



Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Πολυτεχνείο Κρήτης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση παραμέτρων που επιδρούν στη σύνθεση
γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας**

ΣΤΑΥΡΟΣ ΦΑΛΕΓΚΑΣ

A.M.: 2002020059

Εξεταστική επιτροπή:

Κορνίτσας Κωσταντίνος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Γαλετάκης Μιχαήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Στειακάκης Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής

Χανιά, Σεπτέμβριος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	5
Γεωπολυμερισμός.....	5
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ	5
1.2 ΦΥΣΙΚΗ ΔΟΜΗ	7
1.3 Χημεία των γεωπολυμερών.....	9
1.4 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών.....	13
1.4.1 Καολινίτης – Μετακαολινίτης	14
1.4.2 Μεταλλευτικά απόβλητα	15
1.5 Ο ρόλος των αλκαλίων	16
1.6 Επίδραση του τύπου του αλκαλίου.....	18
1.7 Ομοιότητες και διαφορές ανόργανων πολυμερών και ζεόλιθων.....	18
1.8 Ιδιότητες γεωπολυμερών	19
1.9 Εφαρμογές γεωπολυμερών.....	22
1.10 Περιβαλλοντικά οφέλη από τη χρήση των γεωπολυμερών	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	28
Ιπτάμενη Τέφρα	28
2.1 Καύση άνθρακα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	28
2.2 Παραγωγή ιπτάμενης τέφρας.....	28
2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας	29
2.4 Ορυκτολογική σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας	30
2.5 Ραδιενέργεια ιπτάμενης τέφρας	31
2.6 Η ιπτάμενη τέφρα ως πρώτη ύλη των γεωπολυμερών	32
2.7 Διάθεση και αξιοποίηση ιπτάμενης τέφρας	33
2.8 Νομοθετικό πλαίσιο για τη χρήση της.....	33
2.9 Διάθεση ιπτάμενης τέφρας σε κατάλληλους χώρους	35
Κεφάλαιο 3	36
3.1 Χαρακτηριστικά σκυροδέματος	36
3.2 Σκυρόδεμα.....	37
3.2.1 Αντοχή Σκυροδέματος	37
3.3 Προσθετικά Υλικά	38
3.4 Εκπομπές CO ₂	39

Κεφάλαιο 4	41
Πειραματική μεθοδολογία	41
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών.....	41
4.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία	42
4.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	44
4.4 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα.....	45
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	 51
Αποτελέσματα	51
5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή	51
5.1.1 Επίδραση προσθήκης Na_2SiO_3	51
5.1.2 Επίδραση αλκαλίων (NaOH , KOH)	52
5.2 Επίδραση προσθετικών υλικών.....	54
5.2.1 Χαλαζιακή άμμος.....	54
5.2.2 Γυαλί	55
5.3 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα.....	57
5.3.1 Αντοχή γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα.....	57
5.3.2 Αντοχή γεωπολυμερών σε κύκλους ψύξης θέρμανσης (-150 °C έως 600 °C)	60
5.4 Αντοχή γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες.....	60
5.5 Ορυκτολογική ανάλυση ανόργανων πολυμερών με περίθλαση ακτίνων X.....	61
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	 65
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	65
Βιβλιογραφία	67

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα στην Ερευνητική Μονάδα «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών».

Το αντικείμενο της εργασίας είναι η διερεύνηση του γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στο λιγνιτικό σταθμό της Πτολεμαΐδας καθώς και η βελτιστοποίηση της σύνθεσης ανόργανων γέωπολυμερών και η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων όπως η επίδραση αλκαλίων και προσθετικών υλικών στην διαδικασία του γέωπολυμερισμού καθώς και η αντοχή των γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους όσοι με τη βοήθειά τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την ανάθεση και την επιλογή του θέματος της εργασίας, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια καθοδήγηση και επίβλεψη κατά τη πειραματική διαδικασία έως και τη συγγραφή της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μ. Γαλετάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Εμμ. Στειακάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους και τη γενικότερη καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στη Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη της οποίας η βοήθεια και η στήριξη ήταν καταλυτικές για την ολοκλήρωση της εργασίας από την αρχή έως το πέρας της. Ευχαριστώ επίσης τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη για τη βοήθεια του κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται στα κάτωθι εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων :

- Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας
- Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας
- Μηχανικής Πετρωμάτων

Τέλος θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στην οικογένειά μου για τη στήριξη και την επιμονή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Γεωπολυμερισμός

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ

Ο βασικός μηχανισμός ενεργοποίησης που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού δεν είναι πρόσφατος. Πιθανώς να έχει χρησιμοποιηθεί ήδη στην αρχαία Μεσοποταμία, στην Αίγυπτο και στη Ρώμη, ενώ στη σύγχρονη εποχή η ανάπτυξη του ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940 με την εργασία του Purdon (Zuda *et al.*, 2010).

Ο Purdon ενεργοποίησε σκωρίες υψικαμίνων με αλκαλικά διαλύματα και ασβέστη και παρατήρησε πως τα παραγόμενα προϊόντα εμφάνισαν καλές τιμές αντοχών σε κάμψη, χαμηλή διαλυτότητα και χαμηλή εκλυόμενη θερμότητα κατά την παραγωγή τους (Juenger *et al.*, 2011).

Η πρώτη φορά που εισήχθη ο όρος «Γεωπολυμερές» ήταν το 1979, από τον Joseph Davidovits. Σύμφωνα με τον Davidovits, τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν κατά την διάρκεια ερευνών για την παραγωγή ενός μη εύφλεκτου ανόργανου πολυμερούς, μετά από πλήθος καταστροφικών πυρκαγιών στη Γαλλία στο διάστημα 1970-1973. Το πρώτο γεωπολυμερές παρασκευάστηκε μέσω ανάμιξης καολινίτη με λειοτριβημένο χαλαζία σε ψυχρό ή θερμό διάλυμα NaOH. Το μείγμα που προέκυψε στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία 150 °C σχηματίζοντας έναν μονόλιθο ανόργανου πολυμερούς.

Ο Davidovits, εισάγοντας τον όρο «γεωπολυμερές», θέλησε να περιγράψει τα καινοτόμα αυτά υλικά. Η πληθώρα ονομάτων που χρησιμοποιείται πλέον μέχρι σήμερα για να περιγράψει τις δομές αυτές (ανόργανα πολυμερή, αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα, υδροκεραμικά κ.ά.) δημιουργούν σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλες οι ονοματολογίες βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο. Παρότι η ονομασία ανόργανα πολυμερή είναι πιο σωστή καθώς είναι περισσότερο ευρύς όρος, στη διεθνή βιβλιογραφία έχει επικρατήσει ο όρος «γεωπολυμερές».

Το πρώτο συνθετικό του όρου περιγράφει την απουσία ενώσεων του άνθρακα και επομένως τον καθαρό ανόργανο χαρακτήρα τους, και το δεύτερο, αναλογικά με τα οργανικά πολυμερή, την μετατροπή και τη πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μία τρισδιάστατη, μεγάλου μήκους δομή. Η δομική μονάδα του πολυμερούς θεωρείται πως αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία ενώνονται με «*γέφυρες οξυγόνου*», τύπου (- O - Si - O - Al -), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 (Andini *et al.*, 2008; Škvára *et al.*, 2009).

Παρόμοια υλικά όμως είχαν αναπτυχθεί δύο δεκαετίες περίπου πιο πριν, στη Σοβιετική Ένωση, το 1957, από τους Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko, με την ονομασία "soil silicates". Σκοπός των μελετών τους ήταν να ερευνηθούν τα αίτια της μεγαλύτερης αντοχής των αρχαίων κτιρίων συγκριτικά με τα κτίρια της σύγχρονης εποχής. Συγκεκριμένα, ανέπτυξαν αλκαλικά ενεργοποιούμενα συστήματα τα οποία περιείχαν αργιλοπυριτικές και ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις, με τα οποία κατασκεύασαν ένα κτίριο στην Ουκρανία.

Ο Glukhovsky υπέθεσε ότι, καθώς η γεωλογική διαδικασία μετατροπής μερικών ηφαιστειογενών πετρωμάτων σε ζεόλιθους λάμβανε χώρα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού προσχωσιγενών πετρωμάτων σε χαμηλές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, θα ήταν δυνατό να διαμορφωθεί και να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα τσιμέντου (*Sakulich et al., 2009*).

Ως γεωπολυμερισμός θεωρείται η γεωσύνθεση (χημική αντίδραση σχηματισμού ορυκτών) που βασίζεται κυρίως σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα άτομα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν για να σχηματίσουν μόρια, τα οποία είναι χημικά και δομικά, συγκρίσιμα με εκείνα του δεσμού των φυσικών ορυκτών. Σύμφωνα με τον Davidovits (1999) γεωσύνθεση είναι η επιστήμη της κατασκευής τεχνητών πετρωμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C προκειμένου να παρατηρηθεί η μεταβολή κάποιων φυσικών χαρακτηριστικών τους (σκληρότητα, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, διάρκεια ζωής, σταθερότητα σε προσβολή από οξέα κλπ.).

Από το 1996 και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά αργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα αργιλο-πυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης με αλκαλικά υδατικά διαλύματα πλούσια σε διαλυτό πυρίτιο, χωρίς να απαιτείται επιπλέον προετοιμασία των χρησιμοποιούμενων στερεών. Εξάλλου, τα τελικά προϊόντα αποκτούν πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις είναι καλύτερες από εκείνες του τσιμέντου Portland (*Lee, 2003*).

Η ερευνητική ομάδα του Van Deventer διαχωρίζει τα γεωπολυμερή από τα προϊόντα της αλκαλικής ενεργοποίησης της σκωρίας, γιατί η σκωρία περιέχει υψηλές ποσότητες ασβεστίου, που της δίνουν υδραυλικές ιδιότητες (*Duxson et al., 2005*). Πολλά από τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν υψηλή ανθεκτικότητα κατά την θέρμανση, ενώ δεν απαιτείται να θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Διάφορες δοκιμές που έχουν διεξαχθεί σε γεωπολυμερή που περιέχουν άνθρακα απέδειξαν ότι δεν είναι εύφλεκτα, ακόμη και αν η θέρμανση είναι επαναλαμβανόμενη. Αναφέρεται επίσης ότι τα γεωπολυμερή αντιστέκονται σε όλα τα οργανικά διαλύματα, ενώ επηρεάζονται μόνο από ισχυρό υδροχλωρικό οξύ.

1.2 ΦΥΣΙΚΗ ΔΟΜΗ

Για το χημικό προσδιορισμό των γεωπολυμερών αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται μία ορολογία, βάση της οποίας ταξινομούνται και κατατάσσονται κατάλληλα τα παραγόμενα γεωπολυμερή. Για την χημική ονομασία των γεωπολυμερών τα οποία βασίζονται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά, προτάθηκε ο όρος polysialate, όπου sialate είναι μία σύντηξη του silicon-oxy-aluminate (-Si-O-Al-O-).

Τα ανόργανα πολυμερή αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si - O - Al, όμοιο με εκείνο των ζεολίθων, με εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία συνδέονται σε τρεις διευθύνσεις μοιραζόμενα τα άτομα του οξυγόνου. Στα τετράεδρα του αργιλίου δεσμεύονται τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο που καθιστά αναγκαία την παρουσία κατιόντων Na^+ , K^+ και Ca^{++} ώστε η ανόργανη πολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Βάσει αυτής της θεωρίας, η δομική μονάδα ενός sialate, είναι τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου. Θεμελιώδης μονάδα είναι ένα τετραεδρικό σύμπλεγμα αποτελούμενο από ένα μικρό κατιόν, όπως το Si_4^+ , σε τετραεδρικό προσανατολισμό με τέσσερα οξυγόνα. Καθιστώντας το τετραεδρικό SiO_4 ως σημείο έναρξης, περισσότερο σύνθετα πυριτικά ανιόντα μπορούν να παραχθούν μέσω της συμπίκνωσης ή μέσω και άλλων μηχανισμών, δίνοντας με αυτό τον τρόπο μία ερμηνεία του πολύ μεγάλου αριθμού των γνωστών πυριτικών μονάδων, οι οποίες στη συνέχεια εξελίσσονται σε απλές ή διπλές αλυσίδες, σε δακτυλίους, φύλλα και τέλος σε συνεχή τρισδιάστατα πλέγματα. Η παρουσία αργιλίου, προϋποθέτει απαραίτητη την ύπαρξη θετικών ιόντων (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4 , H_3O^+ , Ca_2 , Ba^{2+}) στο πλέγμα, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα.

Τα ανόργανα πολυμερή έχουν τον παρακάτω εμπειρικό τύπο (Davidovits, 1988):



Όπου:

M: ένα μονοσθενές κατιόν, όπως Na^+ ή K^+

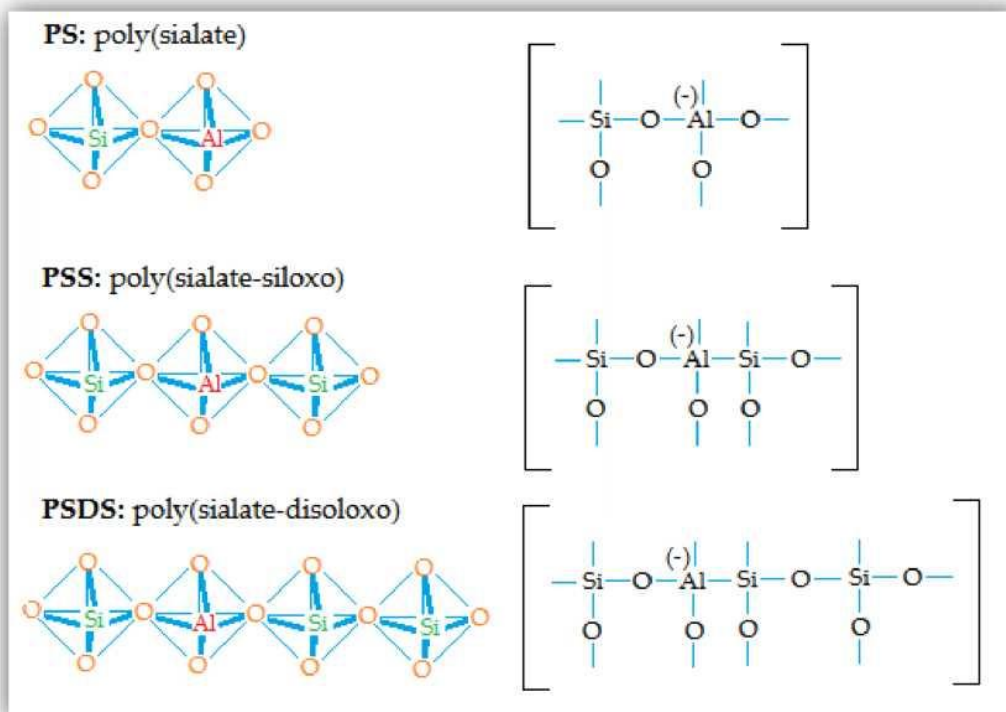
z: λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate.

παίρνει τιμές 1, 2 ή 3

W: ≤ 3

n: βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

Στο παρακάτω Σχήμα 1.1 φαίνονται οι δομές των polysialates ανάλογα με το z, δηλαδή τον λόγο πυρίτιο προς αργίλιο της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς, ενώ στο Σχήμα 1.2 απεικονίζονται οι δομές polysialates.

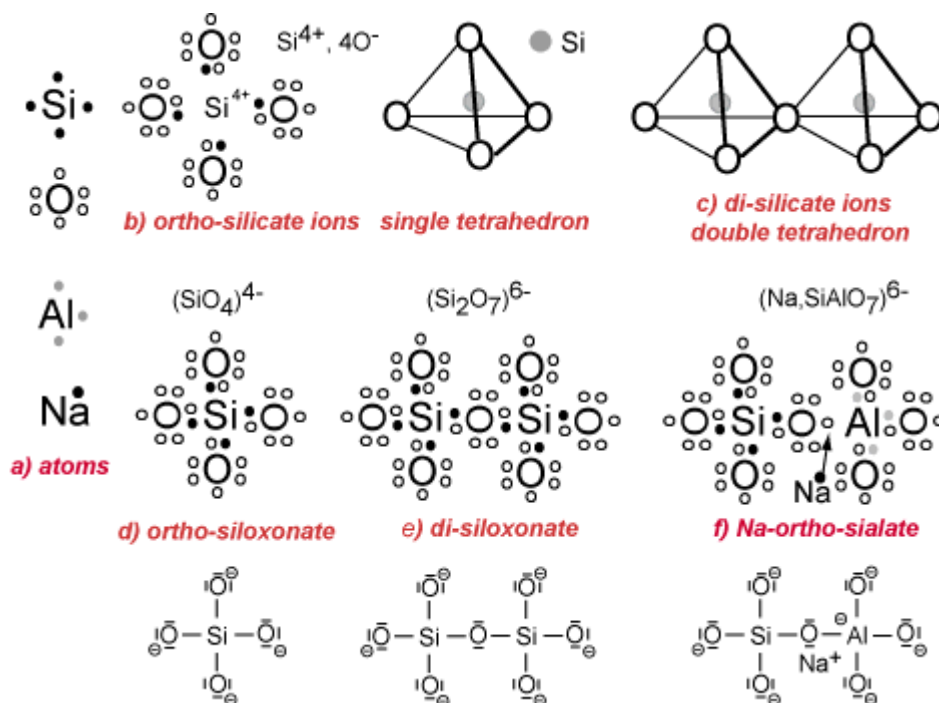


Σχήμα1.1: Γραφική απεικόνιση των polysialates βάσει του λόγου Si/Al (<http://www.geopolymer.org/>)

Από το Σχήμα 1.1 είναι φανερό ότι δύο ενωμένα τετράεδρα Si και Al αποτελούν μια δομή sialate. Η δομή sialate ενωμένη με ένα επιπλέον τετράεδρο Si σχηματίζει μια δομή sialate-siloxo, ενώ ενωμένη με δύο επιπλέον τετράεδρα Si σχηματίζει μια δομή sialate-disiloxo. Το πρόσημο μείον μέσα στην παρένθεση που αναγράφεται δηλώνει ότι η εκάστοτε δομή (π.χ η δομή sialate) παρουσιάζει έλλειμμα ενός αρνητικού φορτίου επειδή το Al δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα (Al^{3+}).

Η τελική δομή και οι φυσικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως, το περιεχόμενο νερό, το μέγεθος των μορίων, τις συνθήκες θερμοκρασίας, το είδος του αλκαλίου και ο βαθμός της άμορφης και κρυσταλλικής δομής (Van Jaarsveld *et al.*, 2002).

Τέλος πρέπει να αναφερθεί πως οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών αυξάνονται έντονα με αύξηση της ομοιογένειας της δομής και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών καθορίζονται από το βαθμό κρυσταλλικής οργάνωσης του συνδετικού υλικού.



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση δομών polysialates (<http://www.geopolymer.org/>)

1.3 Χημεία των γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιούνται τρία βασικά συστατικά: πρώτες ύλες, αδρανή πληρωτικά υλικά και ρευστά.

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλοπυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, ερυθρά ιλύς κ.α), ενώ τα πληρωτικά υλικά (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μείγμα. Το χημικό διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει :

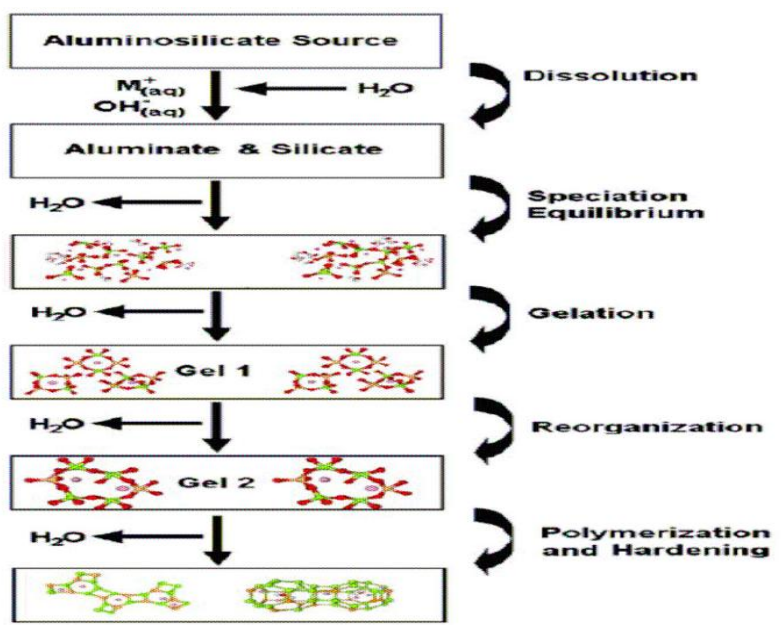
- διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή/και καλίου) το οποίο βοηθά στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών

- διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant)

Η χημική διεργασία σχηματισμού των γεωπολυμερών περιλαμβάνει τα εξής διακριτά στάδια:

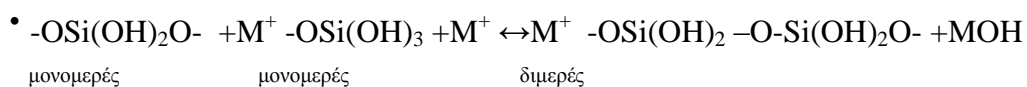
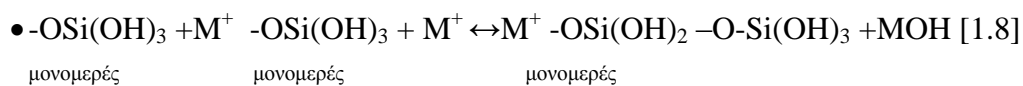
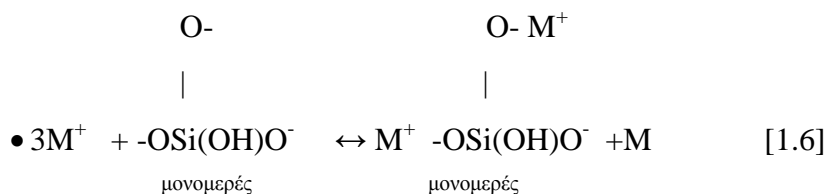
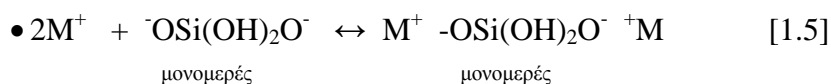
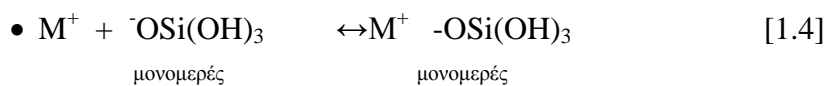
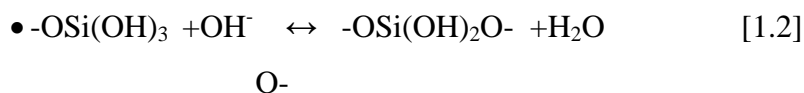
1. Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων
2. Προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
3. Πολυμερισμός (πιθανόν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

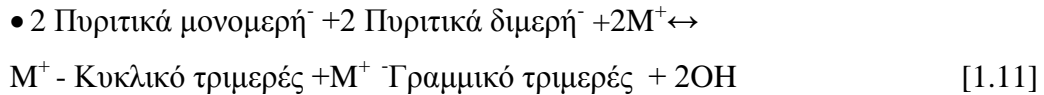
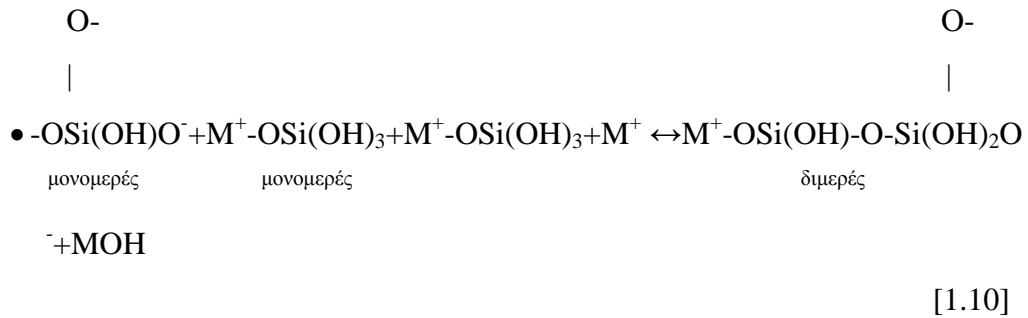
Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται τα στάδια του γεωπολυμερικού μηχανισμού κατά τον Van Deventer.



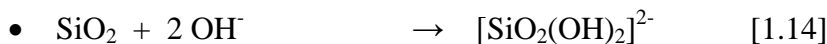
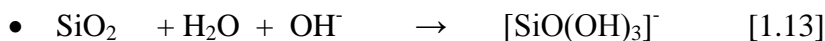
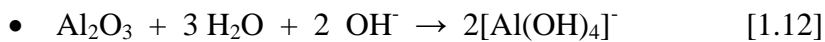
Σχήμα 1.3: Μηχανισμός κατά van Deventer (Andi Arham Adam, 2009)

Η πιθανή χημική διεργασία της διαλυτοποίησης αργιλοπυριτικών ορυκτών κάτω από ισχυρά αλκαλικά συνθήκες, μπορεί να παρασταθεί από την κάτωθι αναγραφόμενη σειρά αντιδράσεων (M: Na ή K).





Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης και υδρόλυσης για τον μετακαολινίτη ο οποίος αποτελεί την πιο διαδεδομένη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη στη σύνθεση γεωπολυμερών, απεικονίζονται ως εξής :



Η διαδικασία συμπύκνωσης συντελείται ανάμεσα σε αργιλικές και πυριτικές ενώσεις ή μόνο σε πυριτικές αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πυριτίου. Σε μείγματα όπου ο λόγος πυριτίου/αργιλίου (Si/Al) είναι μικρός (π.χ. ίσος με τη μονάδα) η συμπύκνωση γίνεται κυρίως μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολλών poly(sialate) πολυμερικών δομών.

Όταν ο λόγος Si/Al αυξάνεται (>1) οι πυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται απ' την υδρόλυση του SiO₂ τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν ολιγομερείς πυριτικές ενώσεις οι οποίες με τη σειρά τους συμπυκνώνονται με τα ιόντα Al(OH)₄⁻ δημιουργώντας ένα άκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα poly(sialates-siloxo) και poly(sialate-disiloxo).

Ο ρυθμός συμπύκνωσης των πυριτικών ενώσεων θεωρείται πιο αργός σε σχέση με το ρυθμό συμπύκνωσης μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων.

Ο χρόνος στερεοποίησης ενός γεωπολυμερικού μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο και αυξάνεται με την αύξηση του λόγου SiO₂/Al₂O₃ στο αρχικό μίγμα. Μείωση του λόγου SiO₂/Al₂O₃, δηλαδή υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο, οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή (Fletcher et al., 2005; De Silva et al., 2007). Η ύπαρξη Al παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο στερεοποίησης του

συστήματος $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, η μετέπειτα στερεοποίηση εξαρτάται πρωτίστως απ' την περιεκτικότητα του συστήματος σε Si. Επομένως προκύπτει πως τα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων.

Δεν πρέπει να υπάρχει περίσσεια αλκαλίων επειδή μπορεί να σχηματισθούν ανθρακικά αλκάλια από ατμοσφαιρικό CO_2 με αποτέλεσμα την διάσπαση της διαδικασίας του πολυμερισμού.

Οι συνθήκες ωρίμανσης στον γεωπολυμερισμό αποτελούν σημαντικό κομμάτι του μηχανισμού καθώς καθορίζουν τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των προϊόντων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, σχηματίζονται άμορφες ή υαλώδεις δομές με φτωχές μηχανικές ιδιότητες. Σε θερμοκρασίες άνω των $100\text{ }^\circ\text{C}$ δημιουργούνται ημικρυσταλλικές δομές με άριστες ιδιότητες (Criado et.al., 2010).

Στην τελική μορφή των γεωπολυμερικών προϊόντων εμφανίζεται νερό συνδεδεμένο με τρεις διαφορετικούς τρόπους, το οποίο διαφεύγει κατά την διαδικασία της θέρμανσης:

- Φυσικά συνδεδεμένο νερό (περίπου το 70 % του συνόλου)
- χημικά συνδεδεμένο νερό
- ομάδες υδροξυλίων OH

Κατά την απώλεια του φυσικά συνδεδεμένου νερού η οποία συμβαίνει πριν από τους $100\text{ }^\circ\text{C}$, παρατηρείται μια μικρή συρρίκνωση η οποία δημιουργεί χώρο καθορίζοντας έτσι το μικροπορώδες των γεωπολυμερών.

Η παρουσία νερού στην αρχική σύνθεση του γεωπολυμερούς δημιουργεί το κατάλληλο υδατικό περιβάλλον για να λάβει χώρα η διαδικασία της διάλυσης Si και Al από την επιφάνεια των κόκκων του στερεού. Επίσης, η περιεκτικότητα του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών επηρεάζει το βαθμό πολυμερισμού του συστήματος (αύξηση μηχανικής αντοχής), εφόσον το νερό συμμετέχει στη χημική δράση της πολυσυμπύκνωσης και αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της σκλήρυνσης των γεωπολυμερών υλικών.

Επομένως η μείωση της περιεκτικότητας του νερού επιδρά θετικά στη δημιουργία συμπαγών υλικών και επιφέρει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των προϊόντων.

1.4 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών μπορεί να είναι είτε φυσικά μεταλλεύματα, είτε βιομηχανικά απόβλητα αργιλοπυριτικής σύνθεσης (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία). Όμως, η γεωσύνθεση βασίζεται μόνο στα άμορφα συστατικά της πρώτης ύλης τα οποία είναι δραστικά. Ο

προσδιορισμός των άμορφων συστατικών της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης αποτελεί πρόκληση για τους ερευνητές (*Williams and Van Riessen, 2010*). Τα υλικά αυτά αναμιγνύονται με το γεωπολυμερικό διάλυμα ώστε να λάβει χώρα η αλκαλική ενεργοποίηση (*Pacheco-Torgal et al., 2008; Xu 2001*).

1.4.1 Καολινίτης – Μετακαολινίτης

Ο καολινίτης (Σχήμα 1.4) είναι φυλλοπυριτικό ορυκτό του Al, δομής 1:1. Ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών στα οποία η βασική μονάδα είναι το τετράεδρο πυριτίου [SiO₄]. Κάθε τετράεδρο σχηματίζεται από ένα κατιόν Si⁺⁴ το οποίο καταλαμβάνει το κέντρο, και τέσσερα ανιόντα τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, δημιουργώντας εξαμελείς δακτυλίους, οι οποίοι με τη σειρά τους αναπτύσσονται δημιουργώντας πυριτικά φύλλα. Η σύνδεση των τετραέδρων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς.

Ο καολινίτης είναι ορυκτό που ανήκει στο τρικλινές σύστημα, σχηματίζεται κυρίως κατά την αποσάθρωση μαγματικών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (άστριοι, μαρμαρυγίες) καθώς και υδροθερμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο καολινίτης αποτελείται από εναλλαγές δομικών επιπέδων από οκτάεδρα αργιλίου και οκτάεδρα πυριτίου. Ο χημικός τύπος του καολινίτη είναι Al[(OH)₈/Si₄O₁₀].

Στο γεωπολυμερισμό ο καολινίτης αποτελεί βασική πηγή αργιλοπυριτικών οξειδίων για την σύνθεση των γεωπολυμερών και καθίσταται απαραίτητος ως προσθήκη στον σχηματισμό του gel.



Σχήμα 1.4: Καολινίτης

Ο **μετακαολινίτης** είναι ένα ποζολανικό υλικό, το οποίο παράγεται κατόπιν της θερμικής αποσύνθεσης του καολινίτη $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, η οποία συμβαίνει μεταξύ των 500°C και των 950°C (κατά άλλους $450\text{-}700^\circ\text{C}$) όπου και καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή του καολινίτη και απομακρύνονται τα OH , τα οποία συνδέονται ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το πρωτογενές υλικό για την παραγωγή μετακαολίνης είναι ο καολίνης. Η χρήση μετακαολινίτη τη δεδομένη χρονική στιγμή, είναι περιορισμένη, λόγω κυρίως του κόστους, το οποίο οφείλεται στην εξαγωγή, την ασβεστοποίηση, την ξήρανση και την μεταφορά του υλικού, ιδίως συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα.

Το γεωπολυμερές που προέρχεται από μετακαολινίτη μπορεί να απαιτήσει πάρα πολύ νερό λόγω της αύξησης του πορώδους και επομένως γίνεται εξαιρετικά μαλακό για κατασκευαστικές εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά όμως ο μετακαολινίτης είναι σημαντικός στην παραγωγή των ανόργανων πολυμερών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επιστρώματα και υδροκεραμικά (Duxson et al., 2007a; Duxson et al., 2007b).

1.4.2 Μεταλλευτικά απόβλητα

Η χρήση βιομηχανικών αποβλήτων για την παρασκευή γεωπολυμερών έχει εντατικοποιηθεί την τελευταία δεκαετία, δεδομένου ότι ανάλογα με τη σύσταση των πρώτων υλών, τα τελικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές όπως είναι τα δομικά υλικά. Αρκετοί επιστήμονες προσανατόλισαν τις έρευνες τους γύρω από παραμέτρους όπως, η χημική και ορυκτολογική σύσταση των στερεών, το μέγεθος των κόκκων και η αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης.

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης των περιεχόμενων φάσεων που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την επιλογή της

κατάλληλης πρώτης ύλης. Αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσω της βελτιστοποίησης της προστιθέμενης ποσότητας των διαθέσιμων ιόντων (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) τα οποία συντελούν στη διάσπαση του αρχικού πλέγματος ώστε να λάβει χώρα το επόμενο στάδιο του πολυμερισμού (Duxson *et al.*, 2007).

Τις τελευταίες δεκαετίες οι έρευνες των επιστημών έχουν επικεντρωθεί στη χρήση διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων όπως τέφρα, σκωρία, ερυθρά ιλύς, οικοδομικά απόβλητα, πριονίδια ξυλείας κλπ, για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Σκοπός των ερευνών αυτών είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας των αποβλήτων αυτών για τη σύνθεση γεωπολυμερών, η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων καθώς και η σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων στα τελικά προϊόντα.

Η διαδικασία σύμφωνα με την οποία τα σωματίδια ενσωματώνονται στη γεωπολυμερική μήτρα που περιέχει κάποιο απόβλητο ως πρώτη ύλη δεν είναι πλήρως κατανοητή. Οι Phair *et al.* (2000) πρότειναν τη διερεύνηση της διαδικασίας ανάμιξης των πρώτων υλών μέσω προσθήκης ενός υλικού το οποίο δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ώστε να παρατηρηθούν οι επιδράσεις του υλικού αυτού στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, εάν προστεθεί ένα μη αργίλο-πυριτικό υλικό το οποίο δεν αναμένεται να αντιδράσει, μπορούν να μελετηθούν τόσο ο ρόλος και οι επιδράσεις του όσο και ο τρόπος με τον οποίο οι αργίλο-πυριτικές ενώσεις, π.χ. τέφρα και καολινίτης, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας γεωπολυμερικές δομές.

1.5 Ο ρόλος των αλκαλίων

Κατά τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού θεωρητικά μπορεί να λάβει μέρος οποιοδήποτε αλκάλιο, ωστόσο όμως έπειτα από αλληπάλληλες έρευνες έχει αποδειχθεί πως το νάτριο και το κάλιο χρησιμοποιούνται επιτυχώς. Τα στοιχεία αυτά είναι ικανά να σχηματίσουν υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης και να διαλυτοποιήσουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου από αργυλοπυριτικές μάζες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την καταλληλότητα των αλκαλίων είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων. Τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι ανθρακικά αλκάλια, πυριτικά αλκάλια, υδροξείδια αλκαλίων και μίγματα αυτών (Juenger *et al.*, 2011; Sakulich *et al.*, 2009; Somna *et al.*, 2011; Winnefeld *et al.*, 2010).

Στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού τα αλκάλια απλά συμμετέχουν στις αντιδράσεις χωρίς να τις τροποποιούν, αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός, ότι η αλκαλικότητα του διαλύματος ενισχύει τη διαλυτοποίηση των στερεών αλλά δεν επηρεάζει τη φύση του προϊόντος αντίδρασης (γεωπολυμερικό gel).

Επιπλέον, ο μοριακός λόγος $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ του διαλύματος ενεργοποίησης αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, διότι

μπορεί να επηρεάσει το βαθμό πολυμερισμού των διαλυτοποιημένων ενώσεων (Lee 2003). Εξάλλου, αύξηση της περιεκτικότητας του πυριτίου προκαλεί αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας αντίδρασης του γεωπολυμερισμού (Provis et al., 2007).

Ο μηχανισμός στερεοποίησης επηρεάζεται από την άμεση αντίδραση του ασβεστίου με το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα, για τα γεωπολυμερή τέφρας η απόκτηση υψηλής αντοχής οφείλεται σε αύξηση του χρόνου αντίδρασης καθώς και σε αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Dombrowski et al., 2007). Η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων υδροξειδίου του ασβεστίου στα γεωπολυμερή τέφρας βελτιώνει την πρώιμη αντοχή, ενώ η τελική αντοχή βελτιώνεται με την προσθήκη μικρότερων ποσοτήτων ασβεστίου. Θετικά αποτελέσματα σε γεωπολυμερή τέφρας-μετακαολινίτη έχουν προκύψει μετά από αντικατάσταση αργίλο-πυριτικών υλικών σε ποσοστό περίπου 10% με υδροξείδιο του ασβεστίου (Buchwald et al., 2005). Επιπλέον, η παρουσία ασβεστίου βελτιώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών που υποβάλλονται σε δοκιμές εκχύλισης (Minarikova and Skvara, 2005). Επίσης η παρουσία ασβεστίου βοηθά θετικά στην ανάπτυξη αντοχής των γεωπολυμερών και στις τελικές μηχανικές ιδιότητες τους.

Κατά το πρώτο στάδιο της γεωσύνθεσης πραγματοποιείται διαλυτοποίηση της αργίλοπυριτικής πρώτης ύλης, με την παρουσία ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης σε NaOH και KOH αυξάνεται το pH και διευκολύνεται η διαλυτοποίηση των φάσεων Si και Al της πρώτης ύλης. Επομένως αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των καυστικών αλκαλίων βελτιώνεται ο γεωπολυμερισμός και παράγονται γεωπολυμερή με καλύτερες ιδιότητες (Cheng and Chiu, 2003; Gani 1997; Lloyd et al., 2010; Panias et al., 2007; Somna et al., 2011). Σε έρευνα τους οι Gum et al. (2013), αποδεικνύουν πως γεωπολυμερή που για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιήθηκε NaOH 9M και πυριτικό νάτριο σε αναλογία 1:1 εμφάνισε τιμές σε μονοαξονική θλίψη περί τα 47 MPa, υψηλότερη από τα 40 MPa τα οποία τίθενται ως κριτήριο σκυροδέματος υψηλής αντοχής. Οι Lloyd et al. (2012), υποστηρίζουν πως η βελτίωση αυτή του γεωπολυμερισμού οφείλεται στη μείωση του πορώδους του συνδετικού υλικού, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των αλκαλικών κατιόντων. Άλλη μία ενδιαφέρουσα άποψη είναι αυτή των Chindaprasirt και Chalee, (2014) οι οποίοι υποστηρίζουν πως η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH στο γεωπολυμερικό μίγμα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες αντοχές και καλύτερη συμπεριφορά των γεωπολυμερών όταν αυτά εκτίθενται στο θαλασσινό νερό.

Σε άλλες ερευνητικές εργασίες που εκπονήθηκαν διαπιστώθηκε πως η συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης NaOH ή KOH δεν οδήγησε σε αυξημένες αντοχές. Αυτό προέκυψε διότι όταν οι συγκεντρώσεις των NaOH και KOH ξεπέρασαν την βέλτιστη, το παραγόμενο γεωπολυμερικό πλέγμα είναι πορώδες με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μειωμένες θλιπτικές αντοχές (Cheng and Chiu, 2003; Lee and Van Deventer, 2002; Panias et al., 2007; Provis et al., 2009).

Πιθανός λόγος για την συμπεριφορά αυτή είναι ο εξής: κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των OH⁻ (μοριακότητα NaOH ή KOH 12 M), η διαλυτοποίηση της

ιπτάμενης τέφρας επιταχύνεται, η πολυσυμπύκνωση όμως παρεμποδίζεται, με αποτέλεσμα την παραγωγή γεωπολυμερών χαμηλότερων αντοχών (Somna et al., 2011; Wongpra et al., 2010) .

1.6 Επίδραση του τύπου του αλκαλίου

Σε γενικές γραμμές θεωρείται πως ο τύπος του χρησιμοποιούμενου αλκαλίου έχει μικρή επίδραση στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών (Lloyd et al., 2012). Σε έρευνες που έγιναν όμως διαπιστώθηκε πως το Na έχει καλύτερα αποτελέσματα από το K στη διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, με αποτέλεσμα την καλύτερη διαδικασία του γεωπολυμερισμού και αύξηση των θλιπτικών αντοχών (Kong et al., 2008; Škvára et al., 2009).

Βέβαια από την αντίθετη πλευρά υπάρχουν αναφορές οι οποίες υποστηρίζουν πως γεωπολυμερή τα οποία δημιουργήθηκαν με προσθήκη KOH εμφάνισαν καλύτερες αντοχές από τα αντίστοιχα που υπήρξε χρήση NaOH. Πιθανή αιτιολόγηση για τη συμπεριφορά αυτή είναι ότι, το κατιόν του καλίου έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το αντίστοιχο του νατρίου και έτσι ευνοείται η πολυσυμπύκνωση (Andini et al., 2008). Οι Ehsan et al., (2014) σε πρόσφατη έρευνα τους υποστηρίζουν πως η υπερβολική χρήση NaOH κατά την σύνθεση των γεωπολυμερών επιβραδύνουν τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού.

1.7 Ομοιότητες και διαφορές ανόργανων πολυμερών και ζεόλιθων

Η σύνθεση των ζεόλιθων είναι αποτέλεσμα διεργασίας πολυμερισμού άργιλο-πυριτικών υλικών. Τα στάδια σχηματισμού των ζεολίθων είναι πιο πολύπλοκα από αυτά των γεωπολυμερών ωστόσο παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες. Εξάλλου, κάθε ποζολανικό συστατικό ή πηγή πυριτίου και αργιλίου που διαλυτοποιείται σε ένα αλκαλικό διάλυμα μπορεί να δράσει ως πηγή πρόδρομων ενώσεων γεωπολυμερισμού (Xu 2001).

Οι διάφορες παράμετροι σύνθεσης που επηρεάζουν το σχηματισμό της δομής των ζεολίθων αναμένεται να επηρεάσουν επίσης τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών (Davidovits 1989). Οι παράμετροι αυτές περιλαμβάνουν:

- Θερμοκρασία (100 και 400 °C) και πίεση (έως 200 MPa)
- Αλκαλικότητα ή συγκέντρωση ιόντων OH-
- Τύπο και ποσότητα αλκαλικών κατιόντων
- Χρόνο κρυστάλλωσης (24 ώρες έως περίπου 60 ημέρες)

- Χρόνο γήρανσης του gel, ο οποίος σε χαμηλές θερμοκρασίες πιθανόν να επιταχύνει τη διαδικασία κρυστάλλωσης και να επηρεάσει τον τύπο του ζεολίθου που σχηματίζεται
- Δημιουργία πυρήνων (seeding) οδηγώντας στο σχηματισμό συγκεκριμένων τύπων ζεολίθων ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρόσμιξη
- Ποσότητες Al και Si που περιέχονται στο μίγμα της αντίδρασης, στο gel και στην τελική ζεολιθική δομή και επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις τελικές ιδιότητες κάθε τύπου ζεολίθου (Van Jaarsveld, 2000).

Από τις βασικότερες διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα γεωπολυμερή και τους ζεολίθους είναι η αμορφία των πρώτων. Έτσι και λόγω της ομοιότητας του γεωπολυμερικού πλέγματος με αυτό των ζεολίθων τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σαν άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων.

Επίσης τα γεωπολυμερή με την άμορφη δομή τους παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες απ' αυτές που παρουσιάζουν οι ζεολίθοι με την κρυσταλλική δομή και την μικρότερη πυκνότητα. Άλλη μια διαφορά έχει να κάνει με το γεγονός πως στα γεωπολυμερή απαιτούνται μικρότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό τους.

Τέλος τα στάδια της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών περιλαμβάνουν διάλυση, διάχυση και συμπύκνωση ενώ η αντίδραση σχηματισμού των ζεολίθων περιλαμβάνει το σχηματισμό φύτρων και την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου (Davidovits, 1991).

Η διαδικασία αντίδρασης των ανόργανων πολυμερών μοιάζει με μια ανόργανη αντίδραση πολυσυμπύκνωσης και μπορεί να συγκριθεί με την αντίδραση για το σχηματισμό των ζεολίθων, η οποία περιλαμβάνει τα παρακάτω κύρια βήματα:

- > Διαλυτοποίηση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πρόδρομων ενώσεων μέσω σύνθετης δράσης των ιόντων υδροξειδίου
- > Μεταφορά ή προσανατολισμό των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων και εσωτερική αναδιάρθρωση αλκαλικών πολυπυριτικών δομών.
- > Επανακαθίζηση, με αποτέλεσμα την στερεοποίηση σε ανόργανη πολυμερική δομή.

1.8 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά χαμηλού κόστους, ενώ ο εξοπλισμός είναι αρκετά απλός. Όπως σε όλες τις συνθέσεις, έτσι και σε αυτές των γεωπολυμερών οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται από τον τύπο των πρώτων υλών, τις συνθήκες σύνθεσης και την

παρουσία βαρέων μετάλλων κατά την διαδικασία σταθεροποίησης της τελικής δομής τους.

Από παλαιότερες έρευνες έχει αποδειχθεί πως η βέλτιστη θερμοκρασία που απαιτείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών κυμαίνεται από 25 έως 80 °C παρουσία ατμοσφαιρικής πίεσης. Η δομική συνοχή και αντοχή των γεωπολυμερών αποκτάται σε σύντομο χρονικό διάστημα, το οποίο κυμαίνεται περί τα 60 λεπτά της ώρας, ενώ το 70 % της τελικής αντοχής του λαμβάνεται κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες της στερεοποίησης του (Davidovits, 1994), και η χαμηλή διαπερατότητα των ανόργανων πολυμερών είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό που τα καθιστά κατάλληλα για αδρανοποίηση τοξικών μετάλλων. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1) φαίνεται η υδροπερατότητα διαφόρων υλικών και η κατάταξη τους σε σχέση με τα γεωπολυμερή.

Πίνακας 1.1: Υδροπερατότητα (cm/s) διάφορων υλικών (Davidovits, 1994)

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

Επιπλέον ιδιότητες των γεωπολυμερών τα οποία τα χαρακτηρίζουν άξια έρευνας και εφαρμογής είναι η χαρακτηριστική αντίσταση σε προσβολή από οξέα που παρουσιάζουν, η οποία ξεπερνά αυτή του τσιμέντου Portland (Πίνακας 1.2). Τα γεωπολυμερή επίσης εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε θλίψη και μικρό ποσοστό συρρίκνωσης κατά τη στερεοποίηση τους. Ιδιότητες οι οποίες έχουν χαρακτηρίσει τα γεωπολυμερή είναι σκληρή επιφάνεια (4 - 7 στην κλίμακα Mohs), θερμική σταθερότητα, υψηλή ομοιογένεια επιφάνειας και ευκολία διάπλασης, αυτά τους τα χαρακτηριστικά τα κάνουν κατάλληλα στον τομέα της κεραμικής και της οικοδομικής (Davidovits, 1988).

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν καλή αντίσταση σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης καθώς επίσης και την τάση να μειώνουν σε ικανοποιητικό βαθμό την κινητικότητα των περισσοτέρων βαρέων μετάλλων τα οποία “παγιδεύονται” στη γεωπολυμερική δομή.

Επίσης, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μοναδική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, με σημεία τήξης ως τους 1400 °C και άριστη θερμική συμπεριφορά.

Αυτό οφείλεται στην διαδικασία δημιουργίας νανοπορώδους που επιτρέπει το φυσικά και χημικά συνδεδεμένο νερό να μετακινείται και να εξατμίζεται χωρίς να καταστρέφει το υλικό (Πάνιας και Γιαννοπούλου, 2008; Panias et al., 2007). Σε πιο πρόσφατες έρευνες που έγιναν αποδείχτηκε πως τα γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα εμφανίζουν μεγαλύτερες αντόχες σε θλίψη σε σχέση με το συνηθισμένο τσιμέντο Portland, σε θερμοκρασίες από 800 έως 1000 °C. Επίσης η απώλεια μάζας των γεωπολυμερών υλικών έφτασε έως το 4,8% χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η μικροδομή τους (Prabir et al., 2014).

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

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

Η προσθήκη επιπλέον νερού στο μείγμα αυξάνει την εργασιμότητα του υλικού αλλά μπορεί να προκαλέσει την εκχύλιση των περισσότερων διαλυτών συστατικών. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η μείωση της ποσότητας του νερού επιφέρει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Οι μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών είναι εξαιρετικές, με την αντοχή τους σε θλίψη να ξεπερνάει τα 100 MPa, τιμή συγκρίσιμη και πολλές φορές μεγαλύτερη των τσιμέντων. Η αντοχή τους σε εφελκυσμό είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του τσιμέντου Portland.

Όλες οι προαναφερθείσες ιδιότητες των πολυμερών μπορούν να εκτιμηθούν με διάφορους τρόπους, ορισμένοι από αυτούς είναι, η μέτρηση της αντοχής σε θλίψη, μέτρηση αντοχής σε θέρμανση, μέτρηση πυκνότητας και πορώδους καθώς και του βαθμού διαλυτοποίησης με δοκιμές εκχύλισης. Ακόμα για την κατανόηση της δομής τους χρησιμοποιούνται οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD) και η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR).

Οι ιδιότητες των τελικών γεωπολυμερικών προϊόντων εξαρτώνται από έναν αριθμό μεταβλητών, όπως η σύνθεση του αρχικού μίγματος, το είδος του ιόντος του αλκαλίου που χρησιμοποιείται, καθώς και οι συνθήκες συντήρησης (θερμοκρασία, χρόνος (Andini et al., 2009). Έχει διαπιστωθεί ότι η μικροδομή και οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των αρχικών πρώτων υλών. Εκτός από τη χημική σύσταση, το θερμικό ιστορικό των πρώτων υλών παίζει,

επίσης, σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς του γεωπολυμερισμού, καθώς και των τελικών ιδιοτήτων των προϊόντων (Xu *et al.*, 2010).

1.9 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Λόγω του επιστημονικού ενδιαφέροντος αλλά και της προόδου στην ανάπτυξη της γεωσύνθεσης και των εφαρμογών των γεωπολυμερών, που εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια και συνυπολογίζοντας το χαμηλό κόστος σύνθεσης τους τα νέα αυτά υλικά χρησιμοποιούνται σε πλείστους τομείς της βιομηχανίας είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με διάφορα υλικά πλήρωσης (Κακάλη και Παναγιωτοπούλου, 2009). Ήδη το παράδειγμα δίνει η Αυστραλία όπου έχει ξεκινήσει την εμπορική χρήση των γεωπολυμερών σε ικανοποιητικό βαθμό (Lloyd *et al.*, 2010).

Σύμφωνα λοιπόν με τις ιδιότητες των γεωπολυμερών που προαναφέρθηκαν αλλά και στο λόγο Si/Al ο οποίος καθορίζει τις ιδιότητες αυτών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας (Davidovits, 2008). Στον πίνακα 1.3 παρουσιάζονται ορισμένες απ τις εφαρμογές των γεωπολυμερών με βάση το λόγο Si/Al.

Πίνακας 1.3: Πεδία εφαρμογών γεωπολυμερών και ιδιότητες τους ανάλογα με τον λόγο Si/Al

Λόγος Si/Al	Εφαρμογές
1:1	τούβλα, κεραμικά, πυρίμαχες συσκευές
2:1	τσιμέντο και μπετόν με χαμηλό ποσοστό CO ₂ , κάψουλες
3:1	χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα σύνθετα φάϊμπερ γκλας, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά 200-1000 °C
>3:1	βιομηχανικά σφράγιστρα 200-600 °C
20:1 < Si/Al <35:1	θερμομονωτικές και πυρίμαχες σύνθετες ίνες

Αρκετοί απ τους τομείς που χρησιμοποιήθηκαν υλικά γεωπολυμερισμού αναφέρονται παρακάτω :

- Χρήση γεωπολυμερών στην αρχαιότητα

Σύμφωνα με τις επισημάνσεις του J. Davidovits τη δεκαετία του '80, οι πυραμίδες και οι ναοί του αρχαίου Αιγυπτιακού πολιτισμού κατασκευάστηκαν από διάφορους

τύπους ασβεστολίθων. Οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν ασβεστόλιθο ως πρώτη ύλη, τον διασπούσαν με νερό και στη συνέχεια ανακάτευαν τον πολφό του ασβεστόλιθου με ασβέστη και με καολίνη, ιλύ και ανθρακικό νάτριο (salt natron). Ο νέος πολφός ασβεστόλιθου μεταφερόταν και χυνόταν σε φόρμες και ύστερα τοποθετούνταν στις πλευρές των πυραμίδων. Το μείγμα σκλήραινε σε ανθεκτικούς κύβους μέσω γεωχημικών αντιδράσεων.

Στον πίνακα παρουσιάζονται οι χημικές συστάσεις % w/w σε $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , Na_2O των πυραμίδων του Χέοπα, του Χεφρήνου και του Τέτη συγκριτικά με ένα γεωπολυμερές (Davidovits, 1987; 2005; 2008) :

Πίνακας 1.4: Χημικές Συστάσεις % w/w τριών πυραμίδων

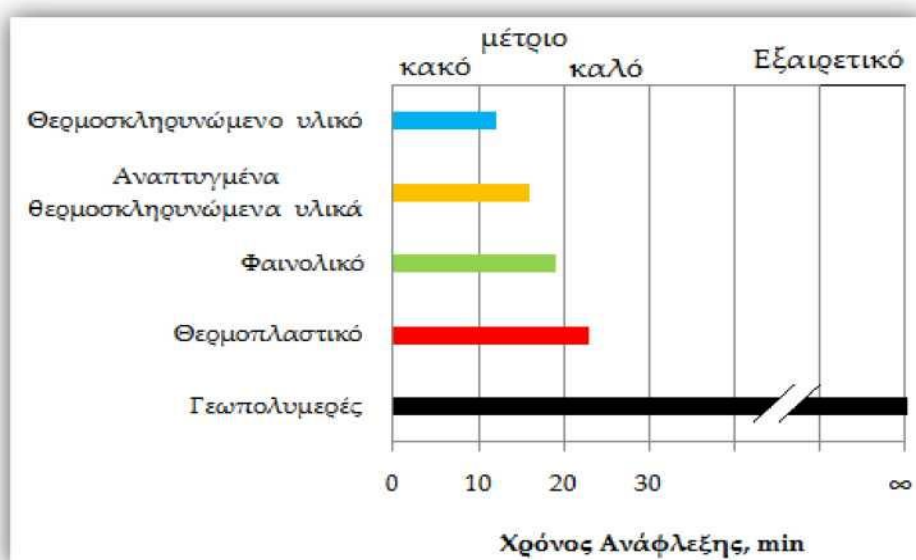
Χημικό Στοιχείο	Πυραμίδα			Σύσταση Γεωπολυμερούς
	Χέοπα	Χεφρήνου	Τέτη	
CaCO_3	94	95	92	95
SiO_2	3.1	4	4.3	2.46
Al_2O_3	0.5	0.3-0.5	0.82	0.49
Na_2O	0.18	0.2-0.3	0.18	0.15

Η ομοιότητα στις συστάσεις των τριών αυτών πυραμίδων με τα γεωπολυμερή αποτελεί ένδειξη της γεωπολυμερικής φύσης των πυραμίδων της Αιγύπτου.

- Υλικά σε κατασκευές που απαιτούνται πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά.

Η πρώτη τους εμφάνιση με αυτή την ιδιότητα είναι το 1985 όπου Γαλλικά και Αγγλικά πυρηνικά εργοστάσια εξόπλισαν τις εγκαταστάσεις τους με φίλτρα αέρα στα οποία αρμοί και στεγανωτικές ουσίες κατασκευάστηκαν από γεωπολυμερή, προσφέροντας προστασία έως τους 500°C . Τα γεωπολυμερή εξασφαλίζουν θερμική προστασία στα βιομηχανικά κτήρια και στις εγκαταστάσεις έως και 1200°C (Σχήμα 1.5). Το 1994 η Mild Seven Benetton Ford σχεδίασε και εφάρμοσε μια <<θερμική ασπίδα>> από σύνθετο άνθρακα/γεωπολυμερούς το οποίο αντικατέστησε το τιτάνιο κοντά στην περιοχή της εξάτμισης, το οποίο χρησιμοποιείται ακόμα από τις ομάδες της Formula 1.

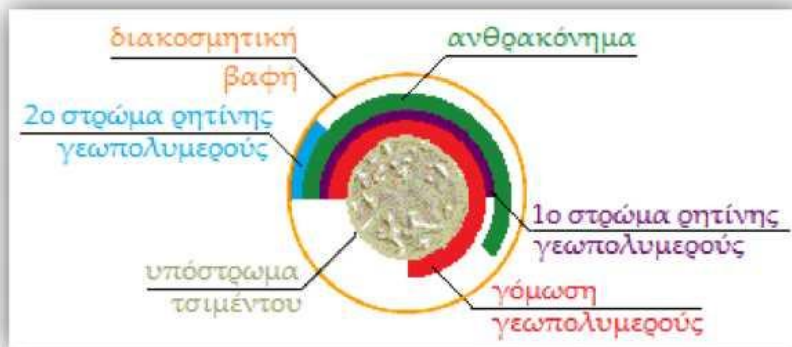
Από το 2004 η εταιρία κατασκευής αυτοκινήτων Porsche κατασκευάζει σωλήνες εξάτμισης από γεωπολυμερή σύνθετα υλικά (Κακάλη και Παναγιωτοπούλου, 2009). Η ομοσπονδιακή Διοίκηση Αεροπορίας των Ηνωμένων Πολιτειών (F.A.A.) το 1994, χρησιμοποίησε γεωπολυμερή υλικά για την ελαχιστοποίηση της φωτιάς στα αεροσκάφη σε περίπτωση έκρηξης. Το συγκεκριμένο υλικό καθώς και τα οικονομικά του κριτήρια δεν είναι απαγορευτικά καθώς χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1998 σε αεροπλάνο. Σε ένα αεροπλάνο τα μέρη που κατασκευάζονται από γεωπολυμερή είναι το δάπεδο, το ταβάνι, οι πλαϊνοί τοίχοι και τα χωρίσματα, η μόνωση των καλωδίων, ο χώρος αποσκευών εμφανίζοντας αντοχή σε πίεση 2500-3000 kg. Την ίδια χρήση τα συγκεκριμένα υλικά έχουν βρει σε πολεμικά πλοία και υποβρύχια (www.geopolymer.org). Επίσης αποτελέσματα πρόσφατης έρευνας απέδειξαν πως τα γεωπολυμερή από CBA (combustion bottom ashes) μπορούν να αντικαταστήσουν προϊόντα του συμβατικού τσιμέντου σε εφαρμογές όπου η θερμική σταθερότητα αποτελεί πρωταρχική απαίτηση (Xu et al., 2010).



Σχήμα 1.5: Χρόνος ανάφλεξης διαφόρων υλικών (www.geopolymer.org)

- Υλικά για την ανοικοδόμηση κτιρίων.

Το πρόβλημα που δημιουργήθηκε από την διάβρωση του οπλισμένου σκυροδέματος των κατασκευών οι οποίες βρίσκονται σε συνεχή επαφή με θαλασσινό νερό, λύθηκε με την επισκευή των δομών του σκυροδέματος και των τούβλων με εξωτερικά συνδεδεμένα εύκαμπτα φύλλα συνθετικών ινών (Σχήμα 1.6). Τα ενισχυμένα με άνθρακα γεωπολυμερικά σύνθετα δεν αναφλέγονται, δεν καίγονται και δεν απελευθερώνουν καπνό ακόμα και με την επιβολή εκτεταμένης ροής θερμότητας [www.geopolymer.org].



Σχήμα 1.6: Διατομή κολόνας για ενίσχυση από ίνες γεωπολυμερικού υλικού (www.geopolymer.org)

- Υλικά για κατασκευή εργαλείων και μητρών.

Υλικά από γεωπολυμερή με μεγάλη ανθεκτικότητα χρησιμοποιούνται για την ασφαλή μετάβαση των διαβρωτικών κραμάτων αργιλίου-λιθίου στην υγρή κατάσταση.

Ακόμα το 1986 η γαλλική αεροναυτική εταιρία Dassault Aviation χρησιμοποίησε μήτρες και εργαλεία από γεωπολυμερή για την ανάπτυξη των μαχητικών αεροσκαφών (Κακάλη και Παναγιωτοπούλου, 2009). Την Dassault μιμήθηκε κι η Northrop Aviation, που χρησιμοποίησε συνθετικό γεωπολυμερές το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην βιομηχανική παραγωγή συνθετικού άνθρακα (APC2) για την κατασκευή βομβαρδιστικού (www.geopolymer.org).

- Σκυρόδεμα από γεωπολυμερές.

Η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο από γεωπολυμερές για μεγάλη κατασκευή ήταν στον πόλεμο του κόλπου το 1991, από το σώμα μηχανικών του Αμερικανικού στρατού που κατασκεύασε αεροπορικές βάσεις στη Σαουδική Αραβία με τσιμέντο υψηλής αντοχής και απόδοσης Pyrament. Το υλικό αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση του αεροδιαδρόμου από ανθρώπους σε μία ώρα, από αυτοκίνητα σε τέσσερις και από βαρέως τύπου αεροπλάνα σε έξι μόλις ώρες (www.geopolymer.org). Ποιο πρόσφατο παράδειγμα είναι αυτό της Αυστραλίας όπου παρασκευάζονται αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυροδέματα σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υποδομών (Juenger et al., 2011).

- Αδρανοποίηση τοξικών και ραδιενεργών στοιχείων.

Τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για την σταθεροποίηση τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων. Το βιομηχανικό πρόγραμμα GEOCISTEM, το οποίο διήρκεσε από το 1994 ως το 1997, είχε σαν αντικείμενο, την μελέτη εύρεσης κατάλληλου υλικού για την οικονομικά εύρωστη λύση για την αδρανοποίηση τοξικών συστατικών. Στόχος, η κατασκευή σκυροδέματος από γεωπολυμερές για την αποθήκευση επικίνδυνων αποβλήτων και την αποκατάσταση περιοχών που έχουν ρυπανθεί με απόβλητα ορυχείων ουρανίου. Εφαρμογή του προγράμματος έχει γίνει στην Γερμανία, στην περιοχή της Σαξονίας, όπου για 45 χρόνια, από το 1945 ως το 1990, η Σοβιετική-Γερμανική εταιρεία εξόρυξης ουρανίου WISTUM δραστηριοποιούνταν, όντας το τρίτο μεγαλύτερο μεταλλείο ουρανίου στον κόσμο. Μέσω του προγράμματος GEOPOLYTECH, επιδιώκεται η αποκατάσταση αυτών των περιοχών και ο καθαρισμός συγκεκριμένων περιοχών (Davidovits, 2008, www.geopolymer.org).

- Σκυρόδεμα από γεωπολυμερές με αντοχή στη διάβρωση από οξέα.

Το σκυρόδεμα από γεωπολυμερή όπως αναφέραμε και πιο πάνω παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα σε προσβολή από οξέα. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε μεταλλείο ουρανίου, τοποθετήθηκαν για 60 μέρες σε ισχυρό διάλυμα θειικού οξέος κονίαμα τύπου Portland και σκυρόδεμα από γεωπολυμερές, απεδείχθηκε πώς στο πρώτο υπήρξε καταστροφή κατά 65% ενώ το σκυρόδεμα από γεωπολυμερές παρέμεινε πρακτικά άθικτο (www.geopolymer.org).

- Γεωπολυμερή ως επισκευαστικά υλικά δομικών στοιχείων

Η χρήση των γεωπολυμερών σε αυτή την κατηγορία είναι συνήθως ως προσμίξεις με την ιδιότητα πλαστικοποιητών μειωμένης απορρόφησης οι οποίοι προσδίδουν στα κονιάματα καλή εργασιμότητα και χαμηλότερη συρρίκνωση σε χαμηλότερες αναλογίες νερού-τσιμέντου. Με την προσθήκη γεωπολυμερών στα κονιάματα επισκευαστικών υλικών έχει παρατηρηθεί μείωση της υδατοπερατότητας του υλικού καθώς και αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης και μείωση της ενανθράκωσης σε ορισμένα από αυτά (Bernal *et.al.*, 2011).

Πρέπει να αναφερθεί πως η χρήση των γεωπολυμερών ως επισκευαστικά υλικά δομικών στοιχείων δεν αντικαθιστά τα τσιμεντοειδή και τα υπόλοιπα επισκευαστικά υλικά σε όλες τις εφαρμογές τους. Ωστόσο οι αξιοσημείωτες ιδιότητες τους τα καθιστούν ελκυστικά όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε επισκευές στις οποίες οι προδιαγραφές ασφαλείας και οι συνθήκες λειτουργίας απαιτούν την χρήση υλικών με άρτια συμπεριφορά σε ακραίες συνθήκες ή οι προδιαγραφές των συμβατικών επισκευαστικών υλικών κρίνονται ανεπαρκής.

1.10 Περιβαλλοντικά οφέλη από τη χρήση των γεωπολυμερών

Είναι γνωστό πώς η παραγωγή του τσιμέντου Portland είναι ενεργοβόρα διεργασία κατά την οποία καταναλώνονται αρκετά μεγάλες ποσότητες ορυκτών και απελευθερώνεται μεγάλη ποσότητα CO₂ στην ατμόσφαιρα (Duxson, 2007).

Για το λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες για την παραγωγή πιο φιλικών προς το περιβάλλον υλικών, από παραπροϊόντα της βιομηχανίας που είναι πλούσια σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου. Τέτοια υλικά όπως είναι η σκωρία των υψικαμίνων ή ιπτάμενη τέφρα από καύση γαιάνθρακα ή λιγνίτη ενεργοποιούνται με την προσθήκη αλκαλίων και δημιουργούν τα γεωπολυμερή (Rickard *et al.*, 2011; Winnefeld *et al.*, 2010).

Τα περιβαλλοντικά προτερήματα των γεωπολυμερών έναντι των τσιμέντων Portland είναι:

- Η χαμηλότερη εκπομπή CO₂ κατά την παρασκευή τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι δεν απαιτείται χρήση υψηλών θερμοκρασιών κατά τη διαδικασία της σύνθεσής τους. Συγκεκριμένα η παρασκευή γεωπολυμερών πετυχαίνει μια μείωση κατά 80% των εκπομπών CO₂ (Duxson *et al.*, 2007; Juenger *et al.*, 2011; Pan *et al.*, 2009).
- Η σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτεί περί το 40% της ενέργειας που απαιτείται για την παρασκευή του τσιμέντου Portland (Andini *et al.*, 2008; Kong *et al.*, 2007; 2008; Kong and Sanjayan, 2010; Pan *et al.*, 2009).
- Τα γεωπολυμερικά σκυροδέματα έχουν χαμηλότερες απαιτήσεις σε νερό από αυτές των συμβατικών σκυροδεμάτων. Αυτό είναι σημαντικό σε περιπτώσεις εφαρμογών που υπάρχει ξηρό περιβάλλον (π.χ. Μέση Ανατολή, Ινδία) (Duxson *et al.*, 2007).
- Η τεχνολογία των γεωπολυμερών δίνει την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Με τον τρόπο αυτό επιλύεται το πρόβλημα της απόθεσης του (Juenger *et al.*, 2011; Kong *et al.*, 2010).
- Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού έχει χρησιμοποιηθεί για την εξουδετέρωση και την σταθεροποίηση επικινδύνων αποβλήτων, όπως τα ραδιενεργά απόβλητα και τα βαρέα μέταλλα (Xu *et al.*, 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ιπτάμενη Τέφρα

Ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το στερεό υπόλειμμα καύσης του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται από το σημείο καύσης με τα παραγόμενα αέρια και περισυλλέγεται στη μονάδα ελέγχου απαερίων. Είναι ένα ετερογενές υλικό η σύσταση του οποίου καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του στερεού καυσίμου και τη διαδικασία της καύσης. Η διάθεση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα για τις εγκαταστάσεις καύσης άνθρακα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας που παράγονται καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν κατά την απόθεση και την αξιοποίηση της, προκαλούν σημαντικά προβλήματα κατά την διάθεση της ιπτάμενης τέφρας.

2.1 Καύση άνθρακα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Στις αρχές του 21ου αιώνα, ο άνθρακας παραμένει το βασικότερο καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως, ενώ χώρες με υψηλό πληθυσμό όπως η Κίνα, οι Η.Π.Α. και η Ινδία είναι άμεσα εξαρτώμενες από τον άνθρακα (*Twardowska and Stefaniak, 2006*). Μια σχετικά μεγάλη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της τάξης των 1000 MW καταναλώνει περίπου 12000 t/ημέρα άνθρακα και η ετήσια παραγωγή στερεών αποβλήτων ανέρχεται στους 10^6 t (*Llorens et al., 2001*). Η κατανάλωση άνθρακα για τις μονάδες της Βόρειας Ελλάδας ανέρχεται περίπου στους 55 Mt/έτος, ενώ η ποσότητα της παραγόμενης τέφρας ανέρχεται στους 10 Mt/έτος (*Kostakis, 2009*). Από την ετήσια παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας 12% περίπου αγοράζεται από τις εγχώριες τσιμεντοβιομηχανίες και χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου. Η χρήση αυτή ξεκίνησε στις αρχές του 1980 και αποτελούσε μέχρι πρόσφατα την μοναδική χρήση της τέφρας στις δομικές κατασκευές.

2.2 Παραγωγή ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα δημιουργείται κατά την καύση στερεών καυσίμων και κατακρατείται στη μονάδα ελέγχου των απαερίων καύσης (φίλτρα). Το στερεό καύσιμο αφού κονιοποιηθεί οδηγείται στη διαδικασία της καύσης. Κατά τη θέρμανση του κονιοποιημένου καυσίμου απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά τα οποία αναφλέγονται και στη συνέχεια η φλόγα μεταδίδεται στα στερεά συστατικά. Με την

καύση των οργανικών συστατικών, τα ανόργανα συστατικά τήκονται και συνενώνονται σχηματίζοντας σωματίδια διαφόρων διαμέτρων. Τα παραγόμενα σωματίδια, τα οποία είναι κυρίως σφαιρικά, στη συνέχεια υπόκεινται σε άλλες διαδικασίες όπως είναι η διόγκωση, λόγω απελευθέρωσης αερίων από το εσωτερικό ή από επιφανειακές αντιδράσεις με συστατικά των καυσαερίων ή έκρηξη των διογκωμένων σωματιδίων και σχηματισμό σωματιδίων μικρότερων διαστάσεων (Ττσκος, 2000).

Τα ανόργανα συστατικά λαμβάνουν μέρος σε διάφορες αντιδράσεις, όπως η θερμική διάσπαση, οξείδωση κ.ά. Καθώς τα σωματίδια της ανόργανης ύλης μεταφέρονται σε χώρους χαμηλότερων θερμοκρασιών ψύχονται σταδιακά και στερεοποιούνται (Vassilev. and Vassileva, 2005). Κατά την πορεία των σωματιδίων προς την καμινάδα τα συστατικά που είχαν εξαεριωθεί στο φλογοθάλαμο συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Παράλληλα συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις με τα συστατικά των καυσαερίων (π.χ. SO_2). Έτσι, κατά την πορεία των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας προς την εγκατάσταση αποκονίωσης, η σύστασή τους διαφοροποιείται, με τα σωματίδια μικρότερων διαστάσεων (τα οποία έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια) να παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα συμμετοχής σε διάφορες αντιδράσεις (Davison et al., 1974).

2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας

Η πολύπλοκη σύνθεση, καθώς και η διακύμανση του μεγέθους, της υφής και της μορφολογίας των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολο τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της. Σχεδόν όλα τα στοιχεία που περιλαμβάνονται στον περιοδικό πίνακα είναι πιθανό να ανιχνευτούν στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ έχουν ανιχνευτεί περίπου 188 ορυκτολογικές φάσεις (Vassilev and Vassileva, 2007). Ένα βασικό χαρακτηριστικό της ιπτάμενης τέφρας είναι η περιεκτικότητά της σε Ca. Ιπτάμενες τέφρες με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε Ca παράγονται συνήθως από την καύση βιτουμενιούχων γαιανθράκων ή ανθρακίτη και παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες (σκληραίνουν όταν αντιδρούν με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και νερό). Οι ιπτάμενες τέφρες με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Ca παράγονται συνήθως από την καύση υποβιτουμενιούχων γαιανθράκων ή λιγνιτών και παρουσιάζουν υδραυλικές (σκληραίνουν όταν αντιδρούν με το νερό) και ποζολανικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε Ca μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά του υλικού κατά την απόθεσή του στο περιβάλλον (Querol et al., 2000; Kim, 2006) καθώς και τις δυνατότητες αξιοποίησής του σε διάφορες εφαρμογές (Cataflamo et al., 1997; Jahanian and Rostami, 2001).

2.4 Ορυκτολογική σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας

Κατά την καύση οι διάφορες μεταλλικές φάσεις που περιέχονται στον άνθρακα τήκονται, αντιδρούν ή μετασχηματίζονται με ταυτόχρονη ανακατανομή των κύριων συστατικών και των ιχνοστοιχείων. Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα περιλαμβάνουν χαλαζία, αργιλό-πυριτικά ορυκτά όπως ο μουλίτης ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$) και οξειδία του σιδήρου. Ασβεστούχες αργιλο-πυριτικές φάσεις και οξειδία του ασβεστίου/μαγνησίου περιέχονται σε τέφρες που προέρχονται από την καύση άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο.

Ο σίδηρος που περιέχεται στον άνθρακα ως σιδηροπυρίτης κατά το μεγαλύτερο μέρος του περνάει στην ιπτάμενη τέφρα με τη μορφή των οξειδίων του σιδήρου. Το ποσοστό της μάζας των συστατικών που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα σε κρυσταλλική μορφή κυμαίνεται συνήθως από 20 έως 60 %, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό περιλαμβάνει άμορφη, κυρίως υαλώδη φάση (Kostakis, 2009; Vassilev *et al.*, 2003). Ωστόσο, η άμορφη υαλώδης φάση στην ιπτάμενη τέφρα μπορεί να φτάσει σε ποσοστό έως 90 % (Moreno *et al.*, 2005). Επίσης, στην ιπτάμενη τέφρα περιέχεται ένα ποσοστό άκαυστου άνθρακα (συνήθως 3 - 4 %), ο οποίος απαντάται ως πορώδη σωματίδια με σκελετική δομή.

Η προέλευση των ορυκτολογικών συστατικών της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να είναι:

- πρωτογενής

ορυκτά και φάσεις που περιέχονται στον άνθρακα και δεν έχουν υποστεί κάποια μεταβολή κατά την καύση (πυριτικά, οξειδία, ηφαιστειογενές γυαλί και σωματίδια άνθρακα), δευτερογενείς φάσεις που δημιουργούνται κατά την καύση (μαγνητίτης, αιματίτης, μετα-καολινίτης, μουλίτης, ανυδρίτης, άσβεστος, πυριτικά Ca-Mg, γυαλί, οπτάνθρακας)

- τριτογενής

ορυκτά και φάσεις που δημιουργούνται κατά τη μεταφορά και αποθήκευση των στερεών αποβλήτων (θειικά, ανθρακικά και οξυ-υδροξείδια).

Οι πυριτικές φάσεις είναι κυρίως πρωτογενή ορυκτά και δευτερογενή προϊόντα και πιο σπάνια τριτογενείς φάσεις διαφόρων κλαστικών, συγγενετικών και επιγενετικών ορυκτών στον άνθρακα (Vassilev and Vassileva, 1996). Ο χαλαζίας είναι το πιο διαδεδομένο ορυκτό που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα. Απαντάται σε γωνιώδεις έως στρογγυλεμένους τεμαχισμένους κόκκους. Γενικά το μέγεθος των κόκκων είναι μεταξύ 5 και 70 μm . Οι πυριτικές φάσεις περιλαμβάνουν κυρίως χαλαζία, χριστοβαλίτη, καολινίτη, ιλλίτη, μοσχοβίτη, πλαγιόκλαστα, αστρίους και μουλίτη. Οι ορυκτολογικές φάσεις οξειδίων περιλαμβάνουν συνήθως μαγνητίτη, αιματίτη και άσβεστο, ενώ οι συνηθέστερες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχουν θειικά περιλαμβάνουν γύψο και ανυδρίτη. Μελέτη των φάσεων που περιέχονται σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας έδειξε ότι η ορυκτολογική φάση κυμαινόταν από 17 έως 31 %, ενώ

το υπόλοιπο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας ήταν άμορφη υαλώδης φάση (Vassilev *et al.*, 2003). Στην ίδια μελέτη, το μεγαλύτερο ποσοστό της ορυκτολογικής φάσης που ανιχνεύτηκε ήταν χαλαζίας και μουλίτης. Το ποσοστό του χαλαζία στην ορυκτολογική φάση κυμαινόταν από 26 έως 37 % και του μουλίτη από 32 έως 46 %.

Ο χαλαζίας μπορεί να έχει πρωτογενή και δευτερογενή προέλευση. Ο δευτερογενής χαλαζίας έχει υποστεί πολύμορφους μετασχηματισμούς και έχει σχηματιστεί από το διοξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της μεταβολής των αργιλικών ορυκτών, του μαρμαρυγία και των αστρίων, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 900 °C.

Σχετικά με τις ελληνικές τέφρες, έχουν χαρακτηριστεί (Papayianni *et al.*, 1996) ως είναι ασβεστο-αργίλο-πυριτικής σύστασης με ποζολανικές ή και υδραυλικές ιδιότητες. Ειδικότερα οι τέφρες περιοχής Πτολεμαΐδας, ανήκουν κατά τα αμερικανικά πρότυπα στην κλάση C δηλαδή στην κατηγορία τεφρών υψηλού ποσοστού CaO, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 15-35%, σε αντίθεση με τις τέφρες της περιοχής Μεγαλουπόλεως που ανήκουν στη κλάση F όπου το CaO είναι μικρότερο του 10% (Tsimas *et al.*, 2000). Ουσιαστικά αυτοί είναι οι κύριοι παράγοντες που διακρίνουν τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες σε ποζολανικές και υδραυλικές. Έτσι, οι τέφρες περιοχής Μεγαλόπολης, στις οποίες το SiO₂ συναντάται σε μεγαλύτερο ποσοστό, εμφανίζουν, κατά κανόνα, μεγαλύτερη ποζολανική δράση, εντονότερη τάση δηλαδή να αντιδράσουν με το Ca(OH)₂ που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Αντίστοιχα, η εξάρτηση της δράσης τους από το διαθέσιμο Ca(OH)₂ είναι σημαντικά μεγαλύτερη για τις τέφρες Πτολεμαΐδας που διαθέτουν και υδραυλικές ιδιότητες.

2.5 Ραδιενέργεια ιπτάμενης τέφρας

Ο άνθρακας όπως και τα περισσότερα φυσικά υλικά περιέχουν ραδιενεργά στοιχεία που περιλαμβάνουν κυρίως το ουράνιο, το θόριο και τα θυγατρικά τους ραδιονουκλίδια όπως το ράδιο και το ραδόνιο. Έτσι, τα συστατικά αυτά κατά την καύση κατανέμονται στα στερεά απόβλητα ή διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα μέσω των καυσαερίων. Η κατανομή των στοιχείων μεταξύ των στερεών αποβλήτων και των καυσαερίων εξαρτάται από την πτητικότητά τους και τη συγγένεια που παρουσιάζουν με τα συστατικά του στερεού καυσίμου. Ραδιονουκλίδια τα οποία περιέχονται στην ανόργανη άκαυστη μάζα του άνθρακα, κατανέμονται μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας πυθμένα, εκτός από τα πτητικά συστατικά τα οποία απελευθερώνονται στα αέρια καύσης. Για παράδειγμα, το ραδόνιο που περιέχεται στον άνθρακα κατά την καύση περνά σχεδόν στο σύνολό του στην αέρια φάση και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα με την έξοδο των καυσαερίων από την καμινάδα. Αντίθετα, τα λιγότερο πτητικά συστατικά όπως το ουράνιο και το θόριο και η πλειοψηφία των θυγατρικών τους ραδιονουκλιδίων, παραμένουν στα στερεά απόβλητα (Papastefanou, 2008).

Μελέτη της συγκέντρωσης ραδιονουκλιδίων σε ελληνικούς άνθρακες και στην παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα έδειξαν ότι στα δείγματα άνθρακα οι ακτινοβολίες αποδίδονταν στο ^{238}U . Οι αντίστοιχες τιμές ακτινοβολίας στην ιπτάμενη τέφρα που αποδίδονταν στο ^{238}U κυμαίνονταν από 263 έως 950 Bq/kg, στο ^{226}Ra από 142 έως 605 Bq/kg, στον ^{210}Pb από 133 έως $^{428}\text{Bq/kg}$, στο ^{228}Ra από 27 έως 68 Bq/kg και στο ^{40}K από 204 έως 382 Bq/kg (Papastefanou, 2008).

2.6 Η ιπτάμενη τέφρα ως πρώτη ύλη των γεωπολυμερών

Τα χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή του γαιάνθρακα και από τις συνθήκες καύσης. Το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, η μορφολογία και η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων επηρεάζουν κατά πολύ τα χαρακτηριστικά του γεωπολυμερούς. Η παρουσία λεπτόκοκκων σωματιδίων στην τέφρα προσδίδει καλή θλιπτική αντοχή στα γεωπολυμερή. Επίσης η σφαιρική μορφολογία των κόκκων προτιμάται για μίγματα γεωπολυμερών με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, η οποία βοηθάει στην μείωση συρρίκνωσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέφρες που εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδια σιδήρου εμφανίζουν το φαινόμενο πρόκλησης ρωγμών στα παραγόμενα γεωπολυμερή (Rickard *et al.*, 2011).

Ερευνητές όπως ο Winnefeld *et al.* (2010), υποστηρίζουν πως το ποσοστό της άμορφης φάσης και η περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου είναι σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας και την απόδοση της γεωσύνθεσης. Για την ακρίβεια υποστηρίζουν πως η δραστηριότητα των ιπτάμενων τεφρών είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα τους σε υαλώδη φάση και σε οξείδιο του πυριτίου, και όσο μειώνεται η περιεκτικότητα τους σε οξείδιο του σιδήρου και του ασβεστίου.

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται από αποτεφρωμένες πρώτες ύλες όπως ιπτάμενες τέφρες, σκωρίες υψικαμίνων και τέφρες πυθμένα παρουσιάζουν υψηλότερη θλιπτική αντοχή, σε σύγκριση με αυτά που προέκυψαν από μη ασβεστοποιημένες πρώτες ύλες, όπως καολινίτες, αλβίτες και στιλβίτες. Αυτό δείχνει πως οι αποτεφρωμένες πρώτες ύλες φτάνουν σε υψηλότερους βαθμούς γεωπολυμερισμού (Xu *et al.*, 2010).

2.7 Διάθεση και αξιοποίηση ιπτάμενης τέφρας

Η διάθεση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά ζητήματα των εγκαταστάσεων καύσης άνθρακα. Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες, η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα συστατικών που πολλά από αυτά μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον κατά τη διάθεση ή την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας την καθιστούν ένα χρήσιμο υλικό προς αξιοποίηση (Vassilev *et al.*, 2003), ένα σχετικά μικρό ποσοστό αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, ενώ το υπόλοιπο διατίθεται σε κατάλληλους χώρους. Με βάση διάφορες μελέτες, συνήθως η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που διατίθεται προς αξιοποίηση κυμαίνεται μεταξύ 20 και 40 % της συνολικής παραγόμενης ποσότητας (Choi *et al.*, 2002; Iyer and Scott, 2001; Singh and Paul, 2001; Twardowska and Stefaniak, 2006). Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας είναι η χρήση της στην παραγωγή τσιμέντου και ως δομικό υλικό. Άλλες λιγότερο διαδεδομένες εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση της στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό, ως μέσο σταθεροποίησης άλλων στερεών αποβλήτων, για παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων και για την απορρύπανση βιομηχανικών αποβλήτων (Ferraiolo *et al.*, 1990). Το βασικότερο πρόβλημα που προκύπτει κατά τη διάθεση της ιπτάμενης τέφρας σε χώρους απόθεσης ή ακόμη κατά την αξιοποίησή της, είναι η μεταφορά ορισμένων συστατικών από τη στερεή στην υγρή φάση όταν η ιπτάμενη τέφρα έρθει σε επαφή με το νερό.

2.8 Νομοθετικό πλαίσιο για τη χρήση της

Η περιβαλλοντική νομοθεσία για την ιπτάμενη τέφρα επικεντρώνεται κυρίως στα κριτήρια απόθεσης και λιγότερο σε κριτήρια αξιοποίησης της τέφρας. Η επαναχρησιμοποίηση των στερεών αποβλήτων που παράγονται γενικότερα από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες επικεντρώνονται κυρίως σε μια πολιτική βιώσιμης ανάπτυξης. Ωστόσο, η μη ελεγχόμενη επαναχρησιμοποίηση των στερεών αποβλήτων που παράγονται από την καύση του άνθρακα μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στην ποιότητα του περιβάλλοντος.

Έτσι, η νομοθεσία που εφαρμόζεται για την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων θέτει διάφορα περιβαλλοντικά κριτήρια που σε αρκετές περιπτώσεις περιορίζουν τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης (Twardowska and Szczepanska, 2004). Έτσι, όταν τα απόβλητα υπερκαλύπτουν τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης ή δεν τηρούν τις ανάλογες προδιαγραφές, οδηγούνται σε χώρους απόθεσης. Συνεπώς, θα πρέπει να θεσπισθεί νομοθεσία για την απόθεση των στερεών αποβλήτων με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Μέρος της νομοθεσίας κατατάσσει τα στερεά απόβλητα σε επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα υλικά. Η κατάταξη

των αποβλήτων καθορίζει και τον τρόπο απόθεσης ή επαναχρησιμοποίησης τους σε διάφορες εφαρμογές.

Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τα στερεά απόβλητα έως τον Ιανουάριο του 2002 βασιζόταν στην Οδηγία για τα στερεά απόβλητα 1975/442/EK (η οποία τροποποιήθηκε με την Οδηγία 1991/156/EK), στον κατάλογο των στερεών αποβλήτων 1994/3/EK (έχει ανακληθεί), στην Οδηγία 1991/689/EK για τα επικίνδυνα απόβλητα και στην απόφαση 1994/904/EK, σύμφωνα με την οποία θεσπίζεται κατάλογος επικίνδυνων αποβλήτων σε συμφωνία με το άρθρο 1 της Οδηγίας 1991/989/EK (έχει ανακληθεί).

Η κατευθυντήρια Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1991/689/EK θέτει 14 ιδιότητες (κωδικοποιημένες ως H1 έως H14) που θα πρέπει να καθοριστούν για το χαρακτηρισμό της επικινδυνότητας ενός στερεού απόβλητου. Η 14η ιδιότητα (H14) της Οδηγίας αναφέρεται στα οικοτοξικολογικά χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων, χωρίς ωστόσο να περιγράφει κάποια μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της. Το υπουργείο περιβάλλοντος της Γαλλίας χρησιμοποιεί μια μεθοδολογία προσδιορισμού των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων των στερεών αποβλήτων και θέτει οριακές τιμές χαρακτηρισμού με βάση τις οικοτοξικολογικές ιδιότητες. Η μεθοδολογία βασίζεται στον προσδιορισμό της τοξικότητας των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν με την εφαρμογή της πρότυπης Ευρωπαϊκής δοκιμής έκπλυσης EN 12457-2.

Επίσης, στην Ισπανία οι οικοτοξικολογικές ιδιότητες (H14) των στερεών αποβλήτων προσδιορίζονται με τη μέτρηση της τοξικότητας των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν με την εφαρμογή της πρότυπης Αμερικάνικης δοκιμής έκπλυσης TCLP (Vaajasaari, 2005). Στην Ελλάδα, η νομοθεσία για τα στερεά απόβλητα δεν περιλαμβάνει κάποια μεθοδολογία για τον προσδιορισμό των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων (H14) των στερεών αποβλήτων.

Το Μάιο του 2000 η Ευρωπαϊκή Ένωση επικυρώνει έναν αναθεωρημένο κατάλογο στερεών αποβλήτων τα οποία θα πρέπει να θεωρούνται επικίνδυνα. Ένας νέος κατάλογος που τέθηκε σε ισχύ τον Ιανουάριο του 2002 ενσωματώνει στον κατάλογο των στερεών επικίνδυνων αποβλήτων τα μη επικίνδυνα στερεά απόβλητα. Έτσι με την απόφαση 2000/532/EK δημιουργείται για πρώτη φορά ένας απλός ενιαίος κατάλογος στερεών αποβλήτων. Ο νέος κατάλογος συνενώνει τους καταλόγους των στερεών αποβλήτων των αποφάσεων 1994/3/EK και 1994/904/EK και ταυτόχρονα διορθώνει τις δύο αποφάσεις δημιουργώντας έτσι μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για τα στερεά απόβλητα και τις κείμενες διατάξεις. Με βάση τον κατάλογο των στερεών αποβλήτων, η ιπτάμενη τέφρα κατατάσσεται στα μη επικίνδυνα απόβλητα. Πρόσφατα, τα κριτήρια και οι διαδικασίες διαχείρισης των στερεών αποβλήτων αναθεωρήθηκαν με την Οδηγία πλαίσιο 2008/98 EC, για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων Οδηγιών. Βασικός στόχος της συγκεκριμένης Οδηγίας είναι η ελαχιστοποίηση της παραγόμενης ποσότητας των αποβλήτων, μέσω της βελτίωσης της παραγωγικής διαδικασίας και της αναζήτησης μεθόδων ανακύκλωσης. Επίσης,

στις ιδιότητες H1 έως H14 προστίθεται η ιδιότητα H15. Η νέα ιδιότητα H15 αφορά στη διερεύνηση του ενδεχόμενου παραγωγής προϊόντων κατά την απόθεση του αποβλήτου, όπως για παράδειγμα υγρών έκπλυσης, τα οποία εμπίπτουν σε μια από τις 14 ιδιότητες (H1 έως H14) που αναφέρονται για τα στερεά απόβλητα.

Για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων έχει εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή ένωση η απόφαση 2000/532/EK, με την οποία όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, θεσπίζεται κατάλογος στερεών αποβλήτων, ενώ σαφή όρια χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων καθορίζονται με την απόφαση 2003/33/EK. Σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK, ο χαρακτηρισμός των στερεών αποβλήτων γίνεται βάσει χημικών αναλύσεων των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν από τα στερεά απόβλητα, μέσω συγκεκριμένων δοκιμών έκπλυσης (ΕΚ, 2002).

2.9 Διάθεση ιπτάμενης τέφρας σε κατάλληλους χώρους

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, για μια σχετικά μεγάλη μονάδα καύσης η ετήσια παραγωγή στερεών αποβλήτων ανέρχεται περίπου σε 106 t και το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας που αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 20 και 40 % της συνολικής παραγόμενης ποσότητας. Η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στις εγκαταστάσεις καύσης της Ελλάδας ανέρχεται περίπου στους 10 Mt/έτος, ενώ το 7 με 15 % διατίθεται στην τσιμεντοβιομηχανία (Skodras *et al.*, 2007). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι μια σημαντική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας διατίθεται σε διάφορους χώρους απόθεσης.

Η ιπτάμενη τέφρα που δεν προορίζεται για διάφορες εφαρμογές διατίθεται σε χώρους της ευρύτερης περιοχής των εγκαταστάσεων καύσης. Συνήθως η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας γίνεται επιφανειακά σε σωρούς ή σε λίμνες (Fulekar and Dave, 1986; Hansen *et al.*, 2002; Sushil. and Batra, 2006). Η διάθεση της ιπτάμενης τέφρας από τις εγκαταστάσεις καύσης στις λίμνες γίνεται μέσω σωληνώσεων όπου η ιπτάμενη τέφρα μεταφέρεται σε μορφή αιωρήματος σε νερό που περιέχει 15 με 30 % τέφρα. Και στις δύο μεθόδους διάθεσης υπάρχει ο κίνδυνος μεταφοράς υδατοδιαλυτών συστατικών στο έδαφος και κατά συνέπεια στον υδροφόρο ορίζοντα. Κατά την παραμονή της τέφρας στις λίμνες επιτυγχάνεται καθίζηση με βαρύτητα με αποτέλεσμα τη διαστρωμάτωση της τέφρας ανάλογα με την πυκνότητα και το μέγεθος των σωματιδίων.

Επίσης, τα υδατοδιαλυτά συστατικά που περιέχονται στην τέφρα μεταφέρονται στην υγρή φάση και απομακρύνονται με τα νερά αποστράγγισης της λίμνης. Καθώς η μεταφορά αιωρήματος ιπτάμενης τέφρας στις λίμνες δεν είναι συνεχής, για μεγάλα χρονικά διαστήματα μεταφέρεται στη λίμνη καθαρό νερό για τον έλεγχο των επικαθίσεων με αποτέλεσμα την περαιτέρω μεταφορά των υδατοδιαλυτών συστατικών στην υγρή φάση.

Κεφάλαιο 3

3.1 Χαρακτηριστικά σκυροδέματος

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζονται γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες του σκυροδέματος για να γίνουν αντιληπτές ορισμένες διαφορές αλλά και ομοιότητες του με τα γεωπολυμερή υλικά.

Διευκρινιστικά αναφέρεται πως ο όρος τσιμέντο και σκυρόδεμα είναι δύο διαφορετικοί όροι και είναι λάθος να τους συγχέουμε και να τους χρησιμοποιούμε αποδίδοντας τους την ίδια έννοια, για την ακρίβεια το τσιμέντο είναι συστατικό του σκυροδέματος. Ουσιαστικά πρόκειται για μία λεπτομερή σκόνη η οποία όταν αναμιγνύεται με νερό, άμμο, χαλίκι και αδρανή υλικά σχηματίζεται ένα μίγμα το ονομαζόμενο σκυρόδεμα. Το τσιμέντο δηλαδή παίζει το ρόλο του συνδετικού υλικού, το οποίο προκαλεί την σκλήρυνση του μίγματος και προσδίδει στο σκυρόδεμα αντοχή στις διαβρώσεις και στην εφαρμογή φορτίων.

Το τσιμέντο με βάση τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του εμφανίζεται σε διάφορες κατηγορίες, ορισμένες εκ των οποίων θα αναφέρονται παρακάτω:

➤ Τσιμέντο τύπου Portland

Είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία τσιμέντου η οποία χρησιμοποιείται παγκοσμίως σε κατασκευαστικές εφαρμογές κυρίως. Τα σκυροδέματα τα οποία κατασκευάζονται με βάση το τσιμέντο Portland χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντοχή και ευελιξία.

➤ Λευκό τσιμέντο

Είναι τσιμέντο τύπου Portland το οποίο παρασκευάζεται από επιλεγμένες πρώτες ύλες χωρίς προσμίξεις, όπως καθαρή κρητίδα και λευκή άργιλο, που εμπεριέχουν μικρές ποσότητες οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου. Το λευκό τσιμέντο χρησιμοποιείται κυρίως στα λευκά ή χρωματιστά σκυροδέματα, για εσωτερικούς ή εξωτερικούς χώρους.

➤ Τσιμέντο Portland ταχείας πήξης

Το τσιμέντο αυτού του τύπου αποκτά την αντοχή του σε μικρότερο χρονικό διάστημα από αυτό του τσιμέντου Portland. Βρίσκει χρήση σε ψυχρά κλίματα καθώς κατά τα πρώιμα στάδια του παράγει μεγάλα ποσά θερμότητας. Επίσης χρησιμοποιείται στην κατασκευή προ-χυτευμένων σκυροδεμάτων λόγω της υψηλής πρώιμης αντοχής του η οποία επιτρέπει την άμεση επαναχρησιμοποίηση των καλουπιών.

➤ Τσιμέντο τοιχοποιίας

Το τσιμέντο τοιχοποιίας χρησιμοποιείται για την επίστρωση τούβλων και ογκολίθων καθώς και στη διαδικασία σοβατίσματος και εξωτερικών επιστρώσεων. Το τσιμέντο τοιχοποιίας δουλεύεται με άμμο και νερό και έτσι προκύπτει ένα εύπλαστο και συνεκτικό μίγμα με σημαντική αντοχή σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης.

➤ Τσιμέντο Portland με προσθήκη σκωρίας υψικαμίνου

Το τσιμέντου αυτού του τύπου παράγεται με ανάμειξη του τσιμέντου Portland με σκωρία υψικαμίνου σε ποσοστό 65% κ.β.

➤ Τσιμέντο Portland με ανάμειξη ιπτάμενης τέφρας

Το τσιμέντο αυτού του είδους παράγεται με ανάμειξη του τσιμέντου τύπου Portland με ιπτάμενη τέφρα με σκοπό την αξιοποίηση του συγκεκριμένου αποβλήτου.

3.2 Σκυρόδεμα

Το σκυρόδεμα ουσιαστικά αποτελεί μίγμα τσιμέντου, αδρανών, νερού και κατάλληλων προσθετικών υλικών τα οποία επηρεάζουν τις ιδιότητες του. Οι ιδιότητες του σκυροδέματος οι οποίες το κάνουν εύχρηστο και δημοφιλές είναι η ευκολία χύτευσης, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και το χαμηλό του κόστος. Παρ' όλα αυτά το σκυρόδεμα παρουσιάζει και ευθραυστότητα, χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, μικρή πλαστικότητα και συρρίκνωση ιδιότητες που το κάνουν ακατάλληλο για ορισμένες χρήσεις.

3.2.1. Αντοχή Σκυροδέματος

Η αντοχή του σκυροδέματος αποτελεί την πιο σημαντική του ιδιότητα καθώς παρουσιάζει μια γενικότερη εικόνα για την ποιότητα του αλλά και για τη δομή του στερεοποιημένου προϊόντος. Η αντοχή του σκυροδέματος κυμαίνεται από 20 MPa έως και περισσότερο από 50 MPa. Τα σκυροδέματα υψηλής αντοχής βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στην κατασκευή κτιρίων μεγάλου ύψους, γεφυρών, τούνελ κ.α. Ιδιότητες του σκυροδέματος οι οποίες είναι σημαντικές για τον χαρακτηρισμό του είναι επίσης η υψηλή πυκνότητα, η χαμηλή διαπερατότητα, το μέτρο ελαστικότητας και η ανθεκτικότητα σε προσβολή σε διάφορα περιβάλλοντα.

Η αντίσταση του σκυροδέματος σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα εξαρτάται από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιείται, καθώς και από την πυκνότητα και τη διαπερατότητα του σκυροδέματος (*Lea And Davey, 1949*). Το σκυρόδεμα μπορεί

επίσης να προσβληθεί και να αλλοιωθεί και από το θαλασσινό νερό. Ο βαθμός προσβολής από θαλασσινό νερό ποικίλει και μειώνεται με την πλήρωση των πόρων του σκυροδέματος λόγω εναπόθεσης υδροξειδίου του μαγνησίου.

Η προσβολή του σκυροδέματος από οξέα προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν σε βιομηχανικά περιβάλλοντα και εμφανίζεται σε τιμές pH κάτω από 6,5. Για τιμές pH μεταξύ 3 και 6, η προσβολή προχωρά με ρυθμό σχεδόν ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Η αντοχή του σκυροδέματος στην προσβολή με οξέα, ενισχύεται εάν το σκυρόδεμα υποβληθεί σε ξήρανση πριν την έκθεση, σχηματίζεται δηλαδή ένα στρώμα ανθρακικού ασβεστίου φράζοντας τους πόρους με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαπερατότητα της επιφάνειας.

Επίσης όταν το σκυρόδεμα υποβάλλεται σε διαδικασίες ψύξης θερμοκρασιών υπό του μηδενός παρατηρείται η άμεση διόγκωση του. Με επακόλουθη τήξη και συνεχείς κύκλους ψύξης-τήξης το σκυρόδεμα συνεχίζει να διαστέλλεται με αποτέλεσμα να προκαλούνται αστοχίες. Η διαδικασία αυτή επηρεάζει κυρίως το τσιμέντο, διότι οι μεγαλύτεροι πόροι του σκυροδέματος λόγω ανεπαρκούς συμπίεσης συνήθως πληρώνονται με αέρα (Podvalnyi, 1976; Powers, 1956) .

3.3 Προσθετικά Υλικά

Λόγω της μεγάλης και αυξανόμενης παραγωγής τσιμέντου αλλά και της υψηλής ανταγωνιστικότητας στην αγορά οι τιμές του τσιμέντου κρατούνται σε χαμηλά επίπεδα για αρκετά χρόνια. Για να επιτευχθεί λοιπόν η μείωση του κόστους παραγωγής εφαρμόζεται η χρήση φτηνών ανόργανων υλικών όπως βιομηχανικά απόβλητα αλλά και φυσικά υλικά. Με τον τρόπο αυτό επίσης επιτυγχάνεται μία ορθολογική αξιοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων.

Στην τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποιούνται διάφορα προσθετικά υλικά προκειμένου να βελτιωθούν ή τροποποιηθούν οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται. Τα πιο συνηθισμένα προσθετικά περιλαμβάνονται στις ακόλουθες τρεις κύριες κατηγορίες (Μαρσέλλος, 1997; Paillere 1995) :

α. επιβραδυντικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επιβράδυνση της πήξης ώστε να αυξηθεί ο χρόνος μεταφοράς του έτοιμου σκυροδέματος π.χ. υδροξυκαρβοξυλικά οξέα ή ποζολάνες.

β. επιταχυντικά, τα οποία επιταχύνουν τη διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου επιταχύνοντας επίσης τη σκλήρυνση και απόκτηση της αντοχής, π.χ. υδροξείδια αλκαλίων, πυριτικές ενώσεις, χλωριούχο νάτριο ή κάλιο.

γ. υπερ-ρευστοποιητικά, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται καλύτερη εργασιμότητα του σκυροδέματος, ευκολότερη διάστρωσή του και υψηλή πρώιμη αντοχή.

Στην περίπτωση του γεωπολυμερισμού, η επίδραση της προσθήκης ανόργανων αλάτων κατά την πήξη εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προστιθέμενων πυριτικών διαλυμάτων. Αυτό σημαίνει ότι η επίδραση αυτή μπορεί να προβλεφθεί ανεξάρτητα από τη χρησιμοποιούμενη στερεή πρώτη ύλη. Η πρόβλεψη της μεταβολής της χημείας του διαλύματος ενός γεωπολυμερικού συστήματος, μέσω προσθήκης ανόργανων αλάτων αποτελεί μια βιώσιμη μέθοδο για τον έλεγχο του χρόνου στερεοποίησης, αν και αξίζει να αναφερθεί ότι ο μηχανισμός αντιδράσεων σε ένα τέτοιο σύστημα είναι εξαιρετικά πολύπλοκος (Lee, 2003).

Ένα από τα πιο γνωστά προσθετικά υλικά που χρησιμοποιείται με στόχο τη μείωση του ρυθμού παραγωγής θερμότητας κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland, είναι η ποζολάνη. Όταν προστίθεται στο τσιμέντο μειώνεται η πιθανότητα θερμικής διάσπασης, ενώ επιπλέον βελτιώνεται η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος και η αντοχή του στην προσβολή με διάφορα χημικά περιβάλλοντα. Τα υλικά που χαρακτηρίζονται από ποζολανικές ιδιότητες μπορεί να είναι φυσικά (ηφαιστειακή τέφρα, τόφφοι, θηραϊκή γη) ή τεχνητά τα οποία παράγονται μετά από θερμική επεξεργασία φυσικών υλικών (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, επεξεργασμένη άργιλος). Τόσο τα φυσικά όσο και τα τεχνητά υλικά είναι πυριτικές ενώσεις με μεγάλη ειδική επιφάνεια και τα περισσότερα από αυτά περιέχουν σχετικά μεγάλες ποσότητες άμορφων φάσεων, οι οποίες καθορίζουν τις ποζολανικές ιδιότητες των υλικών (Gani, 1997).

3.4 Εκπομπές CO₂

Το τσιμέντο Portland για να παραχθεί είναι απαραίτητη η διαδικασία πύρωσης του ασβεστόλιθου και των αργιλοπυριτικών ενώσεων σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες 1400 με 1500 °C περίπου. Η διαδικασία της πύρωσης ακολουθεί την παρακάτω αντίδραση,



η οποία έχει χαρακτηριστεί αρκετά ρυπογόνος λόγω της μεγάλης ποσότητας CO₂ που παράγεται κατά αυτήν.

Συγκεκριμένα για να παραχθεί ένας τόνος τσιμέντο Portland θα υπάρξει και αντίστοιχη παραγωγή ενός τόνου CO₂. Αυτό σε συνδυασμό με την αυξανόμενη παραγωγή τσιμέντου Portland προκαλεί σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και αυξανόμενη επιβάρυνση του περιβάλλοντος σε ρύπους.

Απαραίτητη λοιπόν όπως φαίνεται είναι η μείωση των εκπομπών του CO₂ κατά την παραγωγή τσιμέντου Portland. Για το λόγο αυτό έγιναν προσπάθειες ανάμιξης ή

ακόμη και αντικατάστασής του με διάφορα προσθετικά υλικά όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνου και πυριτική παιπάλη. Το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου Portland στο σκυρόδεμα αγγίζει το 55% με 60% γεγονός που το καθιστά πιο φιλικό προς το περιβάλλον λόγω της μείωσης των εκπομπών CO₂.

Η αντικατάσταση του Portland από μεταλλευτικά απόβλητα και η δημιουργία νέας σύνθεσης γεωπολυμερών έχει ως αποτέλεσμα την μείωση εκπομπών CO₂ έως και 80%, που σημαίνει πως σε ένα τόνο παραγωγής γεωπολυμερικού τσιμέντου οι παραγόμενοι ρύποι CO₂ αγγίζουν μόλις το 0,15 με 0,2 τόνους. Παράλληλα, κατά την σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτείται 60% λιγότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με αυτήν που απαιτείται κατά την παραγωγή τσιμέντου Portland.

Απ' όλα τα παραπάνω λοιπόν συμπεραίνεται πως η προσπάθεια αντικατάστασης ή πρόσμιξης του τσιμέντου με μεταλλευτικά απόβλητα αν μη τι άλλο βασίζεται σε ορθολογικά κριτήρια τόσο από άποψη μείωσης του κόστους παραγωγής αλλά και σε συνδυασμό πάντα με τους κανόνες βιώσιμης ανάπτυξης.

Κεφάλαιο 4

Πειραματική μεθοδολογία

4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την περιοχή της Πτολεμαΐδας, ανήκει στην κατηγορία C του αμερικανικού συστήματος, είναι δηλαδή πλούσια σε CaO. Η χημική σύσταση της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε στις εργαστηριακές δοκιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν επίσης διάφορα προσθετικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Ως προσθετικά υλικά επιλέχθηκαν η χαλαζιακή άμμος και το εμπορικό γυαλί. Η χαλαζιακή άμμος αποτελείται από SiO₂ και χαρακτηρίζεται ως κοκκώδες υλικό (-1+0.5 mm) το οποίο λειοτριβείται (-300 μm, d₅₀: -13 μm) πριν τη χρήση του. Το γυαλί είναι άμορφο υλικό και αποτελείται κυρίως από οξείδιο του πυριτίου, αλλά και οξείδια ασβεστίου και νατρίου. Μετά από λειοτρίβηση το μέγεθος κόκκων είναι -350 μm (d₅₀: -23 μm).

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας

Κύρια στοιχεία	% κ.β	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Fe ₂ O ₃	5.56	Ni	461
Al ₂ O ₃	13.04	Cr	425
CaO	33.89	Pb	138
MgO	4.48	Zn	87
K ₂ O	0.76	Cd	14
Na ₂ O	0.29	Mn	339
TiO ₂	0.71	Co	68
SiO ₂	31.85	Se	3
SO ₃	6.83		
Απώλεια πύρωσης	2.67	As	25

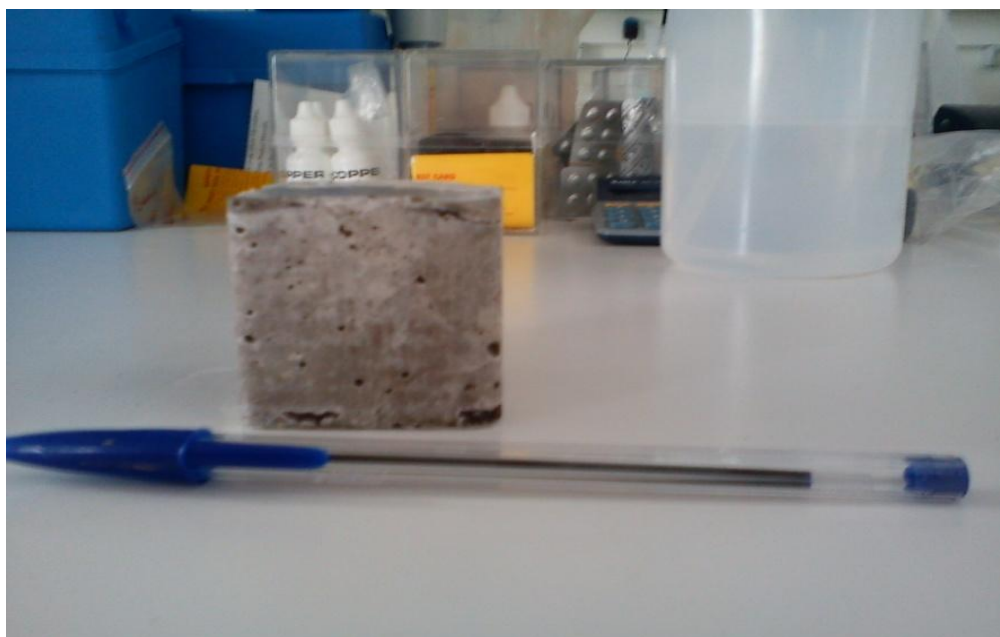
4.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Αρχικά προετοιμάστηκαν τα διαλύματα με διαλυτοποίηση pellets NaOH ή KOH υψηλής καθαρότητας σε απιονισμένο νερό και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου. Έπειτα προστέθηκαν σιγά-σιγά οι πρώτες ύλες. Η ανάμειξη του μίγματος έγινε μηχανικά και ακολούθησε η χύτευση του πολφού σε κυβικές μήτρες (Σχήμα 4.1) κατασκευασμένες από πλαστικό εσωτερικών διαστάσεων 5 cm. Οι μήτρες σφραγίστηκαν με καπάκι και δονήθηκαν για μερικά λεπτά, ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση του υλικού και απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα.



Σχήμα 4.1: Μήτρα χύτευσης

Έπειτα τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για δύο ημέρες και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH), όπου και θερμάνθηκαν στους 60 °C για δύο ημέρες και απομακρύνθηκαν από αυτόν. Στη συνέχεια τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από τη μήτρα και αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ημέρες, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζεται το δοκίμιο τη στιγμή της αφαίρεσης του απ την μήτρα. Μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης και μετρήθηκε η αντοχή τους.



Σχήμα 4.2: Γεωπολυμερές ιπτάμενης τέφρας

Η ενδεικτική σύσταση για τη σύνθεση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.2: Σύσταση γεωπολυμερών

Συστατικά	Ποσοστό % κ.β.
Τέφρα	60
H ₂ O	18
NaOH/KOH	8
Na ₂ SiO ₃	14
	100

Οι παράγοντες οι οποίοι μελετήθηκαν ώστε να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στην αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη είναι, η συγκέντρωση NaOH, η συγκέντρωση KOH, η προσθήκη διαλύματος Na₂SiO₃, η προσθήκη χαλαζιακής άμμου και γυαλιού.

4.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων με μηχανή MTS 1600 (Σχήμα 4.3, ο αριθμός 1600 δηλώνει την μέγιστη δυνατή φόρτιση σε kN). Από τις δοκιμές αυτές οι οποίες έχουν χαμηλό κόστος και εύκολο τρόπο εφαρμογής μας δίνεται μια σαφή εικόνα για την αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού και την χρησιμότητα των προϊόντων αυτού στη βιομηχανία και όχι μόνο.

Για να μειωθεί όσο το δυνατό περισσότερο το ποσοστό του σφάλματος όλα τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εις διπλούν και υπολογίστηκε η μέση τιμή των αντοχών. Σε περιπτώσεις απόκλισης των τιμών της αντοχής σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%, τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εκ νέου και υποβλήθηκαν σε νέες δοκιμές αντοχής. Προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατό ο συντελεστής τριβής κατά τη διαδικασία της θραύσης οι επιφάνειες επαφής των δοκιμίων με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη.

Τα δοκίμια τοποθετούνται στην κατάλληλη θέση, δηλαδή στην κατώτερη πλάκα και ασκείται πίεση από κάτω προς τα πάνω, οδηγώντας έτσι το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το άνω μέρος της μηχανής. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η μηχανή και το σύστημα υπολογιστών όπου γίνεται η καταγραφή των μετρήσεων.



Σχήμα 4.3: Μηχανή MTS 1600 σύστημα υπολογιστών

Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται επί ενός δοκιμίου αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια της διατομής συνιστώσα ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής ονομάζεται διατμητική τάση. Οι τάσεις έχουν διαστάσεις δύναμη/επιφάνεια και μετρώνται σε N/m^2 . Η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται ευρέως είναι το Pascal (Pa) ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) και πιο συγκεκριμένα το MegaPascal (MPa).

Τα δεδομένα φόρτισης συλλέγονται σε υπολογιστή μετρούμενα σε kN. Για να γίνει η μετατροπή σε MPa χρησιμοποιήθηκε η σχέση :

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

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού επιφάνειας των δοκιμίων σε m^2 , μετρήθηκαν οι διαστάσεις της βάσης του κάθε δοκιμίου με παχύμετρο. Μετρήθηκε επίσης το ύψος του κάθε δοκιμίου προκειμένου να προσδιοριστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη.

Μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων φόρτισης, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη Τάσης - Παραμόρφωσης ώστε να προσδιορισθεί το σημείο μέγιστης καταπόνησης (αντοχής) του δοκιμίου σε θλίψη καθώς και η ελαστική περιοχή. Αρχικά από τις ενδείξεις των μετατοπίσεων υπολογίστηκε η μεταβολή του ύψους του δοκιμίου σε (mm) για κάθε δευτερόλεπτο χρόνου φόρτισης. Η μεταβολή αυτή διαιρούμενη με το αρχικό ύψος του δοκιμίου έδωσε τη γραμμική αξονική παραμόρφωση του δοκιμίου για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Στη συνέχεια υπολογίστηκε το φορτίο που ασκήθηκε στο δοκίμιο σε kN για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Η αντοχή σε θλίψη προκύπτει από το μέγιστο σημείο της καμπύλης. Για τα περισσότερα μέταλλα ή υλικά που υφίστανται θλιπτικές δυνάμεις για κάποια περιοχή φορτίσεων η τάση και η παραμόρφωση είναι μεγέθη μεταξύ τους ανάλογα μέσω της σχέσης:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Αυτή η σχέση είναι γνωστή ως νόμος του Hooke. Η σταθερά αναλογίας E είναι το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young, ϵ είναι η παραμόρφωση και σ η τάση (MPa).

4.4 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών εξετάστηκε μέσω εμβάπτισης τους σε διάφορα διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης έγιναν μετά από διαστήματα εμβάπτισης ενός, δύο και τριών μηνών αντίστοιχα. Για τις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν γεωπολυμερή τα οποία παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την ακόλουθη βέλτιστη σύσταση (Πίνακας 4.3) και απέκτησαν τις υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη.

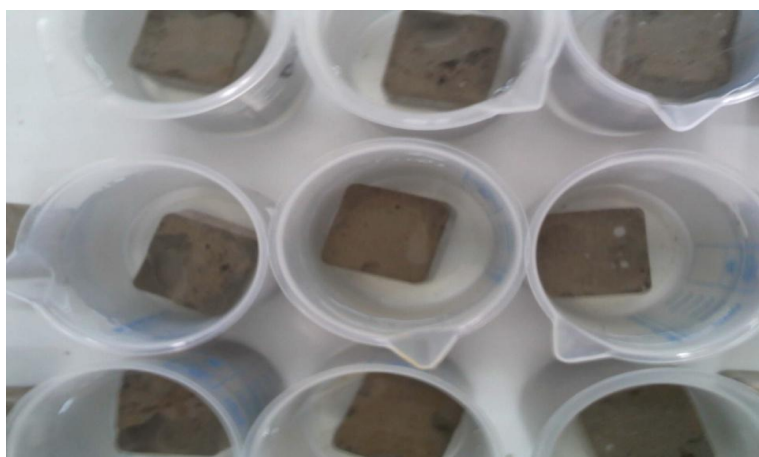
Πίνακας 4.3: Σύσταση ανόργανων πολυμερών για εμφύσηση σε διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα

Συστατικά	Ποσοστό % κ.β.
Τέφρα	60
H ₂ O	18
Na ₂ SiO ₃	14
NaOH	8

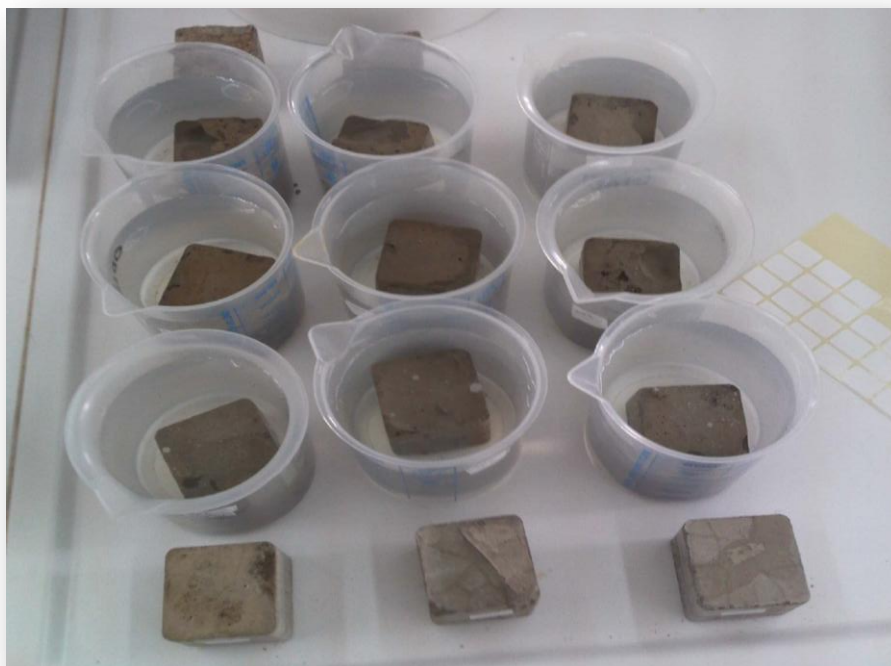
Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) θαλασσινό νερό, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διάφορες θαλάσσιες ή υποθαλάσσιες χρήσεις, β) διάλυμα HCl 0,05N ώστε να παρατηρηθεί η σταθερότητα των γεωπολυμερών σε όξινα περιβάλλοντα, βιομηχανικά, όμοια με αυτά που επικρατούν σε μεταλλευτικές και μεταλλουργικές περιοχές και γ) απιονισμένο νερό.

Στα σχήματα 4.4 και 4.5 απεικονίζονται τα γεωπολυμερή εμφύσημένα στα διαλύματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω κατά την διάρκεια των τριών μηνών.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15 °C και 60 °C, καθώς και δοκιμές αντοχής των γεωπολυμερών τέφρας σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 700 °C) για χρονικό διάστημα 6 ωρών σχήμα 4.6. Σε κάθε περίπτωση, μετά το πέρας των δοκιμών, μετρήθηκε η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.



Σχήμα 4.4: Γεωπολυμερή εμφύσημένα σε διαλύματα (1^{ος} μήνας)

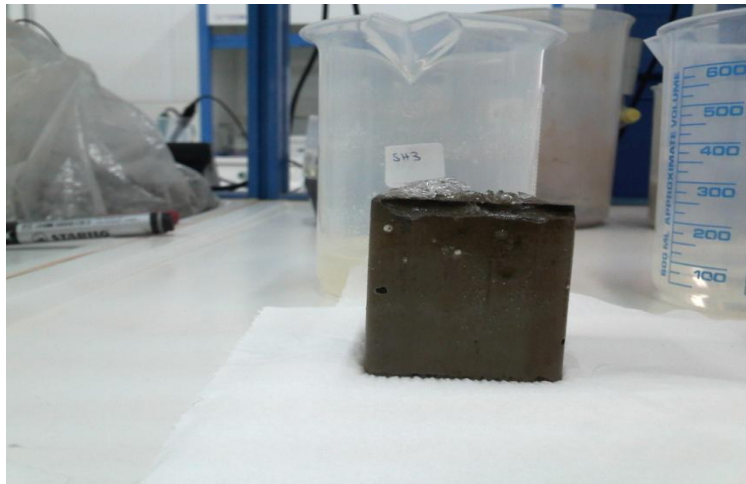


Σχήμα 4.5: Δοκίμια εμβαπτισμένα σε διαλύματα και control δοκίμια



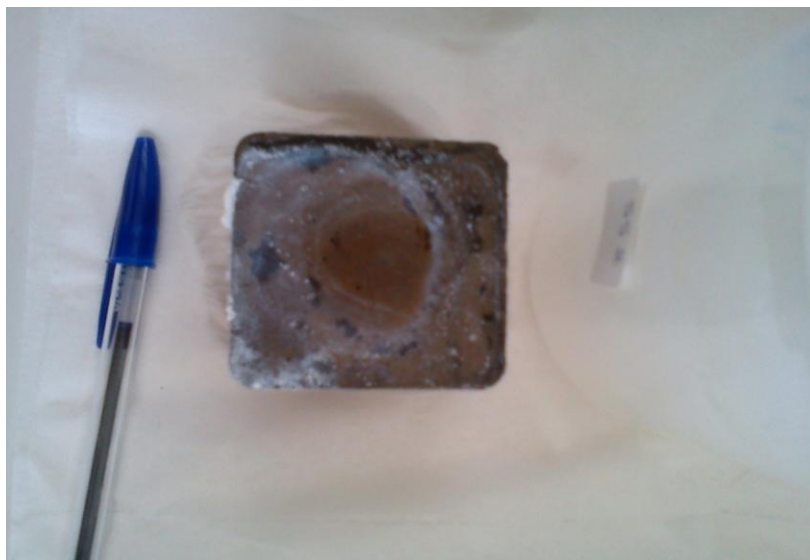
Σχήμα 4.6: Γεωπολυμερή τα οποία θερμάνθηκαν στους 700 °C

Τα δοκίμια τα οποία εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό νερό αλλά και σε όξινο περιβάλλον μετά τον δεύτερο μήνα εμβάπτισης στα διαλύματα εμφάνισαν κάποια σχετική αλλοίωση στην επιφάνεια τους όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στα σχήματα 4.7 και 4.8.



Σχήμα 4.7: Δοκίμιο μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα HCl 0.05 N

Επίσης τα δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης (μεταξύ -15° και 60°C) ανά επτά ημέρες θρυμματίστηκαν πριν την δοκιμή τους σε αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κατά την διάρκεια του δεύτερου μήνα (σχήμα 4.10, 4.11).



Σχήμα 4.8: Διάβρωση γεωπολυμερούς κατά την εμβάπτιση του σε διάλυμα HCL 0.05N (3^{ος} μήνας)



Σχήμα: 4.9: Γεωπολυμερή μετά από εμφάνιση σε διάφορα διαλύματα

Τέλος ορισμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα δοκιμών, χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση των γεωπολυμερών με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων – X (XRD). Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε σκεύος από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε μορφή λεπτόκοκκης τέφρας μέσα στην κοιλότητα πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1 g το κάθε ένα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως $70^\circ 2\theta$, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού DiffraC Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.



Σχήμα 4.10: δοκίμια μετά απ τον πρώτο μήνα δοκιμών κύκλων ψύξης θέρμανσης



Σχήμα 4.11: Δοκίμιο μετά των πρώτο μήνα δοκιμών κύκλων ψύξης θέρμανσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα

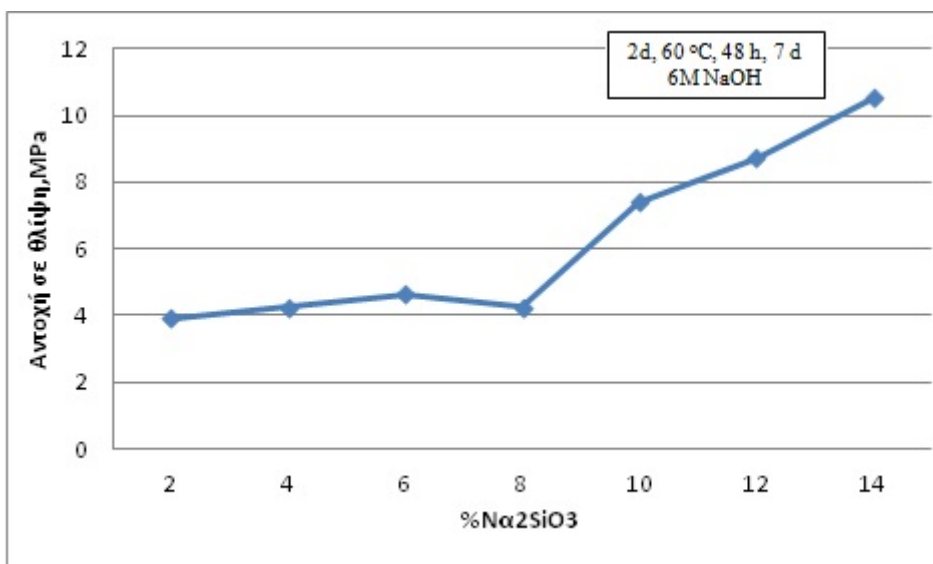
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης διαφόρων παραγόντων οι οποίοι επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν είναι η περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε διάλυμα πυριτικού νατρίου [Na_2SiO_3], ο τύπος και η κανονικότητα του αλκαλικού διαλύματος (NaOH ή KOH), η προσθήκη άλλων υλικών (χαλαζιακή άμμος, γυαλί). Διερευνήθηκε επίσης η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα καθώς και σε κύκλους ψύξης θέρμανσης και υψηλές θερμοκρασίες.

5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή

5.1.1 Επίδραση προσθήκης Na_2SiO_3

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.1) απεικονίζεται η επίδραση της % περιεκτικότητας πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) σε συνδυασμό με την χρήση NaOH 6M στην αντοχή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε μονοαξονική θλίψη.

Από το Σχήμα παρατηρείται ότι όταν το Na_2SiO_3 προστίθεται σε ποσοστό μεταξύ 0 και 8% η αντοχή κυμαίνεται γύρω στα 4-6 MPa. Ωστόσο αύξηση της περιεκτικότητάς του Na_2SiO_3 πάνω από 8% οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών η οποία φτάνει περίπου τα 11 MPa όταν χρησιμοποιείται 14% κ.β. Na_2SiO_3 . Το διάλυμα Na_2SiO_3 δρα ως συνδετικό υλικό με αποτέλεσμα οι δομές που προκύπτουν να είναι πιο συνεκτικές. Επιπλέον προσφέρει διαλυτές πυριτικές ενώσεις ενισχύοντας την δημιουργία των δεσμών Si-O-Al και βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και την αντοχή των τελικών προϊόντων (Andini *et al.*, 2008; Duxson *et al.*, 2005; Phair *et al.*, 2000).



Σχήμα 5.1: Επίδραση % κ.β. προσθήκης διαλύματος Na_2SiO_3 στην αντοχή των γεωπολυμερών τέφρας

5.1.2 Επίδραση αλκαλίων (NaOH, KOH)

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος NaOH ή KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα. Τα γεωπολυμερή που παράγονται με χρήση διαλύματος NaOH παρουσιάζουν σχετικά καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH. Η βέλτιστη τιμή της αντοχής (14 MPa) επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι 6 M και η περιεκτικότητα του Na_2SiO_3 14% κ.β. ενώ το ποσοστό της τέφρας φτάνει το 52% κ.β. . Αύξηση της συγκέντρωσης NaOH οδηγεί σε μείωση της αντοχής των δοκιμίων, χαρακτηριστικά, όταν η συγκέντρωση NaOH φτάσει 9M η αντοχή μειώνεται στα 9,1 MPa ενώ σε συγκέντρωση 14M η αντοχή πέφτει στα 6,4 MPa. Η χρήση διαλύματος KOH παρουσιάζει συγκριτικά μικρότερες τιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη από αυτές του διαλύματος με NaOH.

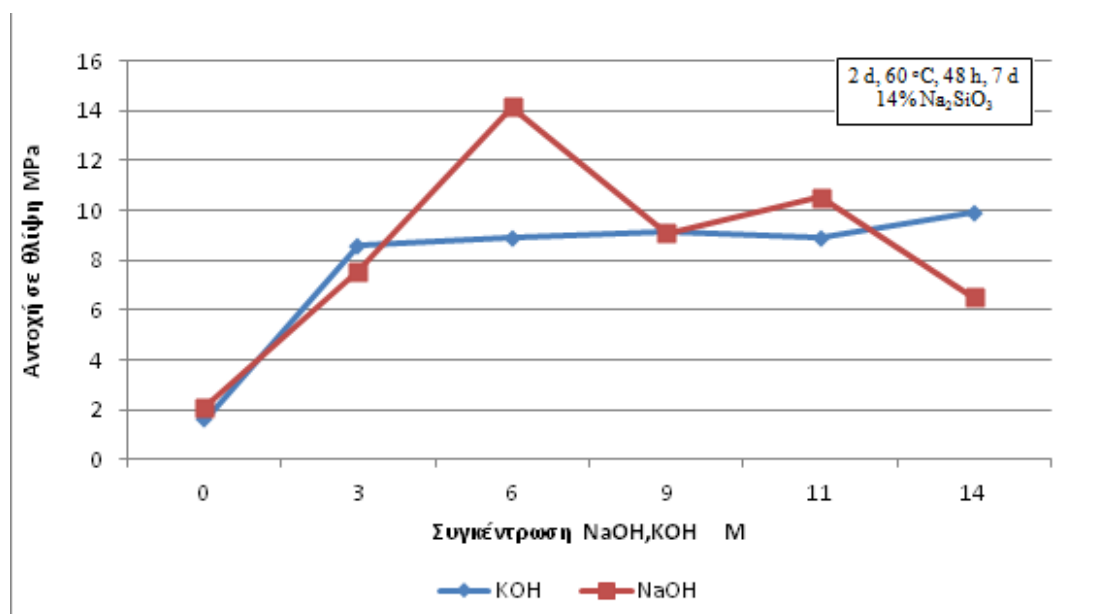
Τα γεωπολυμερή τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση διαλύματος KOH παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη όταν η συγκέντρωση του KOH είναι 14M της τάξης των 9,9 MPa. Σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 14M η αντοχή των δοκιμίων ήταν μικρότερη των 9,9 MPa.

Συγκρίνοντας τα γεωπολυμερή, στα οποία δεν προστέθηκαν αλκάλια (συγκέντρωση NaOH/KOH 0M) με αυτά που δημιουργήθηκαν με την προσθήκη αυτών, διαπιστώνεται πως τα αλκάλια παίζουν σημαντικό ρόλο στην στερεοποίηση και στην αντοχή των ανόργανων πολυμερών. Όταν δεν χρησιμοποιείται αλκαλικό διάλυμα NaOH ή KOH το γεωπολυμερικό μίγμα χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες με συνέπεια να μη στερεοποιείται.

Συγκεκριμένα, η προσθήκη NaOH (6M) προκάλεσε αύξηση της αντοχής κατά 12,03 MPa και η προσθήκη KOH στα γεωπολυμερή προκάλεσε αύξηση της αντοχής τους (9,9 MPa με συγκέντρωση 14M) κατά 8,31 MPa.

Η επιλογή του καυστικού διαλύματος κατά τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών εξαρτάται εκτός από τις συνθήκες σύνθεσης, κυρίως από την σύσταση των πρώτων υλών (Xu, 2001). Έτσι η συγκεκριμένη τέφρα με ανάμιξη διαλύματος NaOH δημιουργεί ανόργανα πολυμερή με καλύτερες αντοχές σε θλίψη.

Σε κάθε περίπτωση, το υδροξείδιο του αλκαλίου που χρησιμοποιείται προκαλεί μερική διαλυτοποίηση του Si και του Al που περιέχονται στις πρώτες ύλες ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση και να σχηματιστούν γεωπολυμερικές δομές. Περίσσεια νατρίου στο σύστημα προκαλεί μείωση του λόγου Si/Na, παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή (Panijs et al., 2007) .



Σχήμα 5.2: Επίδραση συγκέντρωσης NaOH και KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών υπτάμενης τέφρας

Επομένως η βέλτιστη σύνθεση ανόργανων γεωπολυμερών με προσθήκη καυστικών διαλυμάτων αλκαλίων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Πίνακας βέλτιστης σύστασης ανόργανων πολυμερών με συγκέντρωση NaOH 6M

Συστατικά	%
Τέφρα	52,17
H ₂ O	25,7
NaOH	7,63
Na ₂ SiO ₃	14,5

5.2 Επίδραση προσθετικών υλικών

5.2.1 Χαλαζιακή άμμος

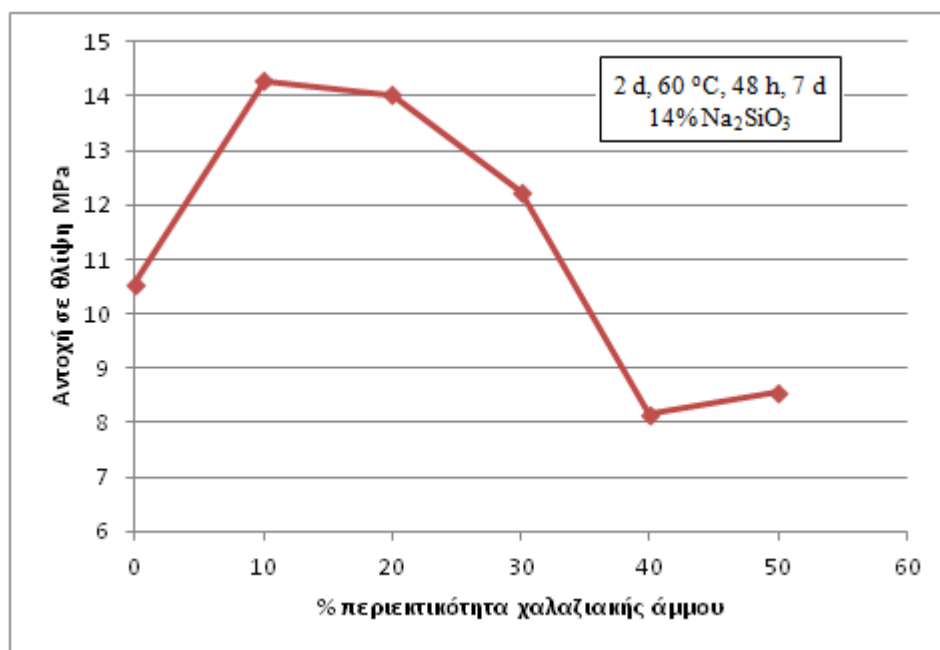
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση των ανόργανων πολυμερών με την προσθήκη χαλαζιακής άμμου. Η τελική σύσταση προήλθε από την αρχική βέλτιστη και από συνεχή δοκιμές έως ότου να επιτευχθεί η ορθή ρεολογική συμπεριφορά των δοκιμίων.

Πίνακας 5.2: Σύσταση δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας με προσθήκη χαλαζιακής άμμου

Συστατικά, % κ.β.						
Τέφρα	62,3	52,3	42,3	32,3	22,3	12,3
H ₂ O	18,69	18,69	18,69	18,69	18,69	18,69
NaOH	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48
Na ₂ SiO ₃	14,53	14,53	14,53	14,53	14,53	14,53
Χαλαζιακή άμμος	0	10	20	30	40	50
Σύνολο	100	100	100	100	100	100

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η επίδραση % κ.β. προσθήκης χαλαζιακής άμμου στην αντοχή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας. Στο διάγραμμα παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη όταν το ποσοστό της χαλαζιακής άμμου κυμαίνεται από 10% έως 30% κ.β.. Μάλιστα η υψηλότερη τιμή παρατηρείται όταν η χαλαζιακή άμμος προστίθεται σε ποσοστό 10% κ.β. Παρατηρείται επίσης πως όταν η ποσότητα της χαλαζιακής άμμου αυξάνεται σε 40% και 50% κ.β. η αντοχή των γεωπολυμερών σταδικά μειώνεται έως περίπου 8 MPa.

Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το διάλυμα ενεργοποίησης δεν επαρκεί ώστε να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις με τη χαλαζιακή άμμο και να σχηματιστούν οι αντίστοιχοι ισχυροί γεωπολυμερικοί δεσμοί. Η κοκκομετρία της χαλαζιακής άμμου έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι δεν επηρεάζει ουσιαστικά την αντοχή των γεωπολυμερών. Θεωρείται ότι σε κάθε περίπτωση λόγω των ισχυρά αλκαλικών συνθηκών (pH=13) προσφέρεται στο διάλυμα η απαραίτητη ποσότητα πυριτίου ώστε να σχηματιστούν γεωπολυμερικές δομές (Ασπρογέρακας *et al.*, 2011; Ζαχαράκη, 2009) .



Σχήμα 5.3: Επίδραση % κ.β. προσθήκης χαλαζιακής άμμου στην αντοχή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας

5.2.2 Γυαλί

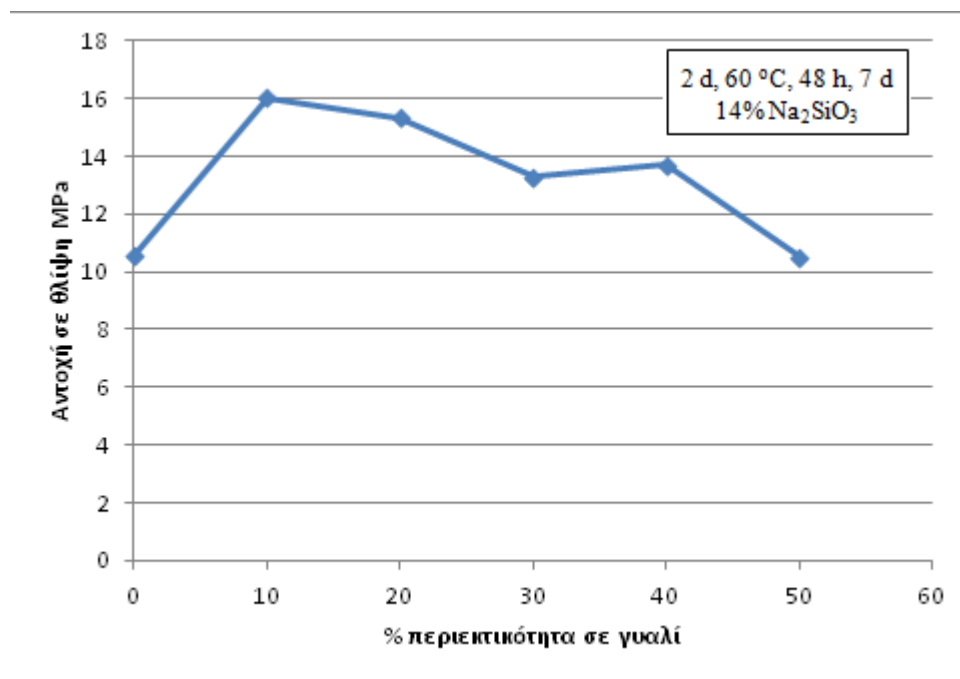
Στην περίπτωση της προσθήκης γυαλιού εργαστήκαμε ακριβώς όπως και στην προηγούμενη διαδικασία της ανάμιξης με τη χαλαζιακή άμμο. Οι συστάσεις των δοκιμίων είναι ανάλογες της χαλαζιακής άμμου και παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: Σύσταση δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας με προσθήκη γυαλιού

Συστατικά, % κ.β.						
Τέφρα	62,4	52,4	42,4	32,4	22,4	12,4
H ₂ O	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6
NaOH	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Na ₂ SiO ₃	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Γυαλί	0	10	20	30	40	50
Σύνολο	100	100	100	100	100	100

Στο Σχήμα 5.4 παρατηρείται την μεταβολή της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των γεωπολυμερών καθώς μεταβάλλεται η επι τις εκατό περιεκτικότητα τους σε γυαλί και μειώνεται αυτή της τέφρας. Παρατηρείται ότι η προσθήκη γυαλιού σε ποσοστό 10% κ.β. οδηγεί σε αύξηση της αντοχής από 10,5 σε 16 MPa. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γυαλιού στα γεωπολυμερή (20-50% κ.β.) παρατηρείται σταδιακή μείωση της αντοχής σε θλίψη η οποία σε κανένα σημείο δεν πέφτει κάτω από τις τιμές της αντοχής των control δοκιμίων που δεν περιέχουν γυαλί στην σύνθεσή τους. Η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται όταν η περιεκτικότητα του γυαλιού είναι στο 50% κ.β., όπου η αντοχή φτάνει και πάλι στα 10,5 MPa (control γεωπολυμερή).

Η αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται στην ομοιογένεια και την χαρακτηριστική άμορφη φύση την οποία παρουσιάζει το γυαλί και βοηθούν στην δημιουργία εξαιρετικά ισχυρών δεσμών όπως συμβαίνει στις τρισδιάστατες αργιλο-πυριτικές δομές.



Σχήμα 5.4: Επίδραση γυαλιού στην αντοχή των γεωπολυμερών υπτάμενης τέφρας σε μονοαξονική θλίψη

5.3 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

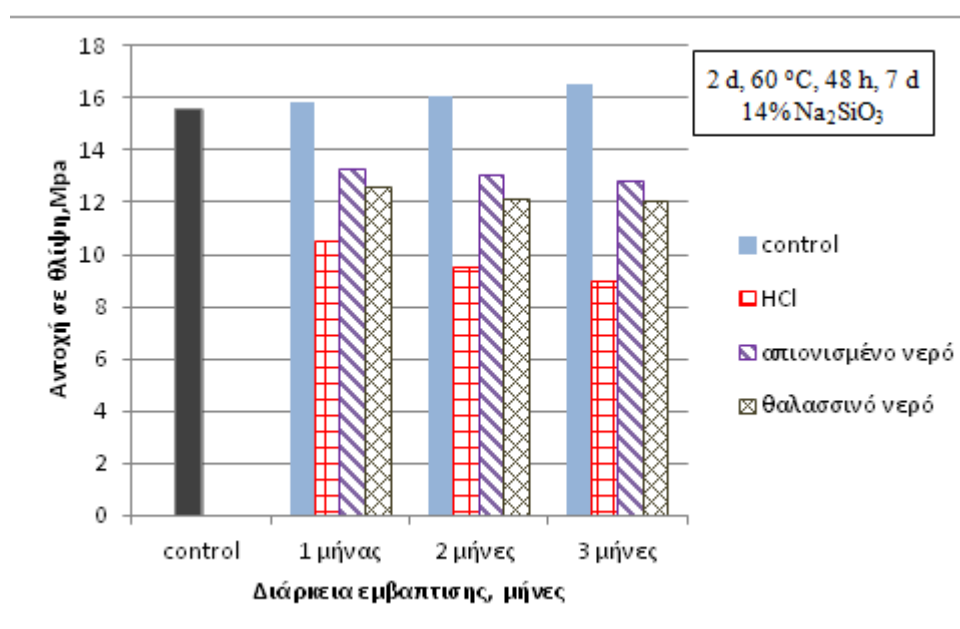
Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών διερευνήθηκε μέσω εμβάπτισης σε διάφορα διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα. Κατά τη διαδικασία αυτή τα γεωπολυμερή εμβάπτιστηκαν σε διαλύματα απιονισμένου νερού, θαλασσινού νερού, και υδροχλωρικού οξέος 0,05 N για διάστημα 3 μηνών και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Επίσης μελετήθηκε και η αντοχή των γεωπολυμερών σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης θέρμανσης, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ για χρονικό διάστημα τριών μηνών.

5.3.1 Αντοχή γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών κατά την εμβάπτιση τους σε διάφορα διαλύματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5. Παρατηρείται πως η αντοχή των control δοκιμίων αυξάνεται ελάχιστα κατά την πάροδο του χρόνου παίρνοντας την τιμή των 16,5 MPa στο τέλος του τρίτου μήνα, από 15,8 MPa που ήταν στις δοκιμές θλίψης του πρώτου μήνα. Ως δοκίμια control αναφέρονται τα γεωπολυμερή τα οποία δημιουργήθηκαν με την βέλτιστη σύσταση πρώτων υλών και αλκαλίων και εμφάνισαν τις μέγιστες αντοχές (NaOH 6M, Na_2SiO_3 14,5%). Τα δοκίμια αυτά δεν ήρθαν σε επαφή με κανένα υγρό διάλυμα. Αποτέλεσμα το οποίο είναι σύμφωνο και

με παλαιότερες έρευνες, καθώς είναι αποδεδειγμένο πως ο χρόνος γήρανσης επιδρά θετικά στην αντοχή των γεωπολυμερών (Ζαχαράκη, 2005).

Τα γεωπολυμερή τα οποία εμβαπτιστήκαν σε απιονισμένο νερό δεν παρουσιάζουν μεγάλες μεταβολές στην αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Παρατηρείται μείωση της αντοχής κατά 1,6% τον δεύτερο μήνα και 2% τον τρίτο, φτάνοντας έτσι τα 12,8 MPa. Παρόμοια ήταν και η συμπεριφορά των δοκιμίων τα οποία εμβαπτιστήκαν σε θαλασσινό νερό, παρ' ότι παρουσίασαν χαμηλότερη αντοχή απ' αυτά που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο, παρουσίασαν πολύ μικρή μείωση στην ανθεκτικότητα τους με την πάροδο του χρόνου εμβάπτισης τους. Για την ακρίβεια τα γεωπολυμερή είχαν μείωση στην αντοχή σε θλίψη 3,58% κατά τον δεύτερο μήνα και 4,29% τον τρίτο σε σχέση με τον πρώτο μήνα εμβάπτισμού τους αλλά η αντοχή τους διατηρήθηκε πάνω απ' τα 12 MPa.



Σχήμα 5.5: Μεταβολή αντοχής γεωπολυμερών τέφρας όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα

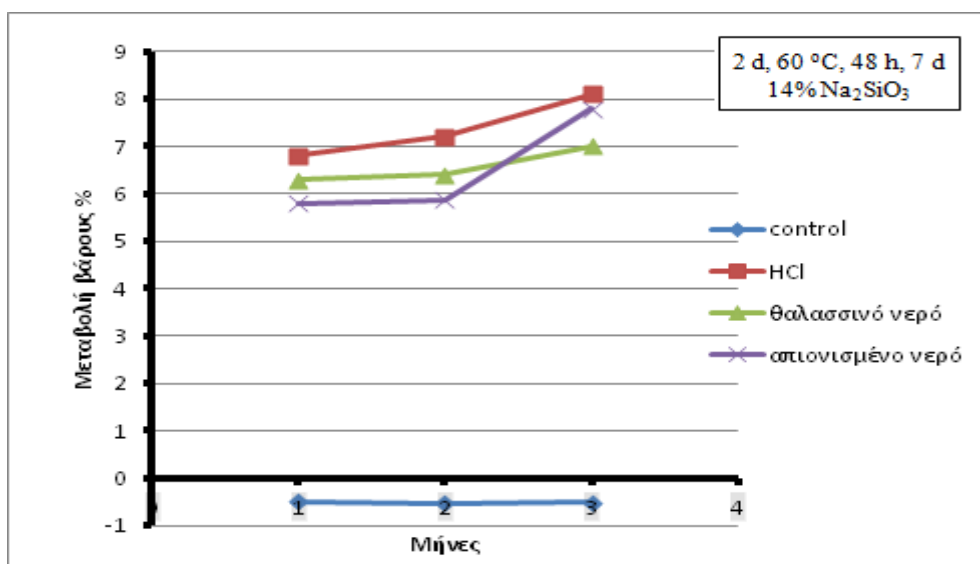
Τη μικρότερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη εμφάνισαν τα δοκίμια τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Από το διάγραμμα παρατηρείται πως τα γεωπολυμερή τα οποία εμβαπτίστηκαν σε υδροχλωρικό οξύ εμφάνισαν τιμές σε αντοχή σε θλίψη της τάξης των 9 MPa στο πέρας του τρίτου μήνα, χαμηλότερη από τα υπόλοιπα δοκίμια τα οποία επηρεάστηκαν από τα άλλα δύο περιβάλλοντα.

Τα γεωπολυμερή τα οποία εμβαπτίζονται στο διάλυμα HCl 0,05 N η επιφάνειά τους διαβρώνεται και σχηματίζεται ένα στρώμα gel και επέρχεται παθητικοποίηση της επιφάνειας. Η μείωση της αντοχής, όταν η εμβάπτιση λαμβάνει χώρα σε όξινα διαλύματα οφείλεται στο φαινόμενο του αποπολυμερισμού (depolymerisation) των

αργίλο-πυριτικών ενώσεων εξαιτίας της παρουσίας ελεύθερων ιόντων Cl^- και H^+ . Τα οξέα διασπούν τους δεσμούς Si-O-Al , με αποτέλεσμα να προκαλείται μερική αποσύνθεση των γεωπολυμερών.

Το φαινόμενο του αποπολυμερισμού εξασθενεί λόγω εξουδετέρωσης του NaOH ή KOH από την παρουσία των πυριτικών φάσεων και την επακόλουθη μείωση του pH. Επιπλέον, τα ιόντα H^+ ή H_3O^+ μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα Na^+ επηρεάζοντας τη διαδικασία της συμπύκνωσης (Ζαχαράκη, 2005; Ασπρογέρακας et al., 2011).

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας μετά από εμφύσηση σε διάφορα διαλύματα. Η αρχική μέτρηση βάρους έγινε ακριβώς πριν την εμφύσηση των δοκιμίων και η τελική μέτρηση μισή ώρα μετά την απομάκρυνση τους από τα διαλύματα. Σύμφωνα με το διάγραμμα διαπιστώνεται πως τα control δοκίμια είναι τα μόνα που υπέστησαν μια πολύ μικρή μείωση στο βάρος τους της τάξης του 0,1% το ανώτερο. Τα γεωπολυμερή που εμφύσηστηκαν σε θαλασσινό νερό εμφανίζουν αύξηση βάρους η οποία κυμαίνεται από 6,3% τον πρώτο μήνα έως 7% τον τρίτο. Αντίστοιχα και τα δοκίμια που ήρθαν σε επαφή με το απιονισμένο νερό παρουσιάζουν αύξηση από 5,8% για τον πρώτο μήνα έως 7,8% τον τρίτο μήνα. Αυτό προφανώς οφείλεται σε απορρόφηση νερού απ τα δοκίμια. Τα γεωπολυμερή τα οποία εμφύσηστηκαν σε διάλυμα HCl 0,05 N έχουν μια αύξηση βάρους κατά τους δύο πρώτους μήνες η οποία φτάνει το 7,2% και τον τρίτο μήνα παρουσιάζουν περαιτέρω αύξηση ύψους 0,9%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της διάβρωσης των δοκιμίων το οποίο με την πάροδο του χρόνου γίνεται εντονότερο και καταστρέφει την επιφάνεια τους,



Σχήμα 5.6: Μεταβολή βάρους γεωπολυμερών τέφρας μετά απ την εμφύσηση τους σε διάφορα διαλύματα

5.3.2 Αντοχή γεωπολυμερών σε κύκλους ψύξης θέρμανσης (-150 °C έως 600 °C)

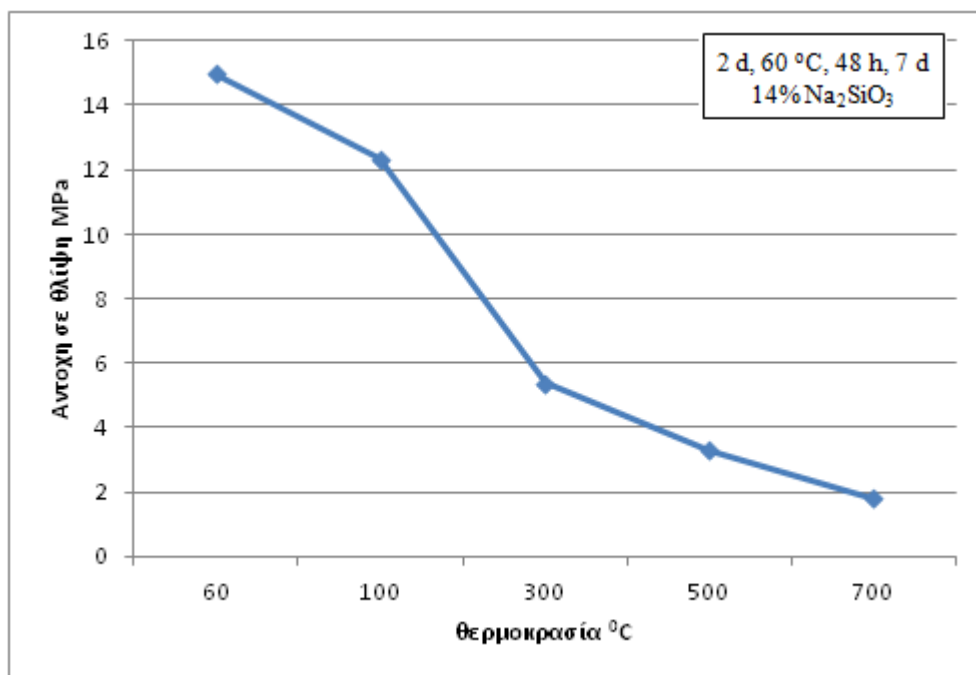
Κατά την διαδικασία υποβολής των δοκιμών σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης δεν συλλέχθηκαν δεδομένα για την αντοχή των δοκιμών καθώς τα δοκίμια θρυμματίστηκαν ή σχημάτισαν αρκετά μεγάλες ρωγμές σε όλη τους τη μάζα με αποτέλεσμα την αλλοίωση τους και την πλήρη καταστροφή τους. Στις τρεις προσπάθειες που έγιναν για την ομαλή διατήρηση των γεωπολυμερών σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες αντίστοιχα (-15 και 60 °C), η φθορά τους ξεκινούσε κατά το πέρας του πρώτου μήνα ή και λίγες μέρες αργότερα.

5.4 Αντοχή γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες

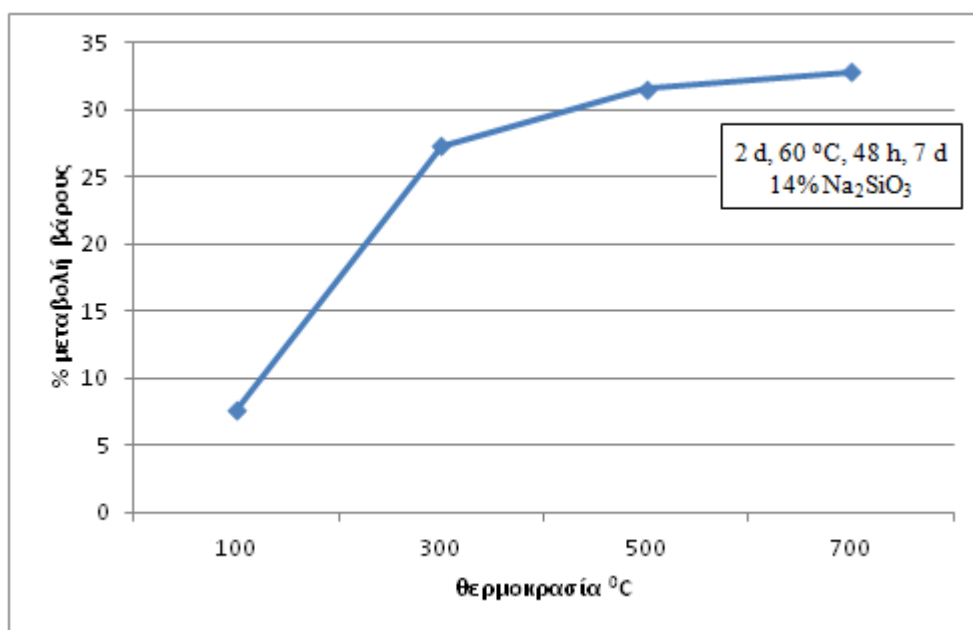
Στο σημείο αυτό εξετάζεται η αντοχή των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες παρασκευής των πρότυπων δοκιμών και ύστερα από περίοδο γήρανσης επτά ημερών θερμάνθηκαν σε κλίβανο σε εύρος θερμοκρασιών 100 έως και 700 °C.

Απ το διάγραμμα του σχήματος 5.7 παρατηρείται πως όταν τα γεωπολυμερή εκτεθούν σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται κατά πολύ η αντοχή τους. Οι τιμές που λαμβάνονται μέχρι και τους 100 °C θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ικανοποιητικές, στη συνέχεια παρατηρούμε πως υπάρχει αρκετά μεγάλη πτώση της αντοχής των γεωπολυμερών με αποτέλεσμα τα δοκίμια τα οποία θερμάνθηκαν στους 700 °C να παρουσιάζουν αντοχή σε μονοαξονική θλίψη της τάξης των 1,8 MPa. Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνει την απομάκρυνση του νερού του πλέγματος και προκαλεί αύξηση του πορώδους και διάσπαση των δεσμών Si-O-Al.

Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών τέφρας σε σχέση με τις θερμοκρασίες στις οποίες εκτέθηκαν. Το αρχικό βάρος των πολυμερών μετρήθηκε πριν την τοποθέτηση τους στον κλίβανο ενώ το τελικό τους βάρος μετρήθηκε μία ώρα μετά την απομάκρυνση τους από τον κλίβανο. Απ το διάγραμμα φαίνεται πως στα δοκίμια υπάρχει μείωση βάρους όσο αυξάνεται η θερμοκρασία που εκτίθενται.



Σχήμα 5.7: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών υπτάμενης τέφρας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

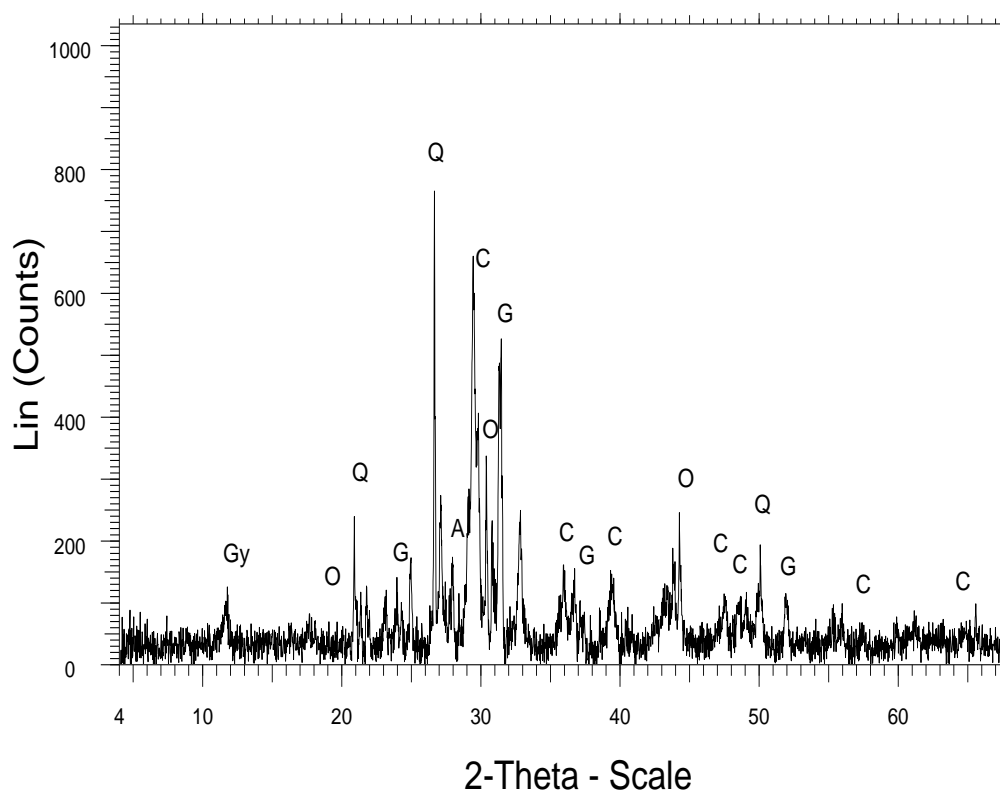


Σχήμα 5.8: Μείωση βάρους γεωπολυμερών τέφρας συναρτήσει της θερμοκρασίας

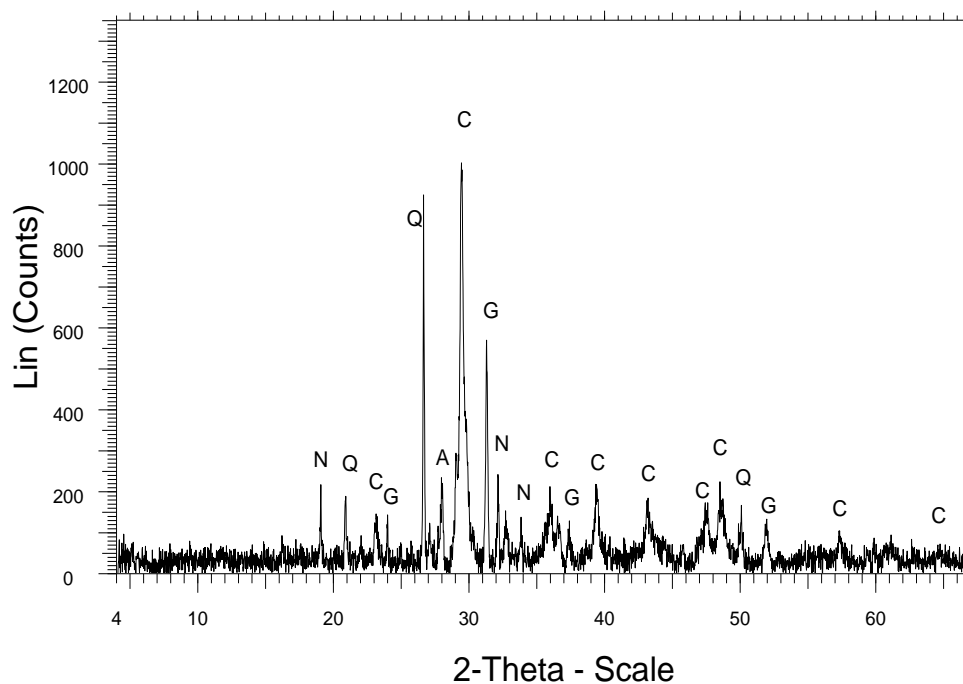
5.5 Ορυκτολογική ανάλυση ανόργανων πολυμερών με περίθλαση ακτίνων X

Για την κατανόηση και τον καθορισμό των νέων φάσεων που σχηματίστηκαν κατά την διάρκεια του γεωπολυμερισμού και την εξήγηση του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων –X(X Ray Diffraction – XRD).

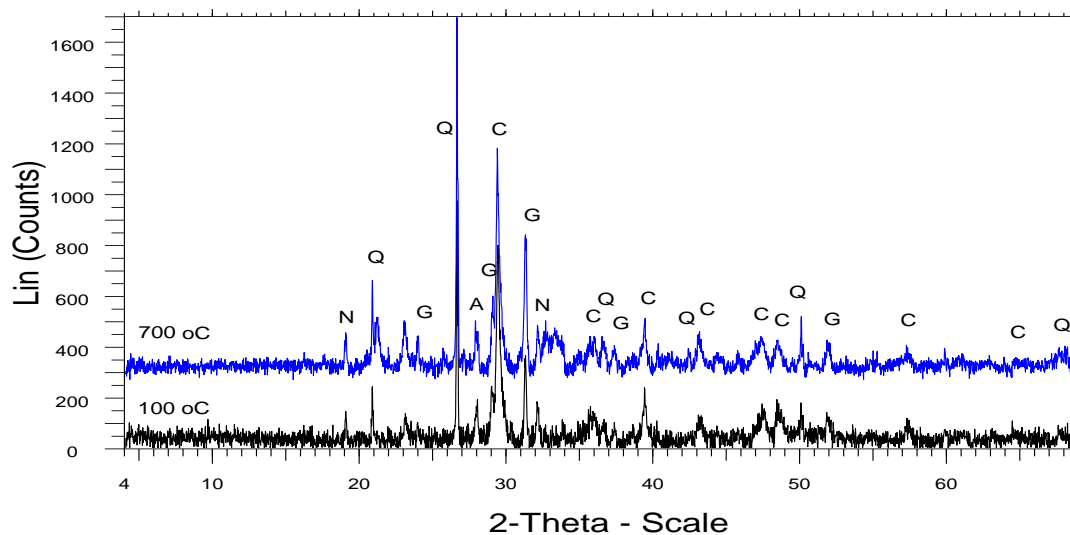
Για την ορυκτολογική ανάλυση με XRD επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα από όλες τις συστάσεις των δοκιμών καθώς και από τα δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν σε εμβάπτιση σε διαλύματα. Χαρακτηριστικά διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών παρουσιάζονται στα ακόλουθα Σχήματα 5.9, 5.10 και 5.11.



Σχήμα 5.9 : XRD γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας που έχουν παραχθεί με χρήση διαλύματος 6 M KOH (Q: χαλαζίας SiO_2 , C: ασβεστίτης CaCO_3 , G: γκελενίτης $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, A: αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, O: ορθόκλαστο KAlSi_3O_8 , Gy: γύψος $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Σχήμα 5.10 : XRD γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας που έχουν παραχθεί με χρήση διαλύματος 6 M NaOH (Q: χαλαζίας SiO₂, C: ασβεστίτης CaCO₃, G: γκελενίτης Ca₂Al(AlSiO₇), A: αλβίτης NaAlSi₃O₈, N: Na₂SO₄)

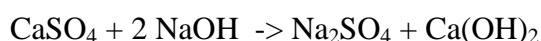


Σχήμα 5.11 : XRD γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας που έχουν θερμανθεί στους 100 και 700 °C (Q: χαλαζίας SiO₂, C: ασβεστίτης CaCO₃, G: γκελενίτης Ca₂Al(AlSiO₇), A: αλβίτης NaAlSi₃O₈, N: Na₂SO₄)

Απ τα σχήματα παρατηρείται πως εκτός από την παρουσία φάσεων όπως :1. Ασβεστίτης [CaCO₃], 2. Ανυδρίτης [CaSO₄], 3. Οξείδιο του ασβεστίου (CaO), 4. Χαλαζίας [SiO₂], 5. Ασβεστούχος αλβίτης [(Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈], 6. Γκελενίτης

[Ca₂Al(AlSi)O₇], 7. Πορτλανδίτης [Ca(OH)₂], οι οποίες προέρχονται από την τέφρα, στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με χρήση KOH εμφανίζονται οι δευτερογενώς σχηματισμένες ορυκτολογικές φάσεις, ορθόκλαστο [KAlSi₃O₈], λόγω διαλυτοποίησης της τέφρας και αντίδρασης με το αλκαλικό διάλυμα KOH και γύψος [CaSO₄·2H₂O] λόγω της ενυδάτωσης του ανυδρίτη [CaSO₄] που προϋπήρχε στην ιπτάμενη τέφρα με νερό [H₂O].

Η ορυκτολογική ανάλυση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας που παρήχθησαν με χρήση διαλύματος 6 M NaOH απέδωσε το δευτερογενές σχηματιζόμενο ορυκτό τεναρδίτη [Na₂SO₄], το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση του ανυδρίτη της τέφρας με το NaOH.



Στο σχήμα 5.14, απεικονίζεται το γράφημα από την ορυκτολογική ανάλυση των γεωπολυμερών τα οποία θερμάνθηκαν στους 100 και 700 °C, η σύσταση τους είναι αυτή των πρότυπων δοκιμίων που έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια. Κατά την ορυκτολογική τους ανάλυση παρατηρήθηκαν εμφανίσεις ορυκτών όπως, χαλαζίας [SiO₂], ασβεστίτης [CaCO₃], γκελενίτης [Ca₂Al(AlSiO₇)], αλβίτης [NaAlSi₃O₈] τα οποία προϋπήρχαν στην αρχική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, αλλά και ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά την διαδικασία της σύνθεσης των γεωπολυμερών όπως ο τεναρδίτης [Na₂SO₄].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η σύνθεση ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας. Οι τιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη που προέκυψαν από τις δοκιμές, αλλά και η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα συμπεραίνεται πως η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού μπορεί να αξιοποιηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό τις μεγάλες ποσότητες τέφρας που παράγονται και δημιουργούν πρόβλημα απόθεσης αλλά και διάθεσης.

Οι βέλτιστες συνθήκες που απαιτούνται για τη σύνθεση των δοκιμίων είναι :

1. Θερμοκρασία θέρμανσης 60 °C
2. Χρόνος θέρμανσης 48 ώρες
3. Χρόνος γήρανσης 7 ημέρες
4. Χρόνος επώασης 2 ημέρες

Οι παράγοντες που διερευνήθηκαν με στόχο να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη είναι: α) η χρήση Na_2SiO_3 , β) η χρήση διαλύματος KOH ή NaOH γ) η προσθήκη χαλαζιακής άμμου και γυαλιού. Επίσης διερευνήθηκε η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε δ) διάφορα περιβάλλοντα καθώς και σε ε) υψηλές θερμοκρασίες.

A) Από την πειραματική διαδικασία προέκυψε πως η προσθήκη Na_2SiO_3 στο μίγμα σύνθεσης των γεωπολυμερών αυξάνει την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη όταν το ποσοστό του ξεπερνά το 8%. Οι υψηλότερες αντοχές εμφανίστηκαν σε ποσοστό 14%, 10,54 MPa ενώ από 8% και πάνω υπήρξε σταδιακή άνοδος σε αντοχή σε θλίψη.

B) Το αλκάλικο διάλυμα το οποίο έδωσε μεγαλύτερη αντοχή στα δοκίμια ήταν το NaOH το οποίο σε συγκέντρωση 6M παρουσίασε αντοχή 14,15 MPa σε αντίθεση με το KOH το οποίο εμφάνισε την υψηλότερη του αντοχή σε συγκέντρωση 14 M, 9,90 MPa.

Σε συνδυασμό των ανωτέρω συμπερασμάτων υψηλές αντοχές παρουσίασαν τα γεωπολυμερή τα οποία παράγονται με αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης 6M NaOH και Na_2SiO_3 14,5%.

Γ) Η χρήση προσθετικών υλικών επηρέασε την αντοχή των δοκιμίων, με πιο εμφανή αποτελέσματα στην περίπτωση προσθήκης εμπορικού γυαλιού. Κατά την προσθήκη γυαλιού στην σύσταση των γεωπολυμερών παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής τους,

συγκεκριμένα προσθήκη εμπορικού γυαλιού κατά 10% επέφερε την υψηλότερη τιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη 16,03 MPa. Ενώ η προσθήκη χαλαζιακής άμμου δεν έδειξε να επηρεάζει σημαντικά την αντοχή των δοκιμίων.

Δ) Η εμφάνιση των γεωπολυμερών σε υγρά περιβάλλοντα όπως το θαλασσινό και το απιονισμένο νερό, σε διάστημα των τριών μηνών έδειξε να επηρεάζει ελάχιστα την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών τέφρας μειώνοντας την αντοχή τους κατά 4,29% και 2% αντίστοιχα. Αντίθετα κατά την εμφάνιση των γεωπολυμερών σε διάλυμα HCl η ανθεκτικότητα τους επηρεάστηκε αρκετά.

Χρήσιμα συμπεράσματα στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία λήφθηκαν και για τα control δοκίμια για τα οποία αυξανόταν η αντοχή τους όσο αυξανόταν ο χρόνος γήρανσης με αποτέλεσμα να έχουμε στο τέλος του τρίτου μήνα αντοχή σε θλίψη 16,5 MPa.

Ε) Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μειώθηκε πολύ όταν εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα δοκίμια παρουσίασαν μια αρκετά καλή αντοχή έως τους 100 °C και όσο αυξανόταν η θερμοκρασία υπήρξε αρκετά μεγάλη μείωση της αντοχής τους με αποτέλεσμα να φτάσει στα 1,81 MPa όταν η θερμοκρασία έφτασε τους 700 °C.

Από την υποβολή των γεωπολυμερών σε κύκλους ψύξης θέρμανσης δεν έγινε δυνατόν να ληφθούν τιμές για την αντοχή τους καθώς υπήρξε έντονος θρυμματισμός και ρωγμές στα δοκίμια.

Με την τεχνική XRD στα γεωπολυμερή που σχηματίστηκαν με προσθήκη KOH 6M παρατηρήθηκαν εκτός από τις πρωτογενείς ορυκτολογικές φάσεις και οι νεοσχηματιζόμενες φάσεις γύψος και ορθόκλαστο.

Στο πέρας της διπλωματικής εργασίας επισημαίνεται πως για την καλύτερη κατανόηση του γεωπολυμερισμού θα πρέπει να εξετασθεί η ανάμιξη κι άλλων προσθετικών υλικών τα οποία θα προσδίδουν υψηλή αντοχή στα γεωπολυμερή, καθώς και μεγαλύτερη χρονικά έκθεση των γεωπολυμερών σε περιβάλλοντα τα οποία θα τα καταστήσουν κατάλληλα για χρήσεις που απαιτεί η βιομηχανία και η σύγχρονη δομική μηχανική. Επίσης σημαντικό ρόλο για την κατανόηση του μηχανισμού του γεωπολυμερισμού και την περαιτέρω κατασκευή χρήσιμων γεωπολυμερών, διαμορφώνουν και οι νέες τεχνικές μελέτης της δομής τους όπως ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR).

Βιβλιογραφία

Ελληνική

1. Ασπρογέρακας Α., Παναγιωτοπούλου Χ., Κακάλη Γ., Τσιβιλής Σ ., Σύγκριση της συμπεριφοράς σε υψηλές θερμοκρασίες γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με κονιάματα τσιμέντου, 80 Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 1-12, 2011
2. Ζαχαράκη Δ., Βελτισποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης (2005)
3. Ζαχαράκη Δ., Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης(2009)
4. Ίτσκος Σ.Γ. Ιπτάμενη τέφρα - Οι δύο όψεις - Βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν. Πτολεμαΐδα. (2000)
5. Κακάλη Γ., Χ. Παναγιωτοπούλου, "Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα", Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, 2009
6. Κωστάκης Γ., Συστηματική Ορυκτολογία, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης (2001).
7. Μαρσέλλος Ν. Νέος Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ- 97), Εκπαιδευτικά Σεμινάρια, Systems International ΑΕ, Αθήνα . (1997).
8. Πάνιας Δ., Ι.Π. Γιαννοπούλου, "Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα", 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 2008

Ξενόγλωσση

9. Andi Arham Adam, *Strength and Durability Properties of Alkali Activated Slag and Fly ash based Geopolymer Concrete*, Ph. D Thesis, University of Melbourne, Australia, 2009
10. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnaro F., Santoro L., *Coal fly ash as a raw material for the manufacture of geopolymer-based products*, *Waste Manage.*, 28, 416-423 (2008)
11. Bernal S.A., Mejia de Gutierrez R., Pedraza A.L., Provis J.L., Rodriguez E.D., Delvasto S., *Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes*, *Cem ConcrRes*, 41,1–8 (2011)
12. Buchwald A., K. Dombrowski and M. Weil. *The influence of calcium content on the performance of geopolymetric binder especially the resistance against acids*, In *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June 1 July, 35-39 (2005)
13. Cataflamo P., Di Pasquale S., Corigliano F. and Mavilia L. *Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications*. *Resour, Conser and Recy* 20, 119-125 (1997)
14. Cheng T.W., Chiu J.P., *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*, *Miner Eng.*, 16, 205-210 (2003)
15. Chindaprasirt P., Chalee W., *Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site*, *Construction and Building Materials* 63 303–310 (2014)
16. Choi S.-K., Lee S., Song Y.-K. and Moon H.-S. *Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound*. *Fuel* 82, 1083-1090 (2002)
17. Criado M., Fernández Jiménez A., Palomo A., *Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash*, *Cem Concr Compos.*, 32, 589-594 (2010)
18. Davidovits J. , “Ancient and modern concretes: What is the real difference?”, *Concrete International*, Volume 9, 1987
19. Davidovits J. *Geopolymer Chemistry and Properties*, In *proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:25-48(1988)
20. Davidovits J.. *Geopolymers of the First Generation: SILIFACE- Process*, In *proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, 1-3 June, Compiègne, France, v.1: 49-67(1988)

- 21.** Davidovits J. *Soft Mineralurgy and Geopolymers*, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:19-23 (1988)
- 22.** Davidovits J.. *Geopolymers and geopolymeric materials*, *J. Therm. Anal.* 35(2), 429-441 (1989)
- 23.** Davidovits J. *Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials*, *J. Therm. Anal.* 37, 1633-1656(1991)
- 24.** Davidovits J. *Properties of geopolymer cements*. In *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ukraine 131-149 (1994)
- 25.** Davidovits J., "Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions", Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2005
- 26.** Davidovits J., "Geopolymer, Chemistry & Applications", Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2008
- 27.** Davidovits J., "They built the Pyramids", Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2008
- 28.** Davison R.L., Natusch D.F.S., Wallace J.R. and Evans Jr. C.A. Trace elements in fly ash dependence of concentration on particle size. *Environmental Science and Technology* 8, 1107-1113 (1974)
- 29.** De Silva P., K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, *Cement and Concrete Research* 37(4), 512-518 (2007)
- 30.** Dombrowski K., A. Buchwald and M. Weil. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers, *J Mater Sci* 42, 3033-3043 (2007)
- 31.** Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf., A*, 269, 47-58 (2005)
- 32.** Duxson P., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, *J. Mater. Sci.* 42, 3044-3054(2007a)
- 33.** Duxson P., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer. The thermal evolution of metakaolin geopolymers. Part 2. Phase stability and structural development, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 2186-2200 (2007b)
- 34.** Duxson P., A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo and J.S.J. Van Deventer. Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42(9), 2917-2933 (2007)

- 35.** Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., *The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete"*, *Cem Concr Res.*, 37,1590-1597 (2007)
- 36.** Ehsan Ul Haq , Sanosh Kunjalukkal Padmanabhan, Antonio Licciulli, *In-situ carbonation of alkali activated fly ash geopolymer*, *Construction and Building Materials* 66 781–786 (2014)
- 37.** Ferraiolo G., Zilli M. and Converti A. *Fly ash disposal and utilization. Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 41, 281-305 (1990)
- 38.** Fletcher R.A., K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson and S. Shimada. *The composition range of aluminosilicate geopolymers*, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1471-1477 . (2005)
- 39.** Fulekar M.H. and Dave J.M. *Disposal of fly ash- an environmental problem. International Journal of Environmental Studies* 26, 191-215 (1986)
- 40.** Gani M.S.J.. *Cement and Concrete*, Chapman and Hall, Melbourne (1997)
- 41.** Hansen Y., Notten P.J. and Petrie J. G. *The environmental impact of ash management in coal-based power generation. Applied Geochemistry* 17, 1131-1141 (2002)
- 42.** Iyer R.S. and Scott J.A. *Power station fly ash - a review of value-added utilization outside of the construction industry. Resources, Conservation and Recycling* 31, 217-228 (2001)
- 43.** Jahanian S. and Rostami H. *Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement. Engineering Structures* 23, 736-742 (2001)
- 44.** Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H., *Advances in alternative cementitious binders, Cem Concr Res.*, 41, 1232-243 (2011)
- 45.** Kim A.G. *The effect of alkalinity of Class F PC fly ash on metal release. Fuel* 85 (10-11), 1403-1410(2006)
- 46.** Komnitsas K. and D. Zaharaki. *Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, Miner. Eng.* 20, 1261-1277 (2007)
- 47.** Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K., *Comparative performance of*

geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, Cem Concr Res., 37, 1583-1589 (2007)

- 48.** Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K., *Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, J Mater Sci., 43, 824 831 (2008)*
- 49.** Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., *Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, Cem Concr Res., 40, 334-339 (2010)*
- 50.** Kostakis G. *Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition. Journal of Hazardous Materials 166, 972-977 (2009)*
- 51.** Lea F.M. and N. Davey *The deterioration of concrete in structures, J. Inst. C. E. 7, London, 248-295 (1949)*
- 52.** Lee W.K.W., Van Deventer J.S.J., *The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, Colloids Surf., A, 211, 115-126 (2002)*
- 53.** Lee W.K. *Solid - Gel Interactions in Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia (2003)*
- 54.** Llorens J.F., Fernandez-Turiel J.L. and Querol X. *The fate of trace elements in a large coal-fired power plant. Environmental Geology 40, 409-416 (2001)*
- 55.** Lloyd R.R., Provis J.L., Van Deventer J.S.J., *Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate, Mater Struct., 45, 1-14 (2012)*
- 56.** Lloyd R.R., Provis J.L., Van Deventer J.S.J., *Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement, Cem Concr Res., 40, 1386-1392 (2010)*
- 57.** Minarikova M. and F. Skvara. *Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash, In Proceeding of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June - 1 July, 45 49 (2005)*
- 58.** Moreno N., Querol X., Andres J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicova M. and Jones R. *Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. Fuel 84, 1351-1363 (2005)*
- 59.** Pacheco-Torgal F., J. Castro-Gomes and S. Jalali. *Alkali-activated binders: A review*

- 60.** *Paillere A.M. Application of Admixtures in Concrete, Rilem Report No. 10, Chapman & Hall, London (1995)*
- 61.** *Pan Z., Sanjayan J.G., Rangan B.V., An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature, J Mater Sci., 44,1873- 1880 (2009)*
- 62.** *Panias D., I.P. Giannopoulou, Th. Perraki, "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly-ash based geopolymers", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007*
- 63.** *Papastefanou C. Radioactivity of coals and fly ashes. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 275, 29-35 (2008)*
- 64.** *Papayianni I., Tsiknakou Y., Steganakos J., Tsimas S., Spanos H., Use of Treated Greek Fly Ash in Roller Compacted Concrete, Proceedings of the 12th Hellenic Symposium on Concrete, TEE, Lemessos, p.125 (1996)*
- 65.** *Phair J.W., J.S.J. Van Deventer and J.D. Smith. Mechanism of Polysialation in the Incorporation of Zirconia into Fly Ash Based Geopolymers, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2925-2934(2000)*
- 66.** *Podvalnyi A.M.. Phenomenological aspect of concrete durability theory, Materiaux et Constructions 9(3), 151-162 (1976)*
- 67.** *Powers T.C. Resistance to weathering-freezing and thawing, ASTM Sp. Tech. Publicn. No 169, 182-187 (1956)*
- 68.** *Prabir Kumar Sarker, Sean Kelly, Zhitong Yao, Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete, Materials and Design 63 584–592 (2014)*
- 69.** *Provis J.L. and J.S.J. Van Deventer. Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry, Journal of Materials Science 42, 2974-2981 (2007)*
- 70.** *Provis J.L., Yong C.Z., Duxson P., Van Deventer J.S.J., Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, Colloids Surf., A, 336, 57 63 (2009)*

71. *Querol X., Umana J.C., Alastuey A., Bertrana C., Lopez-Soler A. and Plana F. Extraction of water-soluble impurities from fly ash. Energy Sources 22, 733-750 (2000)*
72. *Rickard W.D.A., Williams R., Temuujin J., Van Riessen A., Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications, Mater Sci Eng., A, 528, 3390-3397 (2011)*
73. *Sakulich A.R., Anderson E., Schauer C., Barsoum M.W., Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete, Constr Build Mater., 23, 2951-2957 (2009)*
74. *Singh G. and Paul B.C. Assessment of groundwater quality impacts due to use of coal combustion byproducts to control subsidence from underground mines. Environmental International 26, 567-571 (2001)*
75. *Skodras G., Grammelis P., Kakaras E., Karangelos D., Anagnostakis M. and Hiniš E. Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses. Fuel Processing Technology 88, 77-85 . (2007)*
76. *Škvára F., Kopecký L., Šmilauer V., Bittnar Z., Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash, J Hazard Mater., 168, 711-720 (2009)*
77. *Somna K., Jaturapitakkul Ch., Kajitvichyanukul P., Chindaprasirt P., NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, Fuel, 90, 2118-2124 (2011)*
78. *Sushil S. and Batra V.S. Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India. Fuel 85, 2676-2679 (2006)*
79. *Tsimas S., Papadakis V.G., Antioxos S., Study and upgrade of Supplementary Materials for Cement and Concrete, Proceedings of the International Conference on Cement and Concrete Technology in the 2000s, Istanbul 1, p.19 (2000)*
80. *Twardowska I and Stefaniak S. Coal and coal combustion products: Prospects for future and environmental issues. In: K.S. Sajwan, I. Twardowska, T. Punshon, Alva A.K., editors. Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues. Springer Science and Business Media, Inc., 13-20 (2006)*
81. *Twardowska I and Stefaniak S. Occurrence and sorption of radionuclides onto coal-fired power plant combustion waste. In: K.S. Sajwan, I. Twardowska, T. Punshon, Alva A.K., editors. Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues. Springer Science and Business Media, Inc., 61-65(2006)*

82. Twardowska I. and Szczepanska J. Coal combustion waste. In. I. Twardowska, Allen H.E., Kettrup A.F. and Lacy W.J., editors. *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation*, 4. Elsevier, 384-445 (2004)
83. Vaajasaari K. *Leaching and ecotoxicity tests as methods for classification and assessment of environmental hazard of solid wastes. Ph.D. thesis, Tampere University of Technology, Tampere, Finland(2005)*
84. Van Jaarsveld, J.G.S. *The Physical and Chemical Characterisation of Fly Ash Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia (2000)*
85. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey. *The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, Chem Eng J 89(1-3), 63-73 (2002)*
86. Vassilev S.V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M. and Martinez-Tarazona M.R. *Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. Fuel 82, 1793-1811 (2003)*
87. Vassilev S.V. and Vassileva C.G. *Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview. Energy and Fuels 19, 1084-1098 (2005)*
88. Winnefeld F., Leemann A., Lucuk M., Svoboda P., Neuroth M., *Assesment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials, Constr Build Matert., 24, 1086-1093 (2010)*
89. Wongpa J., Kiattikomol K., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., *Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete, Mater Des., 31,4748-4754 (2010)*
90. Xu H.. *Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia (2001)*
91. Xu H., Li Q., Shen L., Wang W., Zhai J., *Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes, J Hazard Mater., 175, 198-204 (2010)*
92. Zuda L., Drchalova J., Rovnanik P., Bayer P., Kersner Z., Cerny R., *Alkali-activated aluminosilicate composite with heat-resistant lightweight aggregates exposed to high*

temperatures: Mechanical and water transport properties, Cem Concr Compos., 32, 157-163(2010)

Διαδίκτυο

1. www.geopolymer.org
2. www.scopus.com
3. www.sciencedirect.com