



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Μεταπτυχιακή Εργασία

**« Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών που παράγονται
από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικών σταθμών »**

Κατσαρού Ελένη

Εξεταστική επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αγιουτάντης Ζαχαρίας, Καθηγητής

Περδικάτσης Βασίλειος, Καθηγητής

Χανιά

Φεβρουάριος 2006

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	iv
Περίληψη	v
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	1
1.1 Γεωπολυμερισμός - Γενική θεώρηση	1
1.1.1 Ορισμός	1
1.1.2 Ονοματολογία	2
1.1.3 Μηχανισμός σύνθεσης γεωπολυμερών	3
1.1.4 Ιδιότητες γεωπολυμερών	7
1.1.5 Χρήσεις γεωπολυμερών	9
1.2 Αντοχή γεωπολυμερών σε θλίψη	11
1.3 Φυσικές ιδιότητες γεωπολυμερών	18
1.4 Επίδραση θερμοκρασίας	20
1.5 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών στη φωτιά	21
1.6 Εκχυλισσιμότητα βαρέων μετάλλων	23
Κεφάλαιο 2: Ιπτάμενη τέφρα	27
2.1 Ιπτάμενη τέφρα - Γενική θεώρηση	27
2.1.1 Ορισμός	27
2.1.2 Παραγωγή ιπτάμενης τέφρας	27
2.1.3 Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας	27
2.1.4 Βιολογικές και περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις	31
2.1.5 Χρήσεις ιπτάμενης τέφρας	32
2.2 Προέλευση και σύσταση ιπτάμενης τέφρας πειράματος	32
Κεφάλαιο 3: Παραγοντικός σχεδιασμός	34
3.1 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων	35
3.2 Παραγοντικό πείραμα γεωπολυμερών	38
Κεφάλαιο 4: Σύνθεση γεωπολυμερών	40
Κεφάλαιο 5: Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης	43
5.1 Εργαστηριακή μεθοδολογία	43
5.2 Αποτελέσματα	46
Κεφάλαιο 6: Στατιστική επεξεργασία	49
6.1 Διάγραμμα διασποράς	49

6.2 Διάγραμμα Box and Whisker.	50
6.3 Τιμές και διαγράμματα επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων.	51
6.4 Διάγραμμα Pareto.	54
6.5 Διαγράμματα εκτίμησης μεταβλητής απόκρισης.	54
6.6 Εξίσωση παλινδρόμησης.	58
Κεφάλαιο 7: Ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερών με περίθλαση ακτίνων	
X.	60
7.1 Περίθλαση ακτίνων X - Γενική θεώρηση.	60
7.2 Αποτελέσματα.	61
Κεφάλαιο 8: Υπέρυθρη φασματοσκοπία γεωπολυμερών.	66
8.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία - Γενική θεώρηση.	66
8.2 Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας γεωπολυμερών.	67
Κεφάλαιο 9: Δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας.	69
9.1 Εργαστηριακή μεθοδολογία.	69
9.2 Αποτελέσματα.	70
Κεφάλαιο 10: Συμπεράσματα - Προτάσεις.	75
Βιβλιογραφία.	77
Παράρτημα: Καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης.	82

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα Σεπτέμβριος 2004 – Ιανουάριος 2006. Στόχος της είναι η πειραματική μελέτη της δυνατότητας σύνθεσης γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα, η οποία συλλέγεται σε τεράστιες ποσότητες στα ηλεκτροστατικά φίλτρα θερμικών σταθμών της ΔΕΗ.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την εκτέλεση των πειραμάτων και σε όλα τα στάδια της εργασίας μου έως και την τελική συγγραφή. Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη για τη σημαντική βοήθειά του κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης και τον Καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση για την καθοδήγησή του κατά την πραγματοποίηση των ορυκτολογικών αναλύσεων. Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για τη βοήθειά του κατά την υλοποίηση των αναλύσεων FTIR. Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη, τον κ. Αντώνη Στρατάκη, την κα. Όλγα Παντελάκη και την κα. Δήμητρα Ζαχαράκη για την αμέριστη βοήθειά τους στα διάφορα στάδια της πειραματικής εργασίας.

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ερευνά πειραματικά τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα, η οποία συλλέγεται σε τεράστιες ποσότητες στα ηλεκτροστατικά φίλτρα θερμικών σταθμών της ΔΕΗ. Ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το λεπτά διαμερισμένο υπόλειμμα που παράγεται μετά την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα απόβλητο για το οποίο διερευνάται, τόσο ο τρόπος εκμετάλλευσής του, όσο και η ελαχιστοποίηση των επιδράσεών του στο περιβάλλον.

Για το σκοπό αυτό έγινε ανάμιξη ποσότητας αποβλήτου, καολινίτη και διαλυμάτων υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) / υδροξειδίου του καλίου (KOH) και πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3). Ακολούθησε χύτευση του προκύπτοντος πολφού σε ειδικές μήτρες και θέρμανση για χρονικά διαστήματα 24 ή 48 ωρών σε θερμοκρασίες 40 και 60 $^{\circ}\text{C}$. Η μελέτη των τελικών γεωπολυμερών προϊόντων περιελάμβανε μέτρηση της αντοχής τους σε μονοαξονική θλίψη μετά από χρόνους γήρανσης 7 ή 28 ημερών. Επίσης, περιελάμβανε προσδιορισμό της ορυκτολογικής τους σύστασης με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και μελέτη της δομής τους με υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR). Τέλος, μελετήθηκε η γεωχημική σταθερότητα των γεωπολυμερών μετά από εμβάπτισή τους σε απεσταγμένο νερό, σε θαλασσινό νερό και σε διάλυμα HCl και μετρήθηκε η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη μετά από έκθεσή τους σε εναλλασσόμενους κύκλους ψύξης – θέρμανσης.

Η επιλογή της κατάλληλης πειραματικής διαδικασίας, η οποία ακολουθήθηκε έγινε βάσει παραγοντικού σχεδιασμού 2^3 . Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιήθηκαν 3 παράγοντες που θεωρείται ότι επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη σε 2 επίπεδα. Οι παράγοντες αυτοί ήταν η θερμοκρασία (παράγοντας Α), ο χρόνος θέρμανσης (παράγοντας Β) και ο χρόνος γήρανσης (παράγοντας C). Τα χαμηλά και υψηλά επίπεδα του κάθε παράγοντα ήταν 24 και 48 ώρες, 40 και 60 $^{\circ}\text{C}$ και 7 και 28 ημέρες αντίστοιχα. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιελάμβανε υπολογισμό των κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Γεωπολυμερισμός - Γενική θεώρηση

1.1.1 Ορισμός

Κατά την τελευταία δεκαετία ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως μια αναδυόμενη τεχνολογία, η οποία μπορεί να συμβάλλει στην αποτελεσματική σταθεροποίηση / αδρανοποίηση τοξικών συστατικών που περιέχονται σε μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα. Ως γεωπολυμερισμός ορίζεται η τεχνολογία σύνθεσης υλικών, για την οποία, παρά το γεγονός ότι έχουν γίνει αρκετές ερευνητικές προσπάθειες, λίγες μόνο πληροφορίες είναι διαθέσιμες, αναφορικά με την κινητική των αντιδράσεων, τις φυσικο-χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων και τις δυνατότητες σύνθεσής τους από διαφόρους τύπους αποβλήτων.

Ο όρος γεωπολυμερές είναι ένας όρος που εισήχθηκε για πρώτη φορά από τον Joseph Davidovits το 1978. Σύμφωνα με τον Davidovits, ως γεωσύνθεση ορίζεται η διαδικασία κατασκευής τεχνητού πετρώματος σε θερμοκρασία μικρότερη από 100 °C με σκοπό την απόκτηση ιδιαίτερων χαρακτηριστικών, όπως σκληρότητα, θερμική σταθερότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής (Davidovits, 1993). Επομένως, ως γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν τα ανόργανα πολυμερή, τα οποία είναι προϊόντα γεωχημείας ή γεωσύνθεσης (Davidovits, 1999).

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν σε γενικές γραμμές άμορφη δομή και αποτελούνται από ένα πολυμερές πλέγμα πυριτίου - οξυγόνου - αργιλίου. Το πλέγμα περιλαμβάνει εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε τρεις διαστάσεις μοιράζοντας όλα τα άτομα οξυγόνου. Στα τετράεδρα του αργιλίου ο αριθμός συντάξεώς του είναι 4, ενώ το σθένος του +3. Επομένως, για την εξουδετέρωση των ελεύθερων αρνητικών σθενών και τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας στη μάζα των γεωπολυμερών, παρεμβάλλονται κατιόντα, όπως K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^{4+} και H_3O^+ .

Τα γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως άμορφα ισοδύναμα ορισμένων συνθετικών ζεολίθων (Van Jaarsveld et al., 1997). Ο λόγος είναι ότι έχουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την ίδια χημική σύσταση με τους συνθετικούς ζεόλιθους. Επίσης, παρουσιάζουν, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, άμορφη δομή κατά

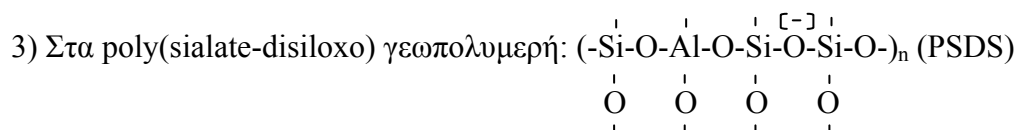
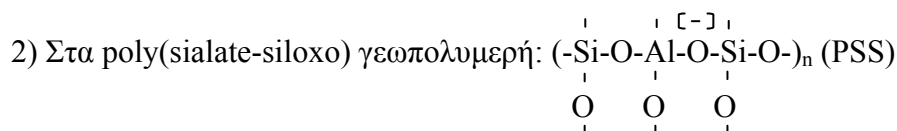
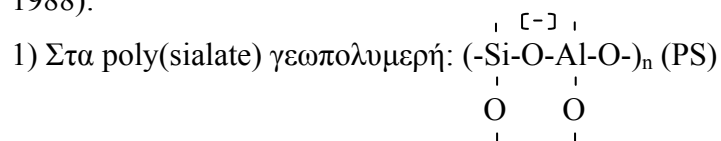
την ανάλυση με ακτίνες X. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στο σχηματισμό των ζεολίθων και των γεωπολυμερών αντίστοιχα. Οι ζεόλιθοι κρυσταλλώνονται από αρκετά αραιά υδατικά διαλύματα, όπου τα ιόντα παρουσιάζουν κινητικότητα και έχουν αρκετό χρόνο να αναπτύξουν κρυσταλλική δομή. Ο σχηματισμός των γεωπολυμερών λαμβάνει χώρα αρκετά γρήγορα, χωρίς ικανοποιητικό χρόνο για τη δημιουργία κρυσταλλικής δομής. Στη δεύτερη περίπτωση, οι δομές που σχηματίζονται είναι μικροκρυσταλλικές, άμορφες ή ημικρυσταλλικές, ανάλογα με τις ακριβείς συνθήκες αντίδρασης.

1.1.2 Ονοματολογία

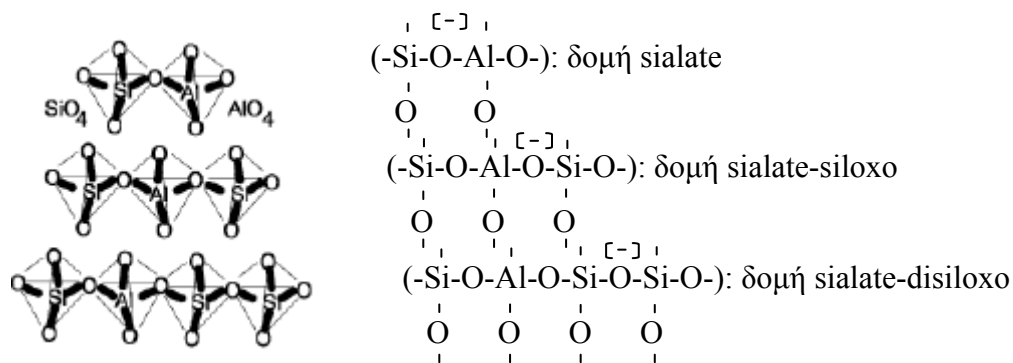
Τα γεωπολυμερή έχουν τον εξής εμπειρικό τύπο (Davidovits, 1988):



όπου z είναι 1, 2 ή 3, M είναι ένα μονοσθενές κατιόν, K^+ ή Na^+ , και n είναι ο βαθμός της πολυσυμπύκνωσης. Είναι πολυμερή αλυσίδας και κυκλικά πολυμερή (chain and ring polymers). Ονομάζονται επίσης και polysialates (ο όρος sialate προκύπτει λόγω του πλέγματος Si-O-Al) και διακρίνονται σε 3 διαφορετικούς τύπους (Davidovits, 1988):



Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι 2 ενωμένα τετράεδρα Si και Al αποτελούν μια δομή sialate. Η δομή sialate ενωμένη με 1 επιπλέον τετράεδρο Si σχηματίζει μια δομή sialate-siloxo, ενώ ενωμένη με 2 επιπλέον τετράεδρα Si σχηματίζει μια δομή sialate-disiloxo (Σχήμα 1.1). Το πρόσημο μείον μέσα στην παρένθεση που αναγράφεται στο Σχήμα 1.1, αλλά και προηγουμένως, δηλώνει, ότι η εκάστοτε δομή (π.χ. η δομή sialate) παρουσιάζει έλλειμμα ενός αρνητικού φορτίου επειδή το Al δεσμεύει 4 θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα (σθένος Al +3).

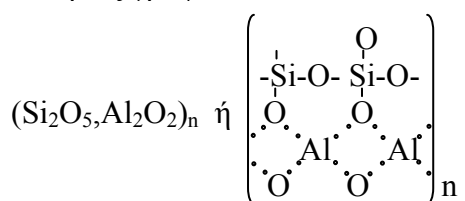


Σχήμα 1.1: Τρισδιάστατες και δισδιάστατες δομές γεωπολυμερών.

1.1.3 Μηχανισμός σύνθεσης και στερεοποίησης γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν τις ιδιότητες των πολυμερών και για αυτό το λόγο μετασχηματίζονται, πολυσυμπυκνώνονται και αποκτούν κάποιο σχήμα γρήγορα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως είναι ταυτόχρονα και γεωυλικά, τα οποία παρουσιάζουν σκληρότητα και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως οι θερμοσκληραινόμενες οργανικές ρητίνες με τη διαφορά ότι, είναι σταθερά έως τους 1000-1200 °C.

Ο βασικός μηχανισμός των γεωπολυμερών περιλαμβάνει αντίδραση αργιλοπυριτικών οξειδίων με αλκαλικές πολυπυριτικές ενώσεις με σκοπό το σχηματισμό πολυμερικών δεσμών Si-O-Al. Προκειμένου να περιγραφεί ο αριθμός συντάξεως του Al (Α.Σ._{Al} : 4), για το συμβολισμό των αργιλοπυριτικών οξειδίων συνήθως γράφεται:



Η δημιουργία των αργιλοπυριτικών οξειδίων γίνεται με δύο τρόπους: α) με πύρωση αργιλοπυριτικών υδροξειδίων ($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4$) και β) με συμπύκνωση ατμών οξειδίου του πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου. Κατά τη συμπύκνωση των ατμών οξειδίου του πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου παράγονται επίσης συμπυκνωμένο διοξείδιο του πυριτίου και κορούνδιο.

Επιπρόσθετα, πολλά απόβλητα, όπως η ιπτάμενη τέφρα, τα μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, το ρυπασμένο έδαφος, ακόμη και κάποια απόβλητα από την κατεδάφιση κτιρίων, περιέχουν αργιλοπυριτικά οξείδια και ως εκ τούτου μεγάλες ποσότητες Si και Al που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό γεωπολυμερών (Van Jaarsveld et al., 1997). Μάλιστα, στις περισσότερες περιπτώσεις, μόνο ένα μικρό ποσοστό Si και Al από τις επιφάνειες των κόκκων των αποβλήτων, είναι ανάγκη να διαλυτοποιηθεί και να αντιδράσει, προκειμένου να επιτευχθεί η στερεοποίηση ολόκληρου του γεωπολυμερούς μίγματος και η αδρανοποίηση των βαρέων μετάλλων μέσα σε αυτό. Η διαλυτοποίηση του Si και του Al λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια ενός αλκαλικού μέσου (παρουσία ιόντων K^+ , Na^+ και Ca^{2+}), το οποίο εκτός από τη διαλυτοποίηση, προκαλεί εξισορρόπηση φορτίων στη μάζα των γεωπολυμερών ενώ δρα επίσης ως καταλύτης (Van Jaarsveld et al., 1997). Η συγκέντρωση του εν διαλύσει πυριτίου στο σύστημα μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη διαλυτών πυριτικών ενώσεων, εάν η διαλυτοποίηση δεν προχωρά αρκετά γρήγορα.

Σύμφωνα με τον Davidovits και τους συνεργάτες του (Davidovits, 1988, Davidovits et al., 1994) για τη σύνθεση των γεωπολυμερών πρέπει να πληρούνται τα εξής κριτήρια: 1) η μοριακή αναλογία $SiO_2:M_2O$, όπου M κατιόν αλκάλειου, στο υδατικό πυριτικό διάλυμα πρέπει να είναι μεταξύ 4:1 και 6.6:1, 2) τα αργιλοπυριτικά οξείδια πρέπει να περιέχουν Al σε εύκολα διαθέσιμη μορφή και 3) η μοριακή αναλογία $Al_2O_3: SiO_2$ πρέπει να είναι μεταξύ 1:5.5 και 1:6.5. Ωστόσο, τα κριτήρια αυτά δεν είναι τόσο σημαντικά στην περίπτωση χρησιμοποίησης αποβλήτων, αλλά είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος ενδεικτικά της κατά προσέγγιση σύνθεσης του γεωπολυμερούς.

Η χημική διεργασία σχηματισμού των γεωπολυμερών περιλαμβάνει δύο στάδια (Cheng and Chiu, 2003): 1) τη διαλυτοποίηση των αρχικών υλικών (φυσικά ορυκτά ή/και απόβλητα), που περιέχουν τις απαιτούμενες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου, σε αλκαλικές συνθήκες. Η διαλυτοποίηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός αργιλοπυριτικού gel στις επιφάνειες των κόκκων των υλικών και 2) την πολυσυμπύκνωση, η οποία προκαλεί το σχηματισμό 3-διάστατων πολυμερικών αργιλοπυριτικών δομών.

Από πρακτική άποψη, η τεχνολογία σύνθεσης γεωπολυμερών δεν απαιτεί πολύπλοκα συστήματα ελέγχου ή εξοπλισμού. Αντίθετα, η διαδικασία είναι απλή και περιλαμβάνει την ανάμιξη ποικίλων μορφών αποβλήτων με μικρές ποσότητες εύκολα διαθέσιμων χημικών ενώσεων. Η προσθήκη αυτή γίνεται ανάλογα με το ποια συστατικά δεν περιέχονται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα.

$$(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH/KOH} \rightarrow n (\text{OH})_3\text{Si-O-Al(OH)}_3 \quad (1)$$

(Alumino-silicate oxides) (Orthosialate)

$$n (\text{OH})_3\text{Si-O-Al(OH)}_3 + \text{NaOH/KOH} \rightarrow (-\overset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}}{\text{Si}}-\overset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}}{\text{Al}}-\text{O}-)_n + 3\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

(Orthosialate) (Poly(sialate) η (PS))

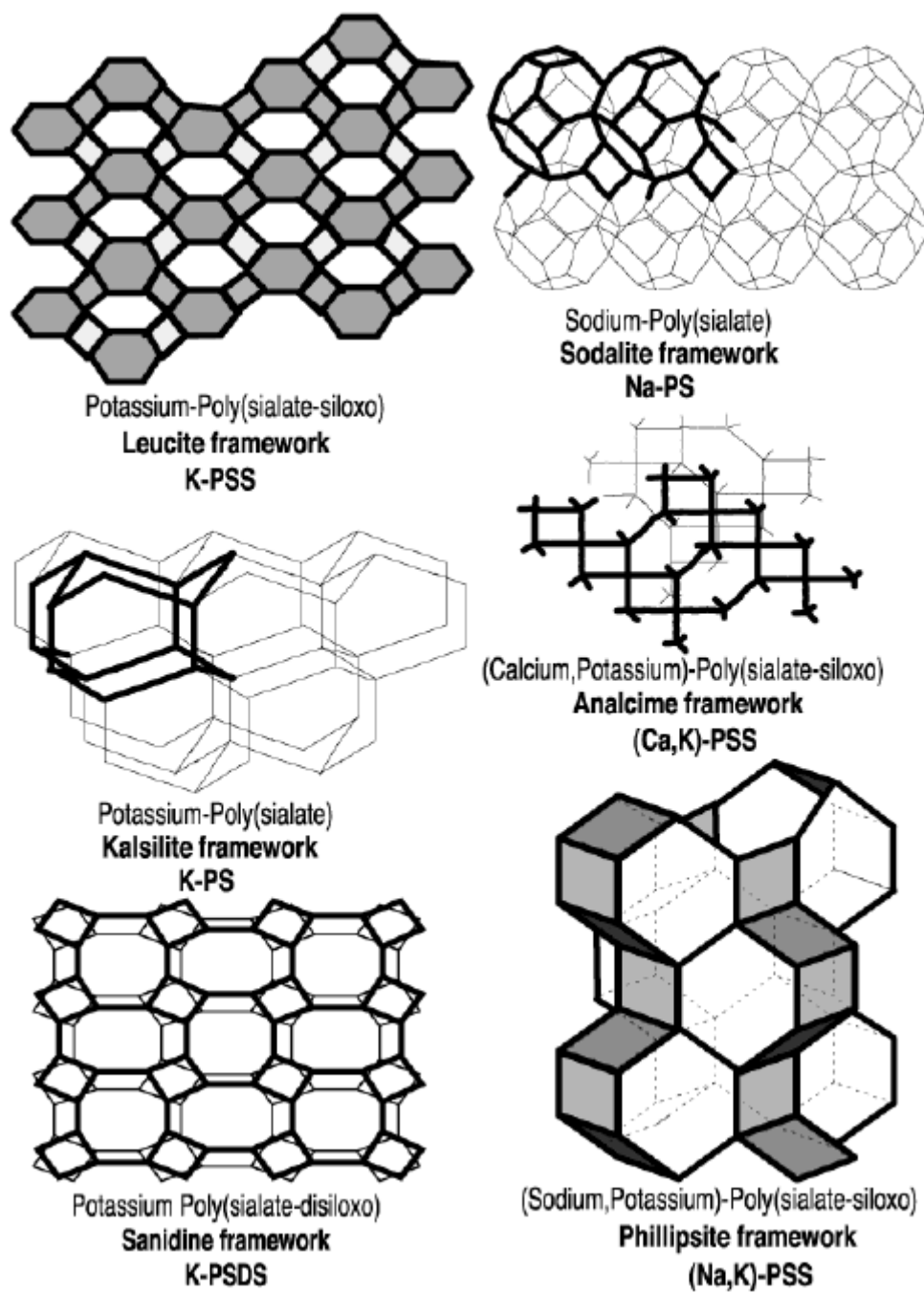
$$\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n + n\text{SiO}_2 + 4n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH/KOH} \rightarrow n (\text{OH})_3\text{Si-O-Al-O-Si(OH)}_3 \quad (3)$$

(alumino-silicate oxides) (Ortho(sialate-siloxo))

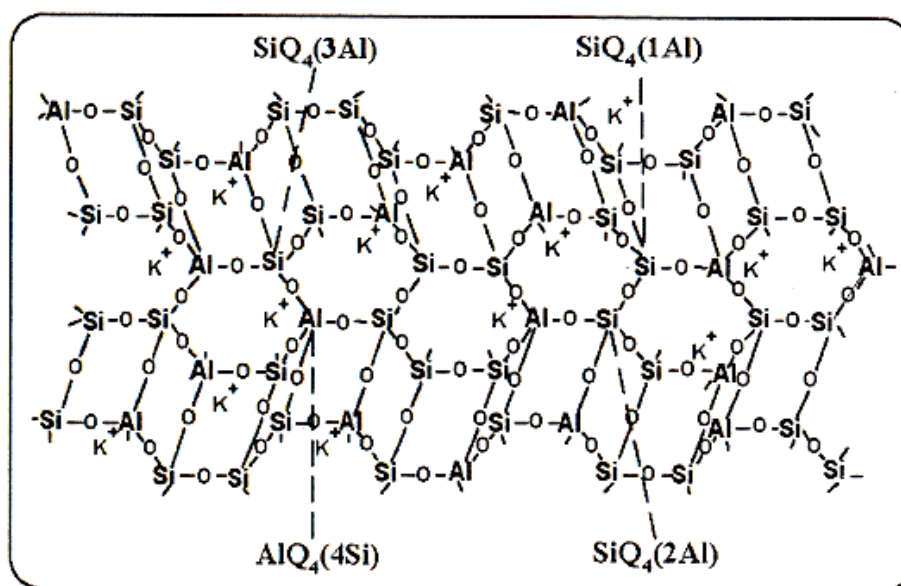
$$n (\text{OH})_3\text{Si-O-Al-O-Si(OH)}_3 + \text{NaOH/KOH} \rightarrow (-\overset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}}{\text{Si}}-\overset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}}{\text{Al}}-\overset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}}{\text{Si}}-\text{O}-)_n + 4n\text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

(Ortho(sialate-siloxo)) (Poly(sialate-siloxo) η (PSS))

5



Σχήμα 1.2: Τρισδιάστατες δομές μακρομορίων των γεωπολυμερών poly(sialate) (PS), poly(sialate-siloxo) (PSS) και poly(sialate-disiloxo) (PSDS) (Davidovits, 1988).



Σχήμα 1.3: Τρισδιάστατη δομή γεωπολυμερούς από μετακαολινίτη (Davidovits, 1987).

1.1.4 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Η θερμοκρασία που απαιτείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80⁰ C. Η δομική συνοχή και η βέλτιστη αντοχή τους σε θλίψη επιτυγχάνονται εντός ολίγων ωρών. Επίσης, η συρρίκνωση που παρατηρείται κατά το σχηματισμό τους είναι πολύ μικρότερη από αυτή του τσιμέντου Portland. Ο Πίνακας 1.1 δείχνει το επί τις εκατό ποσοστό της συρρίκνωσης του γεωπολυμερούς σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland για 7 και 28 ημέρες αντίστοιχα (Davidovits, 1988).

Πίνακας 1.1: Επί τις εκατό ποσοστό συρρίκνωσης γεωπολυμερούς σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland (Davidovits, 1988).

Μίγμα	7 ημέρες	28 ημέρες
Τσιμέντο Portland τύπου 1*	1.0	3.3
Τσιμέντο Portland τύπου 3**	1.5	4.6
Γεωπολυμερές	0.2	0.5

* Τσιμέντο Portland γενικής χρήσης, χωρίς ιδιαίτερες ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε θερμοκρασία, προσβολή με θειικά από έδαφος ή νερό κ.λ.π.).

** Τσιμέντο Portland υψηλών αντοχών, που αποκτώνται σε λιγότερο από 1 εβδομάδα.

Ακόμη, τα σχηματιζόμενα γεωπολυμερή έχουν εξαιρετικά υψηλή ανθεκτικότητα ως προς την προσβολή σε οξέα, η οποία μπορεί να ξεπεράσει την αντίστοιχη του τσιμέντου Portland (Πίνακας 1.2) (Davidovits et al., 1990, Comrie and Davidovits, 1998). Ταυτόχρονα, όπως προκύπτει και από τον Πίνακα 1.3 (Davidovits, 1994) παρουσιάζουν χαμηλή διαπερατότητα (της τάξης του 10^{-9} cm/s), γεγονός που ευνοεί τη χρήση τους ως συστήματα αδρανοποίησης τοξικών συστατικών.

Πίνακας 1.2: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας) (Davidovits et al., 1990, Comrie and Davidovits, 1998).

Μήτρα	H ₂ SO ₄	HCl
Τσιμέντο Portland	95	78
Τσιμέντο Portland / μίγμα σκωρίας	96	15
Ca-Al τσιμέντο	30	50
Γεωπολυμερή	7	6

Πίνακας 1.3: Τιμές διαπερατότητας (cm/s) (Davidovits, 1994).

Υλικό	Διαπερατότητα (cm/s)
Άμμος	$10^{-1} - 10^{-3}$
Άργιλος	10^{-7}
Γρανίτης	10^{-10}
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10^{-6}
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Γεωπολυμερή	10^{-9}

Παράλληλα, εμφανίζουν πυρίμαχες ιδιότητες, πολύ καλή αντοχή σε εναλλασσόμενους κύκλους ψύξης - θέρμανσης, ενώ τα βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι εγκλωβισμένα στη μήτρα τους, παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλή κινητικότητα. Ο Πίνακας 1.4 δείχνει τη συγκέντρωση σε ppm ορισμένων κατιόντων που περιέχονται σε εκχυλίσματα μεταλλευτικών αποβλήτων και ιλύων βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων, πριν και μετά τη σύνθεση γεωπολυμερών (Van Jaarsveld et al., 1997).

Πίνακας 1.4: Συγκέντρωση σε ppm κατιόντων σε εκχυλίσματα μεταλλευτικών αποβλήτων και ιλύων βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων, πριν και μετά τη σύνθεση γεωπολυμερών (Van Jaarsveld et al., 1997).

	As	Fe	Zn	Cu	Ni	Ti	
Ως έχουν απόβλητα	42	9726	1858	510	5	20	
Απόβλητα μετά το γεωπολυμερισμό	2	123	1115	4	3	7	
	Mg	Cr	Zn	Mn	Co	Ti	V
Ως έχει ιλύς	1024	55	384	64	84	6	9
Ιλύς μετά το γεωπολυμερισμό	512	7	7	6	9	3	1

Η μελέτη των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαφόρων μεθόδων (Cheng and Chiu, 2003, Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999). Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν: 1) μέτρηση της αντοχής σε θλίψη 2) μέτρηση της πυκνότητας και του πορώδους 3) μέτρηση της αντοχής σε θέρμανση και 4) δοκιμές εκχύλισης. Οι δοκιμές εκχύλισης παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την αποτελεσματικότητα της ακινητοποίησης, τη χημική σταθερότητα και το μηχανισμό αδρανοποίησης των τοξικών συστατικών μέσα στις γεωπολυμερείς μήτρες. Επιπλέον, για τη διερεύνηση της δομής των γεωπολυμερών χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές, όπως η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η υπέρυθη φασματοσκοπία (IR), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

1.1.5 Χρήσεις γεωπολυμερών

Η έρευνα που πραγματοποιείται σε διεθνές επίπεδο αναφορικά με τις πιθανές χρήσεις των γεωπολυμερών στοχεύει στην εύρεση μιας πρακτικής λύσης σχετικά με τη σταθεροποίηση των αποβλήτων που προέρχονται από τη μεταλλευτική βιομηχανία και τη βιομηχανία παραγωγής δομικών προϊόντων. Τοξικά απόβλητα είναι εκείνα τα οποία περιέχουν στοιχεία όπως As, Hg, Pb, Cr, Mn, αμίαντο και ραδιενεργά συστατικά. Οι πιο σημαντικές πιθανές πρακτικές εφαρμογές των γεωπολυμερών είναι οι παρακάτω (Van Jaarsveld et al., 1997):

- Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων, όπου ένα αδιαπέραστο, υψηλής αντοχής υλικό είναι αναγκαίο για να αποτρέψει την επαφή των σωρών με το

νερό της βροχής. Ταυτόχρονα, ένα τέτοιο υλικό είναι δυνατόν να δημιουργήσει ένα στερεό και ασφαλές υπόβαθρο, το οποίο επιτρέπει ακόμη και την κατασκευή κτιρίων σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων.

- Δημιουργία υποστρωμάτων χαμηλής διαπερατότητας σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων με σκοπό την προστασία του υπόγειου νερού και σε δεξαμενές καθαρού νερού για την αποφυγή διαρροών (π.χ. σε περιοχές όπου το ποσοστό της αργίλου στο έδαφος είναι χαμηλό).
- Δημιουργία αδιαπέραστων, ανενεργών υποστρωμάτων σε περιοχές επί τόπου εκχύλισης φτωχών μεταλλευμάτων σε σωρούς.
- Κατασκευή φραγμάτων νερού και διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων.
- Κατασκευή οριζόντιων ενδιάμεσων φραγμάτων για το διαχωρισμό διαφόρων στρωμάτων σε σωρούς απόθεσης αποβλήτων. Οι ιδιότητες που απαιτούνται για τη σωστή λειτουργία των φραγμάτων είναι χαμηλή διαπερατότητα και αντοχή.
- Παρασκευή πληρωτικών υλικών σε υπόγεια μεταλλευτικά έργα. Στην περίπτωση αυτή, το πληρωτικό μέσο πρέπει να στερεοποιείται γρήγορα και να εμφανίζει υψηλή αντοχή σε σύντομο χρονικό διάστημα. Και οι δύο αυτές προϋποθέσεις μπορούν να εκπληρωθούν με το σχηματισμό ενός γεωπολυμερούς.
- Δημιουργία υλικών κατάλληλων για στρώση πεζοδρομίων, κατασκευή φραχτών και σωλήνων χαμηλού κόστους. Η ευπλαστότητα και ο χαμηλός βαθμός συρρίκνωσης του γεωπολυμερούς είναι δύο παράγοντες που ευνοούν τη χρήση του σε τέτοιου είδους εφαρμογές.
- Δημιουργία υλικών οδοστρωσίας σε διαδρόμους προσγείωσης-απογείωσης αεροπλάνων.
- Κατασκευή δομικών επιφανειών (π.χ. πατώματα, αποθηκευτικές περιοχές).
- Παραγωγή δομικών υλικών, όπως τούβλα, κεραμικά πλακάκια κ.λ.π. και αντικατάσταση του τσιμέντου.

1.2 Αντοχή γεωπολυμερών σε θλίψη

Η χρήση των γεωπολυμερών ως υλικά αδρανοποίησης τοξικών συστατικών προϋποθέτει μεταξύ άλλων την απόκτηση ικανοποιητικής αντοχής σε θλίψη. Όπως αποδεικνύεται από προηγούμενες μελέτες, η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών εξαρτάται από τη φύση των αρχικών υλικών που συμμετέχουν στο σχηματισμό τους. Ειδικότερα, στην περίπτωση που τα αρχικά υλικά προέρχονται από διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με την ιπτάμενη τέφρα, τη σκωρία ή τον μετακαολινίτη, η αντοχή σε θλίψη είναι μεγαλύτερη σε σχέση με υλικά που προέρχονται από διεργασίες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τον καολινίτη, τα μεταλλευτικά απόβλητα και κάποια φυσικά ορυκτά) (Barbosa et al., 2000, Davidovits, 1994, Davidovits et al., 1994, Krivenko, 2000, Krivenko et al., 1998, Krivenko and Skurchinskaya, 1991, Palomo et al., 1992, Palomo et al., 1999a,b, Van Jaarsveld et al., 2000, Xu and Van Deventer, 2000, Xu et al., 2001).

Επιπλέον, τα γεωπολυμερή που παράγονται από υλικά προερχόμενα από διεργασίες πύρωσης αποκτούν υψηλή αντοχή σε θλίψη σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ εκείνα που σχηματίζονται από υλικά προερχόμενα από διεργασίες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποκτούν υψηλή αντοχή σε θλίψη σε σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (Barbosa et al., 2000, Davidovits, 1994, Palomo et al., 1992, Palomo et al., 1999a,b, Van Jaarsveld et al., 2000, Xu and Van Deventer, 2000, Xu et al., 2001, Yip and Van Deventer, 2001).

Επίσης, η περιεκτικότητα των αρχικών υλικών σε οξείδια Al και Ca θεωρείται αρκετά σημαντική γιατί αυξάνει την αντοχή σε θλίψη. Τα μεν τετράεδρα του Al ενώνονται με πυριτικά ολιγομερή για το σχηματισμό γεωπολυμερών και τα δε οξείδια του Ca ενδυναμώνουν τα γεωπολυμερή δημιουργώντας ένα άμορφο gel του τύπου Ca-Al-Si. Ένα υλικό που εμφανίζει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε CaO σε σχέση με άλλα υλικά είναι η ιπτάμενη τέφρα. Ακόμη, η ιπτάμενη τέφρα και ο καολινίτης έχουν ικανοποιητικό ποσοστό Al_2O_3 .

Εκτός από τη φύση των αρχικών υλικών που συμμετέχουν στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού, υπάρχουν και κάποιες άλλες παράμετροι, οι οποίες επιδρούν στη διαμόρφωση της αντοχής σε θλίψη. Αυτές οι παράμετροι είναι η αναλογία βάρους των αρχικών υλικών, η αναλογία στερεών προς υγρά (S / L), ο λόγος $\text{M}_2\text{O} /$

H₂O, όπου M κατιόν αλκάλεως, και ο λόγος M₂O / SiO₂ (Xu and Van Deventer, 2002).

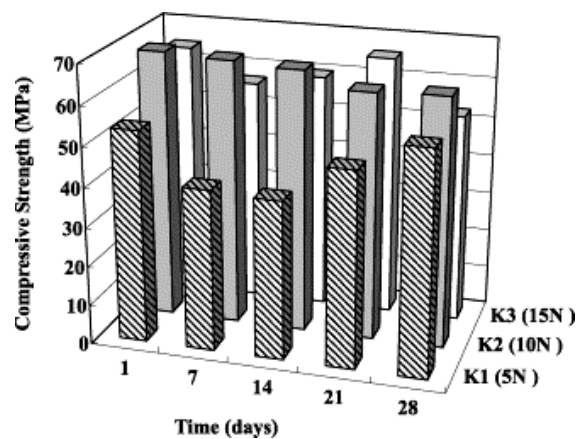
Από έρευνα που έγινε σε 60 δείγματα γεωπολυμερών χρησιμοποιώντας ως αρχικά υλικά ιπτάμενη τέφρα και καολινίτη, με στατιστική επεξεργασία ορισμένων εμπειρικών τιμών των παραπάνω παραμέτρων, όπως επίσης και των αντίστοιχων τιμών αντοχής σε θλίψη, προέκυψαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 1.5 (Xu and Van Deventer, 2002).

Πίνακας 1.5: Συντελεστές συσχέτισης ανάμεσα στην αντοχή σε θλίψη και στους λόγους ιπτάμενη τέφρα / καολινίτης, στερεά / υγρά, Na₂O / H₂O, K₂O / H₂O, M₂O / SiO₂ (Xu and Van Deventer, 2002).

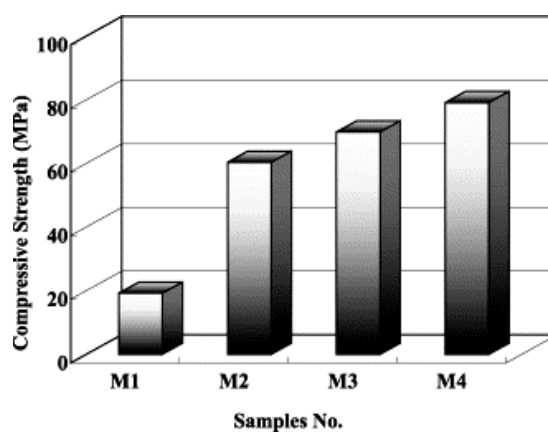
	Ιπτάμενη τέφρα / καολινίτης (g/g)	Στερεά / υγρά (g/ml)	Na ₂ O/H ₂ O	K ₂ O/H ₂ O	M ₂ O/SiO ₂
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	0.1667	0.2540	0.1359	-0.1359	-0.2714

Ερμηνεύοντας τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται, ότι οι λόγοι ιπτάμενης τέφρας / καολινίτη, στερεών / υγρών και Na₂O / H₂O έχουν θετικό συντελεστή συσχέτισης, συνεπώς επιδρούν θετικά στην απόκτηση υψηλής αντοχής σε θλίψη. Αντίθετα, οι λόγοι K₂O / H₂O και M₂O / SiO₂ επιδρούν αρνητικά κατά το γεωπολυμερισμό. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι ανάλογα με το είδος και το πλήθος των αρχικών υλικών που συμμετέχουν στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού, η συμπεριφορά της κάθε παραμέτρου είναι δυνατόν να αλλάζει επιδρώντας θετικά ή αρνητικά στην αντοχή σε θλίψη.

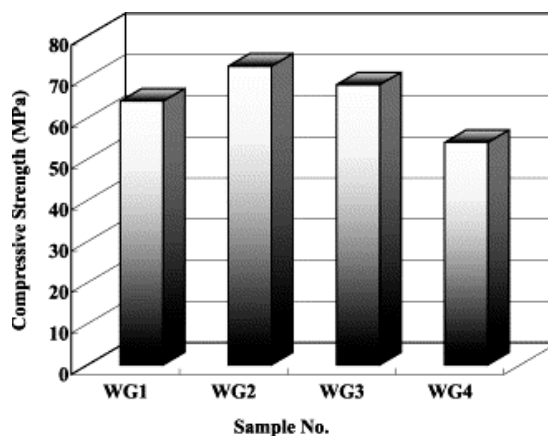
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, εκτός από το είδος των αρχικών υλικών που λαμβάνουν μέρος στη δημιουργία των γεωπολυμερών, εξίσου σημαντικό ρόλο στην τελική αντοχή τους, παίζει και η ποσοτική αναλογία του κάθε υλικού. Στα Σχήματα 1.4, 1.5 και 1.6 διακρίνεται ο τρόπος με τον οποίο η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου KOH, αλλά και οι ποσότητες του μετακαολινίτη ή του πυριτικού νατρίου, επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερούς από σκωρία (Cheng and Chiu, 2003).



Σχήμα 1.4: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερούς συναρτήσει χρόνου γήρανσης για διάφορες συγκεντρώσεις KOH (Cheng and Chiu, 2003).



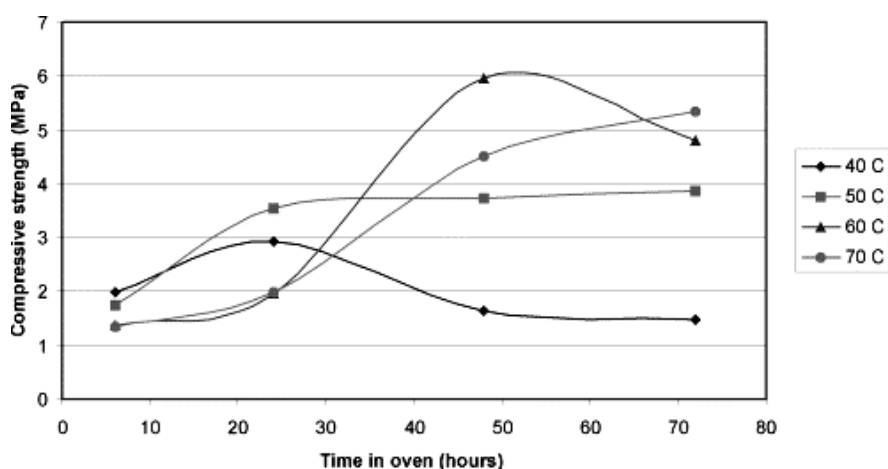
Σχήμα 1.5: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερούς για διάφορα ποσοστά μετακαολινίτη (Cheng and Chiu, 2003).



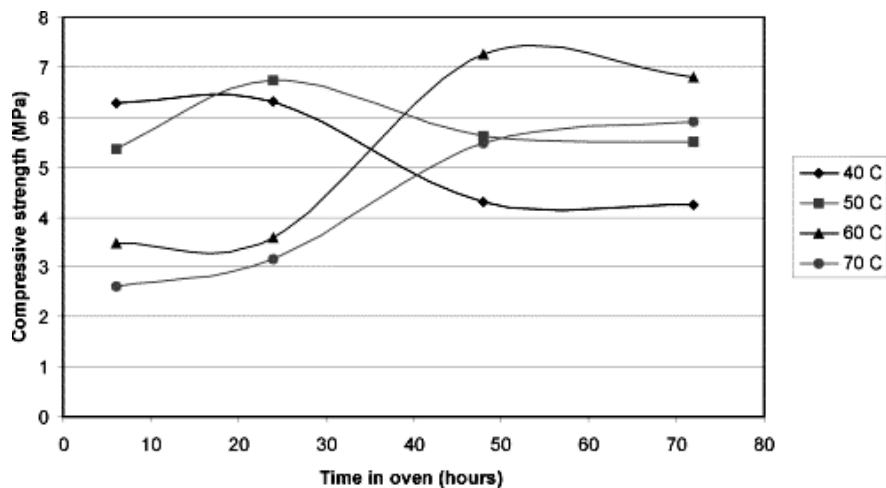
Σχήμα 1.6: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερούς για διάφορα ποσοστά πυριτικού νατρίου (Cheng and Chiu, 2003).

Ειδικότερα, όσον αφορά στο KOH η συγκέντρωση 10 N θεωρείται η βέλτιστη διότι, γι' αυτή τη συγκέντρωση παρατηρείται η καλύτερη αντοχή (>60 MPa) για όλες τις μετρήσεις σε διάστημα 1-28 ημερών μετά τη σύνθεση του γεωπολυμερούς. Παράλληλα, από το Σχήμα 1.5 γίνεται φανερό ότι, η αύξηση του μετακαολινίτη στο αντιδρών σύστημα προκαλεί αύξηση της αντοχής σε θλίψη με μέγιστη αντοχή 79 MPa. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο ότι, με την αύξηση της ποσότητας του μετακαολινίτη η αντίδραση του γεωπολυμερισμού προχωρά με μεγαλύτερη ταχύτητα. Τέλος, από το Σχήμα 1.6 διαπιστώνεται ότι, η αύξηση του πυριτικού νατρίου αρχικά οδηγεί σε αύξηση της αντοχής σε θλίψη, ενώ στη συνέχεια σε μείωσή της. Αυτό συμβαίνει διότι, η περίσσεια του πυριτικού νατρίου εμποδίζει την εξάτμιση του νερού και το σχηματισμό ικανοποιητικής δομής (Cheng and Chiu, 2003).

Η θερμοκρασία στην οποία τα γεωπολυμερή θερμαίνονται αμέσως μετά τη σύνθεσή τους, αλλά και ο χρόνος παραμονής τους στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες και ως εκ τούτου την αντοχή τους σε θλίψη. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα μέτρησης της αντοχής σε θλίψη 7 και 28 ημέρες μετά τη σύνθεσή τους. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση αυτών των γεωπολυμερών ήταν ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F, καολινίτης, διάλυμα NaOH, διάλυμα Na₂SiO₃ και H₂O. Οι θερμοκρασίες στις οποίες θερμάνθηκαν τα γεωπολυμερή ήταν 40, 50, 60 και 70 °C. Τα Σχήματα 1.7 και 1.8 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μέτρησης της αντοχής σε θλίψη συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες θερμοκρασίες (Swanepoel and Strydom, 2002).



Σχήμα 1.7: Αντοχή σε θλίψη συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες θερμοκρασίες, 7 ημέρες μετά τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Swanepoel and Strydom, 2002).



Σχήμα 1.8: Αντοχή σε θλίψη συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες θερμοκρασίες, 28 ημέρες μετά τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Swanepoel and Strydom, 2002).

Από τα Σχήματα 1.7 και 1.8 γίνεται φανερό ότι, χρησιμοποιώντας τις συγκεκριμένες αναλογίες αρχικών υλικών (60% ιπτάμενη τέφρα, 10% καολινίτης, 5% NaOH, 5% Na₂SiO₃ και 20% H₂O), οι βέλτιστες συνθήκες για τις οποίες το γεωπολυμερές αποκτά τη μέγιστη αντοχή σε θλίψη είναι 60 °C και 48 ώρες. Παράλληλα, από τα παραπάνω σχήματα συμπεραίνεται, ότι η θέρμανση των γεωπολυμερών σε θερμοκρασίες 40 και 50 °C, δεν ενισχύει ιδιαίτερα την αντίδραση του γεωπολυμερισμού και ότι οι αλλαγές που παρατηρούνται στην αντοχή σε θλίψη, οφείλονται κυρίως σε φυσικά αίτια, όπως είναι για παράδειγμα η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό των γεωπολυμερών. Αντίθετα, κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασίες 60 και 70 °C, ο σχηματισμός των γεωπολυμερών λαμβάνει χώρα με ταχύτερο ρυθμό προκαλώντας πιο έντονες αλλαγές στην αντοχή σε θλίψη.

Ένα άλλο παράδειγμα, στο οποίο διακρίνεται η σπουδαιότητα της θερμοκρασίας και της υγρασίας στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών στην αντοχή σε θλίψη, είναι το ακόλουθο: Γεωπολυμερή για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F, καολινίτης, διάλυμα KOH, πυριτικό κάλιο και νερό, θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για διάφορα χρονικά διαστήματα. Ταυτόχρονα, μερικά γεωπολυμερή τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες και αφού σφραγίστηκαν, θερμάνθηκαν και αυτά για διάφορα χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.6 (Van Jaarsveld et al., 2002).

Πίνακας 1.6: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών συναρτήσει θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης (Van Jaarsveld et al., 2002).

Χρόνος (h)	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)					
	30	50	70	30 B	50 B	70 B
6	6	-	14	19	-	28
12	15	26	34	7	22	21
24	20	12	33	19	24	29
48	19	-	28	21	-	15

Υποσημείωση: τα γεωπολυμερή που σημειώνονται με B τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες που σφραγίστηκαν. Η αντοχή σε θλίψη δίδεται σε MPa.

Από τον Πίνακα 1.6 μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς ότι, για οποιοδήποτε χρόνο θέρμανσης η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί σημαντική βελτίωση της αντοχής σε θλίψη. Ωστόσο, η θέρμανση των γεωπολυμερών για μεγάλο χρονικό διάστημα σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. θέρμανση στους 50 ή 70 $^{\circ}\text{C}$ για 24 ή 48 ώρες), οδηγεί σε μείωση της αντοχής και χαλάρωση της δομής τους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ολική απώλεια νερού των γεωπολυμερών. Συνεπώς, προκειμένου να διατηρηθεί η δομική τους ακεραιότητα και να αποφευχθεί η ρωγμάτωσή τους, πρέπει να διατηρηθεί μια μικρή ποσότητα νερού μέσα στη δομή τους.

Παράλληλα, περαιτέρω μελέτη των γεωπολυμερών με περίθλαση ακτίνων Χ αποκαλύπτει ότι, οι αλλαγές που παρατηρούνται στην αντοχή σε θλίψη, είτε λόγω αύξησης της θερμοκρασίας διατηρώντας σταθερό το χρόνο θέρμανσης, είτε λόγω αύξησης του χρόνου θέρμανσης διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, οφείλονται σε μεταβολές που πραγματοποιούνται κυρίως στο άμορφο μέρος της δομής του γεωπολυμερούς. Το κρυσταλλικό μέρος της δομής παραμένει σχεδόν το ίδιο (Van Jaarsveld et al., 1998, Van Jaarsveld et al., 2002).

Επίσης, από τον Πίνακα 1.6 προκύπτει ότι, όσον αφορά στην υγρασία τα γεωπολυμερή που τοποθετήθηκαν στις πλαστικές σακούλες δεν εμφάνισαν, ως επί το πλείστον, βελτιωμένη αντοχή σε θλίψη. Μάλιστα, μετά από ανάλυση των γεωπολυμερών με υπέρυθρη φασματοσκοπία διαπιστώθηκε ότι, η κορεσμένη ατμόσφαιρα στις σακούλες είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ελαφρώς πιο ασθενών δεσμών.

Ακόμη, το είδος των βαρέων μετάλλων που αδρανοποιούνται μέσα στις γεωπολυμερικές δομές είναι ένας επιπλέον παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την αντοχή σε θλίψη του γεωπολυμερούς. Ο λόγος είναι ότι η φύση του μεταλλικού ιόντος επιδρά με φυσικό ή χημικό τρόπο στην ανάπτυξη της δομής του. Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης της αντοχής σε θλίψη σε διάφορα γεωπολυμερή αποδεικνύουν την επίδραση του εγκλωβισμού των μετάλλων Cu και Pb μέσα στις γεωπολυμερικές δομές. Ειδικότερα, για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν: 1) ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F προέλευσης Νοτίου Αφρικής και Αυστραλίας, 2) καολινίτης ή μετακαολινίτης (πύρωση καολινίτη στους 600 °C για 6 ώρες), 3) διάλυμα NaOH ή KOH, 4) διάλυμα Cu(NO₃)₂ ή Pb(NO₃)₂ σε νερό και 5) νερό. Η σύσταση των γεωπολυμερών και η αντίστοιχη αντοχή σε θλίψη 14 ημέρες μετά τη σύνθεσή τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.7 (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Πίνακας 1.7: Σύσταση γεωπολυμερών (κ.β.%) και αντοχή σε θλίψη μετά από 14 ημέρες (MPa) (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Δείγμα	Ρυπαντής	Κατιόν αλκάλεως	Αργίλος	H ₂ O/ιπτάμενη τέφρα	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
E ₁	Cu (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτης (16)	0.2	0.57	28.1
E ₂	Pb (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτης (16)	0.2	0.57	33.7
H ₁	Cu (0.1)	KOH (5)	Καολινίτης (14)	0.43	0.57	4.5
H ₂	Pb (0.1)	KOH (5)	Καολινίτης (14)	0.43	0.57	7.3
H _{2b}	Pb (0.2)	KOH (5)	Καολινίτης (14)	0.45	0.57	9.0
H ₃	Pb (0.2)	NaOH (6)	Καολινίτης (14)	0.45	0.57	18.1
H ₄	Cu (0.2)	NaOH (6)	Καολινίτης (14)	0.45	0.57	16.5

Από τον Πίνακα 1.7 διαπιστώνεται ότι, τα γεωπολυμερή που περιέχουν Pb έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με τα αντίστοιχα που περιέχουν Cu. Δηλαδή, ισχύει: αντοχή_(E1) > αντοχή_(E2), αντοχή_(H2) > αντοχή_(H1) και αντοχή_(H3) > αντοχή_(H4). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι τα moles K και Na είναι τα ίδια σε όλα τα γεωπολυμερή, ενώ τα γεωπολυμερή με Pb έχουν λιγότερα μεταλλικά ιόντα σε σχέση με τα αντίστοιχα με Cu. Ωστόσο, σε κάθε ένα από τα ζεύγη (E₁,E₂), (H₁,H₂), (H₃,H₄), η μάζα των βαρέων μετάλλων είναι ίδια. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι, τα

γεωπολυμερή E_1 και E_2 προέρχονται από ένα είδος ιπτάμενης τέφρας, ενώ τα γεωπολυμερή H_1 , H_2 , H_{2b} , H_3 και H_4 προέρχονται από άλλο είδος.

Από τον Πίνακα 1.7 συμπεραίνεται επίσης, ότι εκτός από το είδος των βαρέων μετάλλων, εξίσου μεγάλη επίδραση στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών, έχει και η ποσότητα του βαρέως μετάλλου που εγκλωβίζεται στη δομή τους. Έτσι, διπλάσια ποσότητα Pb ή Cu μέσα στα γεωπολυμερή προκαλεί αύξηση της αντοχής τους σε θλίψη (αντοχή $(H_{2b}) >$ αντοχή (H_2)). Η διαπίστωση αυτή ισχύει ανεξάρτητα από τον τύπο του αλκαλικού κατιόντος που χρησιμοποιείται (αντοχή $(H_3) >$ αντοχή (H_2) και αντοχή $(H_4) >$ αντοχή (H_1)). Πάντως, υπάρχει ένα όριο, όσον αφορά στην ποσότητα του βαρέως μετάλλου – ρυπαντή που κάποια γεωπολυμερής μάζα μπορεί να δεχθεί χωρίς να χάσει τη δομική της ακεραιότητα και σκληρότητα. Το όριο αυτό εξαρτάται εκτός από τη φύση του μεταλλικού ιόντος (μέγεθος και σθένος ιόντος) και από άλλες παραμέτρους όπως το είδος των αλκάλων που χρησιμοποιούνται, η θερμική ιστορία και η φύση των αρχικών υλικών, όπως επίσης και η αναλογία Si/Al στο τελικό προϊόν (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

1.3 Φυσικές ιδιότητες γεωπολυμερών

Οι φυσικές ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και την ποσότητα των αρχικών υλικών και αντιδραστηρίων που συμμετέχουν στη σύνθεσή τους. Ορισμένες φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσον αφορά στη χρήση των γεωπολυμερών σε διάφορες εφαρμογές, είναι η πυκνότητα και το πορώδες.

Από έρευνα που έγινε σε γεωπολυμερή για το σχηματισμό των οποίων χρησιμοποιήθηκαν κοκκώδης σκωρία, μετακαολινίτης, διάλυμα KOH, πυριτικό νάτριο και νερό προέκυψε ότι, τόσο η πυκνότητα, όσο και το πορώδες εξαρτώνται άμεσα από τη συγκέντρωση του διαλύματος KOH και από τις ποσότητες του πυριτικού νατρίου και του μετακαολινίτη που χρησιμοποιήθηκαν (Cheng and Chiu, 2003). Ειδικότερα, η πυκνότητα των γεωπολυμερών 24 ώρες μετά τη σύνθεσή τους μετρήθηκε $1.67-1.83 \text{ g/cm}^3$ και παρουσίασε αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του KOH. Ωστόσο, αύξηση του πυριτικού νατρίου ή του μετακαολινίτη προκάλεσε μείωση της πυκνότητας των γεωπολυμερών. Το πορώδες των γεωπολυμερών 24 ώρες μετά τη σύνθεσή τους μετρήθηκε 28.31-35.63 % και

παρουσίασε αύξηση με αύξηση του πυριτικού νατρίου ή του μετακαολινίτη στο αντιδρών σύστημα. Όμως η αύξηση της συγκέντρωσης του KOH δεν οδήγησε σε σαφή συμπεράσματα σχετικά με το πορώδες των γεωπολυμερών.

Μια επιπλέον παράμετρος που επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες των γεωπολυμερών είναι η θερμοκρασία στην οποία θερμαίνονται αμέσως μετά τη σύνθεσή τους, αλλά και ο χρόνος παραμονής τους στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Από πειράματα που έγιναν σε γεωπολυμερή διαπιστώθηκε ότι, η αύξηση της εν λόγω θερμοκρασίας προκαλεί μείωση στην πυκνότητά τους. Η μείωση αυτή κατά ένα μέρος οφείλεται στην απώλεια νερού εξαιτίας της θέρμανσης. Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε ότι σε όλα τα γεωπολυμερή ανεξάρτητα από το χρόνο θέρμανσης, η πυκνότητα ήταν ελαφρώς μικρότερη 28 ημέρες μετά τη σύνθεσή τους από ότι σε 7 ημέρες. Ο Πίνακας 1.8 παρουσιάζει τις τιμές της πυκνότητας ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο θέρμανσης για χρόνο γήρανσης 7 και 28 ημερών (Swanepoel and Strydom, 2002). Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των γεωπολυμερών ήταν ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F, καολινίτης, διάλυμα NaOH, διάλυμα Na₂SiO₃ και H₂O.

Πίνακας 1.8: Τιμές πυκνότητας γεωπολυμερών για χρόνο γήρανσης 7 και 28 ημερών (Swanepoel and Strydom, 2002).

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος θέρμανσης (h)	Πυκνότητα (g/cm ³)	
		7 ημέρες	28 ημέρες
40	6	1.8	1.6
	24	1.7	1.5
	48	1.7	1.5
	72	1.6	1.5
50	6	1.8	1.5
	24	1.7	1.5
	48	1.7	1.5
	72	1.6	1.5
60	6	1.7	1.5
	24	1.6	1.5
	48	1.5	1.5
	72	1.6	1.5
70	6	1.6	1.5
	24	1.5	1.6
	48	1.5	1.5
	72	1.5	1.5

1.4 Επίδραση θερμοκρασίας

Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης των γεωπολυμερών είναι η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι, τα γεωπολυμερή μπορούν να παραχθούν κάτω από χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις από ευρέως διαδεδομένα υλικά, όπως είναι για παράδειγμα οι άργιλοι, διευρύνουν τη χρήση τους και σε άλλες εφαρμογές. Έτσι, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φιλικά προς το περιβάλλον πυρίμαχα δομικά υλικά, ως θερμικά μονωτικά υλικά και ως υλικά για τη σταθεροποίηση επικίνδυνων συστατικών σε χώρους αποθήκευσης ή απόθεσης.

Η συμπεριφορά ενός γεωπολυμερούς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία εξαρτάται από τον τύπο της σχηματιζόμενης γεωπολυμερικής δομής (poly(sialate), poly(sialate-siloxo), poly(sialate-disiloxo) γεωπολυμερή) και το είδος του αλκαλικού ιόντος (K^+ ή Na^+) που συμμετέχει στη δομή.

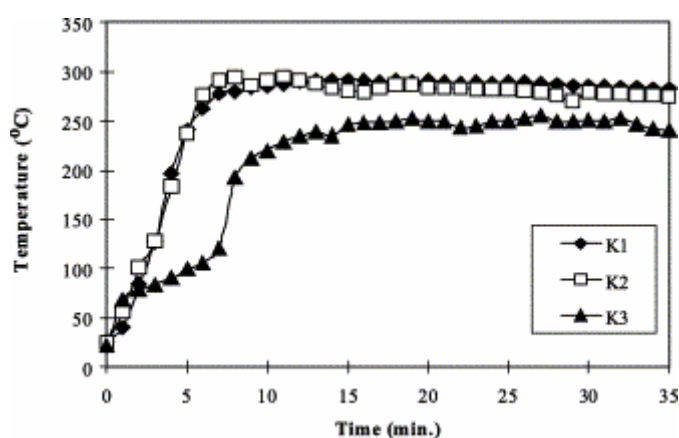
Από πειράματα που έγιναν σε καλιούχα poly(sialate) (K-PS) και καλιούχα poly(sialate-disiloxo) (K-PSDS) γεωπολυμερή βρέθηκε ότι, αυτά παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική σταθερότητα (Barbosa and MacKenzie, 2003). Και για τα δύο είδη γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό ο μετακαολινίτης (πύρωση καολινίτη στους 700 °C για 6 ώρες), ενώ η περιοχή τήξης τους ήταν γύρω στους 1400 °C. Ωστόσο, το K-PSDS παρά το υψηλό σημείο τήξης του, έγινε εύθρυπτο και πορώδες σε θερμοκρασία >1200 °C. Η θερμική σταθερότητα του K-PS σχετίζεται με αντικατάσταση της άμορφης δομής του από κρυσταλλικούς αστρίους λευκίτη και καλσιλίτη στους 1000 °C. Αντίθετα, η θέρμανση στο K-PSDS δεν προκάλεσε πλήρη κρυστάλλωση και υπήρξε ως ένα βαθμό διατήρηση των άμορφων χαρακτηριστικών του γεωπολυμερούς. Οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν ήταν καλσιλίτης, λευκίτης και χριστοβαλίτης.

Όσον αφορά στα νατριούχα γεωπολυμερή βρέθηκε ότι και αυτά παρουσιάζουν αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα (Barbosa and MacKenzie, 2003). Η σύνθεσή τους έγινε από μετακαολινίτη και πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) κάτω από ισχυρές αλκαλικές συνθήκες. Σε όλη τη διάρκεια της θέρμανσης διατηρήθηκε ο άμορφος χαρακτήρας τους μέχρι το σημείο τήξης στους 1300 °C περίπου. Μικρά ποσά κρυσταλλικού μουλίτη και κορουνδίου εμφανίστηκαν στη θερμοκρασία των 1200-1300 °C. Τα ποσά αυτά πιθανώς προέρχονται από τη μετατροπή μιας μικρής

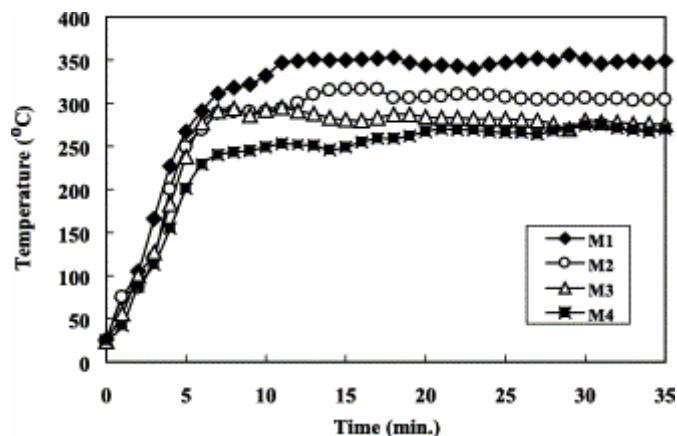
ποσότητας μη αντιδρώντος μετακαολινίτη που ανιχνεύτηκε στα γεωπολυμερή. Επιπλέον, παρατηρήθηκε κάποια απώλεια νερού ενυδάτωσης στους 100-200 °C, η οποία συνοδεύτηκε από ένα μικρό βαθμό συρρίκνωσης. Περαιτέρω συρρίκνωση σημειώθηκε στους 800-880 °C, πέραν της οποίας δεν υπήρξε καμία αλλαγή στις διαστάσεις των γεωπολυμερών.

1.5 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών στη φωτιά

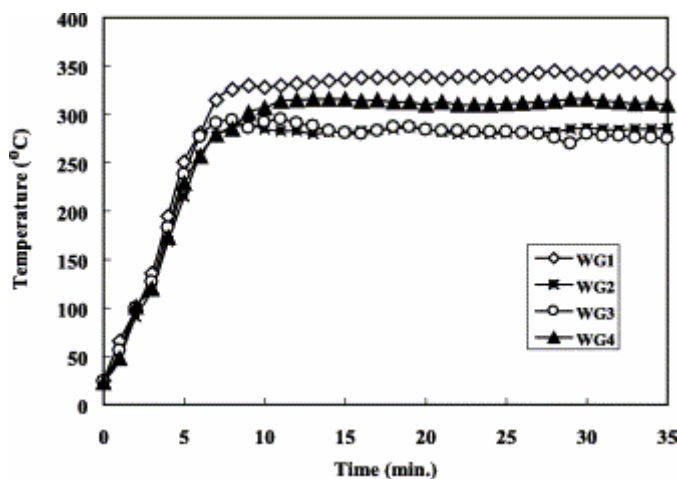
Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης των γεωπολυμερών σε κατασκευαστικούς σκοπούς, είναι η καλή ανθεκτικότητα που επιδεικνύουν στη φωτιά. Πειράματα που έγιναν σε γεωπολυμερή, τα οποία εκτέθηκαν σε φλόγα θερμοκρασίας 1100 °C, αποδεικνύουν αυτό το πλεονέκτημα (Cheng and Chiu, 2003). Ειδικότερα, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν φύλλα γεωπολυμερών με πάχος 10 mm το καθένα. Τα φύλλα εκτέθηκαν στο κάτω μέρος τους σε φλόγα 1100 °C και μετρήθηκε η θερμοκρασία στο επάνω μέρος τους. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό των φύλλων των γεωπολυμερών ήταν κοκκώδης σκωρία, μετακαολινίτης, διάλυμα KOH, πυριτικό νάτριο και νερό. Τα αποτελέσματα της μέτρησης της θερμοκρασίας στα φύλλα παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.9, 1.10 και 1.11.



Σχήμα 1.9: Θερμοκρασία φύλλων γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες συγκεντρώσεις KOH (Cheng and Chiu, 2003).



Σχήμα 1.10: Θερμοκρασία φύλλων γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες ποσότητες μετακαολινίτη (Cheng and Chiu, 2003).



Σχήμα 1.11: Θερμοκρασία φύλλων γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες ποσότητες πυριτικού νατρίου (Cheng and Chiu, 2003).

Από τα σχήματα γίνεται φανερό ότι, η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στη φωτιά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική σύσταση του αντιδρώντος συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, η ανθεκτικότητα στη φωτιά βελτιώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του KOH στο σύστημα. Επίσης, βελτιώνεται με την αύξηση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου μετακαολινίτη, ενώ η αύξηση της ποσότητας του πυριτικού νατρίου στο σύστημα δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα. Ακόμη, μελετώντας τα σχήματα είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς ότι η μετρούμενη θερμοκρασία των φύλλων σε όλα τα πειράματα ήταν μικρότερη από 350 °C μετά από 35 λεπτά. Το γεγονός αυτό δείχνει, ότι τα γεωπολυμερή από

σκωρία είναι υλικά με καλή ανθεκτικότητα στη φωτιά και ως εκ τούτου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατασκευαστικούς σκοπούς.

1.6 Εκχυλισιμότητα βαρέων μετάλλων

Τα γεωπολυμερή ανάλογα με την τελική εφαρμογή τους πρέπει να είναι, τόσο χημικά ανενεργά, όσο και φυσικά ανθεκτικά, ώστε να εμποδίζουν την εκχύλιση των αδρανοποιημένων μετάλλων μέσα από τη μάζα τους. Ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τον καθορισμό της αποτελεσματικότητας αδρανοποίησης των διαφόρων μετάλλων μέσα στα γεωπολυμερή, είναι οι δοκιμές εκχύλισης.

Πειραματικά αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης σε διάφορα δείγματα γεωπολυμερών παρουσιάζονται στους Πίνακες 1.9 και 1.10 (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999). Η αντίστοιχη σύσταση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.11 (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999). Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν: 1) ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F, 2) καολινίτης ή μετακαολινίτης (πύρωση καολινίτη στους 600 °C για 6 ώρες), 3) διάλυμα NaOH ή KOH, 4) διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ή $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ σε νερό και 5) νερό. Η εκχύλιση των δειγμάτων έγινε με δύο τρόπους: Πρώτον, μέσω της τροποποιημένης δοκιμής TCLP χρησιμοποιώντας οξικό οξύ σε pH = 3.3 και δεύτερον, μέσω υδροχλωρικού οξέος σε pH = 3.3 με εξωτερικό έλεγχο του pH. Επίσης, η εκχύλιση έγινε αφού προηγουμένως τα δείγματα κονιοποιήθηκαν και μέσω κοσκινίσματος διαχωρίστηκαν σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.

Πίνακας 1.9: Συγκέντρωση μετάλλων σε ppm σε εκχυλίσματα γεωπολυμερών. Η εκχύλιση έγινε με οξικό οξύ (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Δείγμα	Ρυπαντής	Μέγεθος κόκκων 212 / 600 μm	Μέγεθος κόκκων 1700 / 2360 μm
E ₁	Cu	22	17
E ₂	Pb	23	17
F ₁	Cu	17	11
F ₂	Pb	11	8
G ₁	Cu	12	9
G ₂	Pb	<7	<7

Από τον Πίνακα 1.9 προκύπτει ότι, η εκχύλιση του Cu και του Pb από τα δείγματα E₁ και E₂ αντίστοιχα, είναι αρκετά παρόμοια. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα δείγματα F₁ και F₂ και τα δείγματα G₁ και G₂ παρατηρείται ότι, η εκχύλιση του Cu είναι μεγαλύτερη από την εκχύλιση του Pb κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι ο Cu και ο Pb έχουν το ίδιο σθένος (2+), αλλά ο Pb έχει μεγαλύτερη ακτίνα (1.20 Å) από ότι ο Cu (0.72 Å). Δηλαδή, παρατηρείται ότι η εκχυλισιμότητα του μεταλλικού ιόντος που έχει τη μεγαλύτερη ακτίνα (Pb) είναι μικρότερη, σε σχέση με το ιόν με τη μικρότερη ακτίνα. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από τον Πίνακα 1.10, όπου ως μέσο εκχύλισης χρησιμοποιείται το HCl.

Πίνακας 1.10: Συγκέντρωση μετάλλων σε ppm σε εκχυλίσματα γεωπολυμερών. Η εκχύλιση έγινε με υδροχλωρικό οξύ (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Δείγμα	Ρυπαντής	Μέγεθος κόκκων 600 / 1000 μm	Μέγεθος κόκκων 2360 / 2800 μm
E ₁	Cu	18	8
E ₂	Pb	5	3
F ₁	Cu	22	27
F ₂	Pb	14	6
G ₁	Cu	32	17
G ₂	Pb	26	10

Πίνακας 1.11: Σύσταση γεωπολυμερών (κ.β.%) (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Δείγμα	Ρυπαντής	Κατιόν αλκάλεως	Άργιλος	H ₂ O/ιπτάμενη τέφρα	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
E ₁	Cu (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτης (16)	0.2	0.57
E ₂	Pb (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτης (16)	0.2	0.57
F ₁	Cu (0.1)	NaOH (3.7)	Καολινίτης (15)	0.2	0.57
F ₂	Pb (0.1)	NaOH (3.7)	Καολινίτης (15)	0.2	0.57
G ₁	Cu (0.1)	KOH (5)	Καολινίτης (15)	0.2	0.57
G ₂	Pb (0.1)	KOH (5)	Καολινίτης (15)	0.2	0.57

Ακόμη, συγκρίνοντας τα δείγματα G_1 και F_1 και τα δείγματα G_2 και F_2 του Πίνακα 1.9 προκύπτει ότι, στα δείγματα για τη σύνθεση των οποίων έχει χρησιμοποιηθεί KOH (G_1 και G_2), η αδρανοποίηση του Cu και του Pb είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτά στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί NaOH. Το αντίθετο ακριβώς προκύπτει από τον Πίνακα 1.10, όπου στα F_1 και F_2 η αδρανοποίηση του Cu και του Pb είναι μεγαλύτερη από ότι στα G_1 και G_2 αντίστοιχα. Επίσης, συγκρίνοντας τα δείγματα G_1 και E_1 και τα δείγματα G_2 και E_2 του Πίνακα 1.9, όπου η μόνη διαφορά είναι ότι στα E δείγματα έχει χρησιμοποιηθεί μετακαολινίτης αντί καολινίτη που χρησιμοποιήθηκε στα G δείγματα, προκύπτει ότι ο Cu και ο Pb αδρανοποιούνται καλύτερα στα G δείγματα. Το αντίθετο ακριβώς προκύπτει από τον Πίνακα 1.10, όπου ο Cu και ο Pb αδρανοποιούνται καλύτερα στα E δείγματα. Επομένως, από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι, η αποτελεσματικότητα αδρανοποίησης των βαρέων μετάλλων μέσα στις γεωπολυμερικές μήτρες, εκτός από τη φύση του ιόντος (π.χ. Pb ή Cu), εξαρτάται από το μέσο εκχύλισης (π.χ. οξικό ή υδροχλωρικό οξύ), αλλά και τον τύπο του αλκάλειου (π.χ. K ή Na) που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Επίσης, τα αρχικά υλικά, στην προκειμένη περίπτωση ο καολινίτης ή ο μετακαολινίτης, παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση.

Συνεπώς, θα μπορούσε να συμπεράνει κανείς ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση των διαφόρων μετάλλων μέσα από τις γεωπολυμερικές μάζες είναι: 1) η φύση του μεταλλικού ιόντος, δηλαδή το μέγεθος του ιόντος και το σθένος του. Και αυτό διότι το κάθε ιόν, ανάλογα με τη φύση του, επιδρά στον τρόπο ανάπτυξης της γεωπολυμερικής δομής γύρω του. Επομένως, η αποτελεσματικότητα αδρανοποίησης των βαρέων μετάλλων διαφέρει για διάφορα μεταλλικά ιόντα. 2) ο τύπος του χρησιμοποιούμενου για τη σύνθεση των γεωπολυμερών αλκάλειου 3) η φύση των αρχικών υλικών και 4) το είδος του μέσου εκχύλισης.

Από έρευνα που έγινε στα παραπάνω δείγματα γεωπολυμερών βρέθηκε ότι, όσον αφορά στον σχηματισμό τους, η ολική διαλυτοποίηση των κόκκων των αρχικών υλικών δεν είναι απαραίτητη. Αντίθετα, η διαλυτοποίηση μιας μικρής ποσότητας Si και Al από τις επιφάνειες των κόκκων είναι αρκετή, προκειμένου να επιτευχθεί η στερεοποίηση ολόκληρου του γεωπολυμερούς μίγματος και η αδρανοποίηση των βαρέων μετάλλων μέσα σε αυτό. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι, το προϊόν στερεοποίησης του αργιλοπυριτικού gel που δημιουργήθηκε στις επιφάνειες των κόκκων εξαιτίας της διαλυτοποίησης, αποτελείται κυρίως από άμορφες ή πολυκρυσταλλικές φάσεις, οι

οποίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις επιφάνειες των κόκκων που δεν διαλύθηκαν (Van Jaarsveld et al., 1998).

Ακόμη, μελέτη των γεωπολυμερών έδειξε, ότι η αδρανοποίηση-ενσωμάτωση των βαρέων μετάλλων μέσα στις γεωπολυμερικές δομές λαμβάνει χώρα με δύο τρόπους: Πρώτον, με φυσικό τρόπο δηλαδή μέσω φυσικού εγκλωβισμού του μετάλλου και ταυτόχρονης εξισορρόπησης του φορτίου μέσα στις γεωπολυμερικές δομές και δεύτερον, με χημικό τρόπο δηλαδή μέσω ανάπτυξης χημικών δεσμών των μετάλλων (ομοιοπολικών δεσμών) με τις αργιλοπηριτικές πολυμερείς αλυσίδες. Η ένωση των μετάλλων γίνεται με τη βοήθεια ενδιάμεσων ατόμων οξυγόνου ή / και υδροξυλίου. Σε αυτήν την περίπτωση, για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας της δομής απαιτούνται κατιόντα Ca ή άλλου μετάλλου.

Επιπλέον, μέσω της τεχνικής του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αποδείχθηκε, ότι τα πρόσθετα βαρέα μέταλλα δεν επηρεάζουν τις βασικές τετραεδρικές μονάδες της δομής, αλλά επιδρούν σε μικρό βαθμό στη μορφολογία και τη χημική σύσταση των νεοσχηματιζόμενων φάσεων. Μάλιστα, ο τρόπος επίδρασής τους διαφέρει ανάλογα με το μεταλλικό ιόν. Τέλος, από ανάλυση των γεωπολυμερών με υπέρυθρη φασματοσκοπία διαπιστώθηκε, ότι ορισμένα μόνο μέρη της γεωπολυμερικής δομής μπορούν να προκαλέσουν εγκλωβισμό ή χημική ένωση βαρέων μετάλλων.

Κεφάλαιο 2

Ιπτάμενη τέφρα

2.1 Ιπτάμενη τέφρα - Γενική θεώρηση

2.1.1 Ορισμός

Ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το λεπτά διαμερισμένο υπόλειμμα που παράγεται μετά την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Ειδικότερα, η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση των στείων στρωμάτων που συνεξορύσσονται μαζί με το λιγνίτη και από το ανόργανο μέρος του λιγνίτη. Η ιπτάμενη τέφρα, είτε συλλέγεται με χρήση φίλτρων, είτε παρασύρεται από τα παραγόμενα καπναέρια και αποτίθεται σε γειτονικές ή απομακρυσμένες περιοχές ανάλογα με τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου.

2.1.2 Παραγωγή ιπτάμενης τέφρας

Στην Ελλάδα η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαΐδα και στη Μεγαλόπολη. Τα στάδια που ακολουθούνται έως και την τελική καύση του λιγνίτη περιγράφονται ως εξής (Κρητικάκη, 2002): Αρχικά, ο λιγνίτης εξορύσσεται και μεταφέρεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η. Στη συνέχεια, προθραύεται και ομογενοποιείται. Κατόπιν, αποθηκεύεται στα σιλό του σταθμού για την τροφοδοσία των λεβήτων. Ακολουθεί θραύση και ταυτόχρονη ξήρανσή του με τη βοήθεια καυσαερίων. Τέλος, καίγεται σε κλίβανο για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον κλίβανο είναι περίπου 1000-1100 °C. Η θερμοκρασία αυτή ελέγχεται και διατηρείται κάτω από το σημείο μαλάκυνσης της τέφρας (1200-1350 °C), ώστε να αποφευχθεί ενδεχόμενη τήξη της.

2.1.3 Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από τη σύσταση του αρχικού καυσίμου και από τις συνθήκες καύσης που επικρατούν στον κλίβανο. Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών και περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις της είναι χαλαζίας, μουλίτης, οξειδία του σιδήρου και υαλώδεις αργιλοπυριτικές ενώσεις. Παράλληλα, η ιπτάμενη τέφρα χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης που περιέχει υψηλές ποσότητες

ασβεστίου, είναι δυνατόν να περιλαμβάνει, εκτός από τις παραπάνω φάσεις και κάποιες άλλες, όπως ανυδρίτη, ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου, οξείδιο του μαγνησίου, μερβινίτη, ετρινγκίτη, μελίλιθο, πορτλανδίτη και γκελενίτη. Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη (αν λαμβάνει χώρα ατελής καύση), χαλαζία, ανυδρίτη, ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου και γκελενίτη. Επιπλέον, μπορεί να περιέχουν πλαγιόκλαστα, άστριους, μοσχοβίτη και πορτλανδίτη (Τύπου, 2002).

Η ιπτάμενη τέφρα έχει λεπτή κοκκομετρία με το μέγεθος των κόκκων να κυμαίνεται από 0,2 - 200 μm και τους περισσότερους κόκκους να έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 1 μm . Χαρακτηρίζεται ως χαμηλής διαπερατότητας υλικό με χαμηλή πυκνότητα και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Το χρώμα των κόκκων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 και άνθρακα. Επίσης, το σχήμα των κόκκων ποικίλει ανάλογα με το είδος του αρχικού καυσίμου, την ομοιογένειά του, το βαθμό άλεσης πριν την καύση του και το σύστημα συλλογής της. Τέλος, παρατηρείται ότι η επιφάνεια των κόκκων της τέφρας είναι συνήθως ανώμαλη.

Η χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας προσδιορίζει τα οξείδια των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων της. Η ανάλυση των κύριων στοιχείων δείχνει την επικράτηση των οξειδίων του πυριτίου, του αργιλίου, του ασβεστίου και του θείου. Η ανάλυση των κύριων στοιχείων, ανάλογα με το είδος της τέφρας, παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση στην περιεκτικότητα του κάθε στοιχείου. Το γεγονός αυτό οφείλεται, τόσο στη διαφορετική σύσταση των στείρων ενστροφών των λιγνιτών, όσο και στο ανόργανο μέρος τους, όπως επίσης και στη σύσταση του οργανικού υλικού της (οργανομεταλλικές ενώσεις, οργανικό θείο). Έτσι, για παράδειγμα, το αυξημένο ποσοστό ασβεστίου που παρατηρείται στην ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας αποδίδεται στην αυξημένη συμμετοχή ασβεστίτη στα ενδοστρωμένα υλικά. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι το ανόργανο μέρος των λιγνιτών αποτελείται συνήθως από αργιλικά ορυκτά, σιδηροπυρίτη, χαλαζία, σιδηρίτη και ασβεστίτη.

Επίσης, όσον αφορά στην περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία, αυτή είναι μερικές φορές σημαντική, όπως στην περίπτωση εμπλουτισμού τέφρας σε γερμάνιο. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται 25 ιχνοστοιχεία που μπορεί να περιέχονται στον αρχικό λιγνίτη (Swaine and Goodarzi, 1995). Ταυτόχρονα, αναφέρονται και τα αντίστοιχα ορυκτά του λιγνίτη στα οποία βρίσκονται τα διάφορα ιχνοστοιχεία. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία καύσης του

λιγνίτη ξεπερνά τους 1400 °C, πολλά από αυτά τα ιχνοστοιχεία εξατμίζονται. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα εύρη τιμών των συγκεντρώσεων (σε ppm) 31 ιχνοστοιχείων που περιέχονται σε τέφρα από λιγνίτη από διάφορες περιοχές της Ελλάδας (Pentari et al., 2004). Στον ίδιο πίνακα αναφέρονται και οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων (σε ppm) των αντίστοιχων ιχνοστοιχείων που υπάρχουν στον γήινο φλοιό.

Πίνακας 2.1: Ιχνοστοιχεία στο λιγνίτη (Swaine and Goodarzi, 1995).

Στοιχείο	Μορφή ύπαρξης
Sb	Σιδηροπυρίτης, σουλφίδια
As	Σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, σουλφίδια
Ba	Βαρύτης, άλλα ορυκτά του Ba
Be	Οργανικό υλικό
B	Οργανικό υλικό
Cd	Σφαλερίτης
Cl	Χλωριούχα ιόντα στο νερό των πόρων, macerals
Cr	Οργανικό υλικό, χρωμίτης
Co	Σιδηροπυρίτης, ορισμένα σουλφίδια
Cu	Χαλκοπυρίτης
F	Διάφορα ορυκτά
Pb	Γαληνίτης
Hg	Σιδηροπυρίτης, σουλφίδια
Mn	Σιδηρίτης, ανκερίτης
Mo	Πιθανόν σουλφίδια
Ni	Ακαθόριστη
P	Φωσφορούχα άλατα
Se	Οργανικό υλικό, σιδηροπυρίτης, άλλα σουλφίδια
Ag	Διάφορα σουλφίδια
Th	Μοναζίτης, ζιρκόνιο
Sn	Οξείδια και σουλφίδια Sn
V	Οργανικό υλικό, αργιλικά ορυκτά
U	Οργανικό υλικό, ζιρκόνιο
Zn	Σφαλερίτης

Πίνακας 2.2: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων (σε ppm) σε τέφρα από λιγνίτη από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και στον γήινο φλοιό (Pentari et al., 2004).

Στοιχείο	Ανατολική Μακεδονία	Δυτική Μακεδονία	Ήπειρος	Πελοπόννησος	Γήινος φλοιός
Sm	3,2-12,0	5-14,5	2,8-14,0	7,6-9,2	60
Lu	0,1-1,5	0,6-1,9	0,5-2,5	0,9-1,2	0,5
U	33-313	9-97	9-77	12-13	1,8
Yb	3-6,5	2,4-16,3	2,7-3,8	3,6-4,4	3,4
Br	< 2				2,5
Sb	3,6-18,6	0-14	6,9-10,5	5,2-6,3	0,2
Tb	0,2-5,9	0,6-2,6	0,8-1,4	1,3-1,5	0,9
Th	7-27	10-40	6-20	14-16	7,2
Hf	1,5-5,7	0,4-5,7	1,7-6,6	4,8-5,6	3
Cs	1-41	0-13	4-24	10-13	3
Co	9-25	15-53	13-48	25-53	25
Eu	0,5-1,9	1,2-5,7	1,2-4,1	1,6-2,1	1,2
As	78-606	22-252	105-225	20-30	1,8
Be	< 1				2,8
Ce	32-250	32-129	35-121	87-92	60
La	5-50	31-124	21-100	50-61	30
Mo	40-712	18-73	6-182	10-33	1,5
Nb	10-15				20
Rb	52-193	33-181	34-141	121-434	90
Sc	10-27	12-38	6-30	20-25	22
Sr	90-335	239-705	843-1155	239-549	375
V	85-257	85-348	252-327	227-282	135
Y	18-298	23-57	28-41	35-47	33
Zr	84-253	143-227	244-276	215-231	165
Cu	17-110	68-220	191-355	165-194	55
Mn	168-1273	304-2206	881-1284	319-531	1000
Ni	33-246	54-651	155-227	215-226	75
Zn	44-242	50-547	130-151	110-185	70
Cr	50-290	84-591	98-343	236-651	100
Pb	9-119	16-128	31-35	56-66	13
Hg	< 0,4				0,08

Σύμφωνα με το Αμερικανικό Σύστημα Ταξινόμησης Υλικών (American Society for Testing and Materials – ASTM C618), η ιπτάμενη τέφρα ταξινομείται σε δύο κατηγορίες με βάση τη χημική της σύσταση: 1) στην κατηγορία F και 2) στην κατηγορία C. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η τέφρα η οποία παράγεται από την καύση ανθρακίτη ή ασφαλούχου άνθρακα με περιεκτικότητα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκει η τέφρα η οποία παράγεται από την καύση υποασφαλούχου άνθρακα και λιγνίτη με περιεκτικότητα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$. Η τέφρα κατηγορίας F έχει ποζολανικές ιδιότητες, ενώ η τέφρα κατηγορίας C

εκτός των ποζολανικών ιδιοτήτων έχει και ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου.

2.1.4 Βιολογικές και περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Ο λόγος είναι, ότι στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε τοξικά συστατικά και μεγάλη αντιδραστικότητα. Στοιχεία όπως το U, το As, ο Pb, το Cr, το Ni, ο Zn, ο Cu, το Ba, το Th, το Se, το Mo κ.α., όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην τέφρα, είναι ιδιαίτερα τοξικά. Επιπλέον, η μεγάλη αντιδραστικότητα της τέφρας οφείλεται στη λεπτομερή φύση της και συνεπώς στη μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει. Η επαφή της τέφρας με τον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια, στο δέρμα και στο αναπνευστικό σύστημα. Η επαναλαμβανόμενη εισπνοή σωματιδίων τέφρας μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες, όπως βρογχίτιδα και καρκίνο του πνεύμονα.

Ο Swaine (2000) κατέταξε τα στοιχεία που παρουσιάζουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον σε 3 κατηγορίες (Πίνακας 2.3). Πολλά από αυτά είναι δυνατόν να περιέχονται στην τέφρα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η επικινδυνότητα των στοιχείων του Πίνακα 2.3 μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

Πίνακας 2.3: Κατάταξη στοιχείων με βάση την περιβαλλοντική τους επικινδυνότητα (Swaine, 2000).

I	II	III
As	B	Ba
Cd	Cl	Co
Cr	F	I
Hg	Mn	Ra
Pb	Mo	Sb
Se	Ni	Sn
	Be	Tl
	Cu	
	P	
	Th	
	U	
	V	
	Zn	

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ιπτάμενη τέφρα, είτε συλλέγεται με χρήση φίλτρων, είτε παρασύρεται από τα παραγόμενα καπναέρια και αποτίθεται σε γειτονικές ή απομακρυσμένες περιοχές ανάλογα με τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου. Και στις δύο περιπτώσεις, η απόθεσή της στο έδαφος (συλλογή - απόθεση, αιώρηση στην ατμόσφαιρα - απόθεση) επηρεάζει, τόσο τα γήινα, όσο και τα υδάτινα οικοσυστήματα. Η έκπλυση τοξικών στοιχείων από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας μεταβάλλει τη χημική σύσταση του επιφανειακού και υπόγειου νερού και αλλάζει τη βιοδιαθεσιμότητα σε βαρέα μέταλλα, διαταράσσοντας έτσι ολόκληρη την τροφική αλυσίδα.

2.1.5 Χρήσεις ιπτάμενης τέφρας

Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη. Το μεγαλύτερο τμήμα της παραγόμενης τέφρας μεταφέρεται με ταινιόδρομους σε εξαντληθέντα ορυχεία και αναμιγνύεται με τα στείρα υλικά. Με τον τρόπο αυτό, το προκύπτον από την ανάμιξη υλικό χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση της περιοχής των ορυχείων και την αναδάσωση ή καλλιέργεια φυτών. Άλλες χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας είναι στη βιομηχανία κατασκευών (η ιπτάμενη τέφρα αναμιγνύεται με τσιμέντο για την κατασκευή σκυροδέματος), δρόμων (αναμειγνυόμενη με αδρανή υλικά και τσιμέντο ή CaO χρησιμοποιείται ως στρώμα βάσης για την κατασκευή δρόμων), κεραμικών, στις κονίες, ως βελτιωτικό εδαφών (σε γεωργικές εφαρμογές) και ως σταθεροποιητής εδαφών (αργιλικών, αδρόκοκκων και φτωχά διαβαθμισμένων αμμωδών εδαφών).

2.2 Προέλευση και σύσταση ιπτάμενης τέφρας πειράματος

Η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαΐδα. Η χημική σύσταση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία της χρησιμοποιούμενης για τα πειράματα τέφρας παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.4 (Xenidis et al., 2002). Το άθροισμα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ στην τέφρα είναι $\geq 50\%$. Ως εκ τούτου, σύμφωνα με το Αμερικανικό Σύστημα Ταξινόμησης Υλικών η ιπτάμενη τέφρα ταξινομείται στην κατηγορία C.

Πίνακας 2.4: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (Xenidis et al., 2002).

Κύρια στοιχεία	% κ.β.	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Al ₂ O ₃	13,04	As	25
SiO ₂	31,85	Cd	14
Fe ₂ O ₃	5,56	Cr	425
CaO	33,89	Co	68
MgO	4,48	Mn	339
Na ₂ O	0,29	Ni	461
K ₂ O	0,76	Pb	138
TiO ₂	0,71	Zn	87
Απώλεια πύρωσης	2,67	Se	3

Κεφάλαιο 3

Παραγοντικός σχεδιασμός

Οι στατιστικές μέθοδοι σχεδιασμού και ανάλυσης πειραμάτων επιτρέπουν τη λήψη των απαιτούμενων πληροφοριών με την ελάχιστη πειραματική προσπάθεια. Ειδικότερα, βοηθούν τον ερευνητή στις εξής ενέργειες:

- Να σχεδιάζει με τον πιο οικονομικό τρόπο ένα σύνολο πειραμάτων, ώστε να αντλεί τις απαραίτητες πληροφορίες.
- Να εξάγει το μέγιστο ποσό πληροφοριών από δεδομένο σύνολο πειραμάτων.
- Να εξάγει ορθά συμπεράσματα παρά τη μεταβλητότητα των δεδομένων.
- Να παρουσιάζει τα αποτελέσματά του με τον απλούστερο και σαφέστερο τρόπο.

Μια πολύ σημαντική στατιστική μέθοδος σχεδιασμού και ανάλυσης πειραμάτων είναι το παραγοντικό πείραμα, το οποίο μελετά την επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής δύο ή περισσότερων παραγόντων σε κάποιο παρατηρούμενο μέγεθος. Το μέγεθος αυτό ονομάζεται μεταβλητή απόκρισης. Ο όρος παράγοντας χρησιμοποιείται για να δηλώσει κάποιο χαρακτηριστικό των πειραματικών συνθηκών, το οποίο μεταβάλλεται από δοκιμή σε δοκιμή (π.χ. θερμοκρασία πειράματος, pH, συγκέντρωση αντιδραστηρίου κ.α.). Οι διάφορες τιμές που μπορεί να λάβει ένας παράγοντας στο σύνολο των δοκιμών ονομάζονται επίπεδα. Το σύνολο των επιπέδων όλων των παραγόντων μιας δεδομένης δοκιμής καλείται πειραματικός συνδυασμός (Αγατζίνη - Λεονάρδου, 1983).

Εάν το πλήθος των παραγόντων σε ένα παραγοντικό πείραμα συμβολίζεται με K , το πλήθος των επιπέδων του πρώτου παράγοντα συμβολίζεται με λ_1 , του δεύτερου παράγοντα με λ_2 και του τελευταίου K παράγοντα με λ_K , τότε το πλήθος των δοκιμών του παραγοντικού πειράματος είναι: $N = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_K$. Η διάταξη των N δοκιμών του πειράματος καλείται N παραγοντικός σχεδιασμός. Στην απλούστερη περίπτωση που $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_K = 2$, ο σχεδιασμός λέγεται παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων με πλήθος δοκιμών 2^K .

Ως επίδραση ενός παράγοντα ορίζεται η μεταβολή στη μεταβλητή απόκρισης λόγω αλλαγής του επιπέδου του συγκεκριμένου παράγοντα. Στην περίπτωση που δύο παράγοντες δεν δρουν στη μεταβλητή απόκρισης ανεξάρτητα (δηλαδή προσθετικά) και η επίδραση του ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο του άλλου (δηλαδή

είναι διαφορετική για τα διάφορα επίπεδα του άλλου παράγοντα), τότε λέγεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων.

Τα πλεονεκτήματα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι τα ακόλουθα:

- Οι απαραίτητες πληροφορίες λαμβάνονται με τον πιο αποδοτικό και οικονομικό τρόπο.
- Είναι δυνατός ο υπολογισμός των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων.
- Με τον κατάλληλο σχεδιασμό μειώνεται το πειραματικό σφάλμα, το οποίο είναι δυνατόν να υπολογιστεί. Έτσι, επιτρέπεται η διάκριση μεταξύ σημαντικών και ασήμαντων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων.
- Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του παραγοντικού πειράματος μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας κοινή λογική και στοιχειώδη έως απλά μαθηματικά.

3.1 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων

Όταν ένα παραγοντικό πείραμα εκτελείται με τον κάθε παράγοντα να εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, τα πλεονεκτήματα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι τα εξής (Box et al., 1978):

- Οι δοκιμές που απαιτούνται για ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα είναι λίγες. Στην περίπτωση αυτή, παρά το γεγονός ότι, δεν διερευνάται μια ευρεία περιοχή επιπέδων των παραγόντων, το πείραμα υποδεικνύει τάσεις που υπάρχουν και καθορίζει μια υποσχόμενη περιοχή για περαιτέρω πειραματισμό.
- Όταν καταστεί αναγκαία μια πιο λεπτομερής διερεύνηση σε κάποια πειραματική περιοχή, το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων μπορεί να μεγαλώσει σχηματίζοντας σύνθετους πειραματισμούς.
- Το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων αποτελεί τη βάση για τον κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό 2 επιπέδων. Ο σχεδιασμός αυτός είναι πολύ χρήσιμος στα πρώτα στάδια της έρευνας, όπου θεωρείται καλή πρακτική η εξέταση ενός μεγάλου αριθμού παραγόντων επιφανειακά παρά ενός μικρού αριθμού παραγόντων ενδελεχώς.

- Το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίθος πάνω στον οποίο κτίζονται και άλλα πειράματα, ώστε να προκύψει εύκολα ένας σχεδιασμός που να ανταποκρίνεται στην πολυπλοκότητα του προβλήματος.

Ο αριθμός των δοκιμών που απαιτεί ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα 2^K , στο οποίο εξετάζονται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των 2 επιπέδων των διαφόρων παραγόντων, αυξάνει γεωμετρικά όσο το K αυξάνει. Στις περιπτώσεις εκείνες που το K είναι μεγάλο, είναι δυνατόν να ληφθούν οι απαιτούμενες πληροφορίες εκτελώντας μόνο ένα μέρος του πλήρους παραγοντικού πειράματος. Οι κατάλληλοι σχεδιασμοί για αυτόν τον σκοπό καλούνται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί.

Στα παραγοντικά πειράματα 2^K χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Οι παράγοντες συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα παριστάνεται με (-) ή (1), ενώ το υψηλό με (+) ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει τον κάθε παράγοντα.

Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τους συμβολισμούς που χρησιμοποιούνται για ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα (Agatzini, 1984). Στην περίπτωση αυτή, οι παράγοντες είναι τρεις ($K = 3$) και παριστάνονται με A, B και C. Τα ονόματα των $2^3 = 8$ δοκιμών είναι τα ακόλουθα: (1), a, b, ab, c, ac, bc και abc. Κάθε γράμμα του ονόματος της κάθε δοκιμής υποδηλώνει ποιός ή ποιοι παράγοντες βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο στην κάθε δοκιμή (π.χ. στη δοκιμή ab οι παράγοντες A και B βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο και ο παράγοντας C στο χαμηλό του επίπεδο). Στη δοκιμή (1) και οι τρεις παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο.

Πίνακας 3.1: Συμβολισμοί ενός 2^3 παραγοντικού πειράματος (Agatzini, 1984).

Αύξοντας αριθμός δοκιμής	Πειραματικός συνδυασμός	Επίπεδο παράγοντα A	Επίπεδο παράγοντα B	Επίπεδο παράγοντα C
1	(1)	-	-	-
2	a	+	-	-
3	b	-	+	-
4	ab	+	+	-
5	c	-	-	+
6	ac	+	-	+
7	bc	-	+	+
8	abc	+	+	+

Ο Πίνακας 3.2, ο οποίος ονομάζεται και πίνακας προσήμων, παρουσιάζει την πλήρη διάταξη των δοκιμών ενός 2^3 παραγοντικού σχεδιασμού. Τα πρόσημα στις στήλες των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων (AB, AC, BC και ABC) προκύπτουν από τα γινόμενα των προσήμων των αντίστοιχων στηλών, δηλαδή των παραγόντων που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Τα πρόσημα αυτά δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όσον αφορά στο σχεδιασμό του πειράματος, αλλά αξιοποιούνται στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων. Στην τελευταία στήλη του πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης για κάθε δοκιμή.

Πίνακας 3.2: Σχεδιασμός ενός 2^3 παραγοντικού πειράματος.

Π.Σ.	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	M.A.
(1)	-	-	-	+	+	+	-	Y_1
a	+	-	-	-	-	+	+	Y_2
b	-	+	-	-	+	-	+	Y_3
ab	+	+	-	+	-	-	-	Y_4
c	-	-	+	+	-	-	+	Y_5
ac	+	-	+	-	+	-	-	Y_6
bc	-	+	+	-	-	+	-	Y_7
abc	+	+	+	+	+	+	+	Y_8

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η επίδρασή του ισούται με τη διαφορά της μέσης τιμής της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών που γίνονται με τον παράγοντα στο υψηλό επίπεδο μείον τη μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών με τον παράγοντα στο χαμηλό επίπεδο. Για παράδειγμα για τον παράγοντα A σε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα, η επίδραση (ή αλλιώς κύρια επίδραση) δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{(Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7)}{4}$$

Ο ίδιος τύπος προκύπτει και εάν προστεθούν αλγεβρικά οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης του Πίνακα 3.2 με τα πρόσημα της στήλης του παράγοντα A και διαιρεθούν δια του 4.

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η αλληλεπίδραση δύο παραγόντων (π.χ. η AC) ισούται με τη διαφορά της επίδρασης που έχει ο ένας παράγοντας (π.χ. ο A), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο υψηλό του επίπεδο μείον την επίδραση του ιδίου παράγοντα (π.χ. του A), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο, διαιρούμενη δια του 2. Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση AC σε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα, δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{Y_6 + Y_8}{2} - \frac{(Y_5 + Y_7)}{2} \right] - \left[\frac{Y_2 + Y_4}{2} - \frac{(Y_1 + Y_3)}{2} \right] \right\} =$$

$$= \frac{Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7)}{4}$$

Ο ίδιος τύπος προκύπτει και εάν προστεθούν αλγεβρικά οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης του Πίνακα 3.2 με τα πρόσημα της στήλης της αλληλεπίδρασης AC και διαιρεθούν δια του 4.

3.2 Παραγοντικό πείραμα γεωπολυμερών

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκτελέστηκε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα. Ως μεταβλητή απόκρισης θεωρείται η αντοχή των γεωπολυμερών σε μονοαξονική θλίψη που παρασκευάζονται, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. Ο παράγοντας A αντιστοιχεί στη θερμοκρασία θέρμανσης των δοκιμίων αμέσως μετά τη σύνθεσή τους. Ο παράγοντας B αντιστοιχεί στο χρόνο θέρμανσης των δοκιμίων και ο παράγοντας C στο χρόνο παραμονής τους σε θερμοκρασία δωματίου μετά τη θέρμανσή τους και πριν τη μέτρηση της αντοχής τους. Η αντοχή σε θλίψη μετράται σε MPa και τα επίπεδα τιμών του κάθε παράγοντα είναι 40 και 60 °C για τη θερμοκρασία, 24 και 48 ώρες για το χρόνο θέρμανσης και 7 και 28 ημέρες για το χρόνο γήρανσης.

Ο Πίνακας 3.3 παρουσιάζει τις συνθήκες του παραγοντικού πειράματος των γεωπολυμερών. Όλες οι δοκιμές του πειράματος πραγματοποιήθηκαν με τυχαία σειρά. Τα δοκίμια που αντιστοιχούν στις δοκιμές 8 έως 16, παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες με εκείνες των δοκιμίων που αντιστοιχούν στις δοκιμές 1 έως 8. Η μόνη διαφορά μεταξύ της πρώτης (δοκίμια A₁ έως A₈) και της δεύτερης (δοκίμια B₁ έως B₈) ομάδας δοκιμίων είναι, ότι παρασκευάστηκαν σε διαφορετική χρονική στιγμή, ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί το ενδεχόμενο πειραματικό σφάλμα.

Πίνακας 3.3: Συνθήκες παραγοντικού πειράματος γεωπολυμερών.

Αύξοντας αριθμός δοκιμής	Δοκίμιο	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Χρόνος θέρμανσης (ώρες)	Χρόνος γήρανσης (ημέρες)
1	A ₁	40	48	28
2	A ₂	60	48	28
3	A ₃	40	24	28
4	A ₄	60	24	28
5	A ₅	40	48	7
6	A ₆	60	48	7
7	A ₇	40	24	7
8	A ₈	60	24	7
9	B ₁	40	48	28
10	B ₂	60	48	28
11	B ₃	40	24	28
12	B ₄	60	24	28
13	B ₅	40	48	7
14	B ₆	60	48	7
15	B ₇	40	24	7
16	B ₈	60	24	7

Κεφάλαιο 4

Σύνθεση γεωπολυμερών

Για την παρασκευή των γεωπολυμερών έγινε ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας, καολινίτη (Alfa Aesar) και διαλυμάτων υδροξειδίου του νατρίου (NaOH - Merck) και πυριτικού νατρίου (Na₂SiO₃ - Merck). Το διάλυμα του NaOH παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση pellets στερεού καυστικού νατρίου σε νερό. Αντίθετα, το διάλυμα του Na₂SiO₃ παραλήφθηκε έτοιμο από το εμπόριο. Η σύσταση του διαλύματος του Na₂SiO₃, καθώς και τα ποσοστά ανάμιξης των υλικών και αντιδραστηρίων του πειράματος, παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.1 και 4.2 αντίστοιχα. Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί, ότι για την παρασκευή ορισμένων δοκιμών γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) αντί NaOH.

Πίνακας 4.1: Σύσταση διαλύματος Na₂SiO₃.

SiO ₂	25,5 - 28,5 %
Na ₂ O	7,5 - 8,5 %
Fe	≤ 0,005 %
Pb	≤ 0,005 %
ε.β.	1,3 - 1,4 g/ml

Πίνακας 4.2: Ποσοστά ανάμιξης υλικών και αντιδραστηρίων.

Συστατικό	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	50,5
Καολινίτης	6,3
Νερό	35,6
Στερεό NaOH / KOH	4,4
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	3,2

Ειδικότερα, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είχε ως εξής: Αρχικά, έγινε εν ξηρώ ανάμιξη της ιπτάμενης τέφρας με καολινίτη υψηλής καθαρότητας. Στη συνέχεια, δημιουργήθηκε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 3,1 M υψηλής καθαρότητας. Το διάλυμα αυτό αναμίχθηκε με διάλυμα Na₂SiO₃ και το τελικό διάλυμα αναμίχθηκε με το μίγμα ιπτάμενης τέφρας και καολινίτη. Η τελευταία ανάμιξη έγινε με μίξερ για 2 λεπτά περίπου. Ακολούθησε χύτευση του προκύπτοντος πολφού σε κυβικές μήτρες και δόνηση για μερικά λεπτά. Η δόνηση είχε ως στόχο την ομοιογενοποίηση του πολφού και τη διαφυγή των φυσαλίδων αέρα που πιθανόν υπάρχουν στη μάζα του μίγματος. Οι κυβικές μήτρες κατασκευάστηκαν σε μηχανουργείο από ανθεκτικό πλαστικό με εσωτερική ακμή 5 cm (Σχήμα 4.1).

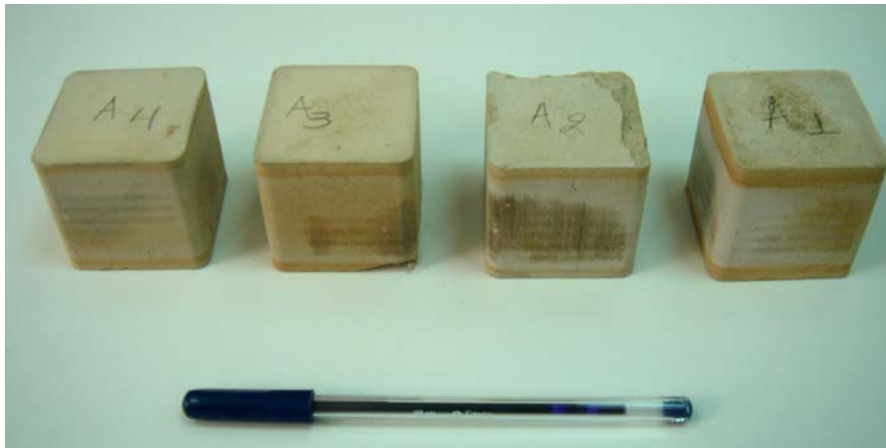


Σχήμα 4.1: Μήτρα χύτευσης.

Τα δοκίμια των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με αυτόν τον τρόπο θερμάνθηκαν για χρονικά διαστήματα 24 ή 48 ωρών σε θερμοκρασίες 40 και 60 °C. Μετά τον επιθυμητό χρόνο θέρμανσης, απομακρύνθηκαν από το φούρνο και αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ή 28 ημέρες, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Στη συνέχεια μετρήθηκε η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Στα Σχήματα 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται δοκίμια γεωπολυμερών μετά από χρόνο γήρανσης 7 και 28 ημερών αντίστοιχα.



Σχήμα 4.2: Δοκίμια γεωπολυμερών μετά από χρόνο γήρανσης 7 ημερών.



Σχήμα 4.3: Δοκίμια γεωπολυμερών μετά από χρόνο γήρανσης 28 ημερών.

Κεφάλαιο 5

Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

5.1 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης έγιναν, αφού προηγουμένως μετρήθηκαν το ύψος και οι διαστάσεις της επιφάνειας φόρτισης του κάθε δοκιμίου με παχύμετρο. Πιο συγκεκριμένα, οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν με τη μηχανή φόρτισης TRI-SCAN 50 (ο αριθμός 50 δηλώνει τη μέγιστη δύναμη σε kN που μπορεί να ασκήσει η μηχανή φόρτισης) με έλεγχο μετατόπισης της τάξης των 0,6 mm το λεπτό. Η καταγραφή του φορτίου που ασκήθηκε σε κάθε δοκίμιο έγινε μέσω ενός κελιού φορτίου (Load Cell) μέγιστης καταγραφής 50 kN, ενώ η καταγραφή των μετατοπίσεων έγινε τόσο μέσω ένδειξης της TRI-SCAN 50 όσο και από εξωτερική συσκευή καταγραφής των μετατοπίσεων (LVDT). Οι ενδείξεις του φορτίου και των μετατοπίσεων καταγράφηκαν από ειδικό υπολογιστικό σύστημα σε όλη τη διάρκεια της εκάστοτε δοκιμής. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η μηχανή φόρτισης TRI-SCAN 50. Στα Σχήματα 5.2 και 5.3 παρουσιάζονται δοκίμια γεωπολυμερών μετά τις δοκιμές αντοχών τους σε μονοαξονική θλίψη. Όλα τα δοκίμια εμφανίζουν ρωγμές, οι οποίες στο δοκίμιο B₅ έχουν το μεγαλύτερο άνοιγμα.

Με κατάλληλη επεξεργασία των ενδείξεων καταγραφής κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης, υπολογίστηκε η αντοχή σε θλίψη του κάθε δοκιμίου και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης. Πιο αναλυτικά, η επεξεργασία των ενδείξεων έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Excel και τα στάδια που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής: Αρχικά, από τις ενδείξεις των μετατοπίσεων υπολογίστηκε η μεταβολή του ύψους του δοκιμίου (σε mm) για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Η μεταβολή αυτή διαιρούμενη με το αρχικό ύψος του δοκιμίου (σε mm) έδωσε την παραμόρφωση του δοκιμίου για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Στη συνέχεια, από τις ενδείξεις του φορτίου υπολογίστηκε το φορτίο που ασκήθηκε στο δοκίμιο (σε kN) για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Το φορτίο αυτό διαιρούμενο με το δεκαπλάσιο εμβαδόν της επιφάνειας φόρτισης (σε cm²), έδωσε την τάση που ασκείται (σε MPa) σε κάθε δευτερόλεπτο στο δοκίμιο.



Σχήμα 5.1: Μηχανή φόρτισης TRI-SCAN 50.

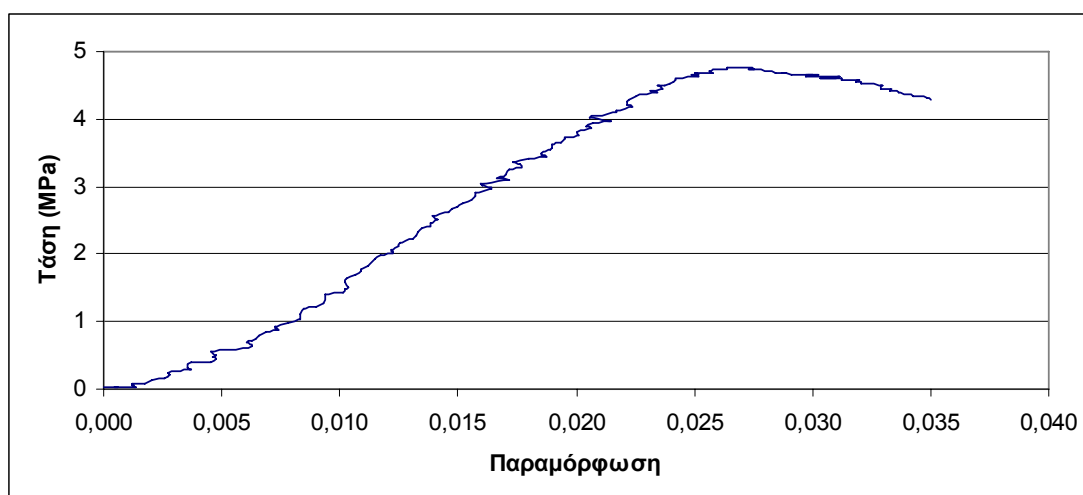


Σχήμα 5.2: Δοκίμια γεωπολυμερών μετά από θραύση.



Σχήμα 5.3: Δοκίμια γεωπολυμερών μετά από θραύση.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της τάσης και της παραμόρφωσης κατά τη φόρτιση του δοκιμίου σχεδιάστηκε η καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης. Επίσης, υπολογίστηκε η αντοχή σε θλίψη (σε MPa) διαιρώντας το μέγιστο φορτίο που δέχθηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει (σε kN) με το δεκαπλάσιο εμβαδόν της επιφάνειας φόρτισης (σε cm^2). Η αντοχή σε θλίψη αντιστοιχεί στο μέγιστο σημείο της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται ενδεικτικά ένα διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για το δοκίμιο B₁. Για το δοκίμιο αυτό χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH ενώ οι συνθήκες θέρμανσής του ήταν 40 °C για 48 ώρες. Στη συνέχεια το δοκίμιο αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 28 ημέρες.



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο B₁).

Από το Σχήμα 5.4 συμπεραίνεται, ότι για το τμήμα της καμπύλης που αντιστοιχεί σε τάση $\sigma = 0$ MPa έως τάση $\sigma = 2,8$ MPa, η καμπύλη μπορεί να θεωρηθεί ως ευθεία γραμμή που δίδεται από τη σχέση $\sigma = E \cdot \varepsilon$, όπου σ είναι η τάση που ασκείται στο δοκίμιο, ε η παραμόρφωση αυτού και E το μέτρο ελαστικότητας Young. Συνεπώς, το μέτρο ελαστικότητας για την περιοχή αυτή υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και το γεωπολυμερές θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ελαστικά.

Οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης σχεδιάστηκαν για όλα τα δοκίμια με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω και παρατίθενται αναλυτικά στο Παράρτημα. Παράλληλα, υπολογίστηκε για όλα τα δοκίμια η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.

5.2 Αποτελέσματα

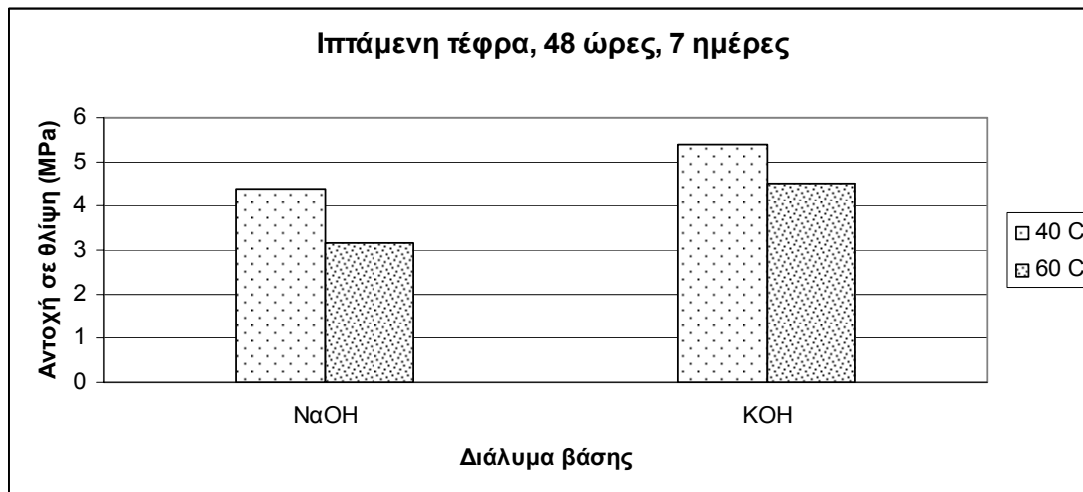
Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη για όλα τα γεωπολυμερή παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Στον ίδιο πίνακα αναφέρονται επίσης οι κωδικοί των δοκιμίων, η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης, όπως επίσης και ο χρόνος γήρανσης των δοκιμίων. Για τα γεωπολυμερή που έχουν κωδικό με αστερίσκο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH αντί NaOH.

Από τον Πίνακα 5.1 συμπεραίνεται, ότι η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη κυμαίνεται μεταξύ 2,95 και 5,39 MPa. Μεγαλύτερη αντοχή εμφανίζει το δοκίμιο Δ_5^* με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες και μικρότερη το δοκίμιο A_8 με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες. Για το δοκίμιο Δ_5^* χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH, ενώ για το δοκίμιο A_8 χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH.

Πίνακας 5.1: Κωδικοί, συνθήκες θέρμανσης, χρόνος γήρανσης και αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών.

Δοκίμιο	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Χρόνος θέρμανσης (ώρες)	Χρόνος γήρανσης (ημέρες)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
A ₁	40	48	28	3,30
A ₂	60	48	28	3,94
A ₃	40	24	28	5,07
A ₄	60	24	28	4,32
A ₅	40	48	7	4,61
A ₆	60	48	7	3,02
A ₇	40	24	7	4,82
A ₈	60	24	7	2,95
B ₁	40	48	28	4,76
B ₂	60	48	28	3,96
B ₃	40	24	28	5,12
B ₄	60	24	28	3,62
B ₅	40	48	7	4,13
B ₆	60	48	7	3,33
B ₇	40	24	7	4,15
B ₈	60	24	7	3,78
Δ ₅ [*]	40	48	7	5,39
Δ ₆ [*]	60	48	7	4,50

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η επίδραση του χρησιμοποιηθέντος διαλύματος βάσης (NaOH και KOH) στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών για χρόνο θέρμανσης 48 ωρών και χρόνο γήρανσης 7 ημερών.



Σχήμα 5.5: Ιστόγραμμα αντοχής σε θλίψη συναρτήσει διαλύματος βάσης για θερμοκρασίες 40 και 60 °C.

Από το Σχήμα 5.5 διαπιστώνεται ότι η χρήση διαλύματος KOH αντί NaOH επιδρά θετικά στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών (αύξηση περίπου 32 %) ανεξάρτητα της θερμοκρασίας (40 ή 60 °C). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το K θεωρείται δραστικότερο από το Na, με αποτέλεσμα να επιδρά θετικότερα στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού.

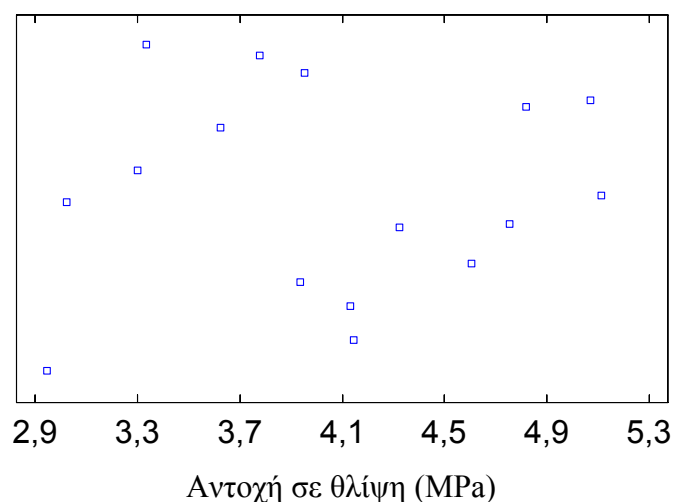
Κεφάλαιο 6

Στατιστική επεξεργασία

Οι τιμές των αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH (γεωπολυμερή A₁ έως A₈ και B₁ έως B₈), αναλύθηκαν με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος STATGRAPHICS Plus 5 (2000) με σκοπό να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των συνθηκών θέρμανσης και του χρόνου γήρανσης στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών. Ως εκ τούτου, για την πραγματοποίηση της στατιστικής επεξεργασίας ως μεταβλητή απόκρισης θεωρείται η αντοχή σε θλίψη, ενώ ως ανεξάρτητες μεταβλητές οι παράγοντες θερμοκρασία θέρμανσης, χρόνος θέρμανσης και χρόνος γήρανσης γεωπολυμερών. Η αντοχή σε θλίψη μετράται σε MPa και τα επίπεδα τιμών του κάθε παράγοντα είναι 40 και 60 °C για τη θερμοκρασία, 24 και 48 ώρες για το χρόνο θέρμανσης και 7 και 28 ημέρες για το χρόνο γήρανσης.

6.1 Διάγραμμα διασποράς

Όλες οι τιμές απόκρισης, δηλαδή οι τιμές της αντοχής σε θλίψη των 16 γεωπολυμερών, παρουσιάζονται στο διάγραμμα διασποράς του Σχήματος 6.1. Στο διάγραμμα αυτό ο οριζόντιος άξονας παρουσιάζει το πλάτος τιμών των αντοχών, ενώ ο κατακόρυφος δεν παρουσιάζει κάποιο πραγματικό νόημα. Με βάση τις τιμές απόκρισης μπορούν επίσης να σχεδιαστούν διάφορων ειδών στατιστικά διαγράμματα, τα οποία αναφέρονται στη συνέχεια.



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα διασποράς.

Προκειμένου να καθοριστεί ο τύπος της κατανομής από την οποία προέρχονται οι τιμές των αντοχών, προσδιορίζονται ορισμένα βασικά στατιστικά μεγέθη. Ειδικότερα, υπολογίζεται η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης που είναι ένα μέτρο της κεντρικής τάσης της κατανομής. Επιπλέον, υπολογίζονται η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή αντοχής, όπως επίσης και ορισμένες παράμετροι όπως η διασπορά, η τυπική απόκλιση και το πλάτος τιμών αντοχής. Τέλος, για τον προσδιορισμό του σχήματος της καμπύλης κατανομής υπολογίζονται η λοξότητα ως μέτρο ασυμμετρίας της καμπύλης και η κύρτωση ως μέτρο κυρτώσεως αυτής. Ο Πίνακας 6.1 παρουσιάζει όλα τα προαναφερόμενα στατιστικά μεγέθη.

Πίνακας 6.1: Βασικά στατιστικά μεγέθη μεταβλητής απόκρισης (πλήθος τιμών απόκρισης: 16).

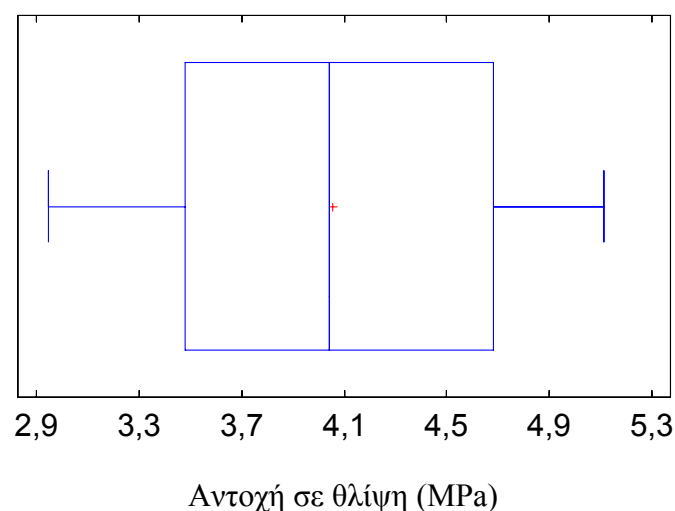
Μέση τιμή	4,05
Μέγιστη τιμή	5,12
Ελάχιστη τιμή	2,95
Διασπορά	0,48
Τυπική απόκλιση	0,70
Πλάτος τιμών	2,17
Λοξότητα	-0,05
Κύρτωση	-0,86

Από τον Πίνακα 6.1 συμπεραίνεται, ότι επειδή οι τιμές της λοξότητας και της κύρτωσης (-0,05 και -0,86 αντίστοιχα) βρίσκονται εντός του εύρους -2 έως +2, η καμπύλη κατανομής δεν αποκλίνει σημαντικά από την κανονική κατανομή και συνεπώς οι τιμές των αντοχών θεωρείται ότι προέρχονται από αυτή.

6.2 Διάγραμμα Box and Whisker

Σύμφωνα με το στατιστικό διάγραμμα Box and Whisker (Σχήμα 6.2), οι τιμές απόκρισης κατανέμονται σε 4 περιοχές ίσης συχνότητας (τεταρτημόρια) κάθε μια από τις οποίες οριοθετείται από 2 κάθετες γραμμές. Το ορθογώνιο πλαίσιο εντός του διαγράμματος, που συμβολίζεται με το μπλε χρώμα, περιλαμβάνει το ενδιάμεσο 50 % των τιμών. Οι οριζόντιες γραμμές του πλαισίου παριστάνουν το πλάτος μεταξύ του

0.25 και του 0.75-ποσοστιαίου σημείου, που είναι μέτρο διασποράς της κατανομής. Όσο πλατύτερο είναι το πλαίσιο, τόσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά της κατανομής. Η πληροφορία αυτή είναι αρκετά σημαντική, όταν συγκρίνονται δύο ομάδες σημείων. Η κεντρική κάθετη γραμμή εντός του πλαισίου προσδιορίζει τη θέση του διαμέσου, ενώ το σύμβολο του σταυρού (+) υποδηλώνει τη θέση της μέσης τιμής. Οι οριζόντιες γραμμές εκτός του πλαισίου που εκτείνονται προς την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή ονομάζονται whiskers. Το μήκος του κάθε whisker θεωρείται επίσης σημαντικό διότι, εάν το ένα whisker είναι μακρύτερο από το άλλο, η κατανομή είναι ασύμμετρη προς την κατεύθυνση του μακρύτερου whisker.



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα Box and Whisker.

6.3 Τιμές και διαγράμματα επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων

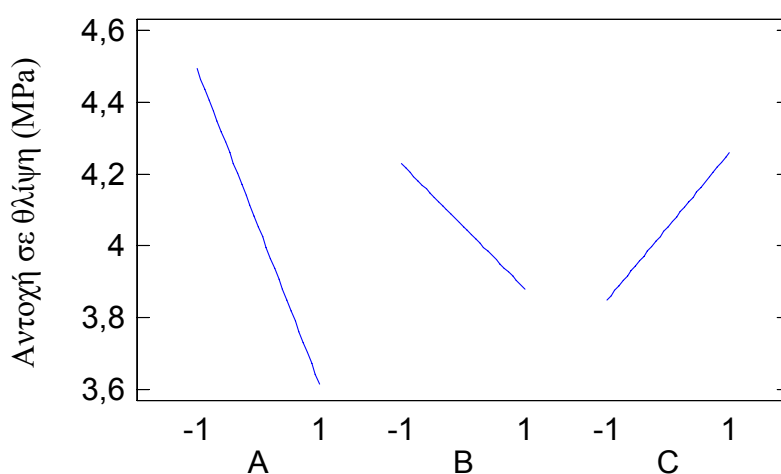
Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι τιμές των κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων. Στον ίδιο πίνακα αναφέρονται επίσης τα αντίστοιχα τυπικά σφάλματα βασιζόμενα σε συνολικό σφάλμα με 8 βαθμούς ελευθερίας. Ο όρος block που αναγράφεται στην πρώτη στήλη του πίνακα, δείχνει την απόκλιση των τιμών των δύο ομάδων πειραμάτων.

Πίνακας 6.2: Τιμές και τυπικά σφάλματα κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων.

	Επιδράσεις	Τυπικά σφάλματα
A	-0,88	+/- 0,27
B	-0,35	+/- 0,27
C	0,41	+/- 0,27
AB	0,24	+/- 0,27
AC	0,28	+/- 0,27
BC	-0,20	+/- 0,27
block	0,10	+/- 0,27

Από τον Πίνακα 6.2 συμπεραίνεται, ότι επειδή η μεγαλύτερη απόλυτη τιμή είναι αυτή του παράγοντα A (0,88), η επίδραση του συγκεκριμένου παράγοντα είναι στατιστικώς σημαντική. Η τιμή του παράγοντα A είναι αρνητική γεγονός το οποίο σημαίνει ότι αύξηση της τιμής του από το χαμηλό (40 °C) στο υψηλό επίπεδο (60 °C), προκαλεί μείωση της αντοχής σε θλίψη. Οι υπόλοιπες τιμές των κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων είναι συγκριτικά μικρότερες από την τιμή του παράγοντα A και παραπλήσιες μεταξύ τους με αποτέλεσμα να θεωρούνται στατιστικώς μη σημαντικές και να μη λαμβάνονται υπόψη.

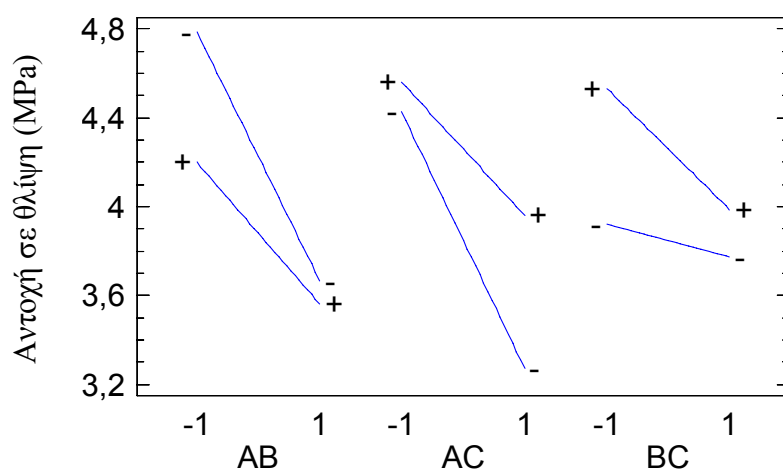
Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται οι κύριες επιδράσεις των παραγόντων A, B και C στην τιμή της μεταβλητής απόκρισης, όταν ο κάθε παράγοντας (π.χ. ο A) κυμαίνεται από το χαμηλό (-1) στο υψηλό (1) επίπεδο ενώ οι υπόλοιποι παράγοντες (π.χ. οι B και C) παραμένουν σταθεροί στις μέσες τιμές τους.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα κύριων επιδράσεων.

Από το Σχήμα 6.3 διαπιστώνεται ότι η επίδραση του παράγοντα Α (θερμοκρασία θέρμανσης) είναι στατιστικώς σημαντική γιατί προκαλεί τη μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή απόκρισης (περίπου 0,9 MPa) σε σχέση με τους άλλους παράγοντες, όταν ο παράγοντας Α κυμαίνεται από το χαμηλό (-1) στο υψηλό (1) επίπεδο. Η επίδραση του παράγοντα Α είναι αρνητική, δηλαδή αύξηση της τιμής του από το χαμηλό (40 °C) στο υψηλό επίπεδο (60 °C), προκαλεί μείωση της αντοχής σε θλίψη. Οι επιδράσεις των παραγόντων Β (χρόνος θέρμανσης) και C (χρόνος γήρανσης) θεωρούνται στατιστικώς μη σημαντικές διότι προκαλούν μικρή αλλαγή στην τιμή της αντοχής (οι κλίσεις των ευθειών των παραγόντων Β και C μεταξύ χαμηλού και υψηλού επιπέδου είναι μικρότερες αυτής του παράγοντα Α).

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων (θεωρούμενων ως ζεύγη) στην τιμή της μεταβλητής απόκρισης, όταν οι αντίστοιχοι παράγοντες κυμαίνονται από το χαμηλό (-) στο υψηλό (+) τους επίπεδο. Σε κάθε ζεύγος γραμμών που αντιστοιχεί στην κάθε αλληλεπίδραση (π.χ. στην AB), στη μια ευθεία ο δεύτερος παράγοντας (π.χ. ο Β) διατηρείται σταθερός στο χαμηλό του επίπεδο, ενώ στην άλλη διατηρείται σταθερός στο υψηλό του επίπεδο. Ο τρίτος παράγοντας που δεν συμμετέχει στην αλληλεπίδραση (π.χ. ο C), παραμένει σταθερός στη μέση τιμή του.

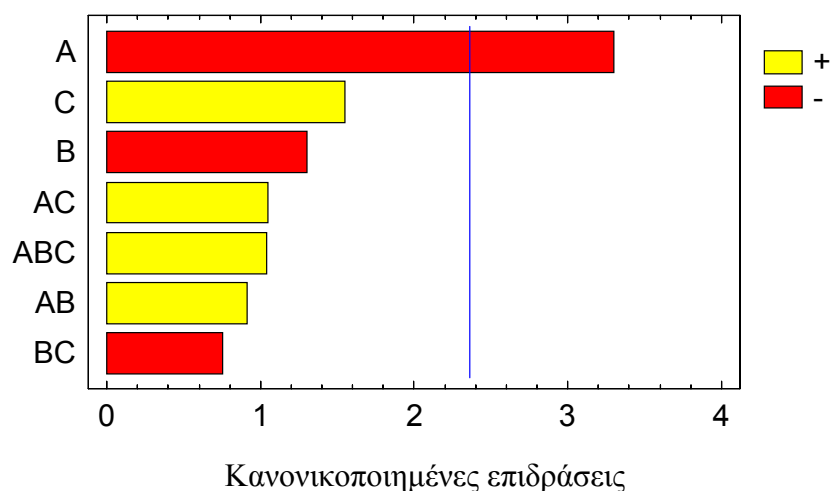


Σχήμα 6.4: Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων.

Από το Σχήμα 6.4 διαπιστώνεται ότι η αλληλεπίδραση AC προκαλεί τη μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή απόκρισης σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις AB και BC. Ωστόσο και αυτή, όπως οι άλλες αλληλεπιδράσεις, προκαλεί μικρή αλλαγή στην τιμή της αντοχής με αποτέλεσμα όλες οι αλληλεπιδράσεις να θεωρούνται στατιστικώς ασήμαντες.

6.4 Διάγραμμα Pareto

Στο διάγραμμα Pareto (Σχήμα 6.5), οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις ταξινομούνται σε φθίνουσα σειρά από τις περισσότερο στις λιγότερο στατιστικώς σημαντικές, ώστε να υπάρχει σαφής σύγκριση μεταξύ τους. Ο κατακόρυφος άξονας παρουσιάζει τον τύπο της επίδρασης ή αλληλεπίδρασης, ενώ ο οριζόντιος τις τιμές των κανονικοποιημένων επιδράσεων. Οι κανονικοποιημένες επιδράσεις προκύπτουν από τη διαίρεση των τιμών των αντίστοιχων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων με τα αντίστοιχα πειραματικά σφάλματα. Το μήκος της κάθε ράβδου του διαγράμματος δηλώνει την τιμή της κανονικοποιημένης επίδρασης. Η κατακόρυφη γραμμή του διαγράμματος δείχνει το όριο πέραν του οποίου οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις είναι στατιστικώς σημαντικές σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %.



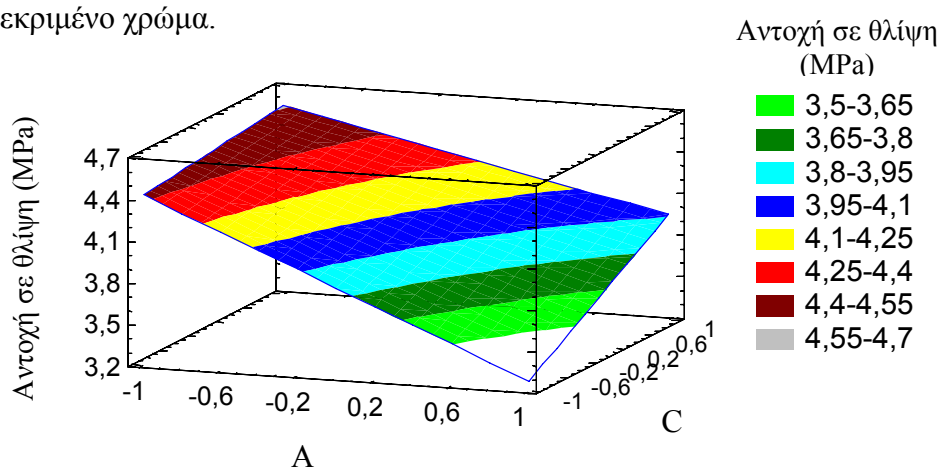
Σχήμα 6.5: Διάγραμμα Pareto.

Από το Σχήμα 6.5 συμπεραίνεται ότι η επίδραση του παράγοντα A (θερμοκρασία θέρμανσης) είναι στατιστικώς σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %. Η επίδραση του παράγοντα C (χρόνος γήρανσης) θεωρείται ελάχιστα έως καθόλου σημαντική, ενώ όλες οι άλλες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις θεωρούνται στατιστικώς ασήμαντες.

6.5 Διαγράμματα εκτίμησης μεταβλητής απόκρισης

Τα διαγράμματα εκτίμησης μεταβλητής απόκρισης παρουσιάζουν τις αλληλεπιδράσεις των παραγόντων στην τιμή της μεταβλητής απόκρισης. Επίσης, με

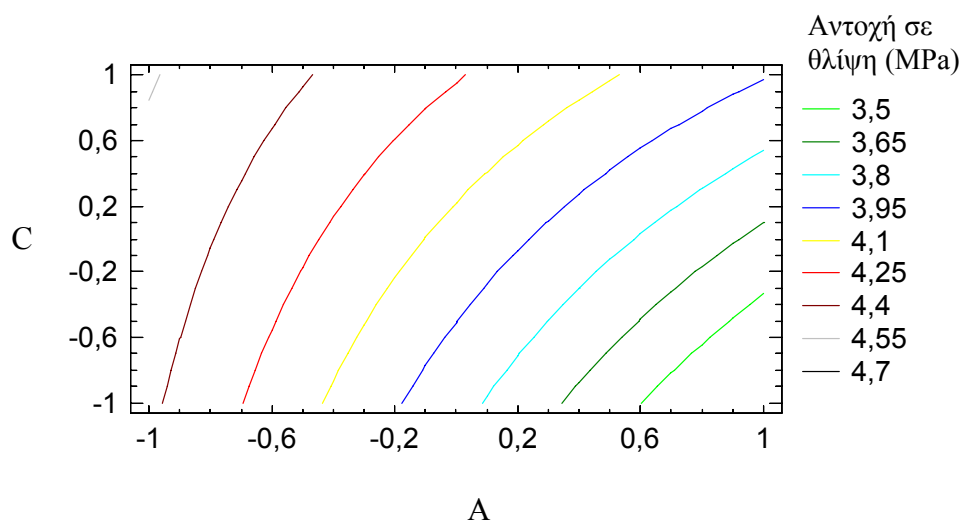
τη βοήθεια των διαγραμμάτων αυτών είναι δυνατός ο προσδιορισμός των βέλτιστων περιοχών, δηλαδή των περιοχών όπου η μεταβλητή απόκρισης είναι μέγιστη. Το Σχήμα 6.6 παρουσιάζει σε τρεις διαστάσεις την αλληλεπίδραση των παραγόντων A και C στην μεταβλητή απόκρισης. Οι άξονες X και Y συμβολίζουν τους παράγοντες A και C αντίστοιχα και λαμβάνουν τιμές από -1 (χαμηλό επίπεδο) έως 1 (υψηλό επίπεδο). Ο άξονας Z συμβολίζει τη μεταβλητή απόκρισης. Ο παράγοντας B που δεν συμμετέχει στην αλληλεπίδραση διατηρείται σταθερός στη μέση τιμή του. Στο διάγραμμα διακρίνονται οι ισοϋψείς των αντοχών (καμπύλες ίσων τιμών απόκρισης) και οι περιοχές ανάμεσά τους, όπου η αντοχή μεταβάλλεται από μια τιμή σε κάποια άλλη. Κάθε περιοχή ανάλογα με το εύρος τιμών που συμβολίζει, παριστάνεται με ένα συγκεκριμένο χρώμα.



Σχήμα 6.6: Τρισδιάστατο διάγραμμα επιφάνειας μεταβλητής απόκρισης παραγόντων A, C.

Από το Σχήμα 6.6 συμπεραίνεται ότι όσο μειώνεται ο παράγοντας A (θερμοκρασία) και παράλληλα αυξάνεται ο παράγοντας C (χρόνος γήρανσης), η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται. Επίσης, συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη περιοχή αντοχής σε θλίψη (περιοχή με γκρι χρώμα) παρατηρείται, όταν ο παράγοντας A βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο (40 °C) και ο παράγοντας C στο υψηλό του (28 ημέρες).

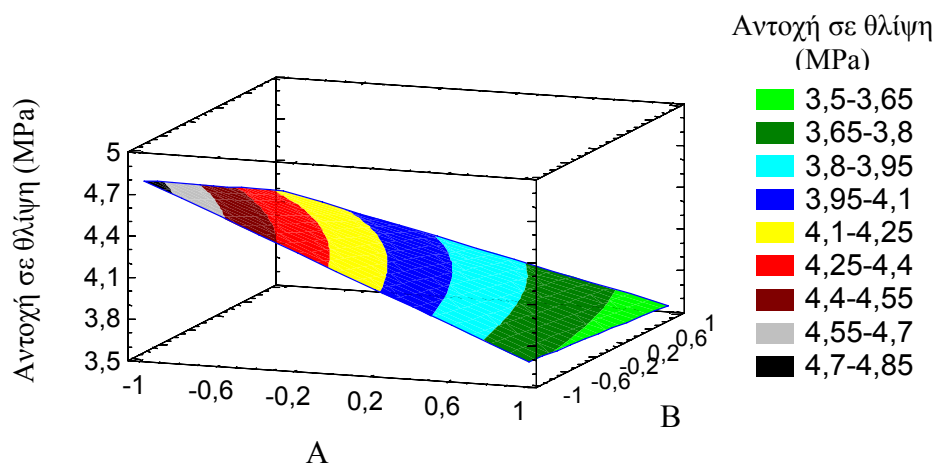
Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται σε δύο διαστάσεις η αλληλεπίδραση των παραγόντων A και C στη μεταβλητή απόκρισης. Το σχήμα αυτό μπορεί να προκύψει από προβολή των ισοϋψών των τιμών απόκρισης του χρωματιστού επιπέδου του Σχήματος 6.6 στο οριζόντιο επίπεδο (επίπεδο AC). Ο παράγοντας B θεωρείται και πάλι σταθερός στη μέση τιμή του. Στο διάγραμμα διακρίνονται οι ισοϋψείς των αντοχών (καμπύλες ίσων τιμών απόκρισης), κάθε μια από τις οποίες συμβολίζεται με διαφορετικό χρώμα.



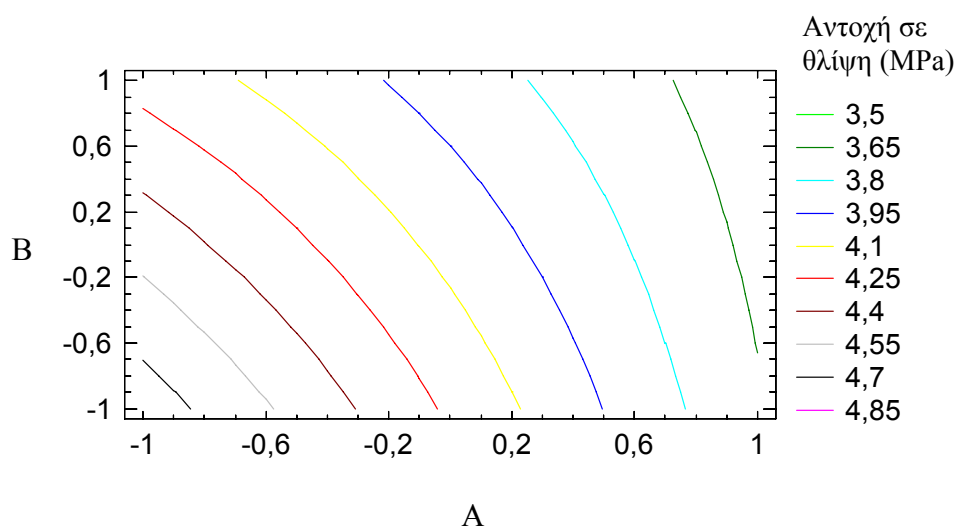
Σχήμα 6.7: Διάγραμμα ισοϋψών μεταβλητής απόκρισης παραγόντων A, C.

Από το Σχήμα 6.7 συμπεραίνεται ότι μια συγκεκριμένη τιμή αντοχής (που συμβολίζεται από μια συγκεκριμένη ισοϋψή) μπορεί να προκύψει από διαφορετικούς συνδυασμούς των παραγόντων A και C. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι, όπως και προηγουμένως, όσο μειώνεται ο παράγοντας A και ταυτόχρονα αυξάνεται ο παράγοντας C, δηλαδή από την κάτω δεξιά προς την πάνω αριστερή γωνία του διαγράμματος, η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται. Τέλος, παρατηρείται ότι για σταθερές τιμές του παράγοντα C, αύξηση του παράγοντα A προκαλεί μείωση στην αντοχή σε θλίψη, ενώ για σταθερές τιμές του παράγοντα A, αύξηση του παράγοντα C προκαλεί αύξηση στην αντοχή σε θλίψη. Μάλιστα, η μεταβολή της αντοχής πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο ρυθμό στην πρώτη περίπτωση από ότι στη δεύτερη (η επίδραση του παράγοντα A είναι πιο σημαντική από την επίδραση του παράγοντα C).

Παρόμοια συμπεράσματα μπορούν να προκύψουν και από τα τρισδιάστατα διαγράμματα επιφάνειας και τα διαγράμματα ισοϋψών μεταβλητής απόκρισης των παραγόντων A, B και B, C. Ενδεικτικά παρατίθενται στη συνέχεια τα αντίστοιχα διαγράμματα για τους παράγοντες A, B (Σχήματα 6.8 και 6.9). Από τα διαγράμματα αυτά συμπεραίνεται, ότι η ταυτόχρονη μείωση των παραγόντων A (θερμοκρασία) και B (χρόνος θέρμανσης) προκαλεί αύξηση στην αντοχή σε θλίψη. Έτσι, η βέλτιστη περιοχή αντοχής (περιοχή με μαύρο χρώμα) παρατηρείται όταν και οι δύο παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο (40 °C και 24 ώρες). Τέλος, διαπιστώνεται ότι η επίδραση του παράγοντα A είναι πιο σημαντική από την επίδραση του παράγοντα B.

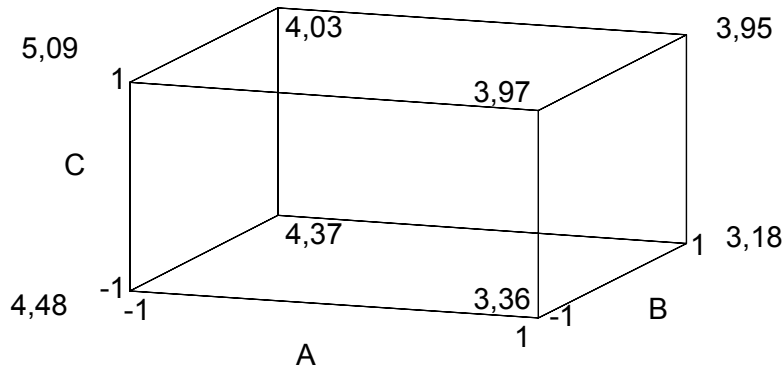


Σχήμα 6.8: Τρισδιάστατο διάγραμμα επιφάνειας μεταβλητής απόκρισης παραγόντων A, B.



Σχήμα 6.9: Διάγραμμα ισοϋψών μεταβλητής απόκρισης παραγόντων A, B.

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζεται ένα κυβικό διάγραμμα σε κάθε κορυφή του οποίου αναγράφεται η τιμή της μεταβλητής απόκρισης σε MPa. Οι άξονες X, Y, Z παριστάνουν τους παράγοντες A, B και C αντίστοιχα και λαμβάνουν τιμές από -1 (χαμηλό επίπεδο) έως 1 (υψηλό επίπεδο). Η μέγιστη τιμή αντοχής παρατηρείται όταν οι παράγοντες A και B βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο (40°C και 24 ώρες) και ο παράγοντας C στο υψηλό του (28 ημέρες). Η ελάχιστη τιμή αντοχής παρατηρείται όταν οι παράγοντες A και B βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο (60°C και 48 ώρες) και ο παράγοντας C στο χαμηλό του (7 ημέρες).



Σχήμα 6.10: Κυβικό διάγραμμα μεταβλητής απόκρισης (σε MPa) παραγόντων A, B και C.

6.6 Εξίσωση παλινδρόμησης

Η εξίσωση παλινδρόμησης υπολογίζει τη μεταβλητή απόκρισης (αντοχή σε θλίψη), όταν είναι γνωστή η μέση τιμή της και οι τιμές των επιδράσεων των παραγόντων. Η εξίσωση παλινδρόμησης δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$Y = 4,05 + (-0,88 / 2) X_A + (0,41 / 2) X_C + (-0,35 / 2) X_B, \text{ όπου}$$

Y: μεταβλητή απόκρισης,

4,05: μέση τιμή μεταβλητής απόκρισης,

-0,88: επίδραση παράγοντα A,

0,41: επίδραση παράγοντα C,

-0,35: επίδραση παράγοντα B.

Οι μεταβλητές X_A , X_C και X_B λαμβάνουν τιμές -1 ή +1 ανάλογα με το επίπεδο των παραγόντων A, C και B αντίστοιχα.

Οι τιμές των αντοχών που προκύπτουν με βάση την παραπάνω εξίσωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. Στον ίδιο πίνακα αναφέρονται και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές από τις οποίες με στατιστική επεξεργασία υπολογίστηκαν η μέση τιμή και οι τιμές των επιδράσεων που αναφέρονται προηγουμένως. Τέλος, στον Πίνακα 6.3 σημειώνεται η απόκλιση μεταξύ των τιμών της εξίσωσης παλινδρόμησης και των πειραματικών τιμών. Επειδή, η απόκλιση αυτή είναι πολύ μικρή συμπεραίνεται, ότι η εξίσωση παλινδρόμησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μεγάλη ακρίβεια για την εκτίμηση της αντοχής των γεωπολυμερών. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι εάν η απόκλιση ήταν μεγάλη, θα χρησιμοποιούνταν και οι τιμές των αλληλεπιδράσεων (AC, AB και BC) στον υπολογισμό της αντοχής. Στην

προκειμένη όμως περίπτωση, λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τρεις πιο σημαντικές στατιστικές επιδράσεις και οι υπόλοιπες θεωρούνται αμελητέες.

Πίνακας 6.3: Σύγκριση τιμών εξίσωσης παλινδρόμησης και πειραματικών τιμών αντοχών. Όλες οι τιμές δίδονται σε MPa.

Αύξοντας αριθμός	Πειραματικές τιμές	Τιμές από εξίσωση παλινδρόμησης	Απόκλιση
1	4,03	4,52	0,49
2	3,95	3,64	-0,31
3	5,10	4,87	-0,23
4	3,97	3,99	0,02
5	4,37	4,11	-0,26
6	3,18	3,23	0,05
7	4,49	4,46	-0,03
8	3,37	3,58	0,21

Κεφάλαιο 7

Ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερών με περίθλαση ακτίνων X

7.1 Περίθλαση ακτίνων X - Γενική θεώρηση

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Röntgen το 1895, ενώ τα αρχικά πειράματα υπέδειξαν ότι επρόκειτο για ηλεκτρομαγνητικά κύματα μήκους της τάξης των 10^{-10} m. Τα πρώτα πειράματα περίθλασης ακτίνων X πραγματοποιήθηκαν το 1912 από τον Friederich Knipping και από τον von Laue σε κρύσταλλο σφαλερίτη. Τα πειράματα αυτά επιβεβαίωσαν ότι οι ακτίνες X έχουν κυματικές ιδιότητες και ότι τα άτομα σε ένα κρύσταλλο είναι διευθετημένα σε κανονική διάταξη (κρυσταλλικό πλέγμα).

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων X, οι περισσότερες ακτίνες διέρχονται διαμέσου του κρυστάλλου χωρίς να σκεδαστούν (δηλ. να απορροφηθούν και στη συνέχεια να εκπεμφθούν εκ νέου από τα μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου), ορισμένες όμως υφίστανται σκέδαση, σχηματίζοντας μια εικόνα συμβολής που μπορεί να αποτυπωθεί σε φωτογραφικό φιλμ (φωτοταινία). Η εικόνα αυτή προκύπτει από την υπέρθεση (επαλληλία) όλων των σκεδαζόμενων ακτίνων και σχετίζεται με τη διάταξη των σχετικών θέσεων των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο (Young, 1991).

Η περίθλαση ακτίνων X είναι ένα πολύ σημαντικό ερευνητικό εργαλείο για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των στερεών. Είναι δυνατή η μελέτη της διάταξης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπως επίσης και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Η περίθλαση ακτίνων X παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην έρευνα της δομής υγρών και οργανικών μορίων.

Οι μέθοδοι μελέτης της κρυσταλλικής δομής των υλικών με περίθλαση ακτίνων X (ακτινολογικές μέθοδοι) διακρίνονται σε μονοκρυσταλλικές και πολυκρυσταλλικές ή μεθόδους κόνεως. Στην πρώτη περίπτωση αναλύεται ένας μόνο κρύσταλλος, ενώ στη δεύτερη περίπτωση αναλύονται πολλοί κρύσταλλοι που κονιοποιούνται.

7.2 Αποτελέσματα

Για τη διερεύνηση των μηχανισμών του γεωπολυμερισμού και τη μελέτη της δομής των γεωπολυμερών, χρησιμοποιήθηκε η πολυκρυσταλλική μέθοδος που στηρίζεται στη χρήση περιθλασίμετρου κόνεως. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση, τόσο των περιθλαστικών γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Η μέτρηση των γωνιών γίνεται με χρήση γωνιομέτρου, ενώ η μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X σε οποιαδήποτε γωνία γίνεται με τη βοήθεια σπινθηρομέτρων. Με την καταγραφή και επεξεργασία των εντάσεων των ανακλάσεων που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων αποστάσεων, είναι εφικτός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων στο παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Ειδικότερα, η ορυκτολογική ανάλυση των γεωπολυμερών έγινε με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D₅₀₀. Στη συνέχεια, με τη χρήση του λογισμικού Diffrac Plus αναλύθηκαν τα διαγράμματα ακτιναναλύσεων των γεωπολυμερών και προσδιορίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις τους. Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι κωδικοί των δοκιμίων, όπως επίσης οι συνθήκες θέρμανσης και ο χρόνος γήρανσης των γεωπολυμερών. Για τα γεωπολυμερή που έχουν κωδικό με αστερίσκο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH αντί NaOH στη σύνθεσή τους.

Πίνακας 7.1: Κωδικοί, συνθήκες θέρμανσης και χρόνος γήρανσης γεωπολυμερών.

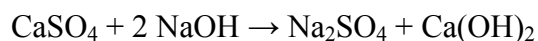
Δοκίμιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος θέρμανσης (ώρες)	Χρόνος γήρανσης (ημέρες)
B ₃	40	24	28
A ₇	40	24	7
Δ ₅ *	40	48	7
Δ ₆ *	60	48	7

Το διάγραμμα ακτιναναλύσεων της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1. Τα διαγράμματα ακτιναναλύσεων των γεωπολυμερών παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.2 και 7.3. Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των γεωπολυμερών για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH, ενώ στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των γεωπολυμερών για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH.

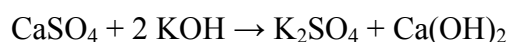
Από το διάγραμμα ακτιναναλύσεων της ιπτάμενης τέφρας προκύπτει, ότι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά της είναι: 1. Ασβεστίτης (CaCO_3), 2. Ανυδρίτης (CaSO_4), 3. Οξείδιο του ασβεστίου (CaO), 4. Χαλαζίας (SiO_2), 5. Ασβεστούχος αλβίτης $[(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8]$, 6. Γκελενίτης $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)]$ και 7. Πορτλανδίτης $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.

Όσον αφορά στα διαγράμματα ακτιναναλύσεων των δειγμάτων με γεωπολυμερή, η παρουσία υψηλού θορύβου είναι ένδειξη ότι περιέχουν και άμορφο υλικό. Στα διαγράμματα ακτιναναλύσεων των γεωπολυμερών για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH , παρατηρούνται οι εξής ορυκτολογικές φάσεις: 1. Ασβεστίτης (CaCO_3), 2. Καολινίτης $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, 3. Γκελενίτης $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)]$, 4. Χαλαζίας (SiO_2) και 5. Τεναρδίτης (Na_2SO_4). Οι ίδιες ακριβώς φάσεις παρατηρούνται και στα γεωπολυμερή για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH με τη διαφορά ότι, αντί του ορυκτού τεναρδίτης παρατηρείται το ορυκτό αρκανίτης (K_2SO_4).

Συγκρίνοντας τις ορυκτές φάσεις των γεωπολυμερών με αυτές της αρχικής τέφρας διαπιστώνεται ότι, οι φάσεις του ασβεστίτη, του γκελενίτη και του χαλαζία προϋπήρχαν στην τέφρα και επομένως προέρχονται από αυτή. Ειδικότερα, η φάση του ασβεστίτη είναι πρωτογενής και δευτερογενής, γιατί προέρχεται τόσο από τον ασβεστίτη της τέφρας όσο και από μετατροπή του οξειδίου του ασβεστίου και του πορτλανδίτη προς δευτερογενή ασβεστίτη. Η φάση του καολινίτη παρατηρείται στα γεωπολυμερή, επειδή ο καολινίτης χρησιμοποιείται ως υλικό ανάμιξης για τη σύνθεσή τους. Μάλιστα, η παρουσία του σημαίνει, ότι δεν αντέδρασε πλήρως κατά τις αντιδράσεις σχηματισμού των γεωπολυμερών. Τέλος, τα ορυκτά τεναρδίτης και αρκανίτης θεωρούνται δευτερογενή ορυκτά, αφού δεν προϋπήρχαν στα υλικά ανάμιξης για τη σύνθεση των γεωπολυμερών και σχηματίζονται από την αντίδραση του ανυδρίτη της τέφρας με το NaOH ή το KOH που χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο. Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις σχηματισμού τους είναι:

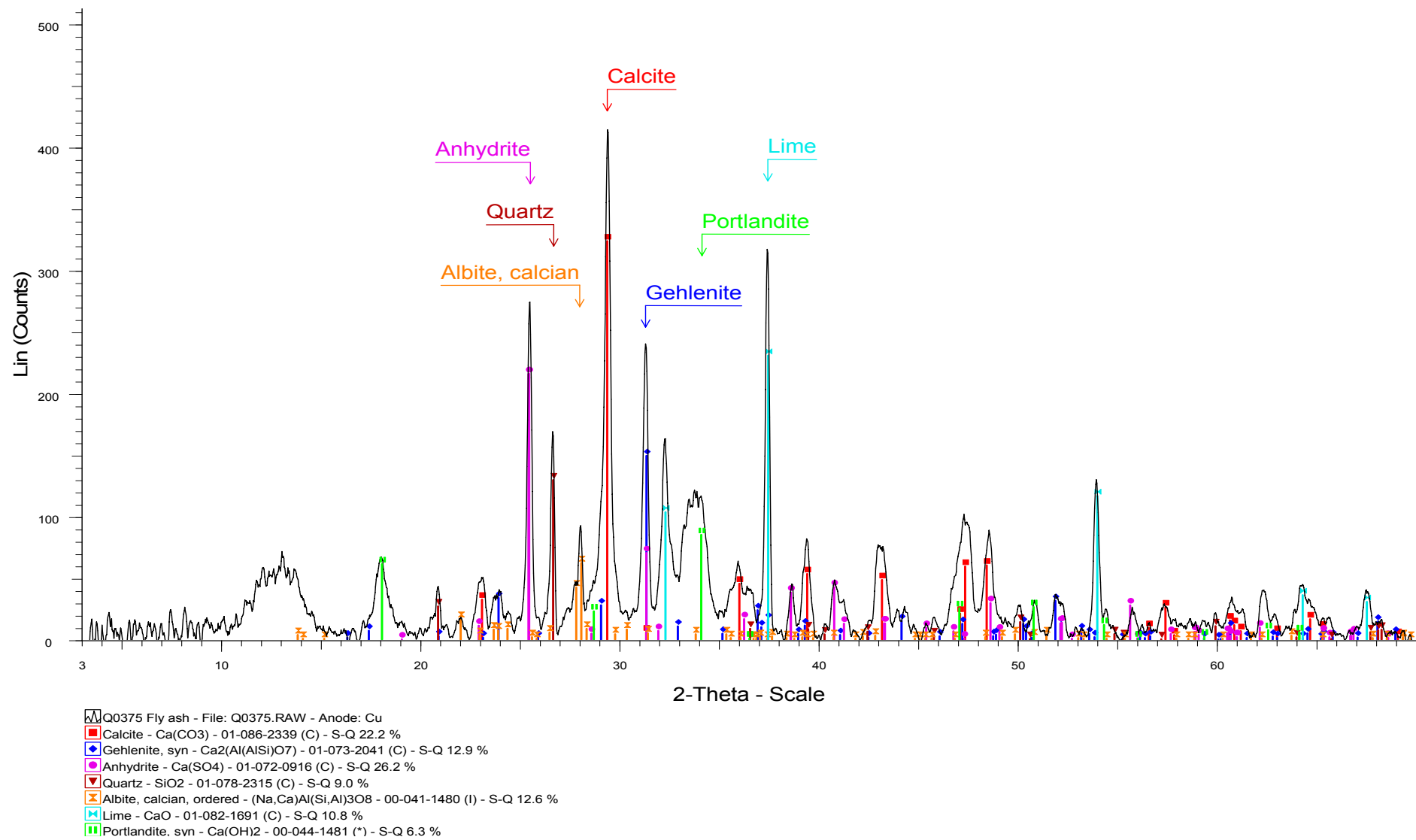


Ανυδρίτης Τεναρδίτης Πορτλανδίτης

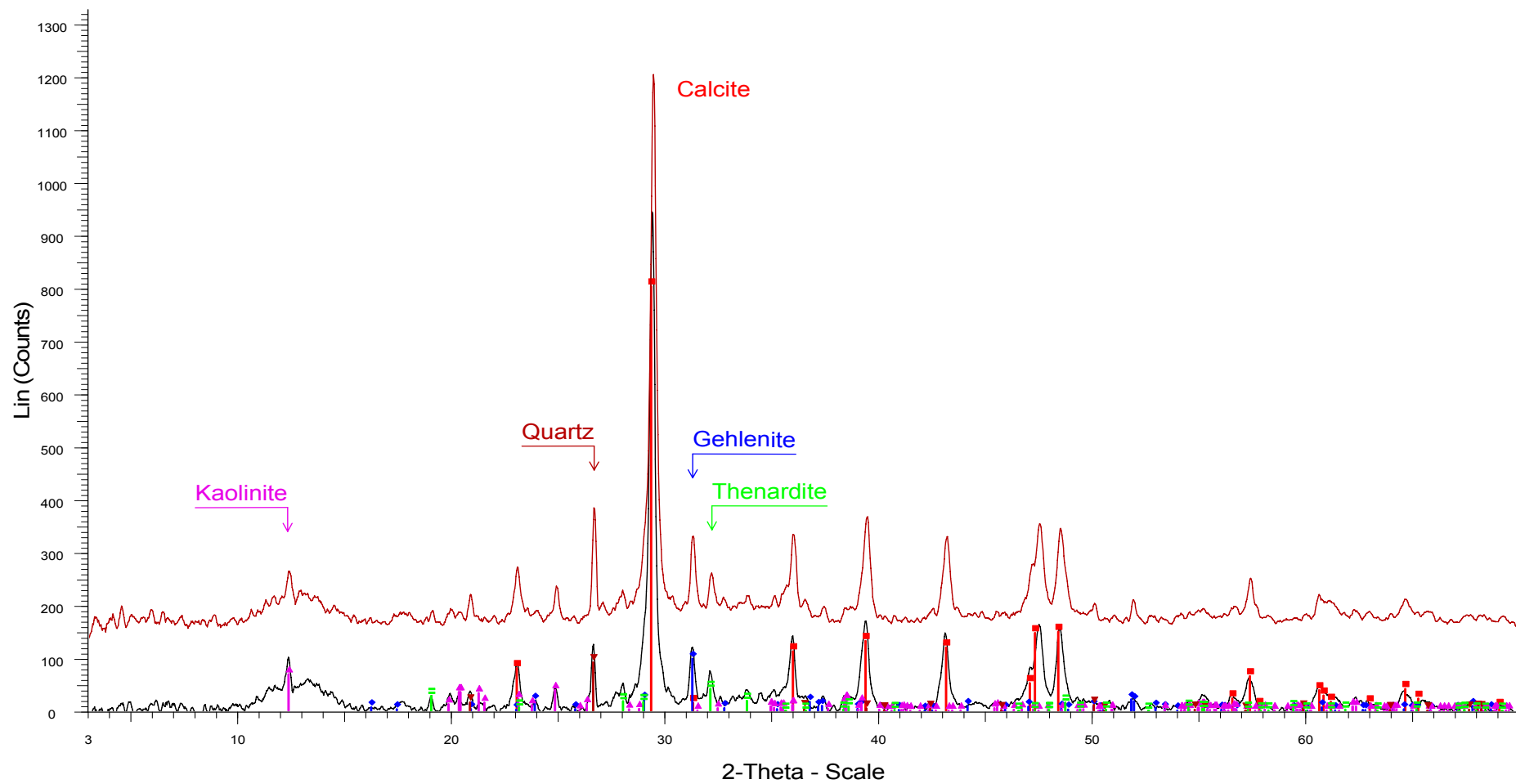


Ανυδρίτης Αρκανίτης Πορτλανδίτης

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις θα έπρεπε να παρατηρείται πορτλανδίτης στα γεωπολυμερή. Η απουσία του ωστόσο είναι πιθανό να οφείλεται στη μετατροπή του σε δευτερογενή ασβεστίτη.

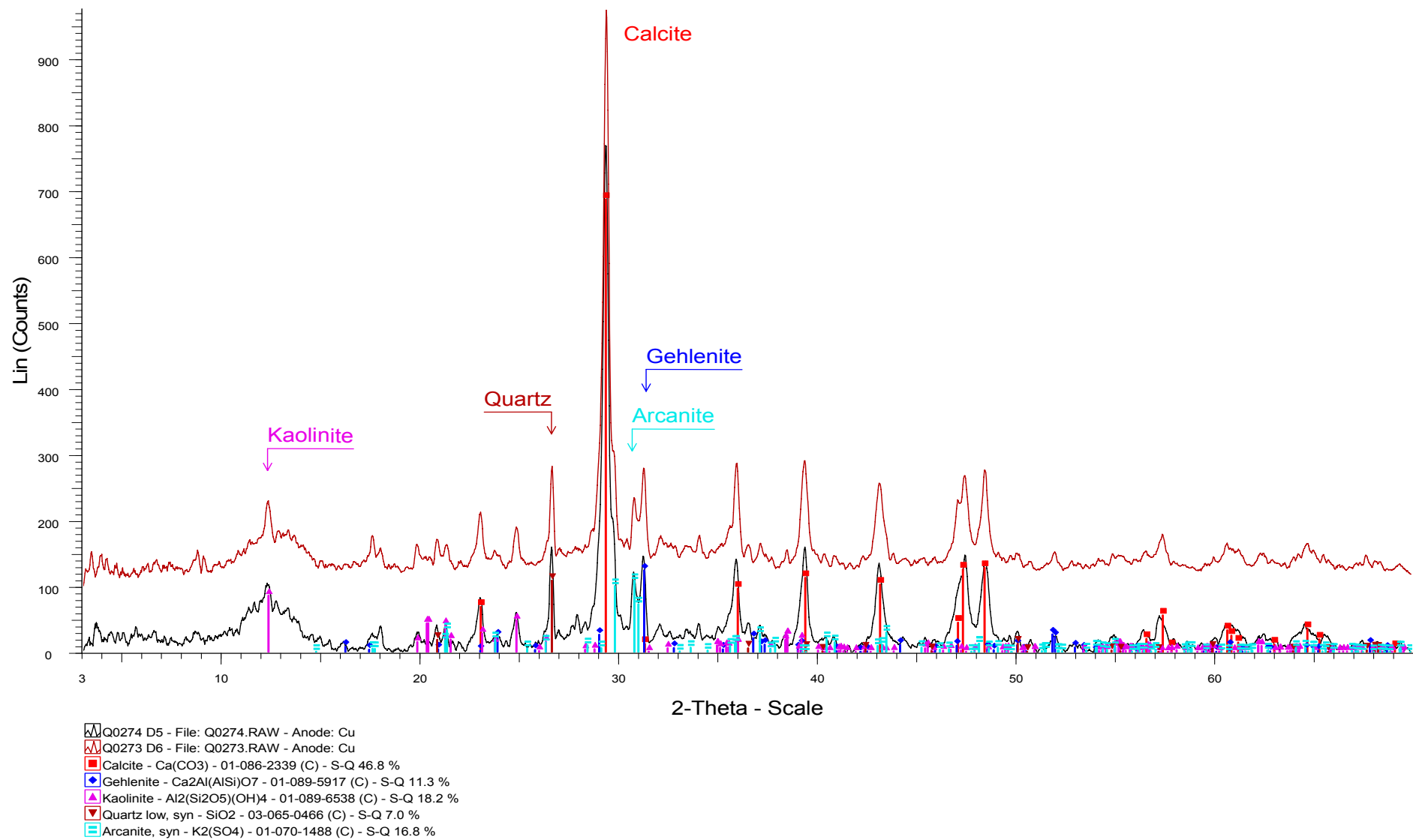


Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ακτινανάλυσεων ιπτάμενης τέφρας.



Q0144 B3 - File: Q0144.RAW - Anode: Cu
 Q0275 A7 - File: Q0275.RAW - Anode: Cu
 Calcite - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ - 01-086-2339 (C) - S-Q 61.0 %
 Gehlenite - $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ - 01-089-5917 (C) - S-Q 9.9 %
 Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ - 01-089-6538 (C) - S-Q 16.4 %
 Quartz low, syn - SiO_2 - 03-065-0466 (C) - S-Q 6.6 %
 Thenardite, syn - Na_2SO_4 - 01-074-1738 (C) - S-Q 6.1 %

Σχήμα 7.2: Διαγράμματα ακτιναναλύσεων γεωπολυμερών για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH.



Σχήμα 7.3: Διαγράμματα ακτινανάλυσεων γεωπολυμερών για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH.

Κεφάλαιο 8

Υπέρυθρη φασματοσκοπία γεωπολυμερών

8.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία - Γενική θεώρηση

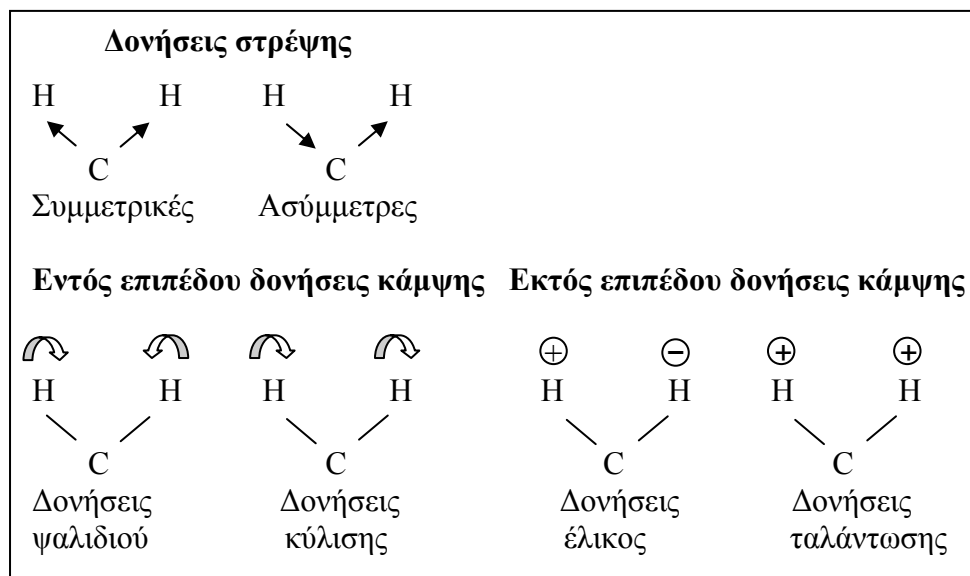
Οι υπέρυθρες ακτίνες είναι αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το ορατό φως (το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας κυμαίνεται από 0,78 έως 1000 μm). Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση διαφόρων υλικών. Η αρχή στην οποία στηρίζεται είναι ότι η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από συγκεκριμένες ομάδες ατόμων πραγματοποιείται για ορισμένα και ευκόλως αναγνωρίσιμα διαστήματα συχνοτήτων (ή μηκών κύματος). Έτσι, η απορρόφηση σε χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων δείχνει ποιες ομάδες ατόμων βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο υλικό.

Το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού ερμηνεύεται βάσει ορισμένων γνωστών περιοχών συχνοτήτων με την απορρόφηση να λαμβάνει χώρα μέσα σε στενά όρια. Ωστόσο, πολλές φορές παρατηρείται κάποια μετατόπιση των ορίων αυτών είτε λόγω της ηλεκτραρνητικότητας γειτονικών ομάδων ατόμων είτε λόγω της χωρικής γεωμετρίας των μορίων.

Ορισμένες ομάδες ατόμων απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία σε περισσότερες από μια περιοχές συχνοτήτων. Ο διαχωρισμός των ομάδων αυτών είναι εφικτός μόνο από χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων για τις οποίες η ακτινοβολία δεν απορροφάται από όλες τις ομάδες.

Οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης μπορεί να προέρχονται από δύο ειδών θεμελιώδεις δονήσεις 1) από δονήσεις ομάδων ατόμων όπως $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ και 2) από δονήσεις σκελετικών ομάδων, όπως είναι για παράδειγμα οι σκελετικές αλυσίδες μορίων, π.χ. $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$. Επίσης, οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης είναι δυνατόν να προέρχονται 1) από δονήσεις στρέψης, δηλαδή δονήσεις που προκαλούν αλλαγές στο μήκος των δεσμών των μορίων και 2) από δονήσεις κάμψης, δηλαδή δονήσεις που προκαλούν αλλαγές στη γωνία των δεσμών των μορίων. Κάθε μία από τις προαναφερθείσες δονήσεις μπορεί να προκύπτει από συμμετρικές ή ασύμμετρες δονήσεις. Στο Σχήμα 8.1 παρουσιάζονται οι τρόποι δόνησης της ομάδας του μεθυλενίου (CH_2). Γενικά, ένα οποιοδήποτε άτομο το οποίο

ενώνεται με δύο άλλα άτομα, δηλαδή κάθε ομάδα της μορφής AX_2 , υφίσταται παρόμοιες δονήσεις όπως αυτές του CH_2 (π.χ. οι ομάδες NH_2 και NO_2).



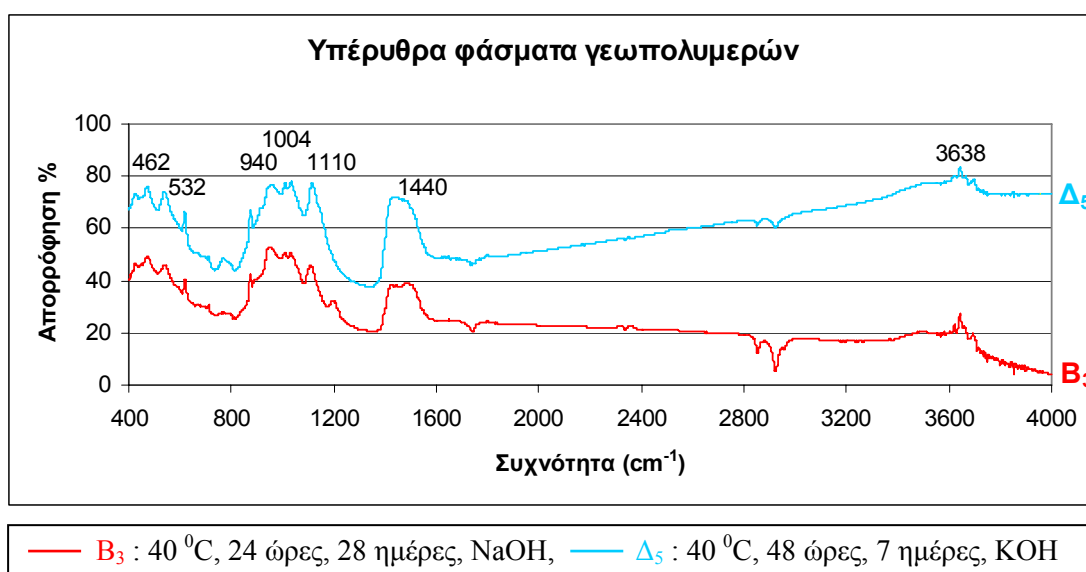
Σχήμα 8.1: Τρόποι δόνησης ομάδας μεθυλενίου (CH_2).

Οι ζώνες συχνότητας απορρόφησης λόγω δονήσεων στρέψης μιας ομάδας ατόμων είναι υψηλότερες από εκείνες λόγω δονήσεων κάμψης. Αυτό συμβαίνει διότι, απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για τη στρέψη μιας ομάδας ατόμων παρά για την κάμψη, εξαιτίας της δύναμης του δεσμού που αντιτίθεται στην αλλαγή. Ακόμη, σε δεσμούς με υδρογόνο οι ζώνες συχνότητας λόγω δονήσεων στρέψης είναι υψηλότερες από εκείνες σε δεσμούς με άτομα μεγαλύτερης μάζας (π.χ. κατά την ένωση υδρογόνου με αλογόνα η συχνότητα μειώνεται με τη σειρά $H - F > H - Cl > H - Br > H - I$). Επίσης, σε τριπλούς δεσμούς οι ζώνες συχνότητας λόγω δονήσεων στρέψης είναι υψηλότερες από εκείνες σε διπλούς δεσμούς, οι οποίες με τη σειρά τους είναι υψηλότερες από εκείνες σε απλούς δεσμούς (π.χ. στον δεσμό μεταξύ 2 ατόμων άνθρακα η συχνότητα αυξάνεται με τη σειρά $C - C < C = C < C \equiv C$).

8.2 Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας γεωπολυμερών

Για την ανάλυση των γεωπολυμερών με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μελετήθηκαν 2 δείγματα γεωπολυμερών με κωδικούς B₃ και Δ₅. Πιο αναλυτικά, για την παρασκευή του κάθε δείγματος αναμίχθηκε 1,5 mg σκόνης γεωπολυμερούς με 150 mg σκόνης KBr με σκοπό το σχηματισμό ενός ομογενούς

μίγματος. Το μίγμα το οποίο προέκυψε συμπιέστηκε υπό την επίδραση υψηλής πίεσης (6 τόνοι) και δημιουργήθηκε ένας λεπτός κυκλικός δίσκος. Στη συνέχεια, το κάθε δείγμα ξηράνθηκε ώστε να χάσει την πιθανή υγρασία του και εισήχθη σε φασματόμετρο Fourier Transform υπέρυθρων ακτινών μοντέλου Perkin Elmer 1000. Τα υπέρυθρα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των 2 δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι το KBr που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των δειγμάτων είναι διαυγές κατά την υπέρυθρη φασματοσκοπία.



Σχήμα 8.2: Υπέρυθρα φάσματα γεωπολυμερών B₃ και Δ₅.

Η κορυφή στα 462 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου της ομάδας Si – O (Lee and Van Deventer, 2002, Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999). Η κορυφή στα 532 cm⁻¹ οφείλεται σε δομές διπλής αλυσίδας τετραέδρων Si και Al (Bakharev, 2004). Η κορυφή στα 940 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις στρέψης της ομάδας Si – O (Swanepoel and Strydom, 2002). Οι κορυφές στα 1004 και 1010 cm⁻¹ οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις στρέψης των ομάδων Si – O και Al – O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα (Madani, 1990). Η κορυφή στα 1110 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις στρέψης της ομάδας Si – O (Swanepoel and Strydom, 2002). Η πεπλατυσμένη κορυφή στην περιοχή 1410 έως 1490 cm⁻¹ είναι αποτέλεσμα της παρουσίας Na₂CO₃ λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης (Lee and Van Deventer, 2002). Όταν η ποσότητα του Na στο γεωπολυμερές είναι μεγάλη μέρος του Na μεταφέρεται στην επιφάνεια και ενανθρακώνεται με το CO₂ της ατμόσφαιρας. Η κορυφή στα 3638 cm⁻¹ υποδηλώνει την ύπαρξη νερού στα δείγματα (Socrates, 2001).

Κεφάλαιο 9

Δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας

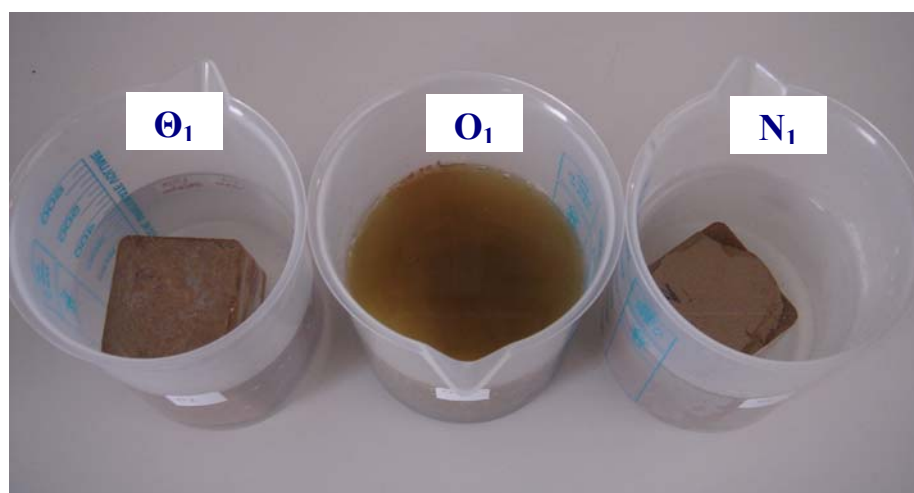
9.1 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Η χρήση των γεωπολυμερών ως συστήματα αδρανοποίησης τοξικών συστατικών και για την παραγωγή δομικών προϊόντων προϋποθέτει υψηλή ανθεκτικότητα ως προς την προσβολή σε οξέα και πολύ καλή αντοχή σε περιβάλλοντα γλυκού και αλμυρού νερού, όπως επίσης και σε εναλλασσόμενους κύκλους ψύξης – θέρμανσης. Ως εκ τούτου, προκειμένου να μελετηθεί εργαστηριακά η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα, έγιναν δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας, οι οποίες περιελάμβαναν μελέτη της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας μετά από εμφάνισή τους σε απεσταγμένο νερό, σε θαλασσίνο νερό, σε διάλυμα HCl και μετά από κύκλους ψύξης – θέρμανσης.

Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής: Αρχικά, παρασκευάστηκαν 15 δοκίμια γεωπολυμερών με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες. Για την παρασκευή των δοκιμίων έγινε ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας, καολινίτη και διαλυμάτων υδροξειδίου του νατρίου και πυριτικού νατρίου, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4. Μετά από περίοδο 28 ημερών, 3 δοκίμια βυθίστηκαν σε δοχεία με απεσταγμένο νερό (το κάθε δοκίμιο σε ξεχωριστό δοχείο) και αφέθηκαν εκεί για 1, 2 και 3 μήνες αντίστοιχα. Το ίδιο ακριβώς έγινε και με άλλα 6 δοκίμια με τη διαφορά ότι, τα 3 βυθίστηκαν σε θαλασσίνο νερό και τα άλλα 3 σε διάλυμα HCl κανονικότητας 1 N. Επίσης, άλλα 3 δοκίμια θερμάνθηκαν σε φούρνο στους 60 °C για 1 εβδομάδα και ύστερα ψύχθηκαν στους -10 °C σε ψυγείο για το ίδιο διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε συνολικά για χρονικό διάστημα 1, 2 και 3 μηνών αντίστοιχα. Τέλος, τα τελευταία 3 δοκίμια αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 1, 2 και 3 μήνες αντίστοιχα. Στον Πίνακα 9.1 αναφέρονται οι κωδικοί των δοκιμίων και το αντίστοιχο χρονικό διάστημα που παρέμεινε το κάθε δοκίμιο στις εκάστοτε συνθήκες. Ακόμη, στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζονται 3 δοκίμια γεωπολυμερών αμέσως μετά τη βύθισή τους σε δοχεία με θαλασσίνο νερό, διάλυμα HCl και απεσταγμένο νερό αντίστοιχα.

Πίνακας 9.1: Κωδικοί και χρόνος παραμονής δοκιμίων στις διάφορες συνθήκες.

Θερμοκρασία δωματίου	Απεσταγμένο νερό	Θαλασσινό νερό	Διάλυμα HCl 1 N	Θέρμανση - Ψύξη
K₁	N₁	Θ₁	O₁	Φ₁
1 μήνας	1 μήνας	1 μήνας	1 μήνας	1 μήνας
K₂	N₂	Θ₂	O₂	Φ₂
2 μήνες	2 μήνες	2 μήνες	2 μήνες	2 μήνες
K₃	N₃	Θ₃	O₃	Φ₃
3 μήνες	3 μήνες	3 μήνες	3 μήνες	3 μήνες



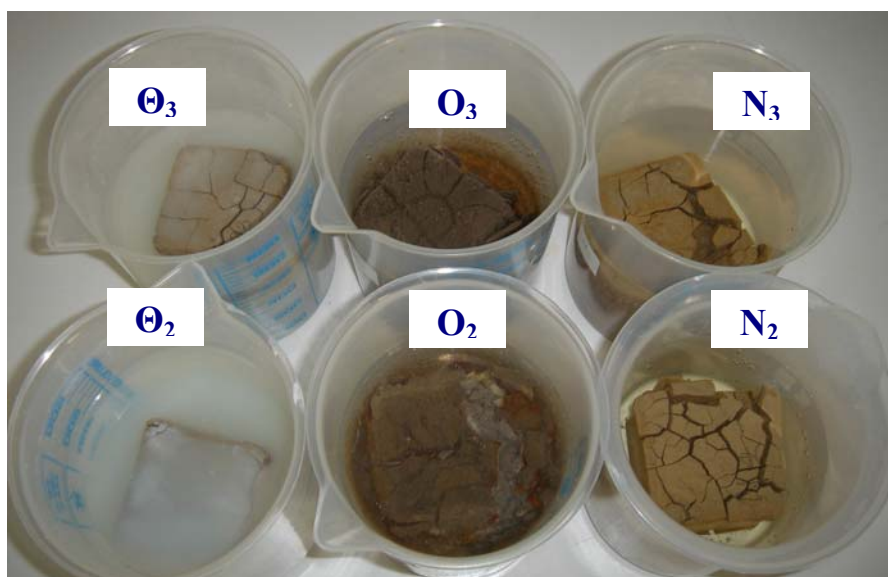
Σχήμα 9.1: Δοκίμια γεωπολυμερών αμέσως μετά τη βύθισή τους σε δοχεία με θαλασσινό νερό, διάλυμα HCl και απεσταγμένο νερό αντίστοιχα.

9.2 Αποτελέσματα

Μετά τον επιθυμητό χρόνο παραμονής (1, 2 ή 3 μήνες) των γεωπολυμερών στις διάφορες συνθήκες, μετρήθηκε η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν με τη μηχανή φόρτισης TRI-SCAN 50, όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 5. Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2. Για τα γεωπολυμερή με κωδικούς N₂, N₃, Θ₃, O₂, O₃ και Φ₃ δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός της αντοχής σε θλίψη γιατί καταστράφηκαν, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.2.

Πίνακας 9.2: Αντοχή σε θλίψη για γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα.

Δοκίμιο	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
K ₁	5,10
K ₂	4,75
K ₃	3,67
N ₁	4,49
N ₂	-
N ₃	-
Θ ₁	5,41
Θ ₂	3,05
Θ ₃	-
O ₁	3,76
O ₂	-
O ₃	-
Φ ₁	5,38
Φ ₂	5,47
Φ ₃	-



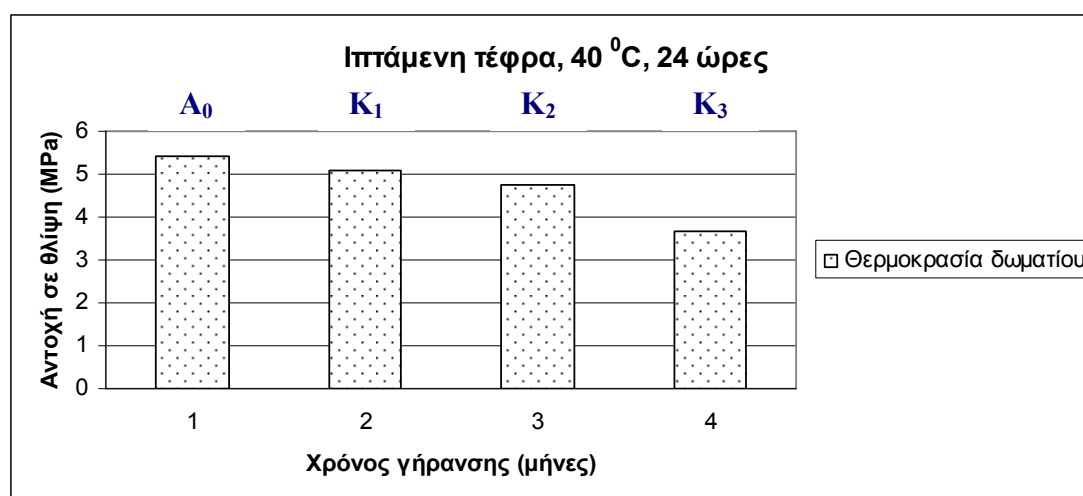
Σχήμα 9.2: Τα γεωπολυμερή Θ₃, O₂, O₃, N₂ και N₃ καταστράφηκαν.

Από τον Πίνακα 9.2 συμπεραίνεται, ότι εκτός της θερμοκρασίας δωματίου, για οποιαδήποτε άλλη συνθήκη (απεσταγμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα HCl, ψύξη – θέρμανση) κανένα γεωπολυμερές δεν είναι ανθεκτικό για χρονικό διάστημα 3 μηνών. Αντίθετα, για χρονικό διάστημα 2 μηνών τα γεωπολυμερή σε θερμοκρασία δωματίου, σε θαλασσινό νερό και σε συνθήκες ψύξης – θέρμανσης είναι ανθεκτικά, ενώ για χρονικό διάστημα 1 μηνός όλα τα γεωπολυμερή είναι ανθεκτικά.

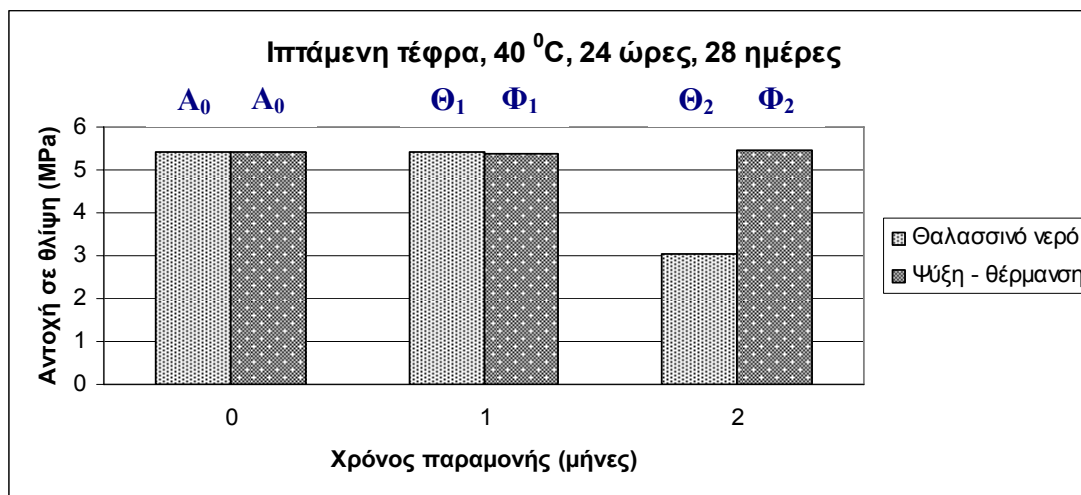
Για την καλύτερη ερμηνεία των τιμών αντοχής σε θλίψη όλων των γεωπολυμερών σχεδιάστηκαν σχετικά ιστογράμματα (Σχήματα 9.3, 9.4 και 9.5). Επίσης, προκειμένου να υπάρχει μια πιο τεκμηριωμένη θεώρηση, όσον αφορά στην τιμή της αντοχής σε θλίψη πριν και μετά την παραμονή των γεωπολυμερών στις διάφορες συνθήκες, μετρήθηκε η αντοχή ενός ακόμη γεωπολυμερούς με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες στο οποίο δόθηκε κωδικός A₀ και η τιμή της αντοχής του (5,4 MPa) παρουσιάζεται στα ιστογράμματα.

Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου γήρανσης (1, 2, 3 και 4 μήνες) στην αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών (A₀, K₁, K₂ και K₃) με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες. Στο Σχήμα 9.4 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου παραμονής των γεωπολυμερών (0, 1 και 2 μήνες) σε θαλασσινό νερό (A₀, Θ₁ και Θ₂) και σε συνθήκες ψύξης – θέρμανσης (A₀, Φ₁ και Φ₂), στην αντοχή τους σε θλίψη.

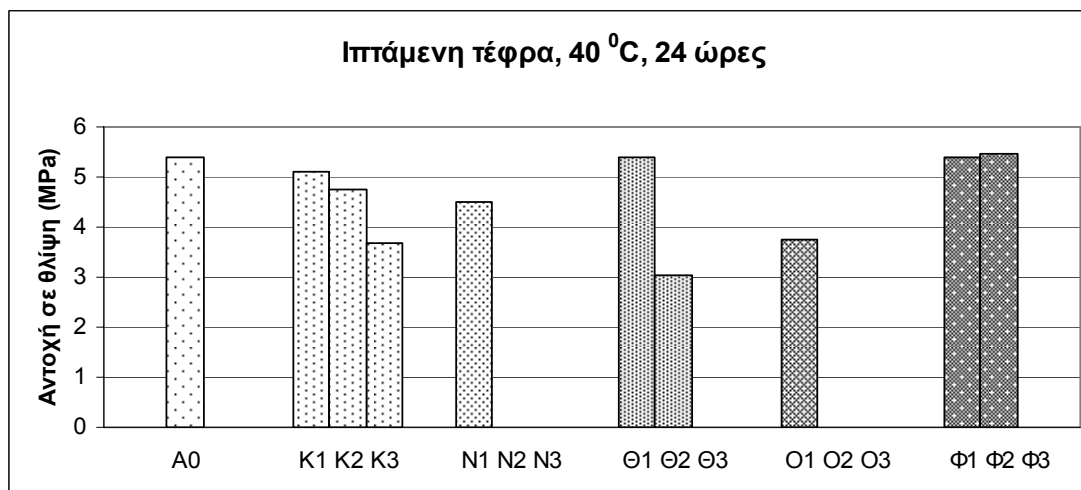
Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζονται οι τιμές των αντοχών σε θλίψη πριν και μετά την παραμονή των γεωπολυμερών για 1, 2 και 3 μήνες στις διάφορες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου, απεσταγμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα HCl, ψύξη – θέρμανση).



Σχήμα 9.3: Ιστόγραμμα αντοχής σε θλίψη συναρτήσει χρόνου γήρανσης γεωπολυμερών σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 9.4: Ιστόγραμμα αντοχής σε θλίψη συναρτήσει χρόνου παραμονής γεωπολυμερών σε θαλασσινό νερό και σε συνθήκες ψύξης – θέρμανσης.



Σχήμα 9.5: Ιστόγραμμα αντοχής σε θλίψη πριν και μετά την παραμονή των γεωπολυμερών για 1, 2 και 3 μήνες στις διάφορες συνθήκες.

Από τα Σχήματα 9.3, 9.4 και 9.5 συμπεραίνεται ότι:

- Ο χρόνος γήρανσης (1, 2, 3 και 4 μήνες) επηρεάζει αρνητικά την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών σε θερμοκρασία δωματίου (μείωση αντοχής σε ποσοστό 32 % μετά από 4 μήνες).
- Το απεσταγμένο και θαλασσινό νερό, το διάλυμα HCl, όπως επίσης και οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ψύξης – θέρμανσης επιδρούν αρνητικά στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών (για χρονικό διάστημα 3 μηνών κανένα γεωπολυμερές δεν είναι ανθεκτικό).

- Όσον αφορά στην επίδραση του θαλασσινού νερού διαπιστώνεται, ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των γεωπολυμερών σε αυτό, τόσο μειώνεται η αντοχή σε θλίψη (μείωση αντοχής σε ποσοστό 43 % μετά από 2 μήνες). Επίσης, σε συνθήκες ψύξης – θέρμανσης συμπεραίνεται, ότι τα γεωπολυμερή μέχρι και το χρονικό διάστημα των 2 μηνών διατηρούν περίπου σταθερή την αντοχή τους σε θλίψη.
- Για χρόνο παραμονής των γεωπολυμερών 1 μηνός στις διάφορες συνθήκες, τα γεωπολυμερή σε θαλασσινό νερό και σε συνθήκες ψύξης – θέρμανσης δεν παρουσίασαν καμία μείωση της αντοχής τους σε θλίψη. Μικρή μείωση παρουσίασε το γεωπολυμερές σε απεσταγμένο νερό, ενώ το γεωπολυμερές σε διάλυμα HCl παρουσίασε τη μικρότερη αντοχή (μείωση της αντοχής του σε ποσοστό 30 %).

Κεφάλαιο 10

Συμπεράσματα - Προτάσεις

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποδεικνύει ότι, με τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα η αξιοποίηση της υπτάμενης τέφρας για την παραγωγή εμπορεύσιμων προϊόντων με τη βοήθεια της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού, δεν είναι εφικτή. Είναι όμως εφικτή η σταθεροποίησή της, όταν αυτή αποτίθεται σε επιφανειακές περιοχές.

Προκειμένου να καθοριστεί η επίδραση των τριών παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν (παράγοντας Α: θερμοκρασία θέρμανσης, παράγοντας Β: χρόνος θέρμανσης και παράγοντας C: χρόνος γήρανσης γεωπολυμερών) στη μεταβλητή απόκρισης (αντοχή γεωπολυμερών σε μονοαξονική θλίψη), εκτελέστηκε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα. Ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, είναι ο παράγοντας Α, η επίδραση του οποίου είναι μάλιστα αρνητική.

Οι βέλτιστες συνθήκες του παραγοντικού πειράματος, στις οποίες επιτεύχθηκε η μέγιστη αντοχή (5,12 MPa), είναι:

- Θερμοκρασία: 40 °C
- Χρόνος θέρμανσης: 24 ώρες
- Χρόνος γήρανσης: 28 ημέρες

Η χρήση διαλύματος KOH αντί NaOH επιδρά θετικά στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Η μέγιστη τιμή αντοχής που μετρήθηκε με χρήση KOH, είναι 5,39 MPa.

Από την ορυκτολογική ανάλυση των γεωπολυμερών με περίθλαση ακτίνων Χ προκύπτει ότι, οι δευτερογενείς φάσεις που προσδιορίστηκαν είναι ασβεστίτης (πρωτογενής και δευτερογενής), τεναρδίτης (Na_2SO_4) και αρκανίτης (K_2SO_4). Η φάση του τεναρδίτη προσδιορίστηκε στα γεωπολυμερή με NaOH, ενώ η φάση του αρκανίτη προσδιορίστηκε στα γεωπολυμερή με KOH.

Από την ανάλυση των γεωπολυμερών με υπέρυθη φασματοσκοπία προκύπτει ότι, οι περισσότερες κορυφές οφείλονται σε δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου της ομάδας Si – O και σε δονήσεις στρέψης των ομάδων Si – O και Al – O.

Από τις δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας διαπιστώνεται ότι, σε όλες τις συνθήκες (απεσταγμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα HCl, ψύξη – θέρμανση) εκτός της θερμοκρασίας δωματίου, κανένα γεωπολυμερές δεν είναι ανθεκτικό για χρονικό διάστημα 3 μηνών. Αντίθετα, για χρονικό διάστημα 2 μηνών τα γεωπολυμερή σε θερμοκρασία δωματίου, σε θαλασσινό νερό και σε συνθήκες ψύξης – θέρμανσης είναι ανθεκτικά, ενώ για χρονικό διάστημα 1 μηνός όλα τα γεωπολυμερή είναι ανθεκτικά. Επίσης, για χρονική διάρκεια 1 μηνός το γεωπολυμερές σε διάλυμα HCl παρουσίασε τη μικρότερη αντοχή (μείωση της αντοχής του σε ποσοστό 30 %).

Πρέπει να επισημανθεί, ότι για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών και την καλύτερη διερεύνηση των μηχανισμών του γεωπολυμερισμού, είναι απαραίτητο να γίνουν περισσότερα πειράματα με τα ίδια ποσοστά ανάμιξης των υλικών και αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία. Επίσης, πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης ή και διαφορετικά υλικά (π.χ. προσθήκη άλλων αργιλοπυριτικών ορυκτών) και αντιδραστήρια (π.χ. χρήση διαλύματος πυριτικού καλίου (K_2SiO_3) αντί πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3)), όπως επίσης και νέες τεχνικές μελέτης της δομής των γεωπολυμερών (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)).

Βιβλιογραφία

Διεθνής

1. Agatzini – Leonardou, S., (1984). Factorial designs in the strategy of chemical experimentation, *Mineral Wealth*, Vol. 32, pp. 37-48.
2. Bakharev, T., (2004). Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*.
3. Barbosa, V.F.F., K.J.D. MacKenzie and C. Thaumaturgo, (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 2, pp. 309-317.
4. Barbosa, V.F.F. and K.J.D. MacKenzie, (2003). Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, pp. 319-331.
5. Barbosa, V.F.F. and K.J.D. MacKenzie, (2003). Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 1477-1482.
6. Box, G.E.P., W.G. Hunter and J.S. Hunter, (1978). *Statistics for experiments*, John Wiley, New York.
7. Cheng, T.W. and J.P. Chiu, (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering*, Vol. 16, pp. 205-210.
8. Comrie, D.C. and J. Davidovits, (1998). Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals, *Geopolymer '88*, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1, 125-134.
9. Davidovits, J., (1987). Ancient and modern concretes: What is the real difference? *Concrete International*, 9, pp. 23-25.
10. Davidovits, J., (1988). Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process, *Geopolymer '88*, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1, 49-67.
11. Davidovits, J., (1988). Geopolymer chemistry and properties, *Geopolymer '88*, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1, 25-48.
12. Davidovits, J., (1993). From ancient concrete to geopolymers, *Arts et Metiers*, Mag. 180, 8-16.

13. Davidovits, J., (1994). Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, *Journal of Materials and Education*, Vol. 16 (2&3), pp. 91-137.
14. Davidovits, J., (1994). Properties of geopolymer cements, *Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 131-149.
15. Davidovits, J., (1999). Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: *Proc. 2nd International Conference Geopolymere '99*, pp. 9-39.
16. Davidovits, J., D.C. Comrie, J.H. Paterson and D.J. Ritcey, (1990). Geopolymeric concretes for environmental protection, *Concrete International*, 30-40.
17. Davidovits, J., M. Davidovics and N. Davidovits, (1994). Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained, U. S. Patent no. 5,342,595.
18. Krivenko, P.V. and J.V. Skurchinskaya, (1991). Fly ash containing geocements. In: *1991 Shanghai International Conference on the Utilisation of Fly Ash and other Coal Combustion By-Products*, pp. 64-1 – 64-7.
19. Krivenko, P.V., J. Brandstetr and G.S. Rostovskaya, (1998). Effective binders and concretes with solid residue of fluidized coal combustion. In: *6th CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Bangkok, Thailand, pp. 657-670.
20. Krivenko, P.V., (2000). Peculiarity of formation of the contact zone (slag alkaline cement- mineral wool). In: *Cement and Concrete Technology in the 2000, Second International Symposium*, 6-10 September, Istanbul, Turkey, pp. 553-561.
21. Lee, W.K.W. and J.S.J. Van Deventer, (2002). The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 211, pp. 115-126.
22. Madani, A., (1990). ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation, *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, pp. 760-765.
23. Palomo, A., A. Macias, M.T. Blanco and F. Puertas, (1992). Physical, chemical and mechanical characterisation of geopolymers. In *9th International Congress on the Chemistry of Cement*, pp. 505-511.

24. Palomo, A., M.T. Blanco-Varela, F. Granizo, T. Vazquez and M.W. Grutzeck, (1999a). Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29 (7), pp. 997-1004.
25. Palomo, A., M.W. Grutzeck and M.T. Blanco-Varela, (1999b). Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29 (8), pp. 1323-1329.
26. Pentari, D., A.E. Foscolos and V. Perdikatsis, (2004). Trace element contents in the Domeniko lignite deposit, Elassona basin, Central Greece, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 58, pp. 261-268.
27. Socrates, G., (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd, 3rd edition, England.
28. Swaine, D.J. and F. Goodarzi, (1995). Environmental aspects of trace elements in coal, pp. 221-262.
29. Swaine, D.J., (2000). Why trace elements are important, *Fuel Processing Technology* 65-66 (2000), pp. 21-33.
30. Swanepoel, J.C. and C.A. Strydom, (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*, Vol. 17, pp. 1143-1148.
31. Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. Van Deventer and L. Lorenzen, (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications, *Minerals Engineering*, Vol. 10 (7), pp. 659-669.
32. Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. Van Deventer and A. Schwartzman, (1998). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering*, Vol. 12 (1), pp. 75-91.
33. Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. Van Deventer and L. Lorenzen, (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, *Metall. Mater. Trans., B* 29, pp. 283-291.
34. Van Jaarsveld, J.G.S. and J.S.J. Van Deventer, (1999). The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1189-1200.
35. Van Jaarsveld, J.G.S., G.C. Lukey, and J.S.J. Van Deventer, (2000). The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerisation. *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, 5/2000, MINPREX 2000, Melbourne, Australia, pp. 363-371.

36. Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey, (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 89, pp. 63-73.
37. Xenidis A., E. Mylona and I. Paspaliaris, (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes, *Waste Management*, Vol. 22, pp. 631-641.
38. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Minerals and Processing* Vol. 59 (3), pp. 247-266.
39. Xu, H., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey, (2001). The effect of alkali metals on the preferential geopolymerisation of stilbite/kaolinite mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 40 (17), pp. 3749-3756.
40. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, (2002). Geopolymerisation of multiple minerals, *Minerals Engineering*, Vol. 15, pp. 1131-1139.
41. Yip, C.K. and J.S.J. Van Deventer, (2001). Effect of granulated blast furnace slag on geopolymerisation. In: *CD-ROM Proceedings of 6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, 23-27 September 2001.

Ελληνική

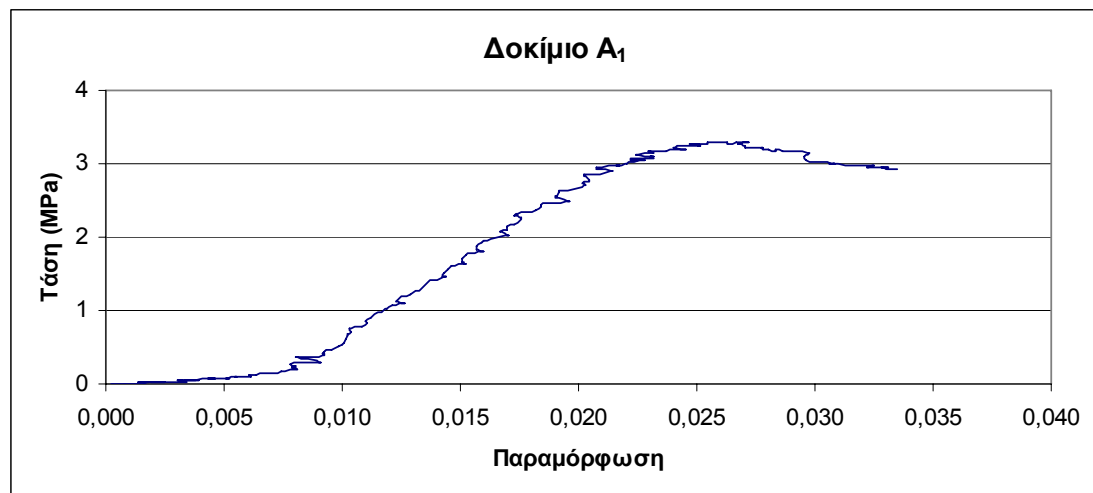
1. Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σ., (1983). Χρήση του παραγοντικού σχεδιασμού στον μεταλλουργικό πειραματισμό, *Μεταλλειολογικά – Μεταλλουργικά Χρονικά*, 54, σελ. 51-54.
2. Ζαχαράκη, Δ., (2005). Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, *Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης*.
3. Κρητικάκη, Α., (2002). Παραγωγή προσροφητικών υλικών από την ιπτάμενη τέφρα, *Μεταπτυχιακή εργασία, Διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα: Έλεγχος ποιότητας και διαχείριση περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης*.
4. Τύπου, Γ., (2002). Μελέτη των υδατοδιαλυτών βαρέων και τοξικών μετάλλων σε αναπλασθέντα και καλλιεργούμενα εδάφη των ανθρακωρυχείων της ευρύτερης περιοχής Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου. Επίδραση στους καρπούς, *Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης*.

5. Young, H.D., (1991). Πανεπιστημιακή φυσική, Τόμος Β: Ηλεκτρομαγνητισμός – Οπτική – Σύγχρονη φυσική, Έκδοση συμπληρωμένη με σύγχρονη φυσική, Όγδοη έκδοση, Για την Ελληνική Γλώσσα Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.

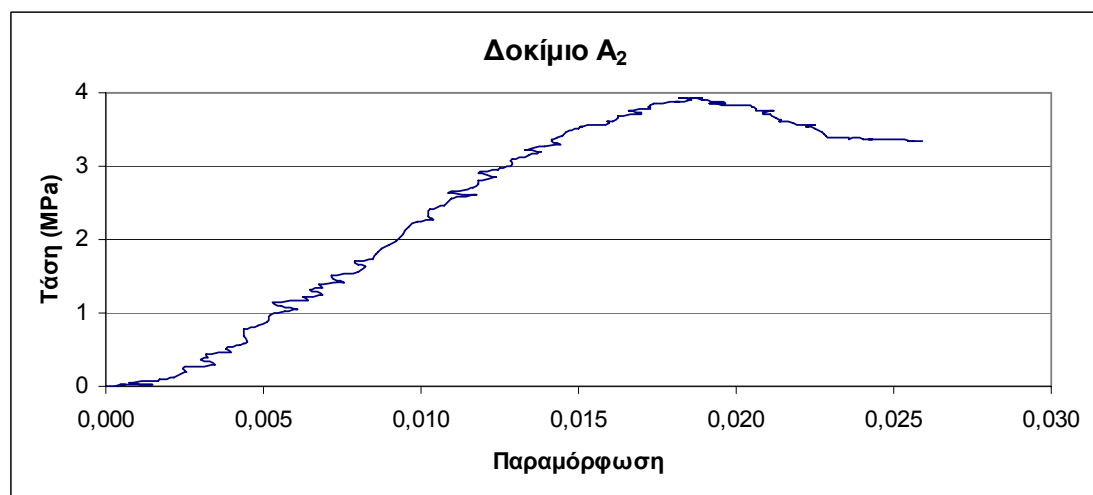
Παράρτημα:

Καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης

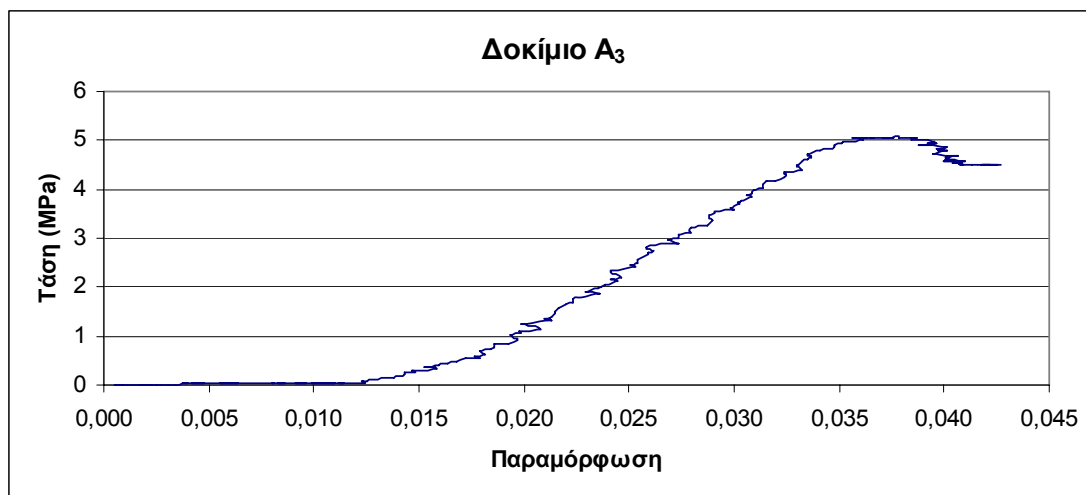
Στα Σχήματα 1 – 18 του Παραρτήματος παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης μετά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης στα δοκίμια των γεωπολυμερών.



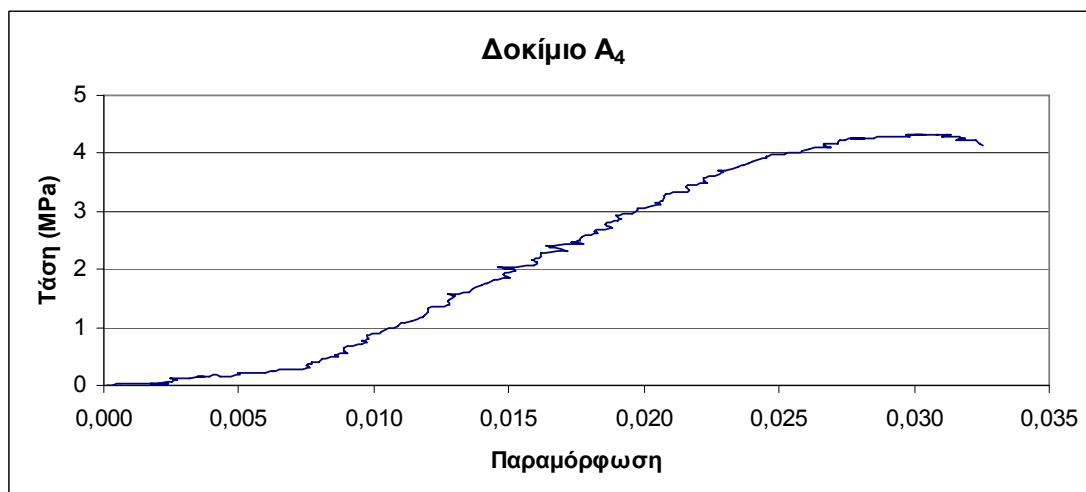
Σχήμα 1: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο A₁).



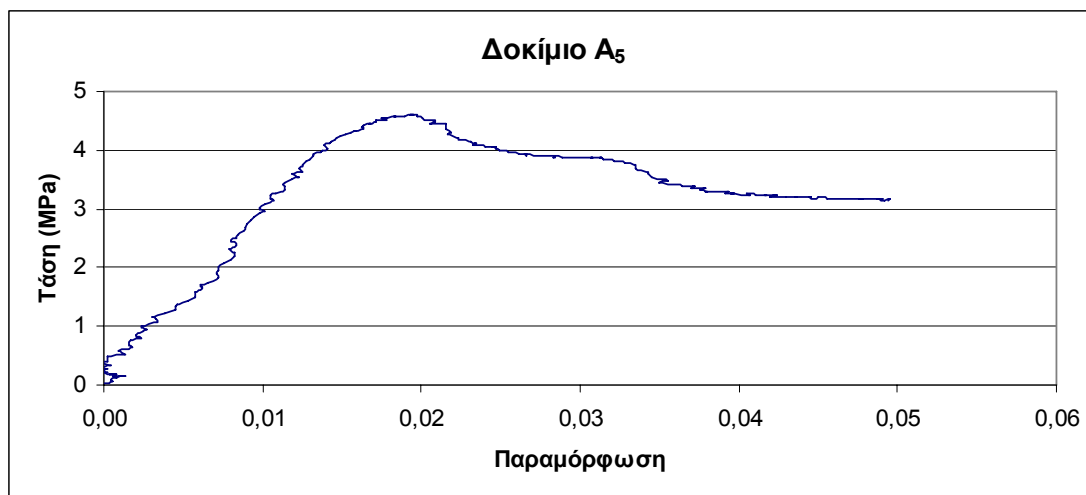
Σχήμα 2: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο A₂).



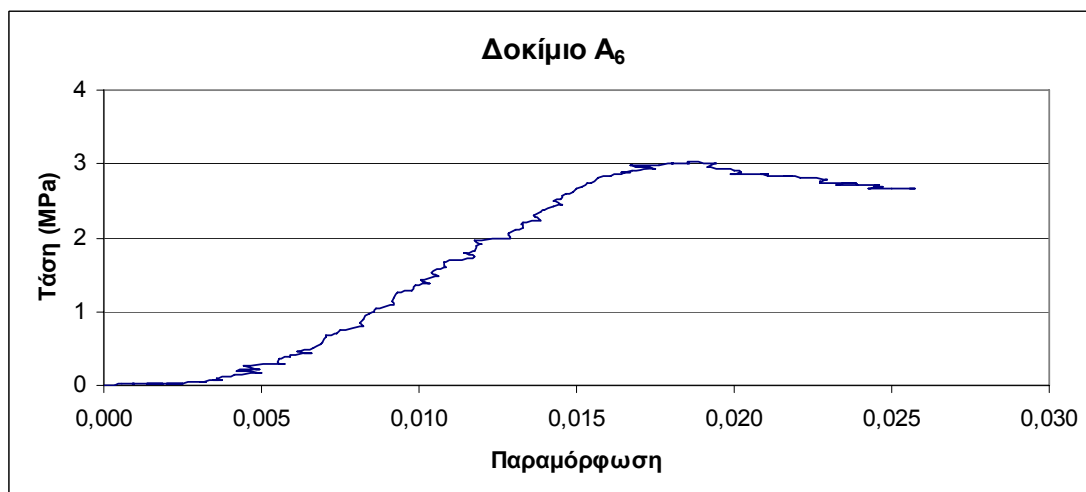
Σχήμα 3: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο A₃).



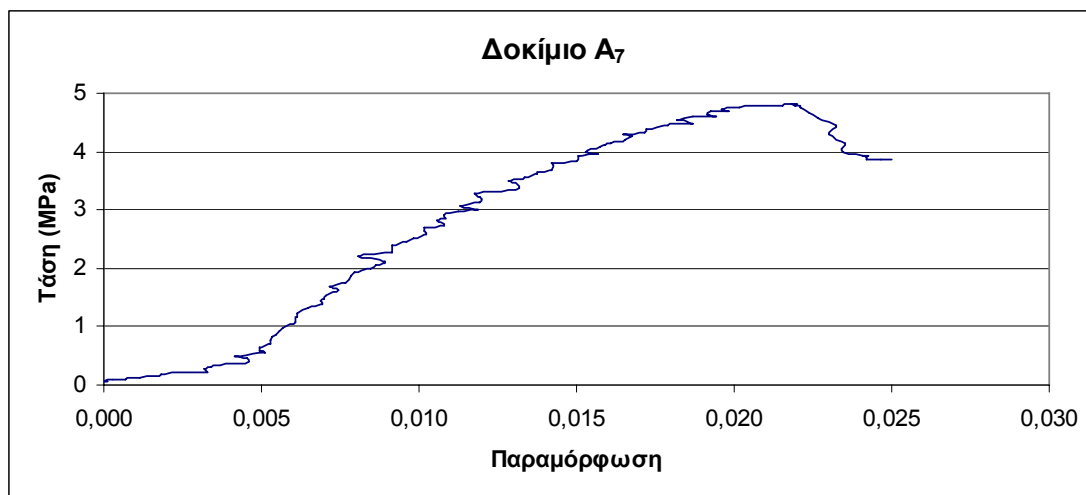
Σχήμα 4: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο A₄).



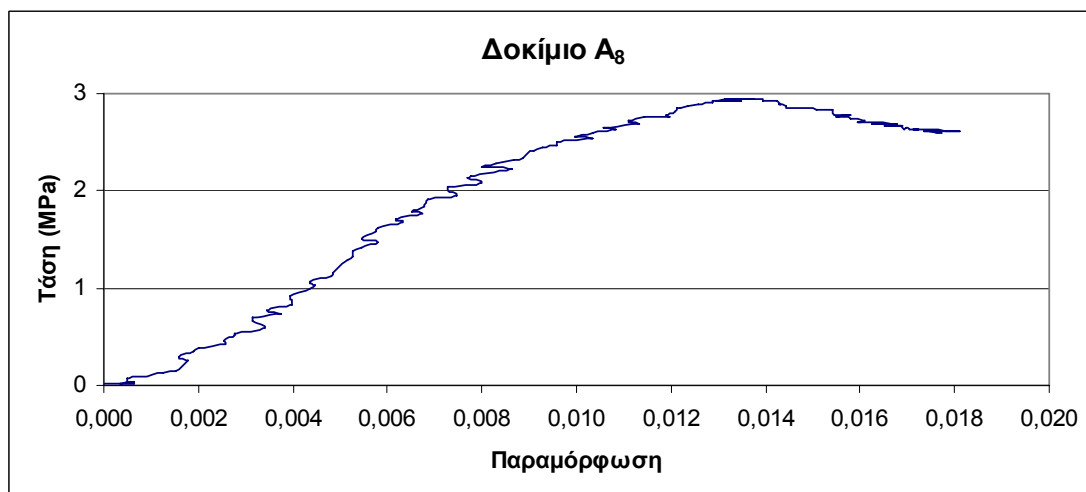
Σχήμα 5: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο A₅).



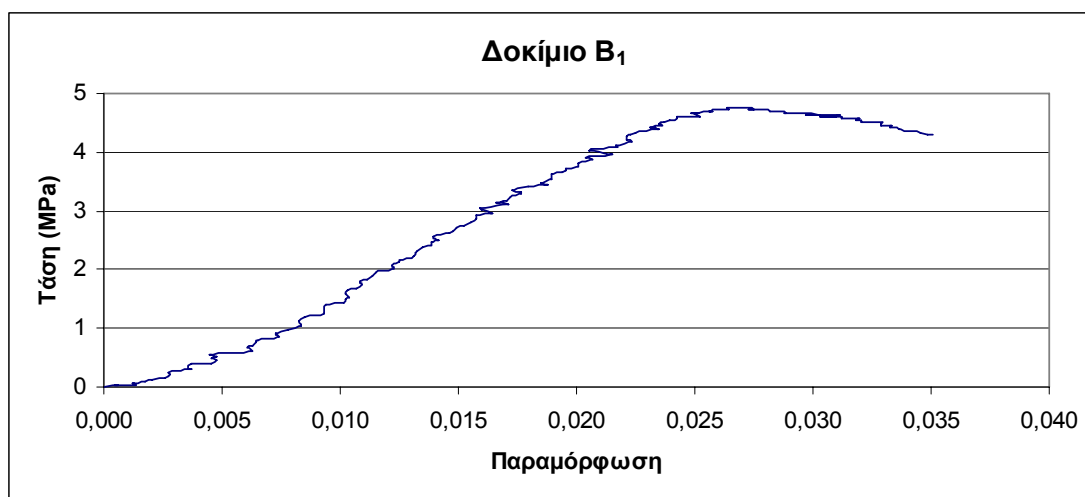
Σχήμα 6: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο A₆).



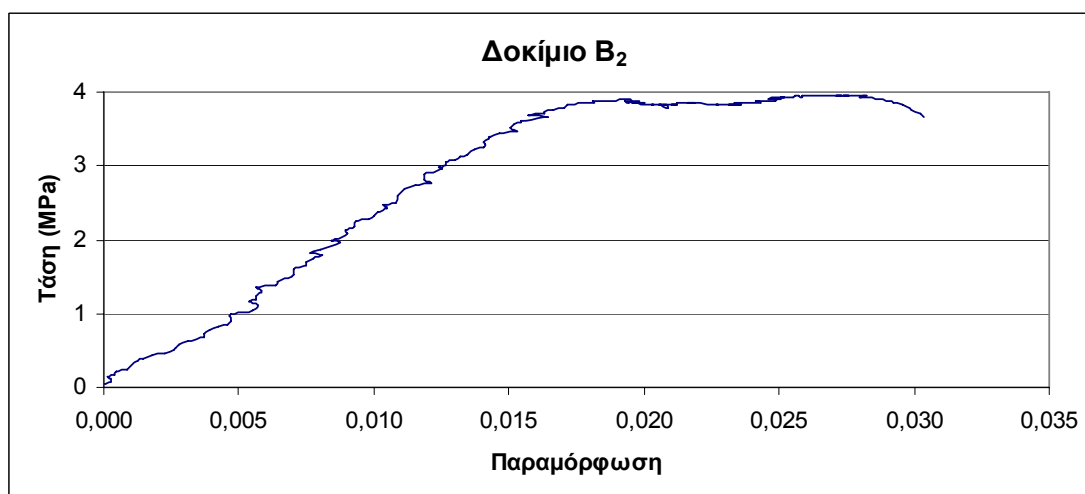
Σχήμα 7: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο A₇).



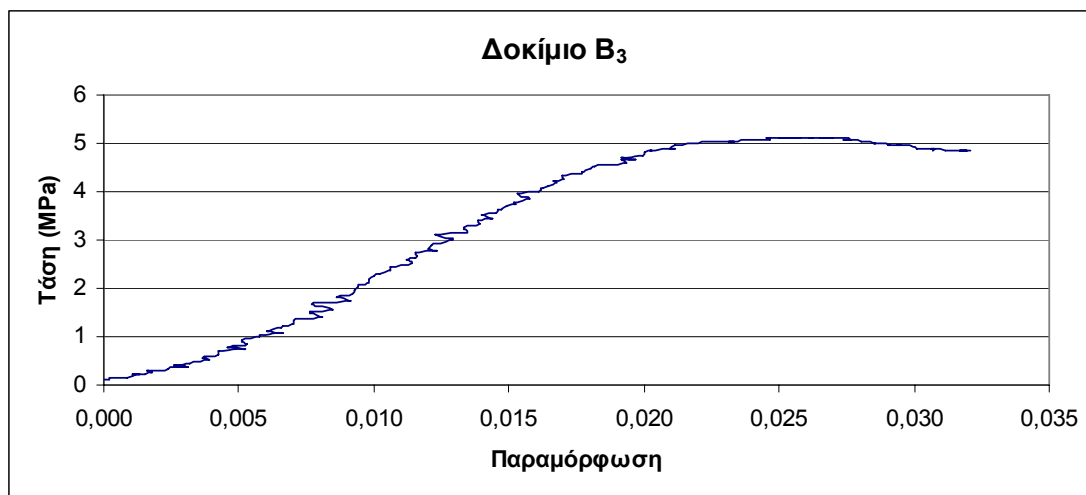
Σχήμα 8: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο A₈).



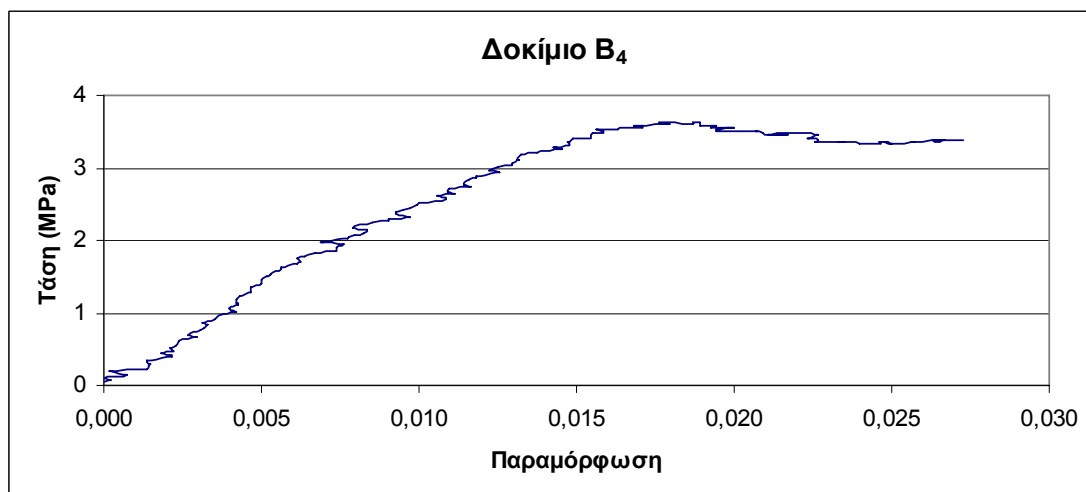
Σχήμα 9: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο B₁).



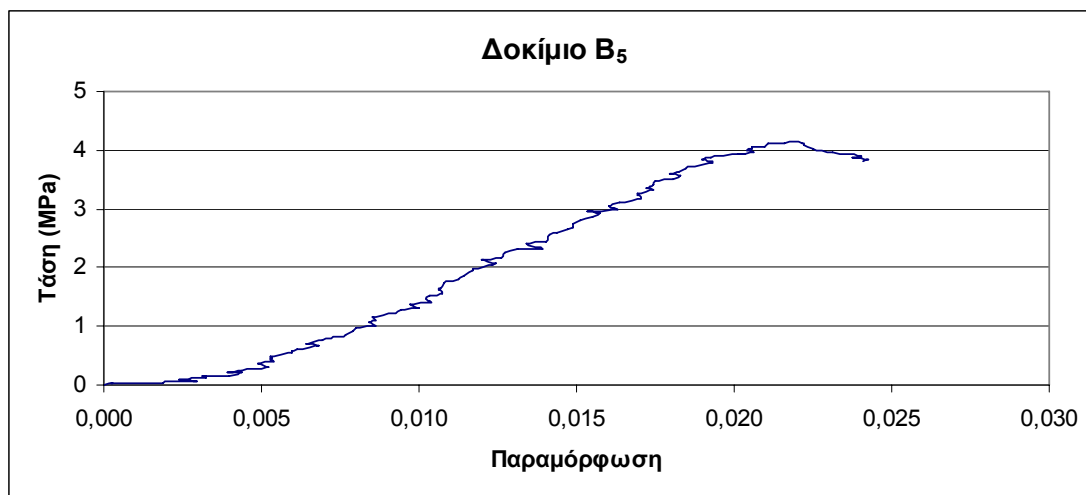
Σχήμα 10: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο B₂).



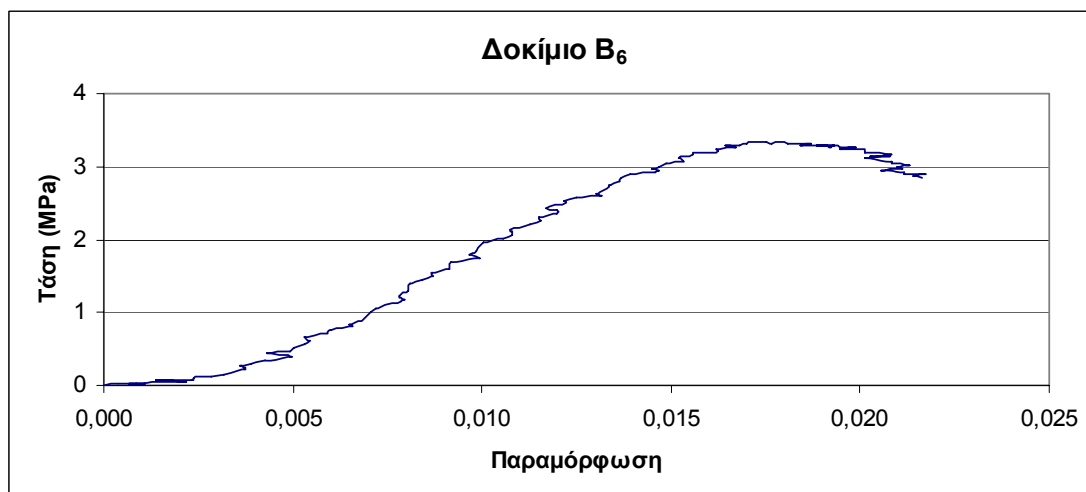
Σχήμα 11: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο B₃).



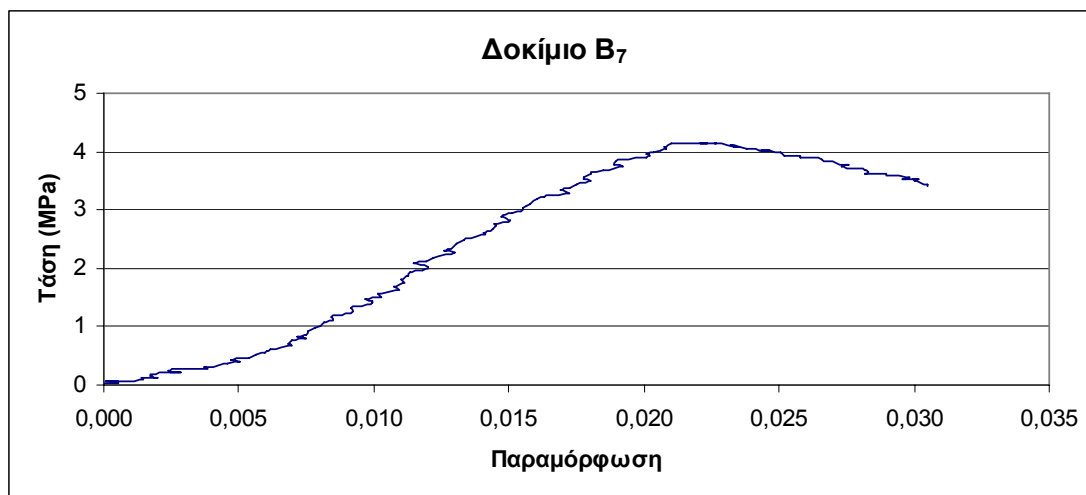
Σχήμα 12: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 28 ημέρες (δοκίμιο B₄).



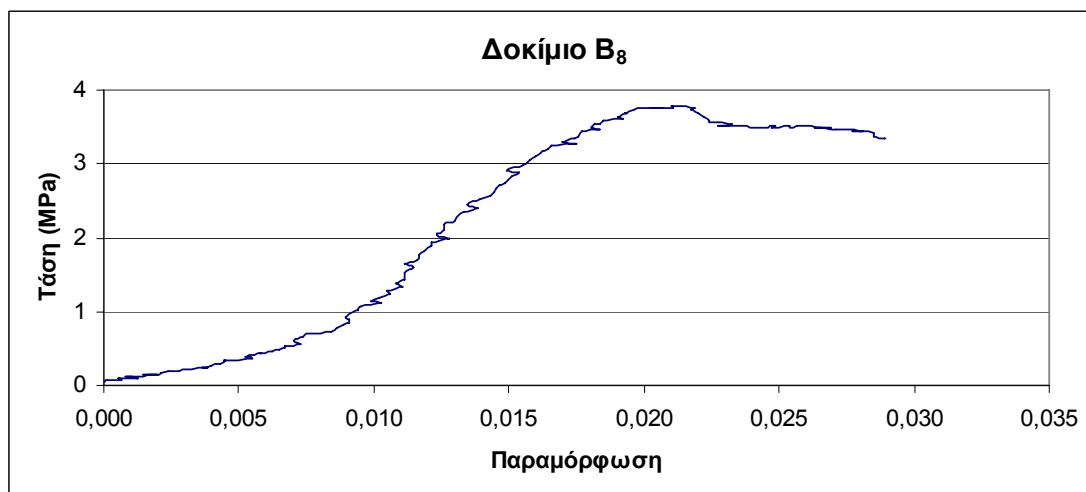
Σχήμα 13: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο B₅).



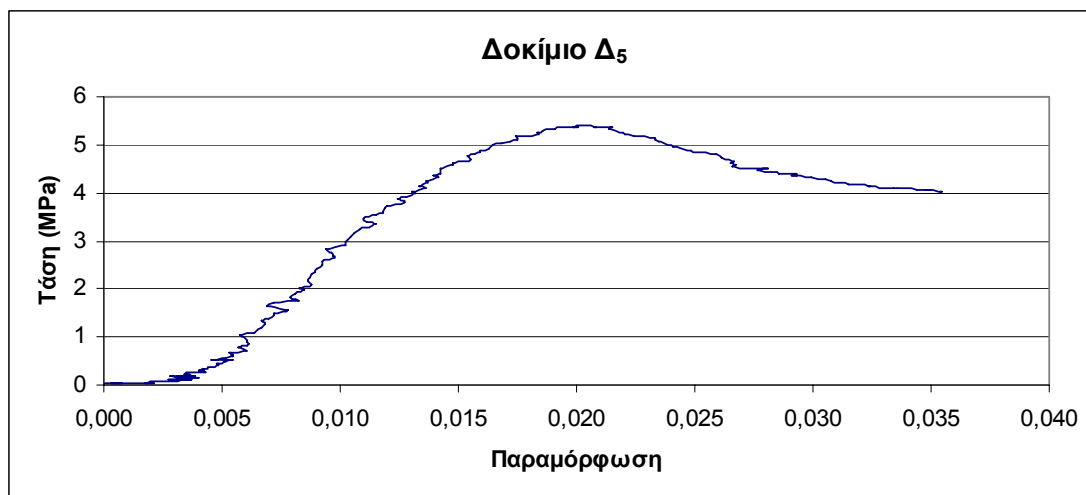
Σχήμα 14: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο B₆).



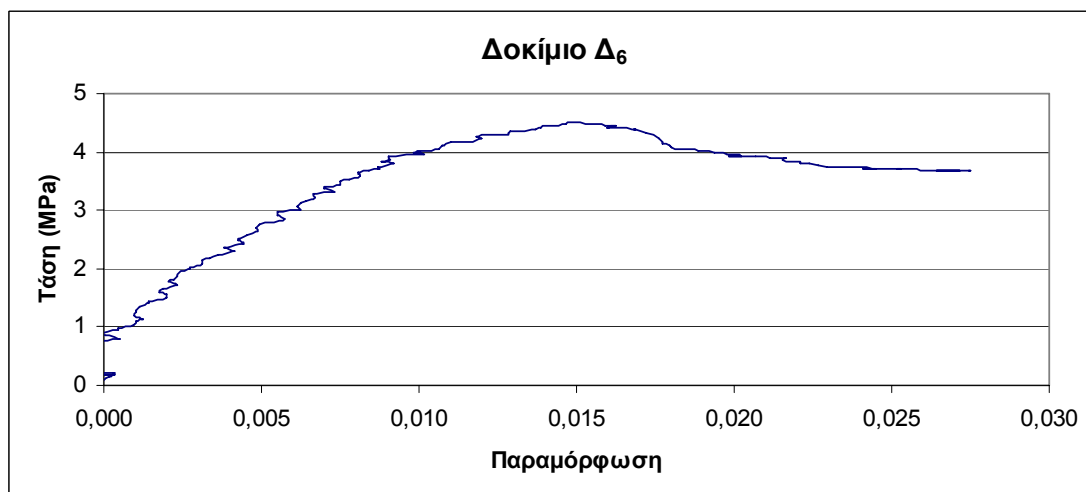
Σχήμα 15: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο B₇).



Σχήμα 16: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 24 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο B₈).



Σχήμα 17: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 40 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο Δ₅).



Σχήμα 18: Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για δοκίμιο από ιπτάμενη τέφρα με συνθήκες θέρμανσης 60 °C για 48 ώρες και χρόνο γήρανσης 7 ημέρες (δοκίμιο Δ₆).