



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Π.Μ.Σ. Γεωτεχνολογία & Περιβάλλον

Μεταπτυχιακή εργασία

«Γεωπολυμερισμός θαλάσσιων ιζημάτων»

Κωνσταντία Α. Λεωνιδάκη

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Κ. Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)

Δ. Βάμβουκα, Καθηγήτρια

Μ. Γαλετάκης, Αναπλ. Καθηγητής

Χανιά

Οκτώβριος, 2015

*Στην Βαρβάρα, στον Τάσο,
στον Ηλία και στον Δημήτρη*

Περιεχόμενα

Πρόλογος – Ευχαριστίες	iv
Περίληψη.....	vi
Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή	1
1.2 Δομή εργασίας	3
Κεφάλαιο 2^ο: Γεωπολυμερισμός.....	4
2.1 Ιστορική αναδρομή	4
2.2 Φύση και δομή γεωπολυμερών	5
2.3 Σύνθεση και χημεία γεωπολυμερών.....	8
2.4 Γεωπολυμερισμός αργιλοπυριτικών ορυκτών.....	11
2.5 Ιδιότητες γεωπολυμερών	12
2.5.1 Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών	14
2.6 Εφαρμογές γεωπολυμερών	16
2.7 Σκυρόδεμα και γεωπολυμερή	18
2.8 Γεωπολυμερισμός ιζημάτων	21
2.9 Γεωπολυμερισμός ΑΕΚΚ.....	22
2.10 Γεωπολυμερισμός σκωρίας.....	23
2.11 Γεωπολυμερισμός ιπτάμενης τέφρας.....	24
Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματική μεθοδολογία.....	26
3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	26
3.1.1 Θαλάσσια ιζήματα λιμένων Σούδας και Πάτρας	27
3.1.2 Απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)	30
3.1.3 Σκωρία σιδηρονικελίου	32
3.1.4 Ιπτάμενη τέφρα.....	34

3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία	35
3.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης	41
3.4 Δοκιμές ανθεκτικότητας.....	42
3.5 Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης	46
3.5.1 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)	46
3.5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	47
3.5.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR).....	47
3.5.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)	48
Κεφάλαιο 4^ο: Αποτελέσματα	50
4.1 Επίδραση συγκέντρωσης αλκαλικού διαλύματος	50
4.2 Συνδιαχείριση ΑΕΚΚ με θαλάσσια ιζήματα.....	54
4.2.1 Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από πλακάκια – ίζημα.....	54
4.2.2 Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από τούβλα – ίζημα	57
4.2.3 Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα – ίζημα.....	61
4.2.4 Αντοχή σε θλίψη βέλτιστων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και ίζημα	64
4.3 Συνδιαχείριση σκωρίας σιδηρονικελίου με θαλάσσια ιζήματα	66
4.4 Συνδιαχείριση ιπτάμενης τέφρας με θαλάσσια ιζήματα.....	69
4.5 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα	72
Κεφάλαιο 5^ο: Μορφολογία γεωπολυμερών	79
5.1 Περίθλαση ακτίνων-X – XRD	79
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM.....	82
5.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία – FTIR	84
5.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση – TG.....	86
Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα – Προτάσεις	91
Βιβλιογραφία.....	94

Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον”, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα εργαστηριακά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο “Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών”.

Αντικείμενο της εργασίας αποτελεί η διαχείριση και αξιοποίηση θαλάσσιων ιζημάτων που συλλέχθηκαν από τα λιμάνια της Σούδας (Ν. Χανίων) και της Πάτρας καθώς και η συνδιαχείρισή τους με βιομηχανικά, μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα. Σκοπός είναι η μελέτη της δυνατότητας γεωπολυμερισμού των ιζημάτων και τελικά η παραγωγή δευτερογενών προϊόντων με επιθυμητές εφαρμογές και εμπορεύσιμη αξία. Ο γεωπολυμερισμός μπορεί να συμβάλλει στη βιώσιμη ανάπτυξη της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας και μεταξύ άλλων να καθιερωθεί ως αποδεκτή από την κοινωνία τεχνολογία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα καθώς και για τη βοήθεια και το ενδιαφέρον που μου προσέφερε καθ’ όλη την εκπόνηση της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης την καθηγήτρια κ. Δέσποινα Βάμβουκα και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Μιχαήλ Γαλετάκη, για τη συμμετοχή τους στη συμβουλευτική επιτροπή και για το χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση και διόρθωση της εργασίας. Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη για την άψογη συνεργασία, τις συμβουλές και τη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται στα κάτωθι εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη βοήθεια και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων:

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

- Μηχανικής Πετρωμάτων
- Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική
- Πετρολογίας & Οικονομικής Γεωλογίας
- Εμπλουτισμού
- Χημείας & Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράσταση και αγάπη που μου προσφέρουν συνεχώς. Ευχαριστώ τον Δημήτρη που είναι πάντα κοντά μου. Την Ελένη και την Κατερίνα για τη φιλία και τη βοήθειά τους. Τους ευχαριστώ όλους και τον κάθε ένα ξεχωριστά!

Περίληψη

Η διαχείριση και αξιοποίηση των βιομηχανικών, μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων αποτελεί αντικείμενο έρευνας των τελευταίων χρόνων, ενώ ταυτόχρονα νέες τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον αναπτύσσονται συνεχώς. Ο γεωπολυμερισμός είναι μία καινοτόμος τεχνολογία, μέσω της οποίας μπορούν να αξιοποιηθούν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων περιορίζοντας ταυτόχρονα τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από την ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Με την παραγωγή γεωπολυμερών μειώνεται η ρύπανση του εδάφους και των υδροφόρων οριζόντων, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται και οι εκπομπές βλαβερών αερίων που παράγονται κατά την παραγωγή συμβατικών δομικών υλικών (τσιμέντο, σκυρόδεμα). Προωθείται επομένως η ιδέα της «Βιώσιμης Ανάπτυξης», με τα κυριότερα πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών να είναι η γρήγορη απόκτηση αντοχών, η αξιοποίηση παραπροϊόντων της βιομηχανίας και η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών κατά την παραγωγή, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας γεωπολυμερισμού των ιζημάτων που συλλέχτηκαν από τα λιμάνια της Σούδας (Ν. Χανίων) και της Πάτρας, καθώς και η συνδιαχείρισή τους με απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ), σκωρία σιδηρονικελίου της εταιρίας ΛΑΡΚΟ Α.Ε. και ιπτάμενη τέφρα των θερμοηλεκτρικών σταθμών Μεγαλόπολης, ώστε τελικά να προκύψουν δευτερογενή προϊόντα με επιθυμητές εφαρμογές και υψηλή προστιθέμενη αξία. Η παραγωγή γεωπολυμερών από θαλάσσια ιζήματα βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο ερευνών. Το γεγονός όμως ότι αποτελούν ανεξάντλητη πηγή αργιλοπυριτικής ύλης, τα καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέροντα για περαιτέρω έρευνα.

Η επίδραση διάφορων παραγόντων που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά το μηχανισμό γεωπολυμερισμού διερευνάται μέσω δοκιμών αντοχής σε θλίψη, ώστε να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία σύνθεσης. Τέτοιοι παράγοντες είναι η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, η θερμοκρασία θέρμανσης, η περίοδος θέρμανσης και ωρίμανσης, καθώς και η αναλογία των πρώτων υλών στη μάζα των στερεών υλικών.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι στερεές πρώτες ύλες αναμίχθηκαν με αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης (pellets KOH, 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 40, 60 και 80 °C, συγκέντρωση 2-10 M KOH), τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.

Για τον προσδιορισμό της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες υποβλήθηκαν σε εναλλασσόμενους κύκλους ψύξης – θέρμανσης (θερμοκρασίες μεταξύ -15 και 60 °C) και σε θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (400, 600 και 800 °C). Ακόμη μελετήθηκε η γεωχημική σταθερότητα των γεωπολυμερών μετά από εμβάπτισή τους σε διάλυμα απιονισμένου και θαλασσινού νερού για χρονικό διάστημα έως 5 μήνες.

Από τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, τα πλακάκια με προσθήκη ιζήματος γεωπολυμερίζονται επιτυχώς, αποκτώντας υψηλές τιμές αντοχής σε θλίψη έως 42 MPa, ενώ ιδιαίτερα υψηλές αντοχές (57 MPa) προέκυψαν για τα γεωπολυμερή από σκωρία και ιζημα. Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα απέκτησαν εμφανώς χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη, που σε καμία περίπτωση δε ξεπέρασαν τα 18 MPa.

Για τη διερεύνηση της μορφολογίας και της μικροδομής των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης: XRD (“X-ray Diffraction” - περίθλαση ακτίνων -X), SEM (“Scanning Electron Microscope” - μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης) , FTIR (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy” – φασματοσκοπία υπερύθρου) και TG (“Thermogravimetric Analysis” – θερμοβαρυτομετρική ανάλυση). Αν και τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται ως άμορφα, με τις παραπάνω τεχνικές είναι δυνατή η κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών γεωπολυμερισμού.

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

Το περιβάλλον και η προστασία του είναι θέματα που κυριαρχούν στη σύγχρονη εποχή. Η ολοένα αυξανόμενη χρήση των φυσικών πόρων, σε συνδυασμό με τις πολυάριθμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και αφορούν κυρίως στη βιομηχανία, κρίνουν απαραίτητη και επιτακτική ανάγκη τη λήψη δραστικών μέτρων σε διεθνές επίπεδο, πριν η κατάσταση καταστεί μη αναστρέψιμη.

Η στροφή προς την αειφορία είναι μια σύγχρονη λύση για την αντιμετώπιση των προαναφερθέντων προβλημάτων. Στις μέρες μας, όλο και πιο συχνά ακούγονται οι όροι «βιώσιμη ανάπτυξη» και «αειφόρος ανάπτυξη» (sustainable development). Οι έννοιες αυτές αφορούν στην ανάπτυξη που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος, δίχως να περιορίζει την ικανότητα των μελλοντικών γενεών να εξασφαλίζουν τις δικές τους ανάγκες. Η βιώσιμη ανάπτυξη συνεπάγεται ταυτόχρονα οικονομική ανάπτυξη και προστασία του περιβάλλοντος, με το ένα σκέλος να ενδυναμώνει το άλλο.

Τα τελευταία χρόνια είναι δυνατή η αντικατάσταση πρώτων υλών από εναλλακτικές πρώτες ύλες, οι οποίες μπορεί να είναι βιομηχανικά απόβλητα, παραπροϊόντα διεργασιών και άλλα ακατάλληλα για περαιτέρω χρήση υλικά, που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους. Η αξιοποίηση τέτοιων εναλλακτικών υλικών συμβάλλει στην αντιμετώπιση της εξάντλησης των φυσικών πόρων, στη μείωση του κόστους παραγωγής, στη βελτίωση της ποιότητας του ζητούμενου προϊόντος και στην προστασία του περιβάλλοντος, κυρίως μέσω της μείωσης του εκπεμπόμενου CO₂.

Η τσιμεντοβιομηχανία αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα των παραπάνω. Συγκεκριμένα, η τσιμεντοβιομηχανία έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσει υλικά στο τέλος του κύκλου ζωής τους ως εναλλακτικά, ενισχύοντας έτσι την ανταγωνιστικότητά της και συνεισφέροντας ταυτόχρονα σε προβλήματα που αφορούν τη διαχείριση αποβλήτων. Τα απόβλητα που προκύπτουν από κατεδαφίσεις κατασκευών αλλά και ως παραπροϊόντα βιομηχανίας, ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή τους κρίνεται ιδιαίτερα

σημαντική και σε ότι αφορά στην παραγόμενη ποσότητά τους ανέρχεται σε τουλάχιστον 450 εκατ. τόνους ετησίως. Από αυτά το 75% διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής, παρά τις μεγάλες δυνατότητες ανακύκλωσης, προκαλώντας τελικά περιβαλλοντική επιβάρυνση (Kanellopoulos et al, 2013).

Η διαχείριση των αποβλήτων διέπεται από Οδηγίες και Κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης και από Νόμους και Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις (ΚΥΑ) της Εθνικής μας νομοθεσίας. Συγκεκριμένα:

- Το Δεκέμβριο 2005 η ΕΕ υιοθέτησε τη στρατηγική για την πρόληψη και την ανακύκλωση των αποβλήτων [COM (2005) 666], επιδιώκοντας την μείωση παραγωγής αποβλήτων. Η ΕΕ συνδυάζει τη στρατηγική αυτή με δύο άλλες πρωτοβουλίες: την ολοκληρωμένη πολιτική προϊόντων και τη στρατηγική για την αειφόρο χρήση των φυσικών πόρων.
- Το 2012 εκδόθηκε ο νόμος 4042/2012 ΦΕΚ Α' 24/2012 με θέμα «Ποινική προστασία του περιβάλλοντος Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής». Τα κύρια σημεία του νόμου αυτού, που αφορούν και στην παρούσα εργασία, αντιστοιχούν στην επεξεργασία, ανάκτηση και ανακύκλωση των αποβλήτων.

Η παραγωγή γεωπολυμερών με χρήση βιομηχανικών, μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων ανταποκρίνεται πλήρως στα παραπάνω, καθώς συμβάλλει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, στη μείωση χρήσης φυσικών πόρων και στην αύξηση της οικονομικής δραστηριότητας, οδηγώντας έτσι στην ανάπτυξη της αειφορίας. Τα τελευταία χρόνια λοιπόν, σημειώνεται μεγάλος όγκος ερευνών και εργαστηριακών πειραμάτων, ώστε να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες και η διαχείριση των αποβλήτων να αντιμετωπιστεί επιφέροντας όφελος, οικονομικό και περιβαλλοντικό. Ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως μια εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία, με σκοπό την αξιοποίηση των αποβλήτων και την παραγωγή νέων υλικών κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές.

1.2 Δομή εργασίας

Τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του 1970, χαρακτηρίζονται ως άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων και η δομή τους περιλαμβάνει εναλλασσόμενα τετράεδρα AlO_4 και SiO_4 . Εξαιτίας των ευεργετικών ιδιοτήτων τους (υψηλή μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα σε οξέα και υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή διαπερατότητα κλπ), θεωρούνται υλικά τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν αρκετά από τα παραδοσιακά προϊόντα τσιμέντου τα επόμενα χρόνια. Οι συνεχείς έρευνες τα τελευταία χρόνια οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας ορυκτών με χαρακτηριστικές συνδετικές ιδιότητες όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2, ωστόσο η φύση, η δομή και οι μηχανισμοί σύνθεσής τους δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί (Ζαχαράκη, 2009).

Στο 3^ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η εργαστηριακή μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Ακόμη, γίνεται λεπτομερής χαρακτηρισμός των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των γεωπολυμερών.

Στο 4^ο Κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας, όσον αφορά την επίδραση διάφορων παραγόντων (όπως η συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος, η θερμοκρασία θέρμανσης, η ορυκτολογία πρώτων υλών) στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη.

Στο 5^ο Κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους μηχανισμούς γεωπολυμερισμού και τη μορφολογία των τελικών προϊόντων με βάση τις τεχνικές XRD, FTIR, SEM και TG. Τέλος, στο 6^ο κεφάλαιο διατυπώνονται τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Κεφάλαιο 2^ο: Γεωπολυμερισμός

Η δομή και η χημεία των γεωπολυμερών αποτελούν αντικείμενο έρευνας τα τελευταία χρόνια στην προσπάθεια ανάπτυξης νέων τεχνολογιών και αξιοποίησης του μεγάλου όγκου αποβλήτων που προκύπτουν από τη βιομηχανική και μεταλλευτική δραστηριότητα. Σήμερα, παρά το γεγονός ότι ο χαρακτήρας και οι μηχανισμοί γεωπολυμερισμού δεν είναι πλήρως κατανοητοί, τα γεωπολυμερικά προϊόντα βρίσκουν ήδη εφαρμογή σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους.

2.1 Ιστορική αναδρομή

Η διερεύνηση της δομής και της χημείας των γεωπολυμερών αποτελεί ένα πολύπλοκο αντικείμενο, για το οποίο οι έρευνες έχουν εντατικοποιηθεί τα τελευταία περίπου 30 χρόνια.

Ο όρος «γεωπολυμερή» (geopolymers) εισήχθη για πρώτη φορά το 1979 από τον Γάλλο επιστήμονα Joseph Davidovits. Η πρώτη αναφορά για τη χρήση ανόργανων πολυμερών έγινε τη δεκαετία του 1950 από τους Ουκρανούς Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko. Χρησιμοποίησαν ένα είδος τσιμέντου, βασισμένο σε αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών που περιείχαν ένυδρες ασβεστοπυριτικές και αργιλοπυριτικές φάσεις, για την κατασκευή κτηρίου μεγάλου ύψους στην πρώην Σοβιετική Ένωση. Σύμφωνα όμως με τον Davidovits, τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν κατά την διάρκεια ερευνών για την παραγωγή ενός μη εύφλεκτου και πυράντοχου ανόργανου πολυμερούς, μετά από πλήθος καταστροφικών πυρκαγιών στη Γαλλία το διάστημα 1970-1973.

Η πληθώρα ονομάτων που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα για να περιγράψει τις δομές αυτές (ανόργανα πολυμερή, αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα, υδροκεραμικά κ.ά.) δημιουργεί σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλες οι ονοματολογίες βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο (Davidovits, 2005).

Σύμφωνα λοιπόν με τον Davidovits, οι πυραμίδες και οι ναοί του αρχαίου βασιλείου της Αιγύπτου κατασκευάστηκαν από διάφορους τύπους ασβεστολίθων. Η επεξεργασία του ασβεστόλιθου γινόταν με νερό και ζεολιθικά υλικά, ο πολφός που

προέκυπτε χυτευόταν σε καλούπια από ξύλο ή πέτρα και στη συνέχεια εναποθέτονταν στην περιοχή των πυραμίδων. Μέσω γεωχημικών αντιδράσεων, τα στερεοποιημένα προϊόντα αποκτούσαν ικανοποιητική συνοχή και τελικά θεωρήθηκαν ως ένα είδος γεωπολυμερικού τσιμέντου (geopolymer cement) (Davidovits, 1999i).

Με το πέρασμα των χρόνων οι έρευνες που αφορούν σε θέματα αξιοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων και παραγωγής προϊόντων που να βρίσκουν μεγάλο φάσμα εφαρμογών τόσο στον κατασκευαστικό όσο και σε άλλους τομείς, έχουν εντατικοποιηθεί. Παρά το μεγάλο όγκο ερευνών, τα πεδία εφαρμογής τους παραμένουν περιορισμένα. Θέματα όπως η δομή, οι μηχανισμοί σύνθεσης και η μακροχρόνια ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης (Ζαχαράκη, 2009).

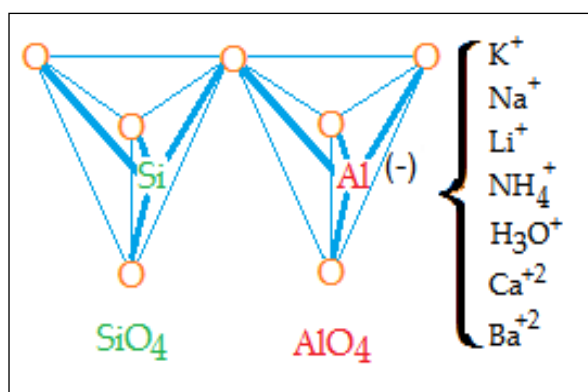
2.2 Φύση και δομή γεωπολυμερών

Το πρώτο συνθετικό του όρου γεωπολυμερές περιγράφει την απουσία ενώσεων άνθρακα και επομένως τον καθαρό ανόργανο χαρακτήρα του. Το δεύτερο συνθετικό αναλογικά με τα οργανικά πολυμερή, περιγράφει την μετατροπή και τη πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μία τρισδιάστατη, μεγάλου μήκους δομή.

Γεωπολυμερισμός θεωρείται η γεωσύνθεση που βασίζεται κυρίως σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα άτομα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν προκειμένου να σχηματιστούν μόρια, τα οποία είναι χημικά και δομικά συγκρίσιμα με εκείνα του δεσμού των φυσικών ορυκτών. "Γεωσύνθεση" είναι η επιστήμη της κατασκευής τεχνητών πετρωμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C, προκειμένου να παρατηρηθεί η μεταβολή κάποιων φυσικών χαρακτηριστικών τους όπως η σκληρότητα, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες κλπ (Davidovits, 1999i).

Ακόμη, τα γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως το άμορφο ισοδύναμο της σύνθεσης ζεολίθων και αναμένεται να έχουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την ίδια χημική σύσταση, αν και απουσιάζει η χαρακτηριστική ζεολιθική δομή. Η αμορφία αυτή αποτελεί και μία από τις κυριότερες διαφορές μεταξύ γεωπολυμερικής και ζεολιθικής δομής. Αν και κατά την ανάλυση με ακτίνες-X τα γεωπολυμερή εμφανίζονται άμορφα, εντοπίζονται ορισμένες κρυσταλλικές ενώσεις σε περιορισμένο βαθμό (Van Jaarsveld et al., 1996).

Τα γεωπολυμερή, σύμφωνα με τον Davidovits, αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si - O - Al με εναλλασσόμενα τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ τα οποία συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου (Σχήμα 2.1). Η παρουσία αργιλίου, προϋποθέτει απαραίτητη την ύπαρξη θετικών ιόντων στο πλέγμα (K, Na, Ca²⁺, Li, Ba²⁺), ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα (Davidovits, 2005; Somna et al., 2011).



Σχήμα 2.1: Πλέγμα Si-O-Al

Για τον χημικό προσδιορισμό των γεωπολυμερών αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται μία ορολογία, βάσει της οποίας ταξινομούνται και κατατάσσονται κατάλληλα τα παραγόμενα πολυμερή. Για τη χημική ονομασία των πολυμερών τα οποία βασίζονται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά προτάθηκε ο όρος “polysialates” (πολύ-αργιλοπυριτικές ενώσεις), όπου sialate είναι μία σύντμηση του “silicon-oxy-aluminate” (-Si-O-Al-O-) (Davidovits, 2005). Κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, λαμβάνουν χώρα εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ των αργιλοπυριτικών υλικών και των αλκαλικών διαλυμάτων. Οι αντιδράσεις αυτές ξεκινούν από μονομερή, διμερή, ολιγομερή και καταλήγουν σε πολυμερή. Τα ολιγομερή παρέχουν κατάλληλες μοναδιαίες τρισδιάστατες δομές μακρομορίων, ώστε να λάβει χώρα η σύνθεση των γεωπολυμερών. Τα “polysialates” αποτελούνται από άμορφη ή ημι-κρυσταλλική δομή και ο εμπειρικός τύπος [2.1] του gel που σχηματίζεται είναι ο ακόλουθος:

$$M_n[(SiO_2)_z-AlO_2]_n \cdot wH_2O \quad [2.1]$$

όπου:

M: ένα μονοσθενές κατιόν (Na⁺ ή K⁺)

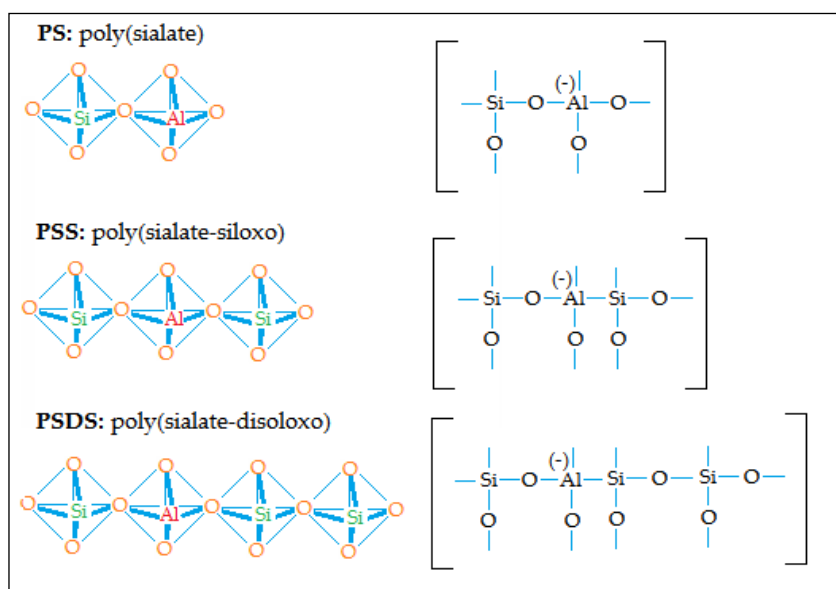
z: λόγος Si/Al στη βασική αργιλοπυριτική μονάδα του πολυμερούς (1, 2 ή 3)

n: βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

w: ο αριθμός των μορίων νερού (έως 7)

Οι polysialates λοιπόν, κατατάσσονται βάσει της τιμής *z* ως εξής (Σχήμα 2.2):

- Si/Al=1, Poly(sialate): επαναλαμβανόμενη μονάδα [-Si-O-Al-O-]
- Si/Al=2, Poly(sialate-siloxo): επαναλαμβανόμενη μονάδα [-Si-O-Al-O-Si-O-]
- Si/Al=3, Poly(sialate-disiloxo): επαναλαμβανόμενη μονάδα [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]



Σχήμα 2.2: Γραφική απεικόνιση των polysialates βάσει του λόγου Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας

Ο βαθμός αντικατάστασης του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών και τη μέθοδο σύνθεσης, ενώ οι ιδανικές δομές για τα PS, PSS και PSDS είναι άμορφες έως ημικρυσταλλικές (όχι καλά κρυσταλλωμένες). Ωστόσο, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών ο βαθμός κρυστάλλωσης του προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100 °C) είναι πάντα άμορφα έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS. Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (π.χ. 150- 180 °C και 5-

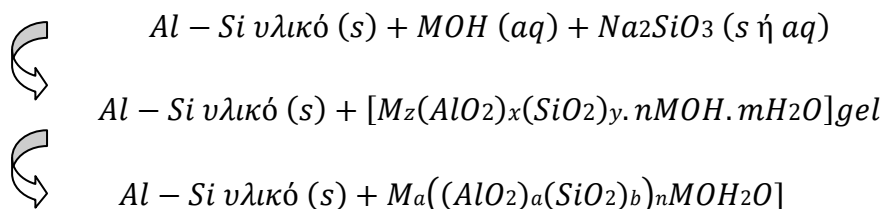
10 MPa) παρατηρείται εντός των άμορφων δομών η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων (Davidovits, 1999ii).

2.3 Σύνθεση και χημεία γεωπολυμερών

Για την παραγωγή των γεωπολυμερών, οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με τα διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλοπυριτικά) ορυκτά και πετρώματα, βιομηχανικά, μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα (π.χ. ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, ερυθρά ιλύς), ακόμη και οικοδομικά απόβλητα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει (Phair, 2001; Somna et al., 2011):

- διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή/και καλίου), το οποίο βοηθά στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών
- διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant).

Για το σχηματισμό γεωπολυμερών με άμορφη δομή, η αλληλουχία αντιδράσεων που πρέπει να ακολουθείται είναι η εξής (Palomo et al., 1992):



Σχετικά με το σχηματισμό του γεωπολυμερικού “gel” πρέπει να σημειωθεί ότι αποτελεί σημαντικό στάδιο της γεωπολυμερικής διαδικασίας. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά αντιδρούν με το αλκαλικό διάλυμα και έτσι σχηματίζεται στις επιφάνειές τους ένα στρώμα gel. Αυτό διαχέεται από την εξωτερική επιφάνεια προς μεγάλους διάκενους χώρους μεταξύ των κόκκων και καθώς σκληραίνει δρα ως συνδετικό υλικό (Palomo et al., 1992).

Σύμφωνα με τον McCormick (1989), οι υψηλές συγκεντρώσεις πυριτικών ορυκτών σε συνδυασμό με το πυριτικό νάτριο που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, δημιουργούν ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ των ιόντων.

Δημιουργούνται μεγαλύτερες αλυσίδες πυριτικών oligομερών, καθώς και σύμπλοκα Al-O-Si, που αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση γεωπολυμερών.

Τα σύμπλοκα Al-O-Si μπορούν να σχηματιστούν σε ένα πυκνό αλκαλικό διάλυμα αργιλίου και πυριτίου από διάφορα πυριτικά ορυκτά. Δεδομένου ότι το $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ δεν ενώνεται άμεσα με μικρού φορτίου πυριτικά oligομερή (όπως τα πυριτικά μονομερή), όσο πιο πολλά πυριτικά oligομερή υπάρχουν με μακριές αλυσίδες τόσο πιο εύκολα και άμεσα θα σχηματιστούν πρόδρομες ενώσεις γεωπολυμερών. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, είναι ουσιώδης η επιπλέον προσθήκη Na_2SiO_3 , καθώς τα περισσότερα αργιλοπυριτικά ορυκτά δεν μπορούν να προσφέρουν ικανοποιητικές ποσότητες πυριτίου στο αλκαλικό διάλυμα, προκειμένου να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού.

Η συγκέντρωση του υδροξειδίου αλκαλίου παίζει σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών. Ο βαθμός διαλυτοποίησης της στερεάς φάσης ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του αλκαλίου στην υγρή φάση. Εν τούτοις, η αύξηση της συγκέντρωσης πέραν ενός ορίου πιθανόν να προκαλέσει 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 ανθρακικών ενώσεων 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).

Αρκετοί ερευνητές έχουν εξετάσει τη σημασία του λόγου υγρών προς στερεών που χρησιμοποιείται κατά την ανάμιξη των υλικών σύνθεσης των γεωπολυμερών. Σύμφωνα με Reig et al. (2013), η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται όσο μειώνεται η αναλογία αυτή, εξετάζοντας τιμές 0.45, 0.40, 0.35 και 0.30. Κάτι αντίστοιχο είχε διατυπωθεί από Lampris et al., (2009) και συγκεκριμένα όταν η αναλογία υγρών/στερεά ισούται με 0.35, η ποσότητα νερού είναι επαρκής ώστε να πραγματοποιηθεί η αλκαλική ενεργοποίηση. Αντίθετα, όταν υπάρχει περίσσεια

νερού, αυξάνεται το πορώδες με αποτέλεσμα οι αντοχές να μειώνονται (Komnitsas et al., 2007).

Ο γεωπολυμερισμός συντελείται σε διακριτά μεταξύ τους στάδια, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα και ταυτόχρονα. Οι χημικές αντιδράσεις των πρόδρομων ενώσεων που απαιτούνται για τη σύνθεση των ζεολίθων είναι περισσότερο πολύπλοκες από τις αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό γεωπολυμερών, παρουσιάζοντας εντούτοις αρκετές ομοιότητες.

Οι ζεόλιθοι συνήθως κρυσταλλώνονται από αρκετά αραιωμένα υδατικά διαλύματα, όπου οι πρόδρομες ενώσεις είναι ευκίνητες και το χρονικό διάστημα είναι επαρκές ώστε να υποστούν κατάλληλο προσανατολισμό και διάταξη πριν δεσμευτούν στην κρυσταλλική δομή. Αντιθέτως, η στερεοποίηση του αντιδρώντος μίγματος σε κάθε γεωπολυμερές παρατηρείται σε σύντομο χρονικό διάστημα, χωρίς να υπάρχει επαρκής χρόνος για τη δημιουργία κρυσταλλικών δομών, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικρο-κρυσταλλικές, άμορφες ή ημι-άμορφες δομές εξαρτώμενες από τις συνθήκες αντίδρασης. Τα στάδια γεωπολυμερισμού είναι τα ακόλουθα: (Van Jaarsveld et al., 1996; 1998; 1999).

- 1) Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
- 2) Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων, καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
- 3) Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
- 4) Σχηματισμός άμορφων έως ημικρυσταλλικών 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

Ανάλογα με τη συγκέντρωση του πυριτίου στο σύστημα, η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων ή μόνο μεταξύ των πυριτικών ενώσεων. Σε μίγματα με μικρό λόγο Si/Al (π.χ. ίσο με 1), η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πολλές poly(sialate) πολυμερικές δομές. Όταν ο λόγος Si/Al αυξάνεται (>1), οι πυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται από την υδρόλυση του SiO_2 τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους ώστε να σχηματιστούν олиγομερείς πυριτικές ενώσεις. Οι олиγομερείς αυτές ενώσεις με τη σειρά τους συμπυκνώνονται με τα ιόντα $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ σχηματίζοντας ένα άκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα πολυμερικών δομών, των λεγόμενων poly(sialate-siloxo) και poly(sialate-disiloxo). Ο ρυθμός συμπύκνωσης των πυριτικών ενώσεων θεωρείται πιο αργός σε σχέση με το ρυθμό συμπύκνωσης μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων (North and Swaddle, 2000; Weng et al., 2002).

2.4 Γεωπολυμερισμός αργιλοπυριτικών ορυκτών

Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για τον γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών ορυκτών επικεντρώνονται στη μελέτη της επίδρασης των ορυκτολογικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων προϊόντων. Έχει διαπιστωθεί ότι όλα τα αργιλοπυριτικά ορυκτά είναι σε κάποιο βαθμό διαλυτά σε διαλύματα αλκαλίων, ενώ όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαλυτοποίησης τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή που αποκτάται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Μετά τη διαλυτοποίηση του Al και του Si των αργιλοπυριτικών ορυκτών και την παραγωγή γεωπολυμερικού gel $[\text{M}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z.n\text{MOH}.m\text{H}_2\text{O}]$, ξεκινά η διαδικασία της στερεοποίησης. Το gel μετατρέπεται σε γεωπολυμερές το οποίο αποκτά σημαντική σκληρότητα. Συνεπώς, ο προσδιορισμός του βαθμού διαλυτοποίησης των φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών είναι απαραίτητος για την κατανόηση της προόδου των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού.

Σύμφωνα με έρευνα των Xu και Van Deventer (2000), τα αργιλοπυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Ακόμη το Si εμφανίζει μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης σε σχέση με το Al, παρόλο που τα δύο αυτά στοιχεία

διαλυτοποιούνται παράλληλα σε αλκαλικά διαλύματα, δηλαδή μπορούν να διαλυτοποιηθούν από την επιφάνεια των ορυκτών με παραπλήσιο τρόπο.

2.5 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή, σε συνδυασμό με τη χαμηλού κόστους παραγωγή τους αναδεικνύουν το όφελος για την ανάπτυξη νέων, καινοτόμων τεχνολογιών όπως ο γεωπολυμερισμός. Οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται κυρίως από τον τύπο των πρώτων υλών και τις συνθήκες σύνθεσης, και η οποιαδήποτε μεταβολή τους επιφέρει και αλλαγές στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων παίζει η χημική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών. Χαρακτηριστικά, όταν τα στερεά αργιλοπηριτικά υλικά έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε Al, τα προϊόντα που θα προκύψουν θα σημειώσουν χαμηλή αντοχή. Το Al έχει την τάση να διαλυτοποιείται πιο εύκολα σε σχέση με το Si. Όσο πιο χαμηλή είναι η περιεκτικότητα σε Al, τόσο αυξάνεται και ο χρόνος στερεοποίησης του γεωπολυμερικού μίγματος στα αρχικά στάδια, καθώς η μεταγενέστερη στερεοποίηση εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε Si. Επομένως, τα διαθέσιμα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών, και κάθε μεταβολή των συγκεντρώσεων τους οδηγεί και σε μεταβολή των ιδιοτήτων των προϊόντων (De Silva et al., 2007).

Η χαμηλή υδροπερατότητα (10^{-9} cm/s), αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των γεωπολυμερών, που τα καθιστά κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων. Κατά το σχηματισμό τους παρατηρείται μικρό ποσοστό συρρίκνωσης, συγκριτικά με το τσιμέντο Portland (Davidovits, 1994) και η αντίσταση στην προσβολή με οξέα είναι μεγαλύτερη από αυτή που παρουσιάζει το τσιμέντο Portland.

Ακόμη, τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από ιδιότητες όπως ικανοποιητική σκληρότητα (4 -7 στην κλίμακα Mohs), θερμική σταθερότητα, υψηλή ομοιογένεια επιφανείας και ευκολία διάπλασης. Κατά συνέπεια, είναι χρήσιμα στην κεραμική και στην οικοδομική. Με τις κατάλληλες πρώτες ύλες και τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, τα γεωπολυμερή αποκτούν επιθυμητές ιδιότητες, όπως υψηλή πρώιμη

αντοχή και ανθεκτικότητα σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης. Ανάλογα λοιπόν με τις συνθήκες σύνθεσης η δομική συνοχή και η αντοχή των γεωπολυμερών μπορούν να αποκτηθούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Τα γεωπολυμερή στερεοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου και αποκτούν αντοχή σε θλίψη της τάξης των 20 MPa μετά από μόλις 4 ώρες στους 20 °C. Η αντοχή σε θλίψη μετά από 28 ημέρες φτάνει τα 70 έως 100 MPa (Davidovits, 1994).

Αξίζει να αναφερθεί, πως σύμφωνα με έρευνες (Cheng and Chiu, 2003), τα γεωπολυμερή όχι μόνο σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (25 έως 100 °C) και έχουν μεγάλη αντοχή στην προσβολή με οξέα, αλλά έχουν μεγάλη θερμική αντοχή και δεν αναφλέγονται εύκολα. Η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μεγάλης σημασίας διότι δεν επηρεάζεται η αντοχή τους. Σε αντίθεση με το σκυρόδεμα που αρχίζει να διασπάται στους 300 °C, τα γεωπολυμερή δεν διασπώνται έως τους 1200 °C περίπου (Davidovits, 1999ii). Οι θερμικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από τον λόγο Si/Al και από το περιεχόμενό τους σε νερό. Τα τελικά γεωπολυμερικά προϊόντα περιέχουν νερό συνδεδεμένο με τρεις διαφορετικούς τρόπους, το οποίο και διαφεύγει κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (Τεκίδης, 2013):

1. Φυσικά συνδεδεμένο νερό (ελεύθερο νερό-περίπου το 70% του συνόλου)
2. Χημικά συνδεδεμένο νερό
3. Ομάδες υδροξυλίων OH⁻

Ο ρόλος του νερού είναι ουσιαστικός σε όλα τα στάδια της διεργασίας του γεωπολυμερισμού και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη δομή των τελικών προϊόντων. Με την παρουσία του δημιουργείται το κατάλληλο υδατικό περιβάλλον για τη διάλυση του Si και Al από την επιφάνεια των κόκκων και κατά συνέπεια σηματοδοτείται η έναρξη του πολυμερισμού. Η προστιθέμενη ποσότητα νερού βελτιώνει την πλαστικότητα και την εργασιμότητα του μίγματος, ωστόσο η περίσσεια νερού μπορεί να προκαλέσει εκχύλιση των περισσότερων διαλυτών συστατικών και την απομάκρυνση αυτών από την αντίδραση.

Πειραματικά, έχει διαπιστωθεί ότι η μείωση της ποσότητας του προστιθέμενου νερού επιφέρει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Βέλτιστη ποσότητα νερού είναι αυτή που εξασφαλίζει οριακά καλή ανάμειξη και ομοιογένεια του μείγματος (Panias et al., 2007). Η ταχεία απώλεια της υγρασίας των γεωπολυμερών, με απότομη αύξηση

της θερμοκρασίας θέρμανσης, επιδρά αρνητικά στη δομή μέσω σχηματισμού μικρών πόρων στο γεωπολυμερικό gel και κατ' επέκταση συρρίκνωση της δομής. Τα τελικά προϊόντα δεν αποκτούν ικανοποιητικές αντοχές. Διαπιστώνεται λοιπόν, πως για να επιτευχθούν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, θα πρέπει ανάλογα με τις πρώτες ύλες να χρησιμοποιούνται οι βέλτιστες συνθήκες θέρμανσης και γήρανσης.

2.5.1 Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι τιμές αντοχής σε θλίψη γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά (Xu and Van Deventer, 2000). Ορυκτά με μεγάλη τάση διαλυτοποίησης (σοδάλιθος, στιλβίτης), αποκτούν υψηλότερη αντοχή σε θλίψη συγκριτικά με τις μέσες τιμές αντοχής. Αντίθετα, ορυκτά με μικρότερο βαθμό διαλυτοποίησης (σιλλιμανίτης, γροσσουλάριος) δεν εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά, γεγονός που αποδεικνύει την πολυπλοκότητα των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού. Πρέπει να σημειωθεί ότι σχεδόν όλα τα ορυκτά αποκτούν υψηλότερη αντοχή όταν χρησιμοποιείται διάλυμα KOH και όχι NaOH, με μέση τιμή αντοχών να φτάνει τα 11 MPa, δηλαδή ποσοστιαία 42% υψηλότερες από αυτές με τη χρήση NaOH.

Όλα αυτά συμβαίνουν παρά το γεγονός ότι τα αργιλοπυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης στο NaOH. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος των ιόντων Na, συγκριτικά με τα ιόντα K, που δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με τα μικρότερα πυριτικά ολιγομερή (όπως τα μονομερή). Τα ιόντα K συντελούν στον σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών με τα οποία προτιμά να δεσμευτεί το $[Al(OH)_4]^-$. Επομένως, σε διαλύματα KOH υπάρχουν πολλές πρόδρομες ενώσεις γεωπολυμερών, με αποτέλεσμα τα γεωπολυμερή που σχηματίζονται να παρουσιάζουν καλύτερη στερεοποίηση και μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με διαλύματα NaOH.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τελική μηχανική αντοχή είναι η περιεκτικότητα σε CaO και K₂O, η περιεκτικότητα Si-Al στα αρχικά ορυκτά, ο τύπος του χρησιμοποιούμενου αλκαλίου, η έκταση της διαλυτοποίησης του Si και ο λόγος Si/Al στο διάλυμα κατά την διάρκεια των δοκιμών διαλυτοποίησης.

Πίνακας 2.1: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά ορυκτά (Xu and Van Deventer, 2000)

Ορυκτά	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	
	KOH	NaOH
Αλμανδίνης	10,3	8,5
Γροσσουλάριος	16,7	14,5
Σύλλιμανίτης	12,7	6,5
Ανδαλουσίτης	11,1	8,8
Κυανίτης	6,8	6,3
Πομπελεϋτης	10,8	8,8
Σποδούμενος	13,1	5
Αυγίτης	6,7	2,5
Λεπιδόλιθος	4,3	5,8
Ιλλίτης	7,1	8,7
Κελσιανός	9,7	10,3
Σοδάλιθος	15	14,2
Στιλβίτης	18,9	5,6
Ευλανδίτης	7,4	6
Ανορθίτης	14,4	-

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως ο μοριακός λόγος Si/Al κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, αποτελεί ίσως τον σημαντικότερο παράγοντα για την ανάπτυξη της πολυμερικής δομής και για την τελική αντοχή των γεωπολυμερικών προϊόντων (Williams et al., 2011). Η τελική αντοχή αποκτάται μετά από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων των πρώτων υλών και του διαλύματος ενεργοποίησης. Η σκληρότητα των αρχικών ορυκτών αποτελεί ένδειξη της αρχικής αντοχής και σχετίζεται θετικά με την τελική αντοχή των προϊόντων. Οι αδιάλυτοι κόκκοι παραμένουν συνδεδεμένοι με τη μήτρα, με αποτέλεσμα η σκληρότητα των ορυκτών να δρα θετικά στις τελικές αντοχές σε θλίψη (Xu and Van Deventer, 2000).

Σε προηγούμενες έρευνες και σχετικά με την τιμή του λόγου Si/Al των πρώτων υλών, μελετώντας τρεις τύπους ιπτάμενης τέφρας με διαφορετικές μεταξύ τους τιμές λόγου (1.42, 1.64 και 2.38) διαπιστώθηκε ότι η παραγωγή αλκαλικού τσιμέντου ήταν εφικτή, όταν η τιμή του λόγου των πρώτων υλών ήταν μικρότερη του 2 (Usha et al., 2014).

Σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών διαδραματίζει επίσης ο χρόνος στερεοποίησης και σκλήρυνσης, παράγοντας που εξαρτάται από το διαθέσιμο Al. Όταν είναι σύντομος, τα γεωπολυμερή αποκτούν πολυκρυσταλλική δομή και τελικά οι μηχανικές ιδιότητες που αναπτύσσονται είναι καλύτερες από αυτές των ζεόλιθων.

Η ποσότητα των αργιλοπυριτικών υλικών που θα χρησιμοποιηθεί στο στερεό μίγμα, εξαρτάται κάθε φορά από το μέγεθος των κόκκων, τον βαθμό διαλυτοποίησής τους και τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων ($< 0,5 \mu\text{m}$), άρα και μεγαλύτερος ο βαθμός της διαλυτοποίησής τους, τόσο μικρότεροι λόγοι Al - Si πρώτης ύλης προς διάλυμα αλκαλίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν επειδή οι περισσότεροι αλουμινοπυριτικοί κόκκοι διαλυτοποιούνται σχετικά εύκολα στο σχηματιζόμενο gel.

Μέχρι σήμερα δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποιο από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά που συναντώνται στη φύση είναι το πλέον κατάλληλο για τις διεργασίες του γεωπολυμερισμού. Σύμφωνα με τα παραπάνω, όλα τα φυσικά ορυκτά με σημαντική περιεκτικότητα σε Al και Si μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη, καθορίζοντας τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων και μεταβάλλοντάς τες με κάθε μεταβολή των συγκεντρώσεων των διαθέσιμων διαλυτοποιημένων ιόντων.

2.6 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη της γεωσύνθεσης και των πεδίων εφαρμογών των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε αυτούσια είτε σε συνδυασμό με διάφορα υλικά πλήρωσης και ενισχυμένα υλικά, βρίσκοντας εφαρμογή σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους. Ανάλογα με την τελική χρήση, τα γεωπολυμερή θα πρέπει να είναι χημικά αδρανή και φυσικά ανθεκτικά..

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών, άρα κατά συνέπεια και το πεδίο εφαρμογής τους, καθορίζονται από το λόγο Si/Al των δομών, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Για τιμές λόγου ίσες με 1, 2 ή 3 προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα, ενώ για τιμές λόγου μεγαλύτερες του 15 προσδίδεται στο γεωπολυμερές πολυμερικός χαρακτήρας.

Πίνακας 2.2: Πεδία εφαρμογών γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al (<http://www.geopolymer.org/>)

Λόγος Si/Al	Εφαρμογές
1:1	τούβλα, κεραμικά, πυρίμαχες συσκευές
2:1	τσιμέντο και σκυρόδεμα με χαμηλό ποσοστό CO ₂ , κάψουλες έγκλισης ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων
3:1	χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά 200-1000 °C
> 3:1	βιομηχανικά σφράγιστρα 200-800 °C, εργαλεία για SPF αλουμινίου
20:1 < Si/Al < 35:1	θερμομονωτικές και πυρίμαχες σύνθετες ίνες

Τα γεωπολυμερή που παράγονται από βιομηχανικά απόβλητα χρησιμοποιούνται ήδη σε κλάδους όπως η βιομηχανία πλαστικών, τα χυτήρια, τα δομικά έργα και η διακοσμητική. Τα στερεά παραπροϊόντα δηλαδή μετατρέπονται σε χρήσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή προϊόντων με εμπορική αξία. Τα γεωπολυμερή, ως προϊόντα με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου (υψηλή αντοχή, γρήγορη στερεοποίηση, χαμηλή διαπερατότητα, αντοχή στην προσβολή με οξέα), σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος σύνθεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές, ως δομικά υλικά και συστήματα σταθεροποίησης μετάλλων (Van Jaarsveld et al., 1999;) με πιο σημαντικές τις ακόλουθες:

1. Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών.
2. Χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε χωματερές.
3. Ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε μάζες αποβλήτων.

4. Κατασκευή φραγμάτων και σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων, κυρίως σε χώρες με υψηλή υγρασία.
5. Υπόβαθρα σε περιοχές εκχύλισης σε σωρούς.
6. Προκαταρκτική χύτευση απλών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη ειδικές χρήσεις (π.χ. φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης, σωλήνες χαμηλού κόστους).
7. Λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων.
8. Σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων που περιέχουν As, Hg και Pb.
9. Φθηνός αλλά και ανθεκτικός εγκιβωτισμός επικίνδυνων αποβλήτων, όπως ο αμίαντος και διάφορα ραδιενεργά απόβλητα.

2.7 Σκυρόδεμα και γεωπολυμερή

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των τσιμέντων είναι ότι παράγονται από την καύση μίγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων, ενώ με διαφορετικές αναλογίες των πρώτων υλών παράγονται και διαφορετικά είδη τσιμέντου. Παράλληλα, με σκοπό την ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής στην τσιμεντοβιομηχανία και τη μείωση εκπομπών CO₂, στο τσιμέντο προστίθενται ανόργανα υλικά, όπως φτηνά φυσικά υλικά και βιομηχανικά απόβλητα. Οι εναλλακτικές αυτές πρώτες ύλες δρουν και ως διορθωτικά υλικά στη σύσταση του τελικού προϊόντος (Benhelal et al, 2012; Τσίμας-Τσιβιλής, 2010; Τσακαλάκης, 2010). Σύμφωνα με έρευνες, η προσθήκη τέτοιων υλικών οδηγεί στην αύξηση των τελικών αντοχών των ειδικών τσιμέντων, γεγονός που οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται (Paillere, 1995).

Οι διάφοροι τύποι τσιμέντων που μπορούν να παραχθούν, κατατάσσονται σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 σε 5 κύριες κατηγορίες όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.3, και σε περαιτέρω υποδιαίρεσεις (27 είδη τσιμέντου).

Πίνακας 2.3: Βασικές κατηγορίες τσιμέντων σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1

Τύπος τσιμέντου	Περιγραφή
CEM I	Κοινό τσιμέντο Portland
CEM II	Σύνθετο τσιμέντο Portland
CEM III	Σκωριο-τσιμέντο
CEM IV	Ποζολανικό τσιμέντο
CEM V	Σύνθετο τσιμέντο

Όταν το τσιμέντο αναμιχθεί με την κατάλληλη ποσότητα νερού και αδρανών υλικών προκύπτουν σκυροδέματα ή κονιάματα που διατηρούν την εργασιμότητά τους για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και με την πάροδο του χρόνου αποκτούν συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών, ενώ παράλληλα έχουν μακρόχρονη σταθερότητα όγκου (Λεγάκις, 1954). Το σκυρόδεμα βρίσκει πλήθος εφαρμογών λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει (ευκολία χύτευσης, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες κτλ), ενώ η ανθεκτικότητά του εξαρτάται από ένα σύνολο παραγόντων όπως η επιλογή των αδρανών και πρόσθετων υλικών, η περιεκτικότητα σε τσιμέντο, ο λόγος νερό/τσιμέντο κτλ (Κερμετζόγλου κ.ά., 2003).

Η παραγωγή τσιμέντου αποτελεί μία σύνθετη και ιδιαίτερα ενεργοβόρα διαδικασία που περιλαμβάνει (1) την προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών (άλεση - ομογενοποίηση), (2) την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών (δημιουργία του κλίνκερ) και (3) την άλεση του τσιμέντου (με ταυτόχρονη προσθήκη διορθωτικών).

Αρκεί να αναφερθεί πως η παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου Portland έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενός τόνου αερίου CO₂ (Mustafa et al., 2012; Liew et al., 2012). Η παραγωγή τσιμέντου λοιπόν προκύπτει ως η τρίτη μεγαλύτερη ανθρώπινη πηγή διοξειδίου του άνθρακα στον πλανήτη. Η χρήση του τσιμέντου στον σύγχρονο κόσμο, επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με δύο δισεκατομμύρια τόνους

διοξειδίου του άνθρακα ετησίως ή περίπου 6-7% των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (Shi et al., 2011).

Η προσπάθεια αντικατάστασης του τσιμέντου από εναλλακτικές πρώτες ύλες σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν, θεωρείται υψίστης σημασίας. Με ποσοστό αντικατάστασης 55-60% του τσιμέντου από βιομηχανικά υποπροϊόντα το σκυρόδεμα καθίσταται περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον καθώς οι εκπομπές CO₂ μειώνονται κατά 10-15% (Aitcin, 2003).

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες βιομηχανικά απόβλητα, εκπέμπουν έως και 80 % λιγότερο CO₂ σε σχέση με την τσιμεντοβιομηχανία. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι κατά τη σύνθεση ενός τόνου γεωπολυμερικού τσιμέντου παράγονται μόλις 0,15-0,2 τόνοι CO₂ (Davidovits, 2005). Επιπλέον, η σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτεί περίπου 60% μικρότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με το τσιμέντο Portland ενώ ακολουθούνται οι κανόνες βιώσιμης ανάπτυξης (Van Deventer et al., 2006). Η παραγωγή του τσιμέντου απαιτεί επίσης υψηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ανθρακικού ασβεστίου που φθάνουν έως τους 1400 °C (Triantafyllou and Komnitsas, 2004), σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή που στερεοποιούνται σε θερμοκρασίες 25 έως 100 °C.

Η προσβολή του σκυροδέματος σε θαλασσινό νερό οδηγεί σε κρυστάλλωση των αλάτων εντός των πόρων, την άσκηση πίεσης και τελικά την αστοχία του. Κατασκευές από σκυρόδεμα που υποβάλλονται σε κύκλους διαβροχής και ξηρασίας προσβάλλονται σε σημαντικό βαθμό. Όταν το σκυρόδεμα υποβάλλεται σε ψύξη σε θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν, το νερό στους τριχοειδείς πόρους παγώνει και το σκυρόδεμα διαστέλλεται. Με συνεχή διαστολή του σκυροδέματος τελικά προκαλούνται αστοχίες. Η αντίσταση του σκυροδέματος σε διαβρωτικά περιβάλλοντα εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιείται, καθώς και από την πυκνότητα και τη διαπερατότητα του σκυροδέματος (Lea, 1970; Powers, 1956; Podvalnyi, 1976; Neville, 1994).

Σε ότι αφορά στη σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία και στον γεωπολυμερισμό, η παρουσία αλκαλίων στο τσιμέντο είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας της αλκαλικής ενεργοποίησης, η οποία προκαλεί δημιουργία αυξημένων τάσεων. Στο γεωπολυμερισμό η αντίδραση διαλυτοποίησης

και τα στάδια της πολυσυμπύκνωσης προϋποθέτουν την παρουσία αλκαλίων, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόκτηση ικανοποιητικών τελικών αντοχών. Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο επηρεάζει τη γρήγορη στερεοποίηση και τις τελικές αντοχές του τσιμέντου, ενώ υπάρχουν ενδείξεις ότι ίσως επηρεάζει και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Συγκεκριμένα, για γεωπολυμερή τέφρας έχει αποδειχθεί ότι η απόκτηση υψηλής αντοχής οφείλεται σε αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Dombrowski et al., 2007). Ωστόσο, σε γεωπολυμερή σκωρίας, η περίσσεια CaO επιδρά αρνητικά στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος (Astutiningsih and Liu, 2005).

2.8 Γεωπολυμερισμός ιζημάτων

Τα τελευταία 15 χρόνια πραγματοποιούνται έρευνες για τη βιώσιμη εκμετάλλευση και επαναχρησιμοποίηση των ιζημάτων. Οι έρευνες που αφορούν στη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών με χρήση ιζημάτων είναι ακόμη λιγοστές, παρόλα αυτά τα αποτελέσματα είναι ελπιδοφόρα δείχνοντας πως τα ιζήματα αποτελούν υλικά κατάλληλα για αντιδράσεις γεωπολυμερισμού.

Σε προηγούμενες έρευνες (Ferone et al. 2013; 2015), γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν με αργιλικά ιζήματα που προέρχονται από την περιοχή της Νότιας Ιταλίας. Αρχικά υποβλήθηκαν σε έψηση στους 400, 650 και 750 °C και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με αλκαλικό διάλυμα συγκέντρωσης 5, 7 και 10 M NaOH. Παρατηρήθηκε ότι η αντοχή αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, με τη μέγιστη αντοχή να προκύπτει 12 MPa. Περαιτέρω αύξηση σημειώθηκε με προσθήκη σκωρίας στη μάζα της πρώτης ύλης, φθάνοντας τα 39 MPa. Σε ότι αφορά τα δοκίμια με συγκέντρωση 5 M NaOH, διαπιστώθηκε ότι η αντοχή αυξάνει και με το χρόνο γήρανσης. Σε 7 ημέρες τα δοκίμια ανέπτυξαν αντοχή σε θλίψη 7.5 MPa ενώ μετά από 28 ημέρες 10 MPa.

Μια περαιτέρω διερεύνηση των παραπάνω ιζημάτων, έδειξε πως τα γεωπολυμερή που ενεργοποιήθηκαν με NaOH (13 M) απέκτησαν υψηλότερες αντοχές από αυτά που ενεργοποιήθηκαν με KOH (11 M), με τη θερμοκρασία έψησης (650 και 750 °C) να επηρεάζει και σε αυτή την περίπτωση τα τελικά αποτελέσματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα δοκίμια που ενεργοποιήθηκαν με KOH, όπου η αντοχή σε θλίψη μετά από 14 ημέρες όσων πυρώθηκαν στους 750 °C προέκυψε

σχεδόν τετραπλάσια (7 MPa) έναντι αυτών που πυρώθηκαν στους 650 °C (2 MPa) (Molino et al., 2014).

Γεωπολυμερή που συντέθηκαν από θαλάσσια ιζήματα της Μαλαισίας, ανέπτυξαν επαρκή αντοχή σε θλίψη, ώστε να θεωρηθούν κατάλληλα για χρήση ως τσιμέντο τοιχοποιίας. Συγκεκριμένα, σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης μετά από 3 ημέρες η αντοχή προέκυψε ίση με 8.5 MPa, ενώ μετά από 7 ημέρες αυξήθηκε στα 13 MPa (Tamizi et al., 2013). Τέλος, ίζημα από περιοχή της Ταϊλάνδης, πλούσιο σε καολινίτη και χαλαζία, υποβλήθηκε σε έψηση στους 600 °C και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή με διαφορετικό λόγο $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (0.5, 1.0, 1.5). Τα δοκίμια που ανέπτυξαν υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (27 MPa) ήταν αυτά με τη χαμηλότερη τιμή λόγου, δηλαδή 0.5 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1.0$, 10 MPa, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1.5$, 22 MPa) (Poowancum et al., 2015).

2.9 Γεωπολυμερισμός ΑΕΚΚ

Η παραγωγή αποβλήτων από κατασκευές αποτελεί ένα αυξανόμενο πρόβλημα σε παγκόσμια κλίμακα με την ευρωπαϊκή, αλλά και την εθνική Νομοθεσία να θέτουν αυστηρούς όρους για την προστασία του περιβάλλοντος και για τη διαχείριση των στερεών παραπροϊόντων. Σύμφωνα με έρευνες, τα απόβλητα αυτής της κατηγορίας αντιστοιχούν στο 50% του συνολικού όγκου αποβλήτων του Ηνωμένου Βασιλείου, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για την Αυστραλία φθάνει το 20-30%. Στη Χιλή, παράγονται ετησίως 3.5 εκατομμύρια τόνοι ΑΕΚΚ, εκ των οποίων μόνο το 10% εναποτίθεται νομίμως σε χώρους υγειονομικής ταφής. Σε ότι αφορά την Ευρωπαϊκή Ένωση, εκτιμάται ότι σε κάθε πολίτη αντιστοιχούν 0.5-1 τόνοι αποβλήτων ΑΕΚΚ ετησίως (Allahverdi and Khani, 2009).

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, η αξιοποίηση των ΑΕΚΚ προκύπτει πολύ σημαντική. Με τη διαχείριση τους αποφεύγονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και ταυτόχρονα διερευνάται η δυνατότητα παραγωγής νέων προϊόντων που θα αντικαταστήσουν επιτυχώς το κοινό τσιμέντο, μειώνοντας τις απαιτήσεις ενέργειας και πρώτων υλών. Επισημαίνεται πως κατά την παραγωγή του ενός τόνου κλίνκερ εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα περίπου ένας τόνος CO_2 , ενώ η απαιτούμενη ενέργεια παραγωγής ενός κιλού κλίνκερ φθάνει τα 850 kcal.

Η αναζήτηση βιώσιμων λύσεων για την αξιοποίηση των στερεών παραπροϊόντων αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης. Οι Allahverdi και Khani (2009) διερεύνησαν την πιθανότητα χρήσης ΑΕΚΚ (σκυρόδεμα και τούβλα) για την παραγωγή γεωπολυμερικού τσιμέντου. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά των τούβλων σε σχέση με το σκυρόδεμα στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, αποκτώντας αντοχή 40 MPa μετά από 28 ημέρες.

Μελετώντας τη δυνατότητα παραγωγής γεωπολυμερικού τσιμέντου από τούβλα (Reig et al., 2013) διαπιστώθηκε ότι τα παραγόμενα δοκίμια ανέπτυξαν αντοχές έως 30 MPa μετά από 7 ημέρες, ενώ στη συνέχεια βελτιστοποιώντας τις συνθήκες σύνθεσης η αντοχή αυξήθηκε στα 50 MPa.

Σε άλλη έρευνα, χρησιμοποιήθηκε ανακυκλωμένη ιλύς σκυροδέματος σε συνδυασμό με μετακαολίνη, υδρύαλο και διάλυμα NaOH. Τα πρόσθετα υλικά συμμετείχαν σε ποσοστά 10% έως 40% κ.β. και διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής τους τόσο αυξάνεται και η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών. Για τη δημιουργία ισχυρότερων δεσμών προστέθηκε πυριτική παιπάλη σε ποσοστό έως 10%, αντικαθιστώντας την ιλύ σκυροδέματος (Yang et al., 2010).

2.10 Γεωπολυμερισμός σκωρίας

Οι σκωρίες αποτελούν παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και προκύπτουν μετά από στερεοποίηση της ρευστής φάσης, η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο στις καμίνους. Μικρό ποσοστό των παραγόμενων σκωριών επεξεργάζεται, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται, ώστε να ανακτηθούν κάποια μέταλλα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απορρίπτεται σε περιοχές εντός ή εκτός της βιομηχανίας. Τα είδη της σκωρίας που προκύπτουν από τη μεταλλουργική δραστηριότητα είναι σκωρία σιδηρονικελίου, υψικαμίνων και χαλυβουργίας. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σκωρία σιδηρονικελίου.

Λόγω των ιδιοτήτων της, η σκωρία βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους κλάδους. Χαρακτηρίζεται από ανθεκτικότητα, μεγάλη πυκνότητα, διαπερατότητα, σκληρότητα, αντίσταση στη φθορά και στην τριβή, σταθερότητα σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες, αντοχή σε υγρές και ξηρές συνθήκες, σε συνθήκες ψύξης και τήξης, σε

ακραίες μεταβολές της θερμοκρασίας και σε χημικές προσβολές. Έτσι λοιπόν χρησιμοποιείται κυρίως ως αδρανές υλικό στην παραγωγή σκυροδέματος, σημειώνοντας μειωμένες εκπομπές CO₂, εξοικονομώντας ενέργεια και μειώνοντας την ανάγκη για φυσικές πρώτες ύλες (άργιλοι, αργιλικόι σχιστόλιθοι).

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται ακόμη στην παραγωγή ασφαλικών προϊόντων υψηλής ποιότητας (π.χ. ασφατικό τσιμέντο), λόγω της καλής συνοχής μεταξύ των κόκκων τους. Τέλος, τα αδρόκοκκα κλάσματα της σκωρίας χρησιμοποιούνται ως έρματα σε όλους του τύπους των σιδηροδρομικών γραμμών (σιδηρογραμμές σε βιομηχανίες, ταχείας κυκλοφορίας κ.α.). Τα λεπτόκοκκα κλάσματα τοποθετούνται κάτω από τα αδρόκοκκα, προκειμένου να εμποδίσουν την μεταφορά των εδαφικών κόκκων στο στρώμα του έρματος (Ζαχαράκη, 2009)

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τη συμπεριφορά των διάφορων ειδών σκωρίας. Συγκεκριμένα, σκωρίες πλούσιες σε ασβέστιο (~44% κ.β.) ανέπτυξαν αντοχές 45 MPa, δηλαδή αντοχές μεγαλύτερες από αυτές του αλακλικώς ενεργοποιημένου τσιμέντου (Hu et al., 2008). Σε άλλη έρευνα διαπιστώθηκε ότι για τη σκωρία Αυστραλίας με περιεκτικότητα σε ασβέστιο έως 41% η αντοχή σε θλίψη δεν ξεπερνά τα 30 MPa (Astutiningsih and Liu, 2005). Τέλος, για γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο έχει αποδειχθεί ότι η τελική αντοχή σε θλίψη επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των κόκκων της και η περίοδος ωρίμανσης των δοκιμίων (Zaharaki et al., 2006).

2.11 Γεωπολυμερισμός ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το κύριο σε ποσότητα παραπροϊόν που προκύπτει από την καύση κονιοποιημένων στερεών καυσίμων (λιθάνθρακες, λιγνίτες, τύρφη) στους λέβητες των θερμοηλεκτρικών σταθμών. Προκύπτει ως ένα στερεό και κονιώδες υλικό και συλλέγεται στις εγκαταστάσεις αποκονίωσης (ηλεκτροστατικά φίλτρα). Με σκοπό η εξάρτηση από το πετρέλαιο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών να μειωθεί στο ελάχιστο, ο διαρκώς αυξανόμενος ρυθμός χρησιμοποίησης στερεών καυσίμων τόσο σε εγχώριο όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ποσότητες της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας.

Ο λιγνίτης αποτελεί σημαντική εγχώρια ενεργειακή πηγή συνεισφέροντας στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από

θερμοηλεκτρικούς σταθμούς στη Δράμα, τη Δυτική Μακεδονία, την Ελασσόνα και τη Μεγαλόπολη (Στιβανάκης, 2003; www.rae.gr).

Λόγω της μεγάλης ποσότητας παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας σε παγκόσμιο επίπεδο, έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες έρευνες για την αξιοποίησή της. Το κόστος απόρριψης, αλλά και η έλλειψη κατάλληλων επιφανειών διάθεσης είναι ζητήματα που μπορούν να λυθούν, ωφελώντας τόσο τον περιβαλλοντικό, όσο και τον οικονομικό τομέα. Παρόλα αυτά, ένα μικρό ποσοστό, περίπου το 20%, της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας αξιοποιείται, βρίσκοντας εφαρμογή σαν πρόσθετο υλικό στο τσιμέντο, σαν υλικό επίστρωσης στην οδοποιία και ως αδρανές υλικό στην παραγωγή σκυροδέματος. Κάποιοι ακόμη τομείς βιομηχανίας που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία η ιπτάμενη τέφρα είναι στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών, στην κεραμική, στην γεωργία, σαν υδραυλικό συνδετικό υλικό σε μίγμα με CaO κτλ.

Σε προηγούμενες έρευνες (Davidovits, 2005) διερευνήθηκε η δυνατότητα παραγωγής γεωπολυμερικού τσιμέντου από τέφρα. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν 15 δείγματα ιπτάμενης τέφρας που παράγονται σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες και τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλες διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά του κάθε δείγματος. Ενώ κάποια από τα δείγματα μετά από 28 ημέρες ανέπτυξαν αντοχή έως 95 MPa, κάποια άλλα δεν λειτούργησαν ευεργετικά, σε βαθμό που τα γεωπολυμερικά μίγματα δεν κατάφεραν να στερεοποιηθούν.

Σύμφωνα με έρευνα όπου εξετάστηκε η δυνατότητα παραγωγής γεωπολυμερικού τσιμέντου από ιπτάμενη τέφρα, ο λόγος Si/Al της αρχικής ύλης πρέπει να είναι μικρότερος του 2 (Fernandez et al., 2006). Σε δοκίμια γεωπολυμερών που συντέθηκαν με ιπτάμενη τέφρα επίσης, η αύξηση του περιεχόμενου Si συνέβαλε σε αύξηση της τελικής αντοχής (Mustafa et al., 2012). Ερευνώντας επίσης το βαθμό επίδρασης του μεγέθους των κόκκων της τέφρας, διαπιστώθηκε ότι η μηχανική αντοχή αυξάνεται έως και 80% όταν μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων, γεγονός που οφείλεται στον υψηλότερο ρυθμό διαλυτοποίησής τους (Temuujin et al., 2009).

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματική μεθοδολογία

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν θαλάσσια ιζήματα, απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ), σκωρία σιδηρονικελίου και ιπτάμενη τέφρα που αναμίχθηκαν με διαλύματα ενεργοποίησης. Το μίγμα που προκύπτει χυτεύεται σε κυβικές μήτρες διαστάσεων 5x5x5 cm. Τα παραγόμενα δοκίμια, μετά το χρόνο γήρανσης, υπόκεινται σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης, ώστε να μετρηθεί η αντοχή που ανέπτυξαν. Παράλληλα, μελετάται η γεωχημική σταθερότητά τους σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα και ο τρόπος που η αντοχή τους μεταβάλλεται. Οι μηχανισμοί γεωπολυμερισμού που αναπτύσσουν τα δοκίμια, διερευνώνται μέσω μιας σειράς ορυκτολογικών αναλύσεων.

3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Για τη σύνθεση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν δύο θαλάσσια ιζήματα που συλλέχθηκαν με βυθοκόρηση από τα λιμάνια της Σούδας Ν. Χανίων και Πάτρας. Χρησιμοποιήθηκαν ακόμη απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ), σκωρία ηλεκτροκαμίνων της εταιρίας ΛΑΡΚΟ Α.Ε. και ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης.

Οι στερεές πρώτες ύλες, πριν τη χρήση τους λειοτριβήθηκαν σε μύλους Bico Pulverizer UA (ΑΕΚΚ) και Fritsch-Bico και η κοκκομετρική τους ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης φωτός σε συσκευή Mastersizer S (Malvern Instruments). Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες, η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό και συγκεκριμένα, όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης τόσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και τελικά η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Ζαχαράκη κ.α. 2014i; Riahi et al., 2012). Η χημική σύσταση των πρώτων υλών προσδιορίστηκε μέσω φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Bruker-AXS τύπου S2Range. Η τιμή για την απώλεια πύρωσης (Loss of ignition, Lol) υπολογίστηκε μετά από έψηση στους 1050 °C για 4 ώρες.

3.1.1 Θαλάσσια ιζήματα λιμένων Σούδας και Πάτρας

Τα ιζήματα αποτελούν υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες στο γεωπολυμερισμό, λόγω της αργιλοπηριτικής τους σύστασης. Ταυτόχρονα αποτελούν κύρια δεξαμενή για τους ρύπους που εισέρχονται στο υδατικό περιβάλλον. Οι διάφοροι τύποι ρύπων, ιδίως σε ότι αφορά παράκτια ιζήματα, οφείλονται στη μεγάλη βιομηχανική δραστηριότητα σε λιμάνια και σε εκβολές ποταμών. Τα βαρέα μέταλλα που ρυπαίνουν τα ιζήματα προέρχονται κυρίως από πλοία, ναυπηγεία και λιμενικές εγκαταστάσεις και προκαλούν άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον, όσο και στον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό η αξιολόγηση της επικινδυνότητάς τους αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας.

Στην παρούσα εργασία τα ιζήματα που μελετήθηκαν συλλέχθηκαν με τη χρήση αρπάγης από το λιμάνια της Σούδας και της Πάτρας. Μετά τη συλλογή τους, τα ιζήματα ξηράθηκαν στους 60 °C και καθαρίστηκαν απομακρύνοντας από το κλάσμα μεγαλύτερο των 2 mm διάφορες ακαθαρσίες (πλαστικά, κλαδιά, πέτρες κ.ά). Υπολογίστηκε η φυσική τους υγρασία, λειοτριβήθηκαν και τελικά ομογενοποιήθηκαν, ώστε να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα τους.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων. Σύμφωνα με την περιεκτικότητα των ιζημάτων σε άμμο, ιλύ και άργιλο (Ζαχαράκη κ.α., 2014ii) και το τρίγωνο ταξινόμησης κατά Folk και Ward, ο λιθολογικός χαρακτήρας των ιζημάτων είναι ιλύς. Επιπλέον, με βάση την τιμή Eh προκύπτει ότι τα ιζήματα συλλέχθηκαν από ανοξικό περιβάλλον.

Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιζημάτων Σούδας και Πάτρας

		Ίζημα Σούδας	Ίζημα Πάτρας
Πριν τη λειτουργία	Υγρασία (%)	35.4	26.1
	CaCO ₃ (%)	37.1	36.4
	TOM (%) *	5.17	5.19
	TOC (%) **	2.6	3.1
	pH	8.1	7.9
	Eh (mV) ***	-41.5	-49.2
	d ₅₀ (μm)	13.2	11.2
	Άμμος (%)	4.72	5.2
	Ιλύς (%)	69.08	66.7
	Αργίλος (%)	26.20	28.1
Μετά τη λειτουργία	Κοκκομετρία (μm)	<120	<120
	d ₅₀ (μm)	9	8

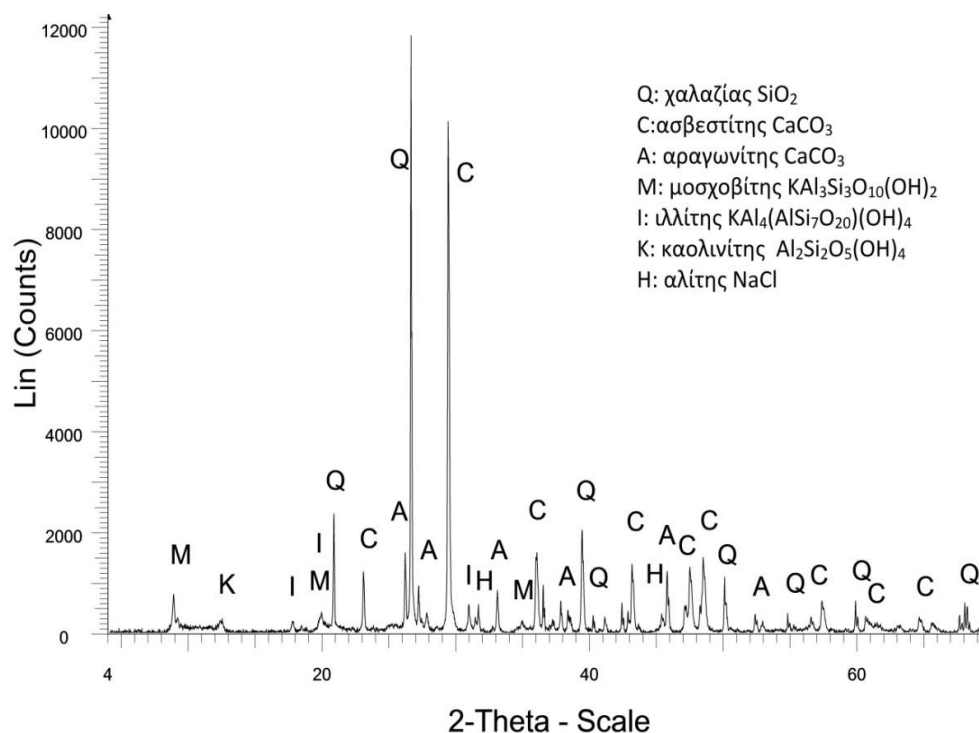
* **TOM** (total organic matter), ολική οργανική ύλη** **TOC** (total organic carbon), ολικός οργανικός άνθρακας = 50% TOM*** **Eh**, δυναμικό οξειδοαναγωγής

Από τη χημική ανάλυση των ιζημάτων, προκύπτει υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ και CaO. Η περιεκτικότητα SiO₂ είναι αρκετά υψηλότερη στο ίζημα Πάτρας, με το αντίστοιχο ποσοστό σε CaO να είναι ελαφρώς χαμηλότερο συγκριτικά με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες του ιζήματος Σούδας. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα δύο ιζήματα.

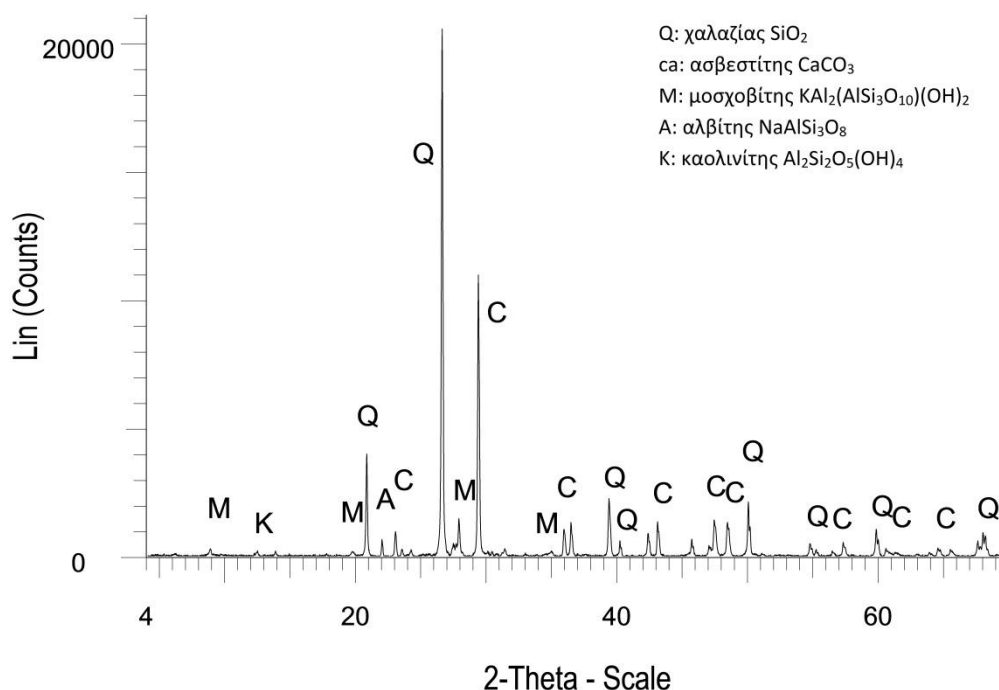
Πίνακας 3.2: Χημική σύσταση (%) ιζημάτων Σούδας και Πάτρας

	Ιζήματα Σούδας	Ιζήματα Πάτρας
SiO ₂	29.12	37.10
Al ₂ O ₃	6.49	4.97
K ₂ O	0.68	1.41
CaO	24.46	21.30
MnO	0.03	0.10
Fe ₂ O ₃	3.62	2.63
P ₂ O ₅	0.31	0.09
SO ₃	1.14	0.62
TiO ₂	0.38	0.34
LOI	30.7	27.34
Σύνολο	96.84	98.61

Στην ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων Σούδας και Πάτρας (Σχήμα 3.1 και 3.2 αντίστοιχα) ανιχνεύτηκε η παρουσία χαλαζία, ασβεστίτη, αραγωνίτη, μοσχοβίτη, ιλλίτη, καολινίτη και αλίτη.



Σχήμα 3.1: XRD διάγραμμα ιζημάτων Σούδας



Σχήμα 3.2: XRD διάγραμμα ιζημάτων Πάτρας

Τα ιζήματα των λιμανιών Σούδας και Πάτρας χαρακτηρίστηκαν περιβαλλοντικά μέσω δοκιμών πλήρους διαλυτοποίησης, τοξικότητας και σταδιακών εκχυλίσεων και αξιολογήθηκε ο βαθμός ρύπανσης τους από βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών (Ζαχαράκη κ.α., 2014ii) και με βάση τις οδηγίες ποιότητας ιζημάτων της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (USEPA), προκύπτει ότι στα εν λόγω ιζήματα η ρύπανση από βαρέα μέταλλα είναι εξαιρετικά μικρή.

Ο τύπος και η συγκέντρωση των διάφορων ρύπων που εμπεριέχονται στη σύσταση των ιζημάτων δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα που διεξάγονται στην παρούσα εργασία. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών, όπως η κοκκομετρία και η περιεχόμενη υγρασία καθώς και η χημική και ορυκτολογική σύσταση αυτών, είναι οι παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα τελικά συμπεράσματα.

3.1.2 Απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)

Τα ΑΕΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T) που συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές. Πριν

τη χρήση τους καθαρίστηκαν, ξηράθηκαν στους 60°C για 24 ώρες, λειοτριβήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν, ώστε να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα για κάθε κατηγορία. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Κοκκομετρική ανάλυση λειοτριβημένων υλικών ΑΕΚΚ

Mm	Σκυρόδεμα (C)	Τούβλα (B)	Πλακάκια (T)
Κοκκομετρία	<190	<140	<140
Μέσο κοκκομετρικό μέγεθος, d_{50}	10	7	14

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των ΑΕΚΚ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Χημική σύσταση (%) υλικών ΑΕΚΚ

%	Σκυρόδεμα (C)	Τούβλα (B)	Πλακάκια (T)
SiO ₂	5.81	57.79	70.54
Al ₂ O ₃	1.49	14.95	9.80
K ₂ O	1.26	2.80	1.37
Na ₂ O	0.57	1.03	-
MgO	4.21	4.75	4.46
CaO	65.42	8.79	8.78
MnO	0.01	0.05	0.06
Fe ₂ O ₃	0.75	6.00	5.39
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
Σύνολο	102.69	99.13	101.40

Από την ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών προκύπτει ότι το σκυρόδεμα αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και μικρές ποσότητες χαλαζία, στα τούβλα ανιχνεύτηκε χαλαζίας, ασβεστίτης, αιματίτης, διοψίδιος και αλβίτης, ενώ τα πλακάκια περιέχουν χαλαζία, ασβεστίτη, γύψο και ορθόκλαστο.

Βάσει της πρότυπης δοκιμής τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) των ΑΕΚΚ για τον προσδιορισμό πιθανής εκχυλισιμότητας διαφόρων επικίνδυνων στοιχείων που μπορεί να επηρεάσουν τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών, προκύπτει ότι η διαλυτοποίηση των στοιχείων Cu, Cr, Zn, Ni, Pb και Fe από όλες τις πρώτες ύλες είναι μικρότερη από 10 μg/g υλικού (Ζαχαράκη κ.α., 2014i). Συνεπώς η επικινδυνότητα των ΑΕΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν θεωρείται αμελητέα.

3.1.3 Σκωρία σιδηρονικελίου

Η σκωρία για τη σύνθεση των γεωπολυμερών προέρχεται από την παραγωγική διαδικασία της ελληνικής εταιρίας ΛΑΡΚΟ Α.Ε., όπου και προκύπτουν σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου. Το σιδηρονικέλιο παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη μέσω πυρομεταλλουργικής διεργασίας και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παραγωγή ανοξειδώτου χάλυβα. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε Ni, ο όγκος της παραγόμενης σκωρίας είναι μεγάλος. Μετά την πλήρη εκμετάλλευση της από την παραγωγική διαδικασία για την ανάκτηση Ni που φτάνει σε περιεκτικότητα ποσοστά 1-2%, μία μικρή ποσότητα πωλείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου ή ως υλικό αμμοβολής, ενώ η υπόλοιπη απορρίπτεται κυρίως στη θάλασσα (Ζαχαράκη, 2009).

Συγκεκριμένα, η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.700.000 τόνους. Περίπου 450.000 τόνοι χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου, ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο Portland ή ως υλικό αντικατάστασης των αδρανών, καθώς και στην κατασκευή δρόμων αντί του ασβεστολίθου. Ποσότητα σκωριών περίπου 150.000 τόνων πωλείται σε βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής, ενώ ένα μικρό μέρος πωλείται σε παραγωγούς οικοδομικών προϊόντων (κεραμίδια, τούβλα κ.ά). Η υπόλοιπη ποσότητα

απορρίπτεται στη θάλασσα, επιφέροντας τόσο περιβαλλοντικές όσο και οικονομικές επιπτώσεις (περίπου 650.000 €/έτος) (Κατσαμάκης, 2002).

Η σκωρία αρχικά θερμάνθηκε στους 60 °C για 24 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία της και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε, με την κοκκομετρία της να παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Κοκκομετρική ανάλυση λειοτριβημένης σκωρίας

Κοκκομετρία (μm)	<120
Μέσο κοκκομετρικό μέγεθος, d ₅₀ (μm)	12

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει η παρουσία φάσεων όπως χαλαζίας-τριδυμίτης-χριστοβαλίτης SiO₂, ολιβίνης (Mg,Fe)₂SiO₄, ανορθίτης CaAl₂Si₂O₈, μαγνητίτης Fe₃O₄ και χρωμίτης FeCr₂O₄. Η χημική σύσταση της σκωρίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6, όπως προέκυψε από την αντίστοιχη ανάλυση.

Πίνακας 3.6: Χημική ανάλυση (%) σκωρίας σιδηρονικελίου

SiO ₂	32.74
Al ₂ O ₃	8.32
CaO	3.73
Fe ₂ O ₃	43.83
MgO	2.76
MnO	0.41
Cr ₂ O ₃	3.07
S	0.18
C	0.11
Ni	0.10
Co	0.02
Σύνολο	95.27

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται έρευνες για εναλλακτική χρήση των σκωριών σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους (βιομηχανία κεραμικών, πυρίμαχων, οικοδομικών υλικών κτλ). Η σύνθεση γεωπολυμερών μπορεί να αποτελέσει σημαντική εναλλακτική λύση για την αξιοποίηση των παραγόμενων ποσοτήτων σκωριών, ωφελώντας σε σημαντικό βαθμό τον περιβαλλοντικό και οικονομικό τομέα.

3.1.4 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (Πελοπόννησος) χαρακτηρίζεται από ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες και οι ορυκτολογικές της φάσεις περιλαμβάνουν χαλαζία SiO_2 , ασβεστίτη CaCO_3 , μαγνησιούχο ασβεστίτη $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})(\text{CO}_3)$, γελενίτη $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$, ανυδρίτη CaSO_4 , αλβίτη $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, άσβεστο CaO , αιματίτη Fe_2O_3 και μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Η χημική της σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.7 και η κοκκομετρία της στον Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.7: Χημική σύσταση (%) ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

Fe_2O_3	7.52
SiO_2	47.68
Al_2O_3	18.44
CaO	9.94
Na_2O	0.37
MgO	2.65
K_2O	1.44
SO_3	2.76
CO_2	3.87
TiO_2	0.76
P_2O_5	0.28
LOI	4.3
Σύνολο	100.1

Πίνακας 3.8: Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας

Κοκκομετρία (μm)	<121
Μέσο κοκκομετρικό μέγεθος, d_{50} (μm)	10

3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για την παραγωγή των γεωπολυμερών, οι πρώτες ύλες αρχικά αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται όπου απαιτείται και στη συνέχεια το στερεό μίγμα που προκύπτει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Γενικά, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται κατά τον γεωπολυμερισμό δεν απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία..

Το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάζεται μετά από διαλυτοποίηση άνδρων pellets KOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) σε απιονισμένο νερό και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_3 = 7,5\text{-}8,5\% : 25,5\text{-}28,5\% = 0,3$).

Τα αλκάλια ελέγχουν και επηρεάζουν σχεδόν όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού. Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρητικά μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο. Ωστόσο, στις περισσότερες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής το νάτριο και το κάλιο έχουν αποδώσει καλύτερα αποτελέσματα. Τόσο κατά τη στερεοποίηση του παραγόμενου gel, όσο και κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων, τα κατιόντα συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό της δομής. Η παρουσία κατιόντων λοιπόν, είτε αυτά παρέχονται από τις πρώτες ύλες είτε από το διάλυμα ενεργοποίησης, θεωρείται ουσιαστικής σημασίας (Van Jaarsveld, 2000).

Το διάλυμα Na_2SiO_3 δρα ως συνδετικό υλικό με αποτέλεσμα οι δομές που προκύπτουν να είναι πιο συνεκτικές. Επιπλέον προσφέρει διαλυτές πυριτικές ενώσεις ενισχύοντας την δημιουργία των δεσμών Si-O-Al και βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και την αντοχή των τελικών προϊόντων (Panias et al., 2007; Andini et al., 2008). Το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάζεται και αναδεύεται σε

θερμοκρασία δωματίου για περίπου 6 ώρες. Στον Πίνακα 3.9 δίνεται η σύσταση του διαλύματος πυριτικού νατρίου.

Το μίγμα που προκύπτει μετά την ανάμιξη, πρόκειται για έναν ομοιογενή και εύπλαστο πολφό, ώστε τελικά να ακολουθήσει η στερεοποίησή του. Για αυτό το λόγο, τα ποσοστά ανάμιξης διαφέρουν για κάθε σειρά σύνθεσης και εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη μηχανική αντοχή θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών. Αν και οι συνθήκες σύστασης ποικίλουν καθώς χρησιμοποιούνται διαφορετικές πρώτες ύλες, σκοπός είναι το προκύπτον gel να έχει μικρό βαθμό διόγκωσης.

Πίνακας 3.9: Σύσταση διαλύματος πυριτικού νατρίου

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

Σε ότι αφορά την ποσότητα των αργιλοπυριτικών υλικών που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, αυτή εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων τους, το βαθμό διαλυτοποίησής τους και από τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Όσο μικρότεροι είναι οι κόκκοι της πρώτης ύλης, άρα όσο μεγαλύτερος ο βαθμός διαλυτοποίησής τους, τόσο μικρότεροι είναι οι λόγοι πρώτης ύλης προς διάλυμα αλκαλίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς οι περισσότεροι αργιλοπυριτικοί κόκκοι διαλυτοποιούνται σχετικά εύκολα στο σχηματιζόμενο gel (Palomo et al., 1992).

Στον Πίνακα 3.10 παρουσιάζεται η ονοματολογία των δοκιμών που παρασκευάστηκαν και στον Πίνακα 3.11 δίνονται τυπικά ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών. Διαπιστώνεται πως ακόμη και όταν η συγκέντρωση και η ποσότητα του διαλύματος ενεργοποίησης διατηρείται σταθερή, οι απαιτήσεις για στερεό υλικό μεταβάλλονται, γεγονός που εξαρτάται από τη σύσταση της πρώτης ύλης.

Πίνακας 3.10: Ονοματολογία παραγόμενων δοκιμίων

SS	δοκίμιο αναφοράς ίζημα Σούδας
PS	δοκίμιο αναφοράς ίζημα Πάτρας
T	δοκίμιο αναφοράς πλακάκια
B	δοκίμιο αναφοράς τούβλα
C	δοκίμιο αναφοράς σκυρόδεμα
S	δοκίμιο αναφοράς σκωρία σιδηρονικελίου
FA	δοκίμιο αναφοράς ιπτάμενη τέφρα
T-30% (SS / PS)	πλακάκια + 30% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
T-10% (SS / PS)	πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
B-30% (SS / PS)	τούβλα + 30% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
B-10% (SS / PS)	τούβλα + 10% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
C-30% (SS / PS)	σκυρόδεμα + 30% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
C-10% (SS / PS)	σκυρόδεμα + 10% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
S-30% (SS / PS)	σκωρία + 30% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
S-10% (SS / PS)	σκωρία + 10% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
FA-30% (SS / PS)	τέφρα + 30% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)
FA-10% (SS / PS)	τέφρα + 10% κ.β. ίζημα (Σούδας / Πάτρας)

Πίνακας 3.11: Τυπικά ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών (g)

	SS	PS	C	B	T	S	FA
1 ^η ύλη	169	199	216	195	232	352	200
H ₂ O	41	41	42	42	42	29	50
KOH	18	18	19	19	19	13	22
Na ₂ SiO ₃	17	17	17	17	17	37	20
Σύνολο	245	275	294	273	310	431	292

Για κάθε ένα από τα υλικά που εξετάστηκαν αρχικά παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς, μελετώντας τον τρόπο που η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος ΚΟΗ επηρεάζει την ανάπτυξη των τελικών αντοχών. Τα δοκίμια αναφοράς παρασκευάστηκαν με ανάμιξη της κάθε πρώτης ύλης με το διάλυμα ενεργοποίησης, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα αντίστοιχα δοκίμια συνδιαχείρισης πρώτων υλών. Σε κάθε περίπτωση, παρασκευάστηκαν δοκίμια σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις ΚΟΗ (2, 4, 6, 8 και 10M).

Μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση (Σχήμα 3.3α), το ομοιογενές γεωπολυμερικό μίγμα χυτεύεται αμέσως σε κυβικές μήτρες διαστάσεων $(5 \times 5 \times 5) \text{ cm}^3$ (Σχήμα 3.3β) οι οποίες δονούνται χειροκίνητα για μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να απομακρυνθούν οι τυχόν παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα εντός της μάζας του μίγματος. Με αυτό τον τρόπο, τα τελικά αποτελέσματα αντοχής των κυβικών δοκιμίων μετά το χρόνο ωρίμανσης, δεν επηρεάζονται από ανάπτυξη πορώδους που οφείλεται στον ανεπιθύμητο παγιδευμένο αέρα.

Μετά την παρασκευή τους τα δοκίμια θερμαίνονται εντός της μήτρας σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH) στις επιθυμητές κάθε φορά θερμοκρασίες (40° , 60° , 80° C). Με το χρόνο ωρίμανσης τα δοκίμια έχουν στερεοποιηθεί επαρκώς. Βέβαια, ο χρόνος σκλήρυνσης διαφέρει για κάθε υλικό. Συγκεκριμένα, εξαρτάται τόσο από το είδος της πρώτης ύλης, όσο και από τη θερμοκρασία θέρμανσης.

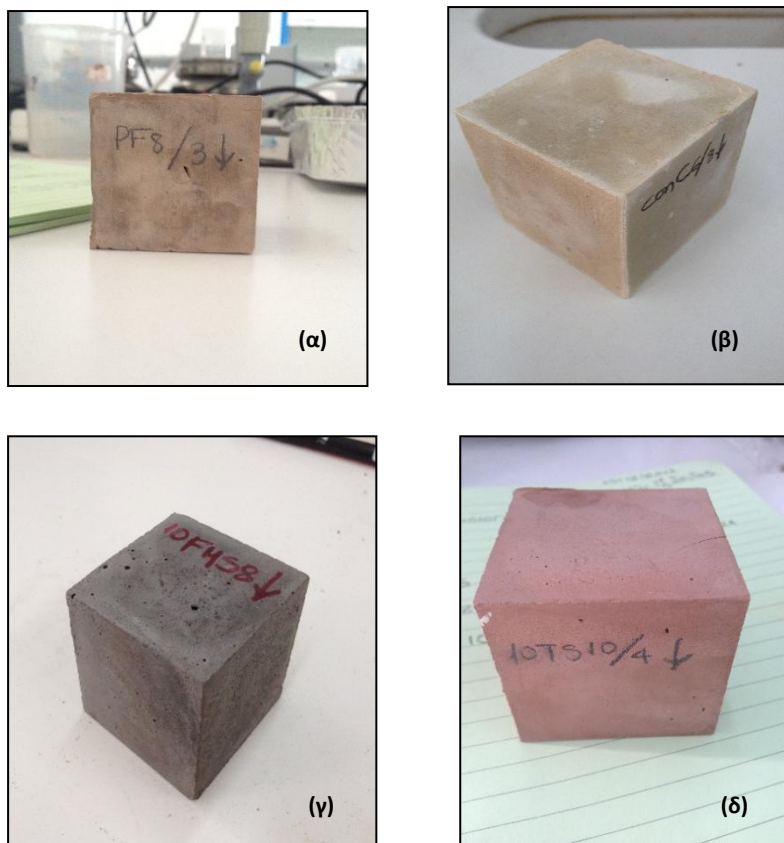
Έχει αναφερθεί ότι η σκλήρυνση γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σημειώθηκε πολύ αργή, ενώ με θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο απαιτούμενος χρόνος σκλήρυνσης μειώθηκε και αυξήθηκε η μηχανική αντοχή (Hardjito et al., 2004). Ακόμη, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Mustafa et al., 2012), γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας ανέπτυξαν αντοχή 67 MPa όταν θερμάνθηκαν στους 60° C , ενώ η αντοχή μειώθηκε σημαντικά (23 MPa) για σκλήρυνση σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά, ο βαθμός που επηρεάζει η θερμοκρασία θέρμανσης τις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών, παραμένει ακόμη ασαφής (Riahi et al., 2012).



Σχήμα 3.3: (α) Μηχανική ανάδευση και (β) κυβικές μήτρες χύτευσης δοκιμίων

Στη συνέχεια, τα γεωπολυμερή εξωθούνται από τις μήτρες και τοποθετούνται στο φούρνο σφραγισμένα σε πλαστικές σακούλες, ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του περιεχόμενου νερού, το οποίο συμβάλει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού. Τα δοκίμια παραμένουν εντός του φούρνου για 7 ημέρες (χρόνος γήρανσης). Μετά το πέρας των 7 ημερών τα δοκίμια έχουν ήδη αποκτήσει ικανοποιητική σκληρότητα και έχουν αποκτήσει αντοχές. Τότε είτε υποβάλλονται σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης, είτε εμβαπτίζονται σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα (για 1, 2, 3 ή 5 μήνες), μελετώντας τη συμπεριφορά τους και τελικά μετρώντας την αντοχή που έχουν αποκτήσει.

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται κάποια από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, μετά το χρόνο γήρανσης και πριν τη θραύση.



Σχήμα 3.4: Γεωπολυμερή από (α) ίζημα Πάτρας, (β) σκυρόδεμα, (γ) ιπτάμενη τέφρα + 10% κ.β. ίζημα Σούδας και (δ) πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Σούδας, μετά το χρόνο γήρανσης και πριν τη θραύση

Εκτός από τα γεωπολυμερή αναφοράς παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή με ανάμιξη των πρώτων υλών. Σκοπός των συνθέσεων ανάμιξης είναι να διαπιστωθεί αν είναι δυνατός ο γεωπολυμερισμός, πόσο μεταβάλλεται η συμπεριφορά των γεωπολυμερών με την προσθήκη των ιζημάτων και να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. Ως βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης θεωρούνται αυτές κάτω από τις οποίες προκύπτουν τα καλύτερα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη.

Διατηρώντας σταθερό το χρόνο ωρίμανσης (7 ημέρες) και τη θερμοκρασία του φούρνου όπου τοποθετήθηκαν τα δοκίμια (80 °C), παρασκευάστηκαν για κάθε ένα υλικό από τα ΑΕΚΚ, τη σκωρία σιδηρονικελίου και την ιπτάμενη τέφρα 4 σειρές δοκιμίων. Συγκεκριμένα για κάθε υλικό παρασκευάστηκαν δύο σειρές με προσθήκη ιζήματος Σούδας και ποσοστά ανάμιξης 10% και 30% κ.β. και δύο αντίστοιχες σειρές με προσθήκη ιζήματος Πάτρας. Κάθε σειρά αποτελούνταν από 4 δοκίμια με διαφορετική συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος και συγκεκριμένα 4 M, 6 M, 8 M και 10 M KOH. Η συγκέντρωση 2 M δεν χρησιμοποιήθηκε καθόλου στις σειρές

γεωπολυμερών ανάμιξης, διότι από τα αποτελέσματα των δοκιμών αναφοράς διαπιστώθηκε ότι δεν λειτουργεί ευεργετικά στον γεωπολυμερισμό των πρώτων υλών.

3.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης (7 ημέρες / 1,2,3 ή 5 μήνες) τα γεωπολυμερή υποβάλλονται σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης και μετράται η αντοχή τους. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης χαρακτηρίζονται ως χαμηλού κόστους δοκιμές, ενώ έχουν και το πλεονέκτημα του απλού τρόπου εφαρμογής. Βάσει των αντοχών που προκύπτουν, εκτιμάται το πεδίο εφαρμογής των γεωπολυμερών (σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς) και η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, σε μηχανή MTS 1600 ή Matest C123N.

Κατά τις δοκιμές μηχανικής αντοχής οι επιφάνειες των δοκιμών που έρχονται σε επαφή με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής αλείφονται με βαζελίνη, ώστε να ελαχιστοποιηθεί κατά το δυνατό ο συντελεστής τριβής και ακολούθως να μην επηρεάζονται τα αποτελέσματα αντοχής. Το δοκίμιο τοποθετείται ανάμεσα στις δύο πλάκες, σταθερό πάνω στην κατώτερη πλάκα και με την ανώτερη να κινείται ασκώντας πίεση με φορά προς τα κάτω. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η διαδικασία φόρτισης ενός δοκιμίου σε μηχανή MTS.

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

Τα δεδομένα φόρτισης συλλέγονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μετρούμενα σε KN και μετατρέπονται σε MPa μέσω της εξίσωσης [3.1]:

$$1 \text{ MPa} = 1 \text{ MN} / \text{m}^2 \quad [3.1]$$



Σχήμα 3.5: Δοκίμιο σε φόρτιση σε μηχανή MTS

Με χρήση παχύμετρου, μετρήθηκαν τόσο οι διαστάσεις βάσης των δοκιμίων ώστε να προσδιοριστεί το εμβαδόν επιφάνειας τους, αλλά και το ύψος αυτών για τον προσδιορισμό της μετατόπισης κατά τη μονοαξονική θλίψη.

3.4 Δοκιμές ανθεκτικότητας

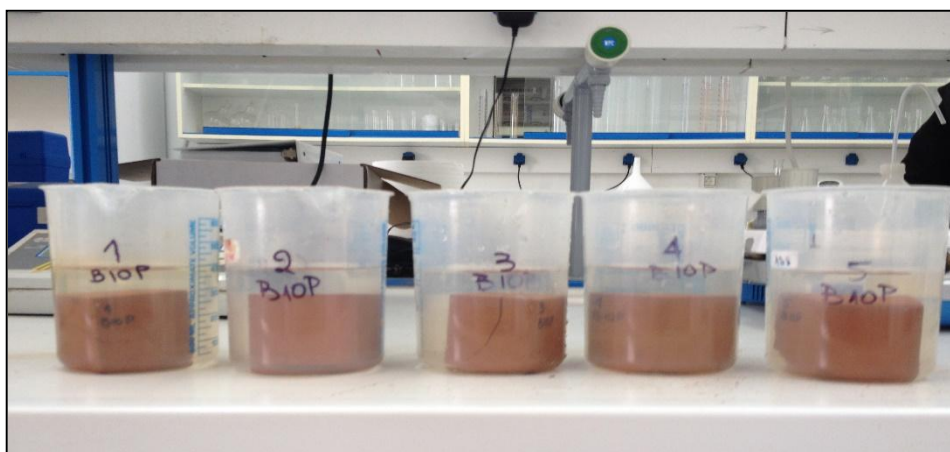
Με την εμφάνιση των γεωπολυμερών σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ανθεκτικότητά τους. Μετά το πέρας ορισμένου χρόνου (1, 2, 3, 5 μήνες) υποβάλλονται σε δοκιμές αντοχής θλίψης. Για τις δοκιμές αυτές παρασκευάστηκαν δοκίμια από τούβλα με προσθήκη 10% κ.β. ιζήματος και δοκίμια από πλακάκια με αντίστοιχη προσθήκη ιζημάτων, δηλαδή γεωπολυμερή που απέκτησαν ικανοποιητικές αντοχές σε προηγούμενες δοκιμές. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκε και ο απαιτούμενος αριθμός δοκιμίων αναφοράς, δηλαδή δοκιμίων που δεν εμφαπτίστηκαν στα διάφορα διαλύματα, αλλά ο χρόνος γήρανσής τους είναι ίδιος με τα υπό μελέτη δοκίμια.

Τα γεωπολυμερή τούβλα-ίζημα (B-SS/PS) εμφαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό (έως 5 μήνες), ενώ οι δοκιμές που υποβλήθηκαν τα γεωπολυμερή πλακάκια-ίζημα (B-SS/PS) (έως 3 μήνες) ήταν: εμφάπτιση σε διάλυμα απιονισμένου και θαλασσινού νερού, διήμεροι κύκλοι ψύξης – θέρμανσης μεταξύ -15°C και 60°C και έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 800°C) για χρονικό διάστημα 6 ωρών. Η αντοχή των

εμβαπτιζόμενων γεωπολυμερών σε θλίψη, καθώς και η ποσοστιαία μεταβολή βάρους καταγράφονται για τον 1^ο, 3^ο και 5^ο μήνα για τα γεωπολυμερή B-SS/PS και για τα γεωπολυμερή T-SS/PS τον 1^ο, 2^ο και 3^ο μήνα.

Σε ότι αφορά στις δοκιμές ανθεκτικότητας σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό, τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε δοχεία με τον όγκο διαλύματος (απιονισμένο ή θαλασσινό νερό) να επαρκεί ώστε να καλύπτονται οι επιφάνειές τους. Με στόχο να παραμείνει σταθερός ο όγκος των διαλυμάτων, όταν ήταν απαραίτητο προστέθηκε ποσότητα διαλύματος, ώστε να αντισταθμίζονται οι απώλειες λόγω εξάτμισης. Η επιλογή των διαλυμάτων βασίστηκε σε κοινές εφαρμογές του τσιμέντου. Το θαλασσινό νερό προσομοιώνει τις συνθήκες που επικρατούν σε διάφορες παράκτιες ή υποθαλάσσιες δομικές κατασκευές, ενώ η εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό αντιστοιχεί σε συνθήκες υψηλής υγρασίας.

Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται γεωπολυμερή εμβαπτισμένα σε απιονισμένο (Σχήμα 3.6) και θαλασσινό νερό (Σχήμα 3.7). Μέχρι και τον τελευταίο μήνα δοκιμών (3^{ος} ή 5^{ος}) δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στην εξωτερική εμφάνιση των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό και δοκιμάστηκαν σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης.

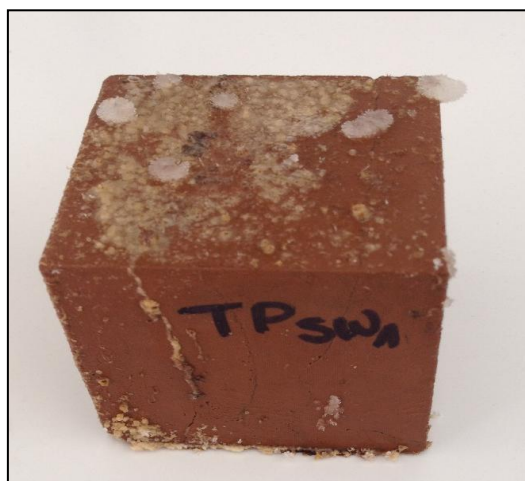


Σχήμα 3.6: Γεωπολυμερή από τούβλα + 10% κ.β. ιζήματος Πάτρας εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό

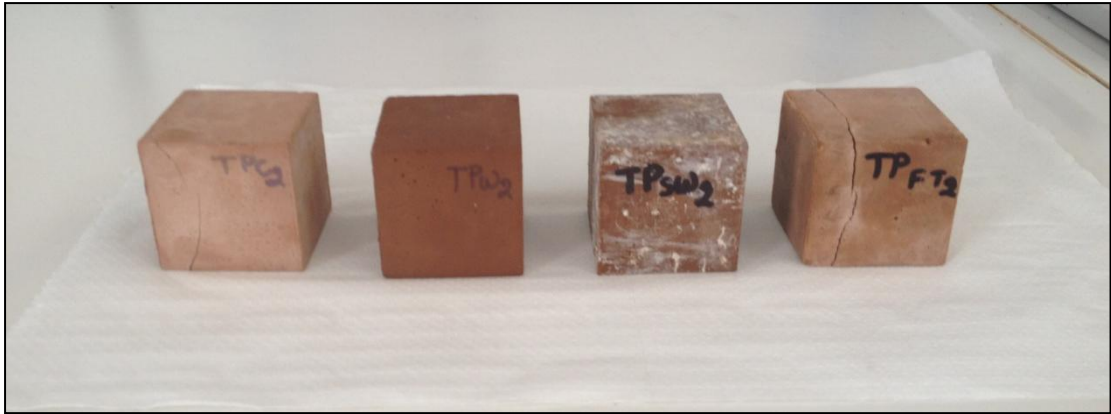


Σχήμα 3.7: Γεωπολυμερή από πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Σούδας εμβαπτισμένα σε (α) θαλασσινό και (β) απιονισμένο νερό

Όσα γεωπολυμερή εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό διάλυμα, παρουσίασαν στην εξωτερική τους επιφάνεια πλήθος κρυσταλλικών αλάτων (Σχήμα 3.8). Στα Σχήματα 3.9 και 3.10 παρουσιάζονται γεωπολυμερή από πλακάκια και ίζημα Πάτρας ή Σούδας αντίστοιχα, που υποβλήθηκαν σε δοκιμές ανθεκτικότητας μετά το πέρας δύο μηνών. Τέλος, διαφοροποίηση στο χρώμα τους επέδειξαν όσα γεωπολυμερή δοκιμάστηκαν σε έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.8: Γεωπολυμερές από πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Πάτρας, μετά την εμβάπτιση για 1 μήνα σε διάλυμα θαλασσινού νερού



Σχήμα 3.9: Γεωπολυμερή από πλακάκια + 10% ίζημα Πάτρας μετά το πέρας 2 μηνών σε δοκιμές ανθεκτικότητας. Αριστερά προς δεξιά: Γεωπολυμερές αναφοράς, εμφάπτιση σε απιονισμένο νερό, εμφάπτιση σε θαλασσινό νερό, δοκιμές σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης



Σχήμα 3.10: Γεωπολυμερή από πλακάκια + 10% ίζημα Σούδας μετά το πέρας 2 μηνών σε δοκιμές ανθεκτικότητας. Αριστερά προς δεξιά: Γεωπολυμερές αναφοράς, εμφάπτιση σε απιονισμένο νερό, εμφάπτιση σε θαλασσινό νερό, δοκιμές σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης



Σχήμα 3.11: Γεωπολυμερή από πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Σούδας, μετά την έγνηση σε 400, 600 και 800 °C με εμφανή τη χρωματική διαφοροποίηση

3.5 Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης

Με τη βοήθεια κατάλληλων μεθόδων ορυκτολογικής ανάλυσης είναι δυνατή η διερεύνηση της μικροδομής των γεωπολυμερών, καθώς και των μηχανισμών μέσω των οποίων λαμβάνουν χώρα οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις. Για τη διεξαγωγή απαραίτητων συμπερασμάτων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (X Ray Diffraction – XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis –TG).

3.5.1 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)

Η μέθοδος του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τον ποιοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων, διάφορων γεωλογικών υλικών και γενικά στερεών οποιασδήποτε χημικής φύσης. Προσδιορίζεται η δομή και η σύσταση του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-X (Κωστάκης, 1998; 2006).

Το προς ανάλυση δείγμα λειοτριβήθηκε και τοποθετήθηκε υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου (δειγματοφορέας). Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 , έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1g, η οποία κατανέμεται με τέτοιο τρόπο στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Για κάθε κρυσταλλική ουσία προκύπτει ένα ακτινογράφημα που είναι μοναδικό και χαρακτηριστικό αυτής και κατά συνέπεια αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάσει της οποίας προσδιορίζεται η ουσία (Κωστάκης, 2006).

Για το προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης τόσο των πρώτων υλών όσο και των τελικών προϊόντων, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων – X τύπου D8 Advance της εταιρίας Bruker AXS, του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής

Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια των δεδομένων J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μέθοδο υψηλής ανάλυσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια αντί για ορατό φως, όπως ισχύει για το οπτικό μικροσκόπιο. Η ένταση της δέσμης των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού των στοιχείων του δείγματος και της πυκνότητάς του.

Η μέθοδος προσφέρει μεγέθυνση που φθάνει έως 100.000x, έχει μεγάλο βάθος πεδίου δράσης και έτσι η παρατήρηση των δειγμάτων επιτρέπεται σε κλίμακα από mm έως μm . Η προετοιμασία των προς μελέτη δειγμάτων είναι απλή και με την εξέταση τους προκύπτουν ευδιάκριτες εικόνες, που αφορούν στην τοπογραφία της επιφάνειάς τους και στη σύσταση των υλικών.

Η SEM παρέχει την καλύτερη φυσική περιγραφή της μορφολογίας του gel των γεωπολυμερών σε σχέση με άλλες μεθόδους. 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. Σε ότι αφορά την προετοιμασία των δειγμάτων, τα γεωπολυμερή λειοτριβούνται σε μέγεθος περίπου έως 5 mm και παρασκευάζονται στιλπνές τομές για παρατήρηση. Καθότι είναι κακοί ηλεκτρικοί αγωγοί πρέπει να επικαλυφθούν με άνθρακα ή χρυσό κατά περίπτωση (επιγραφίτωση ή επιχρύσωση της επιφάνειας παρατήρησης), καθώς μόνο τα ηλεκτρικά αγωγά δείγματα μπορούν να αναλυθούν μικροσκοπικά μέσω της SEM.

3.5.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία 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 μοριακές δονήσεις μπορούν να λάβουν χώρα όταν τα άτομα δονούνται

με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα που αποτελεί μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν κυρίως τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Η FTIR μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών (στερεών, υγρών ή αερίων), που περιέχονται σε ένα άγνωστο μίγμα (Pecsok et al., 1980). Οι ζώνες συχνότητας απορρόφησης προκύπτουν από:

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

Για την ανάλυση με τη μέθοδο FTIR, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με βρωμιούχο κάλιο KBr (είναι διαυγές κατά την υπέρυθρη φασματοσκοπία) σε αναλογία 1:100 κ.β. ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα, η οποία τελικά συμπιέζεται σε λεπτούς σβώλους (pellets). Για την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000 και κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) Specac Model 7009 με ZnSe παράθυρα (part No. 7096), στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων.

3.5.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις χημικές αντιδράσεις, τους μετασχηματισμούς φάσεων και τις αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας.

Μετράται η απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, που οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων.

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες που προκύπτουν 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 (Willard et al., 1981).

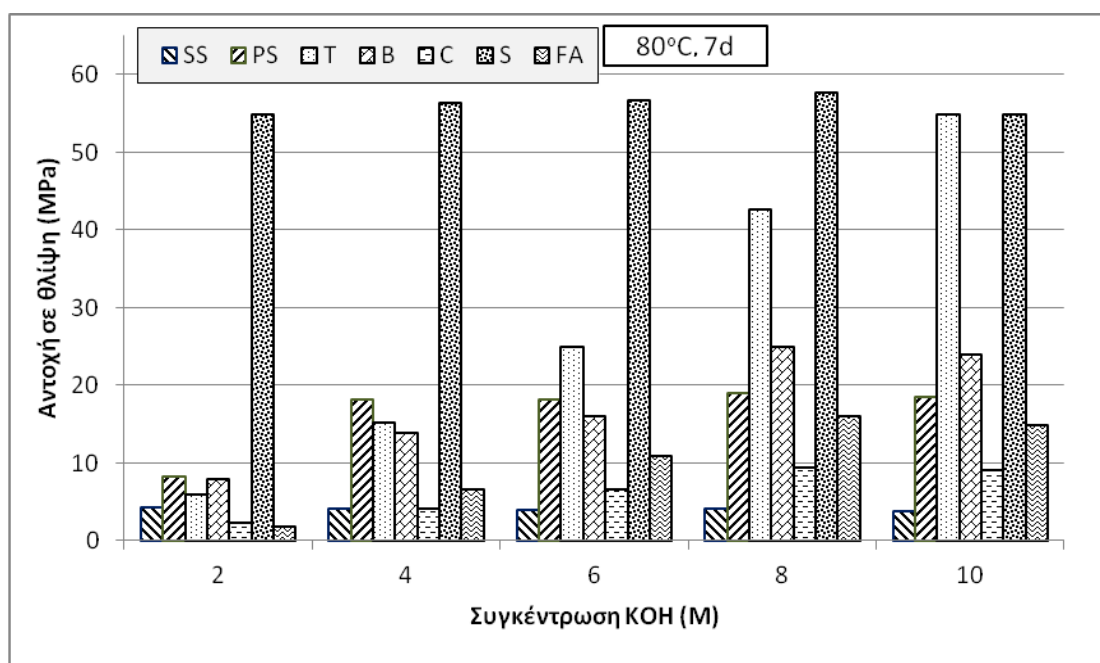
Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Τα γεωπολυμερή λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος μερικών μm και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA 6 και το λογισμικό Pyris. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης φτάνει τους 950°C με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου. Το άζωτο ($22\text{ mL}/\text{min}$) χρησιμοποιείται επίσης, 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.

Κεφάλαιο 4^ο: Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη σύνθεση γεωπολυμερών από τις πρώτες ύλες (ίζημα Σούδας, ίζημα Πάτρας, πλακάκια, τούβλα, σκυρόδεμα, σκωρία σιδηρονικελίου και ιπτάμενη τέφρα), αλλά και από τη συνδιαχείρισή τους. Διερευνάται επίσης, η επίδραση της συγκέντρωσης των αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης, του ποσοστού ανάμιξης των υλικών (10% ή 30% κ.β.) και του χρόνου γήρανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Παρουσιάζονται ακόμη τα αποτελέσματα της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν σε βέλτιστες συνθήκες, σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

4.1 Επίδραση συγκέντρωσης αλκαλικού διαλύματος

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη για τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν μετά από ανάμιξη της κάθε πρώτης ύλης (ίζημα Σούδας, ίζημα Πάτρας, πλακάκια, τούβλα, σκυρόδεμα, σκωρία σιδηρονικελίου, ιπτάμενη τέφρα) με το διάλυμα ενεργοποίησης, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος.



Σχήμα 4.1: Επίδραση συγκέντρωσης KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη

Σε ότι αφορά στα δύο ιζήματα, παρατηρείται ότι δεν γεωπολυμερίζονται στον ίδιο βαθμό. Συγκεκριμένα, η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από ίζημα Πάτρας παρουσιάζει μία απότομη αύξηση από τα 8.4 στα 18.2 MPa όταν η συγκέντρωση του KOH αυξάνεται από 2 M στα 4 M, αντίστοιχα. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης (6-10 M) η αντοχή αυξάνει ελάχιστα με μέγιστη αντοχή (19.1 MPa) να προκύπτει σε συγκέντρωση 8M KOH.

Τα δοκίμια με ίζημα Σούδας δεν γεωπολυμερίζονται. Η μέγιστη αντοχή σε θλίψη που αποκτούν είναι 4.2 MPa σε συγκέντρωση 8 M KOH, ενώ και για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις η αντοχή κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Η μη επίτευξη υψηλών αντοχών σε αυτή την περίπτωση οφείλεται κυρίως στην περιεκτικότητα CaO του ιζήματος Σούδας (24.5%).

Το ασβέστιο δεσμεύει σημαντική ποσότητα διαθέσιμου πυριτίου σχηματίζοντας ασθενείς γραμμικές αλυσίδες, με αποτέλεσμα οι ποσότητες πυριτίου που παραμένουν διαθέσιμες να μην επαρκούν για να σχηματιστεί το γεωπολυμερικό gel (Yip et al., 2008). Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί (MacKenzie et al., 2007; Temuujin et al., 2009ii), η παρουσία ασβεστίου δεν επιτρέπει το σχηματισμό του τρισδιάστατου γεωπολυμερικού πλέγματος, δηλαδή τα γεωπολυμερή που δεν περιέχουν ασβέστιο αποκτούν καλύτερες μηχανικές αντοχές.

Σημαντικό ρόλο στην ερμηνεία της ανάπτυξης αντοχών στα γεωπολυμερή παίζει η τιμή του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, όπως υπολογίζεται από τη χημική ανάλυση των υλικών (Πίνακας 4.1). Συγκεκριμένα, χαμηλοί λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ στο αρχικό μίγμα, δηλαδή υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο, οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή. Επίσης, το διαθέσιμο αργίλιο καθορίζει και τον χρόνο στερεοποίησης του γεωπολυμερικού μίγματος, και συγκεκριμένα όσο μειώνεται η συγκέντρωσή του τόσο αυξάνεται ο απαιτούμενος χρόνος στερεοποίησης (De Silva et al., 2007; Chindaprasirt et al., 2013). Πράγματι, για το ίζημα Πάτρας ο λόγος είναι 7.64, ενώ για το ίζημα Σούδας είναι 4.48, αιτιολογώντας έτσι και τη μεγάλη διαφορά αντοχής σε θλίψη που παρουσιάζουν μεταξύ τους.

Σχετικά με τις αντοχές που αποκτούν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με υλικά ΑΕΚΚ, τα πλακάκια είναι αυτά που μπορούν να γεωπολυμεριστούν. Τα βέλτιστα αποτελέσματα προκύπτουν όταν το αλκαλικό διάλυμα έχει συγκέντρωση 10

Μ ΚΟΗ, με την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη σε αυτές τις συνθήκες σύνθεσης να φθάνει τα 55 ΜΡα. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν από τούβλα, με την αντοχή τους όμως να είναι αρκετά χαμηλότερη (μέγιστη αντοχή 25 ΜΡα). Και στις δύο περιπτώσεις, η αύξηση της αντοχής σε θλίψη σχετίζεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος, που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση του Si και του Al που περιέχονται στις πρώτες ύλες, επιταχύνοντας τις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού.

Πίνακας 4.1: Μοριακοί λόγοι οξειδίων πρώτων υλών (8M ΚΟΗ)

	SS	PS	T	B	C	S	FA
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.85	13.47	12.57	6.83	9.01	7.30	4.64
(Na ₂ O+K ₂ O)/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	1.59	1.96	0.74	0.78	5.70	0.13	0.59
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	2.15	2.62	1.00	0.98	7.53	0.57	0.74
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.37	0.19	0.08	0.14	0.84	0.08	0.16
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +CaO)	0.56	1.53	4.78	3.30	0.11	4.00	2.34
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	5.85	13.47	9.31	5.44	6.82	7.27	4.64
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	9.59	9.08	10.42	8.30	9.76	9.77	10.35

SS: ίζημα Σούδας, PS: ίζημα Πάτρας, T: πλακάκια, B: τούβλα, C: σκυρόδεμα,

S: σκωρία σιδηρονικελίου, FA: ιπτάμενη τέφρα

Σε ότι αφορά το σκυρόδεμα, η μέγιστη αντοχή που προέκυψε είναι 9.5 ΜΡα. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ (5.81%) και Al₂O₃ (1.49%) και η υψηλή συγκέντρωση CaO (65.42%) αποτελούν τα βασικά αίτια των χαμηλών αντοχών για τα γεωπολυμερή σκυροδέματος. Ο λόγος SiO₂/Al₂O₃ είναι ίσος με 3.90, δηλαδή συγκρίσιμος με τον αντίστοιχο που προκύπτει για τα τούβλα (3.87), τα γεωπολυμερή των οποίων όμως απέκτησαν σημαντικά υψηλότερη αντοχή. Διαπιστώνεται λοιπόν πως η μεγάλη συγκέντρωση CaO της πρώτης ύλης, συμβάλλει στην εξαιρετικά χαμηλή αντοχή των γεωπολυμερών σκυροδέματος σε θλίψη. Αυτό συμβαίνει διότι το ασβέστιο δεν συμμετέχει στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις, αλλά αντίθετα σχηματίζει ευδιάλυτες ενώσεις (Ahmari et al., 2012).

Σχετικά με τα γεωπολυμερή από σκωρία, η αντοχή σε θλίψη είναι σημαντικά υψηλότερη συγκριτικά με τα γεωπολυμερή από τις άλλες πρώτες ύλες, με μέγιστη αντοχή 58 ΜΡα. Η βέλτιστη αντοχή επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση του ΚΟΗ είναι ίση με 8 Μ. Με την αύξηση της συγκέντρωσης σε 10 Μ η αντοχή μειώνεται στα

55 MPa. Η χρήση περίσσειας KOH δεν συμβάλλει στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων, είτε διότι η περίσσεια δεν αντιδρά με τις πρώτες ύλες είτε διότι συμβάλλει στο σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής (Ζαχαράκη, 2009; Posi et al., 2013).

Η τιμή του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε αυτή την περίπτωση είναι ίση με 3.94, τιμή συγκρίσιμη με αυτή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα (3.90), που απέκτησαν όμως σημαντικά χαμηλότερη αντοχή. Και σε αυτή την περίπτωση οι αντοχές επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε CaO, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Τέλος, όσον αφορά τις αντοχές των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, παρατηρείται απότομη αύξηση από τα 7 MPa στα 16 MPa, όταν η συγκέντρωση από 4 M αυξηθεί στα 8 M KOH. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος οδηγεί σε μικρή πτώση της αντοχής. Ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι ίσος με 2.59, ακόμη μικρότερος δηλαδή και από αυτόν για το σκυρόδεμα (3.90) που ανέπτυξε χαμηλότερες αντοχές. Τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας ανέπτυξαν υψηλότερη αντοχή, καθώς η περιεκτικότητα σε CaO της πρώτης ύλης είναι αρκετά μικρότερη (9.94%).

Μέχρι τώρα μελετήθηκε ο βαθμός που επηρεάζει η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος την αντοχή των γεωπολυμερών. Παρουσιάστηκε επίσης με ποιο τρόπο οι τιμές του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ συνδέονται με τις αντοχές σε θλίψη που προκύπτουν για τα γεωπολυμερή. Αρκετοί ακόμη είναι οι μοριακοί λόγοι οξειδίων, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, που βάσει βιβλιογραφίας παρέχουν αντίστοιχες πληροφορίες για τα δοκίμια και εύκολα μπορούν να υπολογιστούν από τις χημικές αναλύσεις των πρώτων υλών.

Εξίσου σημαντικός θεωρείται και ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$. Εάν η τιμή του ξεπερνά το 0.3 συνήθως τα τελικά προϊόντα δεν έχουν υψηλή αντοχή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα ποσοστό του αλκαλικού διαλύματος 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) (Ζαχαράκη κ.α., 2014i). Παρατηρείται λοιπόν πως για τα γεωπολυμερή σκυροδέματος ο συγκεκριμένος λόγος έχει τιμή 0.84 και βάσει όσων αναφέρθηκαν δικαιολογείται η χαμηλή αντοχή που

ανέπτυξαν. Μικρότερη παρέκκλιση από το όριο του 0.3 παρατηρείται και για τα ιζήματα Σούδας (0.37), που δεν γεωπολυμερίστηκαν επιτυχώς.

Αντίστοιχα, για την παραγωγή κατάλληλων γεωπολυμερών ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 2. Οι αντίστοιχες τιμές των γεωπολυμερών βρίσκονται είτε κοντά στο όριο αυτό, είτε αρκετά χαμηλότερα. Εξαίρεση αποτελεί η τιμή για το σκυρόδεμα που υπολογίστηκε ίση με 7.53.

Σε ότι αφορά το λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ πρέπει να τονιστεί ότι μόνο για το ίζημα Σούδας και για το σκυρόδεμα οι τιμές είναι πολύ μικρές, και μάλιστα κάτω από τη μονάδα (0.56 και 0.11 αντίστοιχα), γεγονός που οφείλεται στην πλούσια περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε CaO . Τα πλακάκια και η σκωρία σιδηρονικελίου, δηλαδή τα υλικά από τα οποία προέκυψαν γεωπολυμερή με τις υψηλότερες αντοχές σε θλίψη, είναι οι πρώτες ύλες στις οποίες αντιστοιχούν και οι μεγαλύτερες τιμές του λόγου. Διαπιστώνεται λοιπόν, πως όσο αυξάνεται ο λόγος $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$, όσο δηλαδή μειώνεται η ποσότητα της πρώτης ύλης σε CaO και Al_2O_3 , τόσο αυξάνεται η αντοχή των τελικών προϊόντων.

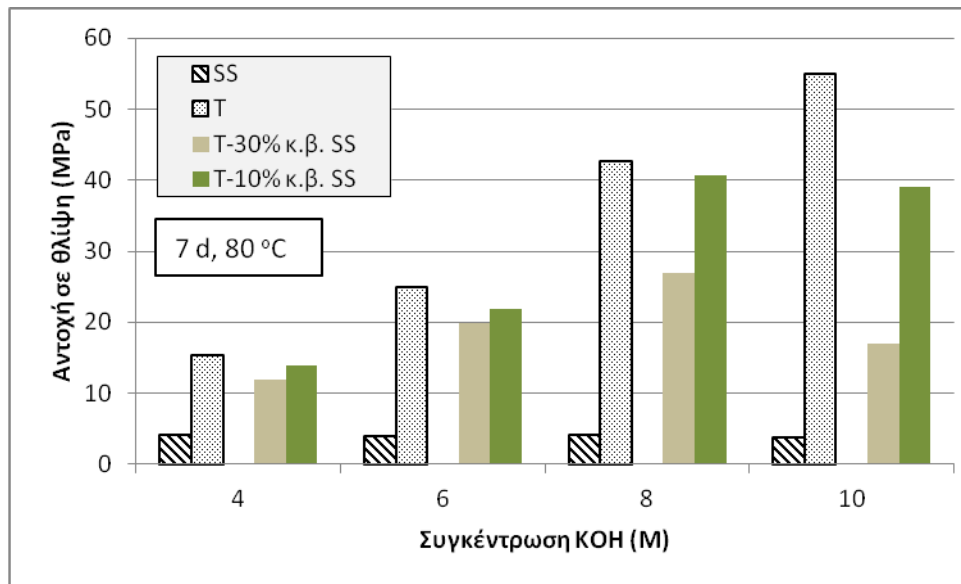
Υψηλές τιμές λόγου $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (πλακάκια: 10.42), συμβάλλουν στην ανάπτυξη υψηλότερων αντοχών σε θλίψη, επειδή η διαθέσιμη ποσότητα νερού είναι αρκετή ώστε να συμμετέχει στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό τα δοκίμια τοποθετούνται σε πλαστικές σακούλες κατά την περίοδο ωρίμανσης, ώστε να αποφεύγεται η ταχεία εξάτμιση του νερού.

4.2 Συνδιαχείριση ΑΕΚΚ με θαλάσσια ιζήματα

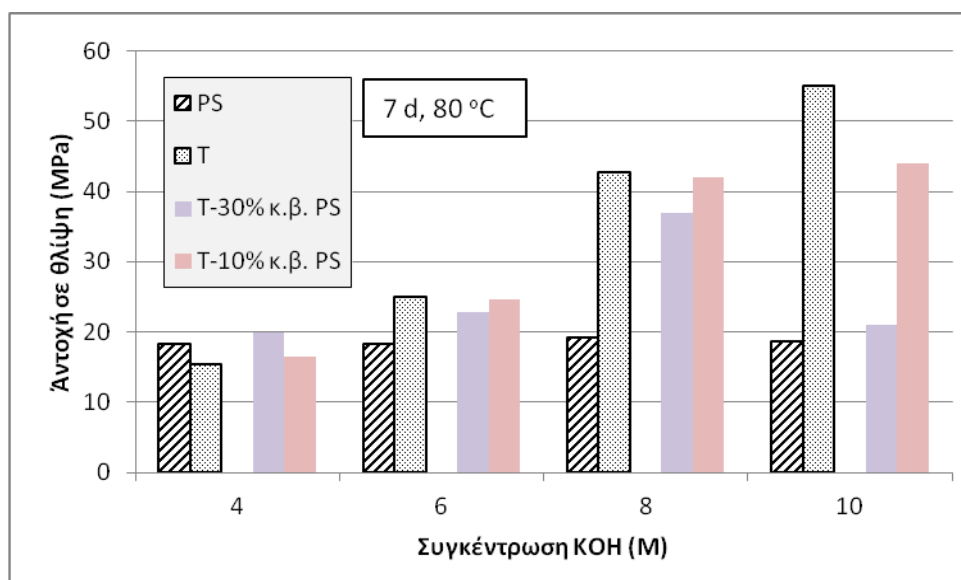
4.2.1 Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από πλακάκια – ίζημα

Στα Σχήματα 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από πλακάκια και ίζημα Σούδας ή Πάτρας, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα, με την αύξηση της αλκαλικότητας προκύπτει και αύξηση των αντοχών των γεωπολυμερών. Οι μέγιστες αντοχές αποκτώνται όταν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 8 M KOH. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το γεωπολυμερές T-10%SS, για το οποίο η αντοχή αυξάνεται περαιτέρω σε συγκέντρωση 10 M KOH, συμπεριφορά εφάμιλλη με το αντίστοιχο γεωπολυμερές αναφοράς.

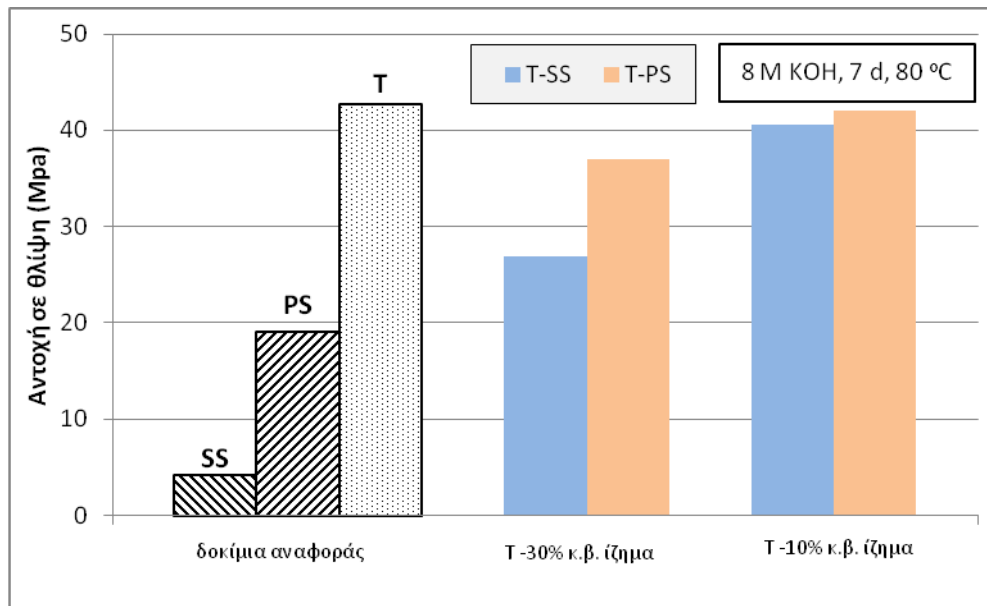


Σχήμα 4.2: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από πλακάκια με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Σούδας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος



Σχήμα 4.3: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από πλακάκια με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Πάτρας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος

Στο ακόλουθο διάγραμμα (Σχήμα 4.4) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και ιζήματα στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (8 M KOH, 7 d, 80 °C).



Σχήμα 4.4: Αντοχή γεωπολυμερών από πλακάκια και ίζημα, στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

Διαπιστώνεται ότι τα πλακάκια γεωπολυμερίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό όταν το ποσοστό προσθήκης των ιζημάτων στο μίγμα στερεών πρώτων υλών είναι 10% κ.β., και αυτό αφορά τόσο στο ίζημα Σούδας όσο και στο ίζημα Πάτρας. Την υψηλότερη αντοχή (42 MPa) αποκτά το γεωπολυμερές T-10%PS (πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Πάτρας). Η αντοχή αυτή, όπως και η αντίστοιχη για το γεωπολυμερές T-10%SS (40 MPa) είναι συγκρίσιμες με αυτή που προκύπτει για το γεωπολυμερές αναφοράς από πλακάκια (43 MPa). Συμπεραίνεται λοιπόν πως η 10% κ.β. προσθήκη ιζημάτων στα παραγόμενα γεωπολυμερή δεν οδηγεί σε μεγάλη πτώση της αντοχής, η οποία φθάνει μόλις το 2%. Σε αντίθεση, η 30% κ.β. προσθήκη ιζήματος προκαλεί μεγαλύτερη μείωση της αντοχής, που σε ποσοστό φθάνει έως και 39% (26 MPa και 37 MPa για ίζημα Σούδας και Πάτρας αντίστοιχα).

Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνονται μέσω των λόγων οξειδίων. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2, ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για το T-30%SS έχει μικρότερη τιμή από αυτή του γεωπολυμερούς αναφοράς, γεγονός που συνδέεται με την μείωση της αντοχής. Κάτι ανάλογο ισχύει και για τις τιμές του λόγου $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$. Για τα γεωπολυμερή της σειράς T-SS η τιμή σημειώνεται μικρότερη συγκριτικά με αυτή για το αντίστοιχο γεωπολυμερές αναφοράς όπως συνέβη και με τις αντοχές που προέκυψαν.

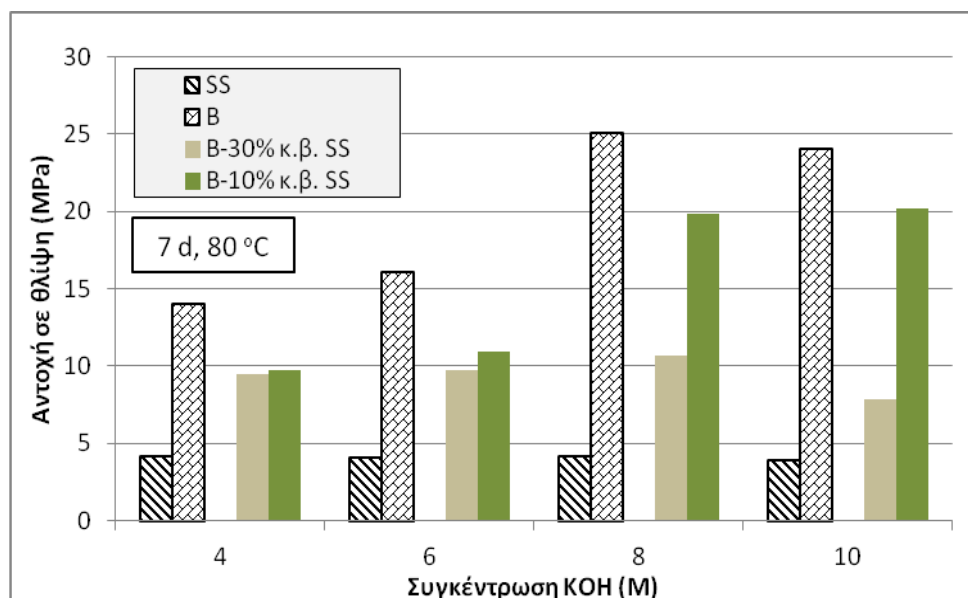
Πίνακας 4.2: Μοριακοί λόγοι οξειδίων για τα γεωπολυμερή T-SS/PS (8M KOH)

	T	T-30%SS	T-10%SS	T-30%PS	T-10%PS
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	12.57	11.43	12.15	12.70	12.62
(Na ₂ O+K ₂ O)/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	0.74	0.82	0.78	0.90	0.79
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	1.00	1.10	1.06	1.21	1.07
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.08	0.10	0.09	0.10	0.09
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +CaO)	4.78	2.91	3.90	3.68	4.31
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	9.31	8.46	8.99	9.41	9.35
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	10.42	10.05	10.33	10.08	10.29

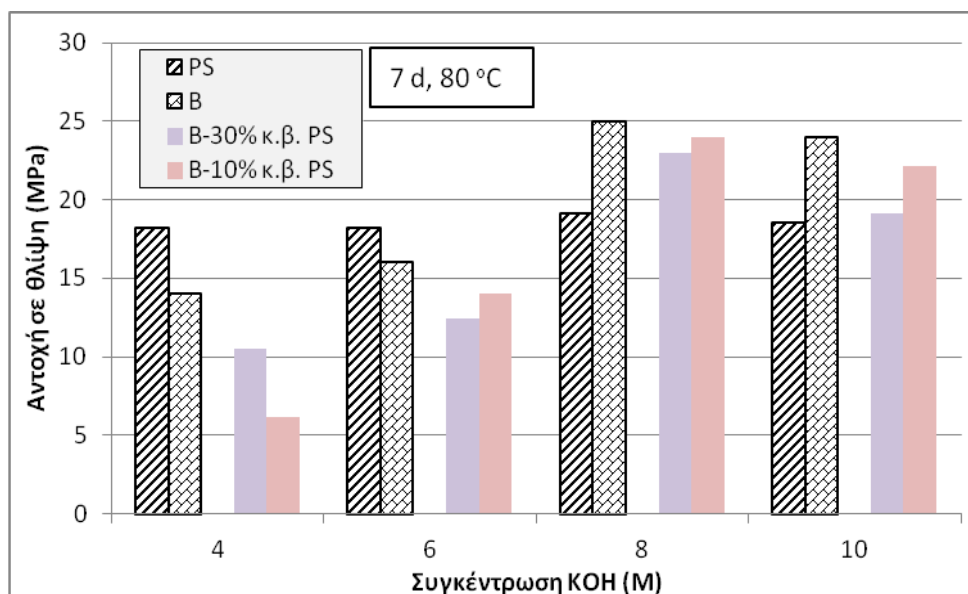
T: γεωπολυμερές αναφοράς από πλακάκια, **T-30%SS**: γεωπολυμερές από πλακάκια +30%κ.β. ίζημα Σούδας, **T-10%SS**: γεωπολυμερές από πλακάκια+10%κ.β. ίζημα Σούδας, **T-30%PS**: γεωπολυμερές από πλακάκια+30%κ.β. ίζημα Πάτρας, **T-10%PS**: γεωπολυμερές από πλακάκια+10%κ.β. ίζημα Πάτρας

4.2.2 Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από τούβλα – ίζημα

Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη που απέκτησαν τα γεωπολυμερή από τούβλα και ίζημα Σούδας ή Πάτρας, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλα με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Σούδας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος



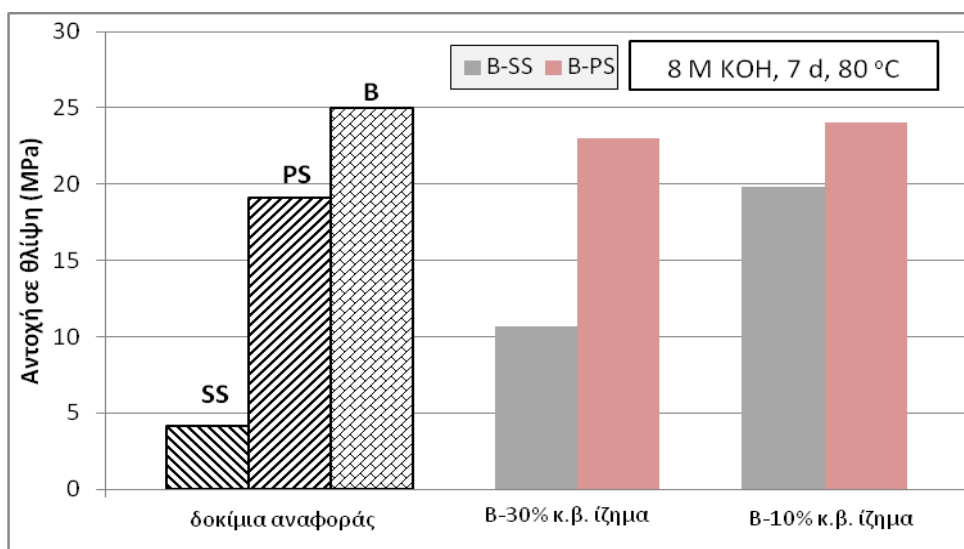
Σχήμα 4.6: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλα με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζηματος Πάτρας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος

Σύμφωνα με τα δύο παραπάνω διαγράμματα, η συνδιαχείριση τούβλων-ιζημάτων λειτούργησε περισσότερο ευεργετικά όταν χρησιμοποιήθηκε ίζημα Πάτρας. Αποτέλεσμα αναμενόμενο, καθώς το ίζημα Πάτρας γεωπολυμερίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από το ίζημα Σούδας, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Εντούτοις, και στις δύο περιπτώσεις τα παραγόμενα γεωπολυμερή απέκτησαν υψηλότερες αντοχές, όταν η προσθήκη των ιζημάτων ήταν 10% κ.β. και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος ίση με 8 M KOH.

Αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά των γεωπολυμερών από τούβλα και ίζημα Σούδας (Σχήμα 4.5). Παρατηρείται ότι για τα B-30%SS η αντοχή παραμένει σχεδόν σταθερή όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος και κυμαίνεται στο εύρος των 10 MPa. Συμπεριφορά συγκρίσιμη με αυτή των γεωπολυμερών αναφοράς από ίζημα Σούδας.

Κάτι αντίστοιχο όμως δεν συμβαίνει για τα γεωπολυμερή της σειράς B-10%SS. Σε αυτή την περίπτωση η αντοχή αυξάνεται σε ποσοστό 45% όταν η συγκέντρωση από 6 M φθάσει στα 8 M KOH. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τις τελικές αντοχές. Μάλιστα, η αντοχή του γεωπολυμερούς για συγκέντρωση 10 M είναι διπλάσια από αυτή που προέκυψε για το αντίστοιχο γεωπολυμερές με συγκέντρωση 4 M KOH.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τα γεωπολυμερή από τούβλα και ίζημα στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (8 M, 7 d, 80 °C). Η αντοχή σε θλίψη για το B-10%PS προκύπτει ίση με 24 MPa, ενώ για το B-10%SS 23 MPa. Η μείωση της αντοχής συγκριτικά με το γεωπολυμερές αναφοράς (25 MPa) είναι σχετικά μικρή και ίση με 8%. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει για το B-30%SS, όπου αντίστοιχα η μείωση της αντοχής αγγίζει το 56%.



Σχήμα 4.7: Αντοχή γεωπολυμερών από τούβλα και ίζημα, στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

Αξιοσημείωτη είναι επίσης η διαφορά αντοχής που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερή στα οποία προστίθεται το ίδιο ίζημα, αλλά με διαφορετικό ποσοστό ανάμιξης. Συγκεκριμένα και σε ότι αφορά το ίζημα Πάτρας, το γεωπολυμερές στο οποίο προστίθεται σε ποσοστό 10% κ.β. ανέπτυξε αντοχή 24 MPa, ενώ το αντίστοιχο με 30% κ.β. ίζημα 20 MPa (ποσοστιαία διαφορά ίση με 17%). Για το ίζημα Σούδας το ποσοστό διαφοράς των δύο γεωπολυμερών είναι σημαντικά μεγαλύτερο και προκύπτει ίσο με 54%. Και σε αυτή την περίπτωση, η μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών ανάμιξης σε σχέση με το γεωπολυμερές αναφοράς συνδέεται άμεσα με τις τιμές των λόγων οξειδίων (Πίνακας 4.3).

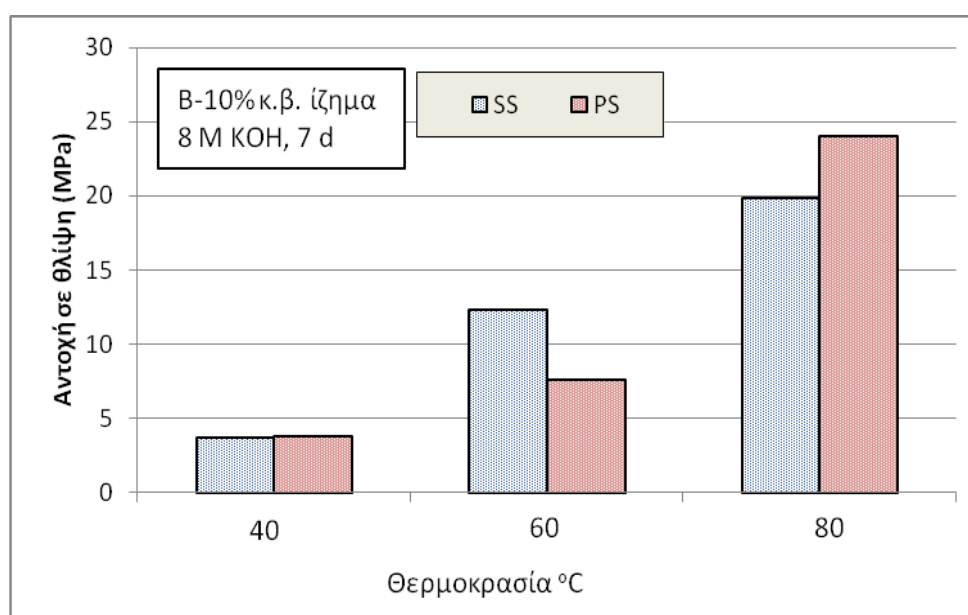
Η τιμή του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ μειώνεται για τα γεωπολυμερή στα οποία προστίθεται ίζημα Σούδας συγκριτικά με τα γεωπολυμερή αναφοράς, γεγονός που συνδέεται με τη μείωση των αντοχών τους. Επίσης, για το λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ παρατηρούνται τιμές χαμηλότερες από αυτή για το γεωπολυμερές αναφοράς με τη μεγαλύτερη διαφορά να σημειώνεται στο B-30%SS.

Πίνακας 4.3: Μοριακοί λόγοι οξειδίων για γεωπολυμερή B-SS/PS (8M KOH)

	B	B-30%SS	B-10%SS	B-30%PS	B-10%PS
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	6.83	6.74	6.80	7.42	7.04
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0.78	0.91	0.78	0.85	0.81
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.98	1.15	0.99	1.08	1.01
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0.14	0.17	0.15	0.14	0.14
$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$	3.30	2.22	2.80	2.77	3.08
$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	5.44	5.32	5.38	5.87	5.60
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	8.30	8.74	8.31	8.32	8.35

B: γεωπολυμερές αναφοράς από τούβλα, **B-30%SS:** γεωπολυμερές από τούβλα +30%κ.β. ίζημα Σούδας, **B-10%SS:** γεωπολυμερές από τούβλα+10%κ.β. ίζημα Σούδας, **B-30%PS:** γεωπολυμερές από τούβλα +30%κ.β. ίζημα Πάτρας, **B-10%PS:** γεωπολυμερές από τούβλα+10%κ.β. ίζημα Πάτρας

Για τα βέλτιστα γεωπολυμερή της σειράς σύνθεσης τούβλα – ίζημα, (τούβλα – 10% κ.β. ίζημα, 8 M KOH) μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας θέρμανσης στην τελική αντοχή σε θλίψη και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8. Παρασκευάστηκαν δύο επιπλέον σειρές για νέες θερμοκρασίες θέρμανσης 40 και 60 °C. Τα δοκίμια παρέμειναν στο φούρνο και σφραγισμένα σε πλαστικές σακούλες για 7 ημέρες, όπως ακριβώς συνέβη και με όλες τις σειρές γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν.



Σχήμα 4.8: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλα + 10% ίζημα, ως προς τη θερμοκρασία θέρμανσης

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία θέρμανσης, τόσο αυξάνεται και η αντοχή που αποκτούν τα γεωπολυμερή. Ειδικά για τα δοκίμια στα οποία έχει προστεθεί ίζημα Πάτρας η θερμοκρασία θέρμανσης λειτουργεί περισσότερο ευεργετικά. Συγκεκριμένα, η αντοχή αυξάνεται κατά 12 MPa όταν η θερμοκρασία θέρμανσης αυξηθεί από τους 60 στους 80 °C (70% αύξηση).

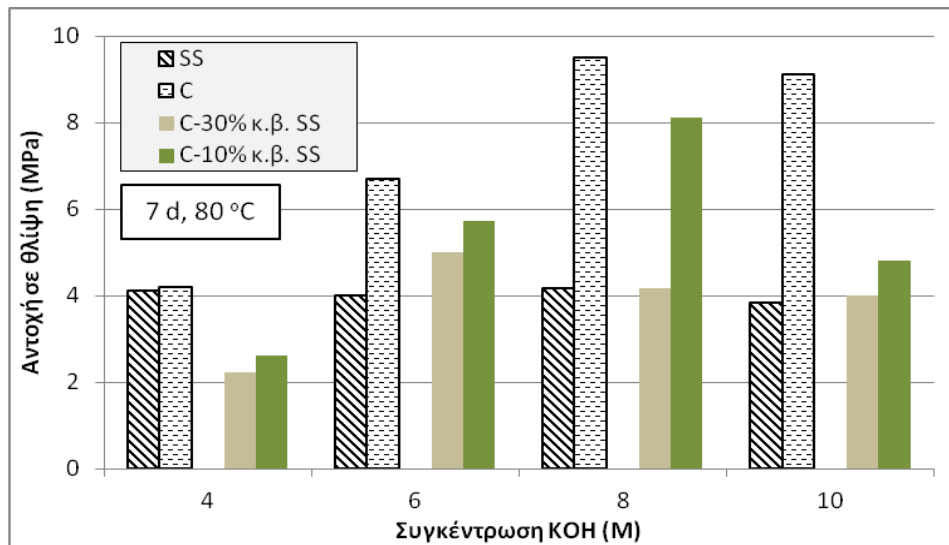
Σε ότι αφορά τα γεωπολυμερή με ίζημα Σούδας, η αντοχή ακολουθεί ομαλή ανοδική πορεία όσο αυξάνεται η θερμοκρασία θέρμανσης. Παρατηρείται μάλιστα πως στους 60 °C το γεωπολυμερές με ίζημα Σούδας (12 MPa) υπερίσχυε σε αντοχή αυτού με ίζημα Πάτρας (8 MPa). Τελικά όμως, για τα γεωπολυμερή που θερμάνθηκαν στους 80 °C το B-10%PS αποκτά αντοχή 25 MPa ενώ το B-10%SS 20 MPa.

Και στις δύο περιπτώσεις, η μέγιστη τιμή αντοχής προκύπτει με θέρμανση στους 80 °C, δηλαδή τη μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Οι υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να ενισχύουν τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και κατά συνέπεια επηρεάζουν το γεωπολυμερικό gel, μεταβάλλοντας τη δομή και την πυκνότητα του τελικού προϊόντος.

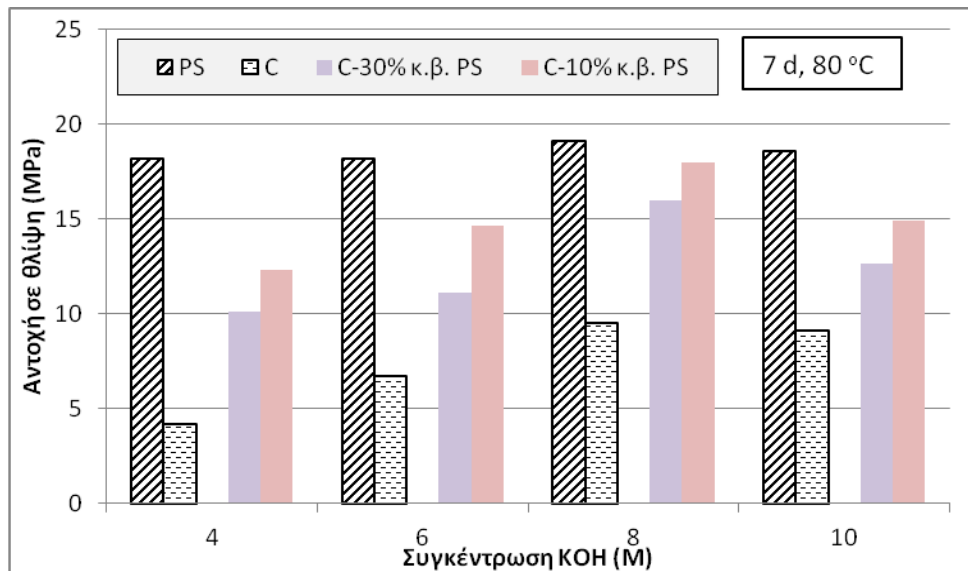
Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν και με προηγούμενη έρευνα (Görhan and Kürklü, 2014), σύμφωνα με την οποία η επίδραση της θερμοκρασίας θέρμανσης παίζει σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες. Σε γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από ιπτάμενη τέφρα, η αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης οδήγησε σε αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών, ενώ ως βέλτιστη αποδείχθηκε η θερμοκρασία των 85 °C.

4.2.3 Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα – ίζημα

Στα Σχήματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη όπως προέκυψαν για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα και ίζημα Σούδας ή Πάτρας αντίστοιχα, συναρτήσει της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος.



Σχήμα 4.9: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από σκυρόδεμα με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Σούδας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος



Σχήμα 4.10: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από σκυρόδεμα με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Πάτρας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος

Στην περίπτωση αυτή, σημειώνονται οι χαμηλότερες αντοχές συγκριτικά με όλα τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από AEKK. Όπως φαίνεται στα δύο παραπάνω διαγράμματα, οι βέλτιστες αντοχές προκύπτουν για συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος 8 M KOH. Εντούτοις, αρκετές διαφορές παρατηρούνται όταν η ανάμιξη του σκυροδέματος πραγματοποιείται με ιζήμα Σούδας ή με ιζήμα Πάτρας.

Συγκεκριμένα, και σε ότι αφορά τα γεωπολυμερή C-10%SS, παρατηρείται απότομη αύξηση της αντοχής όταν η συγκέντρωση KOH αυξηθεί από 6 M σε 8 M.

Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες (Yip et al., 2008), σε διάλυμα ενεργοποίησης με υψηλή αλκαλικότητα η περιεκτικότητα των πρώτων υλών σε ασβέστιο δεν επηρεάζει σημαντικά το σχηματισμό του γεωπολυμερικού gel.

Παρόλα αυτά, τόσο τα γεωπολυμερή C-30%SS όσο και τα C-10%SS, απέκτησαν αντοχές χαμηλότερες από αυτές των γεωπολυμερών αναφοράς σκυροδέματος. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι το ποσοστό μείωσης της αντοχής μεταξύ του βέλτιστου γεωπολυμερούς των παραπάνω σειρών (C-10%PS, 8M) και του αντίστοιχου γεωπολυμερούς αναφοράς φθάνει σε ποσοστό το 16%.

Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα με προσθήκη ιζήματος Πάτρας απέκτησαν υψηλότερες αντοχές από τα προηγούμενα. Η υψηλότερη αντοχή (18 MPa) προκύπτει για το C-10%PS και συγκέντρωση 8 M KOH. Παρατηρείται επίσης ότι όταν η συγκέντρωση είναι 10 M, η αντοχή σε θλίψη μειώνεται τόσο για τα γεωπολυμερή με 10% κ.β. ίζημα, όσα και για αυτά με 30%. Αξιοσημείωτο είναι ακόμη ότι όλα τα γεωπολυμερή της σειράς C-PS, ανεξάρτητα με τη συγκέντρωση του KOH και το ποσοστό προσθήκης ιζήματος, ανέπτυξαν αντοχές υψηλότερες και μάλιστα πολλαπλάσιες, από τις αντίστοιχες των γεωπολυμερών αναφοράς. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.4, όσα αναφέρθηκαν συνδέονται με τις τιμές των λόγων οξειδίων.

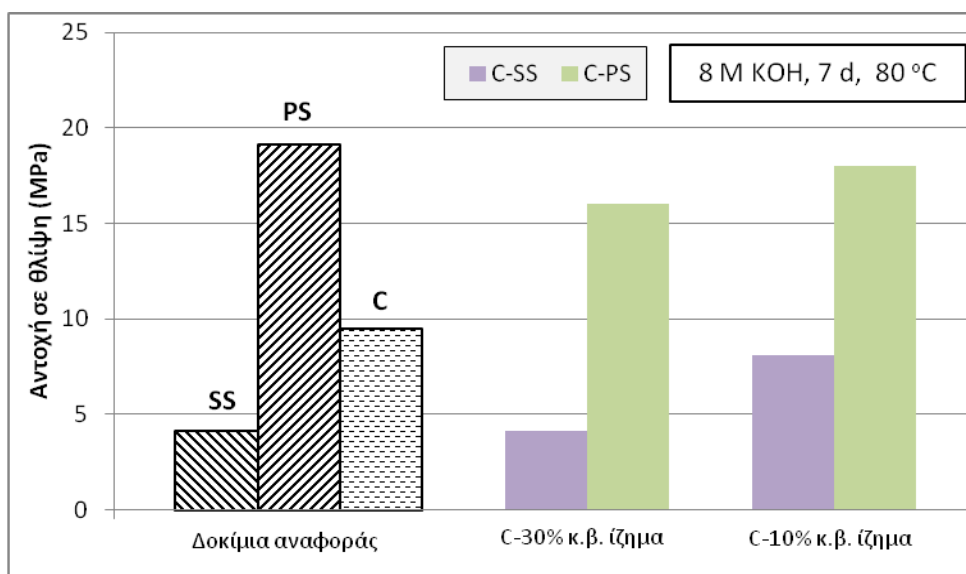
Πίνακας 4.4: Μοριακοί λόγοι οξειδίων για τα γεωπολυμερή C-SS/PS (8 M KOH)

	C	C-30%SS	C-10%SS	C-30%PS	C-10%PS
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9.01	7.47	8.21	11.37	10.16
(Na ₂ O+K ₂ O)/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	5.70	3.80	4.70	4.08	4.78
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	7.53	5.08	6.24	5.42	6.33
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.84	0.68	0.76	0.48	0.62
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +CaO)	0.11	0.18	0.14	0.25	0.16
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	6.82	5.59	6.17	8.57	7.66
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	9.76	10.06	9.93	9.80	9.75

C: γεωπολυμερές αναφοράς από σκυρόδεμα, C-30%SS: γεωπολυμερές από σκυρόδεμα +30%κ.β. ίζημα Σούδας, C-10%SS: γεωπολυμερές από σκυρόδεμα +10%κ.β. ίζημα Σούδας, C-30%PS: γεωπολυμερές από σκυρόδεμα +30%κ.β. ίζημα Πάτρας, C-10%PS: γεωπολυμερές από σκυρόδεμα +10%κ.β. ίζημα Πάτρας

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για το βέλτιστο γεωπολυμερές της σειράς σκυρόδεμα – ίζημα (C-10%PS, 8 M) είναι ίσος με 11.37 ενώ για το αντίστοιχο γεωπολυμερές αναφοράς 9.01, γεγονός που εξηγεί την αύξηση αντοχής(σε ποσοστό 50% περίπου).

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα και ίζημα στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (8M KOH, 7 d, 80 °C).



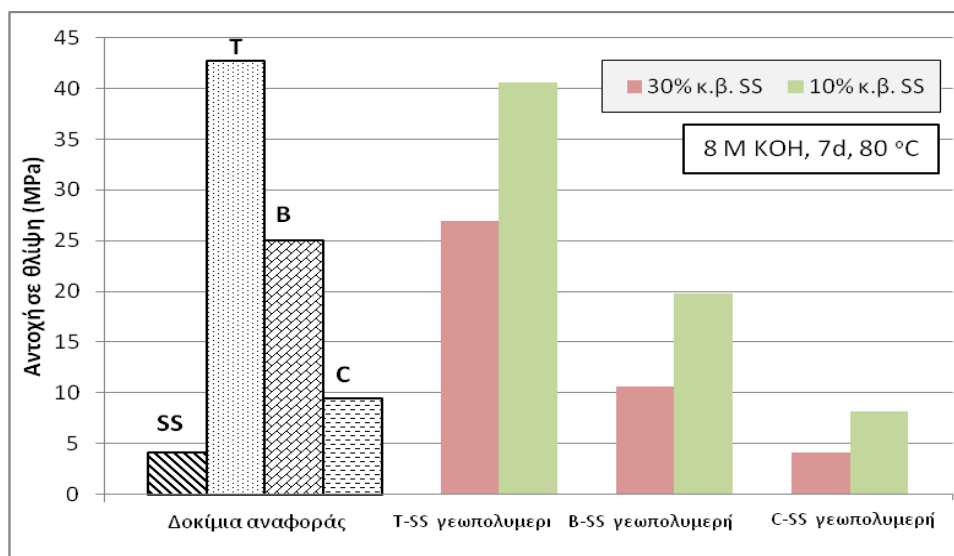
Σχήμα 4.11: Αντοχή γεωπολυμερών από σκυρόδεμα και ίζημα, στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

Τα γεωπολυμερή με προσθήκη ιζήματος Πάτρας γεωπολυμερίζονται ικανοποιητικά. Οι αντοχές σε θλίψη που προέκυψαν ήταν υψηλότερες από το αντίστοιχο γεωπολυμερές αναφοράς. Ως βέλτιστα γεωπολυμερή προκύπτουν αυτά στα οποία προστίθεται ίζημα Πάτρας σε ποσοστό 10% κ.β (C-10%PS), αποκτώντας αντοχή σε θλίψη ίση με 18 MPa.

4.2.4 Αντοχή σε θλίψη βέλτιστων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και ίζημα

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των βέλτιστων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και προσθήκη ιζήματος Σούδας (10% ή 30% κ.β.). Διαπιστώνεται πως σε μεγαλύτερο βαθμό γεωπολυμερίζονται τα πλακάκια, και πιο

συγκεκριμένα το γεωπολυμερές με προσθήκη ιζήματος 10% κ.β. Η χαμηλότερη αντοχή προέκυψε για το C-30%SS (4 MPa).

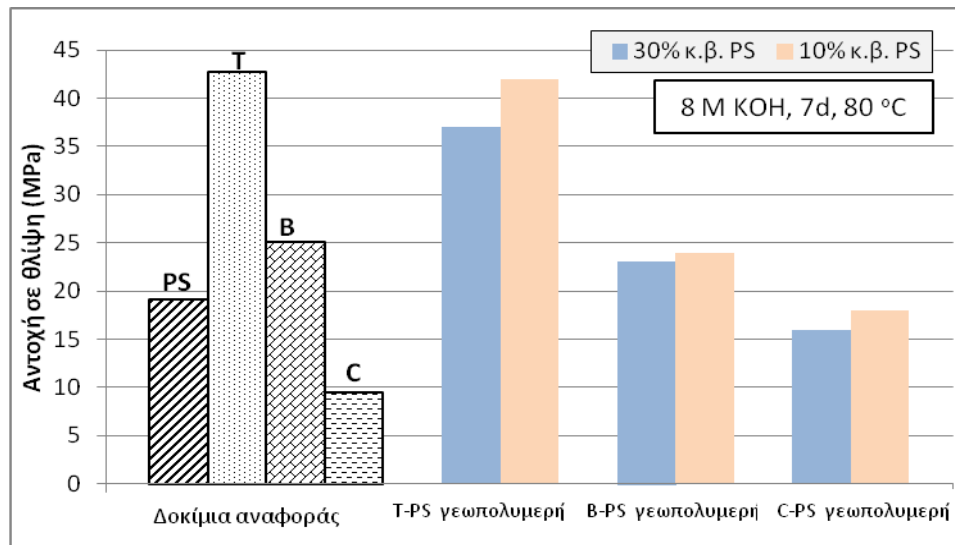


Σχήμα 4.12: Αντοχή γεωπολυμερών από πλακάκια, τούβλα, σκυρόδεμα και προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήμα Σούδας

Συμπερασματικά, τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από ΑΕΚΚ και 10% κ.β. ιζήμα Σούδας, αποκτούν μικρότερη αντοχή σε σύγκριση με τα αντίστοιχα γεωπολυμερή αναφοράς. Όταν η προσθήκη ιζήματος αυξάνεται στο 30% κ.β., οι αντοχές μειώνονται περαιτέρω.

Τα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη για τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ και ιζήμα Πάτρας παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13. Είναι φανερό πως και σε αυτή την περίπτωση, σε μεγαλύτερο βαθμό γεωπολυμερίζονται τα πλακάκια.

Η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη προκύπτει για το γεωπολυμερές T-10%PS (42 MPa), ενώ τη χαμηλότερη αντοχή ανέπτυξε το C-30%PS (16 MPa). Τα γεωπολυμερή από πλακάκια και τούβλα με προσθήκη ιζήματος, ανέπτυξαν αντοχές χαμηλότερες από τα αντίστοιχα γεωπολυμερή αναφοράς και μάλιστα οι τιμές μειώνονται περαιτέρω όταν αυξάνεται η κατά βάρος περιεκτικότητα σε ιζήμα (από 10% σε 30% κ.β.). Αξίζει όμως να αναφερθεί, πως αυτό δεν ισχύει για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα. Η προσθήκη ιζήματος Πάτρας έδρασε ευεργετικά και οι αντοχές προκύπτουν υψηλότερες από αυτές για το αντίστοιχο γεωπολυμερές αναφοράς.



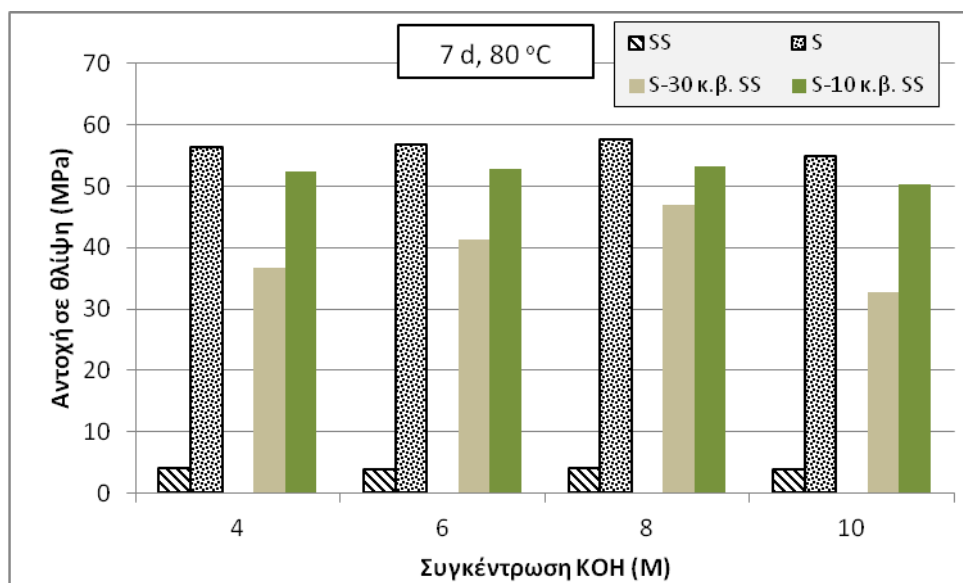
Σχήμα 4.13: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από πλακάκια, τούβλα, σκυρόδεμα και προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ίζημα Πάτρας

Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω διαγράμματα (Σχήματα 4.12 και 4.13), συμπεραίνουμε πως το ίζημα Πάτρας γεωπολυμερίζεται επιτυχώς σε συνδυασμό με τα ΑΕΕΚ, προσφέροντας στα παραγόμενα γεωπολυμερή υψηλότερες αντοχές σε θλίψη από αυτές που προκύπτουν όταν προστίθεται ίζημα Σούδας.

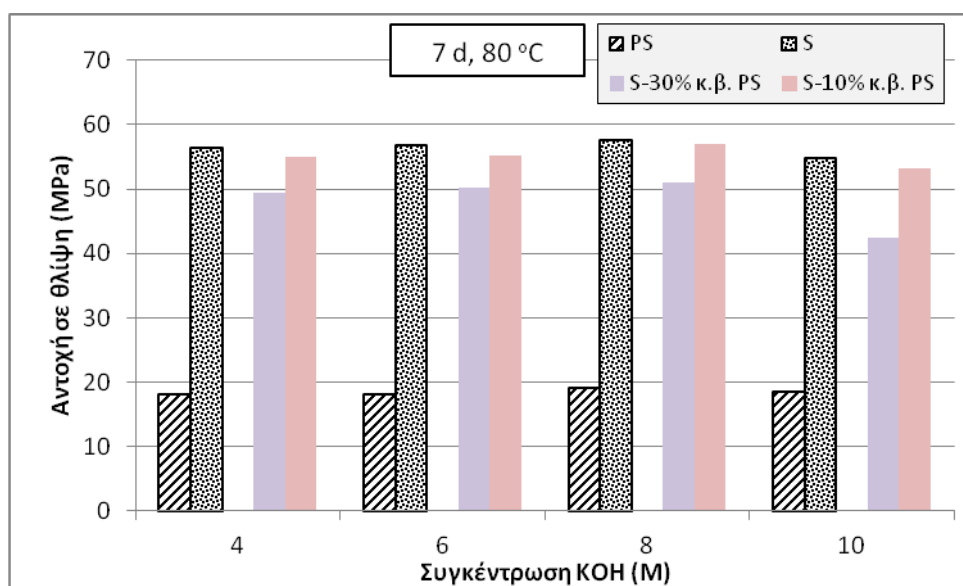
4.3 Συνδιαχείριση σκωρίας σιδηρονικελίου με θαλάσσια ιζήματα

Στα Σχήματα 4.14 και 4.15 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου με προσθήκη ιζήματος Σούδας ή Πάτρας, αντίστοιχα.

Οι αντοχές που προκύπτουν για τα γεωπολυμερή σκωρίας δεν διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό, είτε προστίθεται ίζημα Σούδας είτε ίζημα Πάτρας. Η διαφορά μεταξύ των αντοχών διαμορφώνεται ακόμη μικρότερη για τις σειρές με 10% κ.β. ίζημα. Μάλιστα, οι αντοχές των συγκεκριμένων γεωπολυμερών είναι συγκρίσιμες με την αντοχή του αντίστοιχου γεωπολυμερούς αναφοράς.



Σχήμα 4.14: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από σκωρία με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζηματος Σούδας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος



Σχήμα 4.15: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από σκωρία με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζηματος Πάτρας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος

Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση 8 M KOH, το γεωπολυμερές αναφοράς αποκτά αντοχή 58 MPa, με τα αντίστοιχα γεωπολυμερή ανάμιξης να αποκτούν 53 MPa (S-10%SS) και 57 MPa (S-10%PS). Αντίθετα με τις σειρές των AEKK όπως αυτές παρουσιάστηκαν παραπάνω, φαίνεται πως στην περίπτωση της σκωρίας η σύσταση των ιζημάτων δεν επηρεάζει σημαντικά τις τελικές αντοχές των

παραγόμενων γεωπολυμερών ανάμιξης. Αυτό αποδεικνύεται και από τους λόγους οξειδίων όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

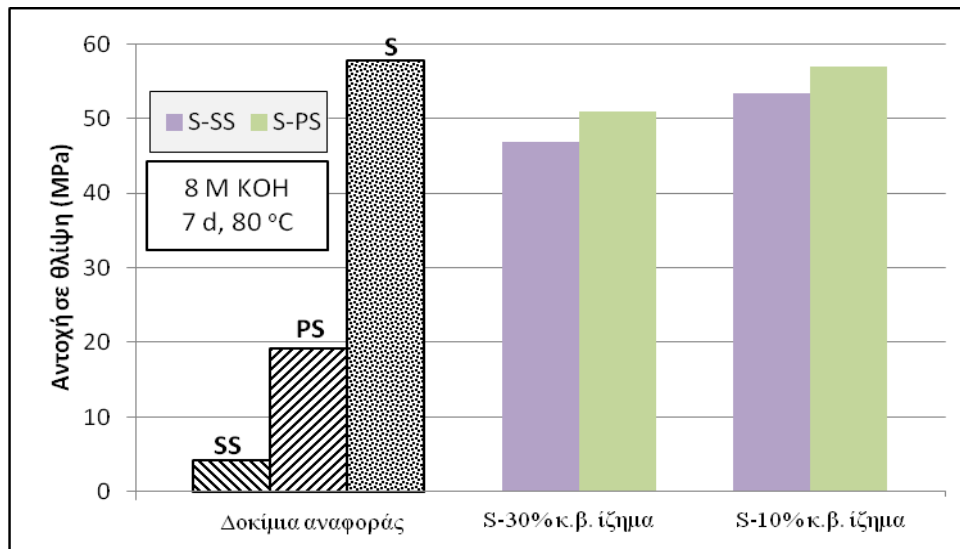
Οι σειρές με 10% κ.β. ίζημα δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους, ως προς τις αντοχές, που κυμαίνονται από 52 έως 57 MPa. Σε ότι αφορά τις συνθέσεις, με 30% κ.β. ίζημα η μέγιστη απόκλιση φθάνει στο 26% για τα δοκίμια ανάμιξης συγκέντρωσης αλκαλικού διαλύματος 4 M KOH.

Πίνακας 4.5: Μοριακοί λόγοι οξειδίων για τα γεωπολυμερή S-SS/PS (8M KOH)

	S	S-30%SS	S-10%SS	S-30%PS	S-10%PS
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7.27	6.69	6.83	7.91	7.29
(Na ₂ O+K ₂ O)/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	0.13	0.27	0.22	0.28	0.23
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0.57	1.02	0.95	1.10	0.96
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.08	0.15	0.13	0.14	0.13
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +CaO)	4.00	1.93	2.80	2.75	3.30
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	7.27	1.77	1.65	2.03	1.74
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	9.77	8.52	8.45	8.45	8.47

S: γεωπολυμερές αναφοράς από σκωρία, **S-30%SS:** γεωπολυμερές από σκωρία +30%κ.β. ίζημα Σούδας, **S-10%SS:** γεωπολυμερές από σκωρία +10%κ.β. ίζημα Σούδας, **S-30%PS:** γεωπολυμερές από σκωρία +30%κ.β. ίζημα Πάτρας, **S-10%PS:** γεωπολυμερές από σκωρία +10%κ.β. ίζημα Πάτρας

Αξίζει να σημειωθεί ακόμη πως και για τις τέσσερις σειρές γεωπολυμερών (S-10%SS, S-30%SS, S-10%PS, S-30%PS) η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος από τα 4 έως τα 8 M KOH, ενώ όταν η συγκέντρωση ισούται με 10 M παρατηρείται μικρή μείωση των αντοχών. Σε κάθε περίπτωση οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης παρατηρούνται για συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος 8 M KOH. Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τα γεωπολυμερή από σκωρία σιδηρονικελίου και ίζημα στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης.



Σχήμα 4.16: Αντοχή γεωπολυμερών από σκωρία σιδηρονικελίου και ιζημα, στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

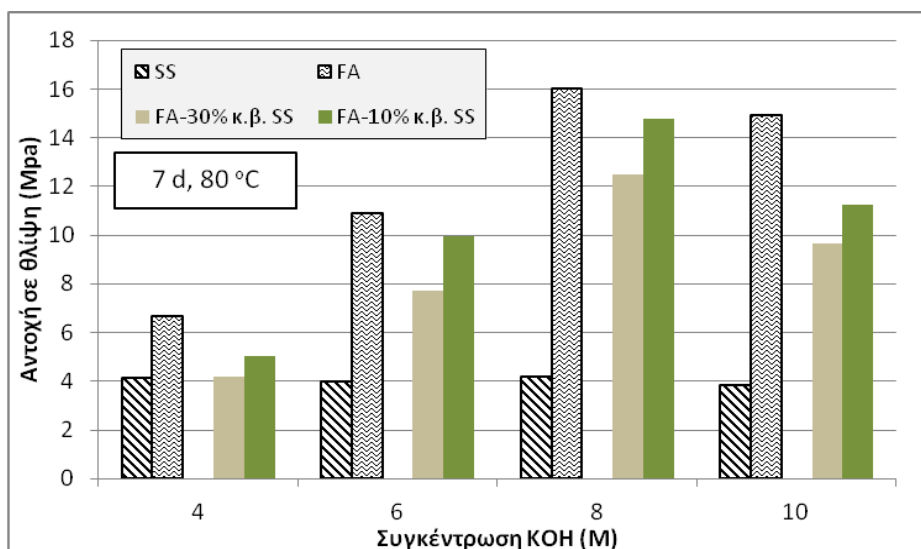
Οι μέγιστες αντοχές προκύπτουν όταν προστίθεται ιζημα Πάτρας και μάλιστα σε ποσοστό 10% κ.β. (S-10%PS, αντοχή σε θλίψη 57 MPa), όπως ακριβώς συνέβη και με τα γεωπολυμερή των ΑΕΚΚ.

4.4 Συνδιαχείριση ιπτάμενης τέφρας με θαλάσσια ιζήματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.17), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, που παρασκευάστηκαν με προσθήκη ιζήματος Σούδας.

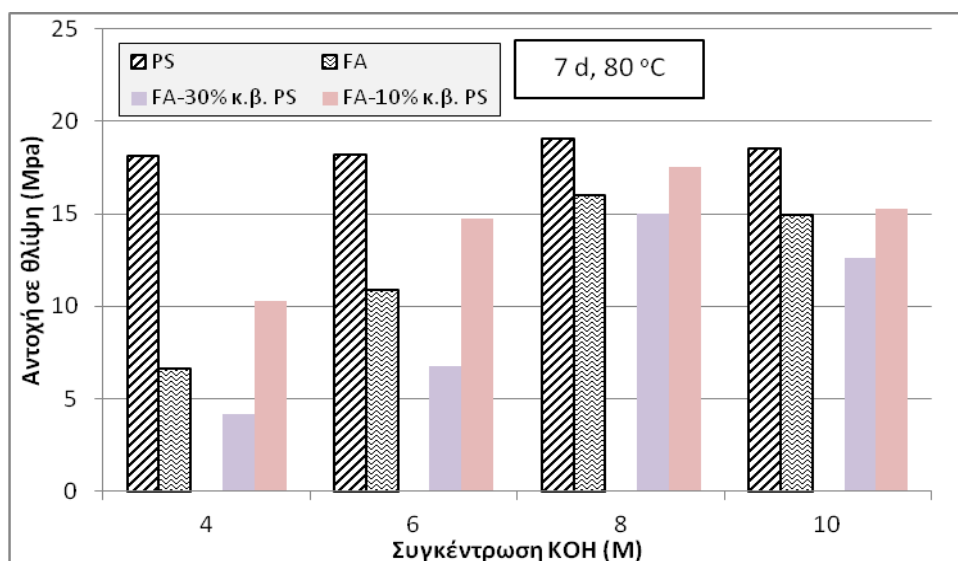
Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος έως τα 8 M KOH, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της αντοχής σε θλίψη. Όταν η συγκέντρωση φθάσει τα 10 M, ακολουθεί μείωση της αντοχής των παραγόμενων γεωπολυμερών. Η πορεία αυτή της αντοχής, είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη των γεωπολυμερών αναφοράς ιπτάμενης τέφρας.

Η 10% κ.β προσθήκη ιζήματος Σούδας δρα περισσότερο ευεργετικά, συγκριτικά με την 30% κ.β. προσθήκη. Συγκεκριμένα για 8 M KOH το γεωπολυμερές FA-10%SS αποκτά αντοχή 15 MPa έναντι του FA-30%SS, για το οποίο η αντοχή σε θλίψη προκύπτει ίση με 12.5 MPa.



Σχήμα 4.17: Αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Σούδας, ως προς τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 4.18 μελετάται η συμπεριφορά των γεωπολυμερών τέφρας με προσθήκη ιζήματος Πάτρας. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του KOH, τόσο αυξάνεται και η αντοχή τους.

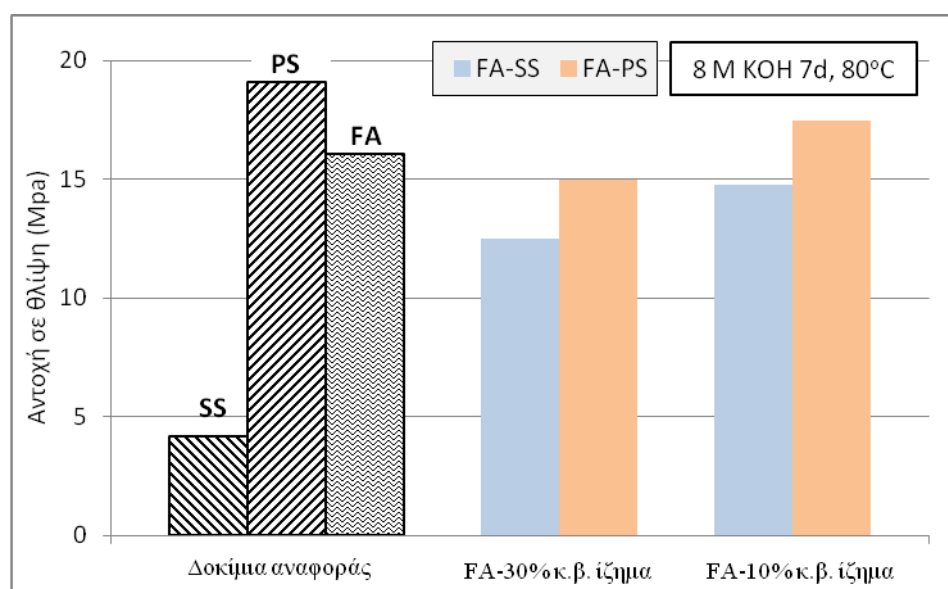


Σχήμα 4.18: Επίδραση συγκέντρωσης KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα με προσθήκη 10% ή 30% κ.β. ιζήματος Πάτρας

Σε αυτή την περίπτωση όμως, και σε αντίθεση με τη σειρά FA-SS, η διαφορά μεταξύ αντοχών των γεωπολυμερών FA-30%PS και FA-10%PS είναι μεγαλύτερη ειδικά για χαμηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος (4 M και 6 M). Μία ακόμη διαφορά που εντοπίζεται σε σχέση με τις προηγούμενες σειρές γεωπολυμερών

(FA-SS), είναι ότι τα FA-10%PS αποκτούν υψηλότερη αντοχή από τα γεωπολυμερή αναφοράς. Το ίζημα Πάτρας δηλαδή και σε αυτή την περίπτωση λειτουργεί πιο ευεργετικά από το ίζημα Σούδας. Τα βέλτιστα αποτελέσματα αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 8 M KOH, με τα γεωπολυμερή να αποκτούν αντοχή σε θλίψη 15 MPa (F-30%PS) και 17.5 MPa (F-10%PS).

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι αντοχές γεωπολυμερών τέφρας – ιζήματος στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.



Σχήμα 4.19: Αντοχή γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και ίζημα, στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

Η αντοχή του FA-10%PS σε θλίψη ξεπερνά την αντοχή του αντίστοιχου γεωπολυμερούς αναφοράς, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τους λόγους οξειδίων (Πίνακας 4.6), με το λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να αυξάνεται σε ποσοστό 9%.

Πίνακας 4.6: Μοριακοί λόγοι οξειδίων για τα γεωπολυμερή FA-SS/PS (8M KOH)

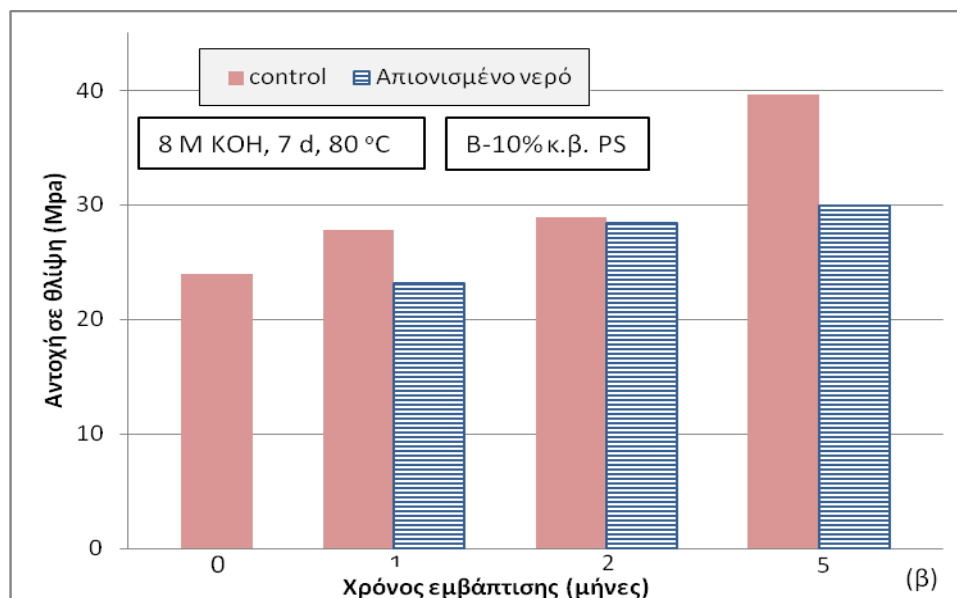
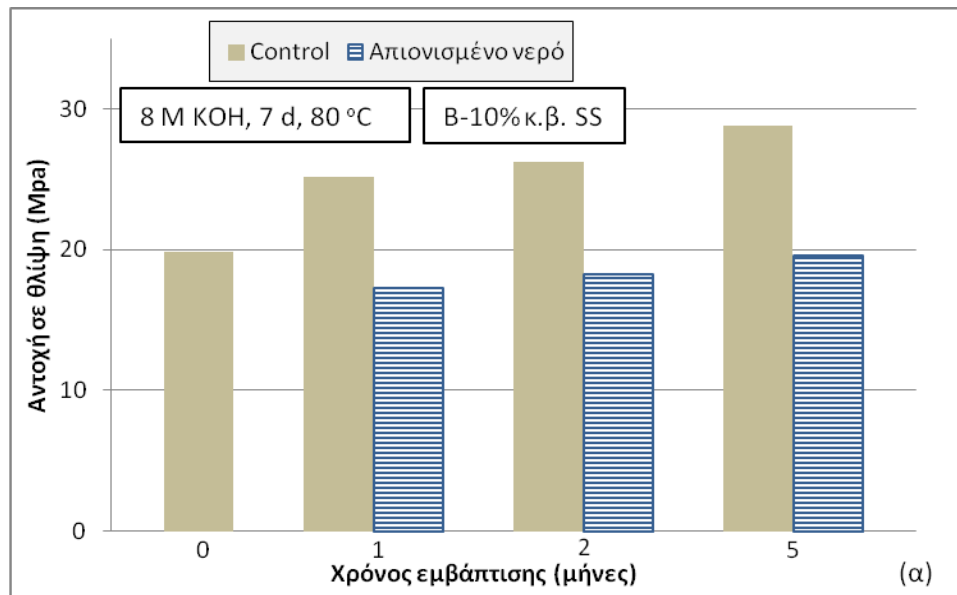
	FA	FA-30%SS	FA-10%SS	FA-30%PS	FA-10%PS
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.64	4.74	4.69	5.28	4.89
(Na ₂ O+K ₂ O)/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	0.59	0.66	0.63	0.64	0.65
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0.74	0.83	0.80	0.81	0.81
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.16	0.18	0.17	0.15	0.17
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +CaO)	2.34	1.70	2.07	2.12	2.26
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	4.64	3.74	3.72	4.17	3.87
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	10.35	10.09	10.35	9.91	10.34

FA: δοκίμιο αναφοράς ιπτάμενης τέφρας, **FA-30%SS:** ιπτ. τέφρα +30%κ.β. ίζημα Σούδας,
FA-10%SS: ιπτ. τέφρα +10%κ.β. ίζημα Σούδας, **FA-30%PS:** ιπτ. τέφρα +30%κ.β. ίζημα Πάτρας,
FA-10%PS: ιπτ. τέφρα +10%κ.β. ίζημα Πάτρας

4.5 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και ίζημα διερευνήθηκε μέσω εμβάπτισης τους σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από τούβλα και ίζημα Σούδας ή Πάτρας, όταν αυτά εμβαπτιστούν σε απιονισμένο νερό για διάρκεια 5 μηνών.

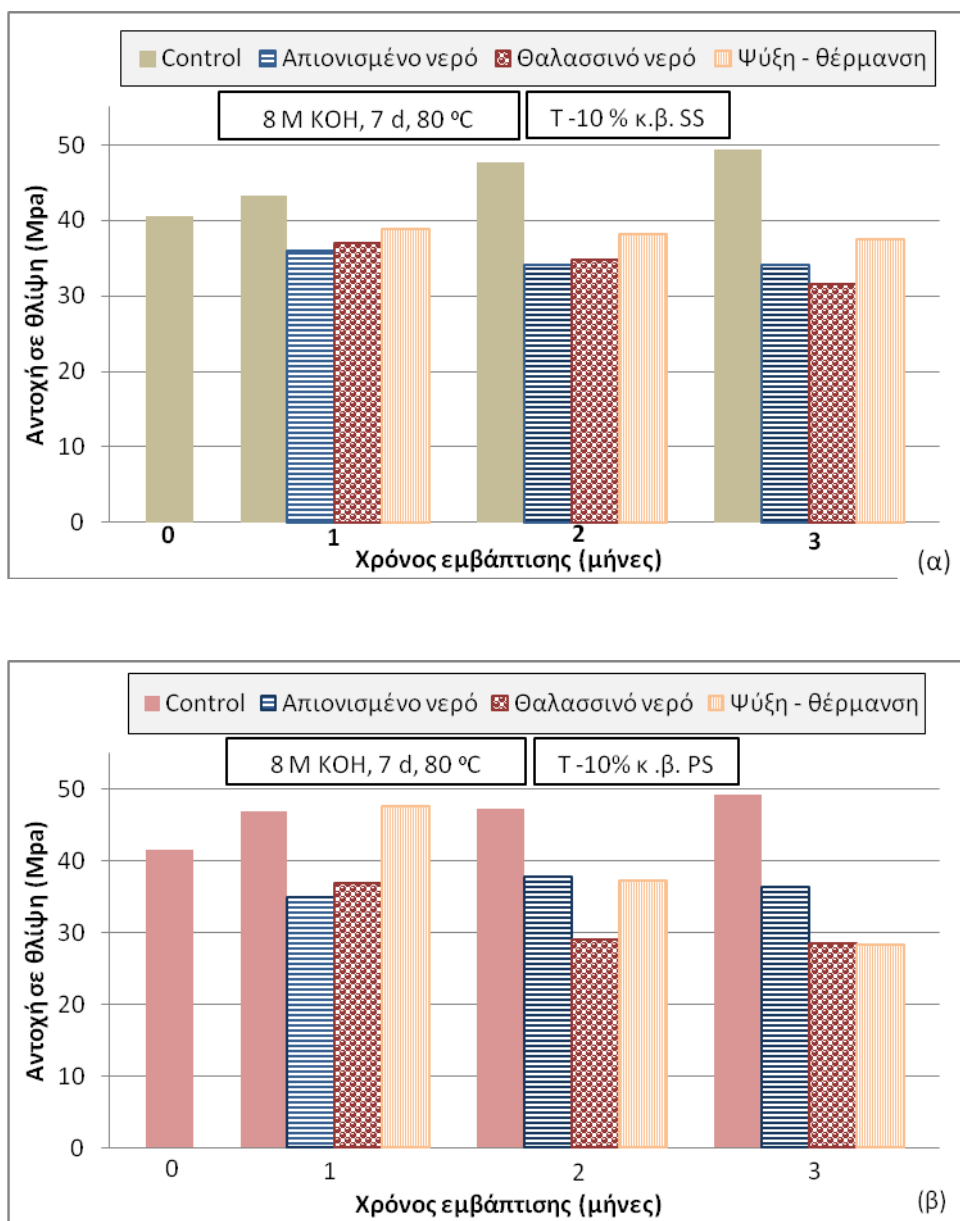
Από τα διαγράμματα είναι φανερό πως η εμβάπτιση δεν επηρεάζει σημαντικά τις αντοχές τους μέχρι το πέρας των δοκιμών. Για τα γεωπολυμερή τούβλα – ίζημα Σούδας (Σχήμα 4.20α), οι αντοχές των εμβαπτιζόμενων γεωπολυμερών δεν ξεπερνά την αντοχή του αντίστοιχου γεωπολυμερούς αναφοράς. Παρόλα αυτά με το πέρας των 5 μηνών σημειώνεται αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών αναφοράς σε ποσοστό έως και 31%. Στην περίπτωση όπου προστίθεται ίζημα Πάτρας (Σχήμα 4.20β), η μείωση της αντοχής των εμβαπτιζόμενων γεωπολυμερών που προκύπτει φθάνει περίπου το 25%, αλλά η αντοχή που παραμένει σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερη των 24 MPa, αντοχή συγκρίσιμη με το γεωπολυμερές αναφοράς.



Σχήμα 4.20: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών από τούβλα και 10% κ.β. προσθήκη ιζήματος (α) Σούδας και (β) Πάτρας όταν εμβαπτίζονται σε διάλυμα απιονισμένου νερού για περίοδο 5 μηνών

Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από πλακάκια και προσθήκη 10% κ.β. (α) ίζημα Σούδας και (β) ίζημα Πάτρας, όταν αυτά εμβαπτιστούν σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα για διάρκεια 3 μηνών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η αντοχή των γεωπολυμερών αναφοράς αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και προκύπτει ίση με 50 MPa μετά από 3 μήνες. Ως εκ τούτου, ο χρόνος γήρανσης επιδρά θετικά στην αντοχή των

γεωπολυμερών, διαπίστωση που συμφωνεί και με προηγούμενη έρευνα (Tashina, 2012).



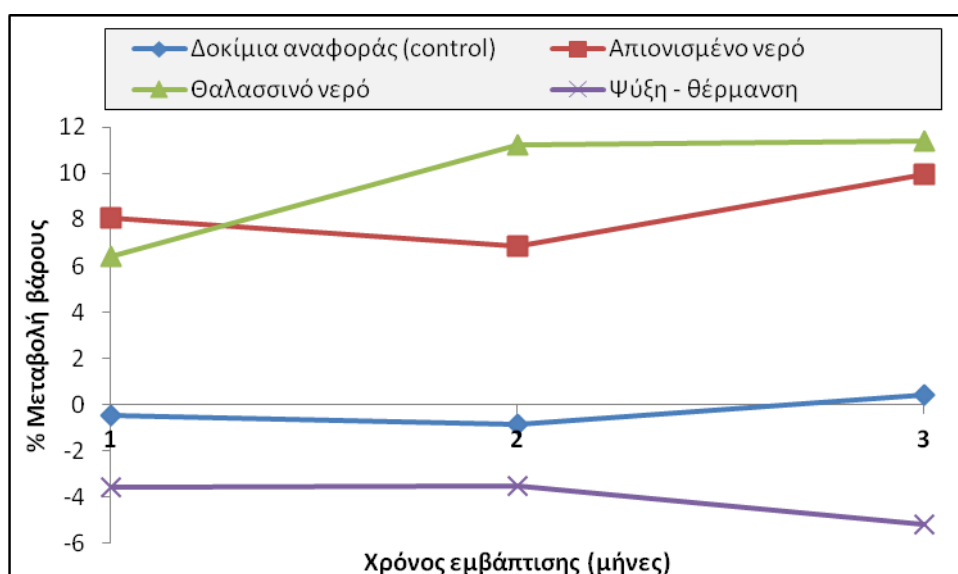
Σχήμα 4.21: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών από πλακάκια και 10% κ.β. προσθήκη ιζήματος (α) Σούδας και (β) Πάτρας όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξης – θέρμανσης για περίοδο 3 μηνών

Η εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό δεν επηρεάζει σημαντικά την αντοχή, ούτε στην περίπτωση των γεωπολυμερών με πλακάκια και ίζημα Πάτρας. Και για τις δύο σειρές εμβαπτίσεων (T-10%SS, T-10%PS), η αντοχή παραμένει πάνω από τα 35 MPa. Το θαλασσινό νερό χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διάφορες παράκτιες ή υποθαλάσσιες δομικές κατασκευές. Η

ανθεκτικότητα κατά την εμβάπτιση τους σε θαλασσινό νερό μειώθηκε, με τη μεγαλύτερη μείωση να φθάνει το 40% για τα γεωπολυμερή T-10%PS.

Σταδιακή μείωση της αντοχής προκύπτει επίσης όταν τα γεωπολυμερή T-10%PS υποβάλλονται σε διήμερους κύκλους ψύξης – θέρμανσης, για την πάροδο 3 μηνών αποκτώντας αντοχή 28 MPa. Μάλιστα η αντοχή μεταξύ του 1^{ου} και 2^{ου} μήνα μειώνεται κατά 23%. Για τα γεωπολυμερή T-10%SS, η αντοχή διατηρείται σταθερή στα 38 MPa. Διαπιστώνεται λοιπόν πως οι γεωπολυμερικές δομές T-10%PS δεν είναι ανθεκτικές σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, ενώ οι T-10%SS διατηρούν την ακεραιότητά τους σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες (-15 °C και 60 °C).

Στο Σχήματα 4.21 απεικονίζεται την ποσοστιαία μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών από πλακάκια και ίζημα Σούδας, μετά την εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης –θέρμανσης. Το αρχικό βάρος μετράται πριν την εμβάπτιση των γεωπολυμερών στα αντίστοιχα διαλύματα, ενώ το τελικό βάρος μετράται περίπου μισή ώρα μετά την απομάκρυνσή τους από αυτά και πριν υποβληθούν σε δοκιμές μηχανικής αντοχής.



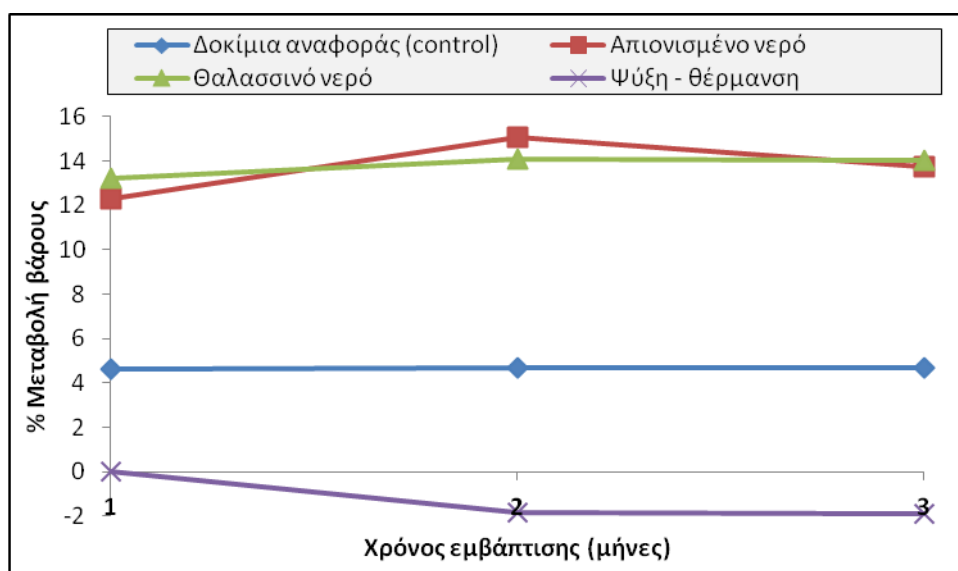
Σχήμα 4.21: % Μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών από πλακάκια και 10% κ.β. ίζημα Σούδας μετά την εμβάπτιση σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 3 μηνών

Η μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών αναφοράς δεν προκύπτει σημαντική για περίοδο 3 μηνών. Σημειώνεται μόνο μία μικρή αύξηση, που εξηγεί και την αύξηση των αντοχών των εν λόγω γεωπολυμερών. Απώλεια βάρους των

γεωπολυμερών, συνηθίζεται να συνδέεται με αντίστοιχη απώλεια στις αντοχές σε θλίψη.

Τα δοκίμια που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό παρουσίασαν αύξηση βάρους από 6.8% έως 10% λόγω απορρόφησης νερού. Αντίστοιχα, αύξηση βάρους σημειώθηκε και για τα γεωπολυμερή που εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό νερό, με την ποσοστιαία αύξηση να κυμαίνεται έως και 11%. Στην περίπτωση που τα γεωπολυμερή υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης, το βάρος μεταβάλλεται σταδιακά σε ποσοστά από -3.5 έως 5%.

Αντίστοιχα, στο Σχήματα 4.22 απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών από πλακάκια και ίζημα Πάτρας, μετά την εμβάπτιση τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης –θέρμανσης.

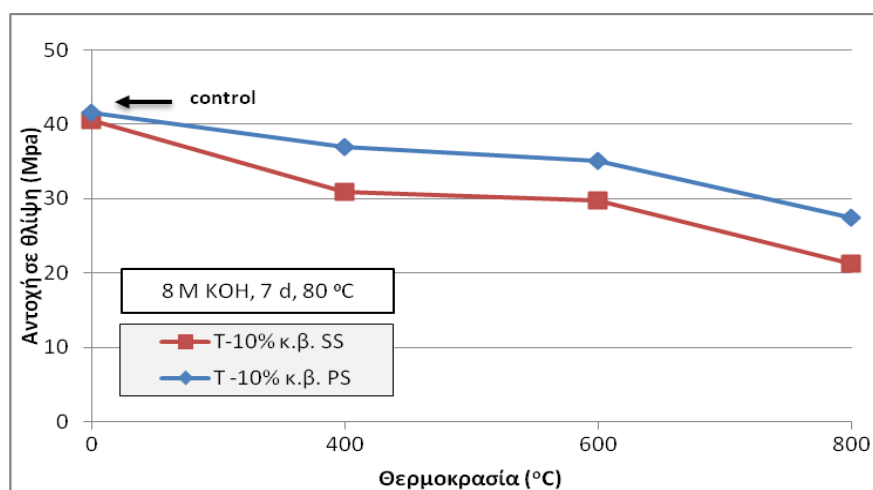


Σχήμα 4.22: % Μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών από πλακάκια και 10% κ.β. ίζημα Πάτρας μετά την εμβάπτιση σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 3 μηνών

Τα γεωπολυμερή T-10%PS παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά, σημειώνοντας αύξηση βάρους που οφείλεται στην απορρόφηση νερού, τόσο σε απιονισμένο όσο και σε θαλασσινό νερό. Συγκεκριμένα για εμβάπτιση σε διάλυμα απιονισμένου νερού η αύξηση κυμαίνεται από 12% έως 15%, ενώ για εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό φαίνεται να αυξάνει έως τον 1^ο μήνα και στη συνέχεια να σταθεροποιείται στο 14%. Σχετικά με τα γεωπολυμερή αναφοράς, η αύξηση του βάρους τους είναι της τάξεως του 5%, ποσοστό που παρέμεινε σταθερό για όλη τη

διάρκεια δοκιμών. Τέλος, για τα γεωπολυμερή που υποβλήθηκαν σε εναλλασσόμενους κύκλους ψύξης-θέρμανσης προέκυψε μείωση του βάρους, μικρότερη όμως από τα αντίστοιχα της σειράς με ίζημα Σούδας. Η απώλεια βάρους σε αυτή την περίπτωση έφθασε μέχρι -2%.

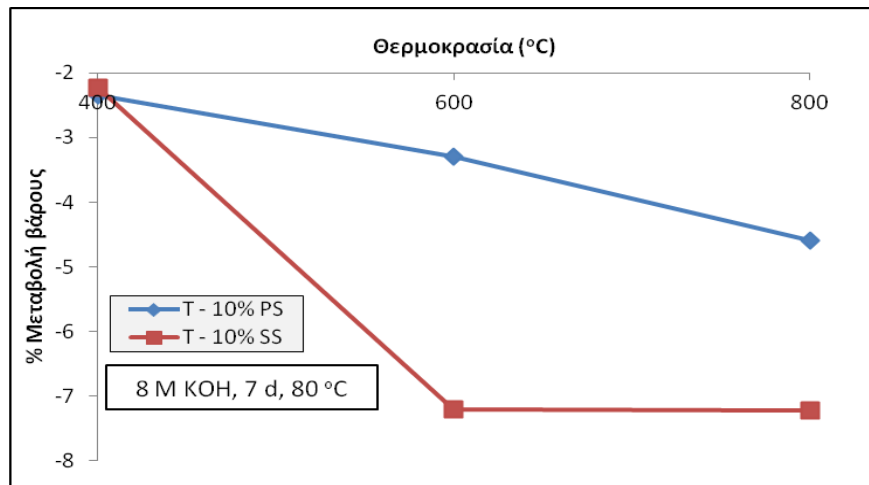
Γεωπολυμερή των δύο παραπάνω σειρών, μελετήθηκαν ακόμη ως προς την ανθεκτικότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα γεωπολυμερή μετά τη σύνθεση και γήρανσή τους θερμάνθηκαν για 6 ώρες σε θερμοκρασίες 200, 400 και 800 °C. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.23, η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης. Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνει την απομάκρυνση του νερού του πλέγματος και προκαλεί αύξηση του πορώδους, διάσπαση των δεσμών Si-O-Al και δημιουργία ρωγμών (Lemoungna et al., 2011). Έτσι λοιπόν όταν η θερμοκρασία ισούται με 800 °C, η αντοχή σε θλίψη έχει μειωθεί κατά 35% για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και ίζημα Πάτρας, ενώ για τα αντίστοιχα γεωπολυμερή με ίζημα Σούδας η μείωση φθάνει το 50%.



Σχήμα 4.23: Μεταβολή αντοχής γεωπολυμερών T-10SS και T-10PS, ως προς τη θερμοκρασία έψησης

Η απώλεια νερού από τη δομή των γεωπολυμερών γίνεται αντιληπτή και από την ποσοστιαία μεταβολή του βάρους τους, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24, αιτιολογώντας και τη σημαντική διαφορά αντοχής μεταξύ των δύο σειρών γεωπολυμερών. Η απώλεια βάρους για τα T-10%SS είναι απότομη από τους 400 στους 600 °C και μετά σταθεροποιείται, ενώ τα αντίστοιχα γεωπολυμερή με ίζημα

Πάτρας (T-10%PS), ακολουθούν πιο σταθερή πορεία μείωσης βάρους όσο αυξάνει η θερμοκρασία.



Σχήμα 4.24: % Μεταβολή βάρους γεωπολυμερών πλακιδίων - 10% κ.β. ιζήμα μετά την έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες

Κεφάλαιο 5^ο: Μορφολογία γεωπολυμερών

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η μορφολογία των γεωπολυμερών και οι μηχανισμοί με τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις. Σε επιλεγμένα γεωπολυμερή πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες ορυκτολογικές αναλύσεις: περίθλαση ακτίνων – X (X Ray Diffraction - XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), υπέρυθρη φασματοσκοπία (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TG).

5.1 Περίθλαση ακτίνων-X – XRD

Οι νέες φάσεις που σχηματίζονται μέσω των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, ο βαθμός αντίδρασης των πρώτων υλών, όπως και ο βαθμός αμορφίας των τελικών προϊόντων, προσδιορίζονται μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων –X.

Οι συνθήκες σύνθεσης των βέλτιστων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ και ίζημα Σούδας ή Πάτρας για τα οποία πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

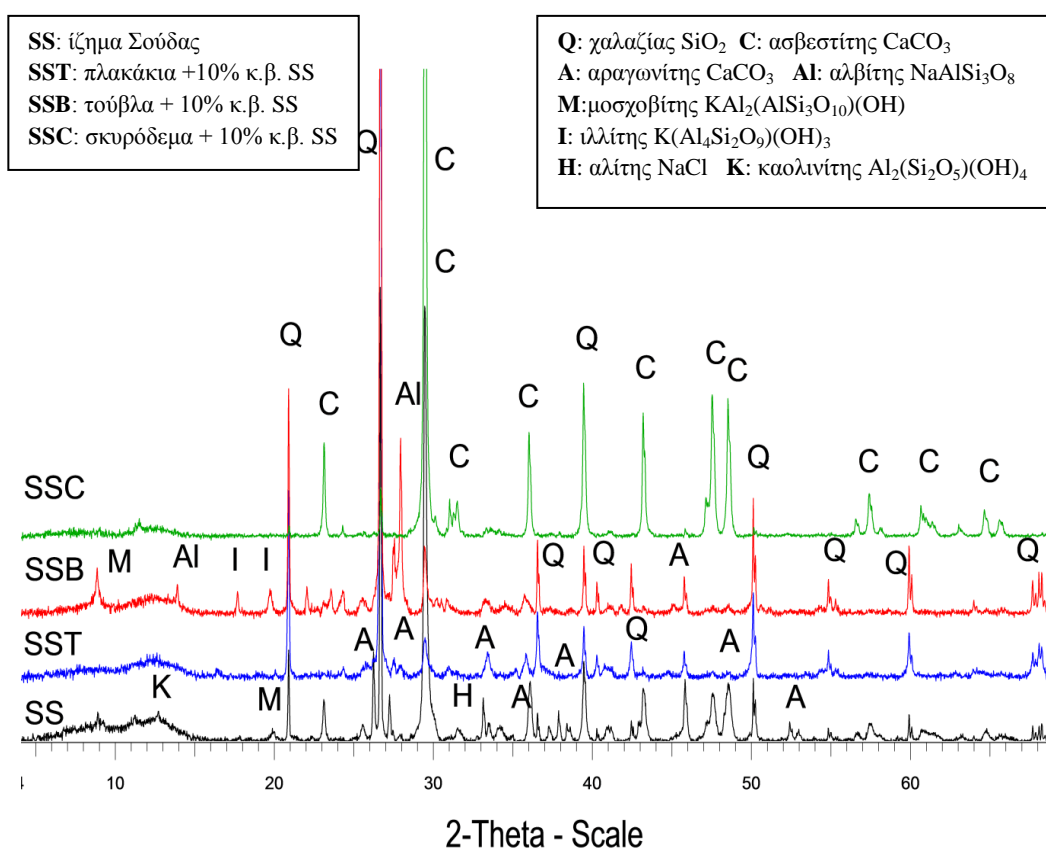
Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης γεωπολυμερών

Γεωπολυμερές	Σύσταση	Συνθήκες	Αντοχή (MPa)
SS	100% ίζημα Σούδας	8 M, 7 d, 80 °C	4.2
SST	Πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Σούδας	8 M, 7 d, 80 °C	40.6
SSB	Τούβλα + 10% κ.β. ίζημα Σούδας	8 M, 7 d, 80 °C	19.8
SSC	Σκυρόδεμα + 10% κ.β. ίζημα Σούδας	8 M, 7 d, 80 °C	8.1
PS	Ίζημα Πάτρας	8 M, 7 d, 80 °C	19.1
PST	Πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα Πάτρας	8 M, 7 d, 80 °C	42
PSB	Τούβλα + 10% κ.β. ίζημα Πάτρας	8 M, 7 d, 80 °C	24
PSC	Σκυρόδεμα + 10% κ.β. ίζημα Σούδας	8 M, 7 d, 80 °C	18

Στο Σχήμα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ακτινοδιαγράμματα των βέλτιστων γεωπολυμερών από ίζημα Σούδας και ΑΕΚΚ – ίζημα Σούδας.

Στα γεωπολυμερή από ίζημα Σούδας ανιχνεύτηκε αλίτης, αραγωνίτης και υπολειμματική ποσότητα αργιλικών ορυκτών (καολινίτης, μοσχοβίτης) που δεν αντέδρασαν κατά τον γεωπολυμερισμό. Η παρουσία αλίτη οφείλεται στη θαλάσσια προέλευση της πρώτης ύλης ενώ η παρουσία αραγωνίτη εξηγεί τη μεγάλη περιεκτικότητα του συγκεκριμένου ιζήματος σε ασβέστιο (~25%).

Αραγωνίτης επίσης συναντάται στα τούβλα και στα πλακάκια και οφείλεται στην προστιθέμενη ποσότητα ιζήματος στα παραγόμενα γεωπολυμερή. Η παρουσία υπολειμματικής ποσότητας μοσχοβίτη, αλβίτη και αλίτη στα γεωπολυμερή ανάμιξης από τούβλα δείχνει ότι τα αργιλικά ορυκτά δεν αντέδρασαν πλήρως κατά τον γεωπολυμερισμό. Να σημειωθεί ότι στα γεωπολυμερή πλακάκια – ίζημα δεν ανιχνεύτηκαν αντίστοιχες ποσότητες αργιλικών ορυκτών, γεγονός που εξηγεί και τις υψηλές αντοχές που αυτά απέκτησαν, ενώ το χαρακτηριστικό ευρύ φάσμα του ακτινοδιαγράμματος μεταξύ 13° και $25^\circ 2\theta$ αποδεικνύει τον βαθμό αμορφίας των γεωπολυμερών.

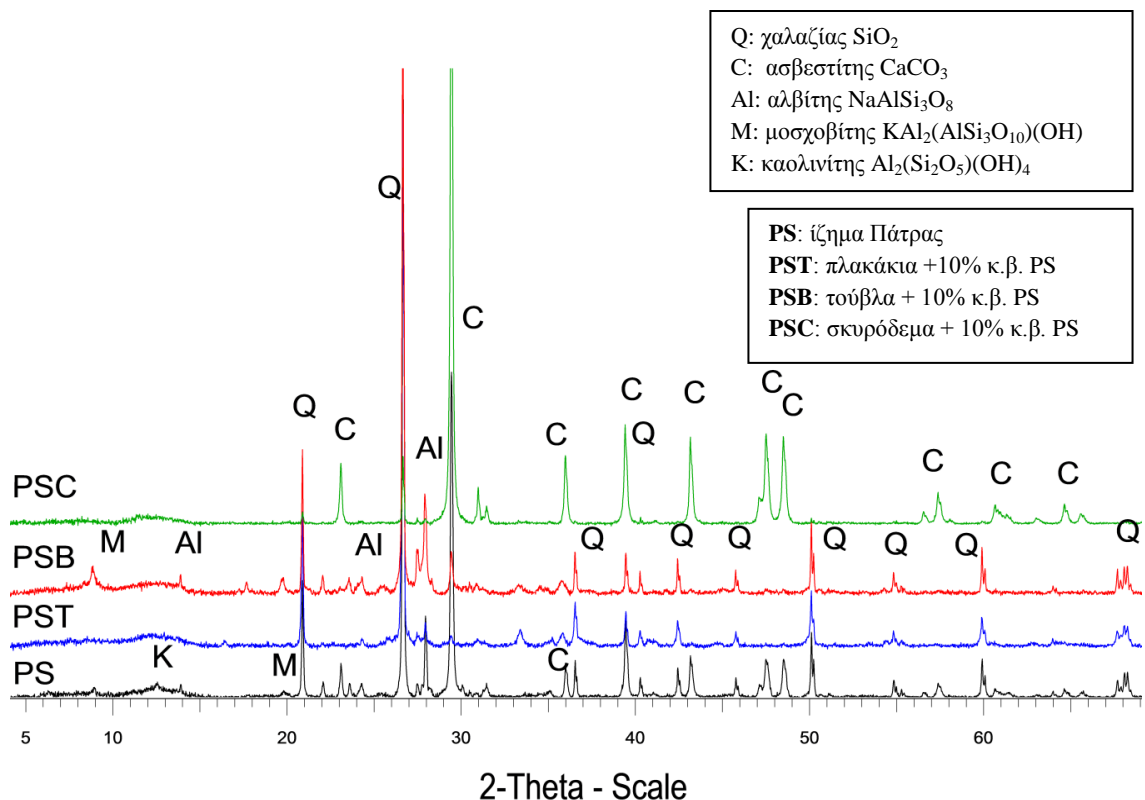


Σχήμα 5.1: Διάγραμμα XRD των γεωπολυμερών SS, T-10%SS, B-10%SS και C-10%SS

Στην περίπτωση των γεωπολυμερών ανάμιξης από σκυρόδεμα, η παρουσία ασβεστίτη οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του σκυροδέματος σε ασβέστιο (~65%), γεγονός που εξηγεί και τις χαμηλές αντοχές σε θλίψη που απέκτησαν τα εν λόγω γεωπολυμερή. Ο ασβεστίτης που ανιχνεύτηκε στα συγκεκριμένα γεωπολυμερή προκύπτει μετά από αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζεται σε συνθήκες υψηλού pH, όπως εκείνες που χαρακτηρίζουν τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Ο χαλαζίας κυριαρχεί στα γεωπολυμερή ανάμιξης από ΑΕΚΚ, ενώ η διαφορά μεταξύ των εντάσεων των κορυφών δείχνει και το βαθμό διαλυτοποίησης των πρώτων υλών για το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι κορυφές υπολειμματικού χαλαζία στα γεωπολυμερή σκυροδέματος για τα οποία προέκυψαν και οι χαμηλότερες αντοχές, είναι περισσότερο έντονες συγκριτικά με τα υπόλοιπα γεωπολυμερή ανάμιξης.

Τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών ιζήματος Πάτρας και ΑΕΚΚ – ιζήματος Πάτρας, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.2. Η παρουσία υπολειμματικών κρυσταλλικών φάσεων σε αυτή την περίπτωση δεν είναι τόσο χαρακτηριστική συγκριτικά με το Σχήμα 5.1. Το γεγονός αυτό αιτιολογεί και την καλύτερη συνδιαχείριση των ΑΕΚΚ με το ίζημα Πάτρας, με τα παραγόμενα γεωπολυμερή να αποκτούν υψηλότερες αντοχές.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα XRD των γεωπολυμερών PS, T-10%PS, B-10%PS και C-10%PS

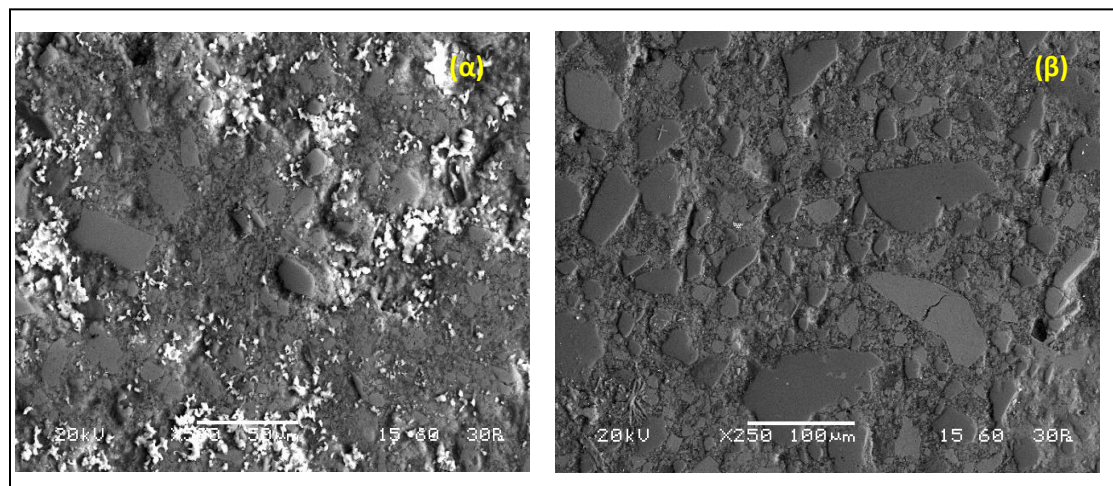
Οι υπολειμματικές ποσότητες αργιλικών ορυκτών που ανιχνεύτηκαν στο ίζημα Πάτρας αφορούν μόνο καολινίτη και μοσχοβίτη, ενώ αλβίτης και μοσχοβίτης ανιχνεύονται στα γεωπολυμερή ανάμιξης από τούβλα. Ποσότητες ασβεστίτη εντοπίζονται στο ίζημα Πάτρας και στο σκυρόδεμα, ενώ έντονη είναι και η παρουσία χαλαζία, σε ό,τι αφορά στα γεωπολυμερή από τούβλα και από σκυρόδεμα. Τέλος στα γεωπολυμερή από πλακάκια απουσιάζουν τα αργιλικά ορυκτά, ενώ το χαρακτηριστικό ευρύ φάσμα του ακτινοδιαγράμματος μεταξύ 12° και $19^\circ 2\theta$ αποδεικνύει τον βαθμό αμορφίας των γεωπολυμερών.

5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM

Η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μορφολογίας κρυσταλλικών και άμορφων υλικών μέσω της οπτικής παρατήρησης σε κλίμακα mm έως μm , που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ικανοποιητικά με άλλες τεχνικές (Lee, 2003).

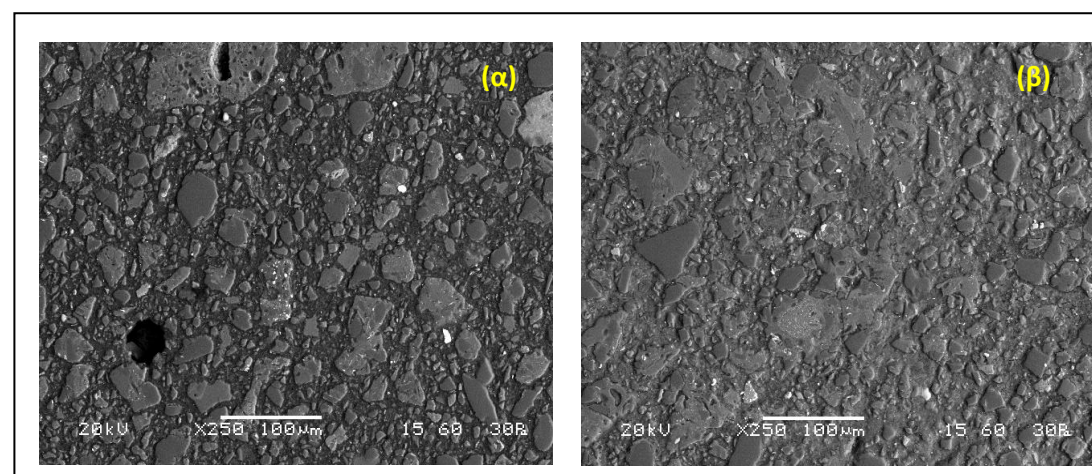
Στα ακόλουθα σχήματα απεικονίζεται σε εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM η μορφολογία επιλεγμένων γεωπολυμερών σε κλίμακα 100 μm .

Γίνεται αντιληπτό πως η μήτρα των γεωπολυμερών που έχουν παραχθεί από πλακάκια και προσθήκη 10% κ.β. ιζήματος Σούδας ή Πάτρας (Σχήμα 5.4 (α) και (β) αντίστοιχα) είναι περισσότερο ομοιογενής από τα γεωπολυμερή αναφοράς ιζήματος Σούδας ή Πάτρας (Σχήμα 5.3 (α) και (β), αντίστοιχα).



Σχήμα 5.3: Εικόνα SEM γεωπολυμερών ιζήματος (α) Σούδας και (β) Πάτρας σε κλίμακα 100 μm

Σύμφωνα με την ανάλυση ακτίνων-X διασπειρόμενης ενέργειας (EDS, Oxford Energy Dispersive X-ray) στο γεωπολυμερές SS (δεν παρουσιάζονται), οι λευκές περιοχές που διακρίνονται αντιστοιχούν στην παρουσία Cl που αποτελεί ένδειξη παρουσίας αλίτη, ενώ επίσης ανιχνεύτηκαν ποσότητες Ca, K, Si και Fe. Στην απεικόνιση του PS απουσιάζουν ο Fe και το Cl.



Σχήμα 5.4: Εικόνα SEM γεωπολυμερών από πλακάκια και 10% κ.β. ίζημα (α) Σούδας και (β) Πάτρας σε κλίμακα 100 μm

Η ομοιογένεια που παρουσιάζουν οι μήτρες των γεωπολυμερών T-10%SS και T-10%PS συγκριτικά με τα γεωπολυμερή SS και PS, υποδεικνύει την επαρκή

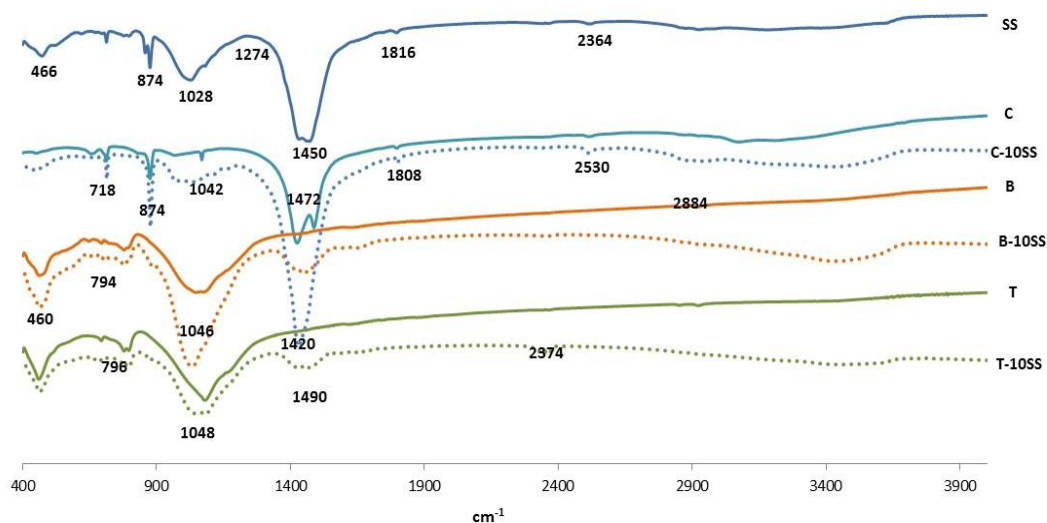
αντίδραση των πρώτων υλών κατά την αλκαλική ενεργοποίηση. Οι κόκκοι από πλακάκια διακρίνονται με βάση το χρώμα και τα όριά τους, με το γεωπολυμερικό gel να αποτελεί το συνδετικό υλικό μεταξύ τους. Και στις δύο περιπτώσεις εντοπίζεται Ca, Si, Al, Fe και K.

5.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία – FTIR

Η τεχνική FTIR παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δομή των γεωπολυμερών, καθώς μέσω ζωνών απορρόφησης υπερύθρου είναι εφικτός ο προσδιορισμός συγκεκριμένων μοριακών δομών. Στο Σχήμα 5.5, απεικονίζονται τα φάσματα γεωπολυμερών AEKK με προσθήκη 10% κ.β. ιζήματος Σούδας και συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος 8M KOH. Μέσω των διαφορών των συχνοτήτων απορρόφησης μεταξύ των παραπάνω υλικών, προσδιορίζονται οι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τον γεωπολυμερισμό.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $460\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ σε όλα τα φάσματα, οφείλονται σε κάμψεις των δεσμών Si–O και Al–O και σε συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Si–O–Al. Η παρουσία δεσμών Al–O υποδηλώνεται από την εμφάνιση ζωνών απορρόφησης στα $\sim 700\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές που εμφανίζονται κοντά στα 870 cm^{-1} αντιπροσωπεύουν τις πυριτικές και/ή αργιλοπυριτικές ενώσεις, η παρουσία των οποίων υποδηλώνει τη μερική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών (Bass and Turner, 1997; Rees et al., 2007). Γενικότερα, οι ζώνες απορρόφησης κοντά στα 850 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις τάσης T–OH (T: Si ή Al).

Οι χαρακτηριστικές ζώνες στα περίπου 1050 cm^{-1} , που συναντώνται ευρέως, αποδίδονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Al–O και Si–O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα, και η ακριβής τους θέση εξαρτάται από το μήκος και τη γωνία των δεσμών (Madani, 1990). Οι ζώνες αυτές αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερικών δομών και υποδηλώνουν την πολυσυμπύκνωση των δεσμών Al–O και Si–O ή/και την ενσωμάτωση του αργιλίου στις τελικές δομές (Phair and Van Deventer, 2002). Αξίζει να τονιστεί ότι αυτή η ζώνη σχεδόν δεν φαίνεται στα γεωπολυμερή ιζημάτων Σούδας και σκυροδέματος, δηλαδή γεωπολυμερή που τελικά ανέπτυξαν αντοχές έως 18 MPa.



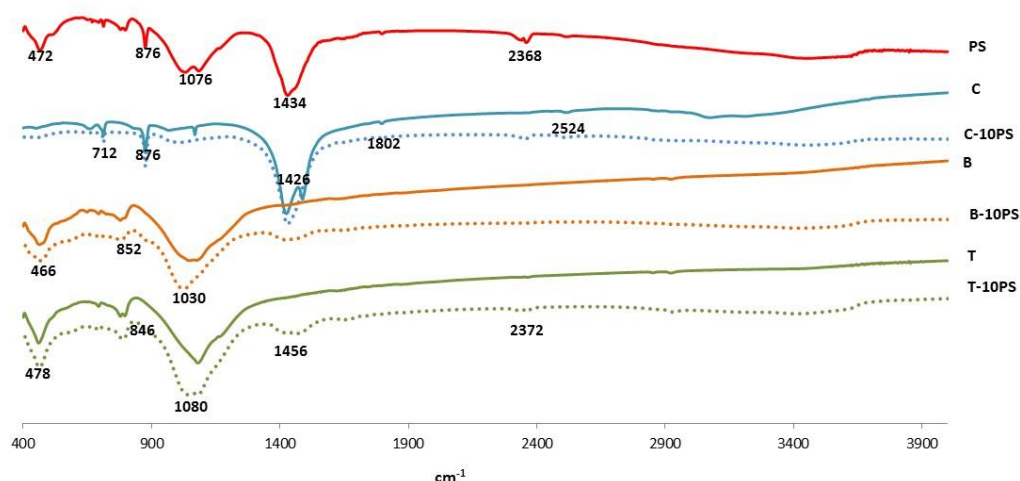
SS: ίζημα Σούδας, **C:** σκυρόδεμα, **B:** τούβλα, **T:** πλακάκια, **C-10SS:** γεωπολυμερή από σκυρόδεμα + 10% κ.β. ίζημα Σούδας, **B-10SS:** γεωπολυμερή από τούβλα +10% κ.β. ίζημα Σούδας, **T-10SS:** γεωπολυμερή από πλακάκια +10% κ.β. ίζημα Σούδας

Σχήμα 5.5: Απεικόνιση φάσματος FTIR γεωπολυμερών AEKK + 10% κ.β. ίζημα Σούδας

Στα 1490 cm^{-1} συναντάται κορυφή που οφείλεται στην ατμοσφαιρική ενανθράκωση, η οποία γενικά εμφανίζεται στην περιοχή απορρόφησης $1410\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ (Swanepoel et al., 2002; Lee et al., 2002; Panias et al., 2007). Η ζώνη αυτή είναι χαρακτηριστική στα γεωπολυμερή από ίζημα Σούδας και από σκυρόδεμα και οφείλεται στο CO_3 που περιέχεται στο CaCO_3 .

Τέλος, οι μικρές κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή απορρόφησης $2300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ και στην περιοχή $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στην παρουσία νερού και συγκεκριμένα σε δονήσεις κάμψης του δεσμού H--O--H οι οποίες χαρακτηρίζουν κυρίως τις αργίλο-πυριτικές πολυμερικές δομές (Swanepoel et al., 2002; Mozgawa and Deja, 2009).

Με τον ίδιο τρόπο προκύπτει και η ακόλουθη απεικόνιση φάσματος (Σχήμα 5.6), που αντιστοιχεί στα γεωπολυμερή AEKK +10% κ.β. ίζημα Πάτρας (KOH 8M). Παρατηρώντας τις κορυφές των ζωνών απορρόφησης και συγκρίνοντάς τις με αυτές του Σχήματος 5.5, πρέπει να αναφερθούμε στις ακόλουθες διαφορές:



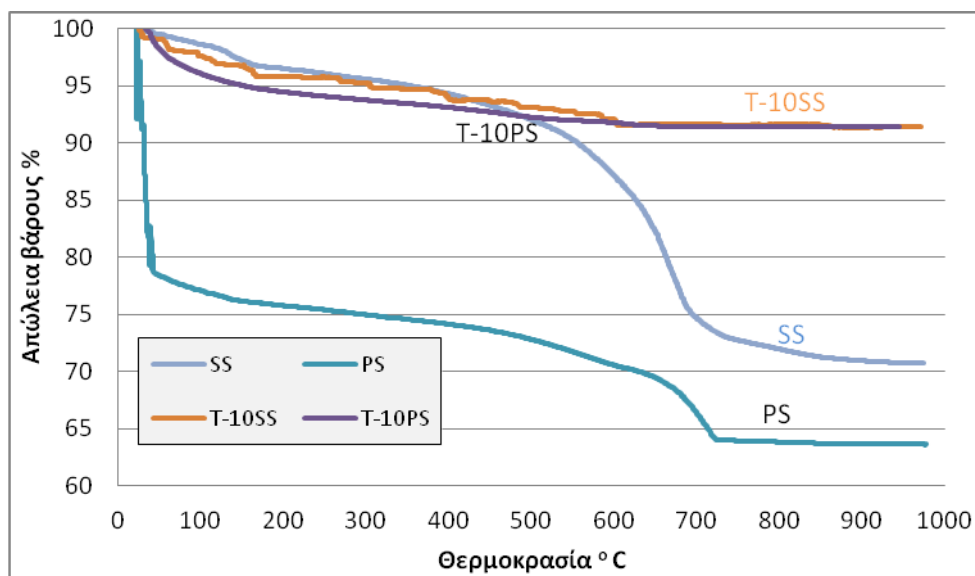
PS: ίζημα Πάτρας, **C:** σκυρόδεμα, **B:** τούβλα, **T:** πλακάκια, **C-10PS:** γεωπολυμερή από σκυρόδεμα + 10% κ.β. ίζημα Πάτρας, **B-10PS:** γεωπολυμερή από τούβλα +10% κ.β. ίζημα Πάτρας, **T-10PS:** γεωπολυμερή πλακάκια +10% κ.β. ίζημα Πάτρας

Σχήμα 5.6: Απεικόνιση φάσματος FTIR γεωπολυμερών ΑΕΚΚ +10% κ.β. ίζημα Πάτρας

1. Μεγάλη διαφοροποίηση σημειώνεται σε ότι αφορά τη ζώνη των $1410-1570\text{ cm}^{-1}$ (ατμοσφαιρική ενανθράκωση) και ειδικά για τα γεωπολυμερή σκυροδέματος.
2. Μικρότερες φαίνεται να είναι οι κορυφές για τη ζώνη των $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ πλησιάζοντας πολύ αυτές των γεωπολυμερών αναφοράς. Αυτό το συμπέρασμα ισχύει ειδικά για τα πλακάκια και τα τούβλα, υλικά δηλαδή για τα οποία προέκυψαν υψηλότερες αντοχές σε σχέση με το σκυρόδεμα. Επιβεβαιώνεται λοιπόν και μέσω της τεχνικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ότι το ίζημα Πάτρας γεωπολυμερίζεται καλύτερα, σε σχέση με το ίζημα Σούδας.

5.4 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση – TG

Η μείωση του βάρους ενός υλικού μετά από ελεγχόμενη θέρμανση, είναι δυνατό να προσδιοριστεί μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Στα ακόλουθα Σχήματα 5.7 έως 5.9 απεικονίζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από πλακάκια, τούβλα και σκυρόδεμα με συμμετοχή ιζημάτων σε ποσοστό 10% κ.β. και συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος 8M KOH, ενώ σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται και τα γεωπολυμερή αναφοράς των ιζημάτων.



Σχήμα 5.7: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες γεωπολυμερών από πλακάκια + 10% κ.β. ίζημα

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C, η απώλεια βέρους οφείλεται σε εξάτμιση του απορροφημένου νερού. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος από 20 έως 180 °C, η απώλεια βάρους που παρατηρείται για τα παραπάνω γεωπολυμερή, οφείλεται στην απομάκρυνση προσροφημένων ή ασθενώς δεσμευμένων μορίων νερού (Ferone et al., 2015). Η ποσότητα νερού που παραμένει αντιστοιχεί σε νερό που είτε είναι συγκρατημένο με ισχυρούς δεσμούς εντός της μάζας του υλικού είτε είναι δύσκολη η διάχυση του στην επιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την με αργό ρυθμό εξάτμισή του κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (Subaer and Van Riessen, 2007).

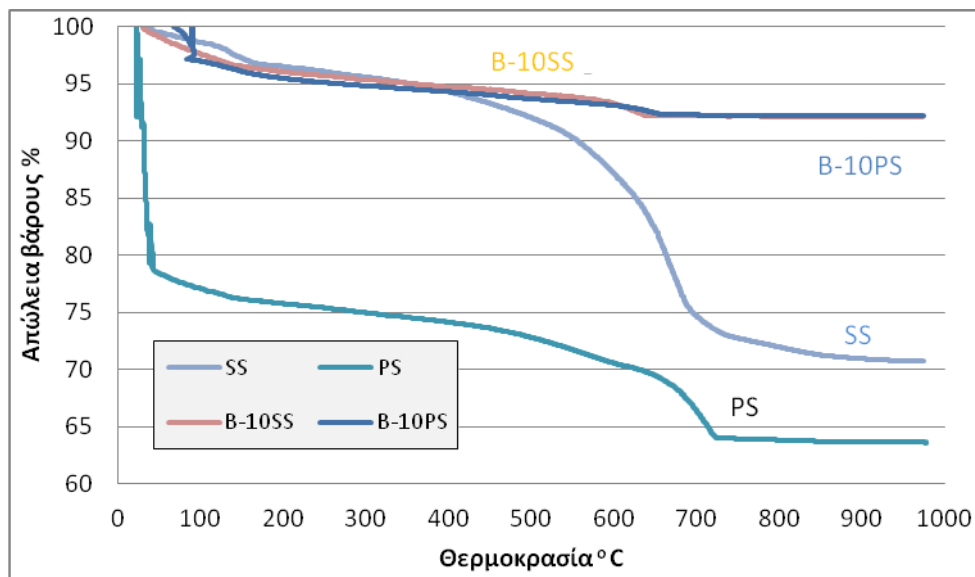
Σε θερμοκρασίες από 200 έως 400 °C, παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας βάρους για τα γεωπολυμερή από τα δύο ιζήματα. Η απώλεια βάρους σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος οφείλεται στην απομάκρυνση της περιεχόμενης οργανικής ύλης. Οι απώλειες βάρους που σημειώνονται στις θερμοκρασίες από 400 έως 600 °C, σχετίζονται με την περιεχόμενη αργλική φάση των γεωπολυμερών (Ferone et al., 2015). Πράγματι το γεωπολυμερές από ίζημα Σούδας παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό απώλειας βάρους, συμφωνώντας με τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF.

Στο Σχήμα 5.7 παρατηρείται ότι για το γεωπολυμερές από ίζημα Σούδας η συνολική απώλεια βάρους είναι 29%, ενώ μέχρι τους 600 °C, είχε χαθεί μόλις το 12%. Σημαντική απώλεια σημειώνεται για περαιτέρω θέρμανση, γεγονός που

οφείλεται στη διάσπαση του CaCO_3 που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 700 έως 800 °C. Τα ίζηματα κατά τη χημική ανάλυση προέκυψαν πλούσια σε περιεχόμενο ποσοστό CaO (24.5% για το ίζημα Σούδας και 21.3% για το ίζημα Πάτρας). Αντίστοιχα, για το ίζημα Πάτρας απότομη πτώση βάρους της τάξεως του 21% σημειώνεται έως τους 50 °C. Έως τους 600 °C η απώλεια πραγματοποιείται σταδιακά, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται ακόμη μεγαλύτερη πτώση, με τη συνολική απώλεια βάρους να φτάνει το 36%.

Τα γεωπολυμερή από πλακάκια, T-10%SS και T-10%PS, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους με τελική απώλεια βάρους 7% περίπου. Η απώλεια σημειώνεται ομαλώς σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ενώ μετά τους 600 °C παρατηρείται μία τάση σταθεροποίησης του βάρους επειδή δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που προκαλούν το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Προκύπτει λοιπόν πως η ύπαρξη βέλτιστης ποσότητας νερού στο αρχικό μίγμα είναι απαραίτητη ώστε τα γεωπολυμερή να αποκτήσουν ικανοποιητική αντοχή σε θλίψη, επιβεβαιώνοντας πως τα συγκεκριμένα γεωπολυμερή είναι και αυτά που απέκτησαν τις μέγιστες αντοχές (42 MPa).

Οι σειρές γεωπολυμερών με τούβλα και ίζημα (Σχήμα 5.8), επίσης παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά, τόσο μεταξύ τους όσο και με τα γεωπολυμερή από πλακάκια όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω. Είτε προστίθεται ίζημα Πάτρας είτε ίζημα Σούδας στη μάζα τους, η συνολική απώλεια βάρους φθάνει έως 8% και μάλιστα η μείωση αυτή σημειώνεται έως τους 600 °C. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας και έως τους 1000 °C, παρατηρείται και σε αυτήν την περίπτωση μία τάση σταθεροποίησης του βάρους.

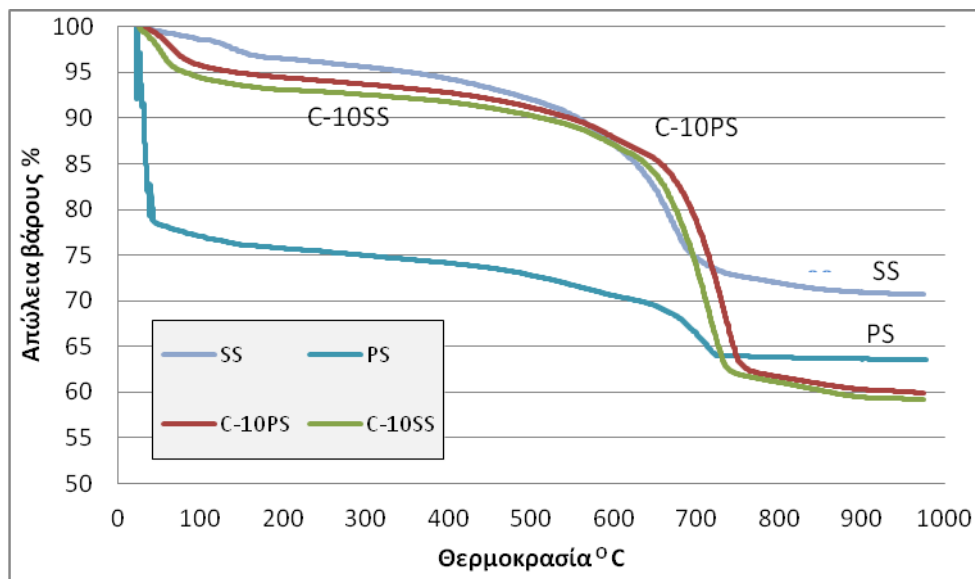


Σχήμα 5.8: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες γεωπολυμερών με τούβλα + 10% κ.β. ιζημάτων

Τα γεωπολυμερή σκυροδέματος (Σχήμα 5.9) φαίνεται να διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα υλικά ΑΕΚΚ που παρουσιάστηκαν ως τώρα. Η συμπεριφορά τους μοιάζει περισσότερο με αυτή των γεωπολυμερών ιζημάτων.

Η συνολική απώλεια βάρους ισούται με 40% περίπου, δηλαδή ακόμα μεγαλύτερη από αυτή που προέκυψε για τα ιζήματα. Έως τους 600 °C έχει χαθεί το 12% του αρχικού βάρους τους, παρουσιάζοντας ακολούθως μεγάλη μείωση για το θερμοκρασιακό εύρος από 700 έως 800 °C. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην διάσπαση του CaCO_3 , όπως έχει ήδη αναφερθεί. Να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα CaO στη χημική σύσταση του σκυροδέματος έφθανε σε ποσοστό 65%.

Η συνολική απώλεια βάρους, δικαιολογεί και τις χαμηλές αντοχές (έως 18 MPa) που προέκυψαν για τα συγκεκριμένα γεωπολυμερή.



Σχήμα 5.9: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες γεωπολυμερών από σκυρόδεμα + 10% κ.β. ιζημάτων

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα – Προτάσεις

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν είναι η συγκέντρωση των αλκαλίων, η ορυκτολογία των πρώτων υλών και τα ποσοστά ανάμιξής τους, η περιεκτικότητα σε νερό, ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία θέρμανσης, καθώς και η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης.

Τα θαλάσσια ιζήματα που συλλέχθηκαν από τα λιμάνια της Σούδας (Ν. Χανίων) και Πάτρας παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τον γεωπολυμερισμό κάτω από τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης (7 ημέρες χρόνος γήρανσης, 80 °C θερμοκρασία θέρμανσης). Ουσιαστικά, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν από ίζημα Σούδας δεν γεωπολυμερίζονται επιτυχώς και αυτό οφείλεται στη χημική σύσταση της πρώτης ύλης και συγκεκριμένα στο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ που προέκυψε χαμηλός (5.85). Σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος KOH (2, 4, 6, 8, 10 M) και διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες, η μέγιστη τιμή αντοχής σε θλίψη που απέκτησαν τα δοκίμια δεν ξεπερνά τα 4.2 MPa (για 8 M KOH).

Αντίθετα, στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης (8 M KOH, 7 d, 80 °C) τα γεωπολυμερή από ίζημα Πάτρας απέκτησαν αντοχή ίση με 19.1 MPa, ενώ σε καμία περίπτωση η αντοχή δεν ήταν μικρότερη από 8.4 MPa.

Η παρουσία βέλτιστης ποσότητας νερού στο αρχικό μίγμα βελτιώνει την πλαστικότητα του, συμμετέχει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού και περιορίζει τη δημιουργία πόρων και ρωγμών. Με σκοπό να αποφευχθεί η εξάτμιση της απαραίτητης ποσότητας νερού και κατ' επέκταση το σχηματισμό γεωπολυμερικού gel με επιθυμητές ιδιότητες, καθ' όλη τη διάρκεια ωρίμανσης τα γεωπολυμερή παρέμειναν κλειστά σε πλαστικές σακούλες.

Σε ότι αφορά τη συνδιαχείριση των ΑΕΚΚ με τα θαλάσσια ιζήματα, με 10% προσθήκη κ.β. ιζήματος προκύπτουν ικανοποιητικές αντοχές σε θλίψη, ενώ οι αντοχές μειώνονται όταν η προσθήκη των ιζημάτων φθάνει το 30% κ.β. Ανεξάρτητα με την προέλευσή του ιζήματος (Σούδα ή Πάτρα) και το ποσοστό συμμετοχής του στη μάζα των στερεών υλικών, τα γεωπολυμερή από πλακάκια ήταν αυτά που

απέκτησαν τις υψηλότερες αντοχές σε θλίψη, ενώ τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα τις χαμηλότερες.

Τελικά η μέγιστη αντοχή για κάθε υλικό ΑΕΚΚ προκύπτει όταν στο μίγμα των στερεών πρώτων υλών προστίθεται 10% κ.β. ίζημα Πάτρας και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος είναι ίση με 8 M KOH. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή από πλακάκια και 10% κ.β. ίζημα Πάτρας χρησιμοποιώντας αλκαλικό διάλυμα 8 M KOH (42 MPa), ενώ τις χαμηλότερες τιμές αντοχής σε ίδιες συνθήκες σύνθεσης αποκτούν τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα και 30% κ.β. ίζημα Σούδας (8.1 MPa). Προέκυψε επίσης πως η μέγιστη τιμή αντοχής αποκτάται σε θερμοκρασία (80 °C) καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να επηρεάζουν το γεωπολυμερικό gel, μεταβάλλοντας τη δομή και την πυκνότητα του τελικού προϊόντος.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασαν τα γεωπολυμερή σκωρίας και ιπτάμενης τέφρας. Και στις δύο περιπτώσεις οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης αφορούν προσθήκη 10% κ.β. ιζήματος Πάτρας, συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος 8 M, 7 ημέρες χρόνο ωρίμανσης και 80 °C θερμοκρασία θέρμανσης. Σε αυτές τις συνθήκες τα γεωπολυμερή σκωρίας ανέπτυξαν αντοχή 56.9 MPa και τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας 17.5 MPa.

Μέσω των δοκιμών ανθεκτικότητας στις οποίες υποβλήθηκαν τα βέλτιστα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ και 10% κ.β. ίζημα για διάστημα έως 5 μηνών, συμπεραίνεται ότι τα γεωπολυμερή από πλακάκια και ίζημα Σούδας διατηρούν την ακεραιότητά τους σε μεγαλύτερο βαθμό από τα αντίστοιχα με ίζημα Πάτρας. Σε κάθε περίπτωση, για τα γεωπολυμερή αναφοράς προέκυψε αύξηση της αντοχής σε θλίψη μετά το πέρας των δοκιμών. Ο χρόνος γήρανσης δηλαδή επιδρά θετικά στην αντοχή των γεωπολυμερών.

Μέσω των ορυκτολογικών αναλύσεων προσδιορίστηκαν φάσεις των πρώτων υλών που δεν αντέδρασαν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση, με αποτέλεσμα τη μείωση της τελικής αντοχής. Προσδιορίστηκε ο βαθμός αμορφίας της τελικής γεωπολυμερικής δομής και η παρουσία ζωνών απορρόφησης κυρίως λόγω ασύμμετρων δονήσεων τάσης των δεσμών Al–O, Si–O και T–O–Si (T: Si ή Al), που αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερικών δομών. Τέλος,

προσδιορίστηκε και η απώλεια βάρους των γεωπολυμερών μετά από έψηση, εξηγώντας τη μείωση της αντοχής σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Για περαιτέρω έρευνα της δυνατότητας γεωπολυμερισμού θαλάσσιων ιζημάτων προτείνεται:

- Η ανάμιξη των στερεών πρώτων υλών σε διάφορα ποσοστά, ώστε να διαπιστωθεί αν η ελάχιστη προσθήκη αποβλήτων στη μάζα των ιζημάτων δρα ευεργετικά στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών.
- Η χρήση NaOH στο αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- [1] EN 197-1:2000. Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα
- [2] Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [3] Ζαχαράκη Δ., Βλάχου Α., Κομνίτσας Κ. (2014i). Διερεύνηση γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ). 5^ο Περιβαλλοντικό συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 14-16 Μαρτίου 2014.
- [4] Ζαχαράκη Δ., Πυλιώτης Ι., Κομνίτσας Κ. (2014ii). Περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός και αξιολόγηση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα θαλάσσιων ιζημάτων στο λιμάνι της Σούδας. 5^ο Περιβαλλοντικό συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 14-16 Μαρτίου 2014.
- [5] Κωστάκης Γ., (1998). Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [6] Κωστάκης Γ., (2006). Γενική Ορυκτολογία. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [7] Κατσαμάκης Β. (2002). Πρότυπα περιβαλλοντικής διαχείρισης στη Μεταλλουργική Βιομηχανία, Διπλωματική Εργασία, Σχολή ΜΜ-ΜΜ, Ε.Μ.Π.
- [8] Κερμετζόγλου Α., Φραντζής Ε., Ιακώβου Β. (2003). Κατασκευές με μεγάλη διάρκεια ζωής / Οι προτάσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 206-1. 14^ο Συνέδριο σκυροδέματος, Κως.
- [9] Λεγάκις Α. (1954). Δομικά Υλικά, Τόμος Α΄. Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα.
- [10] Στιβανάκης Β. (2003). Ερευνά και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [11] Τεκίδης Σ. (2013). Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστιλιθική άμμο, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- [12] Τσακαλάκης Κ. (2010). Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, ΕΜΠ Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.
- [13] Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ. (2010). Επιστήμη και τεχνολογία Τσιμέντου, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ.

Ξένη βιβλιογραφία

- [1] Aitcin P.C. (2003). The durability characteristics of high performance concrete: a review, *Cement and Concrete Composites* 25(4-5), 409-420.
- [2] Ahmari S., X. Ren, V. Toufigh, L. Zhang (2012). Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash. *Construction and Building Materials* 35, 718-729.
- [3] Allahverdi A. and Kani E.N. (2009). Construction wastes as raw materials for geopolymer binders, *International Journal of Civil Engineering* 7(3), 154-160.
- [4] Andini S., R. Cioffi, F.Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, L. Santoro (2008). Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management* 28, 416-423.
- [5] Astutiningsih S. and Y.Liu (2005). Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali, In *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 69-73.
- [6] Barbosa V.F.F., K.J.D. MacKenzie and C. Thaumaturgo (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials* 2, 309-331
- [7] Bass J.L. and G.L. Turner (1997). Anion distributions in sodium silicate solutions. Characterization by ²⁹Si NMR and infrared spectroscopies, and vapor phase osmometry. *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (50), 10638-10644.
- [8] Benhelal E., G. Zahedi, E. Shamsaei, A. Bahadori (2013). Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry, *Journal of Cleaner Production* 51, 142-161.
- [9] Cheng T.W. and J.P. Chiu (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering* 16 (3), 205-210.

- [10] Chindaprasirt P., Rattanasak U. and Taebuanhuad S. (2013). Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer. *Advanced Powder Technology* 24, 703-707.
- [11] Davidovits J. (1994). Properties of geopolymer cements. In *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ukraine 131-149.
- [12] Davidovits J. (1999i). Chemistry of geopolymeric systems, Terminology, In *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, 30 June-2 July, 9-39.
- [13] Davidovits J. (1999ii). Fire proof geopolymeric cements, In *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, 30 June-2 July, 165-169.
- [14] Davidovits J. (2005). Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 9-15.
- [15] De Silva P., K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 , *Cement and Concrete Research* 37(4), 512–518.
- [16] Dombrowski K., A. Buchwald and M. Weil (2007). The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers, *Journal of Materials Science* 42(9), 3033-3043.
- [17] Fernández-Jiménez A., A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline actination of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 111-119.
- [18] Ferone C., F. Colangelo, R. Cioffi, F. Montagnaro, L. Santoro (2013). Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Advances in Applied Ceramics* 112 (4), 184-189.
- [19] Ferone C., B. Liguori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio (2015). Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. *Applied Clay Science* 107, 195-204.

- [20] 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, 371–377.
- [21] Hardjito D., S. Wallah, D. Sumajouw, V. Rangan (2004). On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *Materials Journal* 101 (6), 467-472.
- [22] Hu S., H. Wang, G. Zhang, Q. Ding (2008). Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag, *Cement & Concrete Composites* 30, 239-244.
- [23] Kanellopoulos A., D. Nicolaides, M.F. Pertou (2013). Mechanical and durability properties of concretes containing recycled lime powder and recycled aggregates, *Construction and Building Materials* 53, 253-259.
- [24] Komnitsas K. and D. Zaharaki (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry *Minerals Engineering* 20, 1261-1277.
- [25] Komnitsas K., Zaharaki D., Perdikatsis V. (2007). Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *Journal of Materials Science* 42, 3073-3082.
- [26] Lampris C., Lupo R., Cheeseman C.R. (2009). Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants. *Waste Management* 29, 368-373.
- [27] Lea F.M. (1970). *The chemistry of cement and concrete*. Fourth edition, edited by Hewlett P.
- [28] Lee W.K.W., J.S.J. van Deventer, (2002). The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 212, 27–44.
- [29] Lee W.K.W (2003). *Solid – Gel Interactions in Geopolymers*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- [30] Lemougna P.N., K.J.D. MacKenzie (2011). Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International* 37 (8), 3011-3018
- [31] Liew Y.M., Kamarudin H., Mustafa A.M., Luqman M., Nizar I.K., Ruzaidi C.M., (2012). Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, *Construction and Building Materials* 30, 794-802

- [32] MacKenzie K.J.D., M.E. Smith and A. Wong (2007). A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers, *Journal of Materials Chemistry* 17, 5090-5096.
- [33] Madani A. (1990). Silicon-29 and aluminium-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation, *Journal of Physical Chemistry* 94, 760-765.
- [34] McCormick A.V., A.T. Bell and C.J. Radke (1989). Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions, *Journal of Physical Chemistry* 93(5), 1741-1744.
- [35] Molino B., A. Vincenzo, C. Ferone, F. Messina, F. Colangelo, R. Cioffi (2014). Recycling of clay sediments for geopolymer binder production. A new perspective for reservoir management in the framework of Italian legislation: the Occhito reservoir case study. *Materials* 7 (8), 5603-5616.
- [36] Mozgawa W. and J. Deja (2009). Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers, *Journal of Molecular Structure*, *Journal of Molecular Structure* 924-926, 434-441.
- [37] Mustafa A.M., Bakri A., Kamarudin H., Bnhussain M., Khairul Nizar I., Rafiza A.R. and Zarina Y., (2012). The Processing, Characterization, And Properties Of Fly Ash Based Geopolymer Concrete, *Reviews on Advanced Material Science*, 90-97
- [38] Neville A.M. (1994). *Properties of Concrete*, 3rd edition, Longman Scientific & Technical, England.
- [39] North M.R. and T.W. Swaddle (2000). Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions, *Inorganic Chemistry* 39(12), 2661-2665.
- [40] Paillere A.M. (1995). *Application of Admixtures in Concrete*, Rilem Report No. 10, Chapman & Hall, London.
- [41] Palomo A., A. Macias, M.T. Blanco, F. Puertas (1992). Physical, chemical and mechanical characterisation of Geopolymers, In *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, 505-51.
- [42] Panias D., I.P. Giannopoulou, Th. Perraki. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly-ash based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301, 246-254.

- [43] Phair J.W. (2001). Compositional Effects and Microstructure of Fly Ash-Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- [44] Phair J.W. and J.S.J. Van Deventer (2002). Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, *International Journal of Mineral Processing* 66(1-4), 121-143.
- [45] Podvalnyi A.M. (1976). Phenomenological aspect of concrete durability theory, *Matériaux et Constructions* 9(3), 151-162
- [46] Poowancum A., Horpibulsuk S. (2015). Development of low cost geopolymer from calcined sediment clay. *Calcined clays for sustainable concrete* 10, 359-364.
- [47] Posi P., C. Teerachanwit, C. Tanutong, S. Limkamoltip, S. Lertnimoolchai, V. Sata, P. Chindaprasirt (2013). Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block. *Materials and Design* 52, 580-586.
- [48] Powers T.C. (1956). Resistance to weathering-freezing and thawing, *ASTM Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete Aggregates*, 182-187.
- [49] Rees C.A., J.L. Provis, G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2007). Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging. *Langmuir* 23, 8170-8179.
- [50] Reig L., M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzó, C.R. Cheeseman and J. Payá (2013). Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste *Construction and Building Materials* 43, 98-106.
- [51] Riahi S., Nazari A. (2012). The effects of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers, *Ceramics International* 38,4467–4476
- [52] Shi C., Fernandez J.A., Palomo A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research* 41, 750-763.
- [53] Socrates G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd, 3rd edition, England.

- [54] Somna K., Jaturapitakkul C., Kajitvichyanukul P., Chindaprasirt P. (2011), NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel* 90 (6), 2118-2124
- [55] Subaer and A. Van Riessen (2007). Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. *Journal of Materials Science* 42(9), 3117-3123.
- [56] Swanepoel J.C., C.A. Strydom, (2002). Utilization of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry* 17, 1143–1148.
- [57] Tashina M.M., Soriano L., Borrachero M.V., Monzo J., Paya J., (2012), Effect of curing time on the microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on Vitreous Calcium Aluminosilicate, *Bulletin of Materials Science* 36 (2), 245-249.
- [58] Temuujin J., R. P. Williams, A. Riessen (2009i). Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *Journal of materials processing technology* 209, 5276-5280.
- [59] Temuujin J., A. Van Riessen and R. Williams (2009ii). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *Journal of Hazardous Materials* 167, 82-88.
- [60] Usha S., D. Nair, S. Vishnudas (2014). Geopolymer binder from industrial wastes: A review, *International Journal of Civil Engineering and Technology* 5, 219-225.
- [61] Van Deventer J.S.J., J.L. Provis, P. Duxson and G.C. Lukey (2006). Technological, environmental and commercial drivers for the use of geopolymers in a sustainable materials industry, In *Proceedings of the 2006 TMS Fall Extraction and Processing Division: Sohn International Symposium*, vol. 3, San Diego, California, 27–31 August, 241-252.
- [62] Van Jaarsveld J.G.S., J.G.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1996). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, *Minerals Engineering* 10(7), 659-669.

- [63] Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, *Metallurgical Materials Transactions B* 29 (1), 283-291.
- [64] Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and A. Schwartzman (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering* 12(1), 75-91.
- [65] Van Jaarsveld J.G.S. (2000). The Physical and Chemical Characterisation of Fly Ash Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- [66] Weng L., K. Sagoe-Crentsil and T. Brown (2002). Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems. In proceedings of the Geopolymer International Conference, 28–29 October, Melbourne, Australia.
- [67] Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59(3), 247-266.
- [68] Yang Z.X., N.R. Ha, M.S. Jang, K.H. Hwang, B.S. Jun, J.K. Lee (2010). The performance of geopolymer based on recycled concrete sludge. *Ceramic Transactions* 210, 221-224.
- [69] Yip C.K., G.C. Lukey, J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, *Cement and Concrete Research* 38, 554-564.
- [70] Tamizi S., Mustafa Al Bakri A., H. Kamarudin, C. Ruzaidi, J. Liyana, A. Aeslina (2013). Potential of marine clay as raw material in geopolymer composite. *Advanced Materials Research* 626, 963-966.
- [71] Triantafyllou G., K. Komnitsas (2004). Cement industry towards sustainability. *Advances in Mineral Resources Management and environmental Geotechnology*, Hania, Greece
- [72] Willard H.H., L.L. Merritt, J.A. Dean and F.A. Settle (1981). Instrumental methods of analysis, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California.
- [73] Zaharaki D., K. Komnitsas and V. Perdikatsis (2006). Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, In *Proceedings of the 2nd*

International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 25-27 September, Chania Crete, Greece, 63-68.

Διαδίκτυο

- [1] www.geopolymer.org/ (πρόσβαση 05/09/2015)
- [2] www.rae.gr/ (πρόσβαση 13/10/2015)