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,40
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79		ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	8,79
	KOH	4,35		KOH	4,35
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35	48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,35
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00	ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		0,80	MPa		2.60

ΚΛΑΣΜΑ -0,075 mm		1-7580ΕΠ
80 °C	ΣΚΩΡΙΑ	69,20
% ΥΛΙΚΟΥ	H ₂ O	15,88
	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	9,06
	NaOH	4,49
48ώρες, 7ημέρες	Na ₂ OSiO ₂	4,49
ΣΥΝΟΛΟ %		100,00
MPa		8.92

Πίνακας 3.2.: Σύσταση δοκιμών (συνέχεια)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ

4.1 Εισαγωγή

Μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης με έλεγχο μετατόπισης και με ρυθμό φόρτισης 0,002 full scale (αντιστοιχεί σε 1 msec) της μηχανής MTS 1600 (ο αριθμός 1600 δηλώνει την μέγιστη φόρτιση σε kN). Η μηχανή και το σύστημα των υπολογιστών απεικονίζονται στο σχήμα 4.1 :



Σχήμα 4.1.: MTS και Σύστημα υπολογιστών

Προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο συντελεστής τριβής, οι επιφάνειες επαφής των δοκιμών με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη.

Στην συνέχεια τα δοκίμια τοποθετούνται στην κατάλληλη θέση, ενώ ασκείται πίεση από το κάτω μέρος, ωθώντας έτσι το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το άνω μέρος της μηχανής.

Τα δεδομένα φόρτισης από τον υπολογιστή δίδονται σε kN και για την μετατροπή σε MPa χρησιμοποιήθηκε η σχέση: $1 \text{ MPa} = 1 \text{ MN} / \text{m}^2$, αφού πρώτα μετρήθηκαν το ύψος και οι διαστάσεις της βάσης του κάθε δοκιμίου με παχύμετρο.

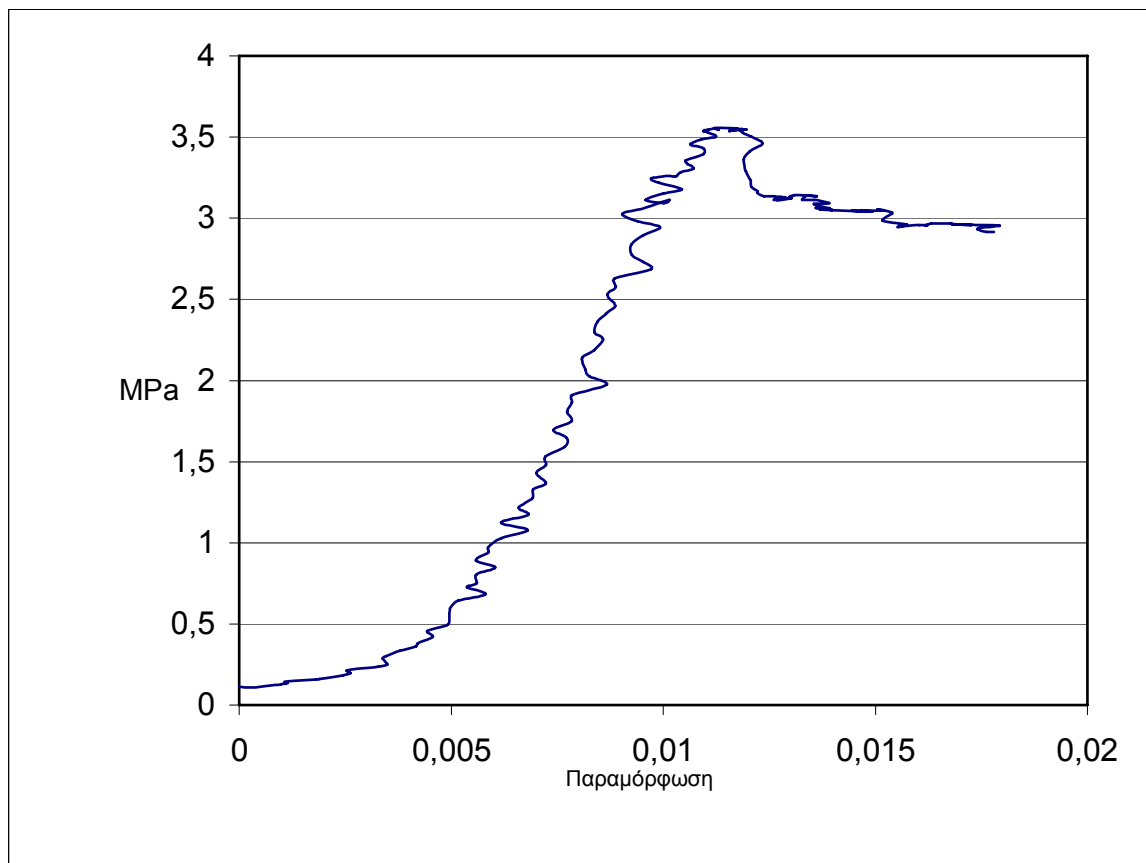


Σχήμα 4.2: Εικόνα δοκιμίου σε φόρτιση

4.2 Διαγράμματα Αντοχής σε Θλίψη- Παραμόρφωση

Μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων μέσω του Excel προέκυψε για το κάθε δοκίμιο το διάγραμμα Αξονικής τάσης – Παραμόρφωσης (Compressive Strength – Strain). Στο διάγραμμα αυτό μπορεί να διακριθεί η ελαστική περιοχή, στην οποία ισχύει η σχέση $\sigma = E \cdot \epsilon$ [σ : αντοχή σε θλίψη (MPa), E : μέτρο ελαστικότητας (Young's modules – MPa), ϵ : παραμόρφωση (καθαρός αριθμός)] και το σημείο της μέγιστης αντοχής του δοκιμίου σε θλίψη.

Στο σχήμα 4.3 απεικονίζεται το διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης για το δοκίμιο 17560(α) (48h, 60⁰ C, 7d), από το οποίο συμπεραίνεται ότι η τιμή της μέγιστης αντοχής σε θλίψη είναι 3,55 MPa, ενώ πέραν αυτού του σημείου το δοκίμιο εμφανίζει πολλές ρωγμές και προκαλείται θραύση. Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας στην ελαστική περιοχή (0,54 MPa έως 3,33 MPa περίπου), δεδομένου ότι ισχύει η προαναφερόμενη σχέση $\sigma = E \cdot \epsilon$. Η τιμή του για το δοκίμιο είναι 534,01 MPa.



Σχήμα 4.1.1 : Διάγραμμα θλίψης παραμόρφωσης δοκιμίου 1-7560

Τα υπόλοιπα διαγράμματα και τα αποτελέσματα όλων των δοκιμών τα οποία υποβλήθηκαν σε θλίψη, παρουσιάζονται στο παράρτημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν και από τα 62 δοκίμια. Ο πίνακας αυτός είναι ταξινομημένος με τις ίδιες κωδικές ονομασίες για κάθε δοκίμιο όπως εξηγήθηκαν προηγούμενα. Επιπλέον παρουσιάζεται ένας αριθμός συγκριτικών γραφικών παραστάσεων προκειμένου να γίνει πιο κατανοητή η συμπεριφορά των γεωπολυμερών.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)
1-2560	0,82	1-2540	0,53	1-2580	21,99		
2-2560	0,57						
3-2560	2,09						
4-2560	0,43						
5-2560	0,91						
6-2560	1,12						
7-2560	1,05						
8-2560	0,37						
9-2560	1,96	9-2540	0,56	9-2580	11,49		
11-2560	0,98						
12-2560	1,11						
13-2560	2,13						
14-2560	1,68						
16-2560	0,89						
10-2560	2,07						
15-2560	0,75						
min	0,37		0,53		11,49		
max	2,13		0,56		21,99		
average	1,18		0,55		16,74		

Πίνακας 4.1: Πίνακας δοκιμών κλάσματος σκωρίας 0,250 mm – τιμές αντοχών δοκιμών

Στον πίνακα 4.1 είναι προφανής η διασπορά των τιμών των αντοχών των δοκιμιών. Στα δοκίμια της σειράς 1 και 9 που έχουν την ίδια σύσταση αλλά διαφορετική θερμοκρασία θέρμανσης παρατηρούνται αποκλίσεις των τιμών των αντοχών. Έτσι παρατηρείται το δοκίμιο 1-25 στην θερμοκρασία των 40 °C να έχει αντοχή 0,53 MPa και στην θερμοκρασία των 80 °C, 22 MPa. Ομοίως στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκε αντίστοιχα NaOH στην θέση του KOH ή και το αντίστροφο παρατηρούνται αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)
1-7560	3,2	1-7540	1,36	1-7580	9,02	1-7580ΕΠ	8,92
2-7560	5,7					2-7560ΜΜΜΕΠ	15,37
3-7560	1,07					3-7560ΜΜΜΕΠ	1,67
4-7560	2,53					4-7560ΜΜΜΕΠ	11,54
5-7560	0,91						
6-7560	1,03						
7-7560	1,04						
8-7560	1,96						
9-7560	2,06	9-7540	1,58	9-7580	3,25	9-7580ΕΠ	3,53
11-7560	1,88					9-7580ΜΕΠ	2,6
12-7560	1,38						
13-7560	4,54						
14-7560	5,97						
16-7560	1,3						
10-7560	4,53						
15-7560	1,92						
min	0,91		1,36		3,25		
max	5,97		1,58		9,02		
average	2,57		1,47		6,13		

Πίνακας 4.2: Πίνακας δοκιμιών κλάσματος σκωρίας 0,075 mm –τιμές αντοχών δοκιμιών.

Στον πίνακα 4.2 γίνεται συγκεντρωτική καταγραφή των αποτελεσμάτων για το κλάσμα -0.075mm. Παρατηρείται μεγάλη διασπορά των τιμών, με τιμές από 0,91 MPa έως και 9,02 MPa σε ορισμένες θερμοκρασίες.

Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται οι τιμές αντοχής των δοκιμών που παρέμειναν σε αεροστεγή σακούλα για 7 ημέρες πριν από την θέρμανση για 48 ώρες στον φούρνο και ακολούθησε γήρανση 7 ημερών. Παρατηρείται σχετική ομοιομορφία των τιμών αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ (MPa)
1-25W40	0,62	1-25W60	0,79	1-25W80	8,6
1-25D40	0,57	1-25D60	0,68	1-25D80	8,6
9-25W40	0,68	9-25W60	0,7	9-25W80	9,74
9-25D40	0,74	9-25D60	0,89	9-25D80	8,64
min	0,57		0,68		8,60
max	0,74		0,89		9,74
average	0,65		0,77		8,90

Πίνακας 4.3 : Πίνακας δοκιμών που παρέμειναν μια βδομάδα σε αεροστεγή σακούλα πριν την θέρμανση-τιμές αντοχών δοκιμών.

4.3 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Τιμών Αντοχής

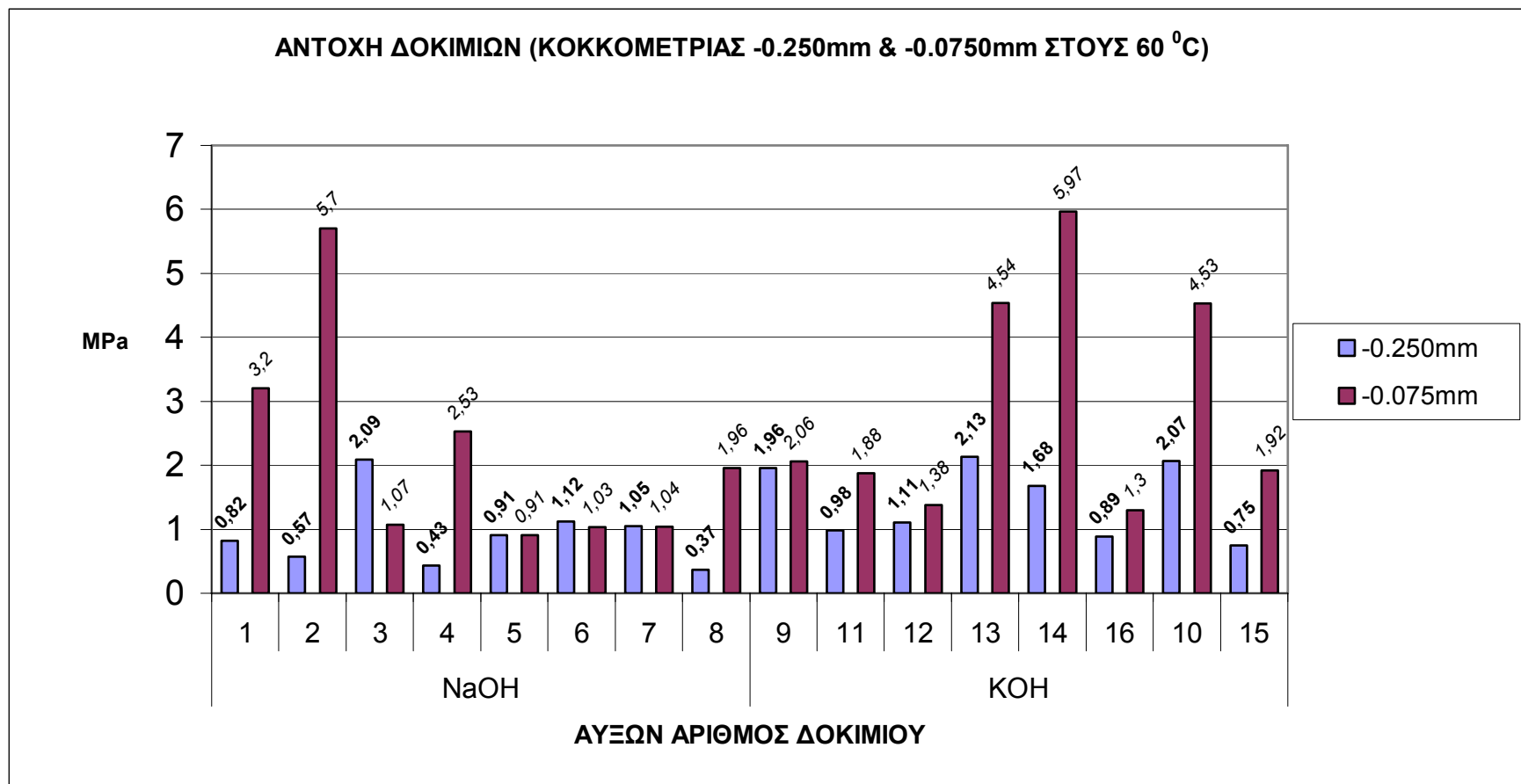
Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκαν τιμές αρκετά μεγάλου εύρους. Η κατώτατη τιμή αντοχής που προέκυψε ήταν 0,37 MPa και η ανώτερη 22 MPa. Ο μεγάλος αριθμός διαφορετικών τιμών αντοχής που προέκυψε αποτελεί κίνητρο για περαιτέρω έρευνα βελτιστοποίησης της σύνθεσης των γεωπολυμερών.

4.4 Επίδραση Κοκκομετρίας

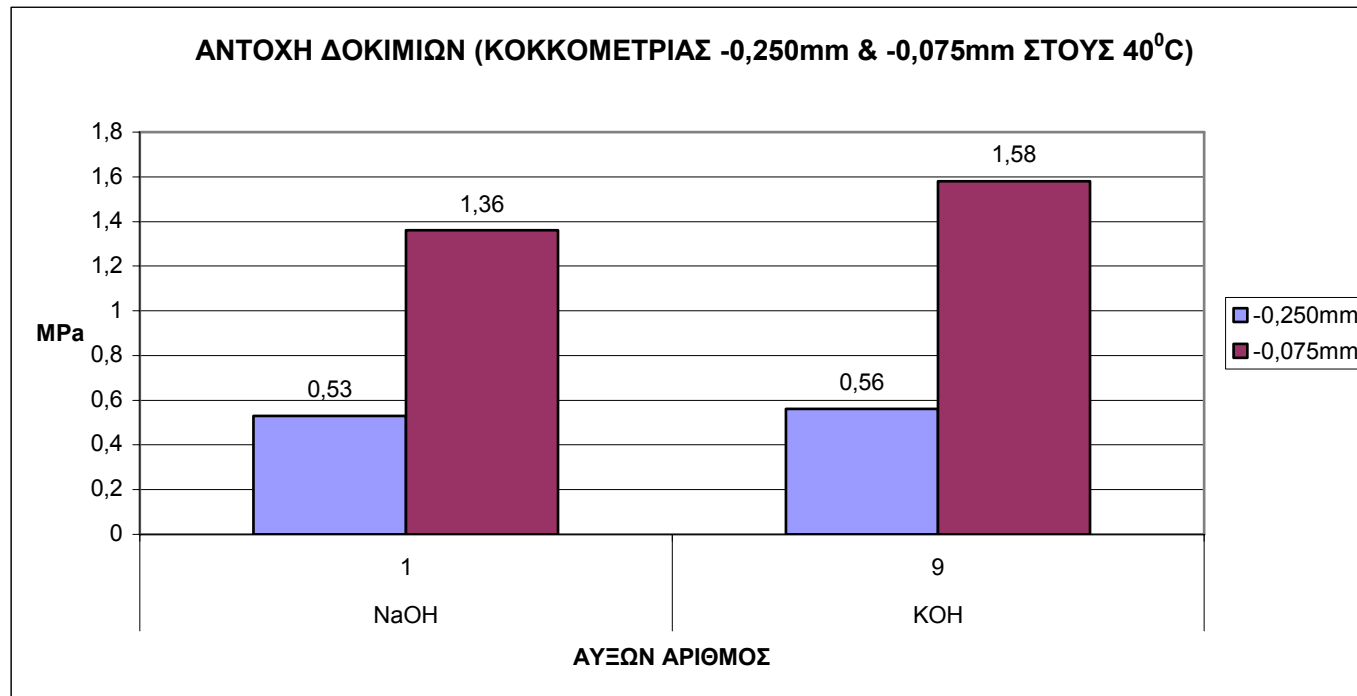
Κατά την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν δύο κλάσματα όπως έχει προαναφερθεί. Όπως παρατηρείται από τα σχήματα 4.1, 4.2 και 4.3, τα δοκίμια που κατασκευάσθηκαν με το κλάσμα των -0.075mm από αυτό των -0,250mm δίνουν καλύτερες τιμές αντοχής.

Η χρησιμοποίηση μικρότερων κλασμάτων επέδρασε θετικά στην δημιουργία καλύτερης συνοχής μεταξύ των μορίων του δοκιμίου διότι είναι γνωστό ότι σε μικρότερης διαμέτρου τεμαχίδια οι δυνάμεις συνοχής που αναπτύσσονται είναι μεγαλύτερες. Στα σχήματα 4.1, 4.2, 4.3, γίνεται η καταγραφή των τιμών των αντοχών των δοκιμών με αύξοντα αριθμό 1-8 και 9-16.

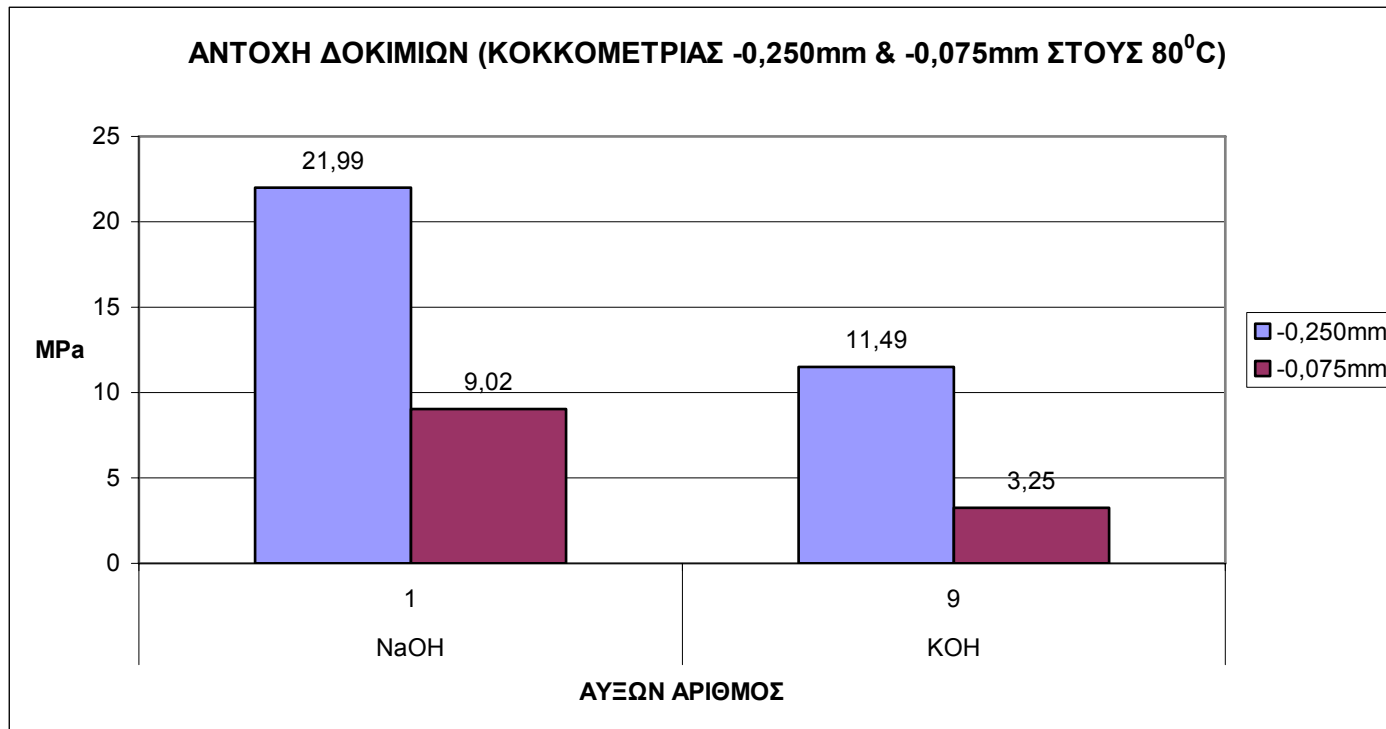
Στο σχήμα 4.1 παρατηρείται ότι στα δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε κλάσμα σκωρίας -0.075mm παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή., στο σχήμα 4.2 παρατηρείται ότι τα δοκίμια που κατασκευάσθηκαν με το κλάσμα των -0,075mm και θερμάνθηκαν στους 40 °C παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές αντοχής. Τέλος στο σχήμα 4.3 παρατηρείται ότι τα δοκίμια που κατασκευάσθηκαν με το κλάσμα των 0,250mm και θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C είχαν μεγαλύτερη αντοχή, και μάλιστα το δοκίμιο 1-2580 παρουσίασε την μεγαλύτερη αντοχή από όλα τα δοκίμια που κατασκευάσθηκαν.



Σχήμα 4.1 : Διάγραμμα αντοχής δοκιμίων κοκκομετρίας -0,250mm & -0,075mm στους 60 °C



Σχήμα 4.2 : Διάγραμμα αντοχής δοκιμίων κοκκομετρίας -0,250mm & -0,075mm στους 40 °C

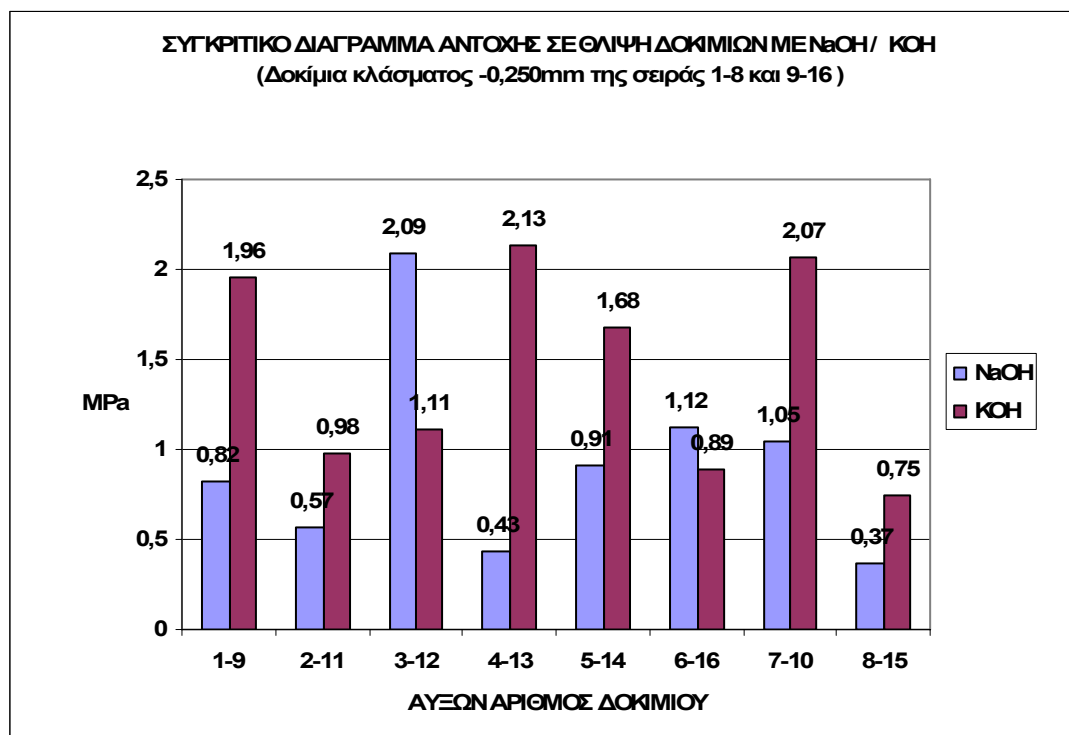


Σχήμα 4.3 : Διάγραμμα αντοχής δοκιμών κοκκομετρίας -0,250mm & -0,075mm στους 80 ⁰C

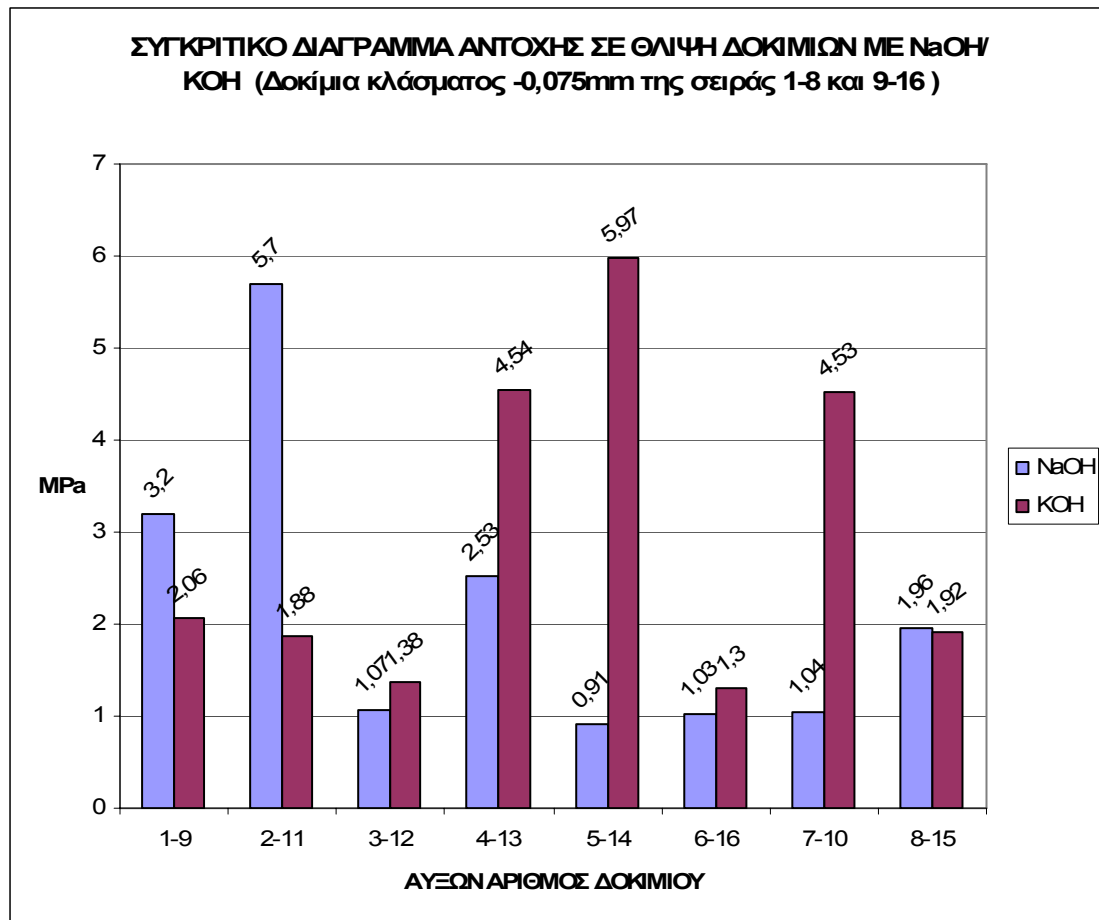
4.5 Επίδραση NaOH / KOH

Η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών των γεωπολυμερών γίνεται με την χρησιμοποίηση διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου. Παρατηρήθηκε ότι με την χρησιμοποίηση KOH αντί NaOH επιτεύχθηκαν καλύτερες τιμές αντοχής για τα περισσότερα δοκίμια. Ο πιθανότερος λόγος είναι η καλύτερη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών η οποία συμβάλλει στην ταχύτερη αντίδραση των συστατικών του δοκιμίου και την παραγωγή σταθερότερων και συνεκτικότερων δομών.

Στα σχήματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζεται η αντοχή των δοκιμίων της σειράς 1-8 και 9-16 που έχουν την ίδια σύσταση αλλά διαφορετικό αντιδραστήριο. Στο σύνολο των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκε KOH αντί του NaOH παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες αντοχές.



Σχήμα 4.4 : Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε θλίψη δοκιμίων με NaOH/ KOH (Δοκίμια κλάσματος -0,250mm της σειράς 1-8 και 9-16, θερμοκρασία θέρμανσης 60 °C)



Σχήμα 4.5 : Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε θλίψη δοκιμίων με NaOH/ KOH (Δοκίμια κλάσματος -0,075mm της σειράς 1-8 και 9-16, θερμοκρασία θέρμανσης 60 °C)

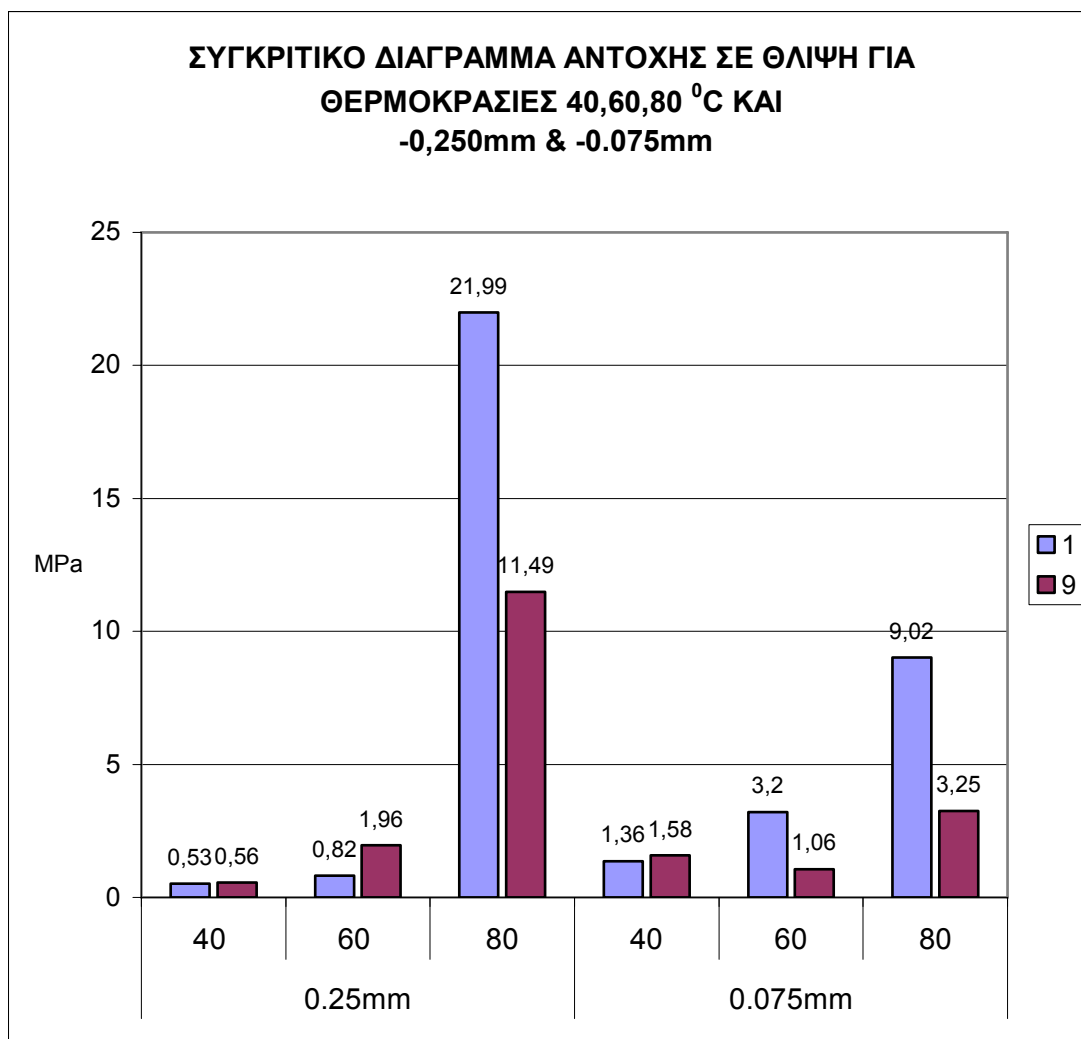
4.6 Επίδραση Θερμοκρασίας Έψησης

Ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τις τιμές αντοχής των δοκιμίων ήταν η θερμοκρασία έψησης.

Δοκίμια της ίδιας σύστασης θερμάνθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της αντοχής με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεγαλύτερη θερμοκρασία έψησης προκαλεί αποβολή υγρασίας, αποτέλεσμα της οποίας είναι τα δοκίμια να αποκτούν σταθερότερη δομή και μεγαλύτερη συνεκτικότητα, συνεπώς καλύτερες τιμές αντοχής. Ωστόσο αρκετές φορές η απότομη αποβολή της υγρασίας προκαλεί ρωγμές και το δοκίμιο σπάει.

Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται φανερή η επίδραση της θερμοκρασίας στην τιμή της αντοχής ανεξαρτήτως κλάσματος ή αντιδραστηρίου διαλυτοποίησης (NaOH/KOH).

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η συμπεριφορά των δοκιμών της σειράς 1-25, 9-25 και 1-75, 9-75 τα οποία θερμάνθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η τάση που παρατηρείται είναι να αυξάνεται η αντοχή καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



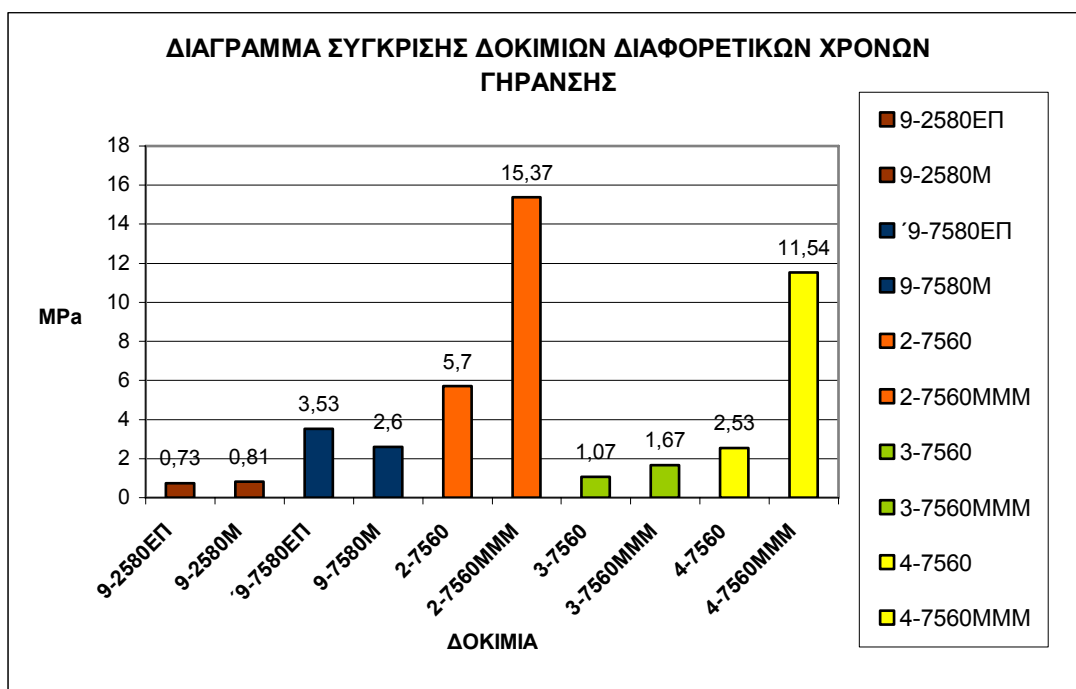
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη για θερμοκρασίες 40,60,80 °C και - 0,250mm & -0.075mm

4.7 Επίδραση Χρόνου Γήρανσης

Ένας ακόμα παράγοντας ο οποίος αποτελεί πεδίο έρευνας, είναι ο χρόνος γήρανσης.

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε σε σχετικά μικρή έκταση, ωστόσο τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν αύξηση της αντοχής όταν ο χρόνος γήρανσης είναι 28 ημέρες ή και μεγαλύτερος. Μεγαλύτερος χρόνος γήρανσης ενισχύει όλες εκείνες τις αντιδράσεις που συμβάλλουν στην δημιουργία σταθερότερης και ανθεκτικότερης δομής.

Στον σχήμα 4.7 παρατίθενται οι τιμές αντοχής των δοκιμών 9-2580, 9-7580, 2-7560, 3-7560, 4-7560 (χρόνος γήρανσης 7 ημερών) με τα αντίστοιχα τους που κατασκευάσθηκαν και υποβλήθηκαν σε θλίψη σε χρόνο μεγαλύτερο των 7 ημερών. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο χρόνος γήρανσης ήταν μέχρι και 3 μήνες. Σε κάποιες από τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε τριπλασιασμός τις τιμές της αντοχής (2-7560 / 2-7560MMM).



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα σύγκρισης δοκιμών διαφορετικών χρόνων γήρανσης.

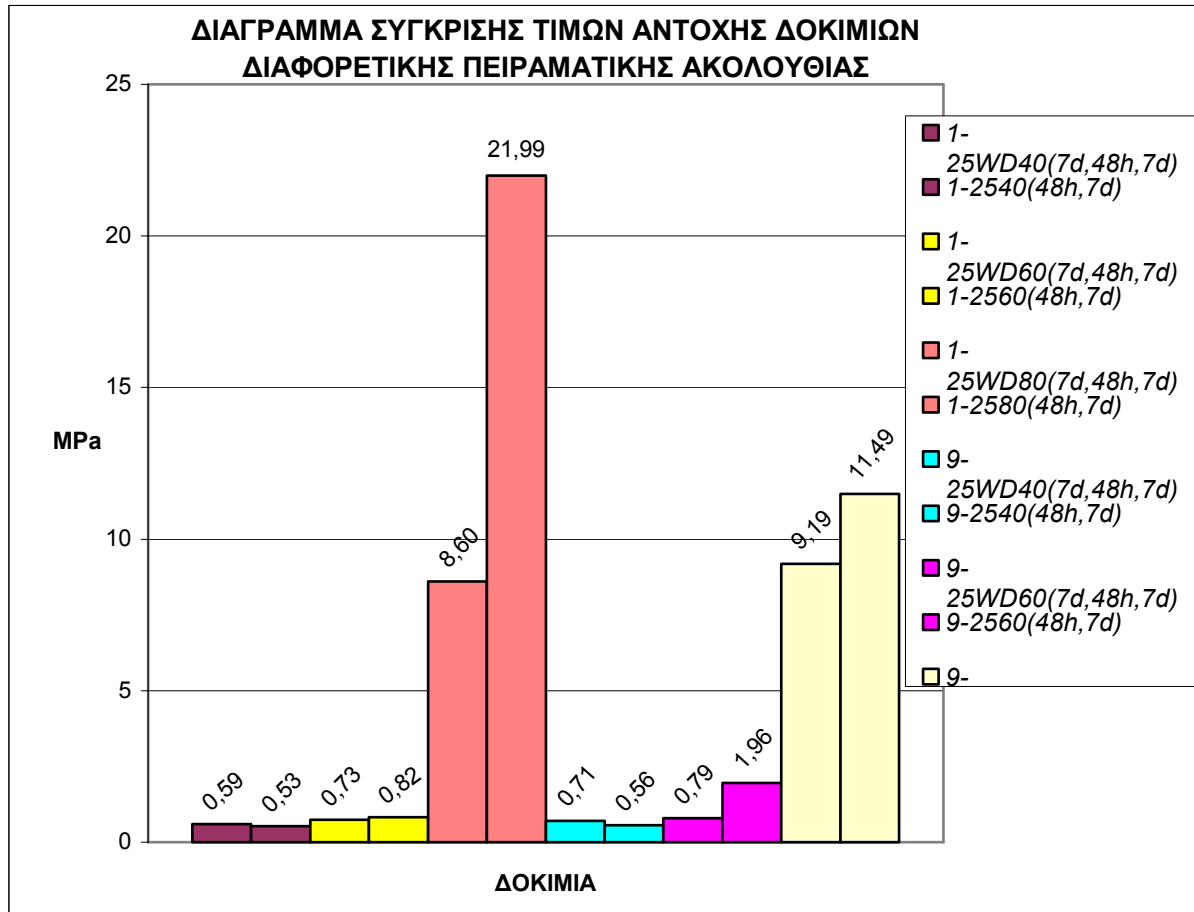
4.8 Επίδραση Παραμένουσας Υγρασίας

Για να μελετηθεί η επίδραση της παραμένουσας υγρασίας, έγινε παρασκευή μιας νέας σειράς δοκιμών. Χρησιμοποιήθηκε κλάσμα σκωρίας 0,250 mm και δοκιμάσθηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα δοκίμια παρέμειναν σε αεροστεγή σακούλα για διάστημα 7 ημερών πριν την θέρμανση τους για 48 ώρες.

Επαναλήφθηκαν τα δοκίμια εις διπλούν και παρατηρήθηκε μικρή απόκλιση των αποτελεσμάτων των τιμών αντοχής τους. Έτσι για τα δοκίμια 1-25W40, 1-25W60, 1-25W80 μετρήθηκαν τιμές αντοχής παραπλήσιες με αυτές των 9-25W40, 9-25W60, 9-25W80. Από την παραπάνω διαδικασία δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση της αντοχής κατά τη χρήση NaOH ή KOH σε αντίθεση με ότι είχε παρατηρηθεί προηγούμενα.

Τα επιπλέον δοκίμια που παρασκευάσθηκαν, 1-25D40, 1-25D60, 1-25D80 και 9-25D40, 9-25D60, 9-25D80- είχαν ακριβώς την ίδια σύσταση με τα προηγούμενα και έδωσαν τιμές αντοχής παραπλήσιες των αρχικών. Για παράδειγμα τα δοκίμια 1-25W80 και 1-25D80 έδωσαν τιμές αντοχής 8,6 MPa και 8,6 MPa. Τα δοκίμια 9-25W80 και 9-25D80 έδωσαν τιμές αντοχής 9,74 MPa και 8,64 MPa. Τα δοκίμια 1-25W40 και 1-25D40 έδωσαν τιμές αντοχής 0,62 MPa και 0,57 MPa, όπως και τα αντίστοιχα δοκίμια (με αντιδραστήριο KOH) 9-25W40 και 9-25D40 έδωσαν τιμές αντοχής 0.68 MPa και 0,74 MPa αντίστοιχα.

Στο σχήμα 4.8 συγκρίνονται οι δύο πειραματικές διαδικασίες. Η πρώτη πειραματική διαδικασία είναι αυτή της παραμονής των δοκιμών για 7 ημέρες σε αεροστεγή σακούλα πριν την θέρμανση για 48 ώρες και 7 ημέρες γήρανση και η δεύτερη αναφέρεται στην άμεση θέρμανση των δοκιμών για 48 ώρες και γήρανση για 7 ημέρες. Τα δοκίμια στα οποία παρέμεινε η υγρασία έγιναν εις διπλούν και παρουσιάζεται η μέση τιμή της αντοχής τους.



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα σύγκρισης τιμών αντοχής δοκιμιών διαφορετικής πειραματικής διαδικασίας

Από το σχήμα 4.8 παρατηρείται μικρή απόκλιση των τιμών της αντοχής. Ωστόσο περαιτέρω έρευνα θα ήταν χρήσιμη για την εξαγωγή ακριβέστερων συμπερασμάτων.

4.9 Παρατηρήσεις

Παρατηρείται ότι η ανώτερη τιμή 22 MPa προήλθε από το δοκίμιο 1-2580, κοκκομετρίας σκωρίας 0,250 mm, παραμονής στο φούρνο 48h, θερμοκρασία έψησης 80 °C και χρόνος γήρανσης 7 μέρες.

Τα αντίστοιχα δοκίμια 9-2580 και 9-2580ΕΠ έδωσαν τιμές αντοχής 11,49 MPa και 0,73 MPa. Τα δοκίμια 1-7580 και 1-7580 ΕΠ έδωσαν τιμές αντοχής 9,02 MPa και 8,92 MPa. Τέλος τα δοκίμια 9-7580 και 9-7580ΕΠ έδωσαν τιμές αντοχής 3.25 MPa και 3,53 MPa αντίστοιχα.

Συνολικά παρατηρήθηκε η τάση δοκίμια από λεπτόκοκκο υλικό ψημένα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και μεγαλύτερη περίοδο γήρανσης να δίνουν μεγαλύτερες τιμές αντοχής.

Εξετάζοντας όλους τους παράγοντες οι δύο πιο σημαντικοί παράγοντες για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος είναι η θερμοκρασία θέρμανσης και ο χρόνος γήρανσης, είτε αν λειτουργήσουν σε ένα σύστημα συνολικά, είτε μεμονωμένα. Στην περίπτωση που θα έπρεπε να επιλεγεί ένα παράγοντας αυτός θα ήταν η ο χρόνος γήρανσης, επειδή παρατηρήθηκαν δοκίμια με αντοχή 2,50 MPa να δίνουν 11,54 MPa μετά από μεγαλύτερη περίοδο γήρανσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.1 Γενικά

Οι ακτίνες-Χ αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανακαλύφθηκε από τον C.W. Rontgen το 1895. Η πλήρης απόδειξη της κυματικής μορφής των ακτίνων-Χ δόθηκε από το M.V.Laue το 1912 με την περίθλασή τους σε κρυστάλλους. Έτσι ως ακτίνες-Χ εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ περίπου 0,1 και 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Οι ακτίνες-Χ δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη ταχύτητα ή άλλες ακτίνες-Χ προσπίπτουν σε ένα σώμα και διακρίνονται, ως προς τον μηχανισμό γένεσής τους, κυρίως σε δύο κατηγορίες: τις ακτίνες-Χ του συνεχούς φάσματος και αυτές του χαρακτηριστικού φάσματος.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους, οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-Χ. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-Χ είναι, μεταξύ άλλων, ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά την σύγκρουση των ακτίνων-Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται: α) σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της ίδιας συχνότητας, όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας, ως συνεπακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες.

5.2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

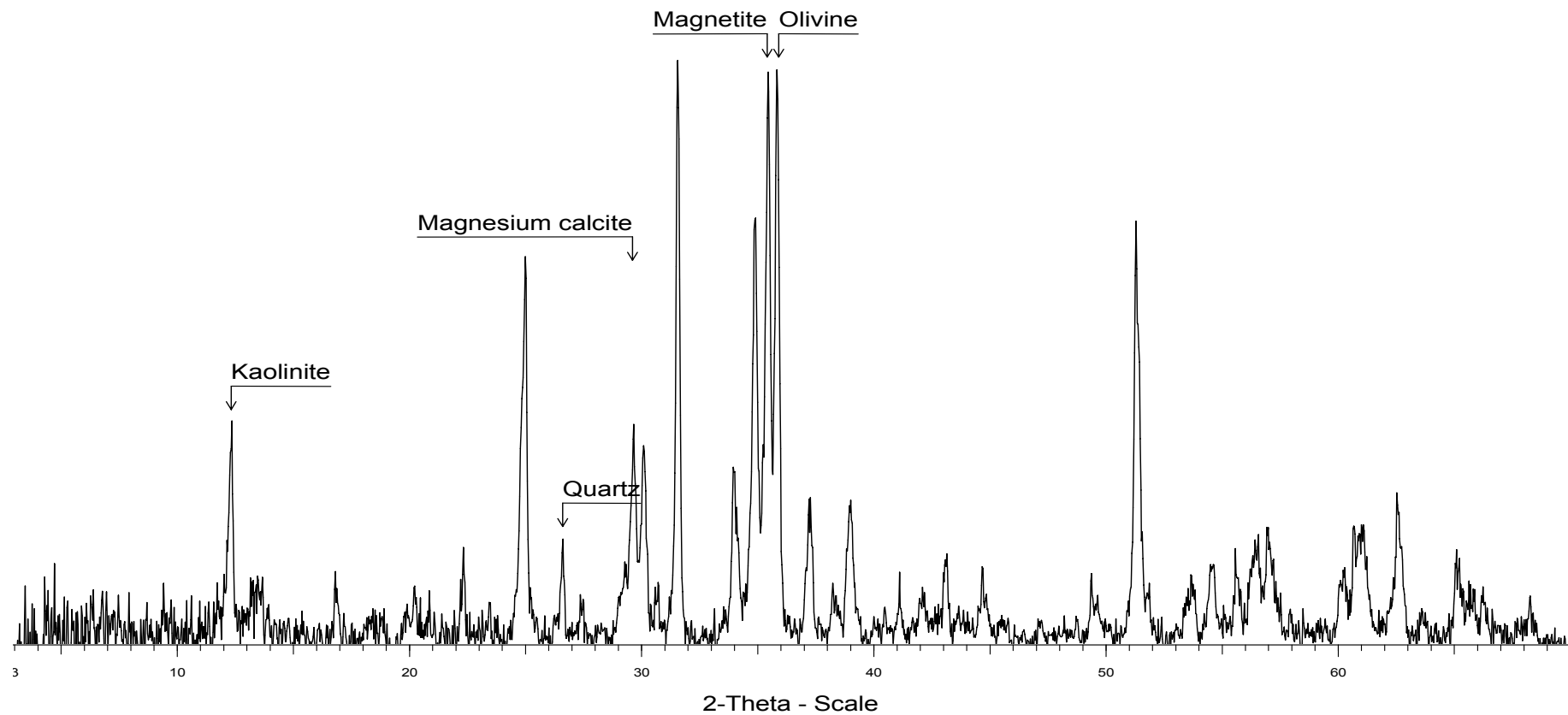
Η ορυκτολογική ανάλυση αντιπροσωπευτικών γεωπολυμερών, έγινε ύστερα από λειοτρίβησή τους, με XRD. Τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ορυκτολογικά με την μέθοδο του XRD παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1. Σκοπός της ανάλυσης αυτής, παρά την αδυναμία της μεθόδου, όπως προαναφέρθηκε, ήταν να προσδιορισθούν νέες φάσεις ή φάσεις που

εξαφανίζονται και να γίνουν ορισμένες υποθέσεις πάνω στο θέμα των μηχανισμών του γεωπολυμερισμού.

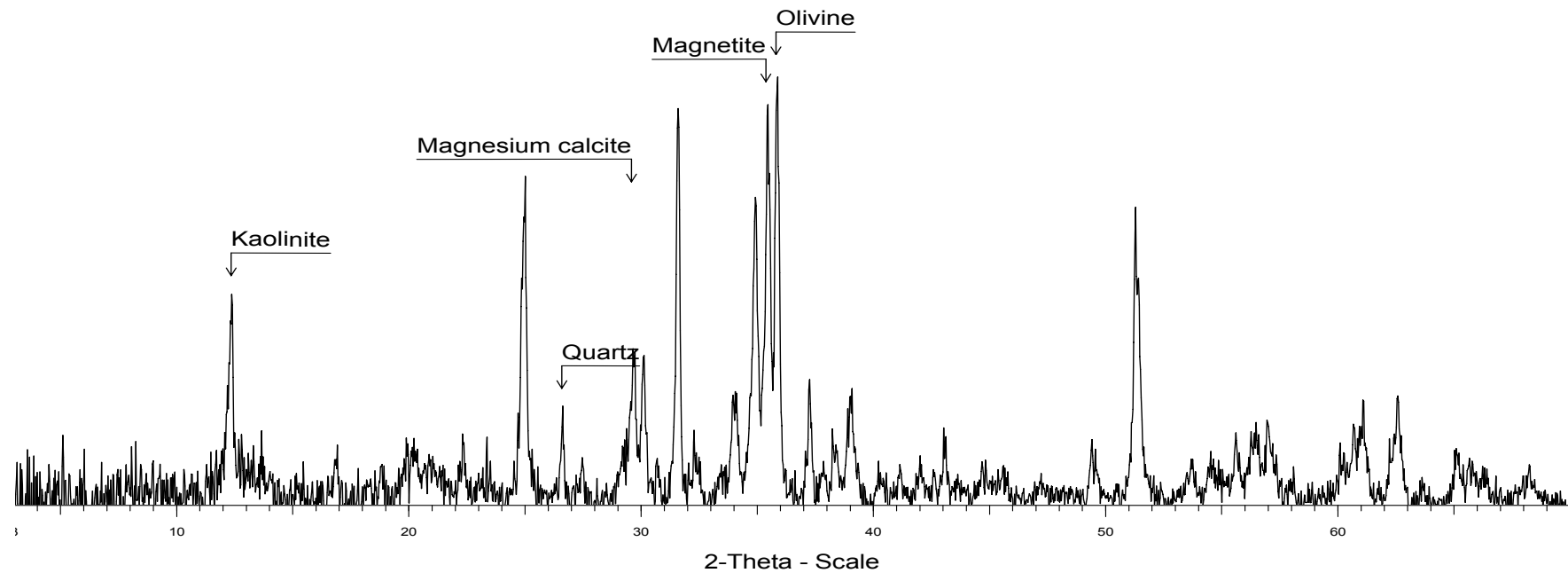
	ΧΡΟΝΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ
ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ (h)	ΕΨΗΣΗΣ (°C)	ΓΗΡΑΝΣΗΣ (d)
27560	48	60	7
12540	48	40	7
12580	48	80	7
92580	48	80	7

Πίνακας 5.1 Δοκίμια προς ορυκτολογική ανάλυση

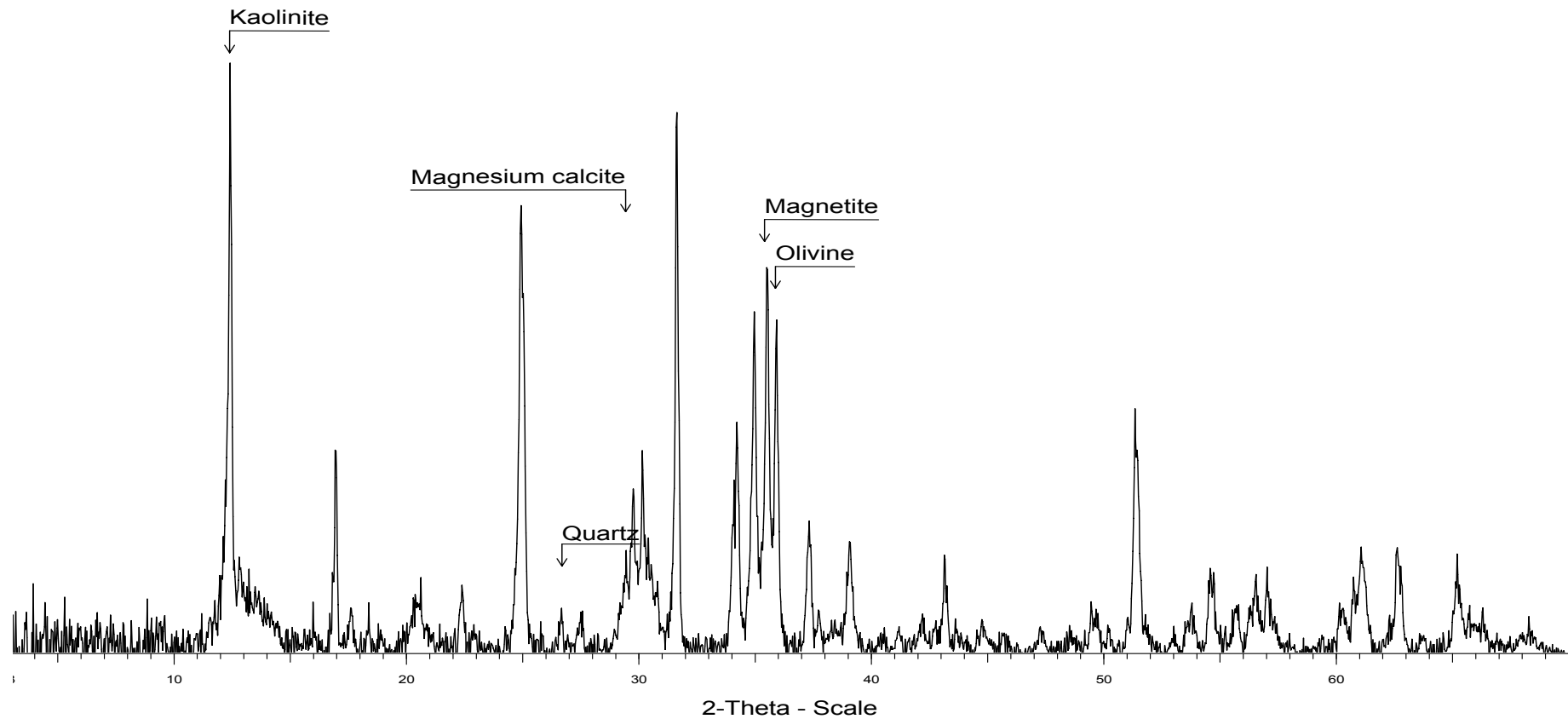
Χαρακτηριστικά διαγράμματα ακτιναναλύσεων των παραπάνω δοκιμίων παρουσιάζονται στα σχήματα 5.1- 5.4.:



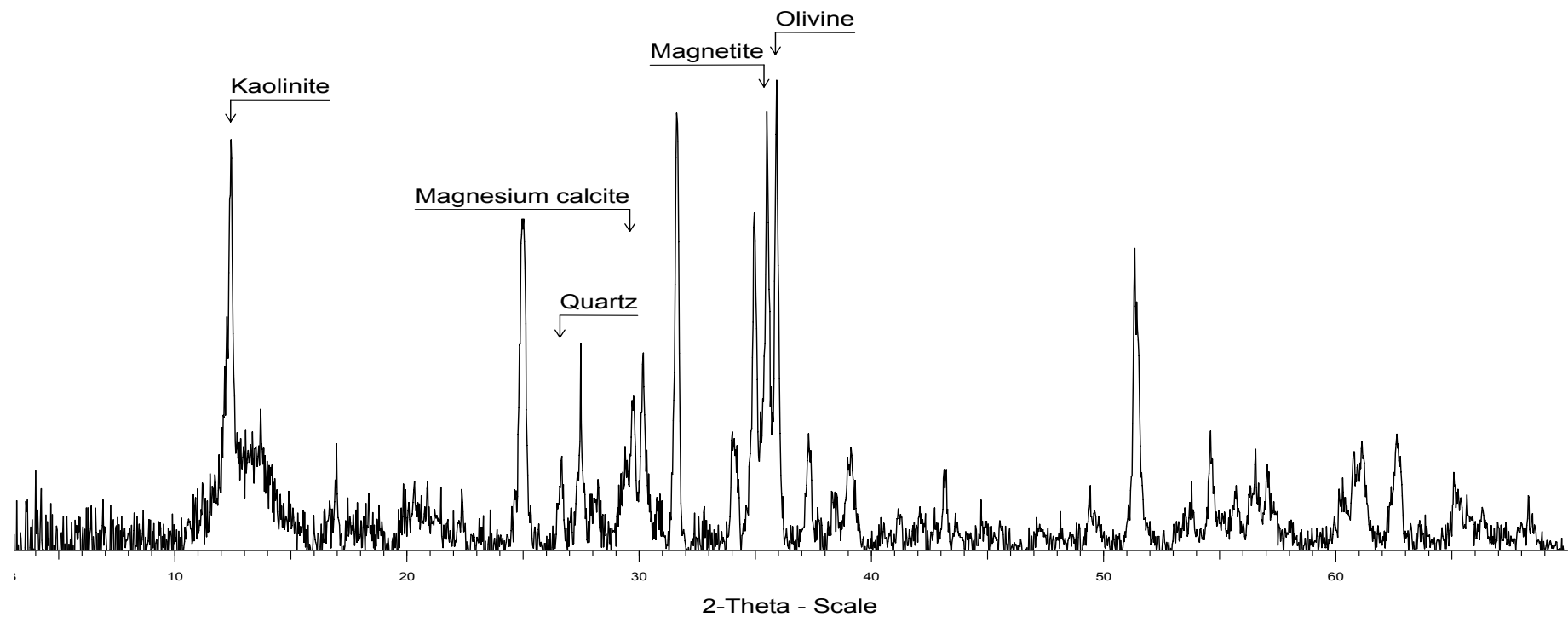
Σχήμα 5.1.: Διάγραμμα ακτινανάλυσης δοκιμίου 27560 (κοκκομετρία -0.075mm, θέρμανση 60 °C για 48 h, γήρανση 7 ημέρες)



Σχήμα 5.2.: Διάγραμμα ακτινoνάλυσης δοκιμίου 12540 (κοκκομετρία -0.250mm, θέρμανση 40 °C για 48 h, γήρανση 7 ημέρες)



Σχήμα 5.3.: Διάγραμμα ακτινανάλυσης δοκιμίου 12580 (κοκκομετρία -0.250mm, θέρμανση 80 °C για 48 h, γήρανση 7 ημέρες)



Σχήμα 5.4.: Διάγραμμα ακτινανάλυσης δοκιμίου 92580 (κοκκομετρία -0.250mm, θέρμανση 80 °C για 48 h, γήρανση 7 ημέρες)

Στην σκωρία διαπιστώθηκαν οι εξής φάσεις :

- Μαγνητίτης (Fe_3O_4)
- Χαλαζίας (SiO_2)
- Καολινίτης ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$)
- Ολιβινίτης ($\text{Mg}_{0.26}\text{Fe}_{1.74}(\text{SiO}_4)$)
- Μαγνησιούχος Ασβεστίτης ($\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.94}(\text{CO}_3)$)

Σε όλα τα δοκίμια των γεωπολυμερών που εξετάσθηκαν, παρατηρήθηκαν σχεδόν οι ίδιες ορυκτολογικές φάσεις με κύριο χαρακτηριστικό την ύπαρξη καολινίτη, μαγνητίτη, ολιβίνη, μαγνησιούχο ασβεστίτη και χαλαζία.

Ο ολιβίνης και ο χαλαζίας που εμφανίζεται στα γεωπολυμερή όπως και ο μαγνητίτης προέρχεται κυρίως από την σκωρία. Ο καολινίτης δεν έχει αντιδράσει πλήρως κατά τις αντιδράσεις σχηματισμού των γεωπολυμερών, γι' αυτό επανεμφανίζεται στα δείγματα που εξετάσθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας συμπεραίνεται ότι είναι εφικτή η σύνθεση γεωπολυμερών από απόβλητα μεταλλουργικής βιομηχανίας και ειδικότερα από σκωρίες, μεταλλουργίας χαλκού. Συνεπώς ο γεωπολυμερισμός αποτελεί σημαντικό βήμα για την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας και την αξιοποίηση των αποβλήτων. Τα προϊόντα αυτά μπορεί να έχουν ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου.

Η σκωρία της οποίας η % κ.β περιεκτικότητα στο αρχικό μείγμα ήταν κατά μέσο όρο 65-75 % αναμείχθηκε με καολινίτη, διάλυμα NaOH ή KOH, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ και απιονισμένο νερό.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε χύτευση του πολφού σε ειδικές μήτρες, εισαγωγή των δοκιμίων σε φούρνο και θέρμανση σε 40, 60, 80 °C για 48 ώρες. Η περίοδος γήρανσης ήταν 7 ή 28 ημέρες.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι οι παράγοντες με την μεγαλύτερη επίδραση στην τελική αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος γήρανσης. Οι αλληλεπιδράσεις των άλλων παραγόντων θεωρήθηκαν ως μη σημαντικές.

Η μεγαλύτερη αντοχή ήταν 22 MPa, ενδεικτική της δυνατότητας αξιοποίησης των αποβλήτων που προσφέρει ο γεωπολυμερισμός.

Τέλος αναφέρεται ότι χρειάζεται βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής των γεωπολυμερών και διερεύνηση σε μεγαλύτερη έκταση των ιδιοτήτων και μηχανισμών του γεωπολυμερισμού, προκειμένου να επιτευχθούν ανταγωνιστικά εμπορικά προϊόντα.

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Για την βελτίωση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών προτείνεται όπως στην συνέχεια μελετηθούν:

- Η διαφορετική αναλογία των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν
- Η περαιτέρω επίδραση της κοκκομετρίας των αποβλήτων
- Η επίδραση διαφορετικών αντιδραστηρίων όπως, πυριτικό κάλιο.

Επιπρόσθετα για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού προτείνεται η χρήση τεχνικών όπως η IR, η ηλεκτρονική μικροσκοπία και η υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR).

Τέλος για την μελέτη της εκχυλισιμότητας πιθανών επικίνδυνων συστατικών που περιέχονται στα αρχικά απόβλητα, με παράλληλη μελέτη της γεωχημικής σταθερότητας και της μεταβολής άλλων φυσικών ιδιοτήτων (π.χ. αντοχή σε θλίψη, διαπερατότητα, διόγκωση, θρυμματισμός κ.α.) των γεωπολυμερών όταν εκτεθούν σε διάφορα περιβάλλοντα, προτείνεται όπως μελετηθούν :

- Η αντοχή σε προσβολή με οξέα σε διάφορες συνθήκες (pH 3,5,7)
- Η αντοχή σε προσβολή με διαλύματα που προσομοιώνουν διάθεση σε θαλάσσιο περιβάλλον (π.χ. $MgCl_2$, αραιό HCl)
- Η αντοχή σε προσβολή με θεϊκά διαλύματα (ASTM, 1995)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

1. Davidovits, J., (1987) Ancient and modern concretes: What is the real difference?, Concrete International, 9, 23-35.
2. Eitel, W., (1966) Silicate Science: Vol.5, Ceramics and Hydraulic Binders, Academic Press, New York, 488-510.
3. Campbell, D.H. & Folk, R.L., (August 1991) The ancient Egyptian pyramids -concrete or rock?, Concrete International, 29--44.
4. Davidovits, J. & Morris, M., (1988) The Pyramids: An Enigma Solved, Hippocrene Books, Inc., New York, 263.
5. Davidovits, J., (1994) Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, J. Materials Education, 16, 91-139.
6. Davidovits, J., (1994) Properties of geopolymer cements, Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, 131-149.
7. Malone, P.G., Kirkpatrick, T. & Randall, C.A., (1986) Potential applications of alkali-activated aluminosilicate binders in military operations, Report WES/MP/GL-85-15, U.S. Army, Corps of Engineers, J. G. S. van Jaarsveld et al. 669 Vicksburg, Mississippi,.
8. Kruger, P.A., (1990) The chemistry of fly ash and the pozzolanic reaction, ChemSA, 301-303.
9. Purdon, A.O., (1940) The action of alkalis on blast-furnace slag, J. Soc. Chem. Ind., 59, 191-202.

10. Glukhovsky, V.D., Rostovskaja, G.S. & Rumyna, G.V., (1980) High strength slag-alkaline cements, Communications of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 3, 164-168.
11. Breck, D.W., (1974) Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, London, 771.
12. Davidovits, J., Davidovics, M. & Davidovits, N., (1994) Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate acid products thus obtained, U.S. Patent no.5, 342,595,
13. Davidovits, J., (1988) Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process, Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1, 49--67.
14. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. & Lorenzen, L., (1995) Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, Research Report, Department of Chemical Engineering, University of Stellenbosch, South Africa,.
15. Klinowski, J., (1984) Nuclear magnetic resonance studies of zeolites, Progress in NMR Spectroscopy, 16, 237-309.
16. Lipmaa, E., Samoson, A., Magi, M., Tarmak, M. & Engelhardt, G., (1981) Investigation of the structure of zeolites by solid-state high resolution ^{29}Si NMR spectroscopy, J. Am. Chem. Soc., 103, 4992--4996.
17. Davidovits J, . & Davidovics, M., (1988) Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9, 835-842.
18. Davidovits, J. & Davidovics, M., (1991) Geopolymer: Ultra-high temperature tooling material for the manufacture of advanced composites, 36th International SAMPE Symposium, 36, 1939-1949.

19. Palomo, A., Macias, A., Blanco, M.T. & Puertas, F., (Nov. 1992) Physical, chemical and mechanical characterisation of geopolymers, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 505-511.
20. Comrie, D.C. & Davidovits, J., (1988) Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals, Geopolymer '88 First European Conference on Soft Mineralurgy, 1, Compiègne, France, 125-134.
21. Davidovits, J., Comrie, D.C., Paterson, J.H. & Ritcey, D.J., (1990) Geopolymeric concretes for environmental protection, Concrete International, 30-40.
22. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Lorenzen, L., (1997) The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and Applications, *Minerals Engineering*, 10 (7), pp. 659--669.
23. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Lorenzen, L., (1998) Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 29, pp. 283-291.
24. Dent Glasser, L.S., (1982). Sodium silicates. Chem. Br. 18, 33--39
25. Dent Glasser, L.S., Harvey, G., (1984a). The unexpected behaviour of potassium aluminosilicate solutions. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 13, 664--665.
26. McCormick, A.V., Bell, A.T., Radke, C.J., (1989a). Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions. J. Phys. Chem. 93 (5), 1733--1737.
27. Hendricks, W.M., Bell, A.T., Radke, C.J., (1991). Effect of organic and alkali metal cations on the distribution of silicate anions in aqueous solutions. J. Phys. Chem. 95, 9513--9518.

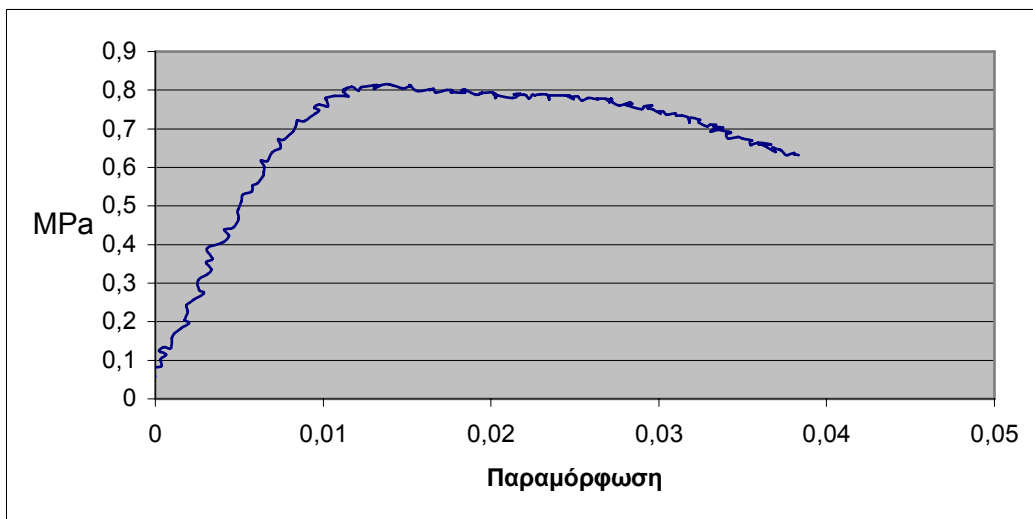
28. Gasteiger, H.A., Frederick, W.J., Streisel, R.C., (1992). Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1183–1190.
29. Antonic, T., Cizmek, A., Kosanovic, C., Subotic, B., (1993). Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions: Part 1. Kinetics of the dissolution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89(11), 1817–1822.
30. Devidal, J.-L., Dandurand, J.-L., Gout, R., (1994). Solubility of kaolinite in alkaline solutions at hydrothermal conditions. *Goldschmidt Conference, Edinburgh, Mineral. Mag.* 58A, 223–224.
31. Swaddle, T.W., Salerno, J., Tregloan, P.A., (1994). Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chem. Soc. Rev.*, 319–325.
32. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., (1992). *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, 2nd edn. Longman, England.
33. Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., Mchedlov-Petrosyan, O.P., (1985). *Thermodynamics of Silicates*. Springer- Verlag, Berlin, pp. 276–281.
34. McCormick, A.V., Bell, A.T., Radke, C.J., (1989b). Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions. *J. Phys. Chem.* 93 (5), 1737–1741.
35. Palomo, A., Macias, A., Blanco, M.T., Puertas, F., (1992). Physical, chemical and mechanical characterisation of geopolymers. *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, pp. 505–511.
36. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lorenzen, L., (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised flyash. *Metall. Mater. Trans. B* 29B, 283–291.

37. McCormick, A.V., Bell, A.T., Radke, C.J., (1989c). Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. J. Phys. Chem. 93 (5), 1741–1744.
38. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lorenzen, L., (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. Miner. Eng. 10 (7), 659–669.
39. CANMET Canada (1988), DSS Contract #234406-9195/01SQ
40. H. Xu, J.S.J. Van Deventer. International Journal of mineral processing (2000) The Geopolymerisation of alumino-silicate minerals.
41. <http://www.minsocam.org/>
42. <http://www.geopolymer.org>

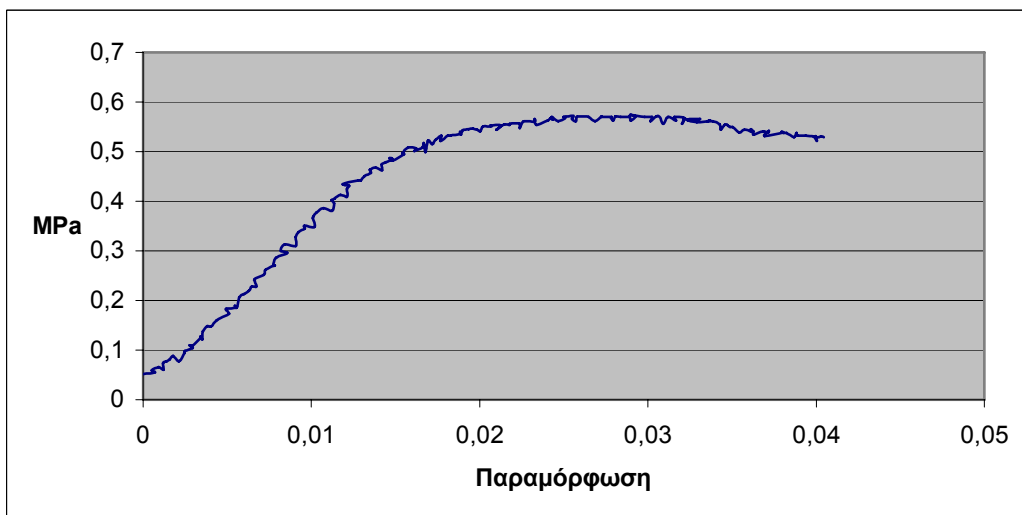
Ελληνόγλωσση

1. Κωστάκης Γ. (1988). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

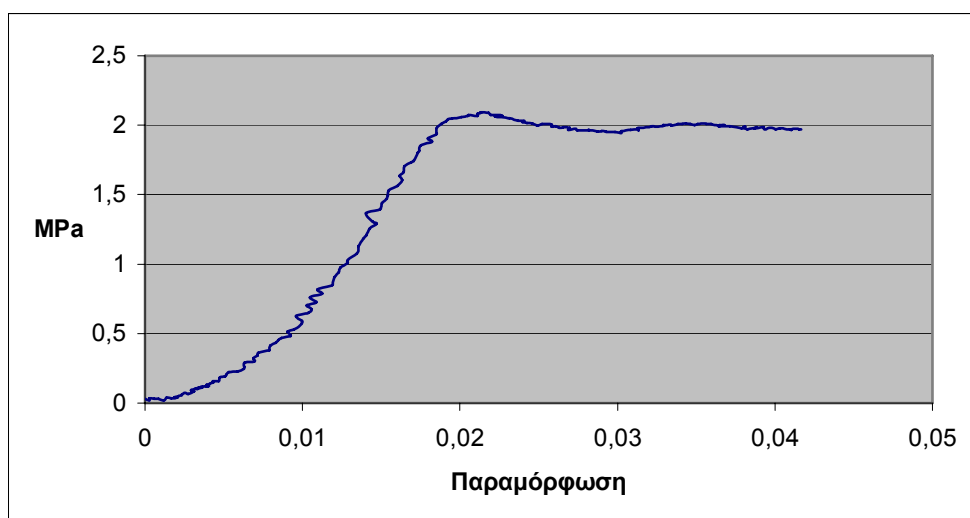
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



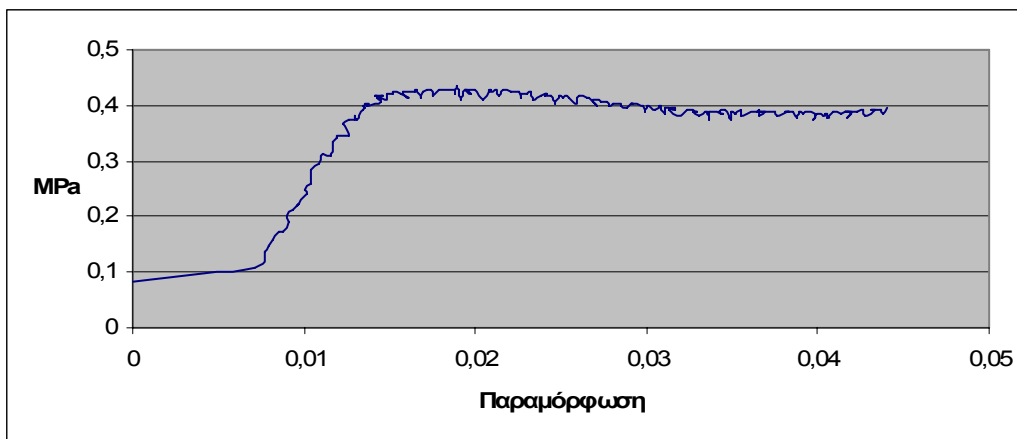
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-2560



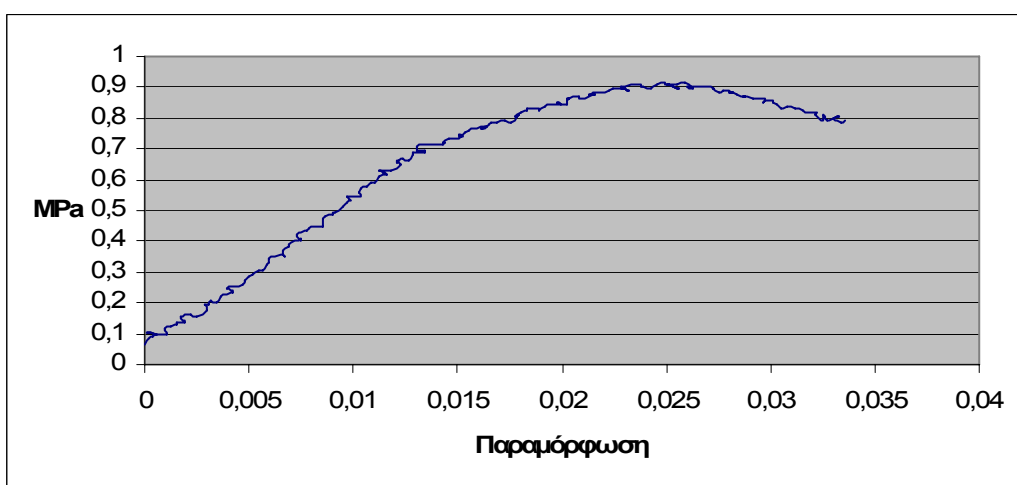
ΔΟΚΙΜΙΟ 2-2560



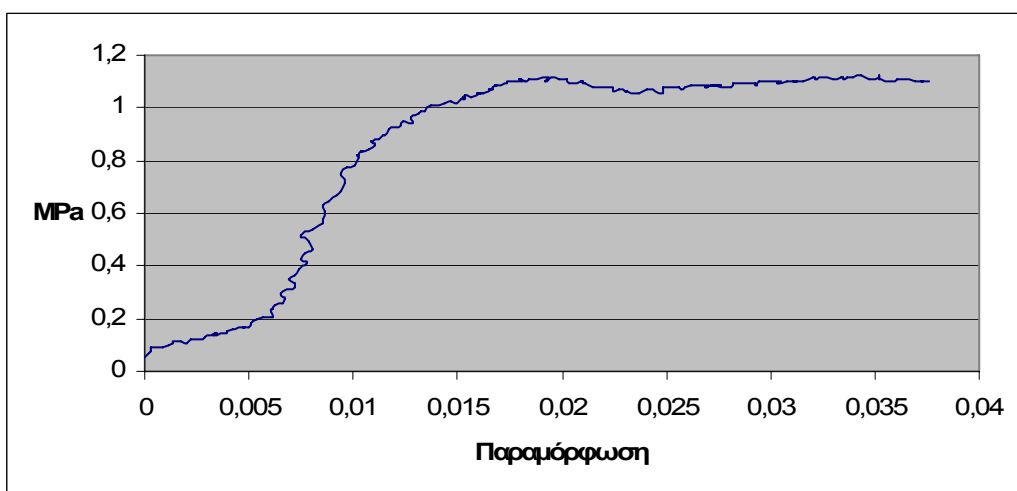
ΔΟΚΙΜΙΟ 3-2560



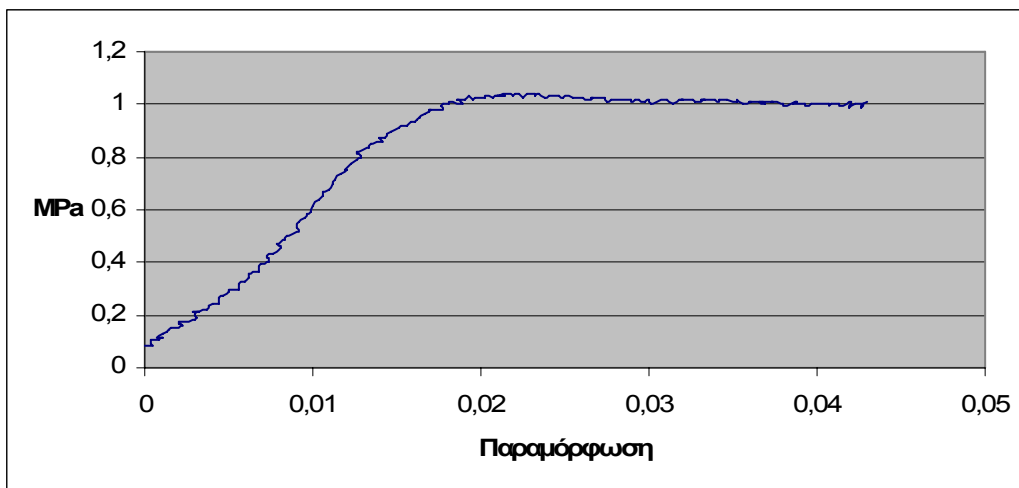
ΔΟΚΙΜΙΟ 4-2560



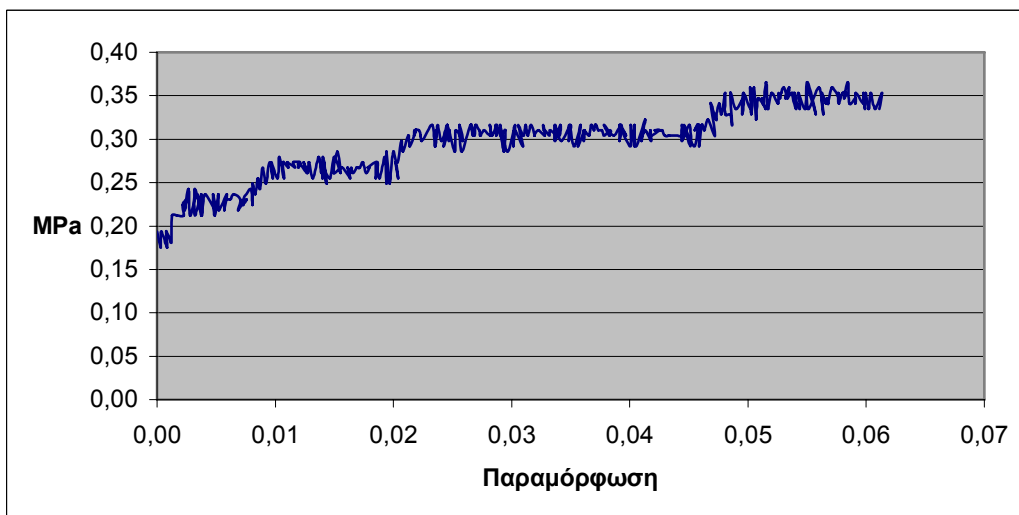
ΔΟΚΙΜΙΟ 5-2560



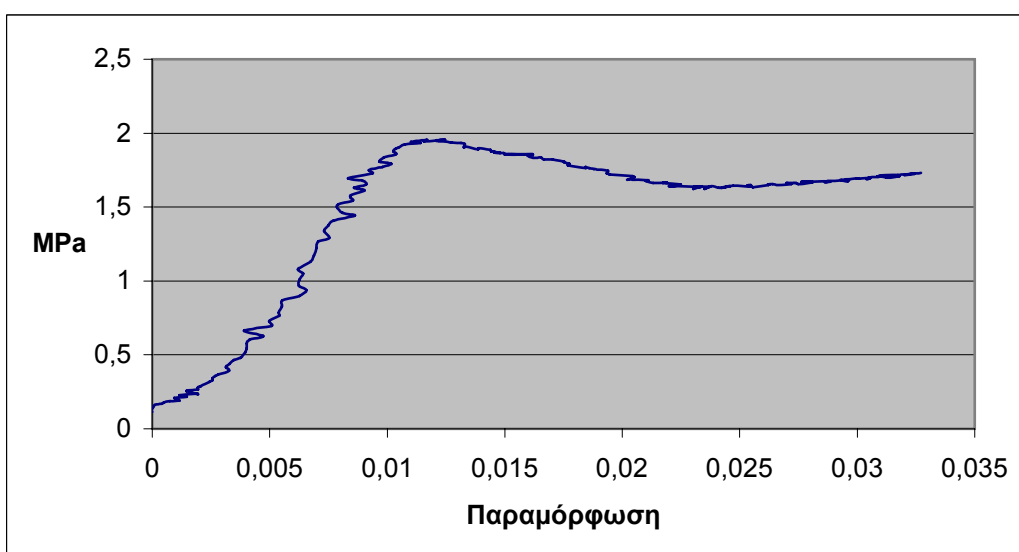
ΔΟΚΙΜΙΟ 6-2560



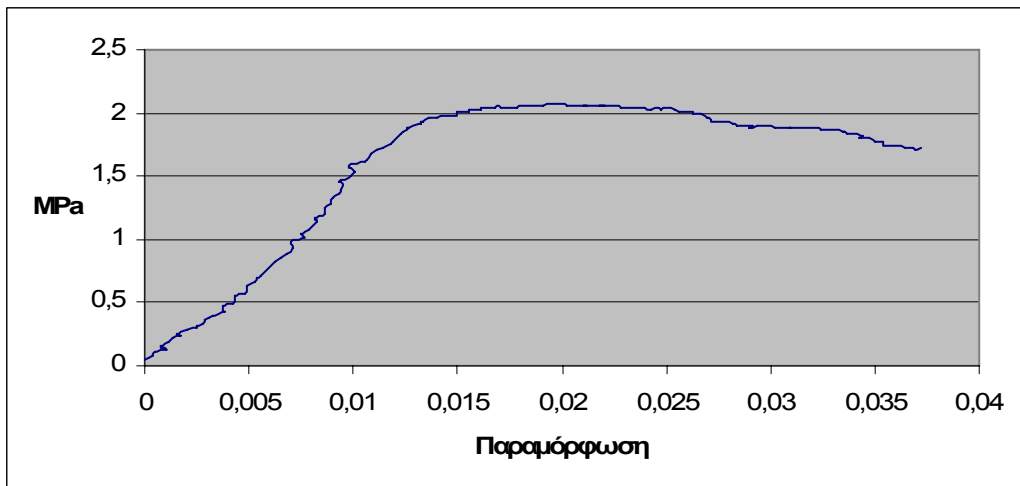
ΔΟΚΙΜΙΟ 7-2560



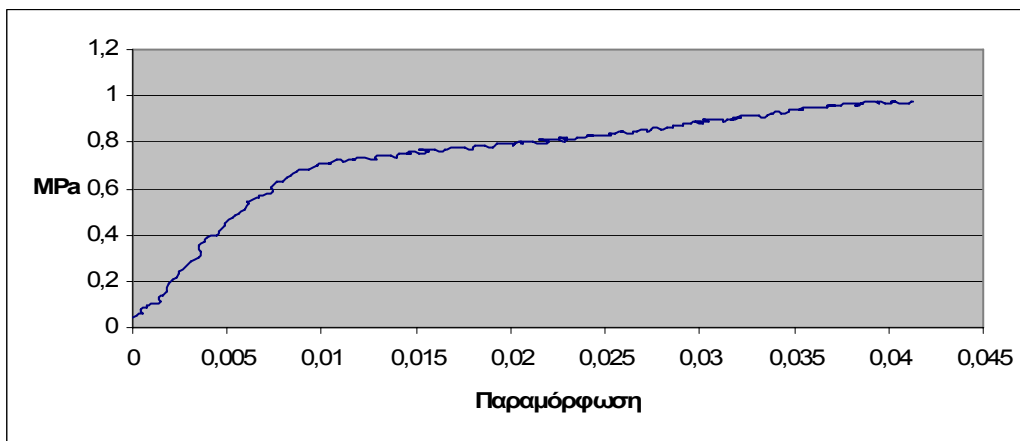
ΔΟΚΙΜΙΟ 8-2560



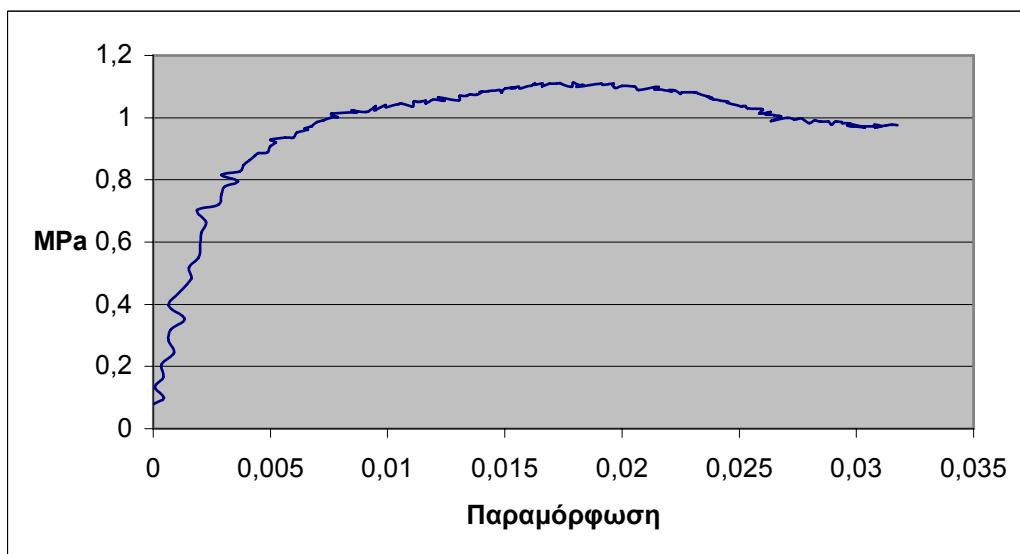
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-2560



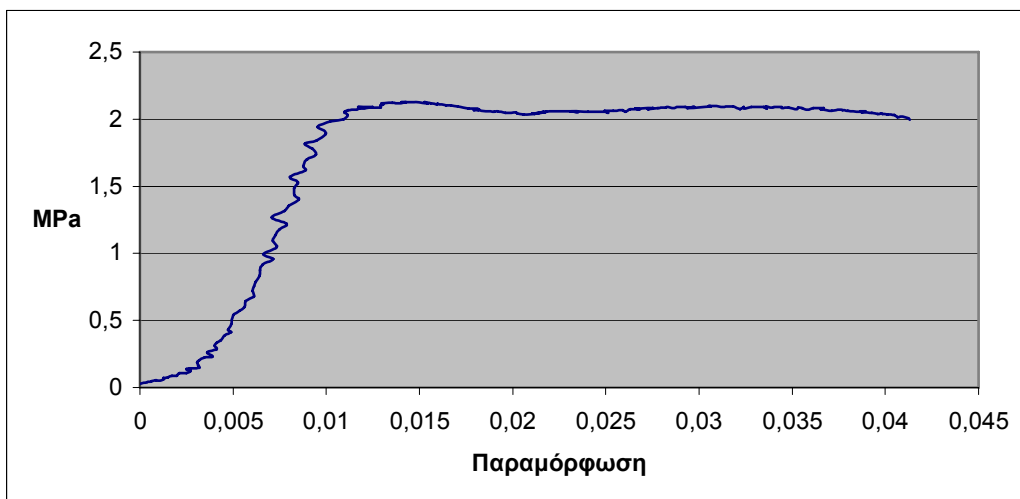
ΔΟΚΙΜΙΟ 10-2560



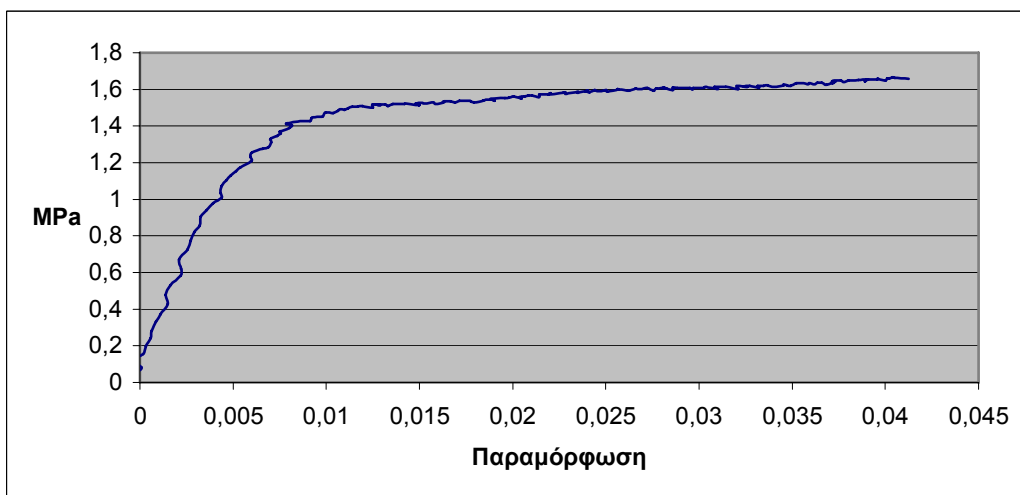
ΔΟΚΙΜΙΟ 11-2560



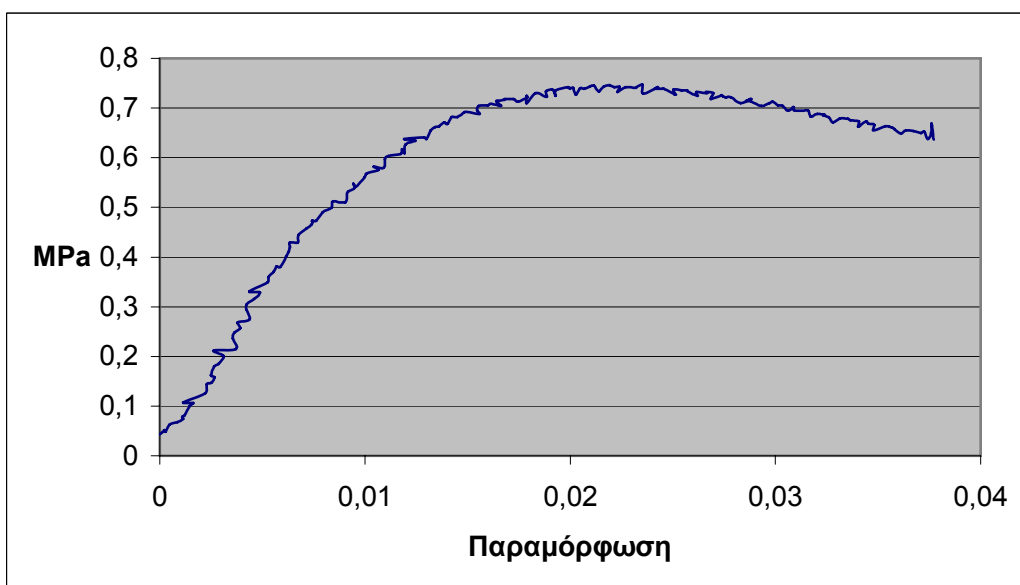
ΔΟΚΙΜΙΟ 12-2560



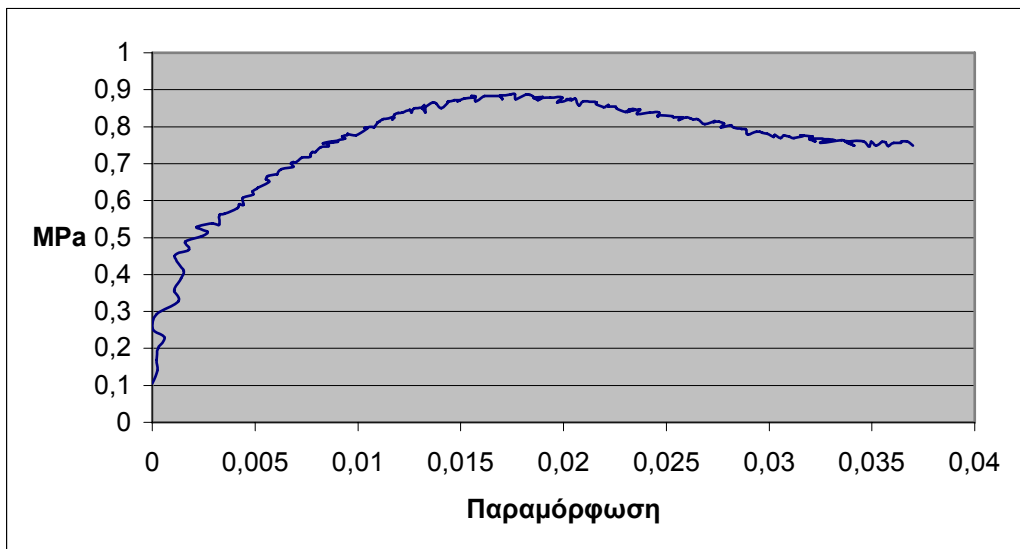
ΔΟΚΙΜΙΟ 13-2560



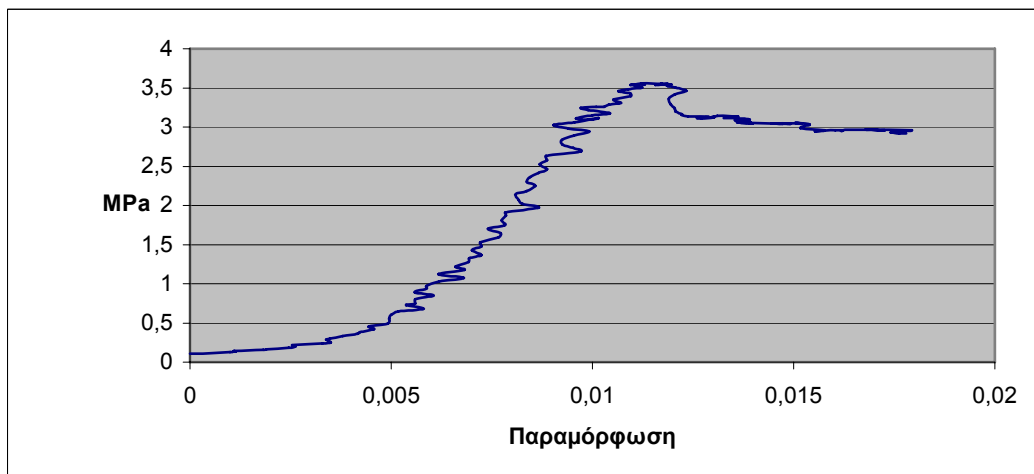
ΔΟΚΙΜΙΟ 14-2560



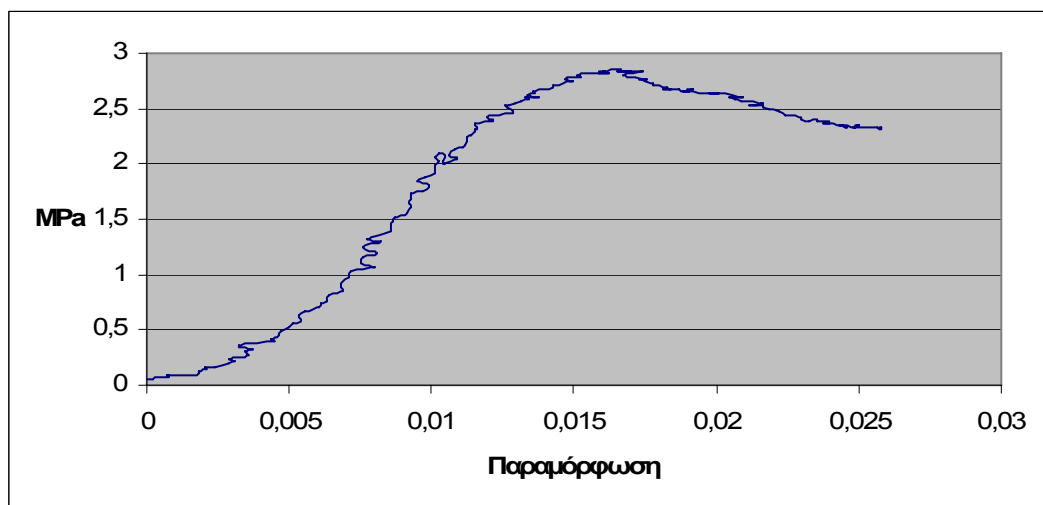
ΔΟΚΙΜΙΟ 15-2560



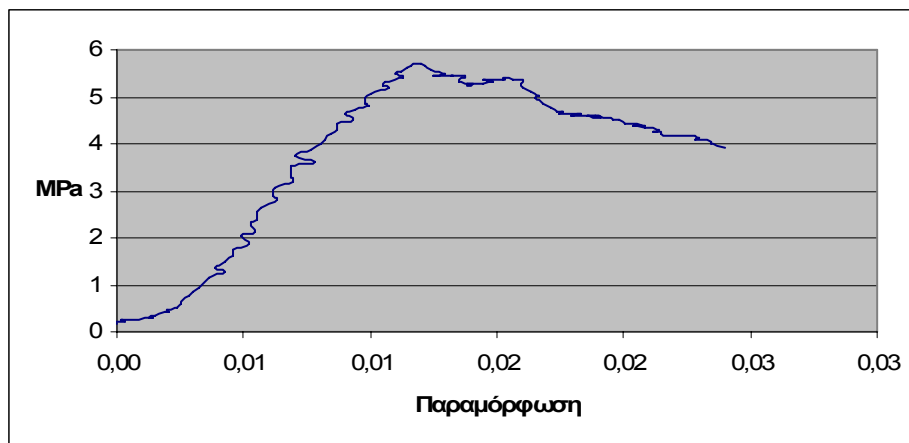
ΔΟΚΙΜΙΟ 16-2560



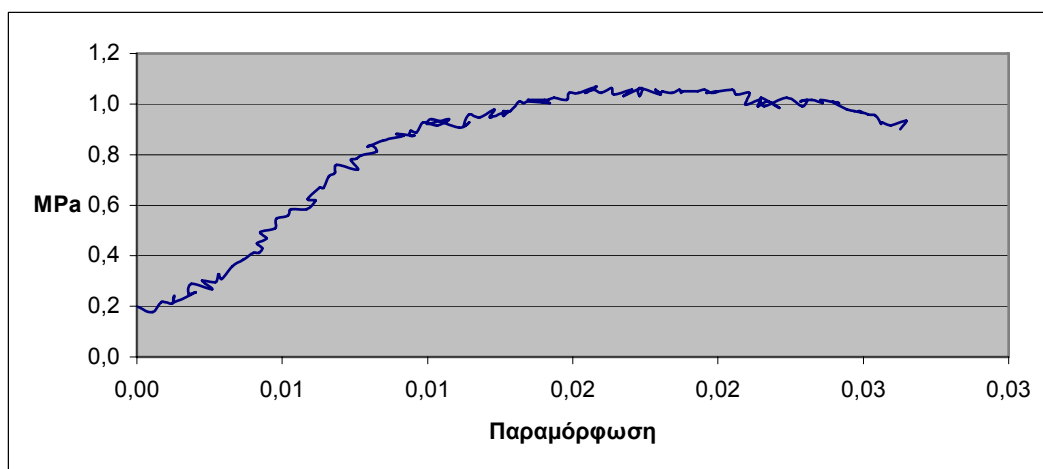
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-7560Α



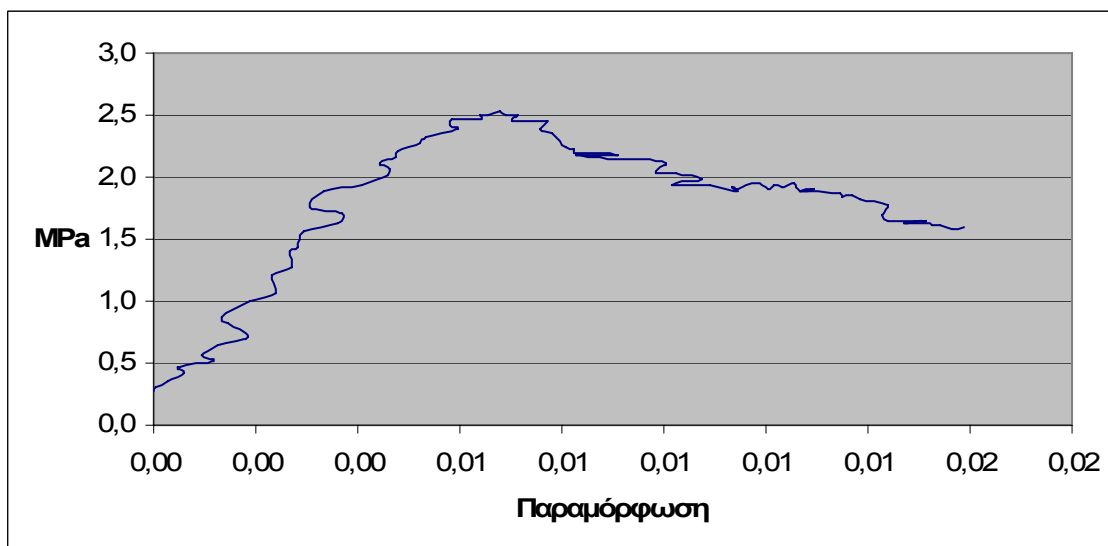
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-7560Β



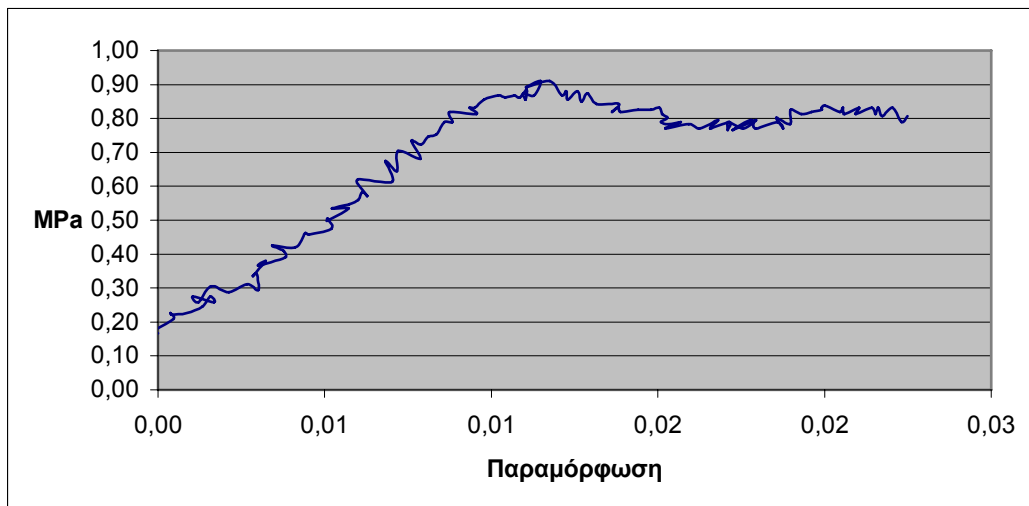
ΔΟΚΙΜΙΟ 2-7560



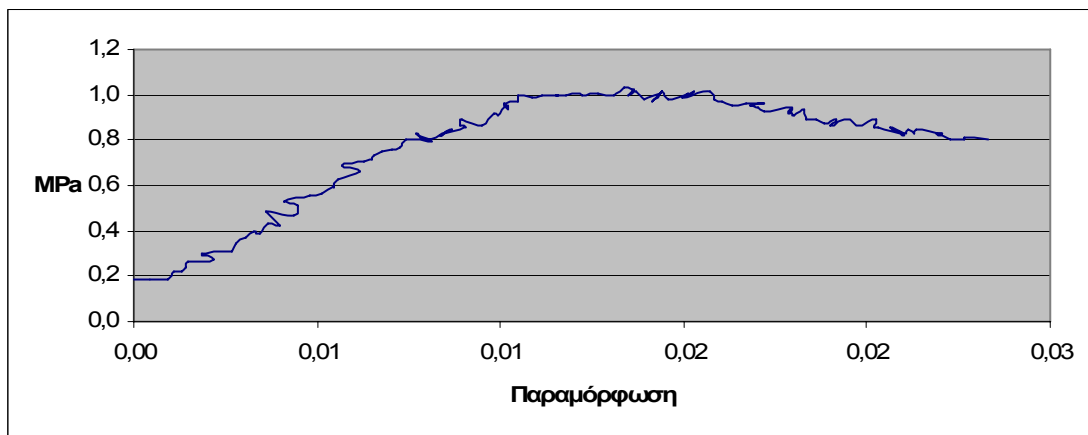
ΔΟΚΙΜΙΟ 3-7560



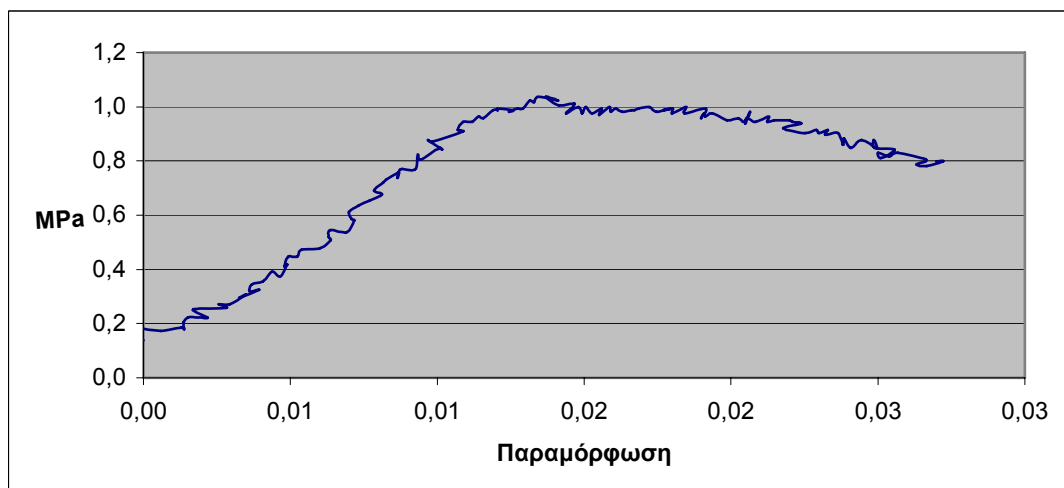
ΔΟΚΙΜΙΟ 4-7560



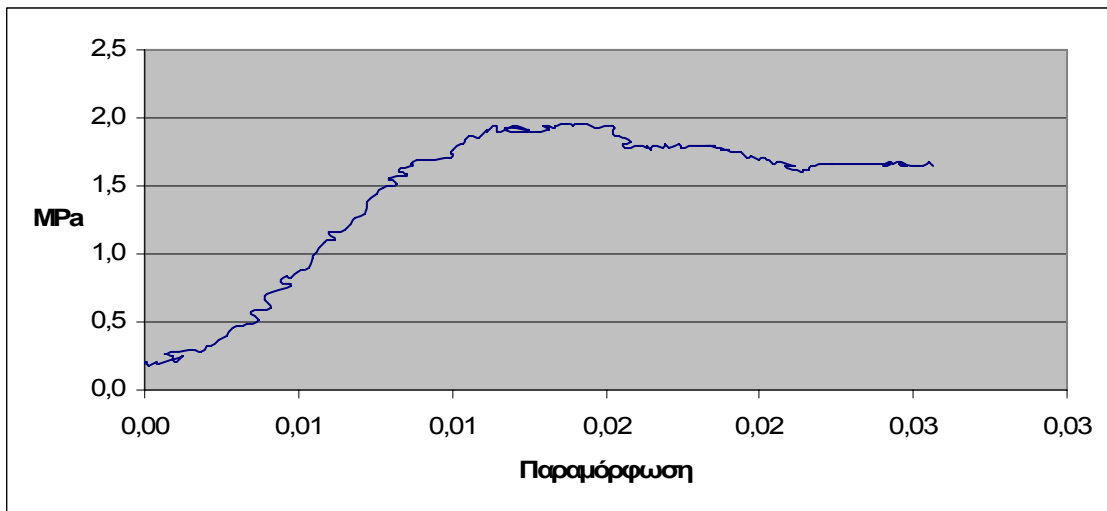
ΔΟΚΙΜΙΟ 5-7560



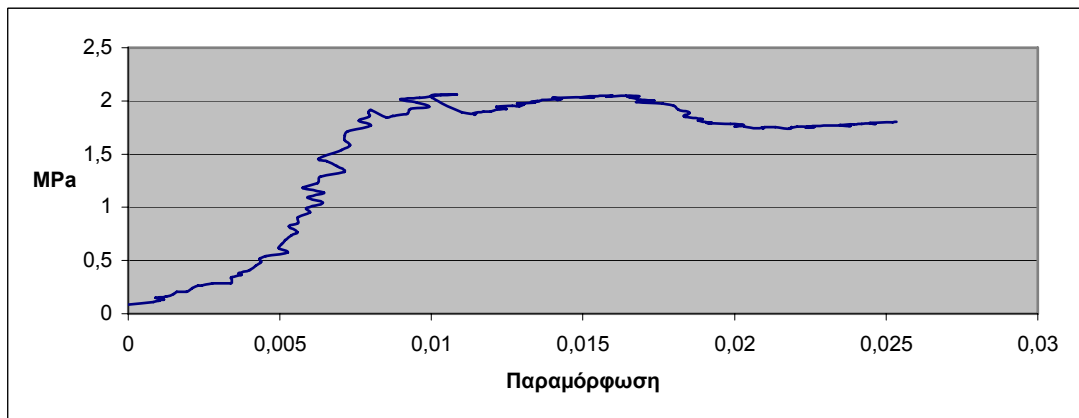
ΔΟΚΙΜΙΟ 6-7560



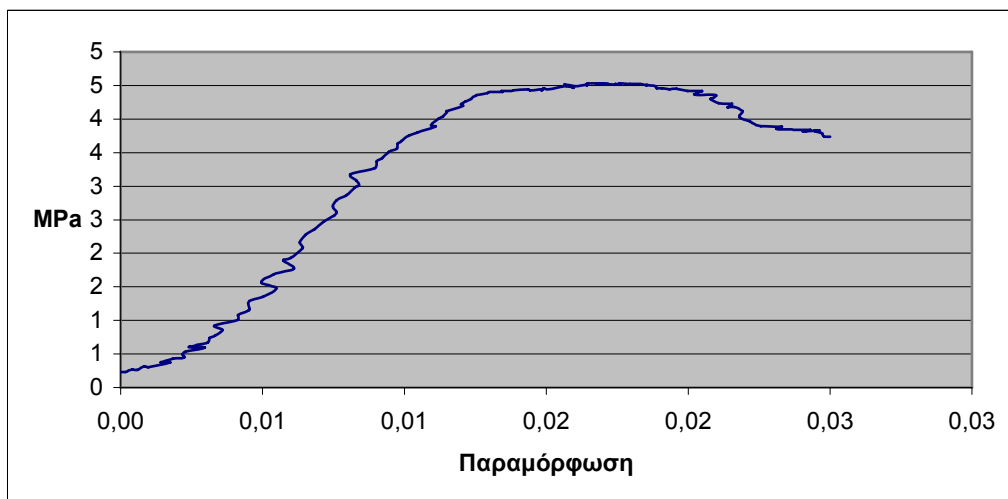
ΔΟΚΙΜΙΟ 7-7560



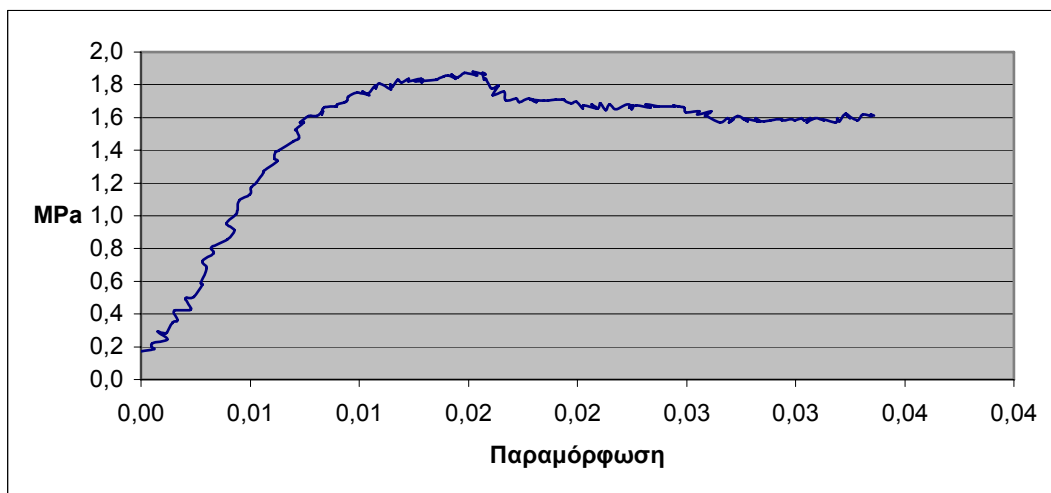
ΔΟΚΙΜΙΟ 8-7560



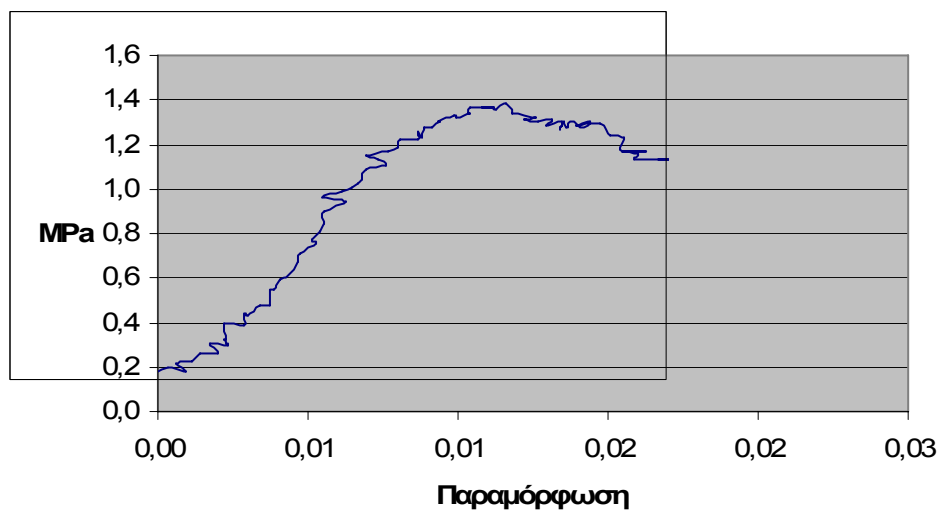
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-7560



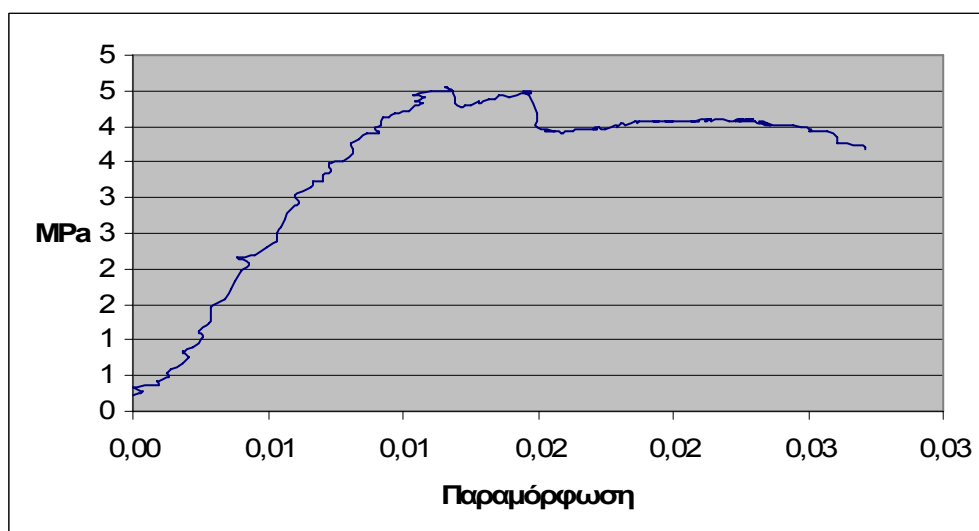
ΔΟΚΙΜΙΟ 10-7560



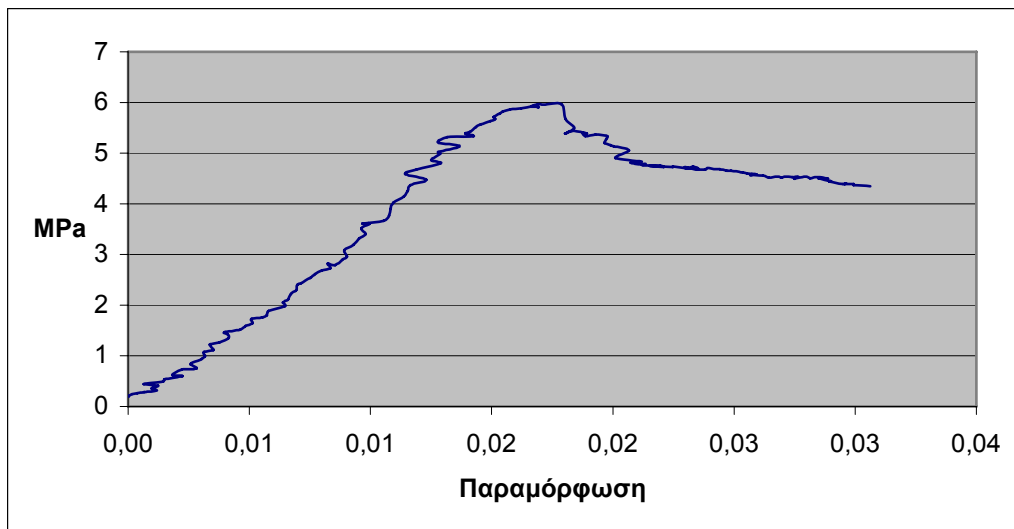
ΔΟΚΙΜΙΟ 11-7560



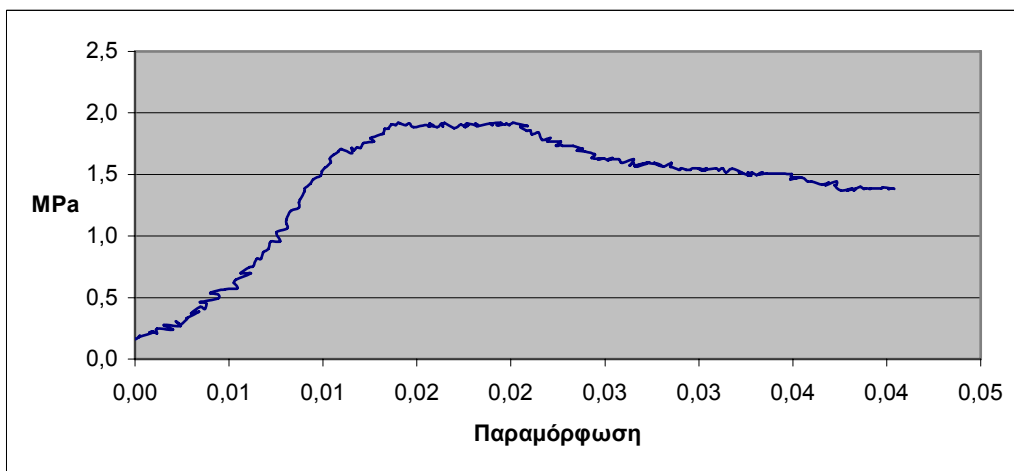
ΔΟΚΙΜΙΟ 12-7560



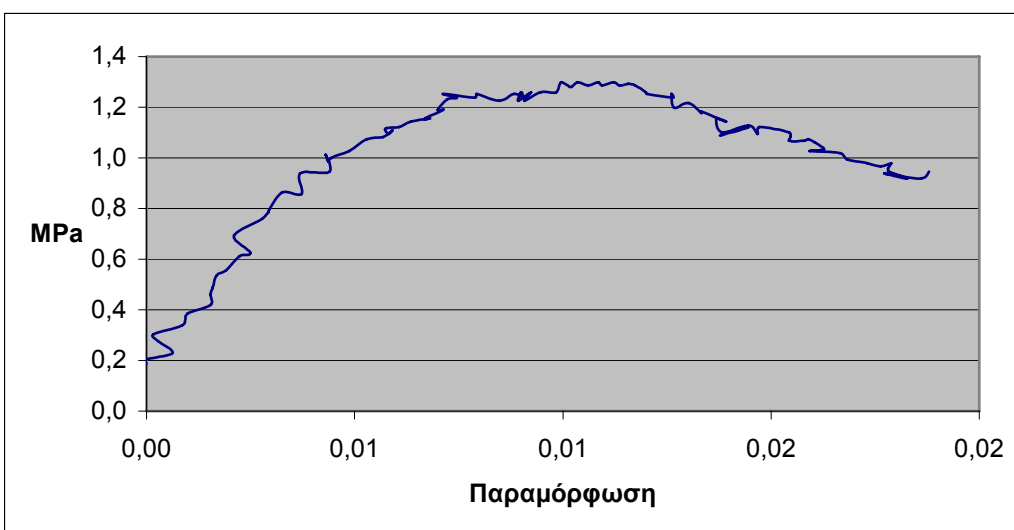
ΔΟΚΙΜΙΟ 13-7560



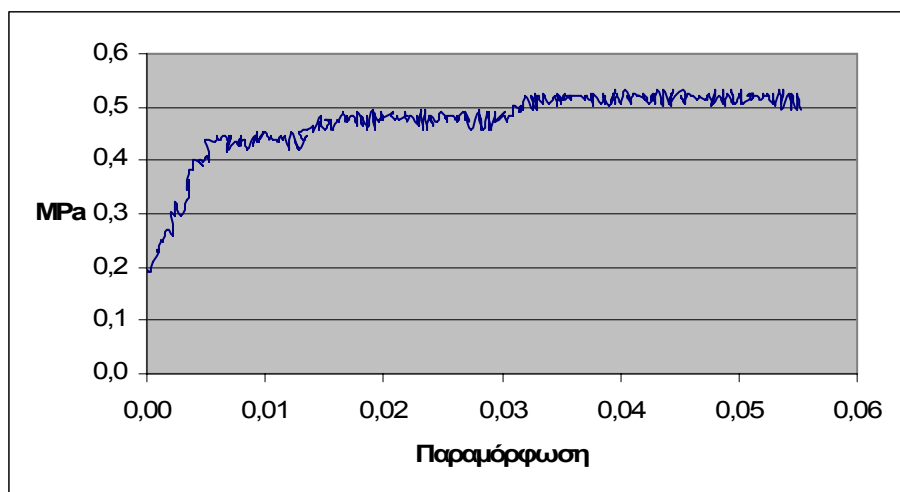
ΔΟΚΙΜΙΟ 14-7560



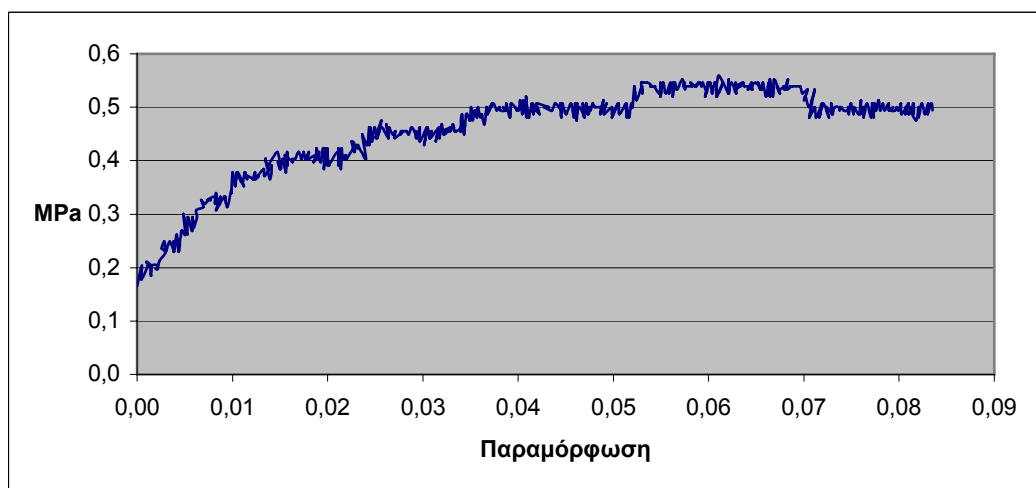
ΔΟΚΙΜΙΟ 15-7560



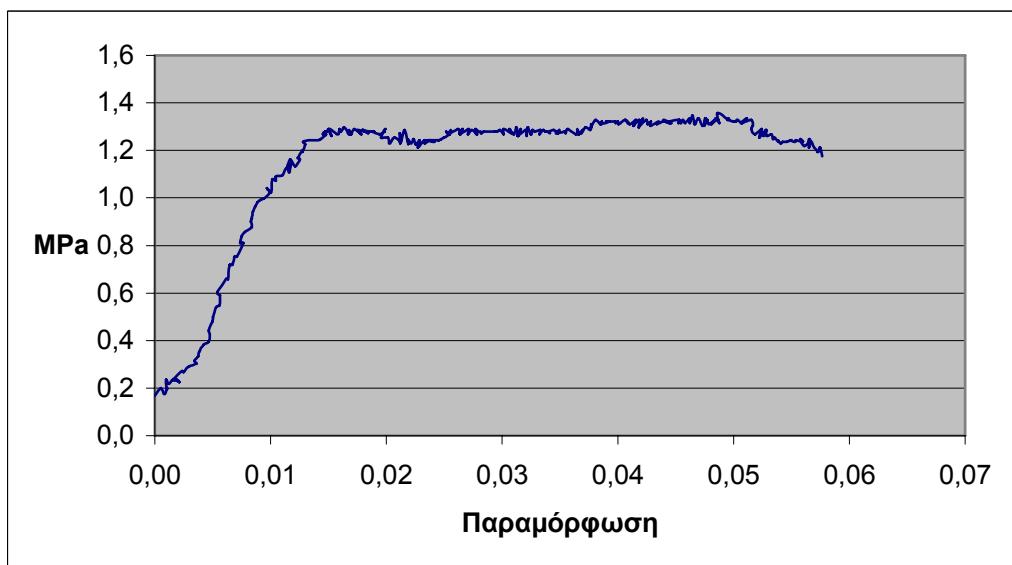
ΔΟΚΙΜΙΟ 16-7560



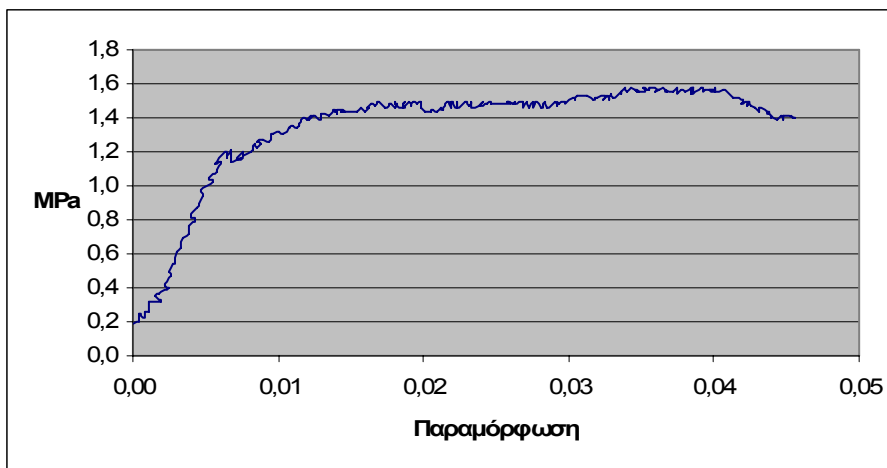
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-2540



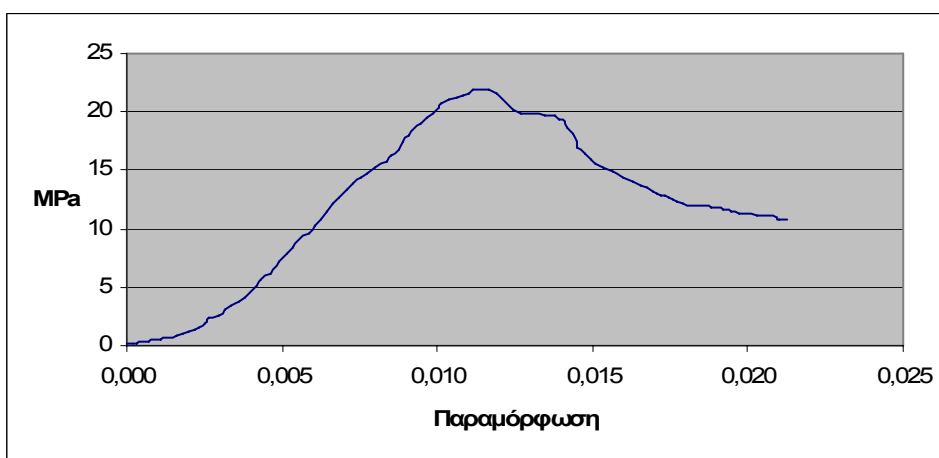
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-2540



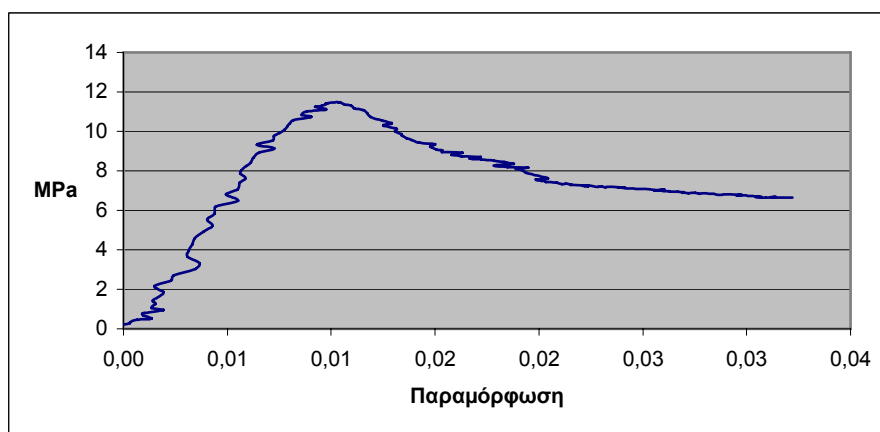
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-7540



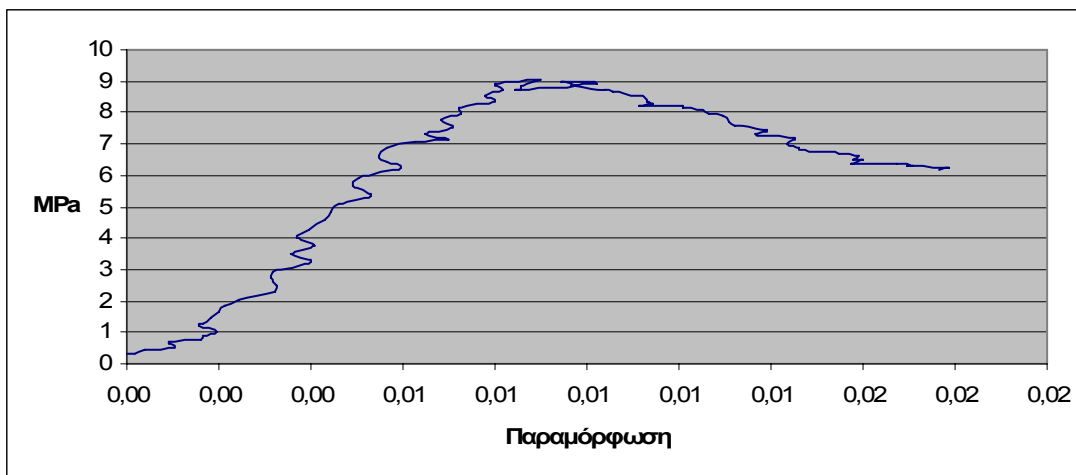
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-7540



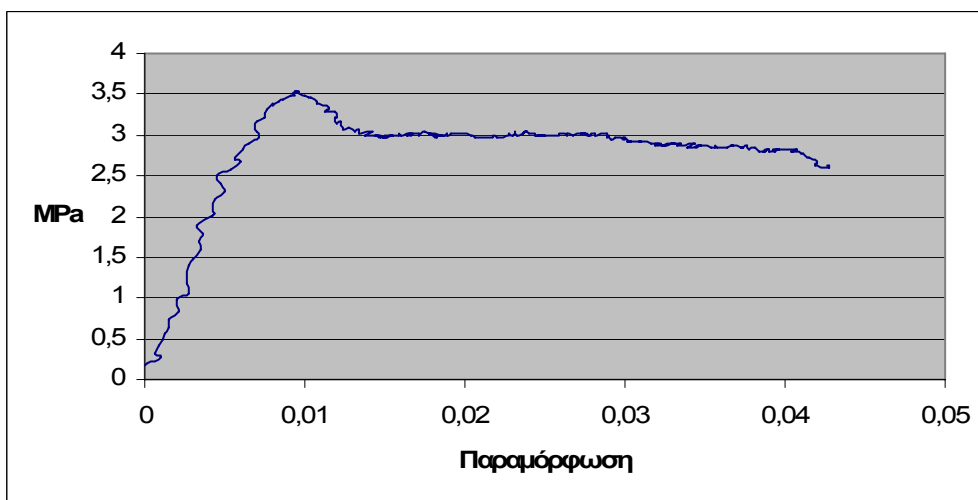
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-2580



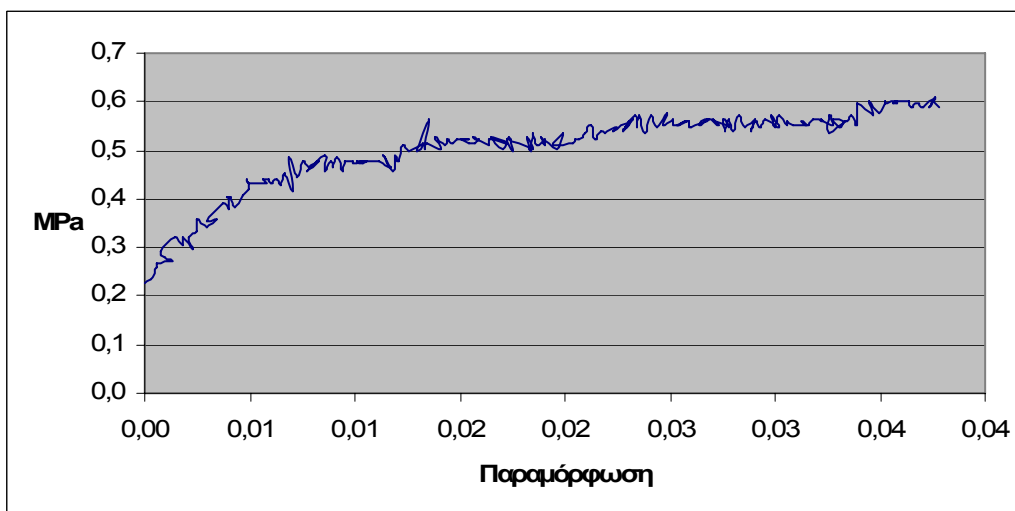
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-2580



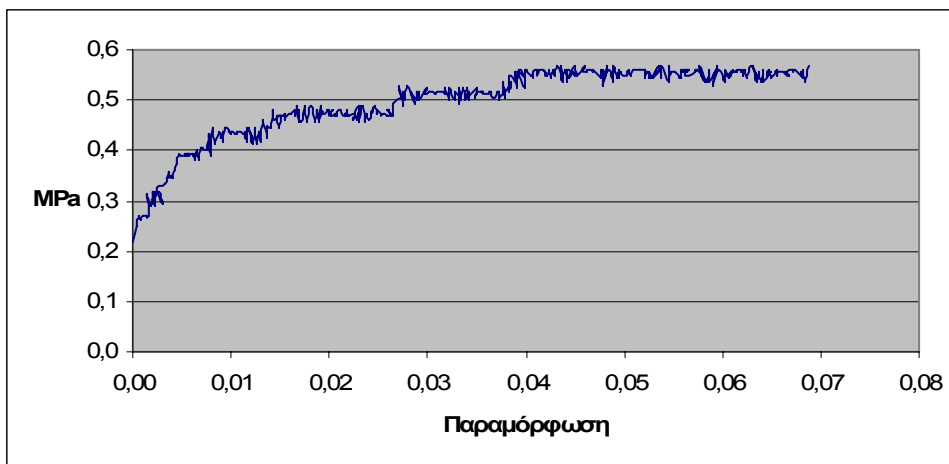
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-7580



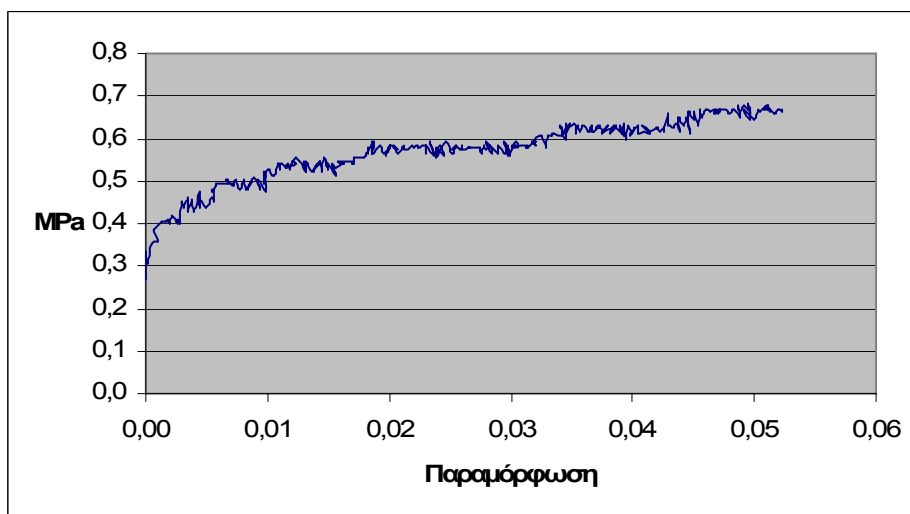
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-7580



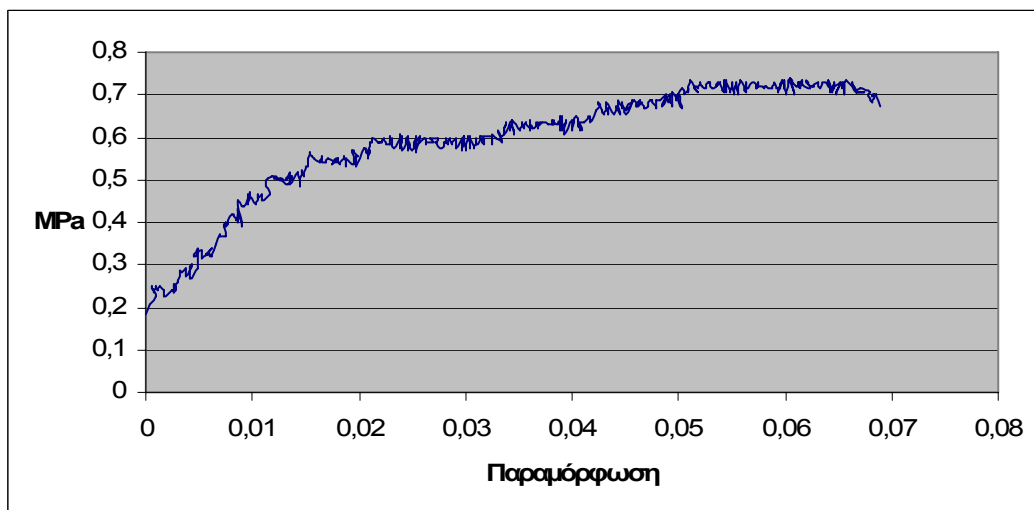
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-25W40



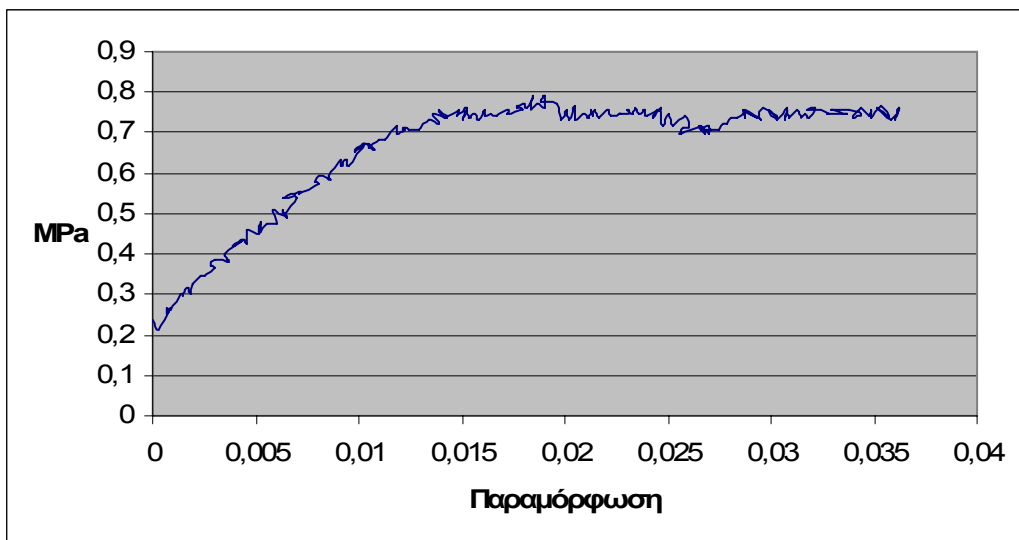
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-25D40



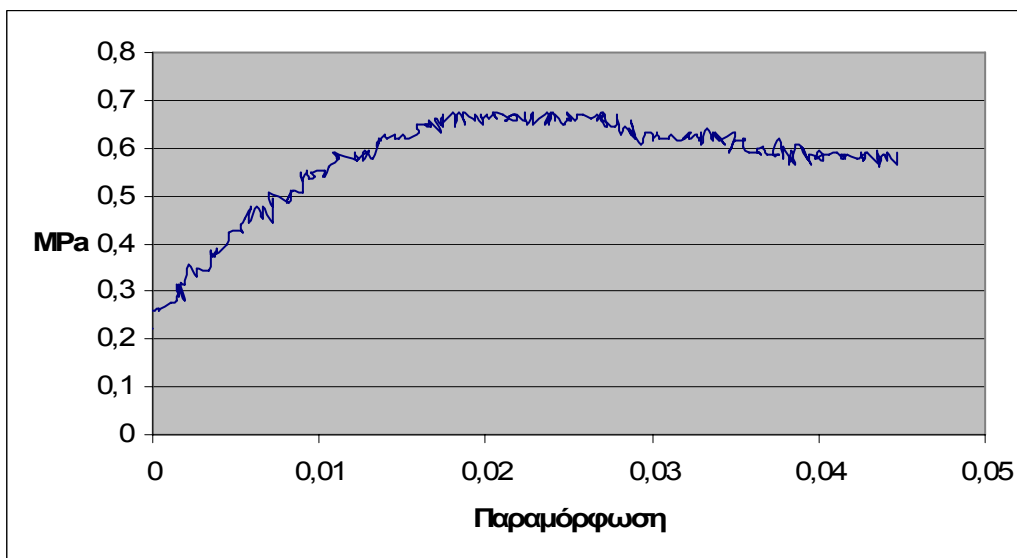
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-25W40



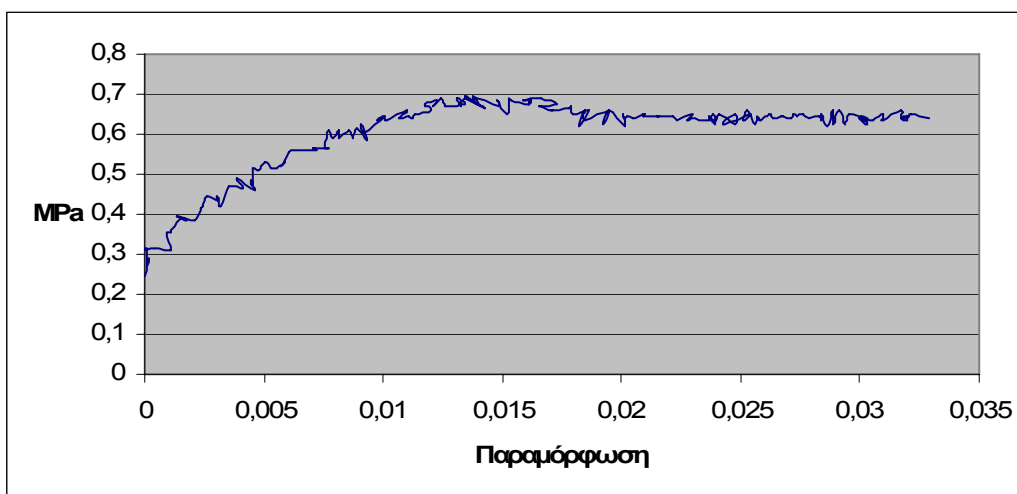
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-25D40



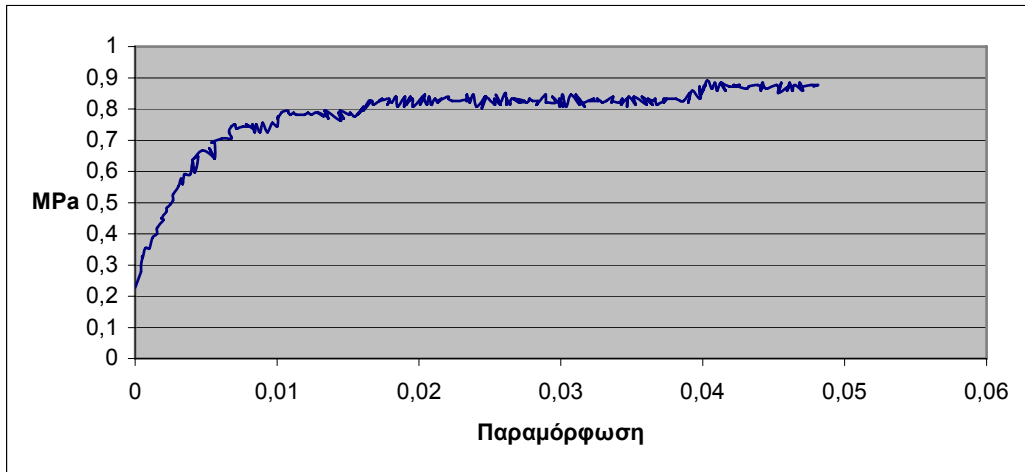
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-25W60



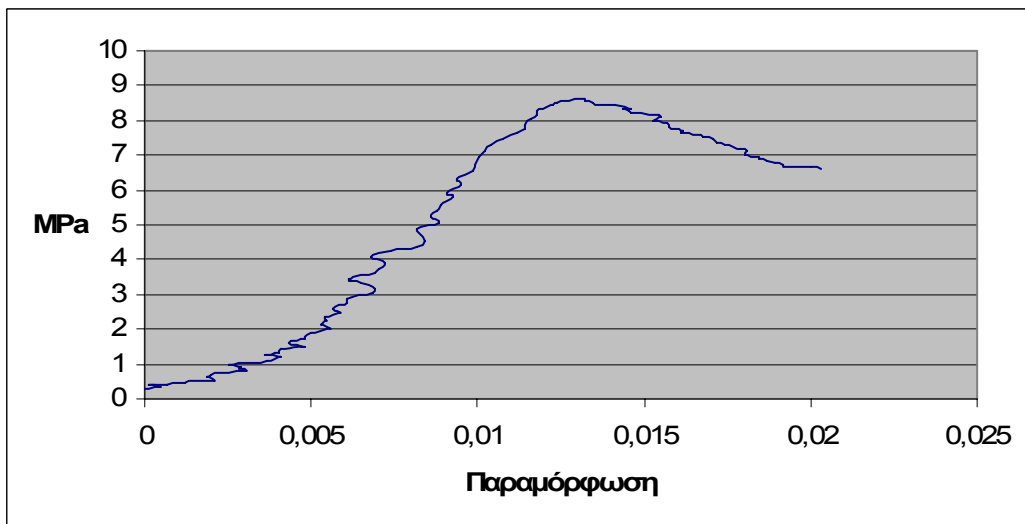
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-25D60



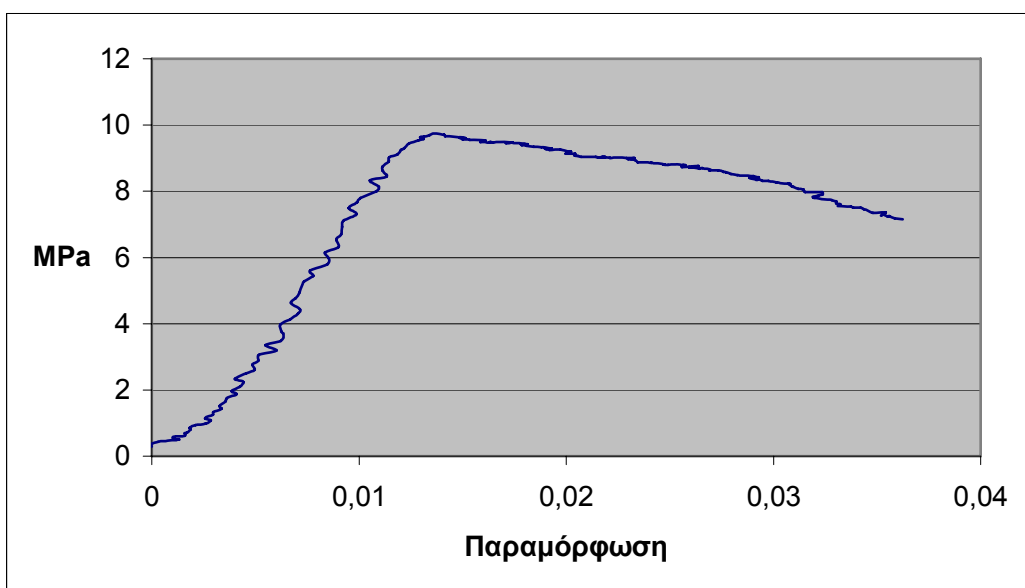
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-25W60



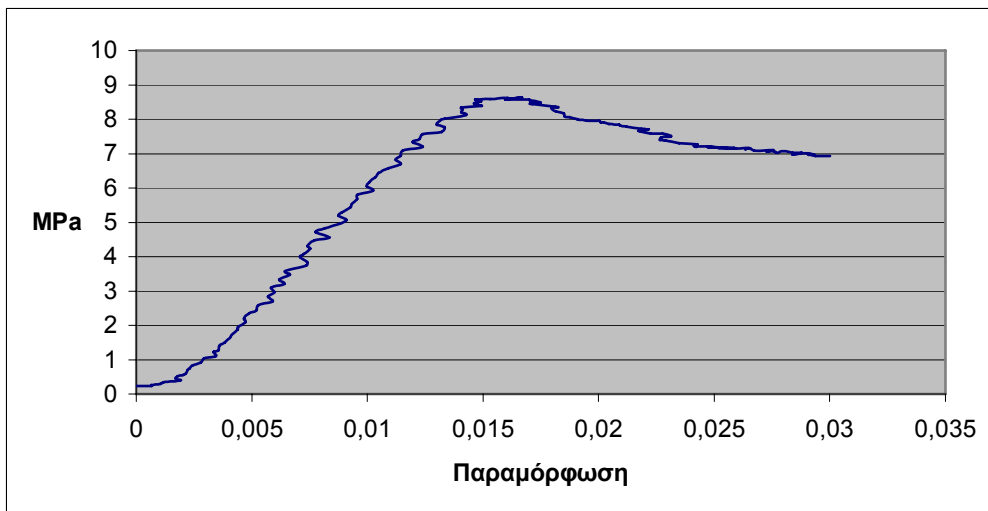
ΔΟΚΙΜΙΑ 9-25D60



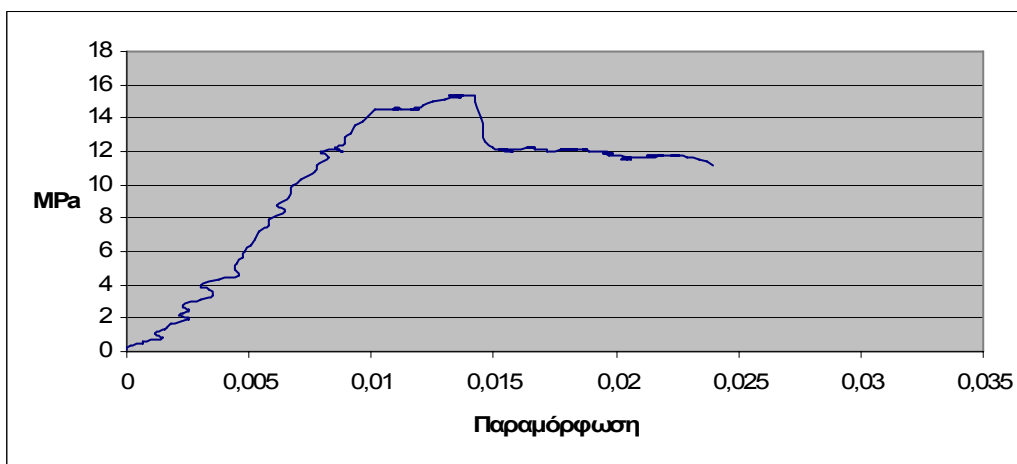
ΔΟΚΙΜΙΑ 1-25D80



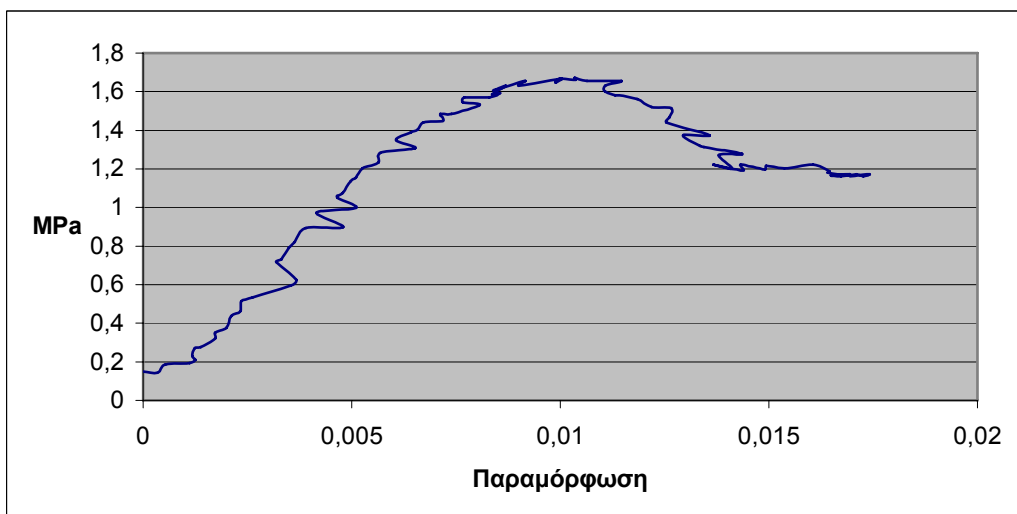
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-25W80



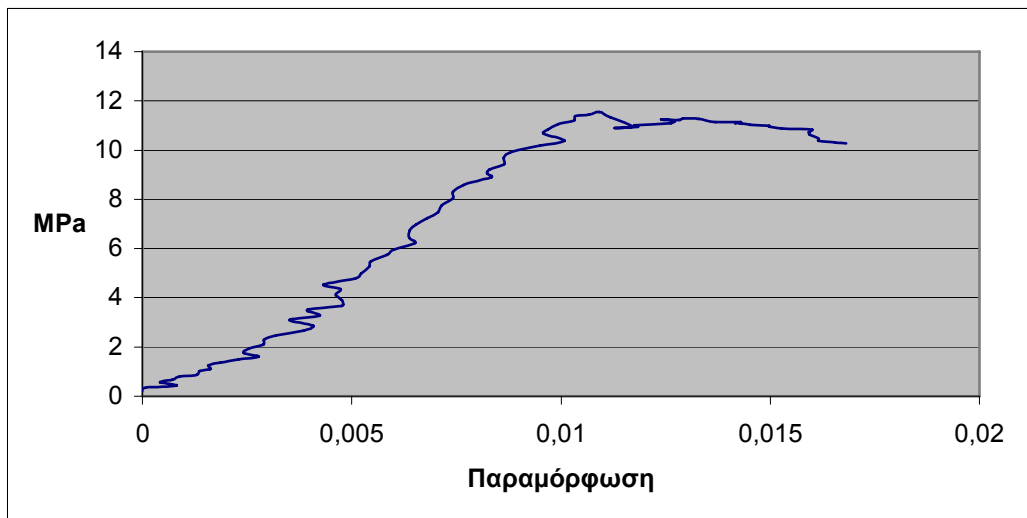
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-25D80



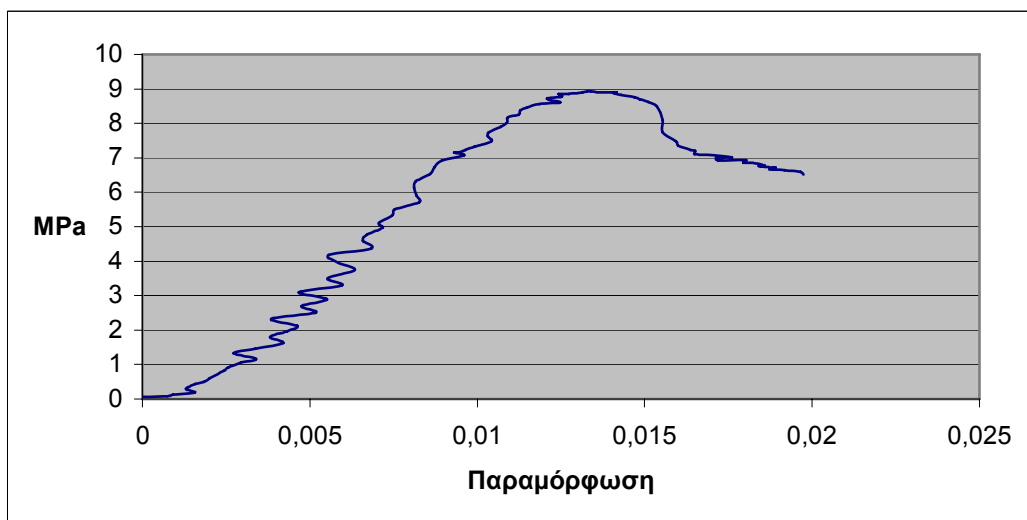
ΔΟΚΙΜΙΟ2-7560MMM



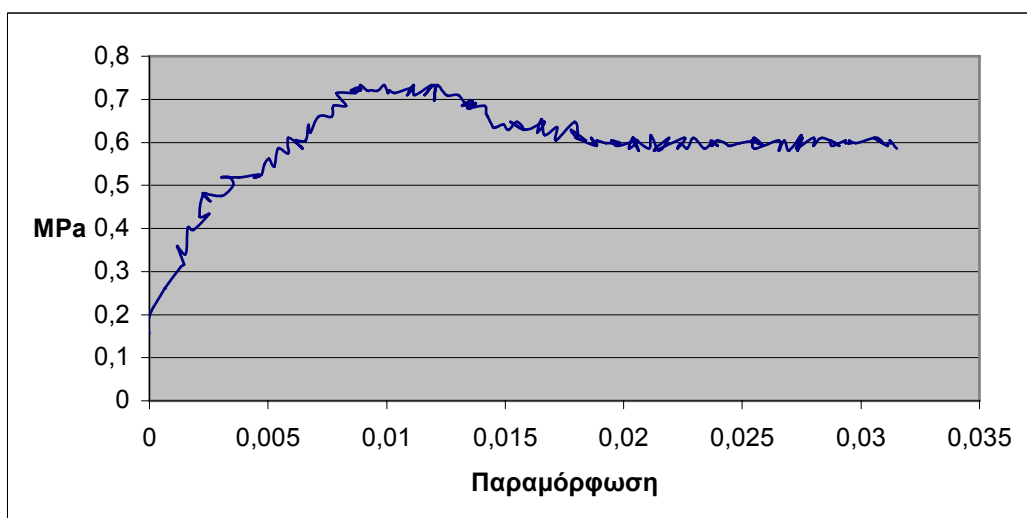
ΔΟΚΙΜΙΟ 3-7560MMM



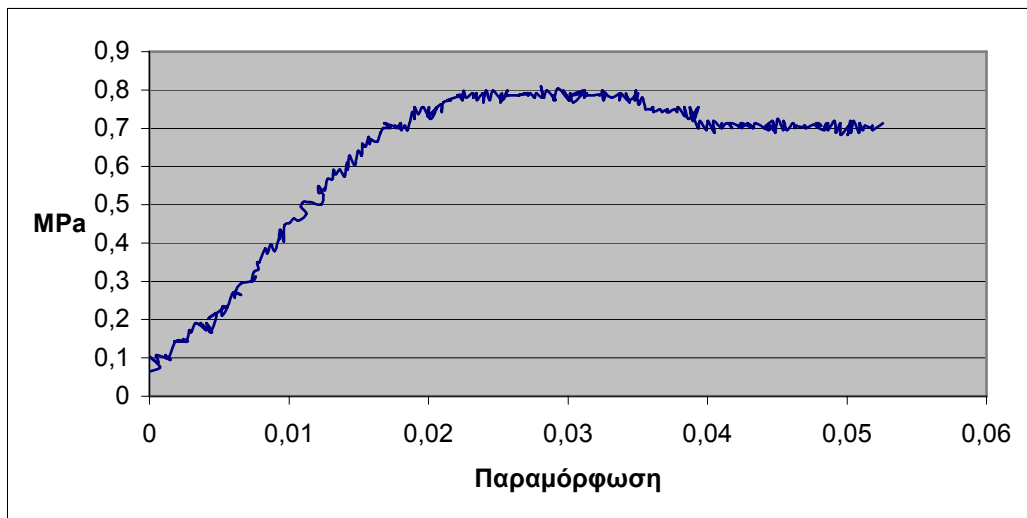
ΔΟΚΙΜΙΟ 4-7560MMM



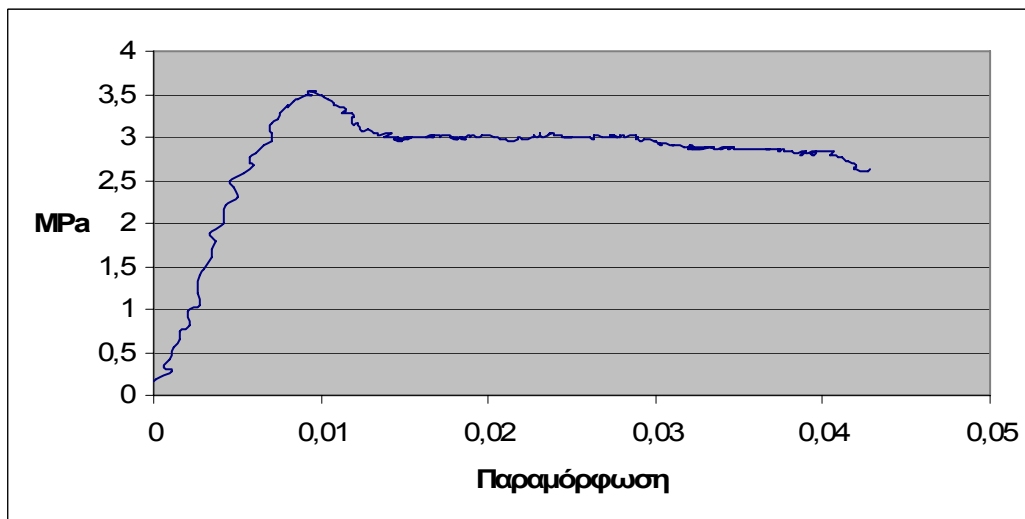
ΔΟΚΙΜΙΟ 1-7580ΕΠ



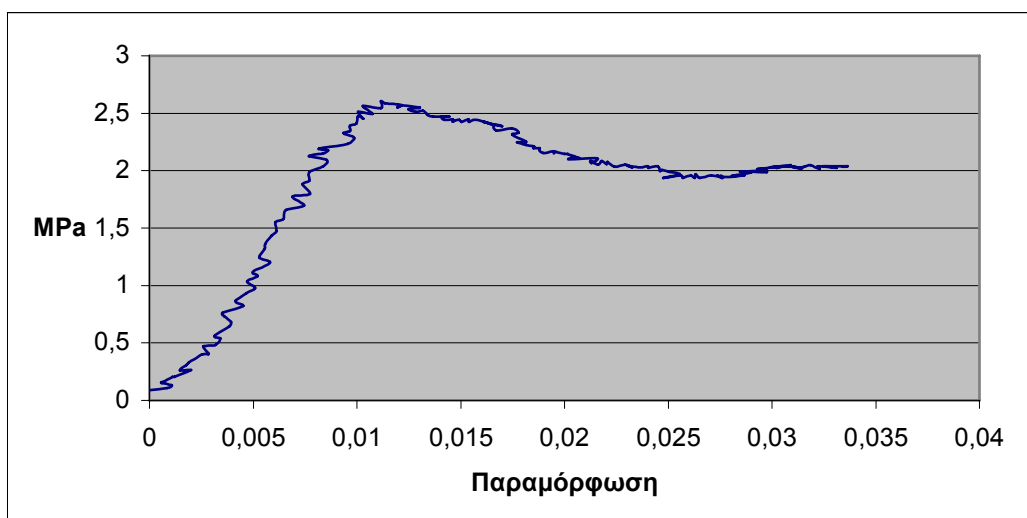
ΔΟΚΙΜΙΟ 9-2580ΕΠ



ΔΟΚΙΜΙΟ 9-2580ΜΕΠ



ΔΟΚΙΜΙΟ 9-7580ΕΠ



ΔΟΚΙΜΙΟ 9-7580ΜΕΠ