



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Μεταπτυχιακή εργασία

Δυνατότητα γεωπολυμερισμού
αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές
και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)

Αντιγόνη Βλάχου

Εξεταστική επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής
(επιβλέπων)

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής

Γαλετάκης Μιχαήλ, Αναπληρωτής
Καθηγητής



Χανιά,
Σεπτέμβριος 2015

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
2. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ – ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ	14
2.1 ΣΧΕΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ – ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	14
2.2 ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	16
2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	17
2.4 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	22
2.4.1 Φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά	22
2.4.2 Χρήση αποβλήτων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών	23
2.4.3 Διάλυμα ενεργοποίησης	25
2.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	27
2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	30
3. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΠΟ ΕΚΣΚΑΦΕΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΙΣ (ΑΕΚΚ)	33
3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΑΕΚΚ	33
3.2 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΑΕΚΚ	35
3.3 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΕΚΚ	42
3.3.1 Μέθοδοι πρόληψης, εναλλακτικής διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΕΚΚ	42
3.3.2 Κοινές μέθοδοι διαχείρισης των ΑΕΚΚ	43
3.3.3 Τα ΑΕΚΚ ως πρώτες ύλες για την παραγωγή δομικών υλικών	43
Ασφαλτος	43
Κεραμικά υλικά και τοιχοποιία	44
Σκυρόδεμα	44
3.4 Ο ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΚΚ	45
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	46
4.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	46
4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	49
4.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ	51
4.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	52
4.5 ΔΟΚΙΜΗ TCLP	54
4.6 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	55
4.6.1 Περίθλαση ακτίνων Χ - XRD	55

4.6.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία - FTIR.....	57
4.6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM.....	58
4.6.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση - TG	59
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	60
5.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΘΛΙΨΗ	60
5.1.1 Επίδραση του τύπου του αλκαλικού διαλύματος.....	60
5.1.2 Επίδραση της κοκκομετρίας των πρώτων υλών	61
5.1.3 Επίδραση της αλκαλικότητας του NaOH και της θερμοκρασίας θέρμανσης	63
5.1.4 Επίδραση του χρόνου γήρανσης.....	66
5.2 ΣΥΝΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΕΚΚ ΜΕ ΑΛΛΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ	67
5.2.1 Ανάμιξη ΑΕΚΚ.....	67
5.2.2 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία	70
5.2.3 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με ερυθρά ιλύ	71
5.2.4 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	74
5.2.5 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με χαλαζιακή άμμο	75
5.2.6 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με εμπορικό γυαλί	77
5.3 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ.....	78
5.3.1 Θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες.....	78
5.3.2 Κύκλοι ψύξης - θέρμανσης, εμβάπτιση σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό	82
5.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	88
5.4.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	88
5.4.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)	90
5.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	95
5.4.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)	97
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	101
6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	101
6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	103
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	104
Ελληνική.....	104
Ξενόγλωσση	104
Διαδίκτυο	114
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	115

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να αφιερώσω λίγα λόγια ώστε να ευχαριστήσω θερμά όλους αυτούς τους ανθρώπους που με βοήθησαν να φέρω εις πέρας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και τα στάδια συγγραφής της εργασίας μου. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου και τον κ. Μιχαήλ Γαλετάκη για τον χρόνο που διέθεσαν ώστε να συμμετέχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και τη γενικότερη καθοδήγησή τους.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τη διδάκτορα κα Δήμητρα Ζαχαράκη για τη διαρκή καθοδήγησή της στην εκτέλεση των πειραμάτων, τις απαραίτητες διορθώσεις της επί του κειμένου της μεταπτυχιακής εργασίας, αλλά κυρίως για την υπομονή και την ψυχολογική βοήθειά της. Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη και κα Χριστίνα Πιπερίδη για το χρόνο που αφιέρωσαν για την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης, καθώς και τους κ. Αντώνη Στρατάκη και κα Κρητικάκη Άννα για τη βοήθεια που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για τη στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και τους φίλους μου για την ενθάρρυνση και τη συντροφιά τους.

Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου DURECOBEL - Ανακύκλωση λατομικής παιπάλης, οικοδομικών απορριμμάτων και υλικών κατεδαφίσεων για την παραγωγή καινοτόμων οικολογικών δομικών συστατικών (11ΣΥΝ_8_584).

Περίληψη

Τα απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα σε όγκο ρεύματα αποβλήτων. Η διαχείριση των αποβλήτων αυτών, με σκοπό να μην καταλήγουν σε ανεξέλεγκτους χώρους διάθεσης προκαλώντας αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως είναι η ρύπανση του εδάφους, των υδροφόρων οριζόντων, της ατμόσφαιρας και η αισθητική υποβάθμιση της περιοχής, αποτελεί σημαντική πρόκληση τα τελευταία χρόνια. Ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως μια εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία αξιοποίησης αποβλήτων και τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα με σκοπό την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διαχείριση και αξιοποίηση των ΑΕΚΚ μέσω της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού, καθώς και η συνδιαχείρισή τους με άλλα απόβλητα και παραπροϊόντα. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια τα οποία συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές και διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως το είδος και η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία και η κοκκομετρία των πρώτων υλών, η θερμοκρασία θέρμανσης και η περίοδος γήρανσης, στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Επίσης, διερευνήθηκε η δυνατότητα συνδιαχείρισης των υλικών των ΑΕΚΚ με βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως η σκωρία σιδηρονικελίου, η ερυθρά ιλύς και η ιπτάμενη τέφρα καθώς και η επίδραση της προσθήκης διαφόρων άλλων υλικών, όπως το εμπορικό γυαλί και η χαλαζιακή άμμος στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίησή τους.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι στερεές πρώτες ύλες αναμίχθηκαν με το διάλυμα ενεργοποίησης (pellets KOH ή NaOH, απιονισμένο νερό και διάλυμα Na_2SiO_3) και μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, ο πολφός χυτεύτηκε σε κυβικές μήτρες ώστε να προκύψουν γεωπολυμερή σε διάφορες συνθήκες σύνθεσης (θέρμανση στους 60-90 °C, συγκέντρωση KOH ή NaOH 8-14 M), τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.

Για τον προσδιορισμό της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες υποβλήθηκαν σε δοκιμές θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες έως 800 °C. Επιπλέον μελετήθηκε η γεωχημική σταθερότητα των γεωπολυμερών μετά από εμβάπτισή τους σε διάλυμα απιονισμένου και θαλασσινού νερού για χρονικό διάστημα έως 3 μήνες και η ανθεκτικότητά τους σε εναλλασσόμενους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15 και 60 °C.

Από τα υλικά των ΑΕΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, τα τούβλα και τα πλακάκια γεωπολυμερίζονται επιτυχώς αποκτώντας υψηλές τιμές αντοχής σε θλίψη που φτάνουν τα 49,5 και 57,8 MPa, αντίστοιχα. Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα απέκτησαν εμφανώς χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη που δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση τα 14 MPa. Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων - X (XRD), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG) παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία και τη μικροδομή των παραγόμενων γεωπολυμερών. Η ομοιόμορφη γεωπολυμερική δομή αποδεικνύεται ότι σχετίζεται με τις υψηλές αντοχές σε θλίψη.

Abstract

Construction and demolition waste (CDW) is one of the largest volume waste streams. The management of such waste, in order not to avoid land disposal causing negative environmental impacts, such as contamination of the soil and atmosphere and aesthetic degradation of the region, is a major challenge in recent years. Geopolymerization is an attractive, simple and alternative method of effective management of CDW for the production of high value-added components.

The present master thesis aims to investigate the geopolymerization potential of construction and demolition waste. The effect of various factors, such as the molarity of the alkaline activating solution, the curing temperature, the ageing period and the particle size of the raw materials on the compressive strength of the final products is studied. The co-geopolymerization of CDW and various by-products and wastes, such as slag, fly ash and red mud and other materials such as glass and silica sand is assessed.

For the synthesis of geopolymers, concrete, bricks and tiles collected from various demolished buildings were mixed with the activating solution (KOH or NaOH, deionized water and Na_2SiO_3). Various synthesis conditions (curing at 60–90 °C, 8–14 M KOH or NaOH molarity, particle size) have been considered. Results have shown that tiles and bricks are well geopolymerized, reaching a compressive strength of 49.5 and 57.8 MPa, respectively, while concrete shows limited geopolymerization potential since it reaches a compressive strength of only 14 MPa.

CDW geopolymers synthesized under the optimum conditions were also subjected to high temperature heating for one hour, freeze–thaw cycles and immersed in distilled and sea water for one, two and three months to assess changes in their structural integrity. Analytical techniques, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetric Analysis (TG) were used for the identification of the morphology and microstructure of the final products.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Σημαντικές ιστορικές εξελίξεις στο γεωπολυμερισμό	14
Πίνακας 3.1: Κατηγορία 17 01 από την ταξινόμηση των ΑΕΚΚ σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων.....	33
Πίνακας 3.2: Μέση σύσταση των αποβλήτων κατεδαφίσεων και κατασκευών	35
Πίνακας 3.3: Μέση ετήσια παραγωγή και διαχείριση αποβλήτων από κατασκευές και κατεδαφίσεις σε χώρες της Ε.Ε. (ΕΕΑ, 2002)	36
Πίνακας 3.4: Παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ) στην Ευρώπη από διάφορες πηγές.....	38
Πίνακας 3.5: Παραγόμενες ποσότητες ΑΕΚΚ για το έτος 2011	38
Πίνακας 4.1: Κοκκομετρικά κλάσματα ΑΕΚΚ	47
Πίνακας 4.2: Χημική σύσταση ΑΕΚΚ (% κ.β.)	47
Πίνακας 4.3: Χημική σύσταση προσθετικών υλικών (% κ.β.).....	48
Πίνακας 4.4: Ενδεικτικά ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ ..	49
Πίνακας 5.1: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T).....	65
Πίνακας 5.2: Βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια.....	67
Πίνακας 5.3: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από ΑΕΚΚ και σκωρία.....	70
Πίνακας 5.4: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα (C) και προσθετικά υλικά	73
Πίνακας 5.5: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από τούβλα (B) και προσθετικά υλικά	73
Πίνακας 5.6: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από πλακάκια (T) και προσθετικά υλικά	73
Πίνακας 5.7: Πορώδες και αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών C, B, T και C800, B800, T800.....	79
Πίνακας 5.8: Ζώνες απορρόφησης FTIR	95
Πίνακας 5.9: Συνολική απώλεια βάρους (%) των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας	100

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Το κτίριο μεγάλου ύψους στη Ρωσία στην αρχή της κατασκευής του	14
Σχήμα 2.2: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al.....	16
Σχήμα 2.3: Κατηγορίες polysialates	17
Σχήμα 2.4: Εννοιολογικό μοντέλο γεωπολυμερισμού (σχετική αναφορά: Duxson et al., 2007a).....	19
Σχήμα 2.5: Πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al	32
Σχήμα 3.1: Συνολική παραγωγή αποβλήτων στην EU-27 κατά οικονομική δραστηριότητα	36
Σχήμα 3.2: Παραγωγή ΑΕΚΚ σε τόνους ανά άτομο σε χώρες της Ε.Ε.	37
Σχήμα 3.3: Ποσότητες παραγόμενων ΑΕΚΚ ανά περιφέρεια για το έτος 2011	39
Σχήμα 3.4: Ποσοστιαία κατανομή παραγόμενων ΑΕΚΚ ανά περιφέρεια για το έτος 2011.....	39
Σχήμα 3.5: Η εξέλιξη ποσοτήτων ΑΕΚΚ από έργα πολιτικού μηχανικού στο διάστημα 2008-2012	40
Σχήμα 3.6: Αριθμός νέων οικοδομών στην Ελλάδα, κατά την περίοδο 2004 έως 2013.....	40
Σχήμα 3.7: Ο απολογισμός του κλάδου τσιμέντου	44
Σχήμα 4.1: Σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια (από πάνω προς τα κάτω) πριν και μετά τη λειοτρίβηση	46
Σχήμα 4.2: Μεταλλικές μήτρες χύτευσης γεωπολυμερικού μίγματος	50
Σχήμα 4.3: Γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ και σκωρία.....	50
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	51
Σχήμα 4.5: Μηχανή MTS 1600 - σύστημα υπολογιστών	52
Σχήμα 4.6: Γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια ακμής 5 cm (αριστερά προς δεξιά) μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό.....	53
Σχήμα 4.7: Γεωπολυμερή από πλακάκια και ερυθρά ιλύ μετά από εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό..	53
Σχήμα 4.8: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ.....	56
Σχήμα 4.9: Τρόποι δόνησης ομάδας μεθυλενίου (CH ₂)	58
Σχήμα 5.1: Επίδραση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος (ΚΟΗ και ΝΑΟΗ) στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια.....	61

Σχήμα 5.2: Επίδραση της κοκκομετρίας στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH	62
Σχήμα 5.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH και της θερμοκρασίας θέρμανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια.....	64
Σχήμα 5.4: Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH και τη θερμοκρασία θέρμανσης.....	66
Σχήμα 5.5: Αντοχή των γεωπολυμερών από (α) τούβλα και (β) πλακάκια με προσθήκη 10% και 20% κ.β. σκυρόδεμα (C) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH.....	68
Σχήμα 5.6: Αντοχή γεωπολυμερών από ανάμιξη ΑΕΚΚ (πλακάκια (T), τούβλα (B) και σκυρόδεμα (C)): 45-45-10, 40-40-20 και 30-30-40 % κ.β., αντίστοιχα) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση NaOH.....	69
Σχήμα 5.7: Αντοχή γεωπολυμερών από ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία (π.χ. 50-20-20-10: 50% σκωρία-20% πλακάκια-20% τούβλα-10% σκυρόδεμα)	70
Σχήμα 5.8: Επίδραση % κ.β. προσθήκης ερυθράς ιλύος (R) στην αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια (T), τούβλα (B) και σκυρόδεμα (C)	72
Σχήμα 5.9: Αντοχή γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA) (10 και 20 % κ.β.) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH	74
Σχήμα 5.10: Επίδραση % κ.β. προσθήκης χαλαζιακής άμμου (SS) στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH ..	76
Σχήμα 5.11: Επίδραση % κ.β. προσθήκης γυαλιού (G) στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση NaOH.....	78
Σχήμα 5.12: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια που έχουν παραχθεί στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θέρμανσης (C: σκυρόδεμα, B: τούβλα, T: πλακάκια)	79
Σχήμα 5.13: Απώλεια βάρους (%) των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T) όταν υποβάλλονται σε δοκιμή θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες	80
Σχήμα 5.14: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και προσθετικά υλικά, που έχουν παραχθεί στις συνθήκες σύνθεσης που παρουσιάζονται, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θέρμανσης	82
Σχήμα 5.15: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό ή υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1 και 2 μηνών	83

Σχήμα 5.16: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από τούβλα και γυαλί σε ποσοστό 10% κ.β. όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών	85
Σχήμα 5.17: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 20% κ.β. όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών	85
Σχήμα 5.18: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από πλακάκια και ερυθρά ιλύ σε ποσοστό 10% κ.β. όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών	86
Σχήμα 5.19: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από ανάμιξη των ΑΕΚΚ (πλακάκια (Τ), τούβλα (Β) και σκυρόδεμα (C)): 45-45-10 % κ.β., αντίστοιχα) όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών.....	87
Σχήμα 5.20: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από ανάμιξη των ΑΕΚΚ με σκωρία όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών	88
Σχήμα 5.21: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών από τούβλα (Β), σκυρόδεμα (C) και πλακάκια (Τ) που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (Q: χαλαζίας SiO ₂ , ca: ασβεστίτης CaCO ₃ , A: αλβίτης NaAlSi ₃ O ₈ , pi: πικρονίτης Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O)	89
Σχήμα 5.22: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών BR91, TR91 και BFA2 (Q: χαλαζίας SiO ₂ , A: αλβίτης NaAlSi ₃ O ₈ , H: αιματίτης Fe ₂ O ₃ , K: καολινίτης Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Z: ζεόλιθος Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O) .	90
Σχήμα 5.23: Απεικόνιση φάσματος FTIR των πρώτων υλών και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από σκυρόδεμα (C), τούβλα (Β) και πλακάκια (Τ)	91
Σχήμα 5.24: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών BR55, BR91, BF102 και των γεωπολυμερών των πρώτων υλών.....	92
Σχήμα 5.25: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών TR55, TR91 και των γεωπολυμερών των πρώτων υλών.....	92
Σχήμα 5.26: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών C2G2, B1G1, T1G2 και των γεωπολυμερών των πρώτων υλών.....	93
Σχήμα 5.27: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών TBC, S8C1, S10C4 και του γεωπολυμερούς από σκωρία	93
Σχήμα 5.28: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια μετά από θέρμανση στους 600 °C.....	94

Σχήμα 5.29: Εικόνες SEM-BSI γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια.....	96
Σχήμα 5.30: Στοιχειακό φάσμα ανάλυσης EDS για τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια.....	97
Σχήμα 5.31: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από πλακάκια (T-geop) και από πλακάκια και ερυθρά ιλύ (TR91) και της πρώτης ύλης (T).....	98
Σχήμα 5.32: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από τούβλα (B-geop), από τούβλα και ερυθρά ιλύ (BR91), από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα (BF102) και της πρώτης ύλης (B)..	99
Σχήμα 5.33: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και σκωρία (S10C4) και του γεωπολυμερούς σκυροδέματος (C-geop).....	99

1. Εισαγωγή

Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα αργιλοπυριτικά υλικά, που ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του '70 και χαρακτηρίζονται ως άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων και η δομή τους περιλαμβάνει εναλλασσόμενα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 . Τα γεωπολυμερή αποτελούν μια νέα κατηγορία δομικών υλικών με αξιόλογες ιδιότητες. Πρόκειται για υλικά τα οποία αναπτύχθηκαν κυρίως την τελευταία εικοσαετία και των οποίων η σύνθεση αποσκοπεί σε τεχνολογικά, περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Η υψηλή μηχανική αντοχή τους, η ανθεκτικότητά τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και στις υψηλές θερμοκρασίες, η προσροφητική τους ικανότητα, η χαμηλή διαπερατότητα, καθώς και η χαμηλού κόστους τεχνολογία σύνθεσης και η απλότητα των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών, είναι μερικές από τις ιδιότητες που καθιστούν τα γεωπολυμερή ελκυστικά υλικά για δομικές χρήσεις, ενώ θεωρούνται ότι μπορούν να αντικαταστήσουν αρκετά από τα προϊόντα τσιμέντου τα επόμενα χρόνια.

Η διαχείριση/αξιοποίηση των διαφόρων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και παραπροϊόντων θεωρείται επιτακτική στις μέρες μας και μπορεί να συμβάλει τόσο στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων όσο και στην παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Επιπλέον, η επιβολή όλο και αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών από την Ευρωπαϊκή Ένωση αναγκάζει τις περισσότερες χώρες να αναπτύξουν ένα ολοκληρωμένο σχέδιο για τη διαχείριση των αποβλήτων, σύμφωνα με το οποίο να απαγορεύεται η διάθεσή τους χωρίς προηγουμένως να έχει λάβει χώρα λεπτομερής περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός.

Τα απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα σε όγκο ρεύματα αποβλήτων και περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα υλικών, κυρίως αδρανών, όπως είναι το σκυρόδεμα, τα τούβλα και τα πλακάκια, ενώ δεν αποκλείεται και η παρουσία επικίνδυνων υλικών. Το μεγαλύτερο ποσοστό των υλικών αυτών καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), αν και τα περισσότερα από αυτά είναι ανακυκλώσιμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες στον κατασκευαστικό τομέα. Ωστόσο η μείωση του όγκου των αποβλήτων που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ ή ακόμη και σε ανεξέλεγκτους χώρους διάθεσης αποτελεί μια σημαντική πρόκληση τα τελευταία χρόνια, καθώς προκαλούνται πολυάριθμες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως είναι η ρύπανση του εδάφους, των υδροφοριών, της ατμόσφαιρας και η αισθητική υποβάθμιση της περιοχής όπου διατίθενται. Ο γεωπολυμερισμός αποτελεί έναν τρόπο εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΕΚΚ με σκοπό τη δημιουργία νέων υλικών κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές.

Στο Κεφάλαιο 2, γίνεται εισαγωγή στις έννοιες του γεωπολυμερισμού, πραγματοποιείται σύντομη ιστορική αναδρομή στον κλάδο του γεωπολυμερισμού, μελετάται η τεχνολογία και αναλύεται η δομή και η χημεία των γεωπολυμερών. Τέλος, γίνεται αναφορά στις ιδιότητες και στις εφαρμογές των γεωπολυμερών.

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται λόγος για τα υλικά των ΑΕΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία. Δίνονται τα ποιοτικά και ποσοστικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων αυτών και παρουσιάζονται οι μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας τους.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Πραγματοποιείται λεπτομερής χαρακτηρισμός, όσον αφορά την κοκκομετρία και τη χημική σύσταση, των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών που

χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών τα οποία επεξεργάστηκαν σε κατάλληλες συνθήκες και υποβλήθηκαν σε διάφορες δοκιμές.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5. Περιγράφεται αναλυτικά η επίδραση των παραγόντων, όπως είναι η κοκκομετρία των πρώτων υλών, το είδος και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, η θερμοκρασία θέρμανσης και ο χρόνος γήρανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Επίσης, μελετάται η χρήση προσθετικών υλικών στη σύνθεση των γεωπολυμερών και η επίδρασή τους στην αντοχή των τελικών προϊόντων καθώς και η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα. Οι μηχανισμοί του γεωπολυμερισμού καθώς και η μορφολογία των τελικών προϊόντων διερευνήθηκαν διεξοδικά μέσω κατάλληλων μεθόδων ορυκτολογικής ανάλυσης. Οι τεχνικές XRD, SEM, FTIR και TG παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στο σχηματισμό νέων φάσεων, την εκτίμηση του βαθμού αντίδρασης και διαλυτοποίησης των στερεών υλικών, τον προσδιορισμό συγκεκριμένων μοριακών δομών και τους μηχανισμούς εξάτμισης του περιεχόμενου νερού. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι τα υλικά των ΑΕΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών με καλές ιδιότητες. Ουσιαστικά, ο γεωπολυμερισμός αποτελεί έναν εναλλακτικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο διαχείρισης και αξιοποίησης των ΑΕΚΚ.

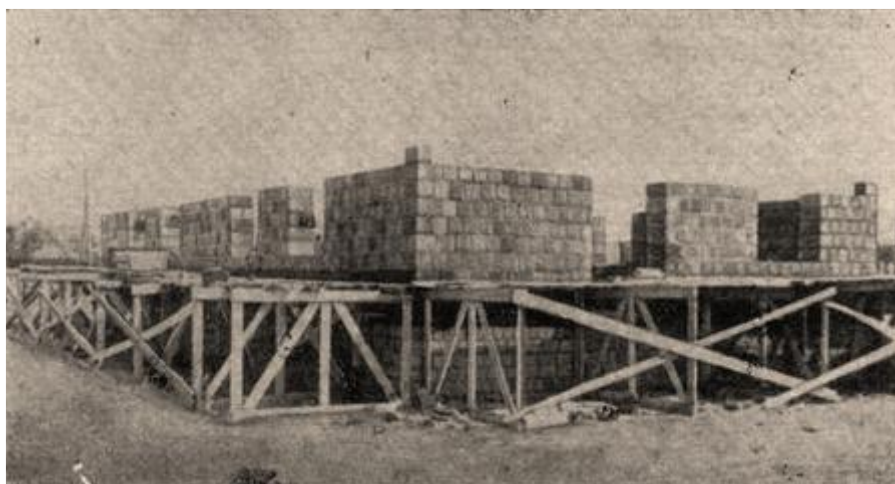
Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία και διατυπώνονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

2. Γεωπολυμερισμός – Γενική θεώρηση

2.1 Σχετική έρευνα – Ιστορικά στοιχεία

Η πρώτη χρήση των αλκαλίων ως συστατικό κονιαμάτων χρονολογείται το 1930, όταν ο Kuhl διερεύνησε τη στερεοποίηση μιγμάτων σκωρίας και διαλύματος υδροξειδίου του καλίου. Αργότερα, ο Chassevent (1937) μελέτησε την αντιδραστικότητα των σκωριών με χρήση διαλύματος υδροξειδίου του καλίου και διαλύματος νατρίου. Το 1940 πραγματοποιήθηκε η πρώτη εργαστηριακή μελέτη από τον Purdon ο οποίος μελέτησε τη σύνθεση γεωπολυμερών από σκωρία και υδροξείδιο του νατρίου.

Στη συνέχεια ο Glukhovsky (1959) αναφέρθηκε στην παραγωγή συνδετικών υλικών χρησιμοποιώντας αργιλοπυριτικά υλικά με χαμηλό ποσοστό ασβεστίου (αργίλους) και αλκαλικά διαλύματα και τα ονόμασε «soil silicates» και τα αντίστοιχα σκυροδέματα «soil cements» (Shi et al., 2006; Krivenko and Kovalchuk, 2007). Σύμφωνα με τους Glukhovsky και Krivenko, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα που περιέχουν ένυδρες ασβεστοπυριτικές και αργιλοπυριτικές φάσεις χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή κτιρίου μεγάλου ύψους στη Ρωσία (Σχήμα 2.1). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ιστορικές εξελίξεις στον τομέα του γεωπολυμερισμού.



Σχήμα 2.1: Το κτίριο μεγάλου ύψους στη Ρωσία στην αρχή της κατασκευής του

Πίνακας 2.1: Σημαντικές ιστορικές εξελίξεις στο γεωπολυμερισμό

Έτος	Όνομα	Χώρα	Εργασία
1930	Kuhl	Γερμανία	διερεύνησε τη συμπεριφορά σκωρίας παρουσία ΚΟΗ
1937	Chassevent	-	μελέτησε την αντιδραστικότητα σκωριών παρουσία ΚΟΗ και NaOH

1940	Purdon	Βέλγιο	μελέτησε τη σύνθεση γεωπολυμερών από σκωρία και NaOH
1957	Glukhovsky	ΕΣΣΔ	παρήγαγε συνδετικά υλικά από αργίλους και αλκαλικά διαλύματα και τα ονόμασε «soil silicates»
1982	Davidovits	Γαλλία	παρήγαγε γεωπολυμερή από αλκαλικό διάλυμα και μίγμα καολινίτη, ασβεστόλιθου και δολομίτη και χρησιμοποίησε διάφορες ονομασίες για την περιγραφή τους

Ο όρος «Γεωπολυμερές» εισήχθη το 1970 από το Γάλλο επιστήμονα και μηχανικό Καθ. Joseph Davidovits, με αφορμή τις καταστροφικές πυρκαγιές στη Γαλλία κατά τα έτη 1970-1973, και αναφέρεται σε μία κατηγορία στερεών υλικών που προκύπτουν από την αντίδραση ενός αργιλοπυριτικού υλικού με ένα αλκαλικό διάλυμα (Davidovits, 1982a; 1991; 2008). Πιο συγκεκριμένα παρήγαγε γεωπολυμερή από αλκαλικό διάλυμα και μίγμα καολινίτη, ασβεστόλιθου και δολομίτη (Davidovits, 1981). Μέχρι σήμερα για την περιγραφή των υλικών αυτών χρησιμοποιείται πληθώρα ονομάτων με πιο κοινές τις ονομασίες «αλκαλικοί ενεργοποιητές» και «ανόργανα πολυμερή». Παρότι η ονομασία ανόργανα πολυμερή είναι πιο σωστή καθώς είναι περισσότερο ευρύς όρος, στη διεθνή βιβλιογραφία έχει επικρατήσει ο όρος «γεωπολυμερές» (Ζαχαράκη, 2009).

Το πρώτο συνθετικό του όρου τονίζει την απουσία ενώσεων του άνθρακα και επομένως περιγράφει τον καθαρό ανόργανο χαρακτήρα τους, και το δεύτερο, αναλογικά με τα οργανικά πολυμερή, την μετατροπή και την 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». Τα γεωπολυμερή ανήκουν στο αλκαλικό σύστημα $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, που εισήχθη από τον Glukhovsky (1959).

Οι Malek et al. (1986) προσδιόρισαν τα υλικά που προκύπτουν από αλκαλική ενεργοποίηση ως τα υλικά που σχηματίζονται κατά τη στερεοποίηση συγκεκριμένων ραδιενεργών αποβλήτων, ενώ οι Roy and Langton (1989) βρήκαν ομοιότητες των υλικών αυτών με αρχαία σκυροδέματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες που προσπαθούν να συνδέσουν πτυχές της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού με την κατασκευή αρχαίων κτισμάτων και κυρίως με τις Πυραμίδες της Αιγύπτου (Davidovits and Davidovits, 2001; Barsoum et al., 2006). Ενώ η ακρίβεια τέτοιων επιχειρημάτων είναι ακόμη υπό συζήτηση σε ορισμένους κύκλους, είναι σαφές ότι οι Πυραμίδες κατασκευάστηκαν από συνθετικούς ασβεστόλιθους που είτε χυτεύονταν επί τόπου σε καλούπια είτε εναποθέτονταν μετά τη χύτευση στην περιοχή των πυραμίδων. Ωστόσο η χημεία των υλικών αυτών απέχει από αυτή των υλικών που καλούνται σήμερα γεωπολυμερή (Barsoum et al., 2006).

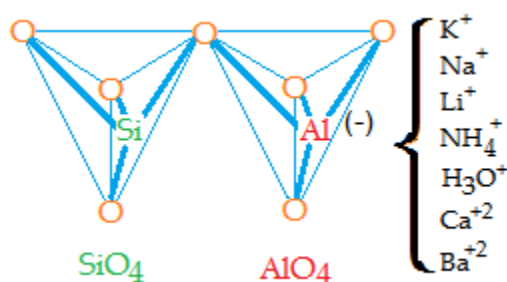
Ο Krivenko (1994) απέδειξε επίσης ότι τα αλκάλια και τα αλκαλικά άλατα μετάλλων, όπως και τα πυριτικά, τα αργιλικά και τα αργιλοπυριτικά, αντιδρούν σε αλκαλικό υδατικό μέσο όταν η συγκέντρωση του αλκαλίου είναι επαρκής. Τέτοια υλικά είναι τα αργιλικά ορυκτά και τα αργιλοπυριτικά υλικά (ορυκτά ή παραπροϊόντα) τα οποία μετά την αντίδραση σχηματίζουν γεωπολυμερή ανθεκτικά στο νερό, η σύσταση των οποίων ομοιάζει με των φυσικών ζεολίθων.

Αυτά τα υλικά αναπτύχθηκαν αρχικά ως μία εναλλακτική πυροπροστασίας σε οργανικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μετά από μια σειρά πυρκαγιών στην Ευρώπη. Ωστόσο τα προϊόντα

αυτά έχουν βρει εφαρμογή ως επιχρίσματα πυροπροστασίας για τα κρουαζιερόπλοια (Talling, 2002), ως ρητίνη σε σύνθετα ανθρακονήματα υψηλής θερμοκρασίας (Lyon et al., 1997), ως θερμική προστασία των ξύλινων κατασκευών (Giancaspro et al., 2006), ως κόλλα ανθεκτική στη θερμότητα (Bell et al., 2005; Krivenko and Kovalchuk, 2007), ως πυρίμαχο υλικό (Comrie and Kriven, 2003; Kriven et al., 2004), και σε διάφορες άλλες εξειδικευμένες εφαρμογές.

2.2 Φύση και δομή γεωπολυμερών

Όπως αναφέρει χαρακτηριστικά ο Davidovits, τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, σε τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές. Η μορφή του πλέγματος Si-O-Al (silicon-oxo-aluminate ή sialate network) που πρότεινε αποτελείται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2. Για την ύπαρξη ηλεκτρικής ουδετερότητας κρίνεται απαραίτητη η παρουσία θετικών ιόντων, όπως Na^+ , K^+ και Ca^{2+} , στο πλέγμα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 (Davidovits, 1988a).



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al

Για την καλύτερη περιγραφή των τρισδιάστατων γεωπολυμερικών δομών που σχηματίζονται χρησιμοποιείται ο όρος polysialates (πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις), όπου sialate είναι μία σύντμηση του silicon-oxo-aluminate. Ορίζεται λοιπόν ως δομική μονάδα ενός sialate τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου, ενώ θεμελιώδης μονάδα αποτελεί το τετραεδρικό σύμπλεγμα αποτελούμενο από ένα μικρό κατιόν σε τετραεδρικό προσανατολισμό. Τα polysialates αποτελούν πολυμερή με δομή αλυσίδας (απλής ή διπλής) ή δακτυλίων, όπου τα ιόντα Si^{4+} και Al^{3+} έχουν αριθμό σύνταξης 4 σε σχέση με το οξυγόνο και αποτελούνται από άμορφη ή ημι-κρυσταλλική δομή. Τα κατιόντα, ή οι θετικά φορτισμένες ενώσεις βρίσκονται στις κοιλότητες του δικτύου και επιφέρουν την ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού.

Ο εμπειρικός τύπος των polysialates ορίζεται ως (Davidovits, 1988a):

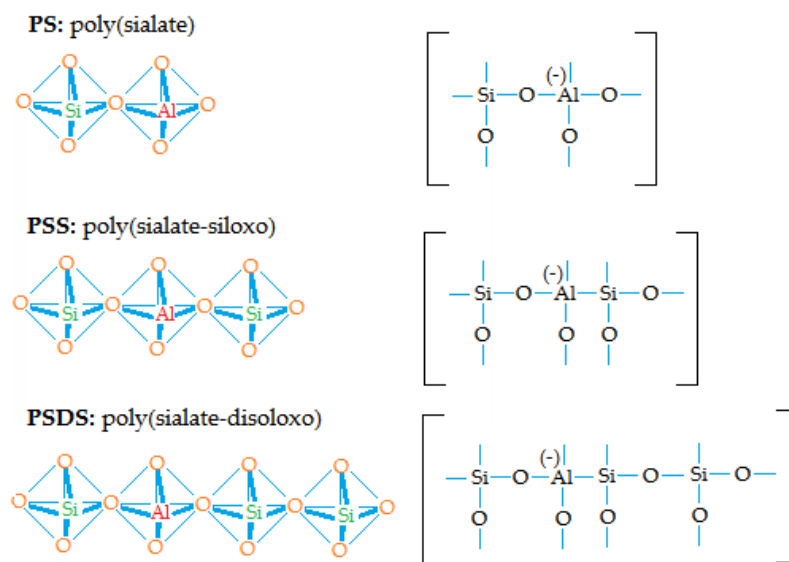


όπου:

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

z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate και λαμβάνει τις τιμές 1, 2 ή 3, και
n: ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

Η κατάταξη των polysialates ανάλογα με το z, δηλαδή τον λόγο πυρίτιο προς αργίλιο της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς, περιλαμβάνει τις στοιχειώδεις δομές που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3 (Davidovits, 1988b).

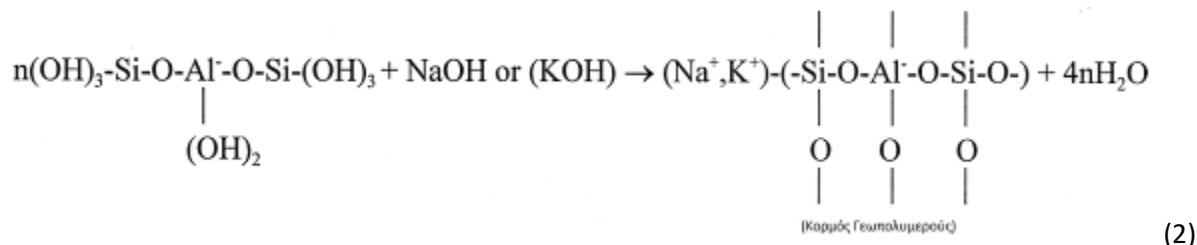
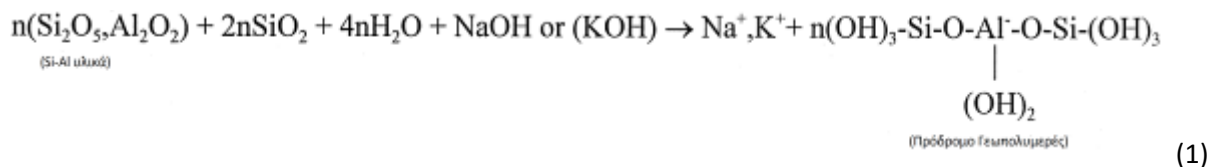


Σχήμα 2.3: Κατηγορίες polysialates

Ο βαθμός αντικατάστασης του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών καθώς και από τη διαδικασία σύνθεσης, ενώ οι ιδανικές δομές για τα PS, PSS και PSDS είναι άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές (όχι καλά κρυσταλλωμένες). Εντούτοις, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών ο βαθμός κρυστάλλωσης του τελικού προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Είθισται τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των 100 °C) να είναι πάντα άμορφα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οι συνηθισμένες δομές PS, PSS και PSDS. Αντίθετα όταν τα γεωπολυμερή στερεοποιούνται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία 150-180 °C και πίεση 5-10 MPa) παρατηρείται η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων εντός των άμορφων σχηματιζόμενων δομών (Davidovits, 1991).

2.3 Μηχανισμός σύνθεσης γεωπολυμερών

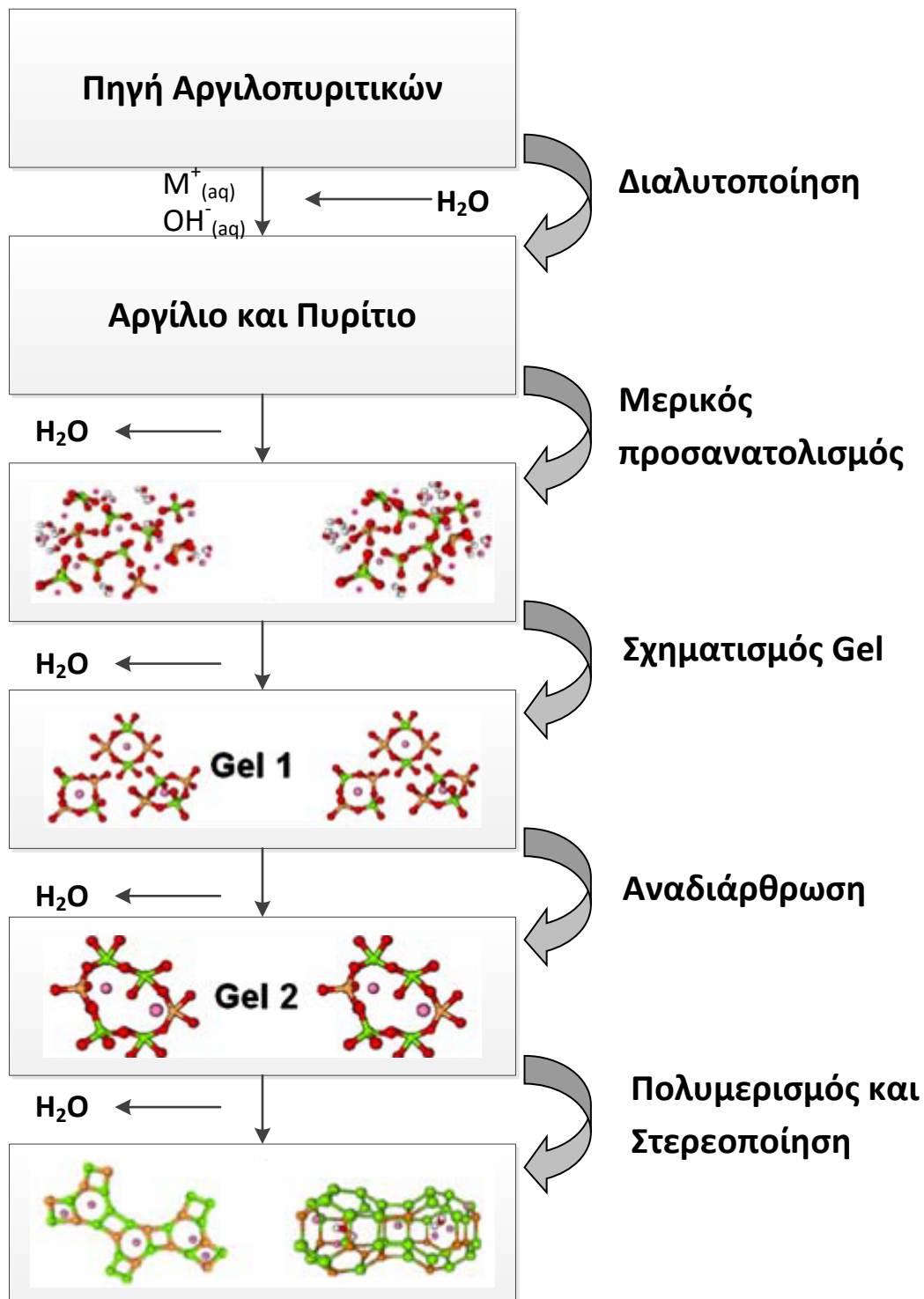
Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών οξειδίων με πυριτικά κάτω από αλκαλικές συνθήκες, οδηγώντας στους πολυμερικούς δεσμούς Si-O-Al-O, που παρουσιάζονται παρακάτω (Xu and Van Deventer, 2000):



Τα παραπάνω μονοπάτια αντιδράσεων υποδεικνύουν ότι οποιαδήποτε αργιλοπυριτικά υλικά μπορούν να λειτουργήσουν ως πηγές γεωπολυμερισμού (Van Jaarsveld et al., 1997). Σύμφωνα με τον Davidovits (1994), τα γεωπολυμερή ορίζονται ως τα άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων και απαιτούν για τη σύνθεσή τους αντίστοιχες υδροθερμικές συνθήκες. Ωστόσο, ο χρόνος αντίδρασης είναι σημαντικά μικρότερος με αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφων ή ημι-κρυσταλλικών δομών σε αντίθεση με την καλά κρυσταλλική ζεολιθική δομή. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι αν και τα γεωπολυμερή εμφανίζονται άμορφα κατά την ανάλυση με ακτίνες Χ, εντοπίζονται ορισμένες κρυσταλλικές ενώσεις σε περιορισμένο βαθμό (Van Jaarsveld et al., 1999). Ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης γεωπολυμερισμού δεν έχει διερευνηθεί πλήρως, ωστόσο οι περισσότεροι μηχανισμοί που προτείνονται αναφέρουν τα στάδια της διαλυτοποίησης, του προσανατολισμού, της αναδιάρθρωσης και της πολυσυμπύκωσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 (Davidovits, 1988a; Van Jaarsveld et al., 1998)

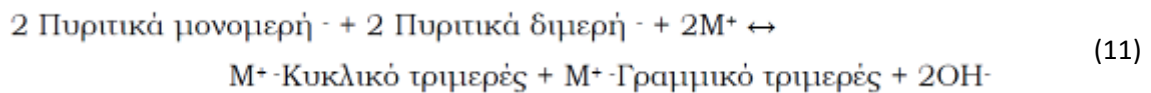
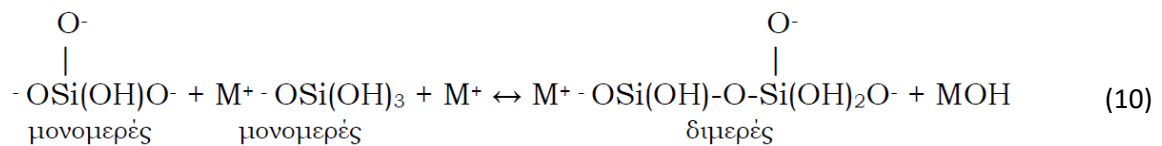
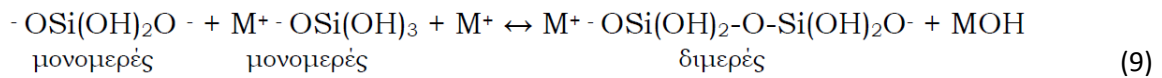
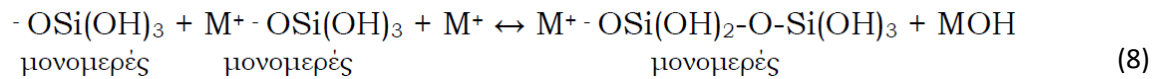
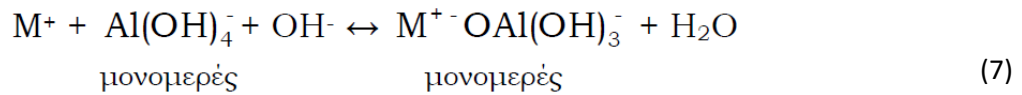
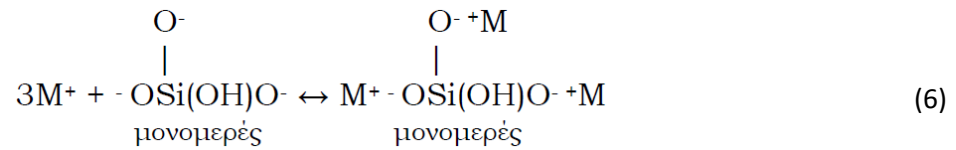
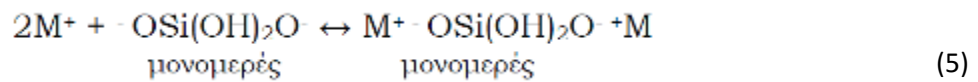
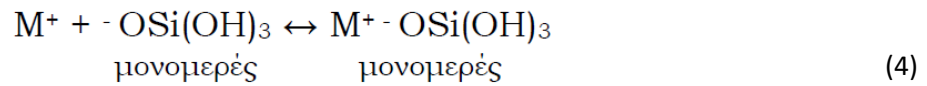
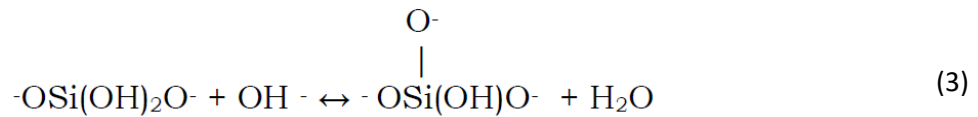
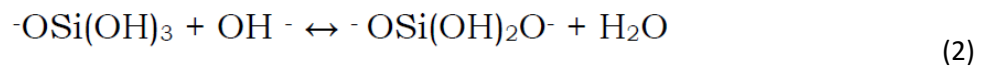
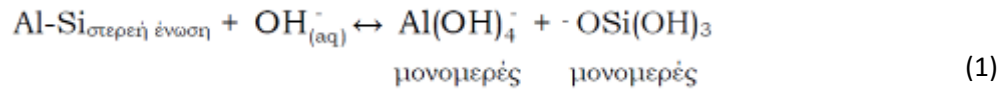
Πιο αναλυτικά, τα στάδια κατά τα οποία συντελείται ο γεωπολυμερισμός παρουσιάζονται στη συνέχεια ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα (Van Jaarsveld et al., 1997; 1998; 1999; Xu, 2001).

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



Σχήμα 2.4: Εννοιολογικό μοντέλο γεωπολυμερισμού (σχετική αναφορά: Duxson et al., 2007a)

Η πιθανή χημική διεργασία της διαλυτοποίησης των αργιλο-πυριτικών ορυκτών κάτω από ισχυρά αλκαλικές συνθήκες, παριστάνεται μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων (όπου M: Na ή K) (Babushkin et al., 1985; McCormick et al., 1989).



Η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών αποτελεί σημαντικό βήμα στον γεωπολυμερισμό και έχει διττό ρόλο. Πρώτον, οι πολυμερικές δομές polysialate ελευθερώνονται από τις πρώτες ύλες με τον ίδιο τρόπο όπως και κατά τον σχηματισμό ζεολίθων (Grutzeck and Siemer, 1997; Duxson et al., 2007a). Δεύτερον, η διαλυτοποίηση ενεργοποιεί την επιφάνεια και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συμβάλλουν σημαντικά στην τελική αντοχή της δομής (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Σύμφωνα με τον Phair, (2001), το στάδιο της διαλυτοποίησης στον γεωπολυμερισμό δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο, ενώ ο βαθμός στον οποίο άλλοι παράγοντες συμβάλλουν σε αυτό, χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Σύμφωνα με τους Panias et al. (2007) η διαλυτοποίηση του Si και του Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών στα υδατικά διαλύματα ευνοείται τόσο στην όξινη, όσο και στην αλκαλική περιοχή των τιμών του pH, με αποτέλεσμα η ταχύτητα διαλυτοποίησής τους σε αυτές τις περιοχές τιμών pH (ιδιαίτερα δε στην ισχυρά αλκαλική) να είναι εξαιρετικά υψηλή.

Η μελέτη των Panagiotopoulou et al. (2007) για τη διαλυτοποίηση διαφορετικών αργιλοπυριτικών βιομηχανικών ορυκτών και παραπροϊόντων έδειξε ότι ο βαθμός της διαλυτοποίησης είναι υψηλότερος όταν χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH αντί για διάλυμα KOH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα μικρότερου μεγέθους κατιόντα νατρίου Na^+ μπορούν να σταθεροποιήσουν καλύτερα τα πυριτικά μονομερή και διμερή που βρίσκονται στο διάλυμα, ενισχύοντας έτσι το ρυθμό διαλυτοποίησης των ορυκτών (Xu and Van Deventer, 2000b; 2003). Ανέφεραν, επίσης, ότι τόσο το αργίλιο όσο και το πυρίτιο φαίνεται να έχουν μία συγχρονισμένη συμπεριφορά έκπλυσης και στα δύο αλκαλικά μέσα.

Επιπλέον, η ταχύτητα διαλυτοποίησης Si και Al των αργιλοπυριτικών στερεών υλικών σε ισχυρά αλκαλικά υδατικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από την κοκκομετρία των πρώτων υλών και κατ' επέκταση την ειδική τους επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης (Xu and Van Deventer, 2000a).

Σύμφωνα με τους Williams et al. (2011) ο μοριακός λόγος Si/Al αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, καθώς συμβάλει στην ανάπτυξη της πολυμερικής δομής και των ιδιοτήτων (μηχανική αντοχή) του τελικού υλικού. Κατά την αλκαλική ενεργοποίηση των πρώτων υλών ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή η οποία αποκτάται μετά από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων των πρώτων υλών και του διαλύματος ενεργοποίησης. Τα αδιάλυτα σωματίδια μετά το πέρας των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, παραμένουν συνδεδεμένα στη γεωπολυμερική μήτρα με αποτέλεσμα η σκληρότητα των κόκκων να επιδρά θετικά στην αντοχή των τελικών προϊόντων (Xu and Van Deventer, 1999; 2000a; 2002b).

Οι Duxson et al. (2005) και Fletcher et al. (2005) ανέφεραν ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μετακαολινίτης, οι αρχικοί λόγοι Si/Al μπορούν να επηρεάσουν τόσο την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, όσο και τη μικροδομή των αλκαλικά ενεργοποιημένων συστημάτων. Συνήθως οι καλύτερες ιδιότητες, όσον αφορά στην αντοχή των γεωπολυμερών, παρατηρήθηκαν σε μίγματα με λόγους Si/Al από 3 έως 3,8 και Na/Al περίπου 1. Μεταβολές του λόγου Si/Al πέραν του προαναφερόμενου εύρους τιμών έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερες αντοχές. Ωστόσο, οι παραπάνω λόγοι αναμένεται να είναι διαφορετικοί σε περίπτωση χρήσης άλλων πρώτων υλών εκτός του μετακαολινίτη (De Silva et al., 2007). Οι Ozer and Soyer-Uzun παρατήρησαν ότι τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη με λόγο Si/Al 1,12 περιείχαν κρυσταλλικές φάσεις, ήταν εύθρυπτα και απέκτησαν αντοχές γύρω στο 1 MPa. Αντίθετα όταν ο λόγος Si/Al ήταν μεταξύ 1,77-2,20, τα γεωπολυμερή ήταν κυρίως άμορφα με υαλώδη μικροδομή, ενώ η αντοχές τους κυμάνθηκαν από 13

έως 23 MPa. Θεωρείται ότι η περιεκτικότητα του αργιλίου στα ανόργανα πολυμερή υλικά, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο στερεοποίησής τους, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Riahi et al, 2012). Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι τα γεωπολυμερή με υψηλές ποσότητες αργιλίου αποκτούν τελικά μειωμένη μηχανική αντοχή, λόγω του σχηματισμού πλούσιων σε Al άμορφων φάσεων που αποτελούνται από μακρομοριακές αργιλοπυριτικές αλυσίδες (Weng and Sagoe-Crentsil, 2007).

2.4 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτούνται τρεις πηγές: πρώτες ύλες, πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης (Ikeda, 1998). Αρχικά οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με τα πληρωτικά υλικά και στη συνέχεια με τα διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλο-πυριτικά) ορυκτά, όπως ποζολάνες και κλάσματα μετακαολινίτη, ή βιομηχανικά παραπροϊόντα (μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα), όπως ιπτάμενες τέφρες και σκωρίες υψικάμινων (Elimbi et al., 2011). Ο ρόλος των πληρωτικών υλικών, κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης, είναι η διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου), που απαιτείται για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, που δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) (Phair, 2001).

2.4.1 Φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά

Ο καολινίτης είναι ένα λευκό ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με χημικό τύπο $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ με περιεκτικότητα κατά μέσο όρο σε Al_2O_3 : 29,5%, 46,5% σε SiO_2 και 14% σε κρυσταλλικό νερό. Παραδοσιακά, ο καολινίτης αποτελεί την πρώτη ύλη στις βιομηχανίες χαρτιού (για την παραγωγή γυαλιστερού χαρτιού) και κεραμικών (κυρίως πορσελάνης), αλλά και ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων και στις βιομηχανίες τσιμέντου και ελαστικών (Murray, 2000). Η χρήση του καολινίτη αλλά και άλλων αργιλικών υλικών είναι γνωστή από το 1975, όπου χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως πληρωτικά υλικά για τον εγκλωβισμό των ραδιενεργών αποβλήτων σε μονολιθικό στερεό.

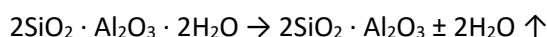
Ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης είναι σχετικά φθηνά αργιλο-πυριτικά υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες προηγούμενες μελέτες για το γεωπολυμερισμό (Comrie and Davidovits, 1988; Palomo et al., 1992; Rahier et al., 1996; Van Jaarsveld et al., 1997, 1998, 1999). Επιπλέον, ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης αποτελούν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλοπυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση γεωπολυμερών (Davidovits, 1984). Αργότερα, πολλοί ερευνητές επικεντρώθηκαν στη σύνθεση γεωπολυμερικών προϊόντων χρησιμοποιώντας ως κύρια συστατικά τα εν λόγω ορυκτά (Xu and Van Deventer, 2002a; Barbosa and Mackenzie, 2003a,b; Cioffi et al., 2003; Liew et al., 2012). Ωστόσο, πολλές από αυτές τις μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει καολινίτη ή μετακαολινίτη ως δευτερεύουσα πηγή διαλυτών Si και Al μαζί με απόβλητα ή φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά για τη σύνθεση γεωπολυμερών.

Η προσθήκη του καολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών θεωρήθηκε από τους Xu and Van Deventer (2002a) απαραίτητη, δεδομένου ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Al που περιέχεται στις πρώτες ύλες δεν επαρκεί ώστε να παραχθεί gel της επιθυμητής σύστασης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η προσθήκη καολινίτη κρίνεται αναγκαία. Ωστόσο λόγω της περιορισμένης αντιδραστικότητας του καολινίτη, απαιτείται χρόνος προκειμένου να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να

σχηματιστεί το τελικό gel. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί από έρευνες ότι ένα μεγάλο μέρος του προστιθέμενου καολινίτη είναι πιθανόν να μη συμμετέχει καθόλου στις αντιδράσεις σύνθεσης (Van Jaarsveld et al., 2002; Komnitsas et al., 2007).

Επίσης, εάν χρησιμοποιηθεί μόνο καολινίτης ως πρώτη ύλη, χωρίς την παρουσία άλλων αργιλο-πυριτικών υλικών, σχηματίζεται μια ασθενής δομή, η οποία καταστεί πολύ σημαντική την αλληλεπίδραση μεταξύ διαφόρων αργιλο-πυριτικών υλικών. Αυτή είναι μια πτυχή που απαιτεί σημαντική περαιτέρω έρευνα. Έχει βρεθεί ωστόσο ότι ορισμένα από τα φυσικά αργιλο-πυριτικά ορυκτά όπως είναι ο στιλβίτης και ο σοδάλιθος μπορούν να σχηματίσουν γεωπολυμερή χωρίς την παρουσία άλλων αργιλοπυριτικών υλικών, ενώ άλλα λιγότερο αντιδραστικά ορυκτά δεν μπορούν να σχηματίσουν γεωπολυμερικούς δεσμούς χωρίς την παρουσία του καολινίτη. Σύμφωνα με τους Muñoz et al. (2015), τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά με χαμηλή αντιδραστικότητα μπορούν να αποκτήσουν υψηλές αντοχές με χρήση ενισχυτικών υλικών.

Ο μετακαολινίτης είναι ένα άνυδρο αργιλοπυριτικό υλικό, το οποίο προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη στους 550 °C για 4 ώρες. Η αντίδραση της θερμικής αποϋδροξυλίωσης που συντελείται παρουσιάζεται στη συνέχεια (Arikan, 2009):



Λόγω της άτακτης δομής του, διαθέτει μεγάλο δυναμικό αντιδραστικότητας όταν ενεργοποιείται σε αλκαλικό διάλυμα (Davidovits et al., 1988b; Granizo et al., 2002). Ο μετακαολινίτης χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα διότι βελτιώνει τη μηχανική αντοχή (Ambroise et al., 1994). Τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη απαιτούν για τη σύνθεσή τους σημαντικές ποσότητες νερού με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να μην αποκτούν ικανοποιητική αντοχή, εξαιτίας του αυξημένου πορώδους (Ζαχαράκη, 2009).

2.4.2 Χρήση αποβλήτων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών

Η χρησιμοποίηση των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, ερυθρά ιλύς κλπ.) για τη σύνθεση των γεωπολυμερών αποτελεί μία ελκυστική τεχνική επαναχρησιμοποίησής τους. Ωστόσο η σύνθεση των γεωπολυμερών με χρήση αποβλήτων (π.χ. ΑΕΚΚ) αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία καθώς η δομή και οι μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων επηρεάζονται από ποικίλους παράγοντες όπως είναι η χημική σύσταση και η κοκκομετρία των πρώτων υλών, η φύση και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος η θερμοκρασία θέρμανσης και η περίοδος γήρανσης.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εκτενής έρευνα για τη σύνθεση των γεωπολυμερών από μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία με στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας γεωπολυμερισμού τους καθώς και τη μελέτη επίδρασης διαφόρων παραγόντων.

Σύμφωνα με τους Van Jaarsveld et al. (1998) και Mohapatra and Rao (2001) η ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) παρέχει σημαντική δυνατότητα για βιομηχανική χρήση εξαιτίας της παραγωγής της σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως. Οι Palomo et al. (1999a) πραγματοποίησαν μελέτη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι για συγκέντρωση NaOH 8-12 M τα γεωπολυμερή απέκτησαν αντοχές 35-40 MPa, όταν θερμάνθηκαν για 24 h σε θερμοκρασία θέρμανσης 85 °C, ενώ όταν στο

αλκαλικό διάλυμα προστέθηκε διάλυμα Na_2SiO_3 οι αντοχές έφτασαν ακόμη και τα 90 MPa. Οι Xie and Yunping (2001) και Phetchuay et al. (2014) ανέφεραν ότι η διαδικασία στερεοποίησης των γεωπολυμερών από υπτάμενη τέφρα αποδίδεται κυρίως στο ρόλο του διαλύματος Na_2SiO_3 ως συγκολλητικό υλικό. Η χρήση της υπτάμενης τέφρας ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι ευρέως γνωστή και σε χώρες όπως η Αυστραλία (Rickard et al., 2011; 2012) και η Ταϊλάνδη (Sata et al., 2012; Sukmak et al., 2013a; 2013b; 2014).

Οι Islam et al. (2014) χρησιμοποίησαν σκωρία υψικαμίνων, τέφρα καύσιμου φοινικέλεου και υπτάμενη τέφρα με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο για τη σύνθεση γεωπολυμερών, φτάνοντας αντοχές έως 66 MPa, ενώ απέδειξαν ότι η αύξηση του ποσοστού τέφρας καύσιμου φοινικέλεου μειώνει την αντοχή των γεωπολυμερών. Οι Nath και Kumar (2013) μελέτησαν την επίδραση της σκωρίας σιδήρου στη μικροδομή και την αντοχή των γεωπολυμερών από υπτάμενη τέφρα, αποδεικνύοντας τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

Οι Puligilla and Mondal (2013) έφτιαξαν γεωπολυμερή από υπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνων. Η αξιοποίηση της σκωρίας υψικαμίνων για την παραγωγή γεωπολυμερών αναφέρεται επίσης σε πολλές άλλες εργασίες, όπως για παράδειγμα σε αυτή των Yusuf et al. (2014). Οι Alex et al. (2013) χρησιμοποιούν σκωρία ψευδαργύρου για την παραγωγή γεωπολυμερών αποδεικνύοντας την ικανότητα των γεωπολυμερών να σταθεροποιούν βαρέα μέταλλα. Οι Onisei et al. (2012) μελέτησαν τη σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων σε γεωπολυμερή από υπτάμενη τέφρα, σε γεωπολυμερή από σκωρία μολύβδου και σε γεωπολυμερή από ανάμιξη τέφρας με σκωρία. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι τα γεωπολυμερή τέφρας σταθεροποιούν καλύτερα τα βαρέα μέταλλα.

Πολυάριθμες ωστόσο είναι και οι έρευνες που επικεντρώνονται στις ιδιότητες των γεωπολυμερών από σκωρία. Από τις έρευνες αυτές αποδεικνύεται ότι η αξιοποίηση της σκωρίας μέσω γεωπολυμερισμού είναι επιτυχής και τα γεωπολυμερή αποκτούν αντοχές έως 60 MPa περίπου. Επιπλέον, τα γεωπολυμερή σκωρίας είναι ανθεκτικά σε περιβάλλοντα απιονισμένου και θαλασσινού νερού, καθώς επίσης και σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης. Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων (Komnitsas et al., 2007; 2009; 2013; Zaharaki and Komnitsas, 2012). Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική έρευνα του Rashad (2013) πολλοί είναι και αυτοί που ασχολήθηκαν με την επίδραση των προσθετικών υλικών στα γεωπολυμερή σκωρίας.

Ωστόσο οι έρευνες για τη σύνθεση των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίησή τους, είναι αρκετά περιορισμένες μέχρι σήμερα.

Στη μελέτη τους οι Allahverdi and Kani (2009) διερεύνησαν τη δυνατότητα αξιοποίησης τούβλων και σκυροδέματος σε διαφορετικές αναλογίες για την παραγωγή γεωπολυμερικού τσιμέντου. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι τα τούβλα είναι πιο κατάλληλα για την παραγωγή γεωπολυμερών. Σύμφωνα με τους Rapazote et al. (2011), κατά την ενεργοποίηση των ΑΕΚΚ με αλκαλικό γεωπολυμερικό διάλυμα πυριτικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου προέκυψαν γεωπολυμερή με αντοχή σε θλίψη έως περίπου 40 MPa. Επίσης, αναφέρεται ότι τα τελικά προϊόντα απέκτησαν ικανοποιητική σκληρότητα και ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τους Ahmari et al. (2012) η αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα και υπτάμενη τέφρα αυξάνεται έως περίπου 30 MPa με αύξηση της συγκέντρωσης NaOH στα 10 Μ. Όσον αφορά στην επίδραση του ποσοστού προσθήκης πυριτικού νατρίου στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, παρατηρήθηκε ότι αύξησή του αυξάνει αναλογικά την αντοχή των γεωπολυμερών.

Η έρευνα των Reig et al. (2013) είχε ως στόχο τη βελτιστοποίηση της αντοχής των γεωπολυμερών από τούβλα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των παραγόντων που επιδρούν στη μηχανική αντοχή και στη μικροδομή των τελικών προϊόντων, όπως είναι το είδος και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Οι βέλτιστες αντοχές προέκυψαν μετά από αλκαλική ενεργοποίηση των τούβλων με χρήση διαλύματος 5 M NaOH, μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Η αντοχή που προέκυψε ήταν περίπου 30 MPa και αυξήθηκε έως τα 50 MPa μετά από βελτιστοποίηση των λόγων υγρά/στερεά, στερεά/άμμος και του μοριακού λόγου $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Στη μελέτη των Sun et al. (2013) χρησιμοποιήθηκαν πλακάκια ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Από τη μελέτη προέκυψε ότι τα πλακάκια γεωπολυμερίζονται επιτυχώς και η αντοχή των τελικών προϊόντων σε θλίψη έφτασε τα 70 MPa. Υψηλές αντοχές έως 60 MPa σε γεωπολυμερή από πλακάκια και τούβλα αναφέρονται επίσης από τους Komnitsas et al. (2015).

2.4.3 Διάλυμα ενεργοποίησης

Ως αλκαλικοί ενεργοποιητές για τη σύνθεση αλκαλικά ενεργοποιημένων σκυροδεμάτων συνήθως χρησιμοποιούνται τα καυστικά αλκάλια ή τα αλκαλικά άλατα. Οι Glukhovsky et al. (1980) κατέταξαν τους αλκαλικούς ενεργοποιητές σε έξι ομάδες ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση:

1. Καυστικά αλκάλια: MOH
2. Μη πυριτικά άλατα ασθενών οξέων: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, κτλ.
3. Πυριτικά: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$
4. Αργιλικά: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
5. Αργιλοπυριτικά: $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$
6. Μη πυριτικά άλατα ισχυρών οξέων: M_2SO_4

Από τους παραπάνω αλκαλικούς ενεργοποιητές οι πιο ευρέως διαθέσιμοι αλλά και οικονομικοί είναι το NaOH, το Na_2CO_3 , το $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ και το Na_2SO_4 , ενώ τα αλκαλικά υδροξείδια που χρησιμοποιούνται πιο συχνά ως ενεργοποιητές στη σύνθεση γεωπολυμερών είναι του νατρίου ή / και του καλίου, ενώ σε μερικές περιπτώσεις αναφέρεται και ανάμιξή τους. Πολυάριθμες μελέτες (Xu and Deventer, 2000; Komnitsas and Zaharaki, 2007; Somma et al, 2011) έδειξαν ότι προκειμένου να σχηματιστεί το γεωπολυμερικό πλέγμα χρησιμοποιούνται δύο βασικά ιόντα, αυτό του νατρίου (Na^+) και δευτερευόντως του καλίου (K^+).

Ωστόσο, η επιλογή του κατάλληλου αλκαλίου γίνεται βάσει ορισμένων κριτηρίων, σημαντικότερα εκ των οποίων είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld, 2000).

Το NaOH είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ενεργοποιητής υδροξειδίου στη σύνθεση γεωπολυμερών, όντας φθηνότερο και πιο ευρέως διαθέσιμο από τα αλκαλικά υδροξείδια. Επιπλέον, οι ιδιότητες των ενώσεων του νατρίου και του καλίου μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό. Η χρήση του NaOH ως ενεργοποιητή στη σύνθεση γεωπολυμερών, τόσο από ιπτάμενη τέφρα όσο και πρόδρομοι μετακαολίνη, είναι πολύ διαδεδομένη λόγω του χαμηλού κόστους, της ευρείας διαθεσιμότητας και του χαμηλού ιξώδους.

Η χρήση υδροξειδίου του νατρίου ως αλκαλικού ενεργοποιητή για τη σύνθεση γεωπολυμερών είναι γνωστό ότι οδηγεί σε σχηματισμό ευδιάκριτων ζεολιθικών δομών (Provis et al., 2005), κυρίως μετά από παρατεταμένες περιόδους σταθεροποίησης σε συνθήκες σχετικής υγρασίας ή ακόμα και μετά από μια σύντομη περίοδο σε αυξημένη θερμοκρασία. Ωστόσο δεν έχει αποδειχθεί κατά πόσο το φαινόμενο αυτό επιδρά στην αντοχή των τελικών προϊόντων. Σύμφωνα με τη Ζαχαράκη (2009), ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων συνήθως δεν ευνοεί την απόκτηση υψηλής αντοχής, εξαιτίας της παρουσίας μικρορωγμών, οι οποίες μπορεί να σχηματιστούν μετά την απομάκρυνση της υγρασίας και την συρρίκνωση που ακολουθεί με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να αποκτά μειωμένη συνοχή. Αντίθετα όταν σχηματίζονται κολλοειδείς ένυδρες φάσεις προκύπτουν προϊόντα με ικανοποιητικές αντοχές.

Ο σχηματισμός ζεολιθικών δομών είναι επίσης γνωστό ότι λαμβάνει χώρα και σε γεωπολυμερή όπου έχει χρησιμοποιηθεί KOH ως αλκαλικός ενεργοποιητής. Ωστόσο, η κρυστάλλωση είναι λιγότερο γρήγορη σε γεωπολυμερή μετακαολινίτη όταν χρησιμοποιείται αλκαλικό διάλυμα KOH σε σύγκριση με το NaOH (Duxson et al., 2007a), και ιδιαίτερα κατασταλτική σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας με χρήση διαλύματος KOH σε σύγκριση με χρήση διαλύματος NaOH (Fernández-Jiménez et al., 2006).

Το φαινόμενο της εξάνθισης (σχηματισμός λευκών κρυστάλλων ανθρακικού ή διττανθρακικού νατρίου) είναι επίσης ένα σύνηθες πρόβλημα σε γεωπολυμερή που ενεργοποιούνται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμάτων υδροξειδίου, όπου η περίσσεια αλκαλίου αντιδρά με το ατμοσφαιρικό CO₂. Το φαινόμενο αυτό είναι αρκετά αντιαισθητικό, αλλά όχι πάντα επιβλαβές για τη δομική ακεραιότητα του υλικού.

Επιπρόσθετα το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης που δημιουργείται σε γεωπολυμερή με χρήση KOH αποτελεί ένα εξίσου σημαντικό ζήτημα, αν και δεν έχει διερευνηθεί πλήρως (Fernández-Jiménez et al., 2006).

Οι περισσότερες έρευνες επικεντρώνονται στη συγκέντρωση και το είδος του αλκαλικού διαλύματος ως σημαντικότερους παράγοντες που επιδρούν στην αντοχή των γεωπολυμερών. Κάποιες υποστηρίζουν ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος αυξάνεται και η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Hardjito and Rangan, 2005; Criado et al., 2007; Hanjitsuwan et al., 2014) ενώ άλλες ισχυρίζονται ότι οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οδηγούν σε χαμηλές αντοχές στα τελικά προϊόντα (Somna et al., 2011; Rajamma et al., 2012; Mijarsh et al., 2014).

Γενικά θεωρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών επιταχύνει ουσιαστικά τη διάλυση πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων του αρχικού στερεού, ευνοώντας το σχηματισμό μονοπυρηνικών υδροξυσυμπλόκων πυριτίου και αργιλίου. Η συγκέντρωση μονοπυρηνικών υδροξυσυμπλόκων πυριτίου και αργιλίου στο γεωπολυμερικό σύστημα είναι ουσιαστική παράμετρος για τη δημιουργία ολιγομερών χημικών δομών και, κατ' επέκταση, για την ανάπτυξη σύνθετων γεωπολυμερικών δομών και το σχηματισμό στερεών συμπαγών υλικών (Γιαννοπούλου και Πάνιας, 2008). Οι Wang et al. (2005) μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης αλκαλικού διαλύματος στην αντοχή των γεωπολυμερών καολινίτη σε θλίψη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή σε θλίψη, καθώς επίσης και η φαινομενική πυκνότητα, αλλά και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση των γεωπολυμερών αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH εντός του εύρους των 4–12 M. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ενισχυμένη διάλυση των σωματιδίων του μετακαολινίτη και ως εκ τούτου στην ταχεία συμπίκνωση των μονομερών, παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης NaOH. Οδηγήθηκαν, λοιπόν, στο

συμπέρασμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH επιδρά θετικά στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών.

Ωστόσο, η θετική επίδραση του NaOH έχει ένα ανώτατο όριο, το οποίο συνδέεται με τη σταθερότητα των ολιγομερών πυριτικών και αργιλοπυριτικών χημικών δομών. Η περιεκτικότητα του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών διαμορφώνει το λόγο $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, ο οποίος καθορίζει το σχηματισμό απλών ή σύνθετων πολυμερών (Panias et al., 2007). Για σταθερή συγκέντρωση SiO_2 στο γεωπολυμερικό σύστημα, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ανεπαρκή ανάπτυξη γεωπολυμερικού πλέγματος και κατ' επέκταση σε υλικά με μειωμένη μηχανική αντοχή (Γιαννοπούλου και Πάνιας, 2008).

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Komnitsas et al. (2009), οι Heah et al. (2012) και οι Görhan and Kürklü (2014), οι οποίοι αναφέρουν πως υπάρχει βέλτιστη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος που οδηγεί στη μέγιστη αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, η οποία εξαρτάται τόσο από την ορυκτολογική σύσταση όσο και από την κοκκομετρία των πρώτων υλών. Η χρήση διαφορετικής συγκέντρωσης εκτός της βέλτιστης που έχει προκύψει πειραματικά μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη. Ωστόσο, οι Phoongermkham et al. (2015) ανέφεραν ότι τα γεωπολυμερή αποκτούν τη βέλτιστη αντοχή όταν για τη σύνθεση χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου μαζί με διάλυμα πυριτικού νατρίου. Σύμφωνα με τους Provis et al. (2010) η θερμοκρασία θέρμανσης και η περίοδος γήρανσης των γεωπολυμερών παίζουν καταλυτικό ρόλο στην απόκτηση αντοχής των τελικών προϊόντων.

Παρόλο που ο βαθμός διαλυτοποίησης της στερεάς φάσης ενός γεωπολυμερικού συστήματος ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του αλκαλίου στην υγρή φάση, εν τούτοις αύξηση αυτής της συγκέντρωσης πέραν ενός ορίου προκαλεί την καταβύθιση Al-Si φάσεων κατά τα πρώτα στάδια του γεωπολυμερισμού, μειώνοντας τη μηχανική αντοχή των τελικών υλικών (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Παράλληλα, δημιουργείται πλεόνασμα αλκαλικών ιόντων, ευνοώντας το σχηματισμό ανθρακικού νατρίου στην επιφάνεια των παραγόμενων υλικών, κατά την επαφή τους με την ατμόσφαιρα (ατμοσφαιρική ενανθράκωση) (Barbosa et al, 2000). Πρακτικά, αυτό σημαίνει πως υπάρχει μια βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης υδροξειδίου του αλκαλίου στα γεωπολυμερή συστήματα που επιτυγχάνει βέλτιστες ιδιότητες για τα τελικά προϊόντα (Komnitsas et al, 2008). Οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση Na^+ επαρκεί ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου και να δημιουργούνται οι συνθήκες για αντικατάσταση του τετραεδρικού Si από Al.

2.5 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη σύνθεσή τους είναι εξαιρετικά απλός (Davidovits, 1988b; Smith and Comrie, 1988). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται τόσο από την προέλευση και τα χαρακτηριστικά (χημικά, ορυκτολογικά) των πρώτων υλών όσο και από τις συνθήκες σύνθεσης του γεωπολυμερικού μίγματος (Komnitsas et al., 2007; Komljenović et al., 2010).

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη σύνθεσή τους, καθώς και η ταχεία στερεοποίησή τους. Η θερμοκρασία που

απαιτείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80 °C, ενώ δεν απαιτείται η εφαρμογή πίεσης (Davidovits and Davidovics, 1988).

Η δομική συνοχή και η βέλτιστη αντοχή τους σε θλίψη επιτυγχάνονται εντός ολίγων ωρών. Σύμφωνα με τον Davidovits (1994) τα γεωπολυμερή αποκτούν περίπου 15-20 MPa αντοχή σε θλίψη μετά από 4 ώρες στερεοποίησης σε θερμοκρασία 20 °C, ενώ μετά από 28 ημέρες μπορούν να φτάσουν αντοχές που ποικίλουν από 70-100 MPa. Συνεπώς η υψηλή μηχανική αντοχή που αποκτούν εξαιτίας του αργιλοπυριτικού άμορφου δικτύου που σχηματίζεται αποτελεί ένα εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα των γεωπολυμερών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει μία πρόσφατη μελέτη των Nazari and Sanjayan (2015), οι οποίοι χρησιμοποίησαν την εξίσωση των Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov για να προβλέψουν την αντοχή σε θλίψη που θα αποκτήσουν τα παραγόμενα γεωπολυμερή. Η εξίσωση που χρησιμοποίησαν είναι η εξής:

$$f(t) = 1 - \exp(-ktn)$$

όπου:

$f(t)$: βαθμός αντίδρασης των πρώτων υλών

t : χρόνος αντίδρασης

k : μία σταθερά

n : εκθέτης

Ο βαθμός αντίδρασης σχετίζεται άμεσα με την αντοχή σε θλίψη και επομένως η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εξής:

$$f_c = \alpha [1 - \exp(-ktn)]$$

όπου f_c είναι η αντοχή σε θλίψη και α μια σταθερά

Ο βαθμός αντίδρασης μπορεί να λάβει τιμές από 0 ως 1, ενώ στη δεύτερη εξίσωση το f_c λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες του 1, ανάλογα με την αντοχή των γεωπολυμερών (χωρίζονται ανά 100 MPa και η κανονικοποίηση συμπεριλαμβάνεται στη σταθερά). Για τη μελέτη τους χρησιμοποίησαν δύο ειδών τέφρες, με χαμηλή και με υψηλή περιεκτικότητα σε CaO. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η αντοχή των γεωπολυμερών μπορεί να προβλεφθεί με εξαιρετικά υψηλή ακρίβεια από την εξίσωση που χρησιμοποίησαν.

Εξίσου σημαντικό είναι ότι η συρρίκνωση που παρατηρείται κατά το σχηματισμό των γεωπολυμερών είναι πολύ μικρότερη από αυτή του τσιμέντου Portland. Εμφανίζουν επίσης πολύ χαμηλή υδροπερατότητα, κάτι που τα καθιστά κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων (Davidovits, 1994), ενώ χαρακτηρίζονται και από μικροπορώδη δομή η οποία αντικατοπτρίζεται από την μικρή φαινόμενη πυκνότητά τους συγκριτικά με την πραγματική.

Επιπλέον επιδεικνύουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε προσβολή από οξέα, σε νερό (πόσιμο ή απιονισμένο) και σε θαλασσινό νερό. Οι Palomo et al. (1999b) ανέφεραν χαρακτηριστικά την ανθεκτικότητα δοκιμών από μετακαολίνη, όταν αυτά βρέθηκαν σε διάφορα «επιθετικά» περιβάλλοντα. Πιο συγκεκριμένα μελέτησαν την αντοχή των γεωπολυμερών μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό, σε θαλασσινό νερό, σε διάλυμα θειικού νατρίου (4,4% κ.β.) και σε θειικό οξύ (0,001 M). Παρατήρησαν ότι τα διαλύματα είχαν μικρή αρνητική επίδραση στη μικροδομή και στην αντοχή των γεωπολυμερών. Διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν στην αντοχή σε εφελκυσμό μετά από

εμβάπτιση για διάστημα από 7 ημέρες έως 3 μήνες, κυρίως εξαιτίας του φαινομένου της διαλυτοποίησης. Αρνητική ωστόσο ήταν η επίδραση στη μηχανική αντοχή των δοκιμών εξαιτίας της μετατροπής του άμορφου αργιλοπυριτικού δικτύου σε κρυσταλλικό. Οι Song et al. (2005) μελέτησαν την επίδραση του θειικού οξέος στο γεωπολυμερικό τσιμέντο, εμβαπτίζοντας γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα σε διάλυμα θειικού οξέος (10% κ.β.) για 8 εβδομάδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν 3% απώλεια μάζας των τελικών προϊόντων και 35% μείωση στην αντοχή σε θλίψη. Σύμφωνα με τους Silverstrim et al. (1997), τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας που εμβαπτίστηκαν σε νιτρικό οξύ (70% κ.ό.) διατήρησαν τη μικροδομή τους.

Η Bakharev (2005a) υποστήριξε ότι η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα διάφορα περιβάλλοντα εξαρτάται από την εσωτερική διάταξη των στοιχείων μέσα στο αργιλοπυριτικό gel. Επιπλέον παρατήρησε διακυμάνσεις στην αντοχή των γεωπολυμερών που οφείλονται στη μεταφορά των αλκαλίων από το γεωπολυμερικό σώμα στο διάλυμα. Τέλος, ανέφερε ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με χρήση υδροξειδίου του νατρίου είναι πιο σταθερά στα διάφορα περιβάλλοντα εξαιτίας της μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας που εμφανίζουν σε αντίθεση με αυτά που παρασκευάζονται με διάλυμα πυριτικού νατρίου.

Σε όλες τις επιστημονικές μελέτες για την προσβολή των γεωπολυμερών από οξέα (Davidovits, 1991; Allahverdi and Škvrá, 2001; 2005; Bakharev, 2005b; Fernández-Jiménez et al., 2007) αποδείχθηκε ότι ο μηχανισμός είναι παρόμοιος σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται στη δραστηριότητα του επιλεγόμενου οξέος, στη συγκέντρωση του διαλύματος, στο χρόνο έκθεσης των γεωπολυμερών στο οξύ, καθώς και στη φυσικο-χημική και ορυκτολογική σύσταση των γεωπολυμερών. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στην προσβολή από οξέα είναι πολύ μεγαλύτερη από του τσιμέντου Portland.

Από μελέτες των Bakharev (2005a) και Fernández-Jiménez et al. (2007), αποδείχθηκε ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη σύσταση και στη μικροδομή των γεωπολυμερών που εμβαπτίζονται σε θαλασσινό νερό.

Τα γεωπολυμερή επίσης εμφανίζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Σύμφωνα με έρευνα των Zhang et al. (2010), οι οποίοι μελέτησαν γεωπολυμερή με διάφορες συστάσεις σε μετακαολινίτη και σκωρία, μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον επέδειξε το γεωπολυμερές με 90% μετακαολινίτη και 10% σκωρία, ενώ δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στη μικροδομή των γεωπολυμερών.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες και σε φωτιά και για το λόγο αυτό πολλοί ερευνητές επικεντρώθηκαν στη μελέτη της, συγκλίνοντας όλοι στο συμπέρασμα ότι τα γεωπολυμερή είναι πιο ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Οι Davidovits et al. (1991; 1994; 1999) απέδειξαν την υψηλή ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από μετακαολίνη, πυριτικό νάτριο και πυριτικό κάλλιο, φτάνοντας θερμική σταθερότητα έως 1200-1400 °C. Οι Barbosa and MacKenzie (2003b) ανέφεραν ότι αύξηση της ποσότητας του νερού και/ή πυριτικού νατρίου μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών όταν εκτεθούν σε φωτιά. Ανέφεραν επίσης την υψηλή θερμική σταθερότητα των γεωπολυμερών με K^+ (potassium sialate) με λόγο $Si/Al \sim 1$ έως 1300–1400 °C. Σε αυτή την περίπτωση τα γεωπολυμερή υπέστησαν ανακρυστάλλωση σε αστρίους, λευκίτη και καλσιλίτη στους 1000 °C.

Για τις αλκαλικά ενεργοποιημένες ιπτάμενες τέφρες η Bakharev (2006) βρήκε ότι τα υλικά που ενεργοποιούνται με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη φωτιά από εκείνα που ενεργοποιούνται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Τα δείγματα που

ενεργοποιούνται με διάλυμα νατρίου εμφανίζουν ρωγμές λόγω συρρίκνωσης και ταχεία μείωση της αντοχής τους στους 800 °C, η οποία συνδέεται με δραματική αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων (αύξηση του πορώδους). Η απώλεια της αντοχής των γεωπολυμερών στην περίπτωση φωτιάς πιθανότατα συνδέεται με την διάλυση του αργιλοπυριτικού gel.

2.6 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει θεαματική τεχνολογική πρόοδος όσον αφορά τη σύνθεση των γεωπολυμερών καθώς επίσης και τα πεδία εφαρμογής τους. Αυτή η καινοτόμα κατηγορία υλικών ήδη βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο λόγω των χαρακτηριστικών και των καλών ιδιοτήτων που επιδεικνύουν. Χαρακτηριστικό πεδίο εφαρμογής των γεωπολυμερών αποτελούν οι τομείς κατασκευών και παραγωγής δομικών υλικών (Γιαννοπούλου και Πάνιας, 2008). Επίσης η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία αυτοκινήτων, αεροπλάνων, σε χυτήρια και μεταλλεία, στη μηχανική, σε τσιμεντοβιομηχανίες, σε βιομηχανίες πλαστικών και κεραμικών, στη διαχείριση απορριμμάτων και στη διακόσμιση.

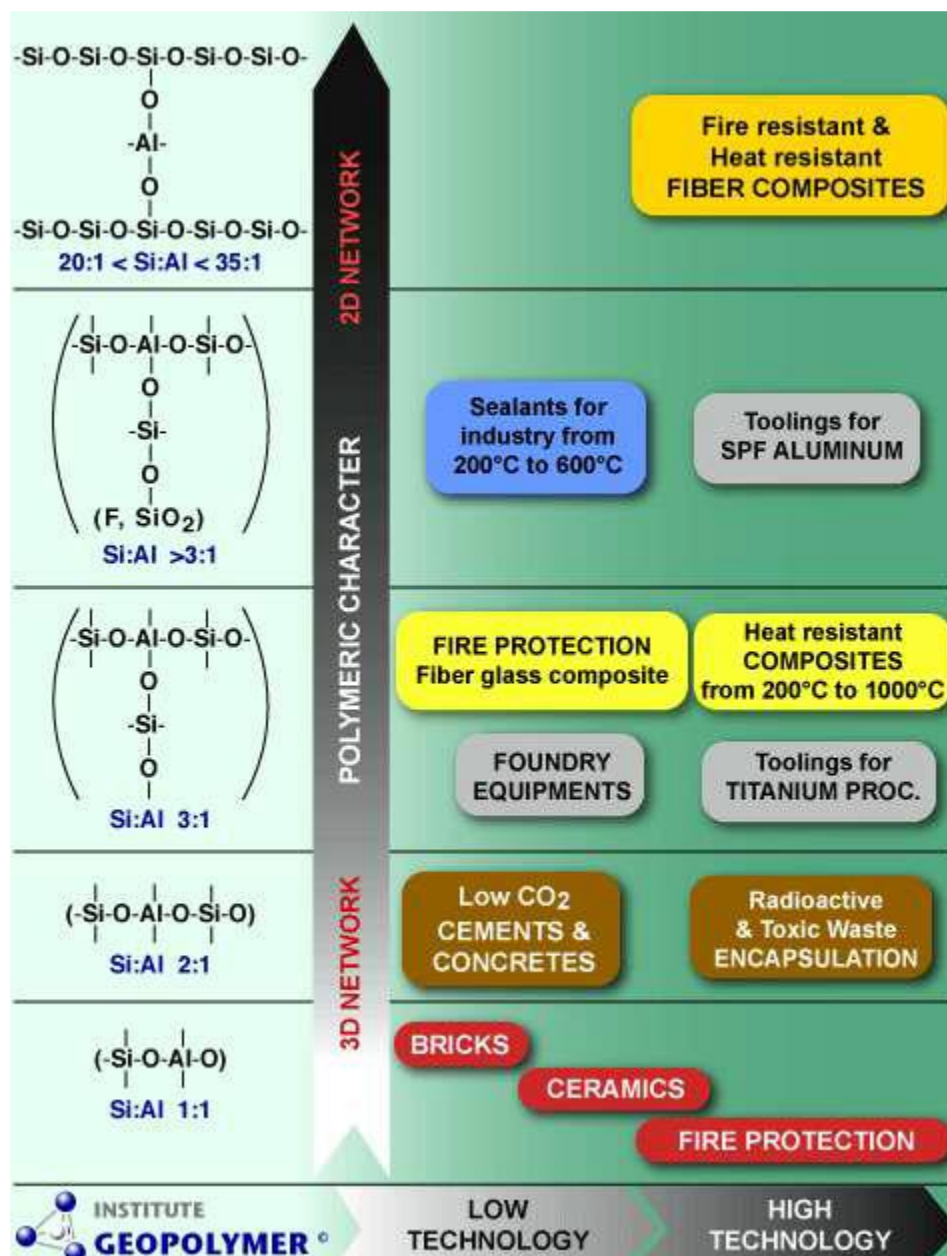
Οι σημαντικότερες εφαρμογές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα γεωπολυμερή συνοψίζονται παρακάτω, αν και η περεταίρω έρευνα προς το πεδίο αυτό κρίνεται απαραίτητη.

- Για την επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, με στόχο την αποτροπή της επαφής των εν λόγω αποβλήτων με το νερό της βροχής και της πιθανής εκχύλισης τοξικών αποβλήτων ή/και βαρέων μετάλλων στο έδαφος αλλά και στον υδροφόρο ορίζοντα.
- Για τη δημιουργία υποστρωμάτων χαμηλής διαπερατότητας σε χωματερές, με στόχο την αποφυγή εκχύλισης ρυπαντών και μεταφορά τους στο υπόγειο νερό ή ως χαμηλής διαπερατότητας καλύμματα (σε περιοχές όπου το ποσοστό αργίλου σε εδάφη είναι χαμηλό) σε δεξαμενές καθαρού νερού ώστε να αποφεύγονται διαρροές.
- Ως κατακόρυφοι φραγμοί σε κατασκευές συλλογής νερού και ως ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε μάζες αποβλήτων, ώστε να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων όταν αποτίθεται η μιά πάνω στην άλλη.
- Στην κατασκευή φραγμάτων όπως επίσης και στη σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων.
- Ως υπόβαθρα σε περιοχές εκχύλισης σε σωρούς για την εκχύλιση μεταλλευμάτων και τη συλλογή προς περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. ανάκτηση μετάλλου, όπως Cu).
- Στη χύτευση υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη ειδικές χρήσεις, όπως φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης (κυβόλιθοι) και σωλήνες χαμηλού κόστους.
- Δομικά υλικά όπως τούβλα, πλακάκια (απλά ή στιλβωμένα), υλικά οδοστρώσης, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο.
- Για τη λιθογόμωση υπόγειων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων, όπου επιβάλλεται γρήγορη στερεοποίηση και απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας. Η μεγάλη διαθεσιμότητα μεταλλευτικών αποβλήτων και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα υπόγεια έργα μπορούν να συμβάλουν θετικά στη σύνθεση των γεωπολυμερών.

- Σταθεροποίηση τοξικών, ραδιενεργών και γενικά επικίνδυνων αποβλήτων, με εγκιβωτισμό τους μέσα σε αδιαπέραστο και υψηλής αντοχής υλικό. Τέτοια απόβλητα μπορεί να είναι υλικά που περιέχουν As, Hg, Pb, αμιάντο και γενικά οποιαδήποτε ραδιενεργά απόβλητα.
- Για την παραγωγή ανθεκτικών ανθρακικών σύνθετων ινών και ως προσθετικά για πυρίμαχα καλούπια χύτευσης, λόγω της ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Ως ενισχυτικό για τη σταθεροποίηση του τσιμέντου.
- Για εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών.
- Για την αποκατάσταση και επιδιόρθωση αρχαιολογικών ευρημάτων.
- Στην αεροναυπηγική και την αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς και σε επενδύσεις πυροπροστασίας.
- Στη ζωγραφική, τη γλυπτική και τη διακόσμηση.

Ωστόσο ο παράγοντας που καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών είναι ο λόγος Si/Al στις poly(sialate) δομές. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5, εάν η τιμή του λόγου αυτού κυμαίνεται από 1:1 έως και 3:1 τότε προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας που σχετίζονται με παραγωγή τούβλων, παραδοσιακών κεραμικών και πυρίμαχων συσκευών. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος με χαμηλή εκπομπή CO₂ και σε κάψουλες για τη σταθεροποίηση ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων. Τέλος, χρησιμοποιούνται σε χυτήρια, ως εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, συνθετικές ίνες υάλου και ως θερμομονωτικά σύνθετα υλικά για θερμοκρασίες 200 - 1000 °C.

Αντίθετα, για τιμές του λόγου που ξεπερνούν το 3:1, τότε στο γεωπολυμερές προσδίδεται πολυμερικός χαρακτήρας και προκύπτει δισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτή την περίπτωση τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως η αεροναυπηγική, τα βιομηχανικά σφράγιστρα 200-600 °C, εργαλεία για SPF αλουμινίου και για παραγωγή πυρίμαχων συνθετικών ινών κ.α. (Davidovits, 2005; www.geopolymer.org).



Σχήμα 2.5: Πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al

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

3. Απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)

3.1 Προέλευση των ΑΕΚΚ

Τα ΑΕΚΚ εντάσσονται στο κεφάλαιο 17 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων, σύμφωνα με την απόφαση 2001/118/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά που ανήκουν στην κατηγορία με κωδικό 17 01, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Κατηγορία 17 01 από την ταξινόμηση των ΑΕΚΚ σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων

Κωδικός κατηγορίας	Περιγραφή
17 01	σκυρόδεμα, τούβλα, πλακίδια και κεραμικά
17 01 01	σκυρόδεμα
17 01 02	τούβλα
17 01 03	πλακίδια και κεραμικά
17 01 06*	μείγματα ή επιμέρους συστατικά από σκυρόδεμα, τούβλα, πλακίδια και κεραμικά που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 01 07	μείγμα σκυροδέματος, τούβλων, πλακιδίων και κεραμικών εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 01 06

* κατηγορίες οι οποίες περιέχουν απόβλητα που χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα

Τα ΑΕΚΚ προσδιορίστηκαν ως ρεύμα αποβλήτων προτεραιότητας (primary waste stream) από τη Γενική Διεύθυνση XI της Επιτροπής για το Περιβάλλον, την Πυρηνική Ασφάλεια και την Προστασία (Directorate General XI of the Environment, Nuclear Safety and Protection). Τα απόβλητα αυτά αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα ρεύματα αποβλήτων στην Ε.Ε., ενώ εκτιμάται ότι αποτελούν το 25% της συνολικής ποσότητας των παραγόμενων στερεών αποβλήτων και η ποσότητά τους υπερβαίνει τους $450 \cdot 10^6$ τόνους ετησίως (EC, 2000). Ενδεικτικά σύμφωνα με καταγραφές του έτους 2005, η παραγωγή ΑΕΚΚ στην Ελλάδα ανέρχονταν σε περισσότερους από $4 \cdot 10^6$ τόνους ετησίως.

Τα ΑΕΚΚ ανήκουν στην κατηγορία των ειδικών βιομηχανικών αποβλήτων, ενώ ταξινομούνται στις ακόλουθες επιμέρους κατηγορίες με βάση την προέλευση και τη σύστασή τους (Donovan, 1991; Bringezu and Schutz, 1998; Symonds Group Ltd., 1999; Γκαλμπένης και Τσίμας, 2005; Μουσιόπουλος et al., 2007):

(α) Υλικά εκσκαφών και θεμελιώσεων

Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι μητρικά εδάφη από εκσκαφές, άμμος, χαλίκια, πέτρες, άργιλος, καθώς και άλλα υλικά που προκύπτουν από εργασίες εκσκαφών. Τα υλικά εκσκαφών προέρχονται από κατασκευαστικές δραστηριότητες και ιδιαίτερα από υπόγειες κατασκευές και έργα γεωτεχνικής μηχανικής. Επιπλέον, τα υλικά της συγκεκριμένης κατηγορίας μπορεί να προέρχονται και από φυσικά φαινόμενα, όπως είναι οι υπερχειλίσεις χειμάρρων, οι σεισμοί, οι πλημμύρες και οι κατολισθήσεις δρόμων και φυσικών πρανών. Η σύσταση των υλικών της κατηγορίας αυτής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα γεωλογικά δεδομένα της κάθε περιοχής, καθώς και από το

είδος της κατασκευής. Συγκριτικά με τις υπόλοιπες κατηγορίες, αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των ΑΕΚΚ.

(β) Υλικά οδοποιίας

Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται η ασφαλτος (με ή χωρίς πίσσα) ή και οποιαδήποτε άλλα υλικά οδοστρώματος, υλικά βάσεων και υποβάσεων, δηλαδή χαλίκι, άμμος, σκύρα και γενικά υλικά που προκύπτουν από την αποξήλωση και την ανακαίνιση/συντήρηση των οδικών δικτύων.

(γ) Υλικά κατεδαφίσεων – μπάζα

Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται χαλίκια, κομμάτια ή στοιχεία από μπετόν (σκυρόδεμα άοπλο ή οπλισμένο), επιχρίσματα, πλίνθοι, κεραμικά, πλακάκια, ξύλο, γυαλί, πλαστικό, πλάκες επιστρώσεως, γύψος, άμμος, λαξευμένες πέτρες και θραυσμένα είδη υγιεινής. Τα υλικά των κατεδαφίσεων μπορεί επίσης να περιέχουν μέταλλα, αμίαντο, χρώματα, κόλλες, ρητίνες και μονωτικά υλικά. Χαρακτηριστικό των υλικών κατεδαφίσεων αποτελεί η μεγάλη ανομοιογένεια, ενώ υπάρχουν διαφοροποιήσεις όσον αφορά στη σύσταση και τον όγκο προς διάθεση. Τα υλικά κατεδαφίσεων προκύπτουν από την εξ' ολοκλήρου ή την επιμέρους κατεδάφιση κτιρίων και άλλων δομικών κατασκευών. Η σύσταση των υλικών αυτών ποικίλλει ανάλογα με το είδος, την παλαιότητα, τη μορφή, τη χρήση, το μέγεθος του κτιρίου/κατασκευής, καθώς και το κυρίαρχο υλικό της κατασκευής, ενώ για την κατεδάφιση σημαντικό ρόλο παίζει η ιστορική, πολιτιστική και οικονομική αξία της κατασκευής. Για παράδειγμα, τις τελευταίες δεκαετίες το οπλισμένο σκυρόδεμα έχει αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την οπτοπλινθοδομή στην κατασκευή των κτιρίων, με αποτέλεσμα την αύξηση των αποβλήτων που θα περιέχουν σκυρόδεμα και ταυτόχρονη μείωση της ποσότητας των τούβλων.

(δ) Απόβλητα από εργοτάξια

Στα απόβλητα αυτής της κατηγορίας συμπεριλαμβάνονται υλικά όπως ξύλο, πλαστικό, χαρτί/χαρτόνι, γυαλί, μέταλλα, καλώδια, χρώματα, βερνίκια, υλικά επικαλύψεων προσόψεων, κόλλες και άλλα υλικά που προέρχονται από τη λειτουργία εργοταξίων κατασκευής, υλικά κατεδάφισης, επισκευής, ενίσχυσης, προσθήκης, επέκτασης και ανακαίνισης κτιρίων ή και άλλων δομικών κατασκευών.

Επιπλέον, τα ΑΕΚΚ μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες ανάλογα με το είδος των αποβλήτων που παράγονται, τα αδρανή και τα επικίνδυνα απόβλητα (Symonds Group Ltd.,1999):

- Αδρανή θεωρούνται τα απόβλητα τα οποία δεν υφίστανται καμία σημαντική φυσική, χημική ή βιολογική επεξεργασία, δεν διαλύονται, δεν καίγονται ούτε συμμετέχουν σε άλλες φυσικές ή χημικές αντιδράσεις, δεν διασπώνται βιολογικά ούτε επιδρούν δυσμενώς σε άλλα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή κατά τρόπο ικανό να προκαλέσουν ρύπανση του περιβάλλοντος ή να επιδράσουν αρνητικά στην υγεία των ανθρώπων. Τα απόβλητα αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε ρύπους και τοξικά υλικά και εντούτοις δεν τίθεται σε κίνδυνο η ποιότητα των επιφανειακών και υπογείων νερών.
- Επικίνδυνα είναι τα απόβλητα που περιέχουν ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται ως τοξικές, εύφλεκτες, καρκινογόνες, ραδιενεργές, ερεθιστικές και μεταλλαξιογόνες καθώς και κάθε ουσία που μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στα νερά (επιφανειακά ή υπόγεια), τον αέρα ή το έδαφος.

Τα ΑΕΚΚ, στην πλειοψηφία τους, διακρίνονται για τον αδρανή χαρακτήρα τους ενώ είναι δυνατό να περιέχονται μόνο μικρές ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων. Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες

αδρανή υλικά όπως είναι τα απόβλητα κατεδάφισης αναμιγνύονται με επικίνδυνα απόβλητα (όπως προϊόντα αμιάντου), τα απόβλητα στο σύνολό τους πρέπει να διαχειριστούν ως επικίνδυνα (Symonds Group Ltd., 1999; Κουτάντου, 2004).

3.2 Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των ΑΕΚΚ

Στον Πίνακα 3.2 απεικονίζεται μια μέση σύσταση των αποβλήτων κατεδαφίσεων και κατασκευών, σύμφωνα με στοιχεία από το Ευρωπαϊκό Θεματικό Κέντρο για την Αειφόρο Κατανάλωση και Παραγωγή του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Περιβάλλοντος (European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production - European Environmental Agency, scp.eionet.europa.eu).

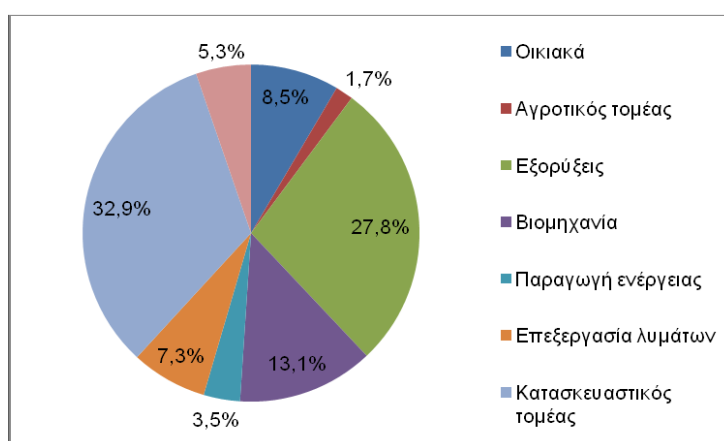
Πίνακας 3.2: Μέση σύσταση των αποβλήτων κατεδαφίσεων και κατασκευών

Συστατικό	%	
	Απόβλητα κατεδαφίσεων	Απόβλητα κατασκευών
Άσφαλτος	1,6	0,1
Σκυρόδεμα	19,9	9,3
Οπλισμένο σκυρόδεμα	33,1	8,2
Ακαθαρσίες, χώμα, λάσπη	11,9	30,5
Πέτρες	6,8	9,8
Χαλίκια	4,8	14,1
Ξύλα	7,1	10,5
Μπαμπού	0,3	0,3
Τούβλα από σκυρόδεμα	1,1	0,9
Τούβλα	6,3	5
Γυαλί	0,2	0,6
Άλλα οργανικά	1,3	3,1
Πλαστικοί σωλήνες	0,6	1,1
Άμμος	1,5	1,7
Δέντρα	0	0,1
Εντοιχισμένα έπιπλα	0,03	0,03
Άχρηστα αντικείμενα	0,07	0,2
Μέταλλα	3,4	4,4
Σύνολο	100	99,93

Η ποσότητα των ΑΕΚΚ που παράγεται στην Ευρώπη, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, υπερβαίνει τους 450×10^6 τόνους ετησίως και εκτιμάται ότι αποτελεί το 25% της συνολικής ποσότητας των στερεών αποβλήτων. Αυτό σε ποσοτικούς όρους συνεπάγεται ότι το ρεύμα αυτό αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα ρεύματα αποβλήτων, μαζί με αυτά από τις μεταλλευτικές και γεωργικές δραστηριότητες. Περίπου το 75% οδηγείται σε χώρους υγειονομικής ταφής

απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), παρόλο που τα περισσότερα από αυτά είναι ανακυκλώσιμα υλικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες στον κατασκευαστικό τομέα (ΕΕΑ, 2002; EC DG ENV, 2011; López-Gayarre et al., 2011).

Ο κατασκευαστικός τομέας, συμπεριλαμβανομένων των ανακατασκευών, γνώρισε ιδιαίτερη άνθηση κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα. Στις μέρες μας αποτελεί το μεγαλύτερο καταναλωτή πρώτων υλών στον κόσμο και κατά συνέπεια είναι υπεύθυνος για την παραγωγή του 32,9% του συνόλου των αποβλήτων (Berge, 2000). Ακολουθεί ο τομέας της εξόρυξης, συμβάλλοντας σε ποσοστό 27,8%. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα ποσοστά των αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση, κατά οικονομική δραστηριότητα.



Σχήμα 3.1: Συνολική παραγωγή αποβλήτων στην ΕΕ-27 κατά οικονομική δραστηριότητα

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τις ποσότητες αποβλήτων από κατασκευές και κατεδαφίσεις που παράγονται σε χώρες της Ε.Ε. (ΕΕ-15), καθώς και το ποσοστό που ανακυκλώνεται, αποτεφρώνεται ή οδηγείται σε χώρους τελικής διάθεσης (ΕΕΑ, 2002). Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 3.3 το ποσοστό αποτέφρωσης ή τελικής διάθεσης είναι ιδιαίτερα υψηλό και σαφώς μεγαλύτερο σε σχέση με το ποσοστό επαναχρησιμοποίησης ή ανακύκλωσης σε όλες τις χώρες. Εξάιρεση αποτελούν το Βέλγιο και η Δανία.

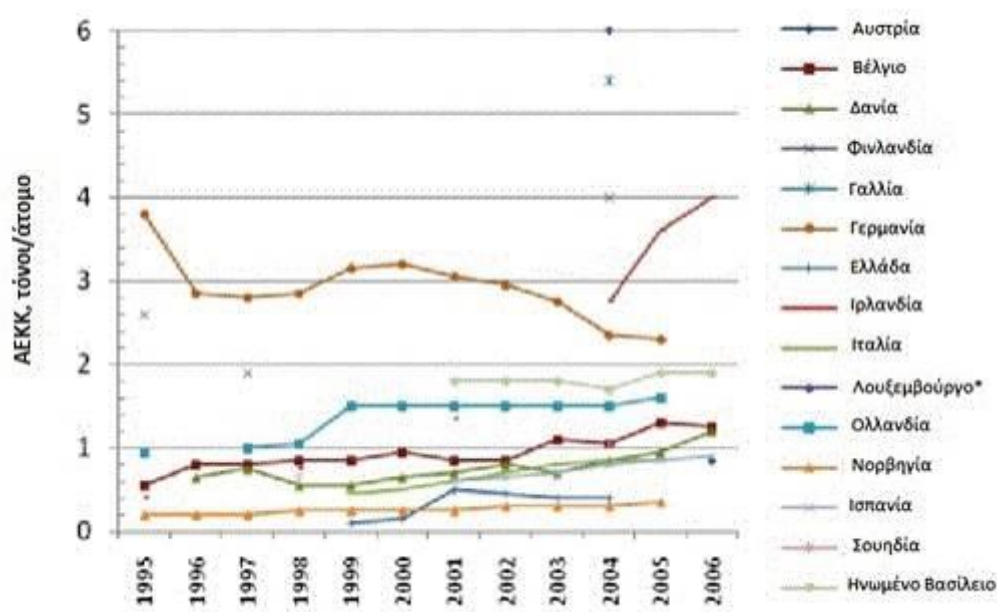
Πίνακας 3.3: Μέση ετήσια παραγωγή και διαχείριση αποβλήτων από κατασκευές και κατεδαφίσεις σε χώρες της Ε.Ε. (ΕΕΑ, 2002)

Χώρα	ΑΕΚΚ, x10 ⁶ τόνοι	Επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση, %	Αποτέφρωση ή τελική διάθεση, %
Γερμανία	59	17	83
Ηνωμένο Βασίλειο	30	45	55
Γαλλία	24	15	85
Ιταλία	20	9	91
Ισπανία	13	<5	>95
Ολλανδία	11	90	10

Βέλγιο	7	87	13
Αυστρία	5	41	59
Πορτογαλία	3	<5	>95
Δανία	3	81	19
Ελλάδα	2	<5	>95
Σουηδία	2	21	79
Φινλανδία	1	45	55
Ιρλανδία	1	<5	>95
Λουξεμβούργο	-	-	-

Η παραγωγή ΑΕΚΚ ανά άτομο ποικίλλει σημαντικά εντός των χωρών της Ε.Ε., όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 3.2 (Fischer and Werge, 2009). Σε όλες τις χώρες, για τις οποίες υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για περισσότερα του ενός έτη, η παραγωγή των ΑΕΚΚ ανά άτομο αυξήθηκε για την περίοδο 1995 – 2005, εκτός από τη Γερμανία.

Ωστόσο αρκετές διαφοροποιήσεις παρατηρούνται σχετικά με την ποιότητα των δεδομένων, τα έτη αναφοράς και την κάθε χώρα οι οποίες συνήθως οφείλονται σε διαφορές στην αρχιτεκτονική των κτιρίων αλλά και στην έλλειψη διαθέσιμων δεδομένων (Brodersen et al., 2002; Villoria Sáez et al., 2011).



* τα πραγματικά δεδομένα για το 2004 είναι 15.2 τόνοι

Σχήμα 3.2: Παραγωγή ΑΕΚΚ σε τόνους ανά άτομο σε χώρες της Ε.Ε.

Η καταμέτρηση των οικοδομικών αποβλήτων σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης αποτελεί σύνθετο εγχείρημα. Σε πολλές απόπειρες καταμέτρησης δεν προσμετρούνται τα απόβλητα εκσκαφών,

καθώς ο ακριβής υπολογισμός τους είναι δύσκολος. Επομένως, κρίνεται χρήσιμη η αναγωγή των ποσοτήτων σε κατά κεφαλήν ή ανά κάτοικο. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι ποσότητες των αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ) στην Ευρώπη από διάφορες πηγές και κατά πόσο αυτές ποικίλλουν.

Πίνακας 3.4: Παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ) στην Ευρώπη από διάφορες πηγές

Πηγή	Συνολική ποσότητα ΑΚΚ (x10 ⁶ τόνοι)	ΑΚΚ ανά κάτοικο
WBCSD, 2009*	510	1,1
ETC/RWM, 2009**	866	1,8
EUROSTAT, 2010	970	2,0

* WBCSD: World Business Council for Sustainable Development

** ETC/RWM: European Topic Centre on Resource and Waste Management

Η παραγωγή ΑΕΚΚ στην Ελλάδα ανέρχεται σε περισσότερους από 5x10⁶ τόνους ετησίως. Ενδεικτικά, κατά το έτος 2005, οι ποσότητες των παραγόμενων οικοδομικών αποβλήτων και αποβλήτων κατεδάφισης στην Αττική ανήλθαν στους 2,5x10⁶ τόνους, ενώ σε όλη την ελληνική επικράτεια στους 5,5x10⁶ τόνους, σύμφωνα με τα στοιχεία του ΥΠΕΚΑ (2013) (www.ypeka.gr).

Στη χώρα μας δεν υπάρχουν αναλυτικά δεδομένα για τις ποσότητες των παραγόμενων ΑΕΚΚ. Συνεπώς σύμφωνα με τα στοιχεία της Αναθεώρησης Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων (ΑΕΣΔΑ, 2014) οι συνολικά εκτιμώμενες παραγόμενες ποσότητες των ΑΕΚΚ που εντάσσονται στον ποσοτικό στόχο για συλλογή και αξιοποίηση ανέρχονται σε περίπου 1,3x10⁶ τόνους και αφορούν σε απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων οικοδομικών δραστηριοτήτων ιδιωτικών και δημοσίων έργων. Η ποσότητα των αποβλήτων εκσκαφών που εντάσσεται στο στόχο δεν έχει συμπεριληφθεί, καθώς δεν ήταν δυνατή η ασφαλής εκτίμησή της (ΑΕΣΔΑ, 2014; www.eedsa.gr).

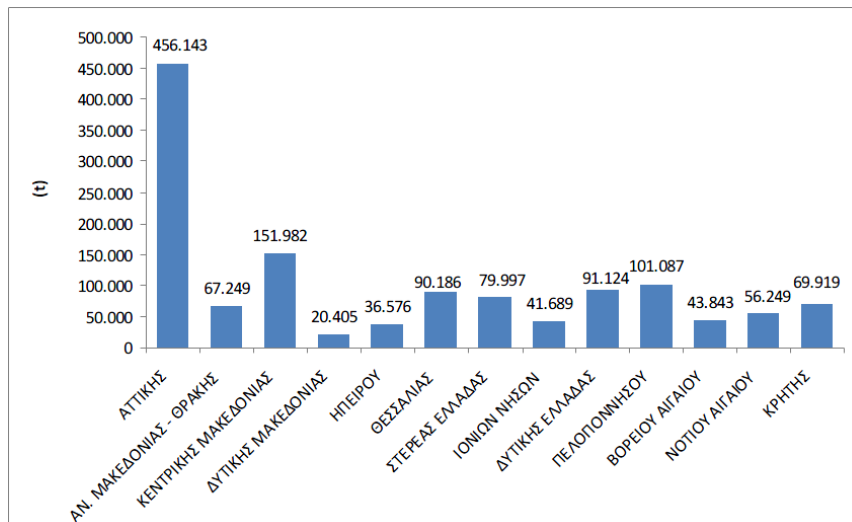
Στον Πίνακα 3.5 παρατίθενται τα στοιχεία του ΥΠΕΚΑ για τις παραγόμενες ποσότητες ΑΕΚΚ από εργασίες εκσκαφών, κατασκευών, και κατεδαφίσεων κατά το έτος 2011 ΥΠΕΚΑ (www.eoan.gr).

Πίνακας 3.5: Παραγόμενες ποσότητες ΑΕΚΚ για το έτος 2011

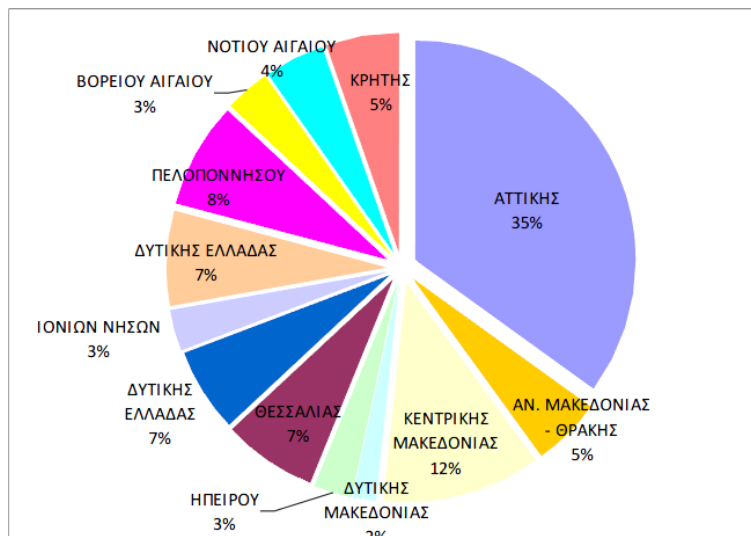
Απόβλητα Κατεδαφίσεων (t)	Απόβλητα Εκσκαφών (t)	Απόβλητα Κατασκευών (t)	ΑΕΚΚ οικοδομικών δραστηριοτήτων (t)
722.841	8.252.244	583.606	9.558.692

*Στις εκσκαφές δεν συμπεριλαμβάνονται οι εκσκαφές μεταλλείων

Στα Σχήματα 3.3 και 3.4 απεικονίζεται η γεωγραφική κατανομή των εκτιμώμενων παραγόμενων ποσοτήτων ΑΕΚΚ ανά περιφέρεια για το έτος 2011.

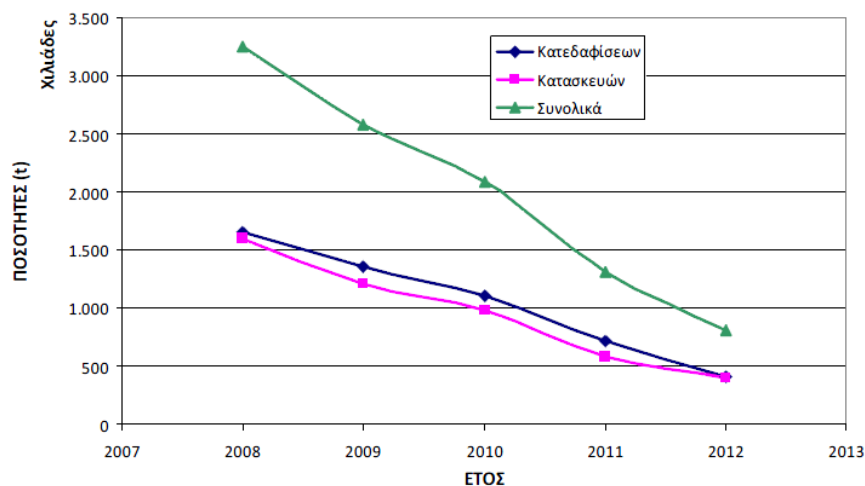


Σχήμα 3.3: Ποσότητες παραγόμενων ΑΕΚΚ ανά περιφέρεια για το έτος 2011



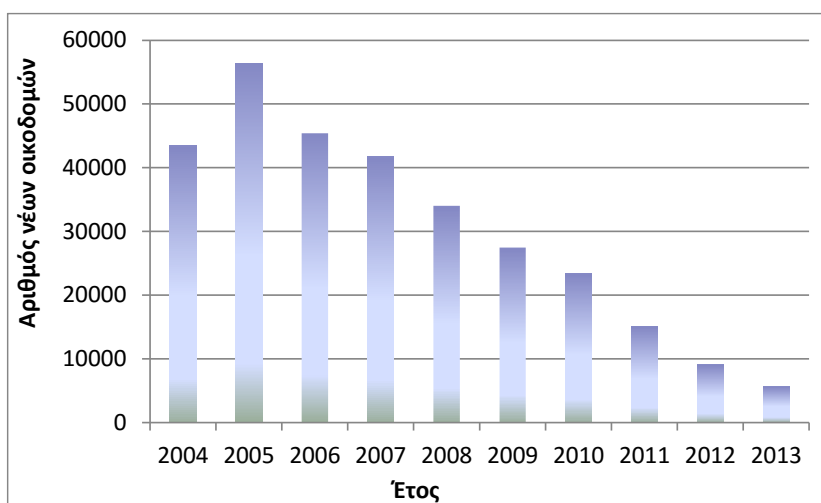
Σχήμα 3.4: Ποσοστιαία κατανομή παραγόμενων ΑΕΚΚ ανά περιφέρεια για το έτος 2011

Σε περιοχές που υπάρχει έντονη οικιστική ανάπτυξη/ανακατασκευή και συγκεκριμένα στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη, οι παραγόμενες ποσότητες είναι ιδιαίτερα υψηλές συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές. Ωστόσο, η πρόσφατη οικονομική κρίση έπληξε και τον κατασκευαστικό τομέα με συνέπεια τη μείωση των οικοδομικών και κατασκευαστικών δραστηριοτήτων και συνεπώς των παραγόμενων ποσοτήτων ΑΕΚΚ. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται χαρακτηριστικά στο ακόλουθο σχήμα που αφορά στην παραγωγή ΑΕΚΚ από έργα πολιτικού μηχανικού στην ελληνική επικράτεια κατά το διάστημα 2008-2012 (ΑΕΣΔΑ, 2013). Είναι χαρακτηριστική η πτώση της παραγωγής από το έτος 2008 και έπειτα.



Σχήμα 3.5: Η εξέλιξη ποσοτήτων ΑΕΚΚ από έργα πολιτικού μηχανικού στο διάστημα 2008-2012

Σύμφωνα με την Αναθεώρηση του ΕΣΔΑ (2013), οι εκτιμώμενες παραγόμενες ποσότητες από ΑΕΚΚ μειώθηκε από $2,1 \times 10^6$ τόνους περίπου το 2010 σε $1,3 \times 10^6$ τόνους το 2011. Ενώ σύμφωνα με στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ (2014) φαίνεται καθαρά η μείωση της κατασκευαστικής δραστηριότητας από το έτος 2005 στο έτος 2013 (Σχήμα 3.6) (www.statistics.gr).



Σχήμα 3.6: Αριθμός νέων οικοδομών στην Ελλάδα, κατά την περίοδο 2004 έως 2013

Ωστόσο, η καταμέτρηση των παραγόμενων ΑΕΚΚ ενέχει την πιθανότητα λάθους στην εκτίμηση, καθώς οι παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων εξαρτώνται από:

- Οικονομικούς παράγοντες όπως η οικονομική κατάσταση της χώρας, το μέγεθος του κατασκευαστικού της κλάδου, η διάθεση για νέες επενδύσεις κλπ.

- Αρχιτεκτονικές και κατασκευαστικές πρακτικές. Σε κάθε χώρα γίνεται χρήση διαφορετικών υλικών στον κατασκευαστικό τομέα και συνεπώς μεταβάλλεται η σύσταση των παραγόμενων αποβλήτων.

Για την εκτίμηση της ποσότητας των ΑΕΚΚ που παράγονται εφαρμόζονται διάφορες μεθοδολογίες, κάθε μία από τις οποίες χρησιμοποιεί διαφορετικές υποθέσεις και παραμέτρους. Η Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ έχει αναπτύξει ένα υπολογιστικό μοντέλο για την εκτίμηση των παραγόμενων ποσοτήτων ΑΕΚΚ, με βάση διάφορα στατιστικά στοιχεία όπως εκείνα που προκύπτουν από άδειες οικοδομών που εκδίδονται κάθε χρόνο (NTUA, 2002; Fatta et al., 2003).

Οι παράμετροι που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο για την εκτίμηση των παραγόμενων ποσοτήτων των ΑΕΚΚ είναι: α) η επιφάνεια νέων κατασκευών και προσθηκών/επεκτάσεων, β) η εκτίμηση όγκου των παραγόμενων ΑΕΚΚ ανά 100 m² και γ) η πυκνότητα των αποβλήτων (σχέση όγκου/βάρους)

Η παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων κατασκευής υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$CW = [NC + EX] * VW * D$$

όπου:

CW: ποσότητα αποβλήτων κτιριακών κατασκευών, t

NC: εμβαδό νέων κατασκευών, m²

EX: εμβαδό από προσθήκες σε υφιστάμενες οικοδομές, m²

VW: όγκος παραγόμενου αποβλήτου ανά μονάδα επιφάνειας, m³/m²

D: πυκνότητα αποβλήτου, t/m³

Τα απόβλητα που παράγονται από κατεδαφίσεις υπολογίζονται αντίστοιχα σύμφωνα με την εξίσωση:

$$DW = ND * SD * WD * D$$

όπου:

DW: ποσότητα αποβλήτων κατεδαφίσεων, t

ND: αριθμός κατεδαφίσεων

SD: μέσο εμβαδό κτιρίων, m²

WD: παραγόμενο απόβλητο για κάθε κατεδάφιση, m³/m²

D: πυκνότητα αποβλήτου, t/m³

Τέλος, η παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων εκσκαφών υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$EW = ND * ES * ED * D$$

όπου:

EW: ποσότητα αποβλήτων εκσκαφών, t

ND: αριθμός αδειών νέων κατασκευών

ES: μέση επιφάνεια εκσκαφής, m²

ED: μέσο βάθος εκσκαφής, m

D: πυκνότητα αποβλήτου, t/m³

3.3 Διαχείριση και αξιοποίηση των ΑΕΚΚ

Κατά το παρελθόν οι τεχνικές ανεξέλεγκτης διάθεσης των ΑΕΚΚ, που αποτελούσε σύνηθες φαινόμενο, καθώς και η έξαρση της οικοδομικής δραστηριότητας ανέδειξε τη διαχείριση των ΑΕΚΚ σε μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Σε αυτό συνετέλεσε η έλλειψη κατάλληλου νομοθετικού πλαισίου και η απουσία οργανωμένου δικτύου συλλογής και αξιοποίησης.

Τόσο σε Ευρωπαϊκό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο, το νομικό πλαίσιο σχετικά με τη διαχείριση των ΑΕΚΚ στοχεύει κυρίως στην επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωσή τους μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Στις χώρες - μέλη της Ε.Ε. το ποσοστό ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των υλικών αυτών κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο 30%. Σε ορισμένες, μάλιστα, χώρες της Ε.Ε. όπου έχουν αναπτυχθεί τεχνικές για το σκοπό αυτό (Δανία, Ολλανδία, Βέλγιο), το ποσοστό ανακύκλωσης ξεπερνά το 80%, ενώ σε άλλες χώρες (Ιταλία, Ισπανία, Πορτογαλία, Ελλάδα) το αντίστοιχο ποσοστό δεν υπερβαίνει το 10%, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.3 (EC, 2007).

Στην Ελλάδα, όπου δεν υπάρχει ένα οργανωμένο δίκτυο συλλογής και αξιοποίησης των ΑΕΚΚ η διαχείρισή τους συνήθως γίνεται τμηματικά, δημιουργώντας περιβαλλοντικά προβλήματα εξαιτίας της ανεξέλεγκτης διάθεσής τους. Τα ΑΕΚΚ συλλέγονται είτε χύδην είτε με χρήση κάδων τύπου σκάφης και το μεγαλύτερο τμήμα τους οδηγείται σε μη αδειοδοτημένους χώρους διάθεσης ή επεξεργασίας, ενώ οι αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις ανακύκλωσης, διαλογής και μεταφόρτωσης είναι ελάχιστες (Fatta et al., 2003; Tiruta-Barna, 2007; Villoria Sáez et al., 2011; www.oryktosploutos.net).

3.3.1 Μέθοδοι πρόληψης, εναλλακτικής διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΕΚΚ

Οι μέθοδοι πρόληψης, εναλλακτικής διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΕΚΚ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις υποδομές της κάθε χώρας. Όσον αφορά στα απόβλητα των κατεδαφίσεων η αειφόρος ανάπτυξη βασίζεται στην «αρχή 2R» (reuse, recycle), δηλαδή στην επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση. Αντίστοιχα για τα απόβλητα των κατασκευών υιοθετείται η «αρχή 3R» (reduce, reuse, recycle), δηλαδή μείωση, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση (Γαρδέλης, 2011; Yeheyis et al., 2013).

Οι μέθοδοι πρόληψης περιλαμβάνουν μέτρα και πρακτικές με στόχο τη μείωση της ποσότητας των παραγόμενων αποβλήτων που προέρχονται από διάφορες δραστηριότητες εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων, καθώς και των υλικών που περιέχουν και τον προσδιορισμό των κινδύνων που συνεπάγονται για το περιβάλλον.

Στις μεθόδους εναλλακτικής διαχείρισης συμπεριλαμβάνονται σύμφωνα με το πρόσφατο Προεδρικό Διάταγμα (ΦΕΚ 1312/Β/24.8.2010), οι εργασίες συλλογής, μεταφοράς, προσωρινής αποθήκευσης, διαλογής, επαναχρησιμοποίησης και αξιοποίησης των ΑΕΚΚ, ώστε να διακινηθούν εκ νέου στην αγορά.

Στις μεθόδους επεξεργασίας συμπεριλαμβάνονται δραστηριότητες όπως η διαλογή, που λαμβάνει χώρα μετά τη συλλογή των αποβλήτων σε κατάλληλους χώρους, με στόχο να μειωθεί ο όγκος τους

και το περιεχόμενό τους σε επικίνδυνα υλικά και στη συνέχεια να διευκολυνθεί η διακίνησή τους και να βελτιωθεί η ανάκτηση σε χρήσιμα υλικά.

3.3.2 Κοινές μέθοδοι διαχείρισης των ΑΕΚΚ

Από τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχείρισης στερεών αποβλήτων, αυτές που βρίσκουν συνήθως εφαρμογή στην περίπτωση των ΑΕΚΚ είναι η εδαφική διάθεση, η ανακύκλωση – επαναχρησιμοποίηση και η καύση του ελαφρού κλάσματος.

Η εδαφική διάθεση αποτελεί την κυριότερη μέθοδο διαχείρισης των ΑΕΚΚ. Είναι ενδεικτικό το γεγονός ότι στις χώρες της Ε.Ε., το ποσοστό των ΑΕΚΚ που οδηγούνται σε χώρους ταφής ή διατίθενται ανεξέλεγκτα χωρίς να τηρούνται πάντοτε οι απαραίτητες προδιαγραφές, όπως ο διαχωρισμός των επικίνδυνων αποβλήτων πριν από την τελική διάθεση, ανέρχεται στο 70%.

Ο όρος «επαναχρησιμοποίηση» αφορά στη διατήρηση του αρχικού προϊόντος, δηλαδή στην αξιοποίηση οικοδομικών υλικών και στην επανένταξή τους στην αγορά. Η ανακύκλωση αφορά στην εκ νέου ένταξη υλικών σε μια παραγωγική διαδικασία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τον αρχικό ή για άλλους σκοπούς. Η ανακύκλωση – επαναχρησιμοποίηση αποτελεί την πλέον περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο διαχείρισης των ΑΕΚΚ και βρίσκει ευρεία εφαρμογή κυρίως στον τομέα κατασκευής και συντήρησης δρόμων.

Όσον αφορά στην καύση του ελαφρού κλάσματος των ΑΕΚΚ, αποτελεί τη λιγότερο διαδεδομένη μέθοδο διαχείρισής τους. Εφαρμόζεται για συγκεκριμένα υλικά των ΑΕΚΚ (π.χ. ξύλο) και σε περιπτώσεις όπου αναμένεται ενεργειακό κέρδος κατά την αποτέφρωσή τους.

3.3.3 Τα ΑΕΚΚ ως πρώτες ύλες για την παραγωγή δομικών υλικών

Στα ΑΕΚΚ που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή δομικών υλικών συμπεριλαμβάνονται τα ακόλουθα:

- Άσφαλτος (ανακυκλωμένο ασφαλτόμιγμα και ανακυκλωμένα αδρανή σκυροδέματος στο ασφαλτόμιγμα)
- Κεραμικά υλικά και τοιχοποιία
- Σκυρόδεμα
- Θερμομονωτικά υλικά
- Σιδηρούχα και μη μέταλλα
- Οικοδομική ξυλεία
- Γυαλί
- Πλαστικά

Άσφαλτος

Η άσφαλτος, τα τούβλα και το σκυρόδεμα είναι υλικά που κυριαρχούν στο ρεύμα αποβλήτων των ΑΕΚΚ, ενώ απαιτείται υψηλό κόστος για την ανακύκλωσή τους.

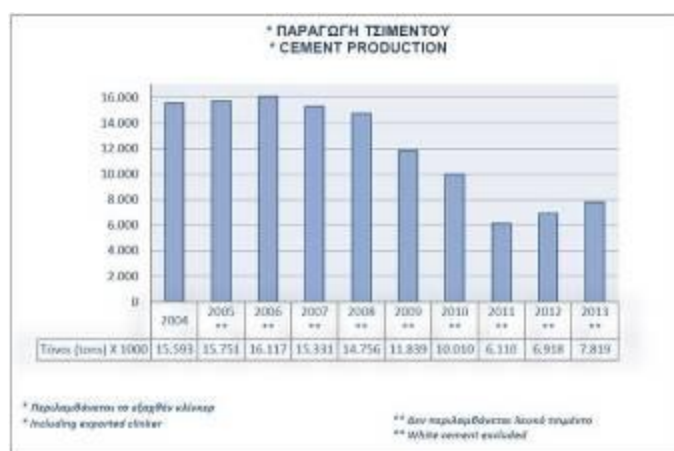
Κεραμικά υλικά και τοιχοποιία

Κεραμικά ονομάζονται γενικά τα ανόργανα, μη μεταλλικά στερεά, που παράγονται με την επίδραση θερμότητας και ψύξης. Τούβλα είναι τα κεραμικά υλικά τα οποία ενώνονται με τη βοήθεια συνδετικού κονιάματος ή κόλλας. Πλακάκια είναι το βιομηχανικό κομμάτι από ανθεκτικό υλικό, όπως κεραμικό με ένα σκληρό φινίρισμα λούστρου (Αναστασοπούλου et al., 2012). Κεραμικά υλικά και υλικά τοιχοποιίας, όπως κεραμίδια και τούβλα, θραύονται και επαναχρησιμοποιούνται ως αδρανή προσδίδοντας στα τελικά προϊόντα χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως χαμηλή πυκνότητα και υψηλή αντοχή.

Σκυρόδεμα

Το σκυρόδεμα είναι ένα από τα βασικότερα υλικά για την κατασκευή δομικών έργων παγκοσμίως. Αποτελεί το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό με παραγωγή πάνω από 6,5 δις τόνους ετησίως σε όλο τον κόσμο, ποσότητα που αντιστοιχεί περίπου σε ένα τόνο ανά άτομο ανά έτος (Marinkonić et al., 2010). Στην Ελλάδα η χρήση του είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και κατά το παρελθόν αποτέλεσε το κύριο δομικό υλικό για την κατασκευή δημόσιων και ιδιωτικών τεχνικών έργων. Ως εκ τούτου, το ποσοστό συμμετοχής του σκυροδέματος στα ΑΕΚΚ ανέρχεται σε 60% κατά μέσο όρο επί του συνολικού ρεύματος των ΑΕΚΚ σύμφωνα με τα στοιχεία της EUROSTAT (2014).

Το 2014 η ελληνική αγορά κατέγραψε αύξηση στην κατανάλωση τσιμέντου συγκριτικά με τα χαμηλά επίπεδα του 2013, ως αποτέλεσμα της επανεκκίνησης των έργων υποδομής κυρίως και ειδικότερα την κατασκευή μεγάλων οδικών αξόνων. Ωστόσο, η ιδιωτική κατανάλωση που αποτελεί τον κορμό της οικοδομικής δραστηριότητας, παρέμεινε τελείως υποτονική. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται η παραγωγή τσιμέντου για τα έτη 2004 – 2013 (www.oryktosploutos.net).



Σχήμα 3.7: Ο απολογισμός του κλάδου τσιμέντου

Όπως τα τούβλα, έτσι και το σκυρόδεμα μπορεί να υποστεί θραύση επί τόπου και να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Ωστόσο πριν χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η περιεκτικότητα σε μέταλλα (οπλισμένο σκυρόδεμα).

3.4 Ο γεωπολυμερισμός ως μέθοδος διαχείρισης των ΑΕΚΚ

Τα γεωπολυμερή μπορούν να αντικαταστήσουν το σκυρόδεμα σε πολλές εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα, ενώ επιπλέον προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα όπως περιορισμός της χρήσης φυσικών πρώτων υλών, απλή μέθοδος παραγωγής, γρήγορη ανάπτυξη μηχανικής αντοχής, υψηλή ανθεκτικότητα σε διαβρώσεις, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και εγκλωβισμός τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων (Majidi, 2009; Komnitsas, 2011).

Τα ΑΕΚΚ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση γεωπολυμερών, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων αυτών και την παραγωγή νέων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Μέχρι σήμερα, οι έρευνες στο αντικείμενο αυτό είναι αρκετά περιορισμένες.

Στο Πανεπιστήμιο της Αριζόνα, ΗΠΑ, στα πλαίσια ερευνητικού έργου σχετικά με την ανακύκλωση και αξιοποίηση των ΑΕΚΚ μέσω γεωπολυμερισμού, ακολουθείται η παρακάτω μεθοδολογία (C&D World, 2012):

- Θραύση και διαχωρισμός των λεπτομερών από τα χονδρομερή αδρανή
- Ανάμιξη των λεπτομερών με ιπτάμενη τέφρα για τη σύνθεση γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού
- Παραγωγή γεωπολυμερικού σκυροδέματος μετά από ανάμιξη του συνδετικού υλικού με τα χονδρομερή αδρανή

Σύμφωνα με τους Rapazote et al. (2011), τα ΑΕΚΚ που ενεργοποιήθηκαν με αλκαλικό γεωπολυμερικό διάλυμα πυριτικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου, οδήγησαν σε γεωπολυμερή με αντοχή σε θλίψη έως περίπου 40 MPa. Επίσης, αναφέρεται ότι τα τελικά προϊόντα απέκτησαν ικανοποιητική σκληρότητα και ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι ιλύες που προκύπτουν ως υπολείμματα διήθησης από εργοστάσια επεξεργασίας αδρανών μπορούν επίσης να αξιοποιηθούν και να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση γεωπολυμερών (Lampiris et al., 2009). Όταν η ιλύς αναμιγνύεται με τα αδρανή υλικά και λαμβάνει χώρα αλκαλική ενεργοποίηση υπό διάφορες συνθήκες παράγονται γεωπολυμερή με αντοχή έως 40 MPa.

4. Πειραματική μεθοδολογία

4.1 Πρώτες ύλες

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ). Τα ΑΕΚΚ και συγκεκριμένα το σκυρόδεμα (C), τα τούβλα (B) και τα πλακάκια (T), συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές στην περιοχή των Χανίων. Πριν από τη χρήση τους για την παραγωγή γεωπολυμερών καθαρίστηκαν, ξηράνθηκαν στους 40 °C για 24 ώρες, λειοτριβήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν ώστε να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα για κάθε κατηγορία. Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε σε μύλους Bico Pulverizer UA και Fritsch-Bico. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν πριν και μετά τη λειοτρίβηση.



Σχήμα 4.1: Σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια (από πάνω προς τα κάτω) πριν και μετά τη λειοτρίβηση

Έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες έρευνες του Εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων της Σχολής ΜΗΧΟΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης, ότι η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό των υλικών. Όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης τόσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και τελικά η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Komnitsas et al., 2009). Συνεπώς για να διερευνηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας στην αντοχή των

γεωπολυμερών σε θλίψη χρησιμοποιήθηκαν δύο κλάσματα όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Για την κοκκομετρική ανάλυση όλων των στερεών υλικών χρησιμοποιήθηκε αναλυτής Laser Mastersizer S, Malvern Instruments.

Πίνακας 4.1: Κοκκομετρικά κλάσματα ΑΕΚΚ

	Σκυρόδεμα (C)		Τούβλα (B)		Πλακάκια (T)	
Μέγεθος (μm)	<400	<190	<351	<140	<477	<140
d₅₀ (μm)	48	10	35	6,6	76	14

Στον Πίνακα 4.2 δίνεται η χημική σύσταση των πρώτων υλών, όπως προσδιορίστηκε μέσω φασματομέτρου ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Bruker-AXS S2Range.

Πίνακας 4.2: Χημική σύσταση ΑΕΚΚ (% κ.β.)

Συστατικό	Σκυρόδεμα (C)	Τούβλα (B)	Πλακάκια (T)
Na ₂ O	0,57	1,03	-
MgO	4,21	4,75	4,46
K ₂ O	1,26	2,80	1,37
CaO	65,42	8,79	8,78
MnO	0,01	0,05	0,06
Fe ₂ O ₃	0,75	6,00	5,39
Al ₂ O ₃	1,49	14,95	9,80
SiO ₂	5,81	57,79	70,54
P ₂ O ₅	0,73	0,23	-
SO ₃	0,82	-	-
TiO ₂	0,03	0,85	0,77
LOI*	21,59	1,89	0,23
<i>Σύνολο</i>	<i>102,68</i>	<i>99,12</i>	<i>101,41</i>

*Loss on Ignition (απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 4 ώρες)

Ως προσθετικά υλικά στα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ, χρησιμοποιήθηκαν σκωρία σιδηρονικελίου, ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, ερυθρά ιλύς, εμπορικό γυαλί και χαλαζιακή άμμος. Η χημική τους σύσταση δίνεται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Χημική σύσταση προσθετικών υλικών (% κ.β.)

Συστατικό	Σκωρία (S)	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA)	Ερυθρά ιλύς (RM)	Γυαλί (G)
Fe ₂ O ₃	43,83	7,52	41,65	0,84
SiO ₂	32,74	47,68	9,28	81,57
Al ₂ O ₃	8,32	18,44	15,83	0,5
CaO	3,73	9,94	10,53	8,52
SO ₃	-	2,76	0,3	0,08
Na ₂ O	-	0,37	2,26	6,29
K ₂ O	-	1,44	0,21	0,4
Cr ₂ O ₃	3,07	-	-	-
MgO	2,76	2,65	1,13	0,3
MnO	0,41	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0,28	0,12	0,38
TiO ₂	-	0,76	4,73	0,13
S	0,18	-	-	-
C	0,11	-	-	-
Ni	0,1	-	-	-
Co	0,02	-	-	-
CO ₂	-	3,87	-	-
LOI	-	4,3	16,77	0,91
Σύνολο	95,27	100,01	102,81	99,92

Η σκωρία παράγεται από τις ηλεκτροκαμίνους της εταιρίας ΛΑΡΚΟ Α.Ε. κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου. Χαρακτηρίζεται ως εύθρυπτο υλικό και αποτελείται από κόκκους διαστάσεων 0,075 έως 4 mm με επικρατέστερο μέγεθος μεταξύ 0,1-1,5 mm. Αρχικά η σκωρία ξηράνθηκε στους 60 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε (<120 μm, d₅₀ 12 μm).

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (<556 μm, d₅₀ 74 μm) προέρχεται από τον αντίστοιχο λιγνιτικό σταθμό της Πελοποννήσου. Η ερυθρά ιλύς (<76 μm, d₅₀ 4 μm) είναι παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη της εταιρίας «Αλουμίνιο της Ελλάδος». Χρησιμοποιήθηκε μετά από λειοτρίβηση σε μέγεθος κόκκων <76 μm και d₅₀ 4 μm.

Το εμπορικό γυαλί είναι άμορφο υλικό και αποτελείται κυρίως από οξείδιο του πυριτίου, αλλά και οξείδια του ασβεστίου και του νατρίου. Μετά από λειοτρίβηση το μέγεθος κόκκων είναι <350 μm και d₅₀ 23 μm. Η χαλαζιακή άμμος που αποτελείται από SiO₂ και χαρακτηρίζεται ως κοκκώδες υλικό (-1+0,5 mm) λειοτριβήθηκε σε μέγεθος κόκκων <190 μm και d₅₀ 14 μm πριν τη χρήση.

4.2 Σύνθεση γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα ενεργοποίησης μετά από διαλυτοποίηση άνυδρων pellets KOH ή NaOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) σε απιονισμένο νερό και προσθήκη διαλύματος πυριτικού νατρίου (Merck, Na₂O: 7,5-8,5%, SiO₂: 25,5-28,5%). Το διάλυμα ενεργοποίησης παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 6 ώρες μετά την παρασκευή του, καθώς κατά την παρασκευή του διαλύματος συντελείται εξώθερμη αντίδραση και το διάλυμα θερμαίνεται. Στη συνέχεια οι στερεές πρώτες ύλες και τα προσθετικά υλικά αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται και το μίγμα προστίθεται στο διάλυμα υπό συνεχή μηχανική ανάδευση.

Τα ποσοστά ανάμιξης εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση, ώστε να προκύψει εύπλαστο μίγμα με στόχο την επακόλουθη στερεοποίησή του. Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) των ΑΕΚΚ με το διάλυμα ενεργοποίησης. Ο λόγος υγρών προς στερεά (L/S) που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις δοκιμές διατηρήθηκε σταθερός στο 0,4. Ο λόγος αυτός προέκυψε από προκαταρκτικά πειράματα.

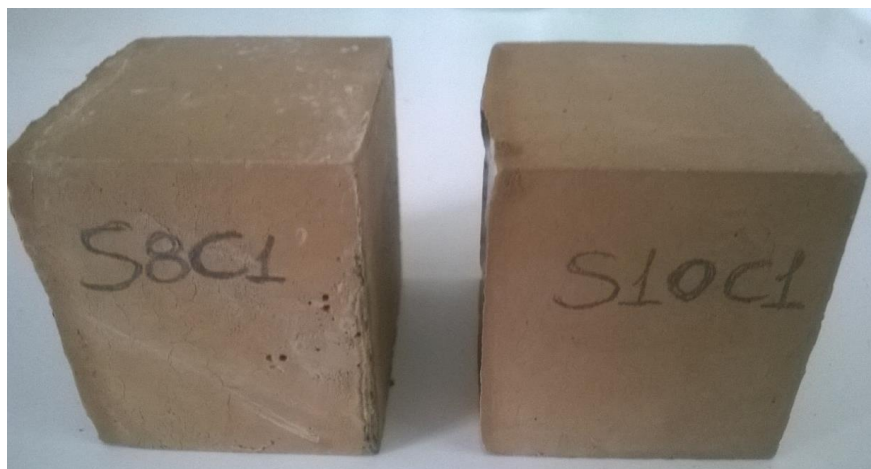
Πίνακας 4.4: Ενδεικτικά ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ

Συγκέντρωση NaOH (M)	Πρώτες ύλες (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Διάλυμα Na ₂ SiO ₃ (%)
8	73	5	16	6
10	71,5	6,5	16	6
12	69,5	8	16,5	6
14	67,5	9,5	17	6

Ο πολφός που προκύπτει χυτεύεται αμέσως σε κυβικές μεταλλικές μήτρες, εσωτερικής ακμής 5 cm. Οι κυβικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή γεωπολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Οι μήτρες δονούνται για μερικά λεπτά, ώστε να περιοριστεί ο σχηματισμός φυσαλίδων στο μίγμα και κατ' επέκταση να μην επηρεαστεί η τελική αντοχή των γεωπολυμερών μετά τη θέρμανση. Τα δοκίμια που προκύπτουν είναι κυβικά, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.3.



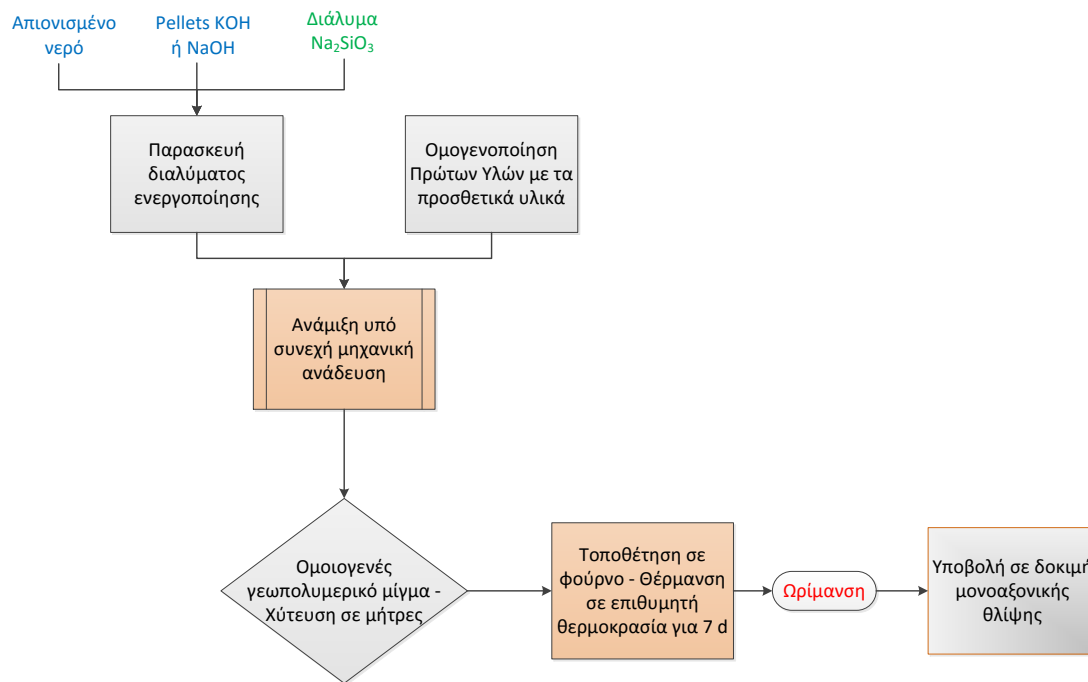
Σχήμα 4.2: Μεταλλικές μήτρες χύτευσης γεωπολυμερικού μίγματος



Σχήμα 4.3: Γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ και σκωρία

Στη συνέχεια τοποθετούνται σε εργαστηριακό φούρνο MMM GmbH (Γερμανίας) και θερμαίνονται στην επιθυμητή θερμοκρασία (60, 80 ή 90 °C) για 7 ημέρες. Μετά το πέρας περίπου 2 ωρών (τα δοκίμια αποκτούν ικανοποιητική σκληρότητα), τα δοκίμια απομακρύνονται από τις μήτρες και επανατοποθετούνται στους φούρνους κλεισμένα σε πλαστικές σακούλες ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του περιεχόμενου νερού το οποίο συμβάλλει στην έναρξη των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού. Η περίοδος των 7 ημερών θεωρείται κατάλληλη (σε αντιστοιχία με προϊόντα σκυροδέματος) για την απόκτηση ικανοποιητικής δομικής συνοχής. Σε κάθε πειραματική σειρά και για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς (control).

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται συνοπτικά σε ένα διάγραμμα ροής η πειραματική διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

4.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν (Σχήμα 4.3) υποβάλλονται σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης, δηλαδή 7 ή 28 ημέρες. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης χαρακτηρίζονται ως χαμηλού κόστους δοκιμές, ενώ έχουν και το πλεονέκτημα του απλού τρόπου εφαρμογής. Μέσω των δοκιμών αυτών εκτιμάται η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού, καθώς και η χρησιμότητα των προϊόντων που προκύπτουν.

Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια «Μηχανικής Πετρωμάτων» και «Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης χρησιμοποιώντας τις μηχανές MTS 1600 και MATEST C123N, αντίστοιχα. Όλα τα δοκίμια παρασκευάζονται εις τριπλούν και η αντοχή σε θλίψη προσδιορίζεται από τη μέση τιμή των αντοχών. Η Μηχανή MTS 1600 και το σύστημα υπολογιστών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5.

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

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

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας των δοκιμίων, προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις της βάσης με παχύμετρο. Επιπλέον, προσδιορίστηκε το ύψος κάθε δοκιμίου, προκειμένου να υπολογιστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη.



Σχήμα 4.5: Μηχανή MTS 1600 - σύστημα υπολογιστών

Οι επιφάνειες των δοκιμίων που έρχονται σε επαφή με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη, προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο συντελεστής τριβής κατά τη διαδικασία της θραύσης.

4.4 Δοκιμές ανθεκτικότητας

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών διερευνήθηκε μέσω εμβάπτισής τους σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό για χρονικά διαστήματα ενός, δύο και τριών μηνών. Για τις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν επιλεγμένα γεωπολυμερή που απέκτησαν ικανοποιητικές αντοχές σε προηγούμενες δοκιμές. Αρχικά το κάθε γεωπολυμερές εμβαπτίζεται σε δοχείο με απιονισμένο και θαλασσινό νερό αντίστοιχα με περιοδική ανάδευση. Ο όγκος του διαλύματος (απιονισμένο ή θαλασσινό νερό) είναι τόσος ώστε τα δοκίμια να καλύπτονται από το διάλυμα, ενώ όταν κρίνεται αναγκαίο (σε περίπτωση εξάτμισης) προστίθεται επιπλέον διάλυμα ώστε να παραμένει σταθερός ο όγκος. Μετά από κάθε εμβάπτιση υπολογίζεται η διαφορά βάρους των δοκιμίων.

Στο Σχήμα 4.6 απεικονίζονται τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια αντίστοιχα, μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό.



Σχήμα 4.6: Γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια ακμής 5 cm (αριστερά προς δεξιά) μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε εβδομαδιαίους και 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15°C και 60°C , καθώς και δοκιμές ανθεκτικότητας σε θερμοκρασίες 400, 600 και 800°C για 1 ώρα (σε φούρνο N-8L SELECTA).

Μετά από κάθε δοκιμή προσδιορίζεται η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Σε επιλεγμένα δοκίμια προσδιορίστηκε το πορώδες με ποροσιμετρία υδραργύρου σε ποροσίμετρο τύπου Micromeritics AutoPore 9400 καθώς και η συρρίκνωση, με βάση τις διαστάσεις των δοκιμίων πριν και μετά τη δοκιμή ψύξης - θέρμανσης. Σε κάθε περίπτωση, παρασκευάστηκαν δοκίμια ελέγχου (control) που δεν υποβλήθηκαν στις παραπάνω δοκιμές, για λόγους σύγκρισης.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα δοκίμια από πλακάκια και ερυθρά ιλύ που έχουν εμβαπτιστεί σε θαλασσινό νερό, μετά από μερικές μόλις ημέρες εμβάπτισης.



Σχήμα 4.7: Γεωπολυμερή από πλακάκια και ερυθρά ιλύ μετά από εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό

Στα δοκίμια αυτά παρατηρήθηκε έντονη αποβολή του περιεχόμενου πυριτικού νατρίου. Εντούτοις κανένα άλλο δοκίμιο δεν παρουσίασε αντίστοιχη συμπεριφορά. Αξίζει να αναφερθεί ότι και το διάλυμα απέκτησε ζελατινώδη υφή λόγω μερικής διαλυτοποίησης των φάσεων των εμβαπτιζομένων γεωπολυμερών.

4.5 Δοκιμή TCLP

Η δοκιμή TCLP αναπτύχθηκε το 1986 από την EPA (Environmental Protection Agency) (TCLP, 1990) ώστε να προκύψουν επαναλήψιμα αποτελέσματα τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρυπαντές. Τα ΑΕΚΚ υποβλήθηκαν στην πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) για τον προσδιορισμό πιθανής εκχυλισιμότητας διαφόρων επικίνδυνων στοιχείων που μπορεί να επηρεάσουν τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών.

Όπως περιγράφηκε από τους Komnitsas et al. (2013) και Temuujin et al. (2013) τα στάδια για τη δοκιμή TCLP αναλύονται παρακάτω. Αρχικά τα ΑΕΚΚ λειοτριβούνται ώστε να διέρχονται από κόσκινο 9,5 mm, η ειδική επιφάνειά τους να είναι ίση ή μεγαλύτερη από 3,1 cm²/g ή το υλικό να είναι μικρότερο από 1 cm στη μικρότερή του διάσταση. Εάν η επιφάνειά του είναι μικρότερη ή το μέγεθός του μεγαλύτερο από αυτό που προαναφέρθηκε, τότε το υλικό πρέπει να λειοτριβηθεί περαιτέρω.

Στη συνέχεια επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης. Ζυγίζονται 5 g του γεωπολυμερούς (μέγεθος κόκκου <1 mm), προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και καταγράφεται η ένδειξη του pH. Η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.

Καταγράφεται εκ νέου η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCl, ακολουθεί πολφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50° C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5 χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

Το 1^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραιώση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 4,93±0,05.

Το 2^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραιώση μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 2,88±0,05.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, αναμιγνύεται με την πρώτη ύλη, σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος. Η φιάλη τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18 ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin-Elmer Analyst 100. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας αποβλήτων.

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής TCLP προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Pb, Cr και Cd στο εκχύλισμα κάθε υλικού δεν ξεπερνούν τα 0,7 mg/L και είναι σαφώς χαμηλότερες από τα όρια

για τα συγκεκριμένα στοιχεία (5, 5 και 1 mg/L, αντίστοιχα) (USEPA, 1990). Οι συγκεντρώσεις Cu, Zn, Mn, Ni και Fe (στοιχεία για τα οποία δεν έχουν θεσπιστεί οριακές συγκεντρώσεις), είναι επίσης χαμηλές και δεν ξεπερνούν τα 1,5 mg/L. Κατά συνέπεια, η δοκιμή TCLP δεν πραγματοποιήθηκε σε γεωπολυμερή που παράγονται από ΑΕΚΚ.

4.6 Αναλυτικές τεχνικές

4.6.1 Περίθλαση ακτίνων X - XRD

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

Οι μέθοδοι μελέτης της κρυσταλλικής δομής των υλικών με περίθλαση ακτίνων X (ακτινολογικές μέθοδοι) διακρίνονται σε μονοκρυσταλλικές και πολυκρυσταλλικές ή μεθόδους κόνεως. Για τη διερεύνηση των μηχανισμών του γεωπολυμερισμού και τη μελέτη της δομής των γεωπολυμερών, χρησιμοποιήθηκε η πολυκρυσταλλική μέθοδος που στηρίζεται στη χρήση περιθλασίμετρου κόνεως. Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των περιθλαστικών γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Τα βασικά τμήματα του περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι: η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος. Η μέτρηση των γωνιών γίνεται με χρήση γωνιομέτρου, ενώ η μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X σε οποιαδήποτε γωνία γίνεται με τη βοήθεια σπινθηρομέτρων. Με την καταγραφή και επεξεργασία των εντάσεων των ανακλάσεων που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων αποστάσεων, είναι εφικτός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων στο παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.



Σχήμα 4.8: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ

Το προς μελέτη παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων Χ και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Την ίδια στιγμή, ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ($2\theta/\text{min}$) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min), τη μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, με τέτοιο τρόπο ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων Χ της λυχνίας. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων Χ, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg:

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

όπου n : τάξη ανάκλασης, λ : μήκος κύματος, θ : γωνία πρόσπτωσης και d : η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου (Κωστάκης, 1988).

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία για την ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών και των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) με περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Advance (λυχνία Cu, φάσμα σάρωσης από 3° έως 70° 2θ , βήμα 0.03° , χρόνος μέτρησης 4 sec/βήμα), λογισμικό Diffrac Plus (Bruker) και βάση δεδομένων PDF. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος EVA Diffract Plus.

4.6.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία - FTIR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό της χημικής δομής ανόργανων ενώσεων, μέσω καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος. Οι υπέρυθρες ακτίνες είναι αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το ορατό φως (το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας κυμαίνεται από 0,78 έως 1000 μm). Η αρχή στην οποία στηρίζεται η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι ότι η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από συγκεκριμένες ομάδες ατόμων πραγματοποιείται για ορισμένα διαστήματα συχνοτήτων (ή μηκών κύματος). Συνεπώς, οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν τις ομάδες των ατόμων που βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο υλικό.

Το υπέρυθρο φάσμα των υλικών ερμηνεύεται βάσει ορισμένων γνωστών περιοχών συχνοτήτων με την απορρόφηση να λαμβάνει χώρα μέσα σε στενά όρια. Ωστόσο πολλές φορές, εξαιτίας διαφόρων παρεμβολών, παρατηρείται κάποια μετατόπιση των ορίων αυτών είτε λόγω της ηλεκτρικότητας των γειτονικών ζωνών ή ατόμων είτε λόγω της χωρικής γεωμετρίας των μορίων. Ορισμένες ομάδες ατόμων απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία σε περισσότερες από μια περιοχές συχνοτήτων. Ο διαχωρισμός των ομάδων αυτών είναι εφικτός μόνο από χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων για τις οποίες η ακτινοβολία δεν απορροφάται από όλες τις ομάδες.

Οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης θεωρείται ότι μπορεί να προέρχονται από δύο ειδών θεμελιώδεις δονήσεις (fundamental vibrations):

α) από δονήσεις χημικών δεσμών όπως $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, και

β) από δονήσεις σκελετικών δεσμών όπως για παράδειγμα οι σκελετικές αλυσίδες μορίων, π.χ. $\text{C}-\text{C}-\text{C}$

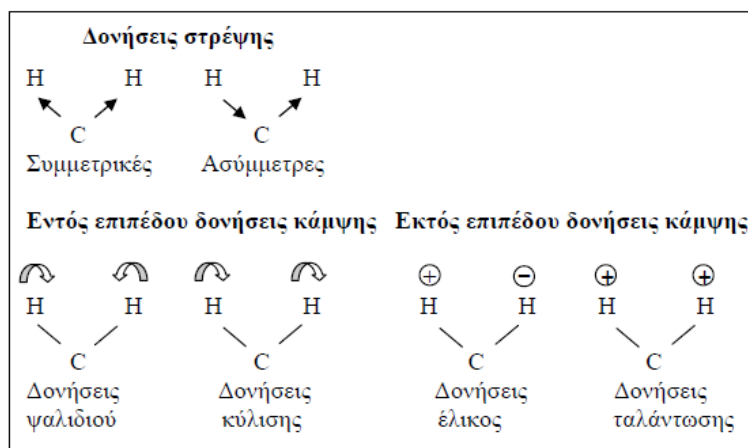
Επιπλέον, οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης δύναται να προκύψουν από:

α) δονήσεις στρέψης (stretching vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές στο μήκος των δεσμών των μορίων, και

β) δονήσεις κάμψης (deformation ή bending vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές της γωνίας των δεσμών των μορίων

Κάθε μια από τις δονήσεις αυτές, σε ορισμένες περιπτώσεις προκύπτει από συμμετρικές (symmetric) ή ασύμμετρες (asymmetric) δονήσεις (Socrates, 2001).

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στο Σχήμα 4.9, όπου παρουσιάζονται οι τρόποι δόνησης της ομάδας του μεθυλενίου CH_2 . Γενικότερα κάθε άτομο το οποίο ενώνεται με άλλα δύο άτομα, δηλαδή κάθε ομάδα της μορφής AX_2 θα υφίσταται παρόμοιες δονήσεις με αυτές του CH_2 , όπως π.χ. οι ομάδες NH_2 και NO_2 (Socrates, 2001).



Σχήμα 4.9: Τρόποι δόνησης ομάδας μεθυλενίου (CH_2)

Οι ζώνες συχνότητας απορρόφησης λόγω δονήσεων στρέψης μιας ομάδας ατόμων είναι υψηλότερες από εκείνες λόγω δονήσεων κάμψης. Αυτό συμβαίνει διότι απαιτείται περισσότερη ενέργεια για τη στρέψη μιας ομάδας ατόμων παρά για την κάμψη, εξαιτίας της δύναμης του δεσμού που αντιτίθεται στην αλλαγή. Η συχνότητα δόνησης ενός δεσμού αναμένεται να αυξηθεί με την αύξηση της έντασης του δεσμού ή να μειωθεί με την αύξηση της μάζας των ανάλογων ατόμων. Για παράδειγμα, όσον αφορά στους δεσμούς η συχνότητα δόνησης αυξάνει με τη σειρά $\text{C} - \text{C} < \text{C} = \text{C} < \text{C} \equiv \text{C}$, ενώ όσον αφορά στη μάζα η συχνότητα δόνησης μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: $\text{H} - \text{F} > \text{H} - \text{Cl} > \text{H} - \text{Br} > \text{H} - \text{I}$.

Για την ανάλυση με την τεχνική FTIR μέσω καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος, τα δείγματα λειοτριβούνται και αναμιγνύονται με βρωμιούχο κάλιο σε αναλογία 1:100 κ.β. ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα, η οποία στη συνέχεια συμπιέζεται σε λεπτούς σβώλους (pellets). Για την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000 και κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής Specac Model 7009 με ZnSe παράθυρα.

4.6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια μέθοδος υψηλής ανάλυσης η οποία χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια σε αντιστοιχία με το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατό φως. Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιτρέπεται η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων σε κλίμακα mm έως μm , ενώ δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. Τα γεωπολυμερή λειοτριβούνται σε μέγεθος περίπου έως 5 mm και παρασκευάζονται στιλπνές τομές σε ρητίνη για παρατήρηση.

Η SEM παρέχει καλή φυσική περιγραφή της μορφολογίας του gel των γεωπολυμερών, το οποίο δεν μπορεί να περιγραφεί επιτυχώς από διάφορες άλλες τεχνικές. Για την παρατήρηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL 6380LV εξοπλισμένο με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης υπό κενό, πίεσης 30 Pa, δυναμικού 20 kV και απόσταση από τον ανιχνευτή 10-12 mm.

4.6.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση - TG

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ή θερμική βαρυτομετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης κατά την οποία μετρώνται οι μεταβολές των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας (με σταθερό ρυθμό θέρμανσης) ή του χρόνου (με σταθερή θερμοκρασία ή / και σταθερή απώλεια βάρους). Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα φυσικά φαινόμενα, όπως μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης (π.χ. εξάτμιση, εξάχνωση, απορρόφηση, προσρόφηση) και με χημικές αντιδράσεις όπως μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας.

Η ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των υλικών όπως είναι η απώλεια μάζας που οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας της μεθόδου, μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Η διαφορά θερμοκρασίας αποτελεί ένδειξη του είδους της μεταβολής που λαμβάνει χώρα στο δείγμα (ενδοθερμική ή εξωθερμική αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων), καθώς και του μεγέθους της μεταβολής αυτής.

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης αποτυπώνονται σε θερμογραφήματα, δηλαδή διαγράμματα (θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες) στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης. Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού.

Η θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Τα γεωπολυμερή λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος μερικών μm και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA 6 και το λογισμικό Pyris. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης φτάνει τους 950 °C με ρυθμό 10 °C/min. Το άζωτο (22 mL/min) χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο απομακρύνοντας τα πτητικά και αέρια προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που ενδεχομένως λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού.

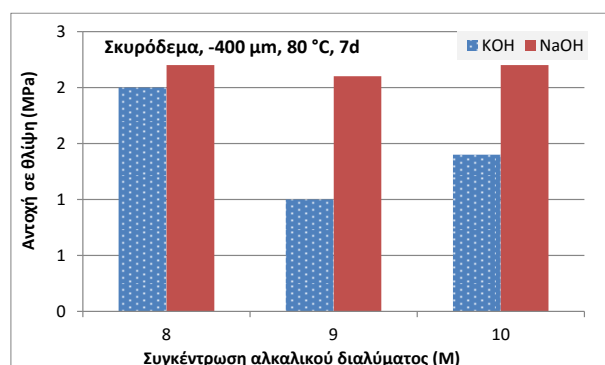
5. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών κυρίως από ΑΕΚΚ αλλά και με τη χρήση προσθετικών υλικών. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν και καθορίζουν την αντοχή των γεωπολυμερών είναι η αλκαλικότητα των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων ενεργοποίησης, η ορυκτολογία και τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών, η θερμοκρασία θέρμανσης και η περίοδος γήρανσης. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μελετήθηκε μέσω εμβάπτισής τους σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό, μέσω υποβολής τους σε κύκλους ψύξης - θέρμανσης και σε θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες.

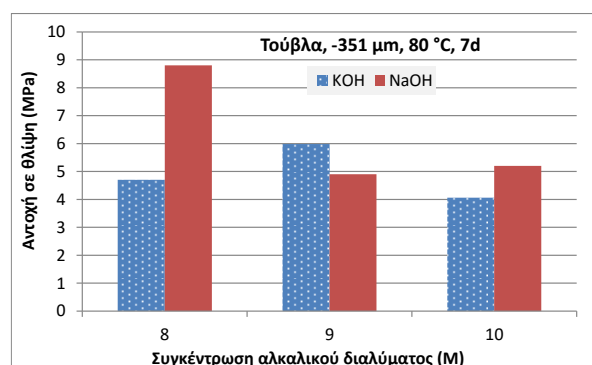
5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη

5.1.1 Επίδραση του τύπου του αλκαλικού διαλύματος

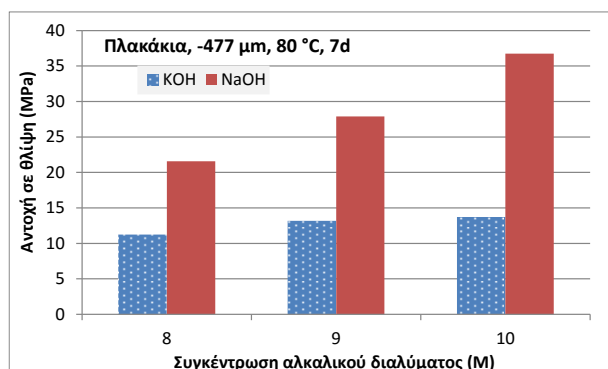
Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος (KOH και NaOH) στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα (Σχήμα 5.1α), τούβλα (Σχήμα 5.1β) και πλακάκια (Σχήμα 5.1γ) μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία 80 °C για 7 ημέρες. Για λόγους απλότητας, αναφέρεται ότι τα πειραματικά αποτελέσματα του Σχήματος 5.1 παρουσιάζονται για δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τα πιο χονδρόκοκκα κλάσματα των ΑΕΚΚ (σκυρόδεμα: <400 μm και d_{50} 48 μm , τούβλα: <351 μm και d_{50} 35 μm , πλακάκια: <477 μm και d_{50} 76 μm). Στην επόμενη ενότητα 5.1.2 πραγματοποιείται λεπτομερής διερεύνηση για την επίδραση της κοκκομετρίας των πρώτων υλών στην αντοχή των γεωπολυμερών.



(α)



(β)



(γ)

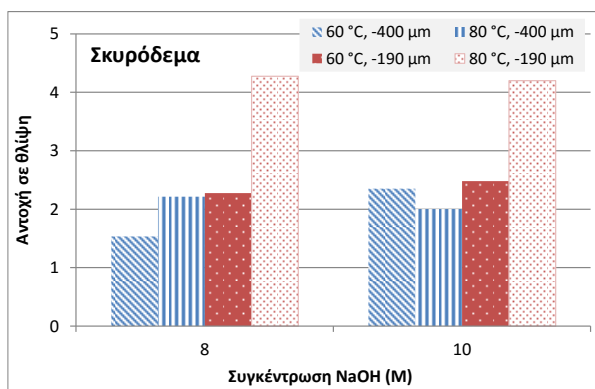
Σχήμα 5.1: Επίδραση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος (KOH και NaOH) στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια

Από το Σχήμα 5.1 προκύπτει ότι τα γεωπολυμερή που παράγονται με χρήση διαλύματος NaOH παρουσιάζουν γενικά υψηλότερες αντοχές σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH. Το σκυρόδεμα δεν γεωπολυμερίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να αποκτούν ιδιαίτερα χαμηλές αντοχές σε θλίψη που δεν ξεπερνούν τα 3 MPa (Σχήμα 5.1α). Τα γεωπολυμερή από τούβλα (Σχήμα 5.1β) αποκτούν μέγιστη αντοχή σε θλίψη (9 MPa) όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι 8 M, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η αντοχή μειώνεται περίπου στα 5 MPa. Η αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια (Σχήμα 5.1γ) αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, ενώ με χρήση διαλύματος 10 M NaOH σχεδόν τριπλασιάζεται (37 MPa) σε σχέση με την αντοχή των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με χρήση 10 M KOH (13 MPa).

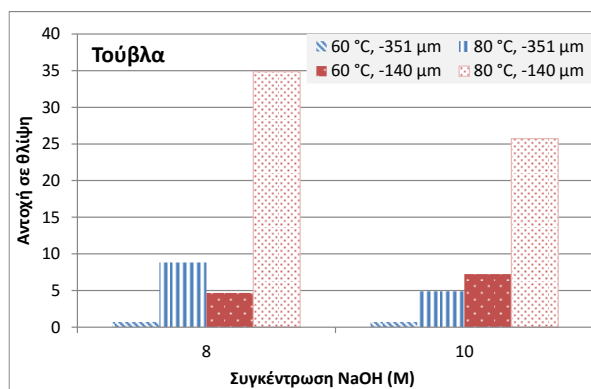
Σε κάθε περίπτωση, το υδροξείδιο του αλκαλίου που χρησιμοποιείται προκαλεί μερική διαλυτοποίηση του Si και του Al που περιέχονται στις πρώτες ύλες ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση και να σχηματιστούν οι γεωπολυμερικές δομές.

5.1.2 Επίδραση της κοκκομετρίας των πρώτων υλών

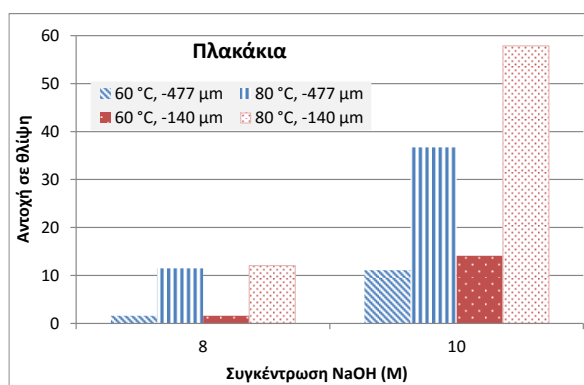
Η επίδραση της κοκκομετρίας των πρώτων υλών (σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια) στην αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Τα κοκκομετρικά κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν για το κάθε υλικό, δίνονται στον Πίνακα 4.1. Για την καλύτερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων, παρουσιάζονται οι αντοχές των γεωπολυμερών που προέκυψαν με χρήση διαλύματος NaOH σε συγκέντρωση 8 και 10 M και θερμοκρασίες θέρμανσης 60 και 80 °C.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.2: Επίδραση της κοκκομετρίας στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH

Η αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα (Σχήμα 5.2α) διπλασιάζεται όταν χρησιμοποιείται σκυρόδεμα κοκκομετρίας <190 μm σε σχέση με την αντοχή των δοκιμών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας κοκκομετρία <400 μm για θερμοκρασία θέρμανσης 80 °C. Ωστόσο σε καμία περίπτωση οι αντοχές δεν ξεπερνούν τα 5 MPa. Για τα γεωπολυμερή από τούβλα (Σχήμα 5.2β), σε συνθήκες σύνθεσης 8 M NaOH και 80 °C η αντοχή αυξάνεται από 9 σε 35 MPa όταν το κοκκομετρικό κλάσμα μειώνεται από <351 μm σε <140 μm, αντίστοιχα. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και σε συγκέντρωση διαλύματος 10 M NaOH, μολονότι στη συγκέντρωση αυτή η μέγιστη αντοχή τους φτάνει έως τα 25 MPa. Στην περίπτωση των γεωπολυμερών από πλακάκια, παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση της αντοχής (Σχήμα 5.2γ) από 38 στα 58 MPa, όταν το μέγεθος των κόκκων μειώνεται από <477 μm σε <140 μm για συγκέντρωση διαλύματος 10 M NaOH και θέρμανση στους 80 °C.

Όπως αποδεικνύεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, η κοκκομετρία των πρώτων υλών παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόκτηση της αντοχής των τελικών προϊόντων. Λεπτότερη κοκκομετρία των πρώτων υλών προκαλεί αύξηση της ειδικής επιφάνειας συνεπώς και της αντιδραστικότητας των πρώτων υλών με αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρότερων δεσμών και την αύξηση της αντοχής των τελικών δοκιμών.

5.1.3 Επίδραση της αλκαλικότητας του NaOH και της θερμοκρασίας θέρμανσης

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια σε συνάρτηση με την αλκαλικότητα του διαλύματος NaOH (8-14 M) και τη θερμοκρασία θέρμανσης (60, 80 και 90 °C). Η κοκκομετρία των πρώτων υλών έχει ως εξής:

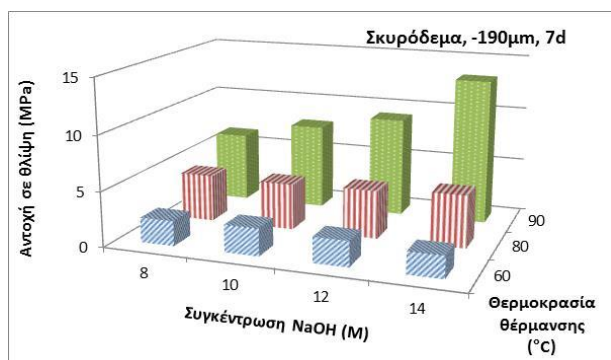
σκυρόδεμα: <190 μm και d_{50} 10 μm

τούβλα: <140 μm και d_{50} 6,6 μm

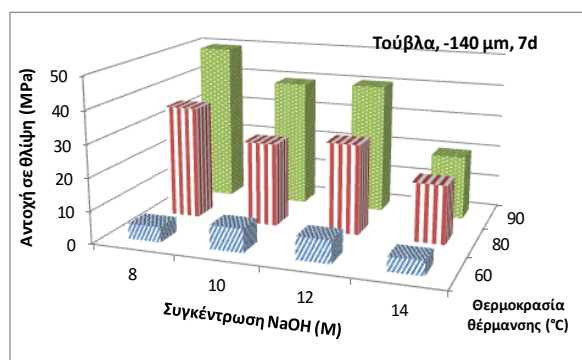
πλακάκια <140 μm και d_{50} 14 μm

Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα (Σχήμα 5.3α) αποκτούν την υψηλότερη αντοχή (13 MPa) όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι 14 M και μόνο σε θερμοκρασία θέρμανσης 90 °C. Όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 8 και 12 M η αντοχή των γεωπολυμερών δεν ξεπερνά τα 10 MPa. Ειδικότερα όταν η θερμοκρασία θέρμανσης είναι 60 °C, τα γεωπολυμερή αποκτούν ιδιαίτερα χαμηλές αντοχές, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος.

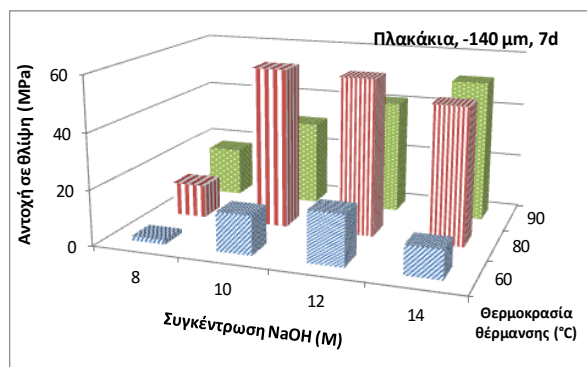
Στο Σχήμα 5.3β παρουσιάζεται η αντοχή των γεωπολυμερών από τούβλα. Η μέγιστη αντοχή (49.5 MPa) επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι 8 M και η θερμοκρασία θέρμανσης 90 °C. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται περισσότερο από 8 M η αντοχή μειώνεται σταδιακά. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή που παράγονται σε θερμοκρασία θέρμανσης 80 °C, μολονότι οι αντοχές που αποκτούν δεν ξεπερνούν τα 35 MPa. Όταν η θερμοκρασία θέρμανσης είναι 60 °C δεν φαίνεται να πραγματοποιούνται γεωπολυμερικές αντιδράσεις και η αντοχή σε θλίψη δεν ξεπερνά τα 5 MPa.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH και της θερμοκρασίας θέρμανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια

Από το Σχήμα 5.3γ αποδεικνύεται ότι τα πλακάκια είναι το υλικό που γεωπολυμερίζεται με μεγαλύτερη επιτυχία. Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσής τους όπως φαίνεται από το σχήμα είναι αλκαλικότητα διαλύματος NaOH 10 M και θερμοκρασία θέρμανσης 80 °C. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται σε αυτές τις συνθήκες αποκτούν ιδιαίτερα υψηλή αντοχή σε θλίψη που φτάνει τα 57,8 MPa μετά από 7 ημέρες. Όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση του διαλύματος (8, 12 ή 14 M), η αντοχή των τελικών προϊόντων μειώνεται. Πιθανότατα οι χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (8 M) δεν επαρκούν για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, ενώ η χρήση περίσσειας NaOH (12-14 M) δεν συντελεί στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων καθώς αυτή δεν φαίνεται να αντιδρά με τις πρώτες ύλες.

Από το Σχήμα 5.3, εξάγεται επίσης το συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόκτηση υψηλών αντοχών. Η βέλτιστη θερμοκρασία σύνθεσης για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα και τούβλα είναι 90 °C, ενώ για τα γεωπολυμερή από πλακάκια οι υψηλότερες αντοχές επιτυγχάνονται στους 80 °C. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι στα γεωπολυμερή από πλακάκια, η αντοχή μειώνεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία θέρμανσης είναι 60 ή 90 °C (π.χ. για 10 M NaOH μειώνεται από 57,8 MPa στους 80 °C σε 18 MPa στους 60 °C και 23 MPa στους 90 °C, αντίστοιχα). Πιθανολογείται ότι η θερμοκρασία των 60 °C δεν επαρκεί για την έναρξη των γεωπολυμερικών αντιδράσεων, ενώ στους 90 °C μέρος του διαλύματος ενεργοποίησης εξατμίζεται με αποτέλεσμα τη μη συμμετοχή του στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις και τη δημιουργία ρωγμών στα τελικά προϊόντα.

Η επίδραση της θερμοκρασίας θέρμανσης θεωρήθηκε ιδιαίτερα σημαντική και από τους Görhan and Kürklü (2014), οι οποίοι παρασκεύασαν γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνάς τους, η αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης οδηγεί σε αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών, ενώ ως βέλτιστη αποδείχθηκε η θερμοκρασία των 85 °C.

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι μοριακοί λόγοι διαφόρων οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T), ώστε να συσχετιστούν με την αντοχή των τελικών προϊόντων. Η υψηλή αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια οφείλεται κυρίως στον υψηλό λόγο SiO₂/Al₂O₃ (12,67). Τα γεωπολυμερή από τούβλα, που έχουν σαφώς μικρότερο λόγο SiO₂/Al₂O₃ (6,84), αποκτούν χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη. Η υψηλή περιεκτικότητα των πρώτων υλών σε αργίλιο επηρεάζει αρνητικά την αντοχή των γεωπολυμερών που προκύπτουν, ενώ επιπλέον οι

υψηλοί λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ στο αρχικό μίγμα απαιτούν μεγάλο χρόνο στερεοποίησης και οι χαμηλοί λόγοι, οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή (Provis et al., 2010; Chindaprasirt et al., 2013).

Επιπλέον, οι υψηλές αντοχές των γεωπολυμερών από πλακάκια και τούβλα σχετίζονται με την ομοιογένεια της γεωπολυμερικής τους δομής, όπως επιβεβαιώνεται και από την τεχνική SEM που παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 5.4.3.

Πίνακας 5.1: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T)

	Σκυρόδεμα (C)	Τούβλα (B)	Πλακάκια (T)
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	1,53	0,14	0,12
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,86	6,84	12,67
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,07	0,99	1,48
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	6,62	8,32	9,03
$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	7,47	5,44	9,38
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	11,41	0,78	1,10
$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$	0,12	3,30	4,81

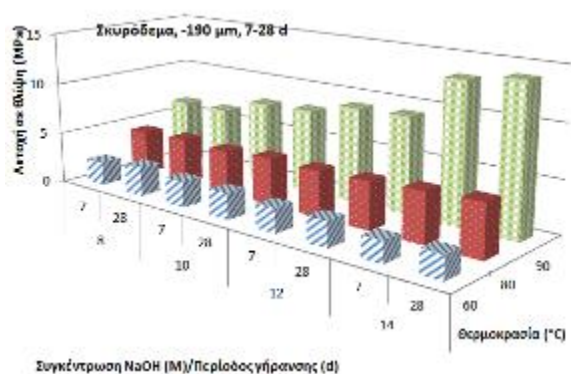
Όσον αφορά στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, που έχουν ενδιάμεσο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,86), η εξαιρετικά χαμηλή αντοχή τους οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στην υψηλή περιεκτικότητα σε CaO , η οποία είναι περίπου 65%. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Ca επηρεάζει το λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$, ο οποίος για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα είναι πολύ χαμηλός (μόλις 0,12) σε σχέση με τις τιμές του λόγου για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και τούβλα (4,81 και 3,30, αντίστοιχα). Επιπλέον, η χαμηλή αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα σχετίζεται με την έλλειψη σχηματισμού άμορφου αργιλοπυριτικού gel, όπως περιγράφεται αναλυτικά μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας στην ενότητα 5.4.2.

Σημαντικός θεωρείται επίσης και ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Εάν είναι υψηλός (γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα: 15,07) συνήθως τα τελικά προϊόντα δεν αποκτούν υψηλή αντοχή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ένα ποσοστό του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης μπορεί να μην αντιδράσει και είτε να παραμείνει στον αρχικό πολφό υπό μορφή ευδιάλυτων αλάτων, είτε να μεταφερθεί στην επιφάνεια των δοκιμίων και να συμβάλλει μέσω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης στο σχηματισμό εξανθημάτων (efflorescence). Αντίστοιχα, ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ. Οι Songpiriyakij et al. (2010) ανέφεραν ότι οι λόγοι $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ και $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κυμάνθηκαν μεταξύ 0,14-0,23 και 2.21-3,37, αντίστοιχα, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση των λόγων αυτών (ή η μείωση του ποσοστού του Na_2O), οδηγεί σε αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Panias et al., (2007) και Maragkos et al., (2009), σύμφωνα με τους οποίους, η περίσσεια νατρίου στο σύστημα παρεμποδίζει το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή. Επίσης, η υψηλή περιεκτικότητα σε Na_2O ευνοεί τους κρυσταλλικούς σχηματισμούς (Songpiriyakij et al., 2010). Σύμφωνα με τους De Silva and Sagoe-Crenstil, (2008), η άμορφη μάζα στη γεωπολυμερική μήτρα παρουσιάζει υψηλότερη αντοχή.

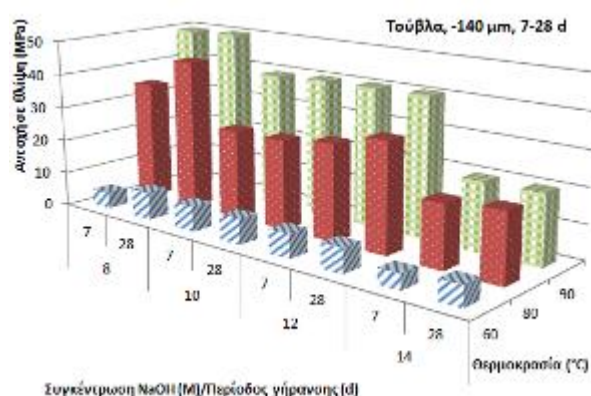
Ο λόγος $H_2O/(Na_2O+K_2O)$ σχετίζεται με τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος που απαιτείται στο γεωπολυμερισμό. Όταν είναι υψηλός (πλακάκια: 9,03) σημαίνει ότι υπάρχει επαρκής ποσότητα νερού για συμμετοχή στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό τα δοκίμια τοποθετούνται σε πλαστικές σακούλες κατά την περίοδο ωρίμανσης, ώστε να αποφεύγεται η ταχεία εξάτμιση του νερού.

5.1.4 Επίδραση του χρόνου γήρανσης

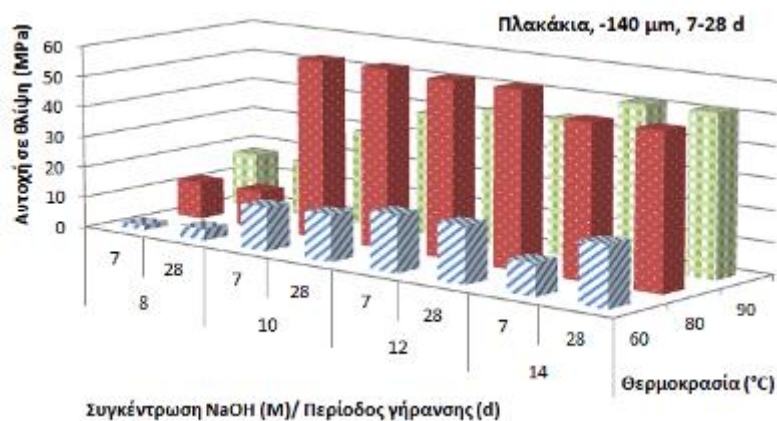
Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια, σε συνάρτηση με την αλκαλικότητα του διαλύματος NaOH (8, 10, 12 και 14 M) και την περίοδο γήρανσης (7 και 28 ημέρες) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (60, 80 και 90 °C).



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.4: Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH και τη θερμοκρασία θέρμανσης

Από το Σχήμα 5.4, συμπεραίνεται ότι η αύξηση του χρόνου γήρανσης από 7 σε 28 ημέρες σχεδόν δεν επηρεάζει την αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ. Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή από

σκυρόδεμα (Σχήμα 5.4α) αποκτούν μέγιστη αντοχή όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι 14 M σε θερμοκρασία θέρμανσης 90 °C, φτάνοντας τιμές 13,3 και 14 MPa για περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημερών, αντίστοιχα. Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης για τα γεωπολυμερή από τούβλα (Σχήμα 5.4β), είναι σε συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8 M και θερμοκρασία θέρμανσης 90 °C, όπου η αντοχή των δοκιμών φτάνει σχεδόν τα 50 MPa. Για τα γεωπολυμερή από πλακάκια (Σχήμα 5.4γ) η μέγιστη αντοχή είναι σχεδόν 60 MPa και αποκτάται σε συγκέντρωση 10 M NaOH και θερμοκρασία θέρμανσης 80 °C, ανεξάρτητα από την περίοδο γήρανσης (7 ή 28 ημέρες).

Συνοπτικά, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις ενότητες 5.1.1-5.1.4, οι παράγοντες που επηρεάζουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή των τελικών προϊόντων σε θλίψη είναι ο τύπος και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, η κοκκομετρία των πρώτων υλών και η θερμοκρασία θέρμανσης. Η περίοδος γήρανσης δεν θεωρείται ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την απόκτηση αντοχής των τελικών προϊόντων. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια, για τις οποίες τα τελικά προϊόντα απέκτησαν τις μέγιστες αντοχές σε θλίψη στις εν λόγω εργαστηριακές δοκιμές.

Πίνακας 5.2: Βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια

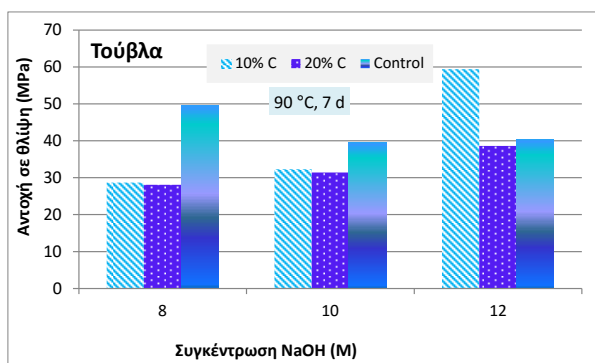
	Γεωπολυμερή από σκυρόδεμα	Γεωπολυμερή από τούβλα	Γεωπολυμερή από πλακάκια
Συγκέντρωση NaOH (M)	14	8	10
Θερμοκρασία θέρμανσης (°C)	90	90	80
Κοκκομετρία πρώτων υλών (μm)	<190, d ₅₀ 10	<140, d ₅₀ 6,6	<140, d ₅₀ 14
Περίοδος γήρανσης (d)	7	7	7
Μέγιστη αντοχή (MPa)	13	49,5	57,8

5.2 Συνδιαχείριση ΑΕΚΚ με άλλα απόβλητα και υλικά

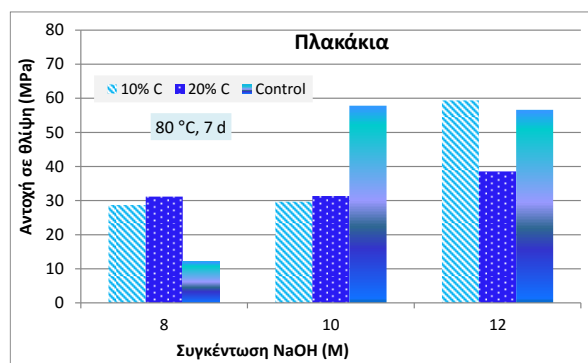
Η δυνατότητα συνδιαχείρισης των ΑΕΚΚ με άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως η σκωρία σιδηρονικελίου, η ερυθρά ιλύς και η ιπτάμενη τέφρα καθώς και η επίδραση της προσθήκης διαφόρων άλλων υλικών, όπως το εμπορικό γυαλί και η χαλαζιακή άμμος στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίησή τους, παρουσιάζονται στις ακόλουθες ενότητες 5.2.1 - 5.2.6.

5.2.1 Ανάμιξη ΑΕΚΚ

Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που παράγονται όταν αναμιγνύονται τούβλα ή πλακάκια με σκυρόδεμα σε ποσοστό 10 και 20% κ.β. και ακολουθεί αλκαλική ενεργοποίηση με διάλυμα NaOH σε συγκεντρώσεις 8, 10 και 12 M, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5. Σε κάθε περίπτωση τα δοκίμια θερμάνθηκαν στην αντίστοιχη βέλτιστη θερμοκρασία, σύμφωνα με τον Πίνακα 3.2, δηλαδή στους 90 °C τα γεωπολυμερή από τούβλα και στους 80 °C τα γεωπολυμερή από πλακάκια.



(α)



(β)

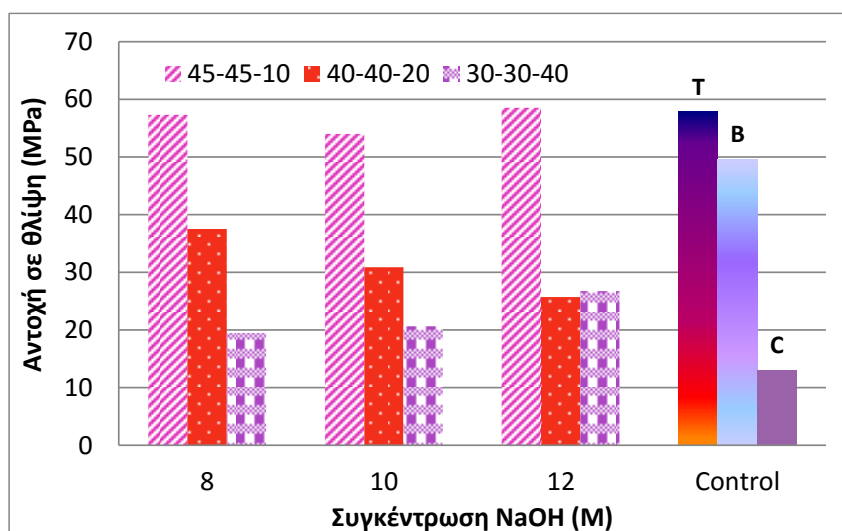
Σχήμα 5.5: Αντοχή των γεωπολυμερών από (α) τούβλα και (β) πλακάκια με προσθήκη 10% και 20% κ.β. σκυρόδεμα (C) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH

Όταν αναμιγνύονται τούβλα με σκυρόδεμα (Σχήμα 5.5α), η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σημαντικά, σχεδόν κατά 50%, σε σχέση με τα γεωπολυμερή από τούβλα (control), όταν η συγκέντρωση NaOH είναι 8 M. Με την αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος NaOH στα 10 M παρατηρείται μικρή μείωση στην αντοχή των τελικών προϊόντων (από 40 σε περίπου 30 MPa), ενώ το ποσοστό προσθήκης δεν επηρεάζει την αντοχή. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH φτάνει τα 12 M επιτυγχάνεται η μέγιστη αντοχή (60 MPa) σε ποσοστό προσθήκης σκυροδέματος 10% κ.β., ενώ η αντοχή σχεδόν δεν επηρεάζεται με την προσθήκη 20% κ.β. σκυροδέματος.

Η μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών για 8 και 10 M NaOH, αποδίδεται στην αύξηση της ποσότητας ασβεστίου στο γεωπολυμερικό μίγμα και κατά συνέπεια στη μείωση του λόγου $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$. Το ασβέστιο που περιέχεται σε υψηλό ποσοστό στο σκυρόδεμα (65,42%) καταναλώνει μέρος του διαλύματος NaOH το οποίο δεν επαρκεί πλέον για την επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων. Επιπλέον, η μείωση της αντοχής θεωρείται ότι σχετίζεται με το σχηματισμό διαλυτών και εύθρυπτων φάσεων, όπως ο πирсонίτης $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, όπως αποδεικνύεται από την τεχνική XRD (ενότητα 5.4.1). Αύξηση της αντοχής παρατηρείται μόνο στα 12 M NaOH και με προσθήκη 10% κ.β. σκυροδέματος, διότι αυτή η συγκέντρωση θεωρείται επαρκής για την καλύτερη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και την αύξηση της περιεκτικότητας του γεωπολυμερικού μίγματος σε Si και Al.

Από το Σχήμα 5.5β προκύπτει ότι για συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος 8 M, η προσθήκη 10 ή 20% κ.β. σκυροδέματος ενισχύει σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών σε σχέση με το control, από 12 σε περίπου 30 MPa. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται 10 M NaOH, η αντοχή μειώνεται από 57,8 σε 30 MPa, ανεξάρτητα από το ποσοστό προσθήκης του σκυροδέματος. Για συγκέντρωση NaOH 12 M και με προσθήκη σκυροδέματος 10% κ.β., η αντοχή των γεωπολυμερών είναι συγκρίσιμη με την αρχική (περίπου 60 MPa), ενώ όταν το ποσοστό προσθήκης είναι 20% κ.β. η αντοχή μειώνεται και δεν ξεπερνά τα 40 MPa. Αντίστοιχα με την περίπτωση των γεωπολυμερών από τούβλα και σκυρόδεμα, η μείωση της αντοχής αποδίδεται στην αύξηση της ποσότητας του ασβεστίου στο γεωπολυμερικό μίγμα.

Η αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6. Τα γεωπολυμερή έχουν παρασκευαστεί με ανάμιξη των πρώτων υλών, αναφορικά πλακάκια (Τ), τούβλα (Β) και σκυρόδεμα (C), σε διάφορα ποσοστά. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν συνδυασμοί με ποσοστά ανάμιξης 45-45-10, 40-40-20 και 30-30-40 % κ.β. για πλακάκια-τούβλα-σκυρόδεμα, αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται η μέγιστη αντοχή των γεωπολυμερών που προέκυψαν για κάθε υλικό ξεχωριστά στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.



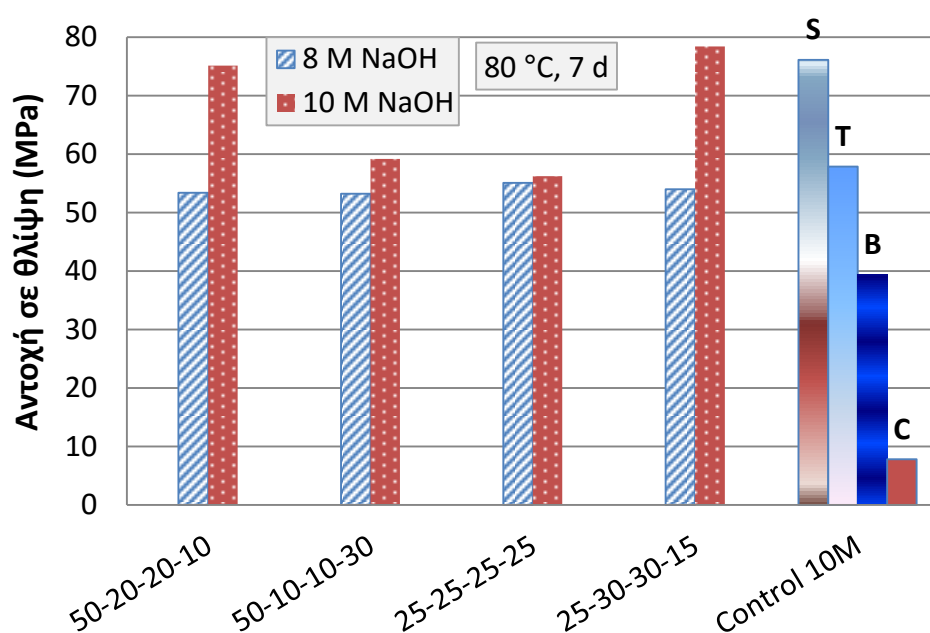
Σχήμα 5.6: Αντοχή γεωπολυμερών από ανάμιξη ΑΕΚΚ (πλακάκια (Τ), τούβλα (Β) και σκυρόδεμα (C)): 45-45-10, 40-40-20 και 30-30-40 % κ.β., αντίστοιχα) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση NaOH

Από το Σχήμα 5.6 προκύπτει ότι για ποσοστά ανάμιξης 45-45-10, δηλαδή με χρήση χαμηλού ποσοστού σκυροδέματος, η αντοχή των γεωπολυμερών δεν μεταβάλλεται με την αύξηση της αλκαλικότητας (κυμαίνεται από 55 έως 60 MPa περίπου). Ουσιαστικά η αντοχή τους είναι συγκρίσιμη με την αντοχή των control γεωπολυμερών από πλακάκια, υψηλότερη από την αντοχή των γεωπολυμερών από τούβλα (κατά περίπου 10 MPa) και σαφώς υψηλότερη από την αντοχή των control γεωπολυμερών σκυροδέματος (αύξηση από 13 σε 59 MPa).

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης (40-40-20 και 30-30-40), δηλαδή αυξάνοντας το % ποσοστό προσθήκης του σκυροδέματος, υλικού που δεν γεωπολυμερίζεται επαρκώς, παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη από τα control γεωπολυμερή τόσο από πλακάκια όσο και από τούβλα, για συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8-12 M. Τα προϊόντα που προκύπτουν ωστόσο έχουν υψηλότερη αντοχή σε σχέση με τα control γεωπολυμερή σκυροδέματος, αυξημένη έως και 100% για υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος (12 M). Θεωρείται ότι η αύξηση του ποσοστού σκυροδέματος δεν ευνοεί τις γεωπολυμερικές αντιδράσεις εξαιτίας του σχηματισμού φάσεων όπως ο πηροσίτης ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ως προϊόν ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης, που ευνοείται από την υψηλή περιεκτικότητα του σκυροδέματος σε CaO (περίπου 65%), όπως φαίνεται μέσω της περίθλασης με ακτίνες Χ που παρουσιάζεται αναλυτικότερα στην ενότητα 5.4.1.

5.2.2 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία

Η αντοχή των γεωπολυμερών που παράγονται με ανάμιξη ΑΕΚΚ και σκωρίας σιδηρονικελίου σε διάφορα ποσοστά, σε συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8 και 10 M παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.7. Για λόγους σύγκρισης στο σχήμα παρατίθενται επίσης οι αντοχές των control γεωπολυμερών, ενώ για λόγους ευκρίνειας παρουσιάζονται μόνο για συγκέντρωση διαλύματος NaOH 10 M. Στον Πίνακα 5.3 δίνονται οι μοριακοί λόγοι διαφόρων οξειδίων στα μίγματα ΑΕΚΚ και σκωρίας καθώς και των control γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα, πλακάκια και σκωρία τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση 10 M NaOH.



Σχήμα 5.7: Αντοχή γεωπολυμερών από ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία (π.χ. 50-20-20-10: 50% σκωρία-20% πλακάκια-20% τούβλα-10% σκυρόδεμα)

Πίνακας 5.3: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από ΑΕΚΚ και σκωρία

	(C)	(B)	(T)	(S)	25S-30T-30B-15C
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	1,53	0,14	0,12	0,10	0,10
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	9,86	6,84	12,67	7,33	8,86
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,07	0,99	1,48	0,73	0,86
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	6,62	8,32	9,03	8,30	6,10
$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	7,47	5,44	9,38	1,68	4,54
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	11,41	0,78	1,10	0,17	0,44
$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$	0,12	3,30	4,81	4,03	2,21

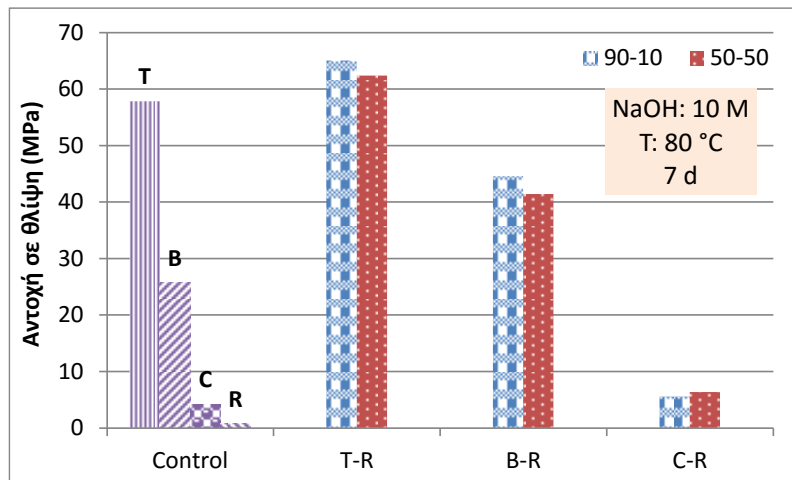
C: Σκυρόδεμα, B: Τούβλα T: Πλακάκια, S: Σκωρία, 25S-30T-30B-15C: 25% σκωρία, 30% πλακάκια, 30% τούβλα, 15 % σκυρόδεμα

Από το Σχήμα 5.7 προκύπτει ότι η συγκέντρωση 10 M NaOH επιδρά θετικά στην αντοχή των τελικών προϊόντων σε όλες τις περιπτώσεις ανάμιξης, η οποία φθάνει έως περίπου 80 MPa. Όταν χρησιμοποιείται 8 M NaOH η αντοχή των τελικών προϊόντων παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις ανάμιξης και δεν ξεπερνά τα 55 MPa (η τιμή αυτή είναι περίπου 30% μικρότερη από εκείνη που αποκτούν τα control γεωπολυμερή σκωρίας). Η υψηλότερη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος συμβάλλει στην καλύτερη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων και συνεπώς στην απόκτηση υψηλότερων αντοχών.

Στην περίπτωση των 10 M NaOH, όταν το ποσοστό προσθήκης σκυροδέματος στο μίγμα είναι έως 15% κ.β. η αντοχή που αποκτούν τα παραγόμενα γεωπολυμερή είναι συγκρίσιμη με την αντοχή του control γεωπολυμερούς από σκωρίας. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι ο μοριακός λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ παραμένει υψηλός (8,86 στο μίγμα 25-30-30-15 και 7,33 στο control γεωπολυμερές σκωρίας) όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5.3. Όταν το ποσοστό προσθήκης του σκυροδέματος αυξάνεται σε 25 και 30 % κ.β. η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σε λιγότερο από 60 MPa. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα του γεωπολυμερικού μίγματος σε CaO, όπως αποδεικνύεται από τη χαμηλότερη τιμή του μοριακού λόγου $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ στο μίγμα 25-30-30-15 (2,21), σε σχέση με εκείνον στα γεωπολυμερή σκωρίας (4,03) (Πίνακας 5.3).

5.2.3 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με ερυθρά ιλύ

Η επίδραση της προσθήκης ερυθράς ιλύος στην αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8, ενώ για λόγους σύγκρισης απεικονίζονται και οι αντοχές των control γεωπολυμερών από πλακάκια, τούβλα, σκυρόδεμα και ερυθρά ιλύ, αντίστοιχα. Για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων αντοχής σε θλίψη παρατίθενται οι Πίνακες 5.4, 5.5 και 5.6, στους οποίους παρουσιάζονται συνολικά οι μοριακοί λόγοι διαφόρων οξειδίων για γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια, αντίστοιχα, με προσθετικά υλικά (όπως χαλαζιακή άμμος, γυαλί, ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και ερυθρά ιλύς) τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση 10 M NaOH. Τα αποτελέσματα των αντοχών που προέκυψαν σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται στις ακόλουθες ενότητες 5.2.4 - 5.2.6.



Σχήμα 5.8: Επίδραση % κ.β. προσθήκης ερυθράς ιλύος (R) στην αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια (T), τούβλα (B) και σκυρόδεμα (C)

Από το Σχήμα 5.8 προκύπτει ότι όταν για τη σύνθεση των γεωπολυμερών αναμινγούνται πλακάκια με ερυθρά ιλύ σε ποσοστό 10% κ.β., προκαλείται αύξηση της αντοχής σε 65 MPa από 57.8 MPa που ήταν αρχικά στα γεωπολυμερή από πλακάκια. Όταν η ανάμιξη γίνεται με ίσες ποσότητες από πλακάκια και ερυθρά ιλύ (ποσοστό 50% κ.β.) η αντοχή των δοκιμών αυξάνεται στα 62,4 MPa. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ερυθρά ιλύς δεν γεωπολυμερίζεται και οι αντοχές που αποκτούν τα τελικά προϊόντα δεν ξεπερνούν 2 MPa.

Η προσθήκη ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 10% σε γεωπολυμερή από τούβλα συμβάλλει στην αύξηση της αντοχής φτάνοντας τα 44,5 MPa (από 26 MPa στα γεωπολυμερή από τούβλα), ενώ όταν η ερυθρά ιλύς προστεθεί σε ποσοστό 50% αποκτάται ελαφρώς μικρότερη αντοχή (41,4 MPa). Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν προκύψει και από τους He et al. (2012) που διερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 20% κ.β. σε τούβλα, όπου η αντοχή που απέκτησαν τα γεωπολυμερή ήταν 40 MPa.

Η υψηλή αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια και τούβλα σε ανάμιξη με ερυθρά ιλύ, αντίστοιχα, εξηγείται με βάση τους λόγους των οξειδίων που παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.5 και 5.6 και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διακυμάνσεις, σε σχέση με τα control γεωπολυμερή.

Η ανάμιξη της ερυθράς ιλύος με σκυρόδεμα (σε ποσοστά 10 και 50% κ.β.) οδηγεί σε προϊόντα με αντοχές που δεν ξεπερνούν τα 10 MPa, δηλαδή είναι λίγο υψηλότερες από το control γεωπολυμερές σκυροδέματος. Η προσθήκη ερυθράς ιλύος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας του γεωπολυμερικού μίγματος σε Al_2O_3 (15,83% Al_2O_3 περιέχεται στην ερυθρά ιλύ). Κατά συνέπεια, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5.4, στην περίπτωση των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα με 10% κ.β. ερυθρά ιλύ μειώνεται ο μοριακός λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ από 9,37 σε 5,40 αλλά και ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ από 9,94 σε 5,40, υποδεικνύοντας ότι το αλκαλικό διάλυμα δεν επαρκεί για τη διαλυτοποίηση των επιθυμητών ποσοτήτων ιόντων πυριτίου και αργιλίου και την ολοκλήρωση των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού.

Πίνακας 5.4: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα (C) και προσθετικά υλικά

	$\frac{Na_2O + K_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O + K_2O}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + CaO}$
C	1,06	9,37	9,94	8,5	7,09	7,52	0,12
C+10%SS	0,57	21,59	12,4	8,81	21,59	9,39	0,27
C+20%SS	0,35	32,73	11,6	8,73	32,74	8,78	0,4
C+10%G	0,61	18,33	11,1	8,08	18,34	8,25	0,23
C+20%G	0,46	26,74	12,23	7,76	26,74	8,94	0,34
C+20%FA	0,54	5,91	3,20	8,40	5,93	2,57	0,24
C-R 90-10	1,07	5,07	5,40	8,50	2,47	2,63	0,13

SS: χαλαζιακή άμμος, G: γυαλί, FA: ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, R: ερυθρά ιλύς

Πίνακας 5.5: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από τούβλα (B) και προσθετικά υλικά

	$\frac{Na_2O + K_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O + K_2O}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + CaO}$
B	0,17	6,86	1,19	7,38	5,46	0,95	3,31
B+10%C	0,19	6,88	1,28	7,47	6,94	1,02	2,41
B+20%C	0,22	6,97	1,54	7,84	7,01	1,23	1,93
B+10%SS	0,16	8,03	1,29	7,59	8,09	1,03	3,88
B+20%SS	0,16	9,22	1,46	7,87	9,27	1,16	4,45
B+10%G	0,17	7,79	1,34	7,16	7,85	1,07	3,59
B+20%G	0,19	8,77	1,68	7,31	8,82	1,33	3,86
B+20%FA	0,17	6,41	1,09	7,50	6,48	0,87	3,12
B-R 90-10	0,17	6,24	1,09	7,19	4,44	0,77	2,99

C: σκυρόδεμα, SS: χαλαζιακή άμμος, G: γυαλί, FA: ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, R: ερυθρά ιλύς

Πίνακας 5.6: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από πλακάκια (T) και προσθετικά υλικά

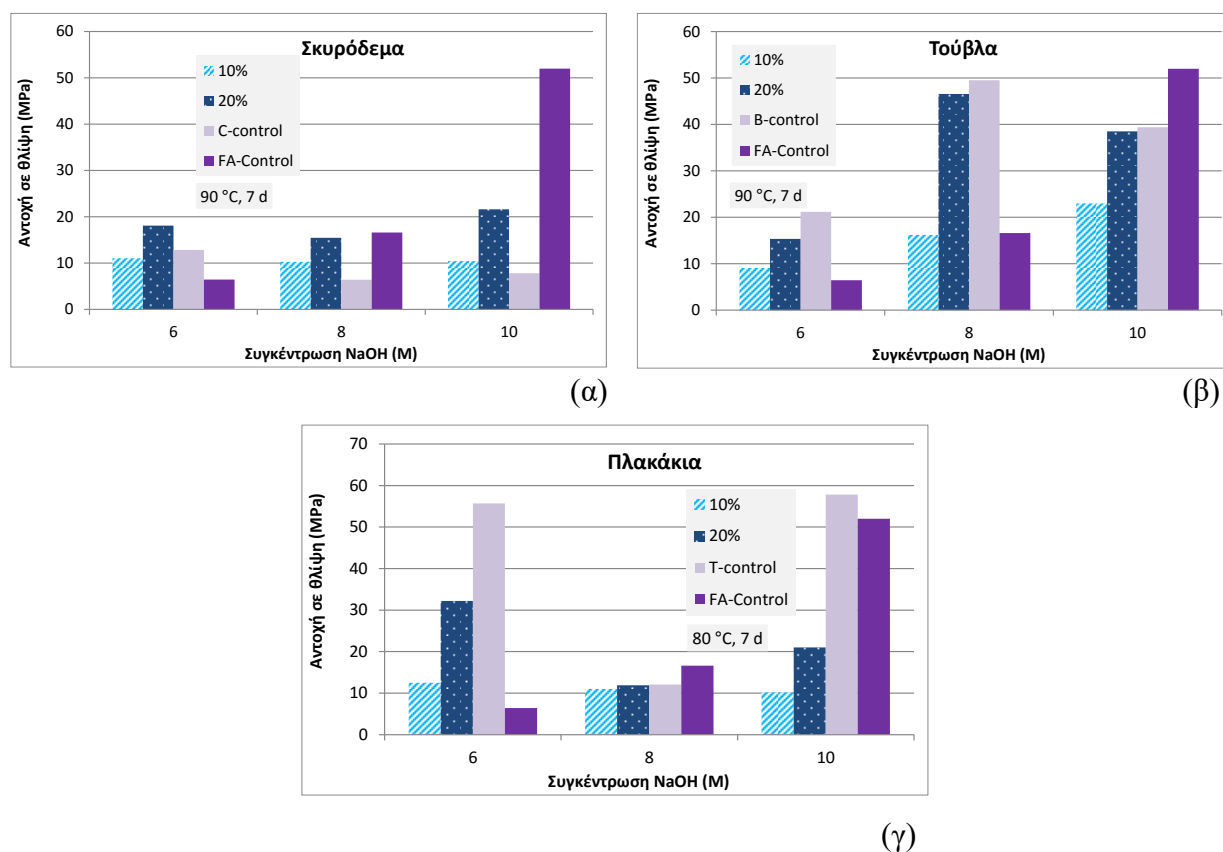
	$\frac{Na_2O + K_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O + K_2O}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + CaO}$
T	0,12	12,67	1,48	9,03	9,38	1,10	4,81
T+10%C	0,13	12,62	1,61	8,98	12,68	1,19	3,32
T+20%C	0,14	12,58	1,74	8,95	12,63	1,28	2,54
T+10%SS	0,10	14,39	1,44	9,00	14,45	1,06	5,47
T+20%SS	0,10	16,18	1,60	9,11	16,24	1,19	6,15
T+10%G	0,12	14,06	1,71	8,53	14,11	1,27	5,05
T+20%G	0,13	15,43	1,95	8,16	15,48	1,44	5,27
T+20%FA	0,14	10,51	1,43	9,06	10,57	1,08	4,28
T-R 90-10	0,10	10,83	1,11	8,55	6,98	0,71	4,22

C: σκυρόδεμα, SS: χαλαζιακή άμμος, G: γυαλί, FA: ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, R: ερυθρά ιλύς

5.2.4 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης

Η επίδραση της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA) (10 και 20 % κ.β.) στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9. Σε κάθε περίπτωση τα δοκίμια θερμάνθηκαν στη βέλτιστη θερμοκρασία για το κάθε υλικό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2.

Από το Σχήμα 5.9α προκύπτει ότι η αντοχή των γεωπολυμερών σκυροδέματος ενισχύεται με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, σε σχέση με τα control γεωπολυμερή σκυροδέματος (C-control). Η αντοχή ξεπερνά τα 20 MPa όταν το προστιθέμενο ποσοστό της τέφρας είναι 20% κ.β., ενώ όταν μειώνεται σε 10% η αντοχή κυμαίνεται γύρω στα 10 MPa σε όλες τις συγκεντρώσεις (6, 8 ή 10 M NaOH). Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με την έρευνα των Ahmari et al. (2012) που αναφέρουν αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα με αύξηση του ποσοστού προσθήκης ιπτάμενης τέφρας τύπου C.



Σχήμα 5.9: Αντοχή γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA) (10 και 20 % κ.β.) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH

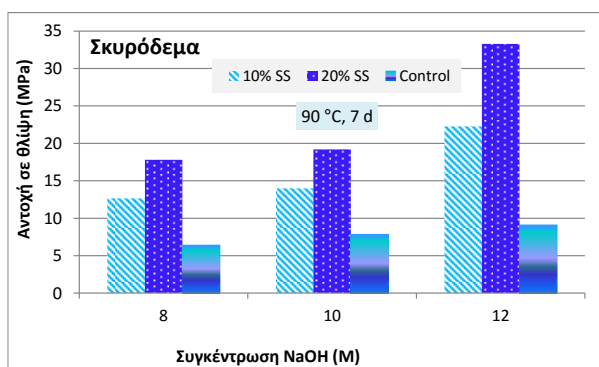
Η ενίσχυση της αντοχής των γεωπολυμερών πιθανότατα οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα του γεωπολυμερικού μίγματος σε SiO_2 (η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης περιέχει 47,68% SiO_2), που επηρεάζει τους μοριακούς λόγους $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$. Για παράδειγμα ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ μειώνεται από 1,06 σε 0,54 και ο λόγος $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ αυξάνεται από 0,12 σε 0,24, για τα γεωπολυμερή σκυροδέματος με 20% ιπτάμενη τέφρα (Πίνακας 5.4). Σε σύγκριση με τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας (FA-control) η αντοχή ενισχύεται μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 6 M, χωρίς ωστόσο να ξεπερνά τα 18 MPa. Όταν χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH σε συγκεντρώσεις 8 και 10 M, η αντοχή μειώνεται από 16 και 52 MPa, αντίστοιχα, έως περίπου 10 MPa πιθανόν εξαιτίας της μη επαρκούς διαλυτοποίησης του SiO_2 από το αλκαλικό διάλυμα.

Στα γεωπολυμερή από τούβλα (Σχήμα 5.9β) η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης τέφρας από 10 σε 20% κ.β., χωρίς ωστόσο να ξεπερνά την αντοχή των control γεωπολυμερών από τούβλα (B-control). Για τα control γεωπολυμερή από τούβλα και εκείνα που παράγονται από τούβλα και 20% ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης οι αντοχές είναι συγκρίσιμες, γεγονός το οποίο συμφωνεί με τις παραπλήσιες τιμές των αντίστοιχων λόγων $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ και $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Πίνακας 5.5).

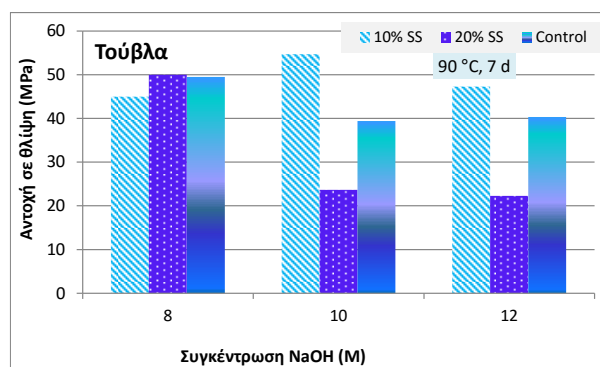
Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και ιπτάμενη τέφρα (Σχήμα 5.9γ) των οποίων η αντοχή μειώνεται με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε οποιοδήποτε ποσοστό. Ωστόσο οι αντοχές που αποκτούν είναι σαφώς χαμηλότερες από την αντοχή των control γεωπολυμερών από πλακάκια (T-control) σε οποιαδήποτε συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος (6, 8 ή 10 M NaOH).

5.2.5 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με χαλαζιακή άμμο

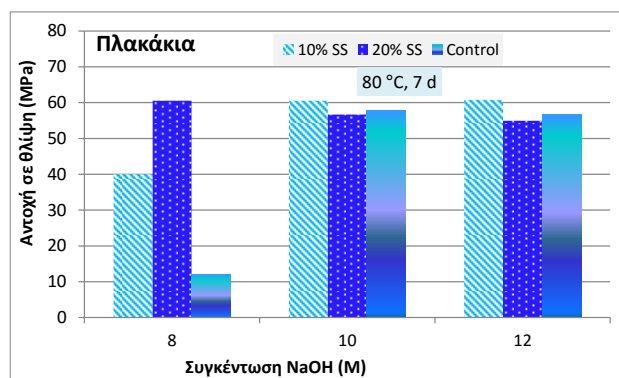
Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η επίδραση της χαλαζιακής άμμου σε ποσοστό προσθήκης 10 και 20% κ.β. στην αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ μετά από αλκαλική ενεργοποίηση με διάλυμα NaOH σε συγκεντρώσεις 8, 10 και 12 M και θέρμανση στη βέλτιστη για το κάθε υλικό θερμοκρασία (80-90 °C) για 7 ημέρες.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.10: Επίδραση % κ.β. προσθήκης χαλαζιακής άμμου (SS) στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH

Η αντοχή των control γεωπολυμερών σκυροδέματος σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνά τα 10 MPa (Σχήμα 5.10α), ενώ η προσθήκη χαλαζιακής άμμου βελτιώνει την αντοχή των τελικών προϊόντων με χρήση οποιασδήποτε συγκέντρωσης αλκαλικού διαλύματος (8, 10 και 12 M NaOH) και φτάνει έως 33 MPa. Επίσης η αύξηση του ποσοστού προσθήκης της χαλαζιακής άμμου από 10 σε 20% κ.β. αυξάνει την αντοχή των γεωπολυμερών και ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος. Η σημαντική αυτή αύξηση οφείλεται στην αύξηση της περιεκτικότητας του γεωπολυμερικού μίγματος σε διαλυμένο Si και κατά συνέπεια στην αύξηση του μοριακού λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ από 9,14 στα control γεωπολυμερή σε 21,59 και 32,73 όταν προστίθεται 10 και 20% κ.β. χαλαζιακή άμμος, αντίστοιχα, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.4.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.10β η προσθήκη χαλαζιακής άμμου στα γεωπολυμερή από τούβλα σε ποσοστό 10% κ.β. προκαλεί διακυμάνσεις στις αντοχές, ενώ είναι φανερό πως τις ενισχύει μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις (10-12 M) φτάνοντας σχεδόν τα 55 MPa. Αντίθετα, για υψηλότερο ποσοστό προσθήκης (20 % κ.), η αντοχή που προκύπτει για 8 M NaOH είναι συγκρίσιμη με την αντοχή του control, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλύματος μειώνεται σημαντικά. 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.

Σημαντική αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών από πλακάκια προκαλεί η προσθήκη χαλαζιακής άμμου σε ποσοστό 10 και 20% κ.β., φτάνοντας τα 40 και τα 60 MPa αντίστοιχα, για συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8 M, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10γ. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, η προσθήκη χαλαζιακής άμμου σε ποσοστό 10 ή 20% κ.β. δεν επηρεάζει σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Αυτό αποδεικνύεται και από τις τιμές των μοριακών λόγων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6 και είναι συγκρίσιμες με εκείνες για το control γεωπολυμερές από πλακάκια.

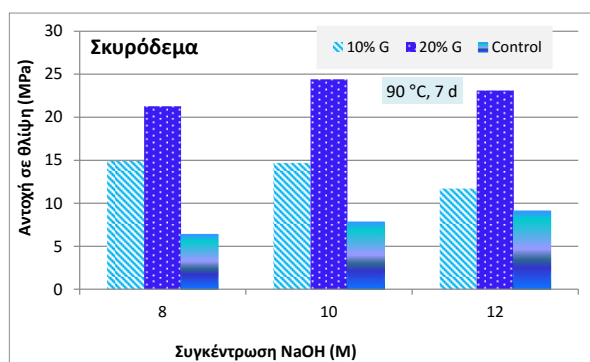
5.2.6 Ανάμιξη ΑΕΚΚ με εμπορικό γυαλί

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η επίδραση της % κ.β. προσθήκης γυαλιού στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση διαλύματος NaOH.

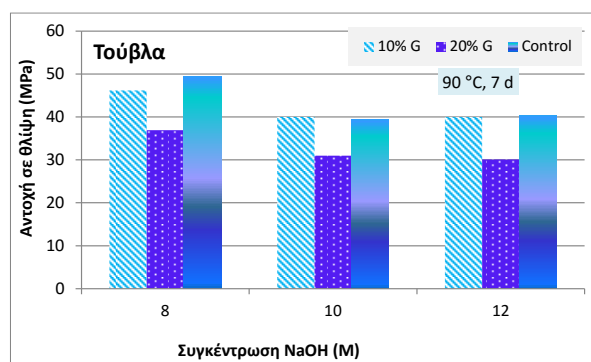
Από το Σχήμα 5.11α γίνεται εμφανές ότι η προσθήκη γυαλιού ενισχύει σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα και κυρίως όταν το ποσοστό προσθήκης αυξάνεται από 10 σε 20%, φτάνοντας έως 25 MPa. Ωστόσο, η αντοχή δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αλκαλικότητα του διαλύματος, καθώς οι τιμές των αντοχών που προκύπτουν είναι συγκρίσιμες.

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή από τούβλα η προσθήκη γυαλιού σε ποσοστό 10% κ.β. δεν έχει καμία επίδραση στην αντοχή των τελικών προϊόντων, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.11β. Ωστόσο η αύξηση του ποσοστού προσθήκης από 10 σε 20% κ.β. επιδρά αρνητικά στην αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών, η οποία παρουσιάζει σταδιακή μείωση όσο αυξάνεται η αλκαλικότητα του διαλύματος. Θεωρείται πως το γυαλί δεν αντιδρά σε ικανοποιητικό βαθμό ώστε να διαλυτοποιηθούν ιόντα Si που συμμετέχουν στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού.

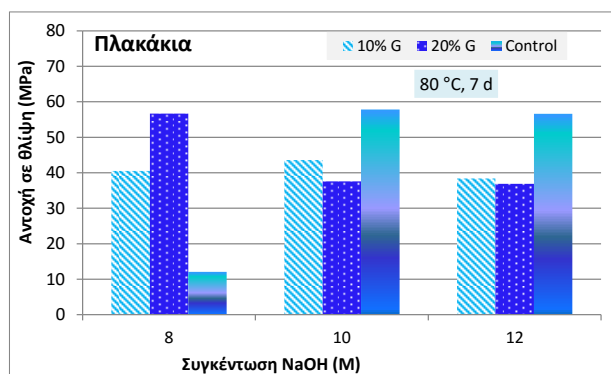
Από το Σχήμα 5.11γ προκύπτει ότι η προσθήκη γυαλιού σε ποσοστό 10 ή 20% κ.β. επιδρά θετικά στην αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια σε συγκέντρωση 8 M NaOH και η αντοχή αυξάνεται από 12.1 MPa σε 40.5 και 56.7 MPa, αντίστοιχα. Όσο αυξάνεται η αλκαλικότητα του διαλύματος σε 10 και 12 M NaOH η αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια και γυαλί μειώνεται σταδιακά. Η μείωση αυτή μπορεί να εξηγηθεί με βάση τον αυξημένο μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ από 12,67 σε 14,06 και 15,43 (για ποσοστό προσθήκης γυαλιού 10 και 20% κ.β., αντίστοιχα) σε συνδυασμό με τη μείωση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ από 9,03 σε 8,53 και 8,16, αντίστοιχα, που υποδηλώνει την μη επαρκή ποσότητα νερού που συμμετέχει στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.11: Επίδραση % κ.β. προσθήκης γυαλιού (G) στην αντοχή των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση NaOH

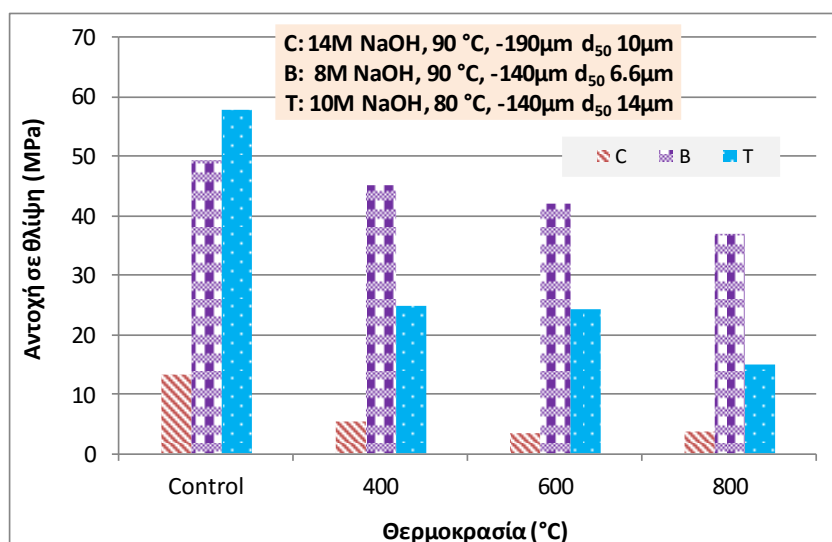
Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Bobirică et al. (2015), οι οποίοι ανέφεραν ότι η αύξηση του ποσοστού γυαλιού οδήγησε σε μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στις αλλαγές στη μικροδομή των τελικών προϊόντων εξαιτίας της αύξησης του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ωστόσο το γυαλί θεωρείται ως ένα πολύτιμο προσθετικό υλικό για τη σύνθεση των γεωπολυμερών καθώς μπορεί να συμβάλει στη ρύθμιση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.3 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Για τον προσδιορισμό της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες υποβλήθηκαν σε δοκιμές θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες έως 800 °C, εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα απιονισμένου και θαλασσινού νερού για χρονικό διάστημα έως 3 μήνες και υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15 και 60 °C.

5.3.1 Θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια που έχουν παρασκευαστεί στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2, μετά από θέρμανση στους 400, 600 και 800 °C. Για λόγους σύγκρισης, στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν έχουν υποβληθεί σε θέρμανση.



Σχήμα 5.12: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια που έχουν παραχθεί στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θέρμανσης (C: σκυρόδεμα, B: τούβλα, T: πλακάκια)

Από το Σχήμα 5.12 παρατηρείται ότι και για τα τρία υλικά των ΑΕΚΚ, η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης σε σχέση με τα control γεωπολυμερή. Η αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα μετά από θέρμανση στους 400 °C δεν ξεπερνά τα 5 MPa. Τα γεωπολυμερή από τούβλα είναι πιο ανθεκτικά διότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η αντοχή τους μειώνεται σταδιακά και μετά από θέρμανση στους 800 °C η αντοχή είναι 37 MPa. Η μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών από πλακάκια με θέρμανση στους 400 °C είναι ραγδαία (από 57,8 σε 25,1 MPa), ενώ όταν η θερμοκρασία φτάνει τους 800 °C η αντοχή δεν ξεπερνά τα 15 MPa.

Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζεται η συσχέτιση της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ με το πορώδες. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (C, B και T, αντίστοιχα) και γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια που υποβλήθηκαν σε θέρμανση στους 800 °C (C800, B800 και T800, αντίστοιχα).

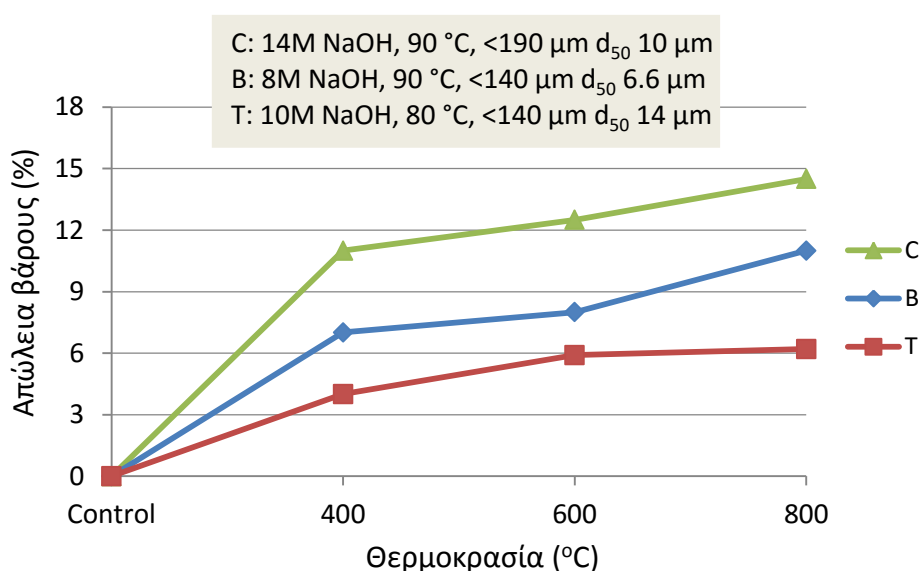
Πίνακας 5.7: Πορώδες και αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών C, B, T και C800, B800, T800

	Σκυρόδεμα		Τούβλα		Πλακάκια	
	C	C800	B	B800	T	T800
Πορώδες (%)	35,2	12	29,6	28,8	30,1	15,4
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	13	3	49,5	37	57,8	15

Η θέρμανση στους 800 °C έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του πορώδους των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, από 35,2 σε 12%. Η μείωση του πορώδους για τα γεωπολυμερή

από τούβλα είναι αμελητέα (από 29,6 σε 28,8%) ενώ η μείωση πορώδους για τα γεωπολυμερή από πλακάκια είναι σχεδόν σε ποσοστό 50% (από 30,1 σε 15,4%). Οι μεταβολές του πορώδους συμφωνούν με τις μεταβολές της αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη. Παρόμοια τάση με το πορώδες παρατηρήθηκε και για τη συρρίκνωση των δοκιμίων, δηλαδή τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα συρρικνώθηκαν κατά 23%, ενώ για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και τούβλα το ποσοστό συρρίκνωσης δεν ξεπερνά το 10%.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται το ποσοστό απώλειας βάρους για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια για το θερμοκρασιακό εύρος 400-800 °C. Η ποσοστιαία απώλεια βάρους αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης για όλα τα γεωπολυμερή. Μικρότερο ποσοστό απώλειας παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή από πλακάκια (6%), ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας παροτρύνεται για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα φτάνοντας σχεδόν έως 15%, μετά από θέρμανση στους 800 °C. Η απώλεια βάρους των δοκιμίων οφείλεται στο γεγονός ότι η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνει την απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού με αποτέλεσμα να διασπώνται οι γεωπολυμερικού δεσμοί.



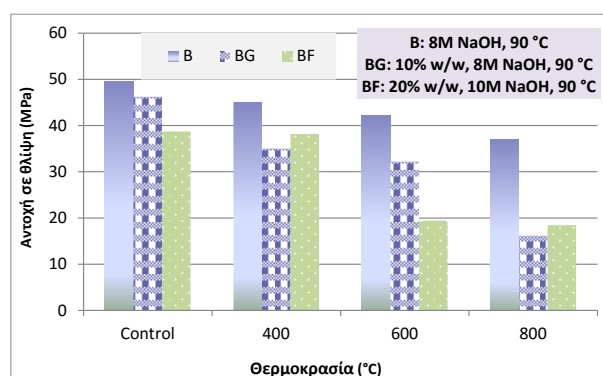
Σχήμα 5.13: Απώλεια βάρους (%) των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T) όταν υποβάλλονται σε δοκιμή θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες

Η καταστροφή της δομικής συνοχής των γεωπολυμερών, καθώς και η μείωση της αντοχής τους μετά από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στη μείωση του πορώδους, στην αύξηση του ποσοστού απώλειας βάρους, στη συρρίκνωση, στη διάσπαση των δεσμών Si-O-Al και στη δημιουργία μικρορωγμών (Lemounga and MacKenzie, 2011). Η μείωση του πορώδους προκύπτει ως αποτέλεσμα της συρρίκνωσης και κατ' επέκταση της διάσπασης των περιεχόμενων φάσεων (Komnitsas et al., 2009; Provis et al., 2009). Μία άλλη πιθανή εξήγηση είναι η διαφορετική συμπεριφορά της κάθε πρώτης ύλης σε συνθήκες θέρμανσης, η οποία σχετίζεται με τη σύσταση του υλικού (Pan et al., 2009).

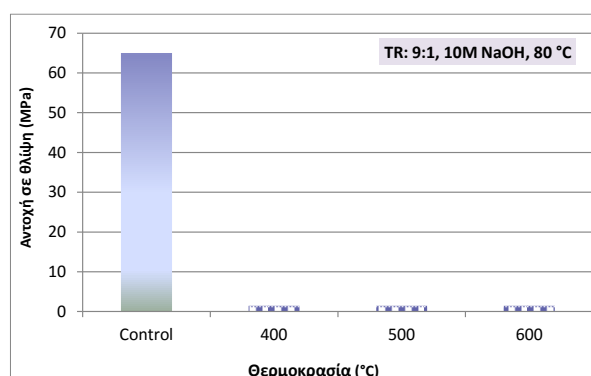
Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι τα γεωπολυμερή από τούβλα παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να διασπώνται πλήρως οι γεωπολυμερικοί δεσμοί. Κατά συνέπεια, τα γεωπολυμερή τούβλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονωτικά υλικά π.χ. σε κτίρια ή σήραγγες και ως υλικό επένδυσης σκυροδέματος. Η καλύτερη συμπεριφορά τους σε σχέση με τα γεωπολυμερή από πλακάκια και σκυρόδεμα πιθανότατα οφείλεται στο υψηλό ποσοστό Al_2O_3 της πρώτης ύλης και επιπλέον στη δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων κατά τη διαδικασία της θέρμανσης (όπως αναφέρεται στην ενότητα 5.4.1).

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και προσθετικά υλικά, μετά από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 800 °C). Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε θερμοκρασίες 400, 600 και 800 °C, ενώ στην περίπτωση που τα γεωπολυμερή έσπασαν κατά τη θέρμανσή τους στους 600 °C χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία των 500 αντί των 800 °C (γεωπολυμερή από πλακάκια και ερυθρά ιλύ).

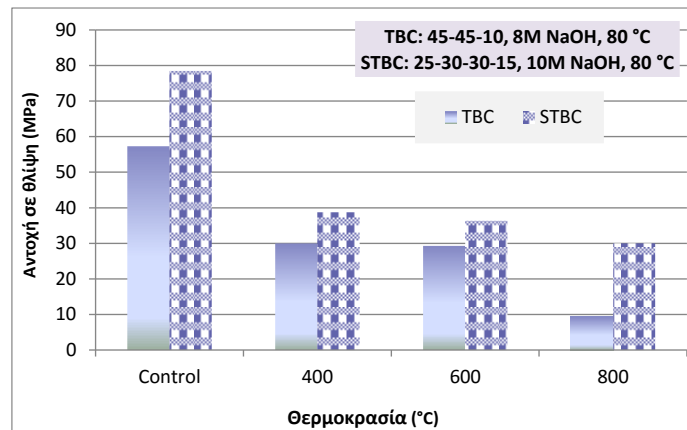
Πιο συγκεκριμένα στο διάγραμμα του Σχήματος 5.14α παρουσιάζονται οι αντοχές των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη τούβλων με γυαλί σε ποσοστό 10% κ.β. (BG) και τούβλων με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης σε ποσοστό 20% κ.β. (BF) στις συνθήκες σύνθεσης που παρουσιάζονται, κατά τις οποίες τα εν λόγω γεωπολυμερή απέκτησαν ικανοποιητικές αντοχές στις εργαστηριακές δοκιμές που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν έχουν υποβληθεί σε θέρμανση, ενώ παρουσιάζονται και οι αντοχές των γεωπολυμερών από σκέτα τούβλα που υποβλήθηκαν στις ίδιες δοκιμές. Από το Σχήμα 5.14α προκύπτει ότι η αντοχή των γεωπολυμερών σε όλες τις περιπτώσεις μειώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία θέρμανσης. Ωστόσο η χρήση προσθετικών υλικών μειώνει την ανθεκτικότητα των τούβλων στις υψηλές θερμοκρασίες και η αντοχή δεν ξεπερνά τα 20 MPa μετά από θέρμανση στους 800 °C (50% χαμηλότερη από τα γεωπολυμερή που προέκυψαν από τούβλα).



(α)



(β)



(γ)

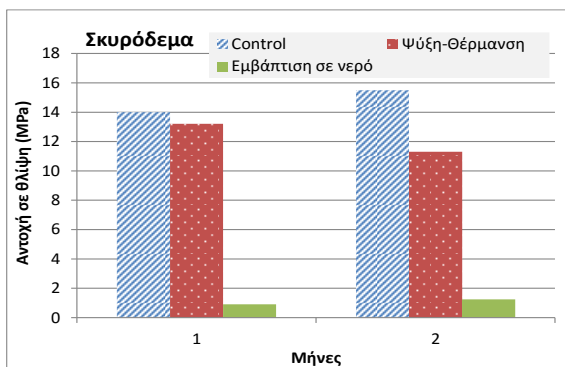
Σχήμα 5.14: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και προσθετικά υλικά, που έχουν παραχθεί στις συνθήκες σύνθεσης που παρουσιάζονται, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θέρμανσης

Στο Σχήμα 5.14β παρουσιάζονται οι αντοχές των γεωπολυμερών από πλακάκια και ερυθρά ιλύ σε αναλογία 9:1 (TR) για συγκέντρωση διαλύματος NaOH 10M και θέρμανση στους 80 °C, συνθήκες κατά τις οποίες απέκτησαν τη βέλτιστη αντοχή στις εργαστηριακές δοκιμές που περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται και η αντοχή του control γεωπολυμερούς το οποίο δεν έχει υποβληθεί σε θέρμανση. Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι υψηλές θερμοκρασίες καταστρέφουν τη δομή των εν λόγω γεωπολυμερών και τα τελικά προϊόντα αποκτούν μηδενικές αντοχές.

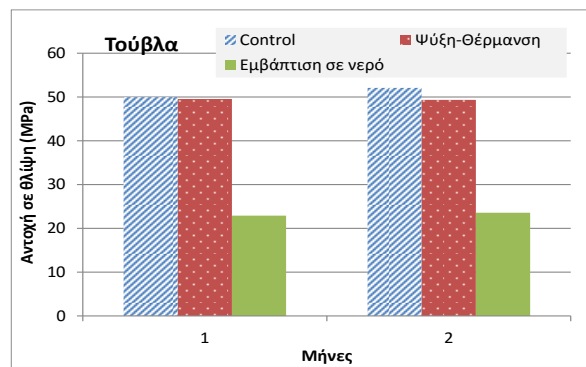
Στο Σχήμα 5.14γ παρουσιάζονται οι αντοχές των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη ΑΕΚΚ σε ποσοστά 45-45-10 από πλακάκια, τούβλα και σκυρόδεμα αντίστοιχα (TBC) και από ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία σε ποσοστά 25-30-30-15 από σκωρία, πλακάκια, τούβλα και σκυρόδεμα αντίστοιχα (STBC). Τα γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν στις συνθήκες σύνθεσης που παρουσιάζονται στο διάγραμμα, κατά τις οποίες απέκτησαν τη βέλτιστη αντοχή στις εργαστηριακές δοκιμές που περιγράφηκαν σε προηγούμενες ενότητες. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν έχουν υποβληθεί σε θέρμανση. Από το σχήμα παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις η θέρμανση στους 400 °C μειώνει στο ήμισυ την αντοχή των γεωπολυμερών. Ωστόσο στην περίπτωση χρήσης σκωρίας και ΑΕΚΚ, η αντοχή δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας και κυμαίνεται από 40 MPa στους 400 °C έως 30 MPa στους 800 °C. Αντίθετα όταν χρησιμοποιούνται μόνο ΑΕΚΚ για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, η αντοχή τους δεν ξεπερνά τα 10 MPa μετά από θέρμανση στους 800 °C.

5.3.2 Κύκλοι ψύξης - θέρμανσης, εμφάνιση σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό

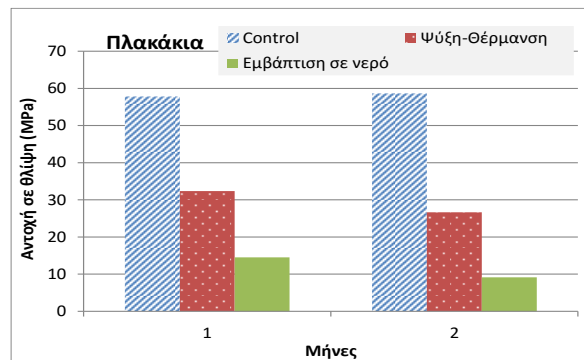
Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες (Πίνακας 5.2) και υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C ή εμφάνιστηκαν σε απιονισμένο νερό για έναν και δύο μήνες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.15. Η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν υποβλήθηκαν στις παραπάνω δοκιμές, δίνεται για λόγους σύγκρισης.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.15: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό ή υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1 και 2 μηνών

Από το Σχήμα 5.15 παρατηρείται ότι η αντοχή των control γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια η αντοχή κυμαίνεται από 14 σε 15,5 MPa, από 50 σε 52,1 MPa και από 57,8 σε 58,6 MPa, μετά από 2 μήνες. Ωστόσο η δομική ακεραιότητα των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ επηρεάζεται σημαντικά κατά την υποβολή σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης ή μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό.

Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα που υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης παρουσιάζουν μικρή και σταδιακή μείωση της αντοχής από 14 MPa σε 13,2 και 11,3 MPa, μετά από 1 και 2 μήνες, αντίστοιχα. Η εμβάπτισή τους σε απιονισμένο νερό για έναν ή δύο μήνες καταστρέφει σχεδόν ολοκληρωτικά τη δομή τους και η αντοχή δεν ξεπερνά το 1 MPa, πιθανότατα εξαιτίας του πολύ υψηλού ποσοστού σε CaO στο αρχικό μίγμα καθώς και στο υψηλό ποσοστό πορώδους (35,2%).

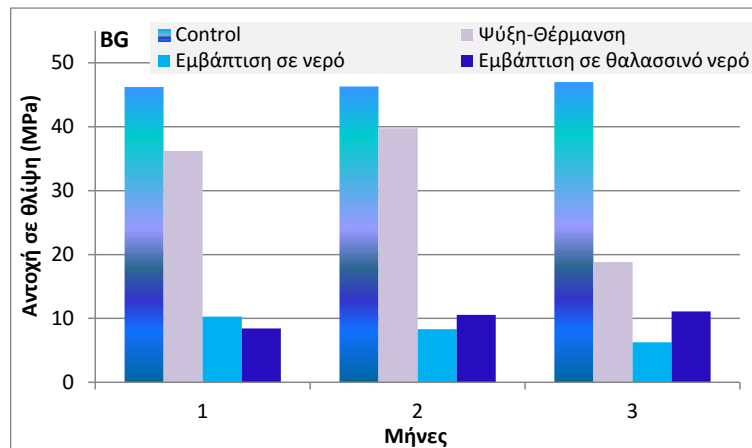
Η υποβολή των γεωπολυμερών από τούβλα σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης σχεδόν δεν επηρεάζει την αντοχή τους η οποία κυμαίνεται γύρω στα 50 MPa. Αντίθετα όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό η αντοχή μειώνεται από περίπου 50 σε 20 MPa, μετά από 1 και 2 μήνες. Τα

γεωπολυμερή από πλακάκια που υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης παρουσιάζουν μείωση της αντοχής από 58,7 MPa σε 32,3 MPa μετά από 1 μήνα και 26,6 MPa μετά από 2 μήνες. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από πλακάκια μειώνεται ακόμη περισσότερο όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό και η αντοχή τους δεν ξεπερνά τα 10 MPa μετά από 2 μήνες.

Η απώλεια αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται κυρίως στον απο-πολυμερισμό της αργιλοπυριτικής δομής όταν υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης ή μετά από απορρόφηση νερού σε δοκιμές εμβάπτισης. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι το βάρος των control γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται, ενώ μια μικρή απώλεια βάρους, έως περίπου 2%, μετρήθηκε για τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ μετά από 2 μήνες δοκιμών σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης. Αντίθετα, στα γεωπολυμερή που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό η αύξηση βάρους είναι 13%, 9% και 7% (γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια, αντίστοιχα), μετά από 2 μήνες.

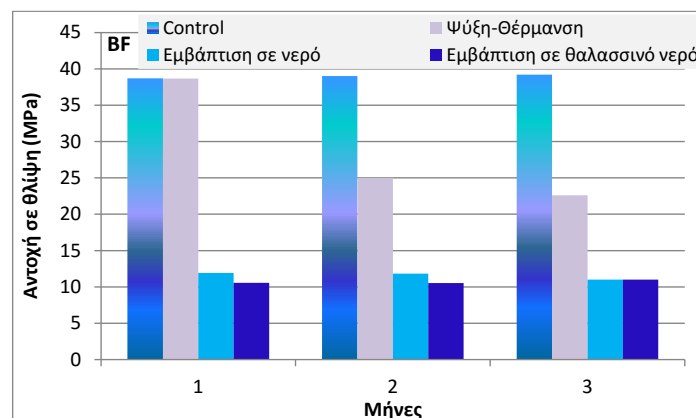
Στα Σχήματα 5.16 - 5.20 παρουσιάζεται η αντοχή των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από ΑΕΚΚ και προσθετικά υλικά και υποβλήθηκαν σε δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό και μετά από 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C για χρονικό διάστημα ενός, δύο και τριών μηνών. Για λόγους σύγκρισης σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν έχουν υποβληθεί στις εν λόγω δοκιμές. Από τα σχήματα αυτά παρατηρείται ότι η αντοχή των control γεωπολυμερών δεν μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην ενότητα 5.1.4.

Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη τούβλων με γυαλί σε ποσοστό 10% κ.β. (BG) στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (8 M NaOH και 90 °C) και υποβλήθηκαν σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C ή εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16. Από το σχήμα γίνεται φανερό ότι τα γεωπολυμερή από τούβλα και εμπορικό γυαλί που υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης παρουσιάζουν μικρή αύξηση της αντοχής μετά από δύο μήνες, ενώ για δοκιμές με μεγαλύτερη χρονική διάρκεια (τρεις μήνες) τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ραγδαία μείωση και η αντοχή τους δεν ξεπερνά τα 20 MPa. Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών από τούβλα και γυαλί σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό επηρεάζει αρνητικά την αντοχή τους, η οποία σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνά τα 10 MPa. Γίνεται εμφανές, λοιπόν, ότι η επαφή με νερό ή θαλασσινό νερό καταστρέφει τη δομή τους.



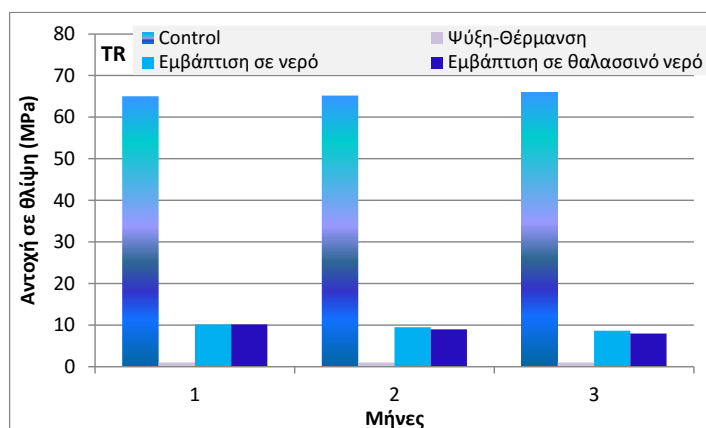
Σχήμα 5.16: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από τούβλα και γυαλί σε ποσοστό 10% κ.β. όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών

Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη τούβλων με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης σε ποσοστό 20% κ.β. (BF), σε συνθήκες σύνθεσης 10 M NaOH και 90 °C, και υποβλήθηκαν σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C ή εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.17. Όπως φαίνεται από το σχήμα η αντοχή των τελικών προϊόντων παραμένει ανεπηρέαστη κατά τον πρώτο μήνα υποβολής τους σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης, ενώ στη συνέχεια μειώνεται από 38,7 MPa σε 25 MPa και φαίνεται να διατηρείται σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό μειώνει σημαντικά την αντοχή τους και κυμαίνεται περίπου στα 10 MPa.



Σχήμα 5.17: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 20% κ.β. όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών

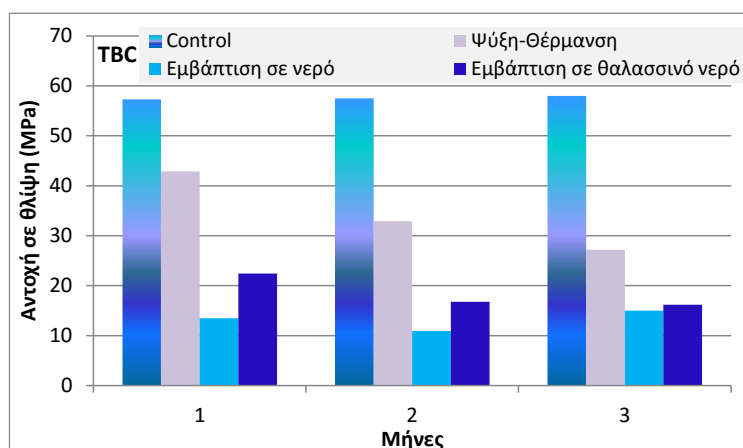
Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που προέκυψαν από πλακάκια και ερυθρά ιλύ σε αναλογία 9:1 (TR), στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης που περιγράφηκαν νωρίτερα (10 M NaOH και 80 °C), και υποβλήθηκαν σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C ή εμβάπτιστηκαν σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες. Γίνεται εμφανές από το σχήμα ότι οι ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες καταστρέφουν τη δομή των τελικών προϊόντων και η αντοχή που αποκτούν είναι μηδενική. Επιπλέον η αντοχή που απέκτησαν τα εν λόγω γεωπολυμερή μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό είναι ιδιαίτερα χαμηλή και δεν ξεπερνά τα 10 MPa. Η σημαντική μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών που εμβάπτιστηκαν σε υδατικά διαλύματα οφείλεται στην περίσσεια Na_2SiO_3 που υπήρχε στα δείγματα και το οποίο αποβλήθηκε μέσα στο διάλυμα κατά τη διάρκεια εμβάπτισής τους υπό μορφή παχύρρευστου gel. Η αποβολή της περίσσειας Na_2SiO_3 οδήγησε σε αύξηση του πορώδους και τελικά σε μείωση της αντοχής των τελικών προϊόντων. Ωστόσο όταν τα γεωπολυμερή δεν έρχονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα (control γεωπολυμερές), το Na_2SiO_3 είναι καλά κρυσταλλωμένο, με αποτέλεσμα τα δοκίμια να παρουσιάζουν υψηλές αντοχές (περίπου 65 MPa).



Σχήμα 5.18: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από πλακάκια και ερυθρά ιλύ σε ποσοστό 10% κ.β. όταν εμβάπτιζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών

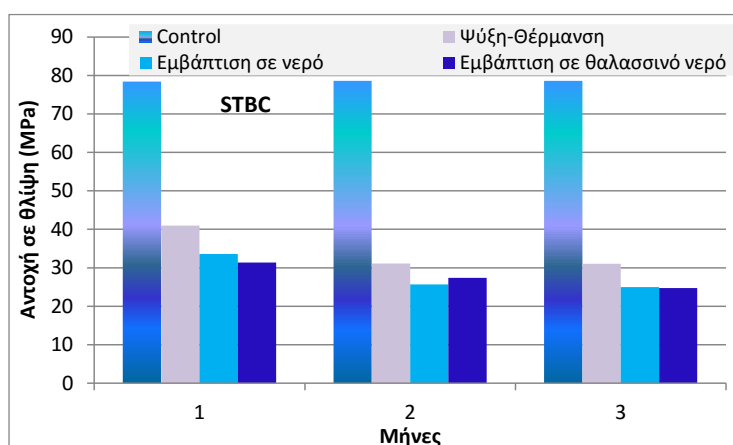
Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη των ΑΕΚΚ σε ποσοστά 45-45-10 % κ.β. από πλακάκια, τούβλα και σκυρόδεμα, αντίστοιχα (TBC). Η παραγωγή των γεωπολυμερών έγινε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης που προέκυψαν από προηγούμενες δοκιμές (8 M NaOH και 80 °C) και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C ή εμβάπτιστηκαν σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες. Γίνεται φανερό από το σχήμα ότι η αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ που υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μειώνεται σταδιακά. Ωστόσο η αντοχή των δοκιμών μετά από χρονικό διάστημα τριών μηνών είναι 28 MPa, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι γεωπολυμερικές δομές είναι ανθεκτικές στις θερμοκρασιακές

μεταβολές. Αντίθετα, όταν εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα απιονισμένου και θαλασσινού νερού, η αντοχή τους μειώθηκε δραματικά και στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ξεπέρασε τα 20 MPa. Ωστόσο το θαλασσινό νερό φαίνεται να επηρέασε λιγότερο αρνητικά την αντοχή των τελικών προϊόντων βραχυπρόθεσμα, ενώ μακροπρόθεσμα οι αντοχές που προκύπτουν από εμβάπτιση σε διάλυμα είτε θαλασσινού είτε απιονισμένου νερού εξισώνονται.



Σχήμα 5.19: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από ανάμιξη των ΑΕΚΚ (πλακάκια (T), τούβλα (B) και σκυρόδεμα (C)): 45-45-10 % κ.β., αντίστοιχα) όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών

Η παρουσίαση της μεταβολής της αντοχής των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη των ΑΕΚΚ με σκωρία σε ποσοστά 25-30-30-15 % κ.β. από σκωρία, πλακάκια, τούβλα και σκυρόδεμα, αντίστοιχα (STBC) γίνεται στο Σχήμα 5.20. Η παραγωγή των γεωπολυμερών έγινε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης που προέκυψαν δοκιμές που αναλύθηκαν σε προηγούμενη ενότητα (10 M NaOH και 80 °C) και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 60 °C ή εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες. Η αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και σκωρία που υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.20, μειώνεται κατά 50% σε σχέση με το control γεωπολυμερές, διατηρείται όμως σταθερή με την πάροδο του χρόνου και σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερη από 30 MPa, αποδεικνύοντας πως οι σχηματιζόμενες γεωπολυμερικές δομές διατηρούν την ακεραιότητά τους στις ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες (-10 και 60 °C). Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και σκωρία σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό δεν επηρεάζει σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών με την πάροδο του χρόνου. Οι αντοχές που αποκτούν τα τελικά προϊόντα είναι σαφώς χαμηλότερη από αυτή των control γεωπολυμερών, διατηρείται όμως σταθερή μεταξύ 25 και 34 MPa, καθιστώντας τα χρήσιμα τόσο σε υπαίθριες όσο και σε παράκτιες εφαρμογές.



Σχήμα 5.20: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών που παρήχθησαν από ανάμιξη των ΑΕΚΚ με σκωρία όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών

5.4 Μορφολογία γεωπολυμερών

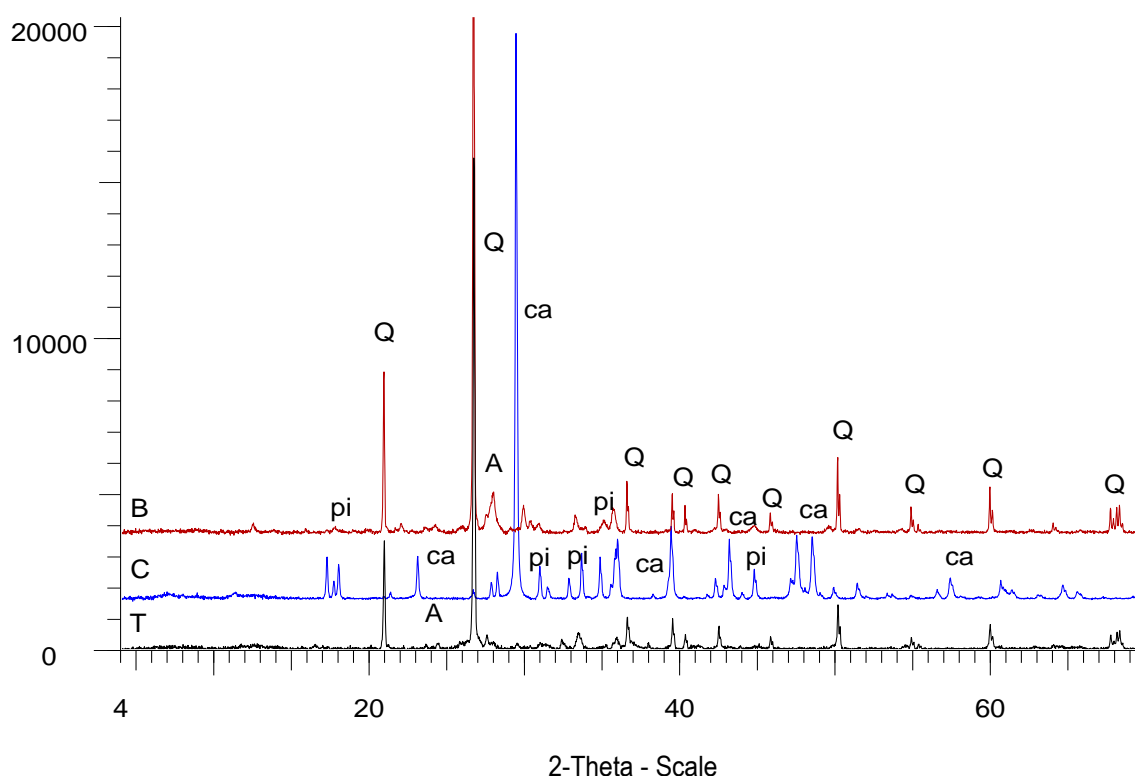
5.4.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε με στόχο να προσδιοριστούν οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν κατά τον γεωπολυμερισμό, να καθοριστεί ο βαθμός αντίδρασης των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται καθώς και να εκτιμηθεί ο βαθμός αμορφίας των τελικών προϊόντων. Αναφέρεται ότι από την ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών προκύπτει ότι στα τούβλα εντοπίζεται χαλαζίας, ασβεστίτης, αιματίτης, διοψίδιος και αλβίτης, το σκυρόδεμα αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και μικρές ποσότητες χαλαζία, ενώ τα πλακάκια περιέχουν χαλαζία, ασβεστίτη, γύψο και ορθόκλαστο.

Τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών από τούβλα (B), σκυρόδεμα (C) και πλακάκια (T) που προέκυψαν στις βέλτιστες συνθήκες, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.21. Η παρουσία φάσεων όπως ο χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3) και ο αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) είναι εμφανής τόσο στα γεωπολυμερή όσο και στις πρώτες ύλες. Η μόνη νέα φάση που σχηματίστηκε όπως παρατηρείται σε όλα τα γεωπολυμερή, είναι ο πρσονίτης ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο οποίος είναι εβαπορίτης και σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός δεν ενίσχυσε σε μεγάλο βαθμό τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών σχηματισμών. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν οι Rattanasak and Chindaprasirt, (2009), καθώς και οι Li et al. (2012).

Οι χαμηλές αντοχές στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα (δεν ξεπερνούν τα 15 MPa) θεωρείται ότι σχετίζονται με το σχηματισμό διαλυτών και εύθρυπτων φάσεων, όπως ο πρσονίτης $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, όπως αποδεικνύεται από την τεχνική XRD, αλλά και τις τεχνικές FTIR και SEM που συζητώνται στις ακόλουθες ενότητες 5.4.2 και 5.4.3. Ο σχηματισμός του πρσονίτη ευνοείται

στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας του σκυροδέματος σε CaO (σχεδόν 65%).



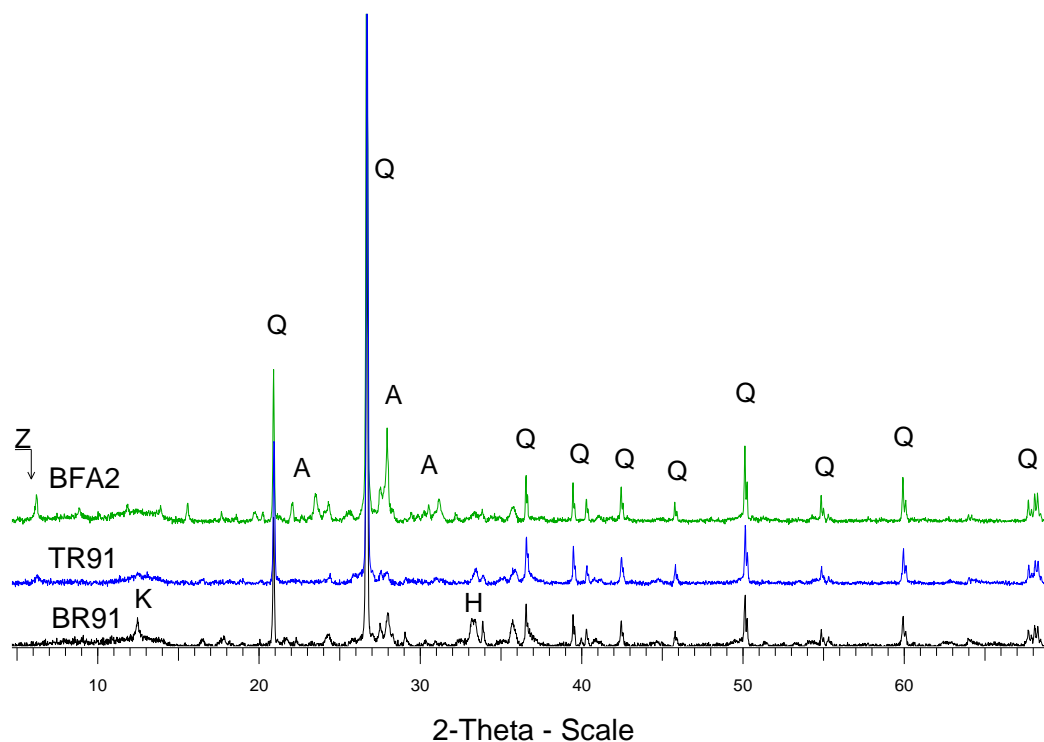
Σχήμα 5.21: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών από τούβλα (B), σκυρόδεμα (C) και πλακάκια (T) που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (Q: χαλαζίας SiO_2 , ca: ασβεστίτης CaCO_3 , A: αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, pi: πυρσονίτης $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κρυσταλλικές φάσεις που δεν έχουν αντιδράσει ή αντέδρασαν μερικώς, όπως είναι ο χαλαζίας, ο ανορθίτης και ο αλβίτης εντοπίζονται σε όλα τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από ΑΕΚΚ (σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια) (Ahmari et al., 2012; Reig et al. 2013; Sun et al., 2013).

Η μερική διαλυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων υποδεικνύεται και από τη μείωση της έντασης των κρυσταλλικών κορυφών συγκριτικά με τις αντίστοιχες κορυφές που εμφανίζονται στις πρώτες ύλες. Αναφέρεται επίσης στη βιβλιογραφία ότι η χρήση διαλύματος πυριτικού νατρίου στο αρχικό μίγμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ και μπορεί να συνεισφέρει επίσης και στη μείωση της κρυσταλλικότητας των τελικών προϊόντων (Provis et al., 2009; Villa et al., 2010).

Στο Σχήμα 5.22, παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα XRD επιλεγμένων γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (BR91: γεωπολυμερή από τούβλα και ερυθρά ιλύ 10% κ.β., TR91: γεωπολυμερή από πλακάκια και ερυθρά ιλύ 10% κ.β. και BFA2: γεωπολυμερή από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης 20% κ.β.). Σε συμφωνία με τα παραπάνω, η παρουσία φάσεων όπως ο χαλαζίας, ο αλβίτης και ο αιματίτης είναι εμφανής στα γεωπολυμερή λόγω παρουσίας τους και στις πρώτες ύλες. Επιπλέον παρατηρήθηκε ο σχηματισμός

αργιλοπυριτικών φάσεων (ζεόλιθος και καολινίτης) σε μικρές ποσότητες. Συμπεραίνεται ότι τα γεωπολυμερή στα οποία εντοπίζονται οι νεοσχηματιζόμενες αργιλοπυριτικές φάσεις, αποκτούν υψηλότερες αντοχές σε σχέση με τα αντίστοιχα control γεωπολυμερή, πιθανόν λόγω καλύτερης διαλυτοποίησης των ιόντων Al και Si από τις πρώτες ύλες και τη διαθεσιμότητά τους για το σχηματισμό του γεωπολυμερικού Al-Si gel.



Σχήμα 5.22: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών BR91, TR91 και BFA2 (Q: χαλαζίας SiO_2 , A: αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, H: αιματίτης Fe_2O_3 , K: καολινίτης $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Z: ζεόλιθος $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

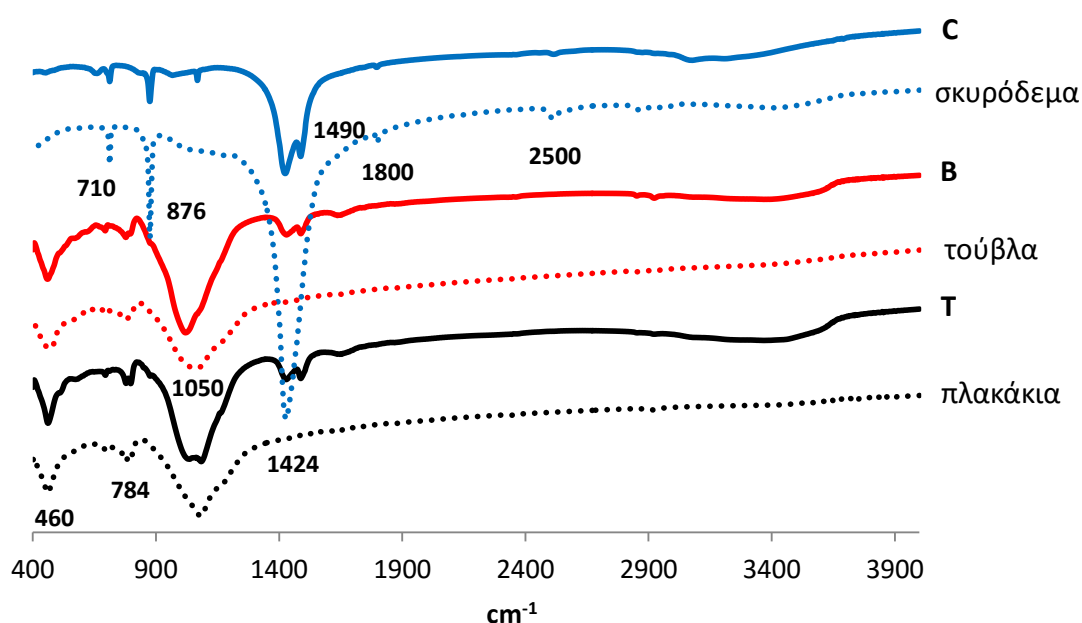
5.4.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Η ανάλυση FTIR παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή των γεωπολυμερών τα οποία χαρακτηρίζονται ως άμορφα αργιλο-πυριτικά υλικά με υψηλή ετερογένεια. Μέσω των ζωνών απορρόφησης υπερύθρου, καθιστάται εφικτός ο προσδιορισμός συγκεκριμένων μοριακών δομών.

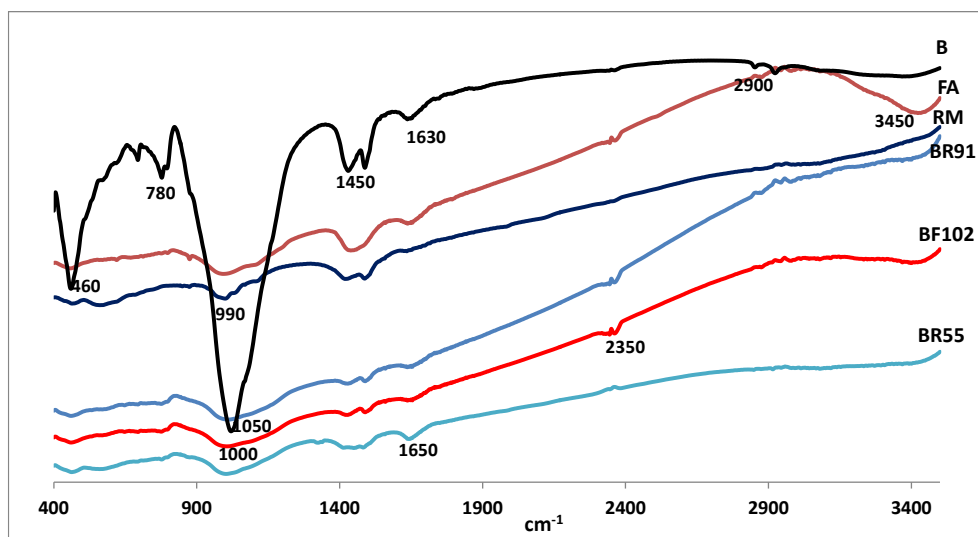
Στο Σχήμα 5.23 απεικονίζονται τα φάσματα των πρώτων υλών (σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια), όπως επίσης και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τα υλικά αυτά στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. Στο Σχήμα 5.24 απεικονίζονται τα φάσματα επιλεγμένων γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από ανάμιξη τούβλων με προσθετικά υλικά και συγκεκριμένα: BR55 (τούβλα με ερυθρά ιλύ 50-50% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους 80 °C), BR91 (τούβλα με ερυθρά ιλύ 90-10% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους 80 °C), BF102 (τούβλα με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης 20% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση 90 °C), καθώς επίσης και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από το κάθε υλικό σκέτο. Στο Σχήμα 5.25 απεικονίζονται τα φάσματα των γεωπολυμερών από πλακάκια και ερυθρά ιλύ: TR55 (πλακάκια με ερυθρά ιλύ 50-50% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους

80 °C), TR91 (πλακάκια με ερυθρά ιλύ 90-10% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους 80 °C) και των γεωπολυμερών από σκέτο υλικό για λόγους σύγκρισης.

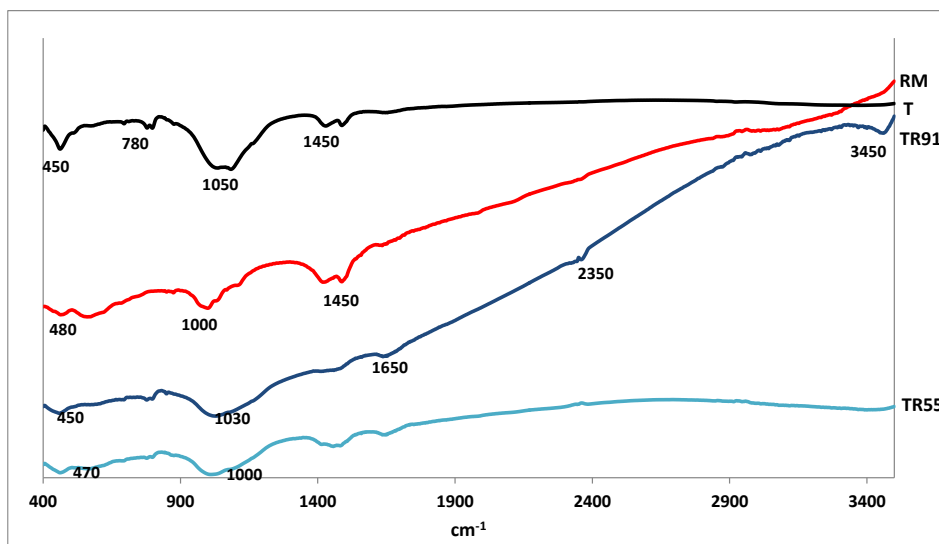
Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζονται τα φάσματα των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και γυαλί και των control γεωπολυμερών για κάθε υλικό: C2G2 (σκυρόδεμα και γυαλί 20% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους 90 °C), B1G1 (τούβλα και γυαλί 10% κ.β., NaOH 8 M, θέρμανση στους 90 °C) και T1G2 (πλακάκια και γυαλί 20% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους 80 °C). Στο Σχήμα 5.27 παρουσιάζονται τα φάσματα των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη ΑΕΚΚ και από ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία, καθώς και του control γεωπολυμερούς από σκωρία που δεν παρουσιάστηκε σε προηγούμενα διαγράμματα: TBC (45-45-10 από T-B-C, NaOH 12 M, θέρμανση στους 80 °C), S10C4 (25-30-30-15 από S-T-B-C, NaOH 10 M, θέρμανση στους 80 °C). Τέλος στο Σχήμα 5.28 παρουσιάζονται τα φάσματα των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια μετά από θέρμανση στους 600 °C. Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι ζώνες απορρόφησης και οι αντίστοιχοι δεσμοί.



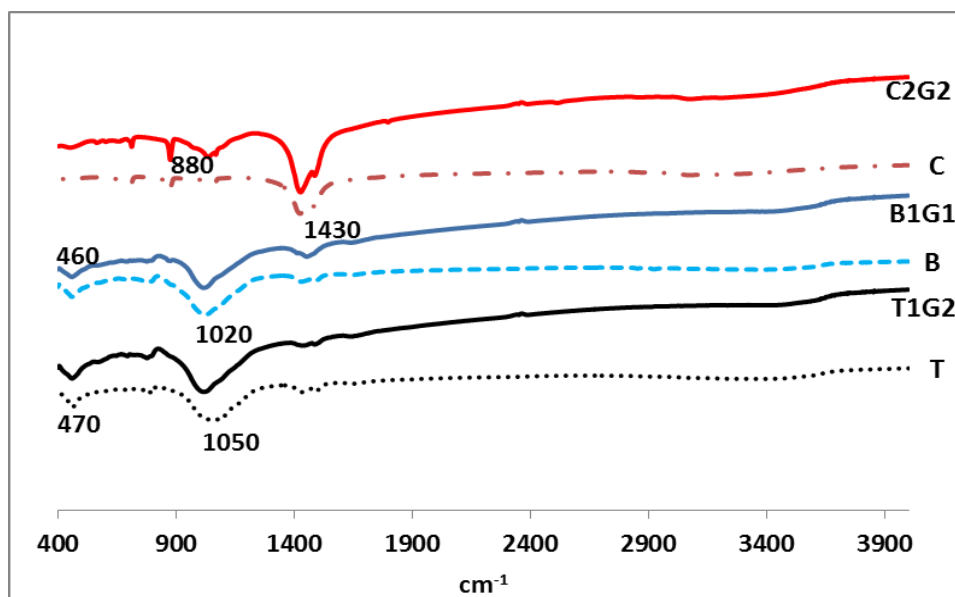
Σχήμα 5.23: Απεικόνιση φάσματος FTIR των πρώτων υλών και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T)



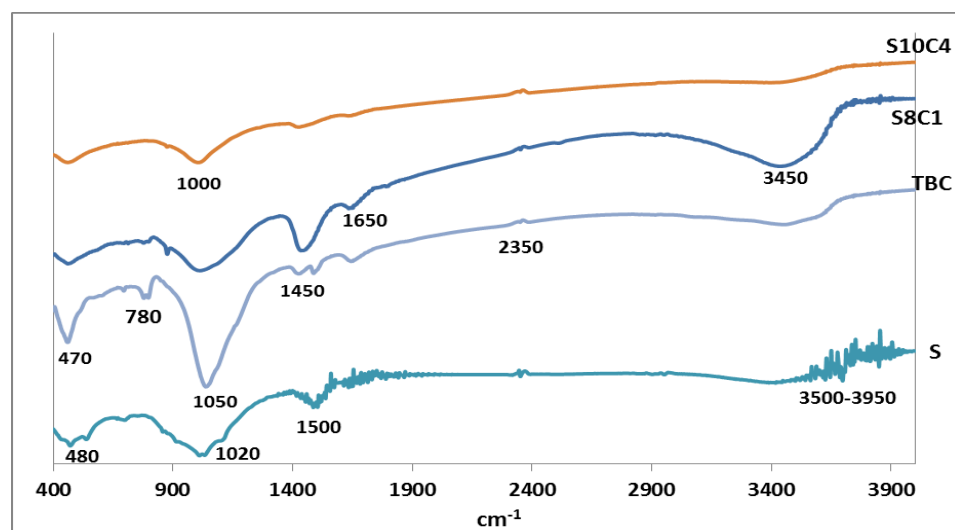
Σχήμα 5.24: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών BR55, BR91, BF102 και των γεωπολυμερών των πρώτων υλών



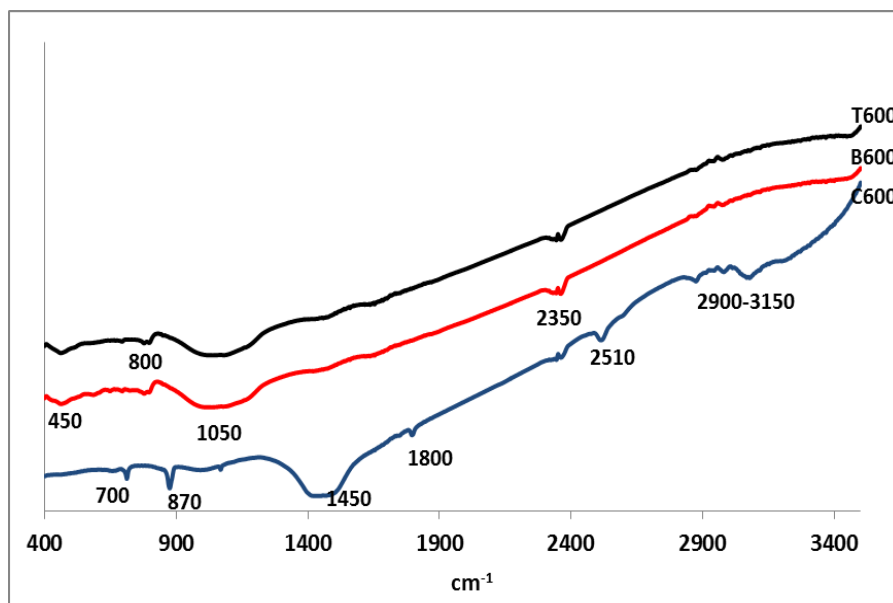
Σχήμα 5.25: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών TR55, TR91 και των γεωπολυμερών των πρώτων υλών



Σχήμα 5.26: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών C2G2, B1G1, T1G2 και των γεωπολυμερών των πρώτων υλών



Σχήμα 5.27: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών TBC, S8C1, S10C4 και του γεωπολυμερούς από σκωρία



Σχήμα 5.28: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών από σκυροδέμα, τούβλα και πλακάκια μετά από θέρμανση στους 600 °C

Σε όλα τα σχήματα οι ζώνες απορρόφησης γύρω στα 3400 cm^{-1} που εντοπίζονται σε όλα τα γεωπολυμερή, σε άλλα εντονότερα και σε άλλα με μικρότερη ένταση, οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού O–H, λόγω των ασθενών δεσμών των μορίων του H_2O που βρίσκεται στην επιφάνεια ή στις γεωπολυμερικές δομές. Οι μικρές κορυφές στα 2500 και 1800 cm^{-1} που διακρίνονται στο φάσμα του σκυροδέματος, εμφανίζονται επίσης και στα γεωπολυμερή από σκυροδέμα (C) καθώς και στο γεωπολυμερές που υποβλήθηκε σε θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (C600) και οφείλονται σε δονήσεις στρέψης και κάμψης του δεσμού H–O–H των μορίων νερού. Οι ίδιοι δεσμοί παρατηρούνται σε όλα τα υπόλοιπα γεωπολυμερή στο μήκος κύματος των 2350 cm^{-1} . Σε δονήσεις κάμψης των δεσμών H–O–H αποδίδονται και οι κορυφές στα 1650 cm^{-1} που παρατηρούνται σε όλα τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ, εκτός από τα γεωπολυμερή σκυροδέματος. Η απουσία της ζώνης αυτής από το φάσμα των γεωπολυμερών σκυροδέματος αποδεικνύει την μη επαρκή ποσότητα νερού στο αρχικό μίγμα το οποίο ωστόσο είναι απαραίτητο στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις.

Η διπλή κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή 1420 έως 1490 cm^{-1} στα γεωπολυμερή C, B και T και στα γεωπολυμερή με προσθετικά υλικά αποδίδεται σε ατμοσφαιρική ενανθράκωση και ασύμμετρες δονήσεις στρέψης και εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης του CO_3 (Lee and Van Deventer, 2002; Panias et al., 2007). Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μονή στα γεωπολυμερή που προέκυψαν από ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκωρία και στο γεωπολυμερές σκυροδέματος μετά από θέρμανση στους 600 °C, ενώ απουσιάζει από τα γεωπολυμερή από τούβλα και πλακάκια μετά τη δοκιμή θέρμανσης. Η ισχυρή κορυφή του σκυροδέματος στα 1420 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία CO_3 που περιέχεται στο CaCO_3 , όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRD.

Πίνακας 5.8: Ζώνες απορρόφησης FTIR

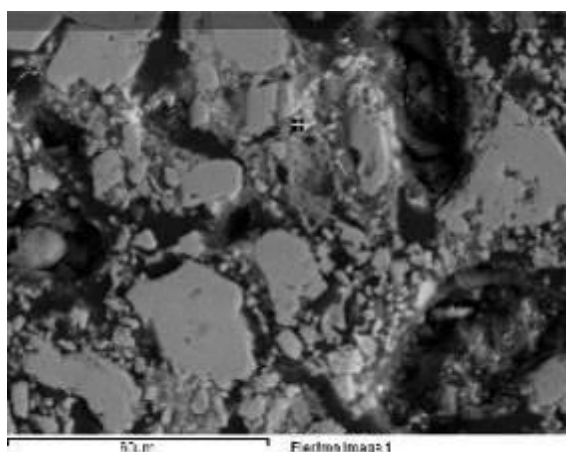
Ζώνες απορρόφησης (cm ⁻¹)	Δεσμοί
3450-3480	Δονήσεις κάμψης του δεσμού O–H
2500, 2350, 1800, 1650	Δονήσεις στρέψης και κάμψης του δεσμού H–O–H
1420-1490	Ατμοσφαιρική ενανθράκωση και ασύμμετρες δονήσεις στρέψης και εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης του CO ₃
1000-1050	δονήσεις στρέψης των δεσμών Si–O των SiO ₄ και ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Al–O–Si
870-880	Δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του CO ₃
450-780	Δονήσεις κάμψης των δεσμών Si–O και Al–O εντός επιπέδου, δονήσεις κάμψης των δεσμών Si–O–Si και O–Si–O

Οι χαρακτηριστικές ζώνες κοντά στην περιοχή 1050 cm⁻¹ που εμφανίζονται σε όλα τα γεωπολυμερή εκτός από εκείνα που παρασκευάστηκαν με σκυρόδεμα (Σχήματα 5.23 έως 5.28), αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερικών δομών και αποδίδονται σε δονήσεις στρέψης των δεσμών Si–O των SiO₄ και ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Al–O–Si κατά το γεωπολυμερισμό και υποδηλώνουν την πολυσυμπύκνωση των δεσμών Al–O και Si–O ή/και την ενσωμάτωση του αργιλίου στις τελικές δομές (Van Jaarsveld et al., 1999; Phair and Van Deventer, 2002; Fernández-Jiménez and Palomo, 2005). Οι κορυφές αυτές υποδηλώνουν την παρουσία του άμορφου αργιλοπυριτικού gel εξαιτίας της διαλυτοποίησης των πρώτων υλών σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Η παρουσία των ίδιων κορυφών, ελαφρώς μετατοπισμένων προς τα δεξιά, είναι εμφανής και στα τούβλα και στα πλακάκια, σε μικρότερη όμως ένταση. Τέτοιου είδους κορυφές δεν εμφανίζονται ούτε στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, ούτε στο σκυρόδεμα, γεγονός που πιθανότατα σχετίζεται με τη χαμηλή αντοχή σε θλίψη που αποκτούν τα γεωπολυμερή (13 MPa) συγκριτικά με τα γεωπολυμερή από τούβλα και πλακάκια (49,5 και 57,8 MPa, αντίστοιχα).

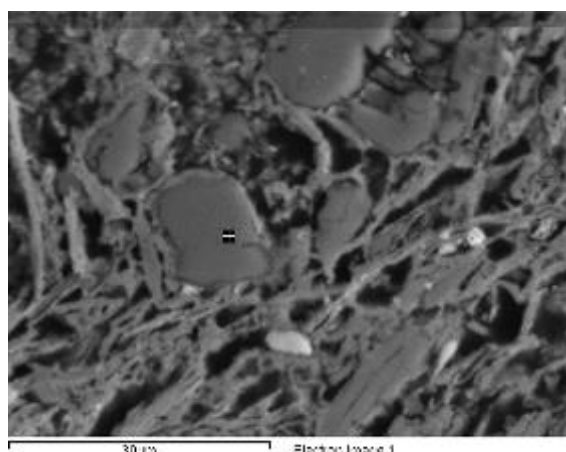
Η ισχυρή κορυφή στην περιοχή απορρόφησης 870-880 cm⁻¹ που εμφανίζεται στο σκυρόδεμα και με μικρότερη ένταση στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από σκυρόδεμα (C, C2G2 και C600) οφείλεται σε δονήσεις κάμψης του CO₃. Η εμφάνιση ζωνών στα μήκη κύματος 450-780 cm⁻¹ που εντοπίζεται σε όλα τα δοκίμια αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si–O και Al–O εντός επιπέδου καθώς επίσης και σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si–O–Si και O–Si–O (Yip et al., 2008).

5.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

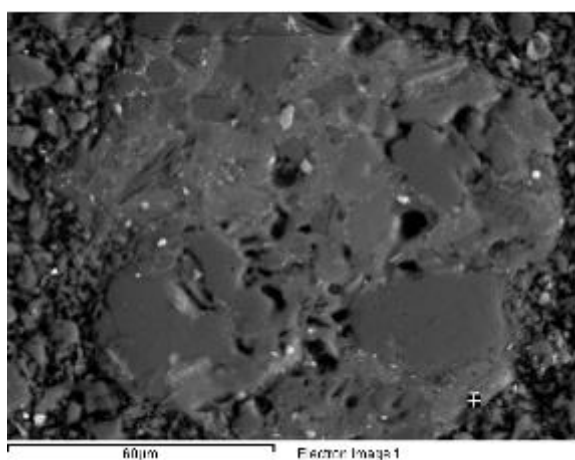
Στο Σχήμα 5.29 παρουσιάζονται εικόνες SEM από γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, τούβλα και πλακάκια. Στο Σχήμα 5.29α παρατηρείται η ετερογένεια της δομής των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα, ενώ διακρίνονται κόκκοι διαφόρων μεγεθών, υποδεικνύοντας τη μερική αντίδραση του σκυροδέματος κατά την αλκαλική ενεργοποίηση. Το βασικό στοιχείο που εντοπίζεται είναι το Ca, όπως αποδεικνύεται από την ανάλυση EDS (Σχήμα 5.30α), ενώ τα στοιχεία Si και Al που είναι απαραίτητα για το σχηματισμό της γεωπολυμερικής δομής εντοπίζονται σε μικρότερες ποσότητες.



(α)



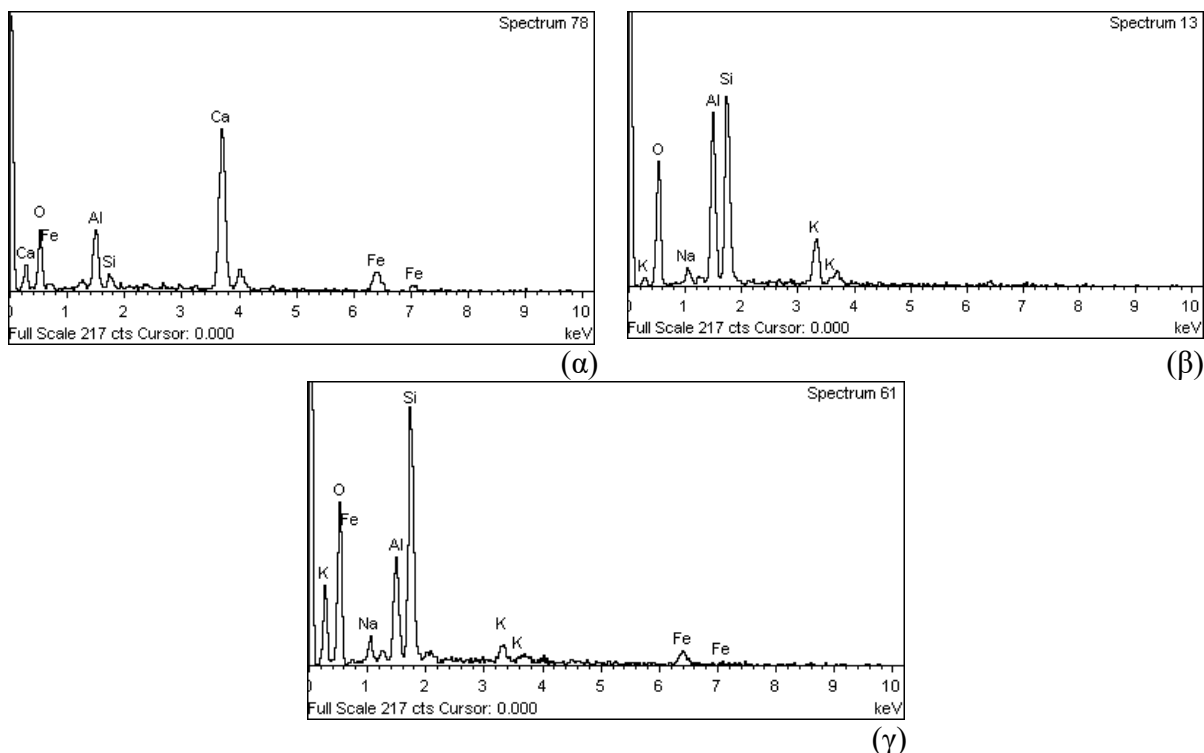
(β)



(γ)

Σχήμα 5.29: Εικόνες SEM-BSI γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια

Στο Σχήμα 5.29β παρατηρείται μια διαφορετική μορφολογία για τα γεωπολυμερή από τούβλα. Η γεωπολυμερική τους δομή, είναι σε κάποιο βαθμό ομοιογενής, γεγονός που ενισχύει την τελική αντοχή σε θλίψη. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε Si και Al, όπως προκύπτει από την ανάλυση EDS (Σχήμα 5.30β). Παρόμοια ομοιόμορφη γεωπολυμερική δομή παρατηρείται στο Σχήμα 5.29γ για τα γεωπολυμερή από πλακάκια, ενώ η αντίστοιχη EDS ανάλυση δίνεται στο Σχήμα 5.30γ.



Σχήμα 5.30: Στοιχειακό φάσμα ανάλυσης EDS για τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από (α) σκυρόδεμα, (β) τούβλα και (γ) πλακάκια

Συμπερασματικά, από τις αναλύσεις SEM προκύπτει ότι η ομοιόμορφη γεωπολυμερική δομή στα γεωπολυμερή από τούβλα, συγκριτικά με τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα και κατά δεύτερο λόγο από πλακάκια, συμβάλει στη μικρότερη μείωση της αντοχής τους κατά τις δοκιμές θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες, ψύξης - θέρμανσης και κατά την εμβάπτισή τους σε απιονισμένο νερό. Επιπλέον, η παρουσία κόκκων που δεν έχουν αντιδράσει στα γεωπολυμερή σκυροδέματος, επιβεβαιώνει τον περιορισμένο βαθμό γεωπολυμερισμού και κατά συνέπεια την απόκτηση χαμηλών αντοχών σε θλίψη, όπως αναφέρεται και από τους Yunsheng et al. (2007).

5.4.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)

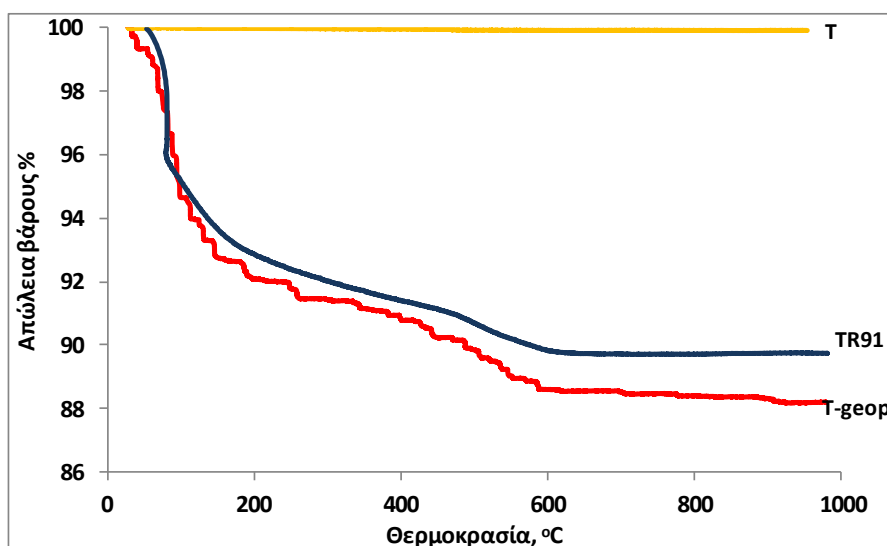
Μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η μείωση του βάρους ενός υλικού μετά από ελεγχόμενη θέρμανση και με αυτό τον τρόπο διερευνώνται οι μηχανισμοί εξάτμισης του περιεχόμενου νερού (Joo and Yong, 2007).

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από πλακάκια (T-geop) και από πλακάκια και ερυθρά ιλύ (TR91), καθώς και της πρώτης ύλης (T) απεικονίζονται στο Σχήμα 5.31. Στο Σχήμα 5.32 απεικονίζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από τούβλα (B-geop), από τούβλα και ερυθρά ιλύ (BR91), από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα (BF102) καθώς και της πρώτης ύλης (B). Τέλος, στο Σχήμα 5.33 παρουσιάζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη ΑΕΚΚ με σκυρία (S10C4) και του γεωπολυμερούς από σκυρόδεμα (C-geop). Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες δείχνουν ουσιαστικά τη μεταβολή του βάρους των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Για όλα τα γεωπολυμερή,

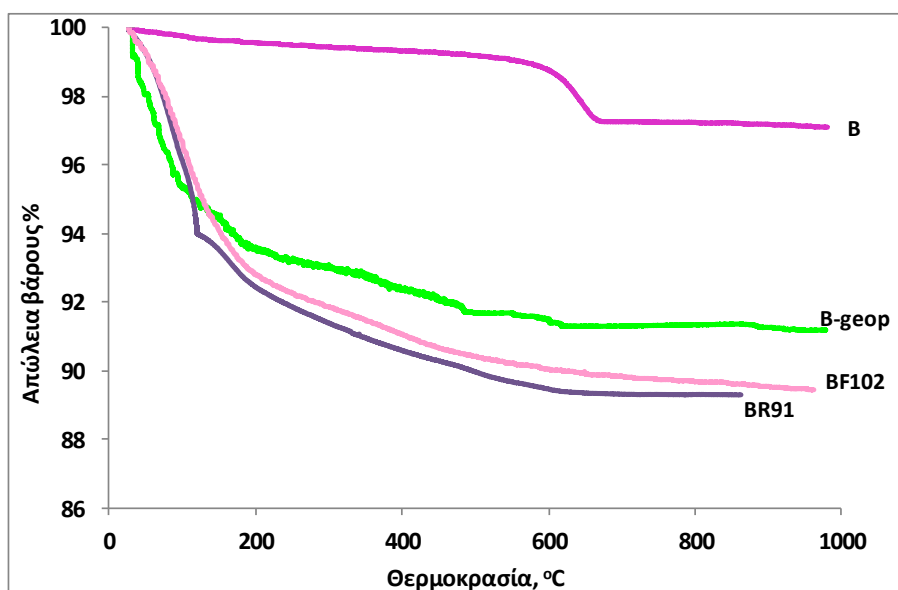
θεωρήθηκε ως αρχικό βάρος 100 mg. Η συνολική απώλεια βάρους για όλα τα γεωπολυμερή των σχημάτων παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 5.9.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C, η απώλεια βάρους οφείλεται σε εξάτμιση του απορροφημένου ή ελεύθερου νερού. Η περιοχή αυτή αναγνωρίζεται από τους Duxson et al. (2007b) ως «Περιοχή 1 - Region I». Σε θερμοκρασίες 100 – 250 °C απελευθερώνεται το νερό των πόρων από το γεωπολυμερικό gel και αναγνωρίζεται ως «Περιοχή 2 - Region II», ενώ σε θερμοκρασίες 250 – 600 °C η απώλεια νερού αποδίδεται σε απομάκρυνση των ιόντων OH⁻ που περιέχονται στο γεωπολυμερικό gel «Περιοχή 3 - Region III». Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (> 600 °C) προκαλεί συρρίκνωση και καταστροφή της δομής «Περιοχή 4 - Region IV», ενώ θεωρείται ότι γύρω στους 600 °C, στις περισσότερες περιπτώσεις, συντελείται μια συμπύκνωση που αποδίδεται σε μία διαδικασία που ομοιάζει με ιξώδη πυροσυσσωμάτωση. Η Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση συντελεί στον προσδιορισμό των περιοχών αυτών, με τη μέτρηση της απώλειας μάζας που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία κάτω από 250 °C σε όλες τις περιπτώσεις, και αποδίδεται στην απώλεια νερού. Το νερό που παραμένει είτε είναι συγκρατημένο με ισχυρούς δεσμούς εντός της μάζας του υλικού είτε είναι δύσκολη η διάχυσή του στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να εξατμίζεται με αργό ρυθμό κατά τη θέρμανση (Subaer and Van Riessen, 2007).

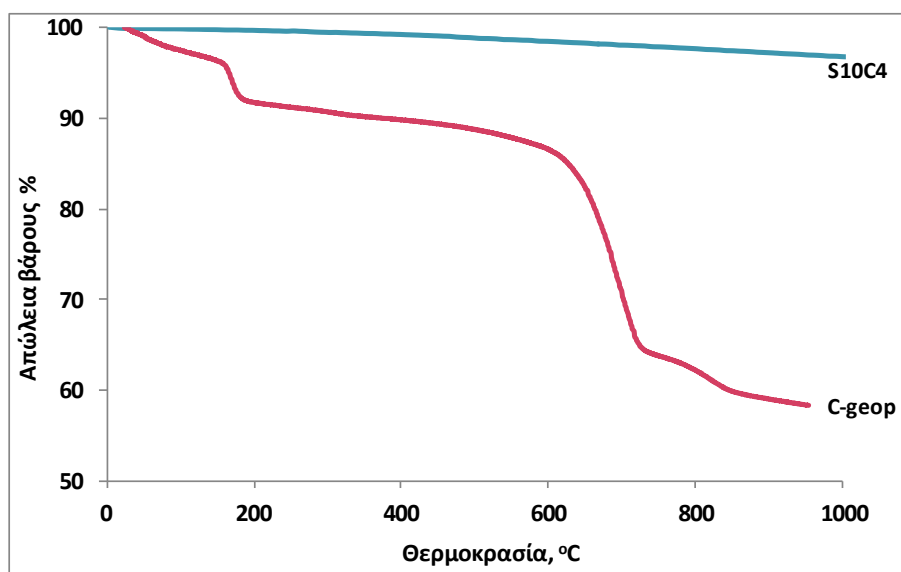
Κατά συνέπεια, αποδεικνύεται ότι η ύπαρξη βέλτιστης ποσότητας νερού είναι απαραίτητη στο αρχικό μίγμα ώστε τα γεωπολυμερή να αποκτήσουν την επιθυμητή αντοχή σε θλίψη, καθώς το νερό αποτελεί χαρακτηριστικό τμήμα κάθε γεωπολυμερικής δομής $(Mn((SiO_2)_z-AlO_2)_n \cdot wH_2O)$. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η αντοχή του γεωπολυμερούς σκυροδέματος (C-geop) που παρουσιάζει τη μέγιστη απώλεια βάρους, αναφορικά 41,7%, αποκτά αντοχή μόλις 13,3 MPa, ενώ όλα τα υπόλοιπα που παρουσιάζουν απώλεια κοντά στο 10% αποκτούν ικανοποιητικές αντοχές που κυμαίνονται από 40 έως 70 MPa περίπου.



Σχήμα 5.31: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από πλακάκια (T-geop) και από πλακάκια και ερυθρά ήλυ (TR91) και της πρώτης ύλης (T)



Σχήμα 5.32: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από τούβλα (B-geop), από τούβλα και ερυθρά ιλύ (BR91), από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα (BF102) και της πρώτης ύλης (B)



Σχήμα 5.33: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και σκωρία (S10C4) και του γεωπολυμερούς σκυροδέματος (C-geop)

Αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από την περίπτωση του γεωπολυμερούς σκυροδέματος, το εγκλωβισμένο νερό απομακρύνεται έως τους 550 °C, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.9, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια τάση σταθεροποίησης του βάρους επειδή δεν

λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που προκαλούν το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων, ενώ παρατηρείται επίσης ταχεία απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες έως 100 °C.

Πίνακας 5.9: Συνολική απώλεια βάρους (%) των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Δείγμα	Συνολική απώλεια βάρους (%)	Θερμοκρασία (°C)
T	0.1	
T-geop	11.8	100-550
TR91	10.2	100-550
B	2.9	100-600-700
B-geop	8.8	100-500
BR91	10.7	100-550
BF102	10.6	100-550
S10C4	12.6	
C-geop	41.7	100-600-700

6. Συμπεράσματα – Προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα

Από τα υλικά των ΑΕΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, τα τούβλα και τα πλακάκια γεωπολυμερίζονται επιτυχώς αποκτώντας υψηλές τιμές αντοχής σε θλίψη που φτάνουν τα 49,5 και 57,8 MPa, αντίστοιχα.

Οι παράγοντες που επιδρούν κυρίως στην απόκτηση αντοχής σε θλίψη είναι η ορυκτολογία και η κοκκομετρία των πρώτων υλών, η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος και η θερμοκρασία θέρμανσης. Ο χρόνος γήρανσης φαίνεται να μην παίζει σημαντικό ρόλο στην απόκτηση αντοχής των γεωπολυμερών. Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών από τούβλα και πλακάκια, είναι συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8-10 M και θερμοκρασία θέρμανσης 80-90 °C για περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα απέκτησαν εμφανώς χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη και δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση τα 14 MPa.

Οι υψηλότερες αντοχές σε θλίψη που αποκτούν τα γεωπολυμερή από τούβλα και πλακάκια αποδίδονται στη χημική σύσταση των πρώτων υλών και πιο συγκεκριμένα στο υψηλό ποσοστό σε SiO₂ και σε Al₂O₃, καθώς και στο χαμηλό ποσοστό σε CaO.

Τα ΑΕΚΚ μπορούν να αναμιχθούν με άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως σκωρία σιδηρονικελίου, ερυθρά ιλύς και ιπτάμενη τέφρα ώστε να αξιοποιηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Στην περίπτωση συνδιαχείρισης των ΑΕΚΚ με άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα, η ορυκτολογία και η κοκκομετρία των προσθετικών υλικών καθώς και τα ποσοστά ανάμιξής τους παίζουν επίσης καταλυτικό ρόλο στην απόκτηση αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη. Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν από αλκαλική ενεργοποίηση των ΑΕΚΚ με σκωρία πλησιάζουν σε αντοχές τα 80 MPa, όταν το ποσοστό προσθήκης σε σκυρόδεμα δεν ξεπερνά το 15% κ.β. Στα γεωπολυμερή που προκύπτουν όταν αναμιχθούν πλακάκια ή τούβλα με ερυθρά ιλύ σε ποσοστό 10 ή 50% κ.β., στα 10M NaOH, η αντοχή αυξάνεται κατά 12 και 53% φτάνοντας έως 65 και 43 MPa, αντίστοιχα. Το σκυρόδεμα και η ερυθρά ιλύς δεν γεωπολυμερίζονται και οι αντοχές των τελικών προϊόντων δεν ξεπερνούν τα 6 MPa.

Η αντοχή των γεωπολυμερών σκυροδέματος ενισχύεται με την προσθήκη έως 20% κ.β. ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης και ξεπερνά τα 20 MPa, λόγω αύξησης της περιεκτικότητας του γεωπολυμερικού μίγματος σε SiO₂ που επηρεάζει το μοριακό λόγο SiO₂/(Al₂O₃+CaO). Στα γεωπολυμερή από τούβλα και ιπτάμενη τέφρα η αντοχή σε θλίψη δεν ξεπερνά την αντοχή των control γεωπολυμερών από τούβλα (~50 MPa), ενώ στα γεωπολυμερή από πλακάκια και ιπτάμενη τέφρα η αντοχή μόλις ξεπερνά τα 30 MPa, είναι δηλαδή μικρότερη από την αντοχή των control γεωπολυμερών από πλακάκια (~60 MPa). Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν όταν στα υλικά από ΑΕΚΚ προστίθενται χαλαζιακή άμμος ή εμπορικό γυαλί σε ποσοστό έως 15% κ.β.

Τα γεωπολυμερή από τούβλα παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά κατά τη δοκιμή θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή η αντοχή τους είναι μεγαλύτερη από 35 MPa μετά από θέρμανση στους 800 °C για 1 ώρα. Η υψηλή ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών αυτών στις υψηλές θερμοκρασίες πιθανότατα οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε Al₂O₃ και επομένως θεωρούνται κατάλληλα για χρήση ως μονωτικά υλικά π.χ σε κτίρια ή σήραγγες. Ωστόσο, η χρήση

προσθετικών υλικών μειώνει την ανθεκτικότητα των τούβλων στις υψηλές θερμοκρασίες και δεν ξεπερνά τα 20 MPa μετά από θέρμανση στους 800 °C (50% χαμηλότερη από τα control γεωπολυμερή από τούβλα). Για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και σκυρόδεμα, οι αντοχές μετά από θέρμανση στους 800 °C είναι αρκετά χαμηλότερες (15 και 4 MPa, αντίστοιχα). Αποδεικνύεται επίσης ότι ούτε η χρήση προσθετικών υλικών συμβάλει στη βελτίωση της ανθεκτικότητάς τους σε υψηλές θερμοκρασίες (μηδενική αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια και ερυθρά ιλύ). Αντίθετα στην περίπτωση συνδιαχείρισης των ΑΕΚΚ με σκωρία, τα γεωπολυμερή είναι αρκετά ανθεκτικά και φτάνουν τα 30 MPa μετά από θέρμανση στους 800 °C.

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ επηρεάζεται από την εμφάνιση σε απιονισμένο νερό και κυρίως όταν υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης (-15 και 60 °C), για διάστημα έως 2 μήνες και η αντοχή μειώνεται κατά 50 και 85%, αντίστοιχα. Η απώλεια αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται κυρίως στον απο-πολυμερισμό της αργιλοπυριτικής δομής όταν υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης - θέρμανσης ή μετά από απορρόφηση νερού σε δοκιμές εμφάνισης. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών με χρήση προσθετικών υλικών επηρεάζεται ακόμη περισσότερο από την εμφάνιση σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό και στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ξεπερνά τα 10 MPa. Ωστόσο, στην περίπτωση χρήσης προσθετικών υλικών οι γεωπολυμερικές δομές είναι ανθεκτικές στις θερμοκρασιακές μεταβολές, εκτός από την περίπτωση των γεωπολυμερών με πλακάκια και ερυθρά ιλύ (καταστροφή γεωπολυμερικής δομής).

Όλα τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ είναι ανθεκτικά όταν υποβάλλονται σε δοκιμή ανθεκτικότητας σε φλόγα και διατηρούν την ακεραιότητά τους ακόμη και μετά από 20 λεπτά θέρμανσης με το λύχνο. Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα επιτρέπουν σε πολύ μικρό βαθμό τη ροή θερμικής ενέργειας και κατά συνέπεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά θερμομόνωσης. Αντίθετα τα γεωπολυμερή από τούβλα κυρίως αλλά και πλακάκια παρουσιάζουν υψηλή ροή θερμικής ενέργειας.

Οι τεχνικές XRD, FTIR και SEM παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την ορυκτολογία και τη μικροδομή των παραγόμενων γεωπολυμερών. Από την τεχνική XRD, προκύπτει ότι η μόνη νέα φάση που σχηματίζεται σε όλα τα γεωπολυμερή είναι ο πирсонίτης, μια διαλυτή και εύθρυπτη φάση που εντοπίζεται κυρίως στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα τα οποία αποκτούν τις χαμηλότερες αντοχές. Μέσω της τεχνικής FTIR εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης στα 1050 cm⁻¹ στα γεωπολυμερή που περιέχουν τούβλα ή πλακάκια, που ουσιαστικά υποδηλώνουν το σχηματισμό άμορφου αργιλοπυριτικού gel εξαιτίας της διαλυτοποίησης των πρώτων υλών σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Οι ζώνες αυτές δεν παρατηρούνται στα δοκίμια από σκυρόδεμα, τα οποία δεν γεωπολυμερίζονται ικανοποιητικά.

Η ομοιόμορφη γεωπολυμερική δομή στα γεωπολυμερή από τούβλα και κατά δεύτερο λόγο από πλακάκια, επιβεβαιώνεται από την ανάλυση SEM, αποδεικνύοντας ότι η αντοχή σε θλίψη επηρεάζεται σε πολύ μικρότερο βαθμό μετά από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες ή δοκιμές εμφάνισης ή υποβολής τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης, σε σχέση με τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα.

Μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η απώλεια βάρους των γεωπολυμερών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις το εγκλωβισμένο νερό (κρυσταλλικό νερό) απομακρύνεται έως τους 550 °C. Επίσης παρατηρείται ταχεία απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες έως 100 °C.

6.2 Προτάσεις

Οι ακόλουθες προτάσεις μπορούν να ληφθούν υπόψη για πιθανή μελλοντική διερεύνηση στο συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο.

- Η μελέτη επίδρασης οργανικών υλικών όπως π.χ. guar ή chitosan ως προσθετικά υλικά, στην αντοχή των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ σε θλίψη.
- Η προσθήκη ρινισμάτων μετάλλων στο γεωπολυμερικό μίγμα και η μελέτη επίδρασης στην αντοχή των τελικών προϊόντων.
- Η χρήση αδρανών υλικών στο γεωπολυμερικό μίγμα κατ' αντιστοιχία με το σκυρόδεμα.
- Η επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών.
- Η μελέτη γεωχημικής σταθερότητας των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τον χρόνο σε άλλα περιβάλλοντα.
- Η διερεύνηση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε φλόγα.
- Ο βαθμός σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων.
- Η προσθήκη νανοϋλικών για την αύξηση της αντοχής.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

1. Αναθεώρηση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων (ΑΕΣΔΑ) (2013). Υφιστάμενη κατάσταση διαχείρισης αποβλήτων και αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης.
2. Αναθεώρηση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων (ΑΕΣΔΑ) (2014). Σχέδια διαχείρισης αποβλήτων ανά ρεύμα αποβλήτου, με χρονικό ορίζοντα ολοκλήρωσης και άμεσους – μεσοπρόθεσμους και μακροπρόθεσμους στόχους, 4^ο παραδοτέο.
3. Αναστασοπούλου Μ., Βασιλείου Β., Καραλής Κ. και Παπανικολόπουλος Π. (2012). Ανακύκλωση οικοδομικών απορριμμάτων. ΤΕΕ, Πάτρα.
4. Γιαννοπούλου Ι. και Πάνιας Δ. (2008). Γεωπολυμερή Δομικά Υλικά από Στερεά Αργιλοπυριτικά Παραπροϊόντα. 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών, ΤΕΕ Αθήνα 21-23 Μαΐου.
5. Γαρδέλης Γ. (2011). Διαχείριση οικοδομικών αποβλήτων, περίπτωση Ν. Αττικής. Μεταπτυχιακή εργασία. Διατμηματικό πρόγραμμα. Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. – Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, Πανεπιστημίο Πειραιώς.
6. Γκαλμπένης Χ.Τ. και Τσίμας Σ. (2005). Διαχείριση οικοδομικών απορριμμάτων – Η παρούσα κατάσταση στην Ελλάδα. Πρακτικά 1ου συνεδρίου για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση (ΕΒΙΠΑΡ), Θεσσαλονίκη, 24-26 Νοεμβρίου 2005, 367-374.
7. Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκεραμικών, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά, Ελλάδα: Πολυτεχνείο Κρήτης.
8. Κουτάντου Π. (2004). Διαχείριση – ανακύκλωση δομικών αδρανών αποβλήτων από την κατασκευή και κατεδάφιση οικοδομικών και τεχνικών έργων. Η περίπτωση της Ελλάδας. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή Α.Π.Θ.
9. Μουσιόπουλος Ν., Ιακώβου Ε., Παπαδόπουλος Α., Αχίλλας Χ., Αηδόνης Δ., Αναστασέλος Δ. και Μπανιάς Γ. (2007). Αξιοποίηση αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων, Τμήμα Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή Α.Π.Θ., ΥΔΡΟΓΑΙΑ, Τιμητικός Τόμος στον Καθηγητή Χρήστο Τζιμόπουλο, 413-423.

Ξενόγλωσση

1. Ahmari S., Ren X., Toufigh V. and Zhang L. (2012). Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash. *Construction and Building Materials* 35, pp. 718–729.
2. Alex T.C., Kalinkin A.M., Nath S.K., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Tyukavkina V.V. and Kumar S. (2013). Utilization of zinc slag through Geopolymerization: influence of milling atmosphere. *International Journal of Mineral Processing* 123, pp. 102-107.
3. Allahverdi A. and Kani E.N. (2009). Construction wastes as raw materials for geopolymer binders. *International Journal of Civil Engineering* 7 (3), pp. 154–160.
4. Allahverdi A. and Skvara F. (2001). Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements. *Ceramics-Silikaty* 45 (4), pp. 143–149.
5. Allahverdi A. and Skvara F. (2005). Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements. Part 1. Mechanisms of corrosion at relatively high concentrations. *Ceramics-Silikaty* 49, pp. 225.

6. Ambroise J., Maximilien S. and Pear J. (1994). Properties of metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials* 1, pp. 161-168.
7. Arian M. (2009). Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Journal of Construction and Building Materials* 23, pp. 62-70.
8. Babushkin V.J., Matveyev G.M. and Mchedlov-Petrosyan O.P. (1985). Thermodynamics of Silicates. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1985, 459 Seiten, 93 Abbildungen, 135 Tabellen, 250.
9. Bakharev T. (2005a). Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 35, pp. 1233–1246.
10. Bakharev T. (2005b). Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research* 35, pp. 658–670.
11. Bakharev T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 36, pp. 1134–1147.
12. Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. and Thaumaturgo C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2, pp. 309-317.
13. Barbosa V.F.F. and K.J.D. MacKenzie, (2003a). Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Materials Letters* 57, pp. 1477-1482.
14. Barbosa V.F.F. and Mackenzie K.J.D. (2003b). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin* 38, pp. 319-331.
15. Barsoum M.W., Ganguly A. and Hug G. (2006). Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt. *Journal of the American Ceramic Society* 89, pp. 3788–3796.
16. Bell J.L., Gordon M. and Kriven W.M. (2005). Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26, pp. 407–413.
17. Berge B. (2000). The ecology of Building Materials. *Architectural Press*, Great Britain.
18. Bobirică C., Shim J.H., Pyeon J.H. and Park J.Y. (2015). Influence of waste glass on the microstructure and strength of inorganic polymers. *Ceramics International* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.160>.
19. Bringezu S. and Schutz H. (1998). Material flows-construction materials and packaging. Sub-group meeting on statistics on scarce and hazardous material of the working group 'statistics of the environment'. Luxembourg: joint Eurostat/EFTA Group.
20. Brodersen J., Juul J. and Jacobsen H. (2002). Review of selected waste streams: Sewage sludge, construction and demolition waste, waste oils, waste from coal-fired power plants and biodegradable municipal waste. Project manager Tsotsos D. Technical report. European Topic Centre on Waste and European Environment Agency. Copenhagen. Available online at: <http://www.eea.europa.eu/publications/>. Πρόσβαση: 11/01/15.
21. C&D World (2012). The Official Publication of the Construction Materials Recycling Association (CMRA), MININGmedia International, Volume 5, No 3. Available online at: <http://cdw.epubxp.com/i/63059/32>. Πρόσβαση: 12/05/15.
22. Chindaprasirt P., Rattanasak U. and Taebuanhuad S. (2013). Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer. *Advanced Powder Technology* 24, pp. 703-707.

23. Cioffi R., Maffucci L. and Santoro L. (2003). Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling* 40(1), pp. 27-38.
24. Comrie D.C. and Davidovits J. (1988). Waste containment technology for management of uranium mill tailings. Parer 117th Annual Meeting of the Society of Mining Engineers, USA, Jan. 25, Phoenix. AZ.
25. Comrie D.C. and Kriven W.M. (2003). Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application. *Ceramic Transactions* 153, pp. 211–225.
26. Criado M., Fernández-Jiménez A., De La Torre A.G., Aranda M.A.G. and Palomo A. (2007). An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research* 37, pp. 671–679.
27. Davidovits J. (1981). Mineral polymers and methods of making them, *US Patent* 4349386 A.
28. Davidovits, J. (1982). The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information. *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information*, EUR 7716. Luxembourg, Commission of the European Communities.
29. Davidovits J. (1984). Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. *US Patent* 4472199 A.
30. Davidovits J. (1988a). Geopolymer Chemistry and Properties. In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, 1, pp. 25-48.
31. Davidovits J. (1988b). Geopolymers of the First Generation: SILIFACE Process. In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, 1, pp. 49-67.
32. Davidovits J. and Davidovics M. (1988c). Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 9, pp. 835-842.
33. Davidovits J. (1991). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, pp. 1633-1656.
34. Davidovits J. (1994). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Materials Education* 16, pp. 91–139.
35. Davidovits J. (1994a). Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials. *US Patent* 5349118 A.
36. Davidovits J. (1999). Fire proof geopolymeric cements. In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, France, 30 June-2 July, pp. 165-169.
37. Davidovits J. and Davidovits F. (2001). The Pyramids: An Enigma Solved. 2nd Revised Ed., Saint-Quentin, France, Éditions J. Davidovits.
38. Davidovits J. (2008). Geopolymer Chemistry and Applications, Saint-Quentin, France, Institut Géopolymère.
39. De Silva P. and Sagoe-Crenstil K. (2008). Medium-term phase stability of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O geopolymer system. *Journal of Cement and Concrete Research* 38, pp. 870-876.
40. De Silva P., Sagoe-Crenstil K. and Sirivivatnanon V. (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research* 32 (12), pp. 1971–1979.
41. Donovan C.T. (1991). Construction and demolition waste processing: new solutions to an old problem. *Resource Recycling* 10(8), pp. 146–155.
42. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M. and Van Deventer J.S.J. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and

- mechanical properties. *Journal of Colloids and Surfaces, A-Physicochemical and Engineering Aspects* 269, pp. 47–58.
43. Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Luckey G.C., Palomo A. and Van Deventer J.S.J. (2007a). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, pp. 2917-2933.
 44. Duxson P., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2007b). Characteristics of thermal shrinkage and weight loss in Na-geopolymer derived from metakaolin. *Journal of Materials Science* 42 (9), pp. 3044–3054.
 45. EC DG ENV (European Commission Directorate-General for the Environment) (2011). A project under the Framework contract ENV.G.4/FRA/2008/0112, Service Contract on Management of Construction and Demolition Waste – SR1, Final Report Task 2, http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/2011_CDW_Report.pdf. Πρόσβαση: 10/01/15.
 46. Elimbi A., Tchakoute H.K. and Njopwouo D. (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Journal of Construction and Building Materials* 25, pp. 2805–2812.
 47. European Commission (EC) (2000). Management of construction and demolition waste. Directorate – General Environment, Brussels, Belgium.
 48. European Environment Agency (EEA) (2002). Case studies on waste minimization practices in Europe. European Topic Centre on Waste. Topic Report. Copenhagen, Denmark.
 49. European Commission (EC) (2007). End of Waste – Aggregates Case Study. Directorate – General, Joint Research Centre.
 50. Fatta D., Papadopoulos A., Sgourou E., Moustakas K., Kourmoussis F., Mentzis A. and Loizidou M. (2003). Generation and management of construction and demolition waste in Greece-an existing challenge. *Resources, Conservation and Recycling* 40, pp. 81–91.
 51. Fernández-Jiménez A. and Palomo A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. *Cement and Concrete Research* 35, pp. 1984-1992.
 52. Fernández-Jiménez A., Palomo A. and Criado M. (2006). Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción* 56, pp. 51–65.
 53. Fernández-Jiménez A., García-Lodeiro I. and Palomo A. (2007). Durability of alkali activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science* 42, pp. 3055–3065.
 54. Fletcher R.A., MacKenzie K.J.D., Nicholson C.L. and Shimada S. (2005). The composition range of aluminosilicate polymers. *Journal of European Ceramic Society* 25, pp. 1471-1477.
 55. Giancaspro J., Balaguru P.N. and Lyon R.E. (2006). Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures. *Journal of Materials in Civil Engineering* 18, pp. 390–397.
 56. Glukhovskiy V.D., Rostovskaya G.S. and Rumyna G.V. (1980). High strength slag-alkali cement. *7th International Congress on the Chemistry of Cements*, Paris, France, III, pp. 164–168.
 57. Görhan G. and Kürklü G. (2014). The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites: Part B* 58, pp. 371–377.
 58. Granizo M.L, Alonzo S., Blanco-Varela M.T. and Palomo A. (2002). Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of American Ceramic Society* 85, pp. 225-231.

59. Grutzeck M.W. and Siemer D.D. (1997). Zeolites synthesised from class F fly ash and sodium aluminate slurry. *Journal of American Ceramic Society* 80, pp. 2449-2458.
60. Habert G., Billard C., Rossi P., Chen C. and Roussel N. (2010). Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Journal of Cement and Concrete Research* 40, pp. 820-826.
61. Habert G., D'Espinose de Lacaillerie J.B. and Roussel N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production* 19, pp. 1229-1238.
62. Hanjitsuwan S., Hunpratub S., Thongbai P., Maensiri S., Sata V. and Chindaprasirt P. (2014). Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. *Cement and Concrete Composites* 45, pp. 9–14.
63. Hardjito D. and Rangan B.V. (2005). Development and properties of low-calcium fly ash based geopolymer concrete. Research report GC, 1, Australia, Perth, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, pp. 1–94.
64. He H., Yue Q., Qi Y., Gao B., Zhao Y., Yu H., Li J., Li Q. and Wang Y. (2012). The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies. *Applied Clay Science* 70, pp. 67-73.
65. Heah C.Y., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A.M., Bnhussain M., Luqman M., Khairul Nizar I., Ruzaidi C.M. and Liew Y.M. (2012). Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 35, pp. 912–922.
66. Ikeda K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* 114, pp. 497-500.
67. Islam A., Alengaram U.J., Jumaat, M.Z. and Bashar I.I. (2014). The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash fly ash based geopolymer mortar. *Materials and Design* 56, pp. 833-841.
68. Joo H.H. and H.C. Yong (2007). Physico-chemical properties of protein-bound polysaccharide from *Agaricus blazei* Murill prepared by ultrafiltration and spray drying process. *International Journal of Food Science and Technology* 42, pp. 1-8.
69. Komljenović M., Baščarević Z. and Bradić V. (2010). Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *Journal of Hazardous Materials* 181 (1–3), pp. 35–42.
70. Kriven W.M., Bell J.L. and Gordon M. (2004). Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 25, pp. 57–79.
71. Krivenko P.V. (1994). Influence of physico-chemical aspects of early history of a slag alkaline cement stone on stability of its properties. *1st International Conference on Reinforced Concrete Materials in Hot Climates*, United Arab Emirates University, Dubai, United Arab Emirates.
72. Krivenko P.V. and Kovalchuk G.Y. (2007). Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *Journal of Materials Science* 42(9), pp. 2944–2952.
73. Komnitsas K.A. (2011). Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering* 21, pp. 1023–1032.
74. Komnitsas K. and Zaharaki D. (2007). Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20, pp. 1261–1277.
75. Komnitsas K. and Zaharaki D. (2012). Long term behaviour of ferronickel slag inorganic polymers in various environments. *Fresenius Environmental Bulletin* 21 (8c).

76. Komnitsas K., Zaharaki D. and Perdikatsis V. (2007). Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *Journal of Materials Science* 42, pp. 3073-3082.
77. Komnitsas K., Zaharaki D. and Perdikatsis V. (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *Journal of Hazardous Materials* 161, pp. 760–768.
78. Komnitsas K., Zaharaki D. and Bartzas G. (2013). Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. *Applied Clay Science* 73 (2013) 103–109
79. Komnitsas K., Zaharaki D., Vlachou A., Bartzas G. and Galetakis M. (2015). Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology* 26, pp. 368-376.
80. Lampris C., Lupo R. and Cheeseman C.R. (2009). Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants. *Waste Management* 29, pp. 368–373.
81. Lee W.K.W. and Van Deventer J.S.J. (2002). The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids and Surfaces A* 212, pp. 27-44.
82. Lemougna P.N. and MacKenzie K.J.D. (2011). Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International* 37(8), pp. 3011-3018.
83. Li Q., Xu H., Li F., Li P., Shen L. and Zhai J. (2012). Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes. *Fuel* 97, pp. 366-372.
84. Liew Y.M., Kamarudin H., Mustafa A.M., Luqman M., Nizar I.K. and Ruzaidi C.M. (2012). Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. *Construction and Building Materials* 30, pp. 794-802.
85. López-Gayarre F., López-Colina C., Serrano-López M.A., García Taengua E., López Martínez A. (2011). Assessment of properties of recycled concrete by means of a highly fractioned factorial design of experiment. *Construction and Building Materials* 2, pp. 3802–3809.
86. Lyon R.E., Balaguru P.N., Foden A., Sorathia U., Davidovits J. and Davidovics M. (1997). Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire and Materials* 21, pp. 67–73.
87. Majidi B. (2009). Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. *Materials Technology* 24(2), pp. 79–87.
88. Malek R.I.A, Licastro P.M., Roy D.M. and Langton C.A. (1986). Slag cement low level radioactive waste forms at Savannah River Plant. *Ceramic Bulletin* 65, pp. 1578–1583.
89. Maragkos I., Giannopoulou I.P., and Pantias D. (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Journal of Minerals Engineering* 22, pp. 196-203.
90. Marinković S., Randonjanin V., Mašev M. and Ignjatović I. (2010). Comparative environmental assessment of natural and recycled aggregate concrete. *Waste management* 30 (11).
91. McCormick A.V., Bell A.T. and Radke C.J. (1989). Influence of alkalimetal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions. *Journal of Physical Chemistry* 93(5), pp. 1737-1741.
92. Mijarsh M.J.A., Megat Johari M.A. and Ahmad Z.A. (2014). Synthesis of geopolymer from large amounts of treated palm oil fuel ash: Application of the Taguchi method in investigating the main parameters affecting compressive strength. *Construction and Building Materials* 52, pp. 473–481.

93. Mohapatra R. and Rao J.R. (2001). Some aspects of characterisation, utilisation and environmental effects of fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(1), pp. 9–26.
94. Muñoz J.F., Easton T. and Dahmen J. (2015). Using alkali-activated natural aluminosilicate minerals to produce compressed masonry construction materials. *Construction and Building Materials* 95, pp. 86–95.
95. Murray H.H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Journal of Applied Clay Science* 17, pp. 207–221.
96. NACE Rev.2 , Statistical classification of economic activities in the European Community Eurostat, 2008
97. Nath S.K. and Kumar S. (2013). Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. *Construction and Building Materials* 38, pp. 924–930.
98. Nazari A. and Sanjayan G.J. (2015). Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation for prediction of compressive strength evolution of geopolymer. *Ceramics International* 41, pp. 3301–3304.
99. NTUA (ed.) (2002). Report to Eurostat. Collection of Data related to the waste produced by (i) Constructions, demolitions and excavations and (ii) Mining, quarrying activities, grinding and milling for Greece. Eurostat, Unit F-3 Environment, Luxembourg.
100. Ogundiran M.B., Nugteren H.W. and Witkamp G.J. (2012). Immobilisation of lead smelting slag within spent aluminatefly ash based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials* 248, pp. 29–36.
101. Onisei S., Pontikes Y., Van Gerven T., Angelopoulos G.N., Velea T., Predica V. and Moldovan P. (2012). Synthesis of inorganic polymers using fly ash and primary lead slag. *Journal of Hazardous Materials* 205, pp. 101–110.
102. Ozer I. and Soyer-Uzun S. (2015). Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceramics International* 41, pp. 10192–10198.
103. Pan Z., Sanjayan J.G. and Rangan B.V.(2009). An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature. *Journal of Materials Science* 44(7), pp. 1873–1880.
104. Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th. and Kakali G. (2007). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science* 42, pp. 2967–2973.
105. Pantias D., Giannopoulou I. and Perraki Th. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 301, pp. 246–254.
106. Palomo A., Macias A., Blanco M.T. and Puertas F. (1992). Physical, chemical and mechanical characterization of geopolymer. In: Proceedings of the 9th international congress on the chemistry of cement, pp. 505–511.
107. Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T. (1999a). Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29, pp. 1323–1329.
108. Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T. and Grutzeck M.W. (1999b). Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research* 29(7), pp. 997–1004.
109. Phair J.W. (2001). Compositional effects and microstructure of fly ashbased geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.

110. Phair J.W. and Van Deventer J.S.J. (2002). Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66(1-4), pp. 121-143.
111. Phetchuay C., Horpibulsuk S., Suksiripattanpong C., Chinkulkijniwat A., Arulrajah A. and Disfani M.M. (2014). Calcium carbide residue: alkaline activator for clay-fly ash geopolymer. *Construction and Building Materials* 69, pp. 285-294.
112. Phoo-ngernkham T., Maegawa A., Mishima N., Hatanaka S. and Chindaprasirt P. (2015). Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer. *Construction and Building Materials* 91, pp. 1-8.
113. Provis J.L., Lukey G.C. and van Deventer J.S.J. (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? – A re-examination of existing results. *Chemistry of Materials* 17, pp. 3075-3085.
114. Provis J.L., Yong C.Z., Duxson P. and Van Deventer J.S.J. (2009). Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 336, pp. 57-63.
115. Provis J.L., Duxson P. and van Deventer J.S.J. (2010). The role of particle technology in developing sustainable construction materials. *Advanced Powder Technology* 21, pp. 2-7.
116. Puligilla S. and Mondal P. (2013). Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and Concrete Research* 43, pp. 70-80.
117. Purdon A.O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry* 59, pp. 191-202.
118. Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Wastiels J. and Wu X. (1996). Low temperature synthesized aluminosilicate glasses Part I: low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Journal of Materials Science* 31, pp. 71-79.
119. Rajamma R., Labrincha J.A. and Ferreira V.M. (2012). Alkali activation of biomass fly ash-metakaolin blends. *Fuel* 98, pp. 265-271.
120. Rapazote J.G., Laginhas C. and Teixeira-Pinto A. (2011). Development of building materials through alkaline activation of construction and demolition waste (CDW) - Resistance to acid attack. *Advances in Science and Technology* 69, pp. 156-63.
121. Rashad A.M. (2013). A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials* 47, pp. 29-55.
122. Rattanasak U. and Chindaprasirt P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering* 22, pp. 1073-1078.
123. Reig L., Tashima M.M., Borrachero M.V., Monzó J., Cheeseman C.R. and Payá J. (2013). Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials* 43, pp. 98-106.
124. Rickard W.D.A., Williams R., Temuujin J. and van Riessen A. (2011). Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymer in high temperature applications. *Materials Science and Engineering* 528, pp. 3390-3397.
125. Rickard W.D.A., Temuujin J. and van Riessen A. (2012). Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 388, pp. 1830-1839.
126. Roy D.M. and Langton C.A. (1989). Characterization of cement-based ancient building materials for a repository in tuff, LA-11527-MS, Los Alamos National Lab., Los Alamos, NM, 1-100.

127. Sata V., Sathonsaowaphak A. and Chindaprasirt P. (2012). Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Composites* 34(5), pp. 700–708.
128. Shi C., Krivenko P. and Roy D. (2006). Alkali-Activated Cements and Concretes. Published by Taylor Francis Ltd, United Kingdom.
129. Silverstrim T., Rostami H., Clark J. and Martin J. (1997). Microstructure and Properties of Chemically Activated Fly Ash Concrete. Proceedings of 19th International Conference of Cement Microscopy. International Cement Microscopy Association, pp. 355–373.
130. Smith J.W. and Comrie D.C. (1988). Geopolymeric building materials in third world countries. In Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1, pp. 89-92.
131. Socrates G. (2001). Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons Ltd, 3rd edition, England.
132. Somma K., Jaturapitakkul C., Kajitvichyanukul P. and Chindaprasirt P. (2011). NaOH - activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel* 90, pp. 2118-2124.
133. Song X.J., Marosszeky M., Brungs M., and Chang Z.T. (2005). Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack. Geopolymer 2005 Proceedings, pp. 157–160.
134. Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul C. and Chindaprasirt P. (2010). Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based Geopolymer. *Journal of Construction and Building Materials* 24, pp. 236-240.
135. Subaer van Riessen A. (2007). Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. *Journal of Materials Science* 42(9), pp. 3117-3123.
136. Sukmak P., Horppibulsuk S. and Shen S.L. (2013a). Strength development in clay-fly ash geopolymer. *Construction and Building Materials* 40, pp. 566–574.
137. Sukmak P., Horppibulsuk S., Shen S.L., Chindaprasirt P. and Suksiripattqanapong C. (2013b). Factors influencing strength development in clay–fly ash geopolymer. *Construction and Building Materials* 40, pp. 1125–1136.
138. Sukmak P., Silva P.D., Horpibulsuk S. and Chindaprasirt P. (2014). Sulphate resistance of clay–Portland cement and clay-high calcium fly ash geopolymer. *Journal of Materials in Civil Engineering* 27 (5). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001112.
139. Sun Z., Cui H., An H., Tao D., Xu Y., Zhai J. and Li Q. (2013). Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials* 49, pp. 281–287.
140. Symonds Group Ltd. (1999). Construction and demolition waste management practices, and their economic impacts. Final Report to DGXI, European Commission.
141. Talling B. (2002). Geopolymers give fire safety to cruise ships. Geopolymers 2002. Turn Potential into Profit, Melbourne, Australia, Lukey, G. C. (Ed.), CD-ROM Proceedings.
142. Temuujin J., Rickard W. and van Riessen A. (2013). Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. *Advanced Powder Technology* 24, pp. 495-498.
143. Tiruta – Barna L., Benetto E. and Yves P. (2007). Environmental impact and risk assessment of mineral wastes reuse strategies: Review and critical analysis of approaches and applications. *Resources, Conservation and Recycling* 50, pp. 351-379.

144. USEPA: Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) (1990). Method 1311, Revision 0.
145. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.G.J. and Lorenzen L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* 10(7), pp. 659-669.
146. Van Jaarsveld J., Van Deventer J. and Lorenzen L. (1998). Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B* 29(1), pp. 283–291.
147. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. and Schwartzman A. (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics. *Minerals Engineering* 12(1), pp. 75-91.
148. Van Jaarsveld J.G.S. (2000). The Physical and Chemical Characterization of Fly Ash Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
149. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. and Lukey G.C. (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89(1-3), pp. 63-73.
150. Villa C., Pecina E.T., Torres R. and Gómez L. (2010). Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials* 24, pp. 2084-2090.
151. Villoria Sáez P.V., Del Río Merino M. and Porras-Amores C. (2011). Managing construction and demolition (C&D) waste – a European perspective. International Conference on Petroleum and Sustainable Development IPCBEE. vol. 26. IACSIT Press, Singapore.
152. Wang H., Li H. and Yan F. (2005). Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers. *Journal of Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects* 268, pp. 1–6.
153. Xie Z. and Yunping X. (2001). Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. *Cement and Concrete Research* 31, pp. 1245–9.
154. Xu H. (2001). Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
155. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (1999). The geopolymerisation of natural alumino-silicates. In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, France, June 30-July 2, pp. 43-64.
156. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59(3), pp. 247-266.
157. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2000b). Ab initio calculations on the five-membered alumino-silicate framework rings model: implications for dissolution in alkaline solutions. *Journal of Computers and Chemistry* 24, pp. 391-404.
158. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2002a). Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. *Cement and Concrete Research* 32, pp. 1705-1716.
159. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2002b). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15, pp. 1131-1139.
160. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2003). The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspar. *Journal of Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects* 216, pp. 27-44.

161. Yeheyis M., Hewage K., Shahria Alam M., Eskicioglu C. and Sadiq R. (2013). An overview of construction and demolition waste management in Canada: a lifecycle analysis approach to sustainability. *Clean Technologies and Environmental Policy* 15, pp. 81–91.
162. Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L. and Van Deventer J.S.J. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerization. *Cement and Concrete Research* 38, pp. 554-564.
163. Yunsheng Z., Wei S., Qianli C. and Lin C. (2007). Synthesis and heavy metal immobilisation behaviour of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 143, pp. 206-213.
164. Yusuf M.O., Megat Johari M.A., Ahmad Z.A. and Maslehuddin M. (2014). Evolution of alkaline activated ground blast furnace slag ultrafine palm oil fuel ash based concrete. *Materials and Design* 55, pp. 387-393.
165. Zaharaki D. and Komnitsas K. (2012). Long term behaviour of ferronickel slag inorganic polymers in various environments. *Fresenius Environmental Bulletin* 21(8c), pp. 2436-2440.
166. Zhang Z., Yao X. and Zhu H. (2010). Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II. Microstructure and anticorrosion mechanism. *Applied Clay Science* 49, pp. 7–12.

Διαδίκτυο

1. <http://www.oryktosploutos.net>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 20/05/15
2. <http://www.eoan.gr/el/content/14>, ΥΠΕΚΑ, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 13/10/14
3. http://ec.europa.eu/atoz_en.htm, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 29/09/14
4. <http://www.eedsa.gr/Contents.aspx?CatId=79>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 11/10/14
5. http://www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE/PAGE-themes?p_param=A1301, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 14/05/15
6. <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=439&language=el-GR>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 03/10/14
7. <http://scp.eionet.europa.eu/>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 29/09/14
8. <http://www.geopolymer.org>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 23/09/14

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Ταξινόμηση ΑΕΚΚ σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων

<i>Κωδικός κατηγορίας</i>	<i>Περιγραφή</i>
17 01	σκυρόδεμα, τούβλα, πλακίδια και κεραμικά
17 01 01	σκυρόδεμα
17 01 02	τούβλα
17 01 03	πλακίδια και κεραμικά
17 01 06*	μείγματα ή επιμέρους συστατικά από σκυρόδεμα, τούβλα, πλακίδια και κεραμικά που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 01 07	μείγμα σκυροδέματος, τούβλων, πλακιδίων και κεραμικών εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 01 06
17 02	ξύλο, γυαλί και πλαστικό
17 02 01	ξύλο
17 02 02	γυαλί
17 02 03	πλαστικό
17 02 04*	γυαλί, πλαστικό και ξύλο που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες ή έχουν μολυνθεί από αυτές
17 03	μείγματα ασφάλτου και ορυκτής πίσσας, λιθανθρακόπισσα και προϊόντα πίσσας
17 03 01*	μείγματα ορυκτής ασφάλτου που περιέχουν λιθανθρακόπισσα
17 03 02	μείγματα ορυκτής ασφάλτου εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 03 01
17 03 03*	λιθανθρακόπισσα και προϊόντα πίσσας
17 04	μέταλλα (περιλαμβανομένων και των κραμάτων τους)
17 04 01	χαλκός, μπρούντζος, ορείχαλκος
17 04 02	αλουμίνιο
17 04 03	μόλυβδος
17 04 04	ψευδάργυρος
17 04 05	σίδηρος και χάλυβας
17 04 06	κασσίτερος
17 04 07	ανάμεικτα μέταλλα
17 04 09*	απόβλητα μετάλλων μολυσμένα από επικίνδυνες ουσίες
17 04 10*	καλώδια που περιέχουν πετρέλαιο, λιθανθρακόπισσα και άλλες επικίνδυνες ουσίες
17 04 11	καλώδια εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 04 10
17 05	χώματα (περιλαμβανομένων χωμάτων εκσκαφής από ρυπασμένες τοποθεσίες), πέτρες και μπάζα εκσκαφών
17 05 03*	χώματα και πέτρες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 05 04	χώματα και πέτρες εκτός των αναφερόμενων στο σημείο 17 05 03
17 05 05*	μπάζα εκσκαφών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 05 06	μπάζα εκσκαφών εκτός των αναφερόμενων στο σημείο 17 05 05
17 05 07*	έρμα σιδηροτροχιών που περιέχει επικίνδυνες ουσίες
17 05 08	έρμα σιδηροτροχιών εκτός εκείνου που αναφέρεται στο σημείο 17 05 07
17 06	μονωτικά υλικά και υλικά δομικών κατασκευών που περιέχουν αμίαντο

17 06 01*	μονωτικά υλικά που περιέχουν αμίαντο
17 06 03*	άλλα μονωτικά υλικά που αποτελούνται από επικίνδυνες ουσίες ή τις περιέχουν
17 06 04	μονωτικά υλικά εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στα σημεία 17 06 01 και 17 06 03
17 06 05*	υλικά δομικών κατασκευών που περιέχουν αμίαντο
17 08	υλικά δομικών κατασκευών με βάση τη γύψο
17 08 01*	υλικά δομικών κατασκευών με βάση τη γύψο μολυσμένα από επικίνδυνες ουσίες
17 08 02	υλικά δομικών κατασκευών με βάση τη γύψο εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 08 02
17 09	άλλα απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων
17 09 01*	απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων που περιέχουν υδράργυρο
17 09 02*	απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων που περιέχουν PCBs (πολυχλωριωμένα διφαινύλια), π.χ. στεγανωτικά υλικά, δάπεδα με βάση ρητίνες, μονάδες στεγανοποιημένης υαλόφραξης, πυκνωτές
17 09 03*	άλλα απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων (περιλαμβανομένων μειγμάτων αποβλήτων) που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 09 04	μείγματα αποβλήτων δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στα σημεία 17 09 01, 17 09 02 και 17 09 03

* κατηγορίες οι οποίες περιέχουν απόβλητα που χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα