

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη
Κύπρου**

Νικολαΐδης Ανδρέας

A.M:2008020081

Εξεταστική επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (επιβλέπων)
Εξαδάκτυλος Γεώργιος, Καθηγητής
Γαλετάκης Μιχαήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Χανιά, Δεκέμβριος 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	7
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ	7
1.2 ΦΥΣΙΚΗ ΔΟΜΗ	7
1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ	9
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	9
1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΧΑΛΚΟΥ	13
2.1 ΤΟ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΟ ΕΡΓΟ ΤΗΣ ΣΚΟΥΡΙΩΤΙΣΣΑΣ	13
2.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ	14
2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	14
2.3.1 ΕΞΟΡΥΞΗ	14
2.3.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ	15
2.3.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΣΩΡΟΥΣ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΚΣΚΑΦΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ (ΑΕΚΚ) ΚΑΙ ΠΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ	18
3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΑΕΚΚ	18
3.2 Ο ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΚΚ	19
3.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΠΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	19
3.4 Ο ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΠΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	20
3.5 ΚΟΙΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	22
4.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	22
4.1.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΕΛΜΑΤΩΝ	23
4.1.2 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΤΕΛΜΑΤΩΝ	23
4.1.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	23
4.1.4 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΠΟΛΦΟΥ	24
4.1.5: ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ	25
4.1.6 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	25
4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΕΚΚ	25
4.3 ΠΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ	27
4.3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	27

4.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	28
4.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ	30
4.6 ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ	31
4.7 ΔΟΚΙΜΗ TCLP.....	33
4.8 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	34
4.8.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ – XRD	34
4.8.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ – FTIR	36
4.8.3 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – TG	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	38
5.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΘΛΙΨΗ	38
5.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ.....	38
5.2 ΣΥΝΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΗ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΔΕΚΚ ΚΑΙ ΤΕΦΡΑ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ.....	39
5.2.1 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΤΟΥΒΛΟ.....	40
5.2.2 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΠΛΑΚΙΔΙΟ.....	41
5.2.3 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ.....	43
5.2.4 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	46
5.3 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ	47
5.3.1 ΚΥΚΛΟΙ ΨΥΞΗΣ - ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	48
5.3.2 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ.....	49
5.3.3 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ.....	50
5.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	51
5.4.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)	51
5.4.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (FTIR).....	54
5.4.3 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG)	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	61
6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	61
6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση γεωπολυμερών από τέλματα χαλκοκυρίτη που έχουν ληφθεί από το μεταλλείο χαλκού της Σκουριώτισσας στην Κύπρο, με τη βοήθεια διαφόρων προσμίξεων όπως είναι το οικοδομικό τούβλο, το πλακίδιο, το σκυρόδεμα και η τέφρα Μεγαλόπολης. Η επίδραση των διαφόρων προσμίξεων ερευνάται μέσω δοκιμών αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη, ώστε να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία σύνθεσης και να προσδιοριστούν τα βέλτιστα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους εκείνους που με την πολύτιμη βοήθεια τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την ανάθεση και την επιλογή του θέματος, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και επίβλεψη κατά την πειραματική διαδικασία έως και τη συγγραφή της εργασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο τρόπος προσέγγισης και συνεργασίας μεταξύ του κ. Κομνίτσα και εμού, κατά τη διάρκεια της προπτυχιακής μου εκπαίδευσης ήταν ο βασικότερος λόγος που με ώθησε να ασχοληθώ με τον συγκεκριμένο θεματικό τομέα γνωρίζοντας τα οφέλη που θα αποκομίσω μετά το πέρας της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μ. Γαλετάκη καθώς και τον Καθηγητή κ. Γ. Εξαδάκτυλο για την πολύτιμη βοήθειά τους και τη γενικότερη καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στη Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη της οποίας η αμέριστη βοήθεια και στήριξη έπαιξαν καταλυτικό ρόλο για την ολοκλήρωση της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Αντιγόνη Βλάχου που χωρίς τη βοήθεια της στην πειραματική διαδικασία θα περνούσα τις διπλάσιες ώρες στο εργαστήριο.

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

- Ελέγχου Ποιότητας -Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική
- Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας
- Εμπλουτισμού
- Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από τέλματα μεταλλευτικής βιομηχανίας και ειδικότερα από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη, που προέρχονται μέσω εκχύλισης χαλκού στο μεταλλείο Σκουριώτισσας στην Κύπρο.

Ο σκοπός είναι η αξιοποίηση των τελμάτων για παραγωγή δομικών υλικών ή άλλων προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας. Είναι η πρώτη προσπάθεια που γίνεται για την αξιοποίηση των τελμάτων του μεταλλείου της Σκουριώτισσας που θεωρείται ένα από τα μεγαλύτερα μεταλλεία χαλκού στη Μέση Ανατολή και ίσως ένα από τα αρχαιότερα σε σχετικά συνεχή λειτουργία σε παγκόσμιο επίπεδο.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών έγινε ανάμιξη των τελμάτων χαλκοπυρίτη με απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ), τέφρα Μεγαλόπολης και με διαλύματα NaOH (8 M) και Na₂OSiO₃. Μετά την ανάμιξη και την ομοιογενοποίηση ακολούθησε χύτευση του πολφού, σε χυτοσίδηρες μήτρες και θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν στη συνέχεια σε έλεγχο αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων λήφθηκαν υπόψη οι δύο ακόλουθοι παράγοντες, οι οποίοι δεν μεταβλήθηκαν:

- 1- η θερμοκρασία η οποία ανερχόταν στους 80°C και
- 2- ο χρόνος ωρίμανσης που ήταν επτά ημέρες.

Η μεγαλύτερη αντοχή των δοκιμίων που προέκυψε κατά τις πειραματικές συνθήκες είναι 60,6 MPa. Εν συνεχεία τα βέλτιστα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμές εμβάπτισης σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό καθώς και σε δοκιμές ψύξης/θέρμανσης για τρεις μήνες.

Η εργασία είναι δομημένη στα εξής κεφάλαια:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στην έννοια του γεωπολυμερισμού και παρουσιάζονται οι ιδιότητες, οι μηχανισμοί σχηματισμού, τα πλεονεκτήματα και οι πιθανές εφαρμογές αυτών των υλικών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια στοιχεία για το μεταλλείο χαλκού της Σκουριώτισσας στην Κύπρο, από όπου λήφθηκαν τα τέλματα χαλκοπυρίτη, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για τα υλικά των αποβλήτων εκσκαφών κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) και πιο συγκεκριμένα του σκυροδέματος, του οικοδομικού τούβλου, του πλακιδίου καθώς και της τέφρας Μεγαλόπολης, υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Πραγματοποιείται λεπτομερής χαρακτηρισμός, όσον αφορά την κοκκομετρία και τη χημική σύσταση, των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών όσο και οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής παρουσίαση των αποτελεσμάτων με χρήση πινάκων και διαγραμμάτων, καθώς και αναφορά στη συνδιαχείριση των τελμάτων με ΑΕΚΚ και τέφρα Μεγαλόπολης με βάση τα αποτελέσματα της έρευνας.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία, καθώς και οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και εμβάθυνση επί του πρωτότυπου αυτού θέματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ

Ο βασικός μηχανισμός ενεργοποίησης που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού πιθανώς να έχει χρησιμοποιηθεί ήδη στην αρχαία Μεσοποταμία, στην Αίγυπτο και στη Ρώμη, ενώ στη σύγχρονη εποχή η ανάπτυξη του ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940 με την εργασία του Purdon (Purdon 1940).

Σύμφωνα με τον Purdon (1940), ο οποίος χρησιμοποίησε σκωρία υψικαμίνων και υδροξείδιο του νατρίου για τη σύνθεση γεωπολυμερών, η διεργασία περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα απελευθέρωση των διαλυτοποιημένων Si, Al και Ca, ενώ στο επόμενο στάδιο με τη δράση του αλκαλικού διαλύματος σχηματίζονται ένυδρες αργιλο-πυριτικές φάσεις. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υδροξείδια των αλκαλίων δρουν ως καταλύτες.

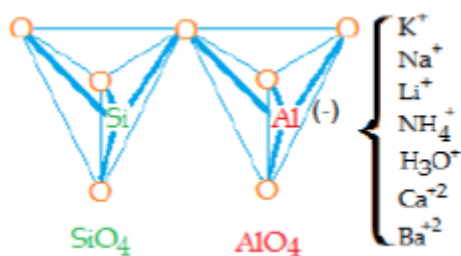
Στα μέσα της δεκαετίας του 1970, διατυπώθηκε μια αμφιλεγόμενη θεωρία (Davidovits, 1987 και 1988) η οποία για την εποχή εκείνη αλλά και για αρκετά έτη στη συνέχεια βρήκε σημαντική αποδοχή. Υποστηρίχθηκε ότι οι πυραμίδες της Αιγύπτου δεν χτίστηκαν με τον τρόπο που πιστευόταν μέχρι τότε, αλλά οι ογκόλιθοί τους χυτεύτηκαν επί τόπου και αφέθηκαν να στερεοποιηθούν δημιουργώντας έτσι ένα τεχνητό ζεολιθικό πέτρωμα. Ερευνητικά προγράμματα που εκπονήθηκαν στη συνέχεια ώστε να αποδειχθεί η παραπάνω θεωρία, οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας ορυκτών με συνδυαστικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται «γεωπολυμερή» λόγω των ομοιοτήτων τους με τα οργανικά πολυμερή (Davidovits, 1994).

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

1.2 ΦΥΣΙΚΗ ΔΟΜΗ

Ο Davidovits υποστηρίζει ότι τα γεωπολυμερή αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si–O–Al, όμοιο με εκείνο των ζεόλιθων, με εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία συνδέονται σε τρεις διευθύνσεις και από κοινού με τα άτομα οξυγόνου. Αυτή είναι φυσικά μια πολύ απλοποιημένη παρουσίαση της πραγματικής δομής, αν και βοηθά σε σημαντικό βαθμό στην κατανόηση των βασικών αρχών του γεωπολυμερισμού. Το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο, καθιστά

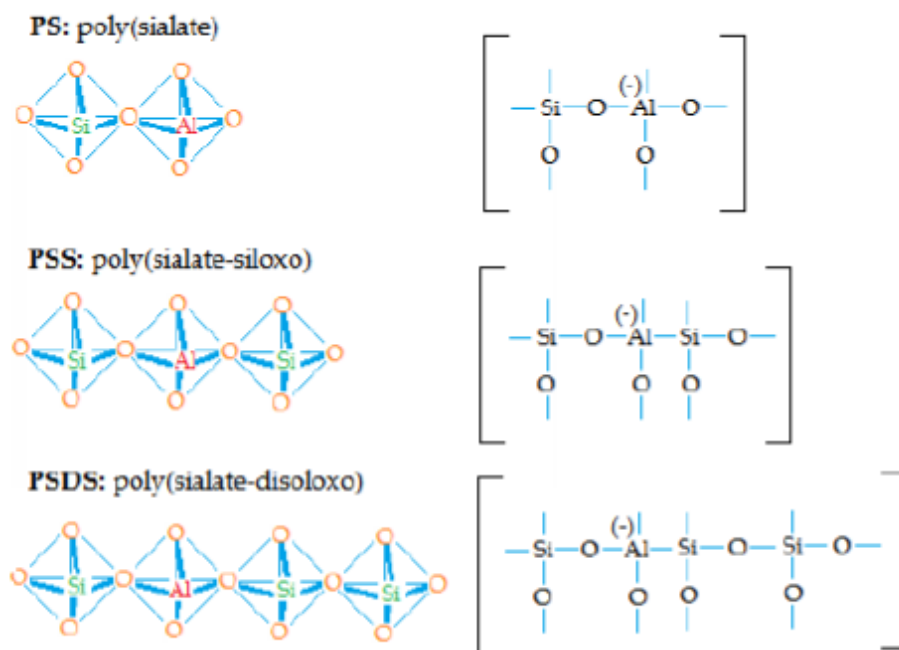
αναγκαία την παρουσία των ισχυρών ηλεκτροθετικών (κατιόντων) K^+ ή Na^+ ώστε η γεωπολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα.



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση πλέγματος Si -O- Al

Προκειμένου να περιγραφούν καλύτερα οι τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές, προτείνεται μια νέα ορολογία, σύμφωνα με την οποία οι δομές αναφέρονται ως:

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



Σχήμα 1.2: Γραφική απεικόνιση των polysialates βάσει του λόγου Si/Al.

Από το Σχήμα 1.2 είναι φανερό ότι δύο ενωμένα τετράεδρα Si και Al αποτελούν μια δομή sialate. Η δομή sialate ενωμένη με ένα επιπλέον τετράεδρο Si σχηματίζει μια δομή sialate-siloxo, ενώ ενωμένη με δύο επιπλέον τετράεδρα Si σχηματίζει μια δομή sialate-disiloxo. Το πρόσημο μείον (-) το οποίο αναγράφεται μέσα στην παρένθεση δηλώνει ότι η εκάστοτε δομή (π.χ η δομή sialate) παρουσιάζει

έλλειμμα ενός αρνητικού φορτίου επειδή το Al δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα (Al_3^+).

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

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

1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

Οι μηχανισμοί που προτείνονται προκειμένου να εξηγήσουν την διαδικασία του γεωπολυμερισμού (Xu & Van Deventer, 2000, Swanepoel & Strydom, 2002, Van Deventer et al., 2002) περιλαμβάνουν συνήθως τα ακόλουθα τρία στάδια τα οποία εξελίσσονται παράλληλα και επομένως καθίσταται αδύνατη η σαφής διάκρισή τους:

- (i) διαλυτοποίηση Si και Al από την επιφάνεια των κόκκων των αργιλοπυριτικών στερεών μέσα σε ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον,
- (ii) σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών που αποτελούνται από πολυμερείς αλυσίδες του τύπου Si-O-Si και /ή Si-O-Al,
- (iii) πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών χημικών ειδών ως προς το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πολυμερούς πλέγματος και
- (iv) δέσμευση των αδιάλυτων κόκκων του αρχικού στερεού υλικού στο γεωπολυμερές πλέγμα και σκλήρυνση όλου του συστήματος προς τη δημιουργία συμπαγών υλικών.

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

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

Η θερμοκρασία που απαιτείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 25°C και 80°C χωρίς να απαιτείται εξωτερική πίεση, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί (π.χ. με πρέσα) σε περιπτώσεις κατά τις οποίες το πορώδες του τελικού προϊόντος απαιτείται να είναι πολύ χαμηλό για συγκεκριμένες εφαρμογές. Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης η δομική συνοχή και η αντοχή των γεωπολυμερών μπορούν να αποκτηθούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, το οποίο μπορεί να μην υπερβαίνει τα 60 λεπτά της ώρας, αναλόγως την υγρασία που περιέχει το

γεωπολυμερές. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70% της τελικής αντοχής αποκτάται κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες της στερεοποίησης.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1.1, η χαμηλή υδροπερατότητα είναι ένα ακόμη χαρακτηριστικό που καθιστά τα γεωπολυμερή κατάλληλα ως συστήματα αδρανοποίησης τοξικών μετάλλων.

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

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

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

Πίνακας 1.2: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (%βάρους της μήτρας) (Davidovits, 1988c)

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

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ικανοποιητική αντίσταση σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης καθώς επίσης και την τάση να μειώνουν σε ικανοποιητικό βαθμό την κινητικότητα των περισσοτέρων βαρέων μετάλλων τα οποία «παγιδεύονται» στη γεωπολυμερική δομή. Επίσης, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μοναδική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, με σημεία τήξης μέχρι και 1400°C και άριστη θερμική συμπεριφορά.

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

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

Έχει διαπιστωθεί ότι η μικροδομή και οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των αρχικών πρώτων υλών. Εκτός από τη χημική σύσταση, το θερμικό ιστορικό των πρώτων υλών παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς του γεωπολυμερισμού, καθώς και των τελικών ιδιοτήτων των προϊόντων (Xu et al., 2010).

1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Λόγω του επιστημονικού ενδιαφέροντος αλλά και της προόδου στην ανάπτυξη της γεωσύνθεσης και των εφαρμογών των γεωπολυμερών, που εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια και συνυπολογίζοντας το χαμηλό κόστος σύνθεσης τους τα νέα αυτά υλικά χρησιμοποιούνται σε πλείστους τομείς της βιομηχανίας είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με διάφορα υλικά πλήρωσης (Κακάλη και Παναγιωτόπουλου 2009).

Οι χρήσεις τους μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής κατηγορίες:

- Δομικά υλικά υποκατάστασης, π.χ. ως υποκατάστατα του τσιμέντου,
- Συστήματα σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων,
- Υλικά σε κατασκευές που απαιτούνται πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά,
- Αδρανοποίηση τοξικών και ραδιενεργών στοιχείων και
- Λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων

Σύμφωνα λοιπόν με τις ιδιότητες των γεωπολυμερών που προαναφέρθηκαν αλλά και στο λόγο Si/Al ο οποίος καθορίζει τις ιδιότητες αυτών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας (Davidovits, 2008).

Πίνακας 1.3: Εφαρμογές των γεωπολυμερών όσο αυξάνεται ο λόγος Si/Al

Λόγος Si/Al	Εφαρμογές
1:1	Τούβλα, κεραμικά, πυρίμαχες συσκευές
2:1	Τσιμέντο και μπετόν με χαμηλό ποσοστό CO ₂ , κάψουλες
3:1	Χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα σύνθετα fiber glass, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά 200 – 1000°C
>3:1	Βιομηχανικά σφράγιστρα 200 – 600°C
20:1<Si/Al<35:1	Θερμομονωτικές και πυρίμαχες σύνθετες ίνες

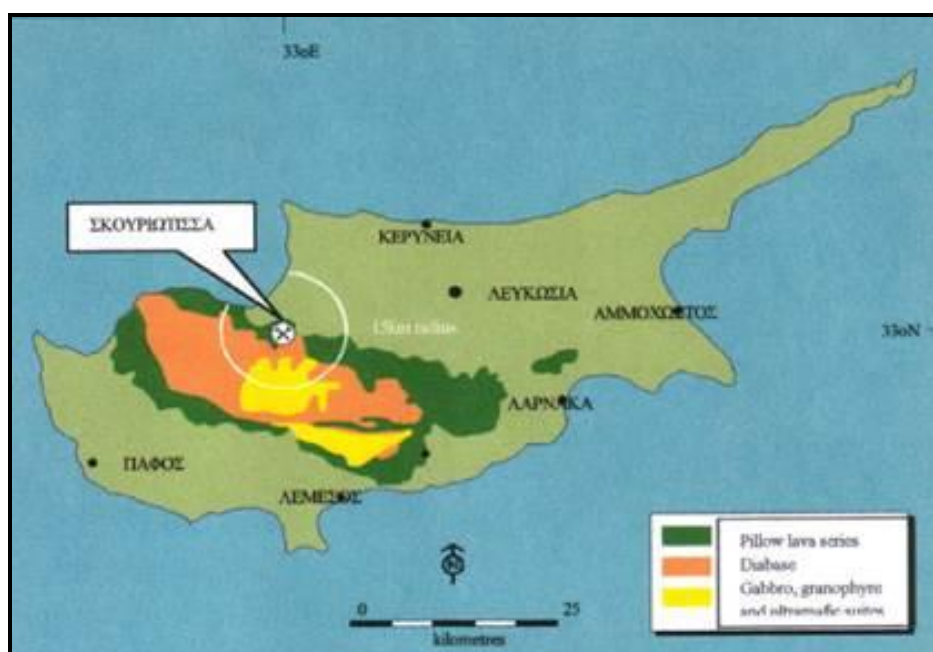
Είναι εμφανές ότι ο γεωπολυμερισμός μπορεί να θεωρηθεί ως μια εναλλακτική τεχνική διαχείρισης διαφόρων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων. Μέσω του γεωπολυμερισμού μπορούν να αξιοποιηθούν μεγάλες ποσότητες επικινδύνων αποβλήτων καθώς επίσης και να περιοριστούν οι αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Συνεπώς ο γεωπολυμερισμός μπορεί να συμβάλλει στη βιώσιμη ανάπτυξη της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας και μεταξύ άλλων να καθιερωθεί ως αποδεκτή από την κοινωνία τεχνολογία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

2.1 ΤΟ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΟ ΣΥΓΚΡΟΤΗΜΑ ΤΗΣ ΣΚΟΥΡΙΩΤΙΣΣΑΣ

Η Hellenic Copper Mines Ltd είναι μεταλλευτική εταιρεία και συστάθηκε το 1994 με σκοπό τη δημιουργία μιας σύγχρονης υδρομεταλλουργικής μονάδας για την παραγωγή χαλκού (Cu) εξαιρετικής ποιότητας, πρώτη φορά από την αρχαία εποχή. Εισάγοντας πρώτη σ' ολόκληρο τον Ευρωπαϊκό χώρο την τεχνολογία Εκχύλισης σε σωρούς – Χημικής επεξεργασίας κυοφορούντος διαλύματος – Ηλεκτρόλυσης (Hear Leaching – Solvent Extraction – Electro winning) παράγει ως προϊόν καθόδους καθαρού χαλκού, πολλαπλασιάζοντας έτσι την προστιθέμενη αξία του ορυκτού πλούτου που εξορύσσει. Το χαλκούχο κοίτασμα το οποίο υφίσταται εκμετάλλευση βρίσκεται στην περιοχή της Σκουριώτισσας, 55 περίπου χιλιόμετρα βορειοδυτικά της Λευκωσίας, στις βόρειες πλαγιές της οροσειράς του Τροόδους, με γεωγραφικό πλάτος 35.09 (35°05'32.44'N) και γεωγραφικό μήκος 32.89 (32°53'36.25'E).

Η Hellenic Copper Mines Ltd είναι σήμερα η μόνη εταιρεία στην Κύπρο που ασχολείται με τη μεταλλευτική παραγωγή συνεχίζοντας μια παράδοση χιλιετιών. Η εταιρεία είναι 100% εξαγωγική και η συμβολή της στην οικονομική ανάπτυξη του τόπου είναι μεγάλη, όχι μόνο για το ύψος των εξαγωγών που πραγματοποιεί, αλλά και επειδή δραστηριοποιείται σε περιοχή που εφάπτεται με τις κατεχόμενες περιοχές της Κύπρου και προσφέρει απασχόληση σε άτομα από την ευρύτερη περιοχή, συμβάλλοντας έτσι στην αναζωογόνηση μη αστικών περιοχών. Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται η μεταλλευτική περιοχή της Σκουριώτισσας.



Σχήμα 2.1: Μεταλλευτική περιοχή της Σκουριώτισσας.

2.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Στην περιοχή της Σκουριώτισσας υπάρχουν τέσσερα χαλκούχα κοιτάσματα: το κοιτάσμα Φουκάσα ή Σκουριώτισσα, το κοιτάσμα Φοίνιξ, το κοιτάσμα Τρία Βουνάρια και το κοιτάσμα των Ιζημάτων Σκουριώτισσας. Τα κοιτάσματα αυτά ανήκουν στη γεωτεκτονική ζώνη του Τροόδους και ειδικότερα στους ορίζοντες των προσκεφαλοειδών λαβών (pillow lavas) και παρουσιάζουν ζωνώδη ανάπτυξη. Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η μεταλλευτική μίσθωση της Σκουριώτισσας από το Google Earth.



Σχήμα 2.2: Μεταλλευτική Μίσθωση, άποψη από το GoogleEarth

2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.3.1 ΕΞΟΡΥΞΗ

Το κύκλωμα παραγωγής αρχίζει με το στάδιο εξόρυξης του μεταλλεύματος από τα μεταλλεία του Φοίνικα και της Φουκάσας καθώς και από τις διάφορες περιοχές παλαιών αποθέσεων της CMC (η εταιρεία η οποία αρχικά είχε τη μίσθωση). Η εξόρυξη γίνεται με περιορισμένη χρήση Εκρηκτικών Υλών καθώς και με βαρέως τύπου εκσκαπτικά μηχανήματα.

Κατά την εξόρυξη γίνεται διαχωρισμός του μεταλλεύματος σε 3 ποιότητες:

- Το πλούσιο μέταλλευμα με περιεκτικότητα σε χαλκό πάνω από 0.275% μέρος του οποίου μεταφέρεται στο Τμήμα Θραύσεως και Κοσκίνισης όπου θα αρχίσει η επεξεργασία του, ενώ το δεύτερο μέρος μεταφέρεται στους σωρούς εκχύλισης όπου θραύεται επιτόπου με τη βοήθεια κινητών σπαστήρων.
- Το μέταλλευμα χαμηλής περιεκτικότητας μεταξύ 0.1% και 0.275%, το οποίο χωρίς να υποστεί καμιά επεξεργασία, μεταφέρεται στους σωρούς εκχύλισης του φτωχού μεταλλεύματος που βρίσκεται στα ανατολικά της μίσθωσης.
- Το στείρο με περιεκτικότητα μικρότερη από 0.1%, το οποίο μεταφέρεται και αποτίθεται στους σωρούς στείρου μεταλλεύματος, είτε σε άλλες τοποθεσίες που απαιτείται ανά περίπτωση.

2.3.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Το τμήμα θραύσης έχει σκοπό την μείωση του μεγέθους του μεταλλεύματος από 1000mm που είναι το μέγιστο του μεταλλεύματος που μεταφέρεται από το μεταλλείο, σε κάτω από 75mm, καθώς και την ταξινόμηση του θραυσμένου υλικού σε δύο κλάσματα. Το χονδρομερές (coarse) υλικό που κυμαίνεται από 15-75mm και το ψιλομερές (fine) που έχει μέγεθος κάτω από 15mm. Ο κύριος λόγος της ανάγκης μείωσης του μεγέθους, είναι η απελευθέρωση των επιφανειών στις οποίες βρίσκονται τα ορυκτά του χαλκού.

Το ψιλομερές (-15mm) τροφοδοτείται στους κοχλιοφόρους υδροταξινομητές όπου ξεπλένεται για απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 0.3mm που εμποδίζουν τη διαπερατότητα στους σωρούς εκχύλισης. Η υπερχειλίση των υδροταξινομητών καταλήγει στους αναδευτήρες του τμήματος εμπλουτισμού μεταλλεύματος, ενώ τα στερεά (-15+0.3mm) στους σωρούς του πλυμένου (washed). Ποσοστό του χονδρομερούς θα οδηγηθεί στους σωρούς εκχύλισης και άλλο ποσοστό θα αναμιχθεί με το πλυμένο σε αναλογία περίπου 50% το οποίο επίσης θα πάει στους σωρούς εκχύλισης.

2.3.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΣΩΡΟΥΣ

Η εκχύλιση είναι η διαδικασία διάλυσης του χαλκού και η μεταφορά του από τα στερεά ορυκτά σε όξινο υδατικό διάλυμα. Όπως προαναφέρθηκε, το φτωχό μέταλλευμα χωρίς καμιά περαιτέρω κατεργασία, μεταφέρεται στους σωρούς εκχύλισης του φτωχού μεταλλεύματος που βρίσκονται στα βορειοανατολικά της μίσθωσης. Μετά την τοποθέτησή του σε σωρούς, διαβρέχεται με αραιό όξινο υδατικό διάλυμα (δύο έως τρία γραμμάρια θειικού οξέος ανά λίτρο διαλύματος) το οποίο διεισδύει μέσα στη μάζα του μεταλλεύματος

διαλύοντας ένα μέρος του περιεχόμενου χαλκού σε θειικό χαλκό CuSO_4 . Το διάλυμα θειικού χαλκού συλλέγεται στις δεξαμενές του ενδιάμεσου διαλύματος από όπου ανακυκλώνεται στους σωρούς του πλούσιου μεταλλεύματος για περαιτέρω εμπλουτισμό.

Το χονδρομερές μαζί με το πλυμένο υλικό που προέρχεται από τους υδροταξινομητές, αποτίθεται στις πλατείες εκχύλισης του πλούσιου μεταλλεύματος με τη χρήση εκσκαπτικών μηχανημάτων ανεστραμμένου κάδου. Το πλούσιο μέταλλευμα τοποθετείται σε σωρούς ύψους 6m και εκχυλίζεται με αραιό όξινο υδατικό διάλυμα το οποίο, καθώς διαπερνά τη μάζα του μεταλλεύματος, διαλύει και μεταφέρει μαζί του τον περιεχόμενο χαλκό σε μορφή CuSO_4 . Το διάλυμα αυτό ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε χαλκό, οδηγείται είτε στις δεξαμενές ενδιάμεσου διαλύματος για να ανακυκλωθεί για περαιτέρω εμπλουτισμό, είτε στις δεξαμενές του πλούσιου διαλύματος για να οδηγηθεί στο εργοστάσιο επεξεργασίας χαλκούχου διαλύματος και ηλεκτρόλυσης για περαιτέρω επεξεργασία.

Στο επόμενο στάδιο, που είναι το στάδιο της επεξεργασίας του διαλύματος, γίνεται χημικά ο καθαρισμός και εμπλουτισμός του κυοφορούντος διαλύματος που προκύπτει από την εκχύλιση, με τη χρήση οργανομεταλλικών εξαγωγέων. Στο στάδιο αυτό διακρίνονται δύο φάσεις:

- Στην πρώτη φάση γίνεται ανάμειξη του κυοφορούντος διαλύματος με έναν οργανικό εξαγωγέα για μεταφορά των ιόντων χαλκού από το διάλυμα στον εξαγωγέα. Μετά τη μεταφορά των ιόντων χαλκού στο οργανικό, το στείρο υδατικό διάλυμα, ανακυκλώνεται για να χρησιμοποιηθεί ξανά για εκχύλιση.
- Στην δεύτερη φάση το «φορτωμένο» με χαλκό οργανικό αναμειγνύεται με ανακυκλούμενο ηλεκτρολύτη που έρχεται από το τμήμα της ηλεκτρόλυσης. Τα ιόντα χαλκού μεταφέρονται στον ηλεκτρολύτη ενώ το οργανικό ανακυκλώνεται πίσω στην πρώτη φάση.

Έπειτα ακολουθεί η ηλεκτρόλυση του πλούσιου ηλεκτρολύτη, ο οποίος προέρχεται από τη δεύτερη φάση του σταδίου επεξεργασίας διαλύματος. Κατά την ηλεκτρόλυση ο χαλκός αποτίθεται στις καθόδους οι οποίες είναι πλάκες από ανοξείδωτο χάλυβα. Μετά την πάροδο περίπου δέκα ημερών και αφού οι πλάκες χαλκού αποκτήσουν συγκεκριμένο βάρος, οι κάθοδοι απομακρύνονται από τα κελιά της ηλεκτρόλυσης. Οι πλάκες χαλκού υφίστανται εκδορά από τις πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα και στοιβάζονται ως τελικό προϊόν έτοιμο προς εξαγωγή. Σημειώνεται ότι το τελικό προϊόν είναι πλάκες χαλκού εξαιρετης ποιότητας με περιεκτικότητα 99.999% Cu.



Σχήμα 2.3: Τελικό Προϊόν-Κάθοδοι χαλκού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΚΣΚΑΦΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ (ΑΕΚΚ) ΚΑΙ ΠΗΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΑΕΚΚ

Τα απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων είναι από τα πιο δύσκολα στην διαχείρισή τους απόβλητα που παράγονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Αντιπροσωπεύουν το **25% - 30%** περίπου του συνόλου των παραγόμενων αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση και αποτελούνται από υλικά, όπως σκυρόδεμα, σίδηρο, τούβλα, πλακίδια επικάλυψης, γύψο, ξύλο, γυαλί, μέταλλα, πλαστικά, αμίαντο και χώμα, υλικά που μπορούν να ανακυκλωθούν. Τα ΑΕΚΚ προκύπτουν από δραστηριότητες όπως η κατασκευή των κτιρίων και των δημοσίων υποδομών, ολική ή μερική κατεδάφιση κτιρίων και υποδομών και η κατασκευή και συντήρηση των οδών.

Τα ΑΕΚΚ έχουν αναγνωριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως ένα ρεύμα αποβλήτων με προτεραιότητα διαχείρισης. Υπάρχει ένα υψηλό δυναμικό για την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των ΑΕΚΚ, δεδομένου ότι ορισμένα από τα υλικά αυτά έχουν μεγάλη αξία. Ειδικότερα, υπάρχει μια νέα αγορά για χρήση αδρανών υλικών που προέρχονται από ΑΕΚΚ για διάφορα κατασκευαστικά έργα. Επιπλέον, η τεχνολογία για το διαχωρισμό και την ανάκτηση των αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων είναι καλά εδραιωμένη, εύκολα προσβάσιμη και γενικά χαμηλού κόστους.

Στην Ελλάδα οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται από τις διάφορες οικοδομικές εργασίες (κατασκευές και κατεδαφίσεις) εκτιμώνται σε 6-7 εκατ. τόνους ετησίως (Μελέτη ΥΠΕΧΩΔΕ 2006), αλλά βαίνουν συνεχώς μειούμενες λόγω της κρίσης στον κλάδο κατασκευών. Δεδομένου ότι μέχρι σήμερα δεν υπήρχε ένα οργανωμένο δίκτυο συλλογής και αξιοποίησης τους, η διαχείριση των υλικών αυτών σήμερα γίνεται αποσπασματικά, δημιουργώντας μεγάλα προβλήματα στο περιβάλλον εξαιτίας της ανεξέλεγκτης διάθεσής τους. (ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ <http://www.eoan.gr/el/>)



Σχήμα 3.1: Απόβλητα εκσκαφών κατασκευών και κατεδαφίσεων.

3.2 Ο ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΚΚ

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

Τα ΑΕΚΚ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση γεωπολυμερών, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων αυτών και την παραγωγή νέων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

3.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Η ιπτάμενη τέφρα δημιουργείται κατά την καύση στερεών καυσίμων και κατακρατείται στη μονάδα ελέγχου των απαερίων καύσης (φίλτρα). Το στερεό καύσιμο αφού κονιοποιηθεί οδηγείται στη διαδικασία της καύσης. Κατά τη θέρμανση του κονιοποιημένου καυσίμου απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά τα οποία αναφλέγονται και στη συνέχεια η φλόγα μεταδίδεται στα στερεά συστατικά. Με την καύση των οργανικών συστατικών, τα ανόργανα συστατικά τήκονται και συνενώνονται σχηματίζοντας σωματίδια διαφόρων διαμέτρων. Τα παραγόμενα σωματίδια, τα οποία είναι κυρίως σφαιρικά, στη συνέχεια υπόκεινται σε άλλες διαδικασίες όπως είναι η διόγκωση, λόγω απελευθέρωσης αερίων από το εσωτερικό ή από επιφανειακές αντιδράσεις με συστατικά των καυσαερίων ή έκρηξη των διογκωμένων σωματιδίων και σχηματισμό σωματιδίων μικρότερων διαστάσεων. (Φαλέγκας, 2014).

Η προέλευση των ορυκτολογικών συστατικών της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να είναι πρωτογενή ορυκτά και φάσεις που περιέχονται στον άνθρακα και δεν έχουν υποστεί κάποια μεταβολή κατά την καύση (πυριτικά, οξειδία και σωματίδια άνθρακα). Δευτερογενείς φάσεις που δημιουργούνται κατά την καύση (μαγνητίτης, αιματίτης, μετα-καολινίτης, μουλίτης, ανυδρίτης, άσβεστος, πυριτικά Ca-Mg, οπτάνθρακας) και τριτογενή ορυκτά και φάσεις που δημιουργούνται κατά τη μεταφορά και αποθήκευση των στερεών αποβλήτων (θειικά, ανθρακικά και οξυ-υδροξείδια).

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

(Vassilev *et al.*, 2003). Στην ίδια μελέτη, το μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν ήταν χαλαζίας και μουλίτης. Το ποσοστό του χαλαζία στις κρυσταλλικές φάσεις κυμαινόταν από 26 έως 37% και του μουλίτη από 32 έως 46%.

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

Σχετικά με τις ελληνικές τέφρες, έχουν χαρακτηριστεί (Parayianni *et al.*, 1996) ως ασβεστο-αργίλο-πυριτικής σύστασης με ποζολανικές ή και υδραυλικές ιδιότητες. Ειδικότερα οι τέφρες περιοχής Πτολεμαΐδας, ανήκουν κατά τα αμερικανικά πρότυπα στην κλάση C δηλαδή στην κατηγορία τεφρών υψηλού ποσοστού CaO, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 15-35%, σε αντίθεση με τις τέφρες της περιοχής Μεγαλοπόλεως που ανήκουν στη κλάση F όπου το CaO είναι μικρότερο του 10% (Tsimas *et al.*, 2000). Ουσιαστικά αυτοί είναι οι κύριοι παράγοντες που διακρίνουν τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες σε ποζολανικές και υδραυλικές

Έτσι, οι τέφρες περιοχής Μεγαλόπολης, στις οποίες το SiO₂ συναντάται σε μεγαλύτερο ποσοστό, εμφανίζουν, κατά κανόνα, μεγαλύτερη ποζολανική δράση, εντονότερη τάση δηλαδή να αντιδράσουν με το Ca(OH)₂ που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου (Φαλέγκας, 2014).

3.4 Ο ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

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

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

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται από αποτεφρωμένες πρώτες ύλες όπως ιπτάμενες τέφρες, σκωρίες ψυκαμίνων και τέφρες πυθμένα παρουσιάζουν υψηλότερη

θλιπτική αντοχή, σε σύγκριση με αυτά που προέκυψαν από μη ασβεστοποιημένες πρώτες ύλες, όπως καολινίτες, αλβίτες και στίλβίτες. Αυτό δείχνει πως οι αποτεφρωμένες πρώτες ύλες φτάνουν σε υψηλότερους βαθμούς γεωπολυμερισμού (Xu *et al.*, 2010).

3.5 ΚΟΙΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

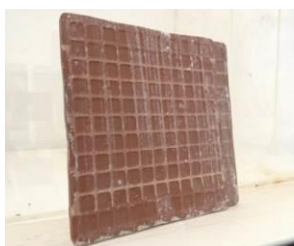
Υπάρχουν πολλές διαφορετικές επιλογές που είναι διαθέσιμες για τη διαχείριση των αποβλήτων. Περιλαμβάνουν την πρόληψη, την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση, την ανάκτηση ενέργειας που παρουσιάζονται με τη σειρά που ορίζεται από την ιεράρχηση των αποβλήτων, όπως αναφέρεται στην Ευρωπαϊκή Οδηγία πλαίσιο για τα απόβλητα. Αυτό σημαίνει ότι η μη παραγωγή αποβλήτων ή η μείωση των αποβλήτων είναι προτιμότερη από την ανακύκλωση. Η ανακύκλωση είναι προτιμότερη από την αποτέφρωση (με ή χωρίς ανάκτηση ενέργειας). Η διάθεση (απόρριψη) είναι η λιγότερο προτιμότερη επιλογή των αποδεκτών μεθόδων για τη διάθεση των αποβλήτων, στο πλαίσιο της πολιτικής της ΕΕ. Θεωρείται ως η έσχατη λύση και πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο όταν όλες οι άλλες επιλογές έχουν εξαντληθεί. Μόνο υλικά που δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, να ανακυκλωθούν ή να υποβληθούν σε άλλη επεξεργασία πρέπει να προωθούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή χωματερές.

Ο όρος «επαναχρησιμοποίηση» αφορά στη διατήρηση του αρχικού προϊόντος, δηλαδή στην αξιοποίηση οικοδομικών υλικών και στην επανένταξή τους στην αγορά. Η ανακύκλωση αφορά στην εκ νέου ένταξη υλικών σε μια παραγωγική διαδικασία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τον αρχικό ή για άλλους σκοπούς. Η ανακύκλωση – επαναχρησιμοποίηση αποτελεί την πλέον περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο διαχείρισης των αποβλήτων. Ο γεωπολυμερισμός ίσως να είναι η πιο σύγχρονη και αποτελεσματική μέθοδος διαχείρισης αυτών των αποβλήτων (Αναστασοπούλου, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Ως πρώτες ύλες (Σχήμα 4.1) για την παραγωγή γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη από το μεταλλείο της Σκουριώτισσας στην Κύπρο, απόβλητα εκσκαφών κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) και ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης.



Σχήμα 4.1: Τέλματα χαλκοπυρίτη Κύπρου, τούβλα, πλακίδια, σκυρόδεμα και τέφρα Μεγαλόπολης (από πάνω προς τα κάτω) πριν και μετά τη λειοτρίβηση.

4.1.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΕΛΜΑΤΩΝ

Τα τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη πριν από τη χρήση τους για την παραγωγή γεωπολυμερών, ξηράθηκαν στους 40 °C για 24 ώρες, λειοτριβήθηκαν ($d_{max}= 163 \mu m$, $d_{50}= 7,7 \mu m$) ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και η αντιδραστικότητά τους και τα γεωπολυμερή που παράγονται να αποκτήσουν μέγιστη αντοχή (Ζαχαράκη, 2005; Zaharaki et al., 2006; Yang et al., 2008) και ομογενοποιήθηκαν ώστε να προκύψει αντιπροσωπευτικό δείγμα.

4.1.2 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΤΕΛΜΑΤΩΝ

Έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες έρευνες και του Εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων της Σχολής ΜΗΧΟΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης, ότι η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό. Όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης τόσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και τελικά η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Komnitsas et al., 2009). Το δείγμα λειοτριβόταν ανά 100 γραμμάρια και για 3 λεπτά μέχρι η κοκκομετρία να φτάσει $-163 \mu m$ ($d_{50}= 7,7 \mu m$). Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε σε μύλους Bico Pulverizer UA και Fritsch-Bico.

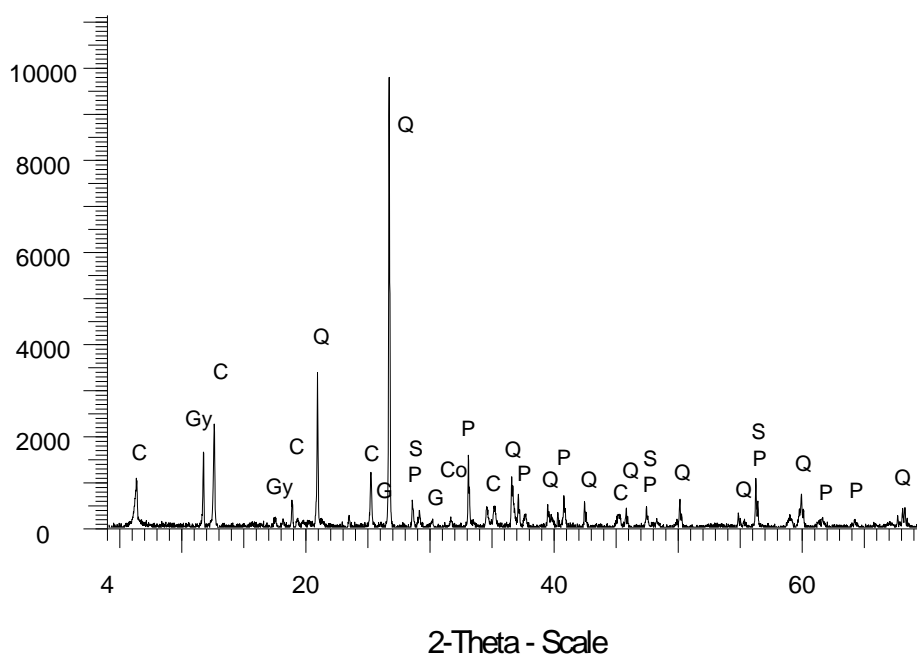
4.1.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Από ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο παρελθόν στο υλικό της υπορροής των κυκλώνων της λίμνης τελμάτων του μεταλλείου της Σκουριώτισσας προέκυψε ο παρακάτω πίνακας που μας δείχνει την ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (πίνακας 4.1.3).

Πίνακας 4.1.3: Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού της υπορροής των κυκλώνων

>60%	60-40%	40-20%	20-8%	8%
Dominant	Abundant	Moderate	small	Trace
	Χαλαζίας (quartz)	Χλωρίτης (Chlorite)	Νατροαλουνίτης (Natrolunite)	Ζαρσίτης (Jerosite)

Στο σχήμα 4.1.4 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD των τελμάτων χαλκοπυρίτη από το οποίο προκύπτει η παρουσία φάσεων όπως χαλαζίας SiO_2 , σιδηροπυρίτης FeS_2 , σφαλερίτης ZnS , γαληνίτης PbS , γύψος $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, κλινόχλωρο $(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$, και κοβελίτης CuS .



Σχήμα 4.1.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD των τελμάτων .(Q: χαλαζίας SiO_2 , P: σιδηροπυρίτης FeS_2 , S: σφαλερίτης ZnS , G: γαληνίτης PbS , Gy: γύψος $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C: κλινόχλωρο $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, Co: κοβελίτης CuS)

Στον πίνακα 4.1.5 δίνεται η χημική σύσταση των τελμάτων χαλκοπυρίτη όπως προσδιορίστηκε μέσω φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Brucker-AXS S2Range.

Πίνακας 4.1.5: Χημική σύσταση τελμάτων χαλκοπυρίτη

Na_2O	MgO	K_2O	CaO	ZrO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CuO	SO_3	TiO_2	LOI*	Σύνολο
0,75	7,72	0,40	1,30	0,88	23,81	10,60	29,88	0,79	12,84	0,35	11,68	100

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

Η απώλεια πύρωσης LOI (Lose of Ignition) αποτελεί την % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από καύση του δείγματος στους 1050°C για 4 ώρες. Η απώλεια πύρωσης δηλαδή δείχνει την έκταση της ενυδάτωσης και την ανθρακοποίηση του ελεύθερου CaO και MgO .

4.1.4 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΠΟΛΦΟΥ

Στον Πίνακα 4.1.6 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της μέτρησης του pH πολφού. Όπως αναμενόταν το pH του πολφού είναι όξινο.

Πίνακας 4.1.6: Αποτελέσματα της μέτρησης pH πολφού

<i>Tailings</i>	
<i>pH</i>	3.15

4.1.5: ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ

Δεν μπορεί να δοθεί μια συγκεκριμένη τιμή για τη διαπερατότητα των τελμάτων, καθώς λόγω της κατά στρώματα απόθεσής τους, παρουσιάζουν σημαντική μείωση στη διαπερατότητα ανάλογα με το βάθος. Εξαιτίας της μεγαλύτερης συμπίεσης από τα υπερκείμενα, ο λόγος κενών των λεπτόκοκκων υλικών μειώνεται με το βάθος και συνεπώς όσο πιο βαθιά βρίσκονται τα τέλματα τόσο πιο μικρή διαπερατότητα παρουσιάζουν.

4.1.6 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Τα τέλματα του μεταλλείου της Σκουριώτισσας ταξινομούνται με βάση την Απόφαση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (2000)/532/EK, την εμπειρία των μελετητών και τα αποτελέσματα των δοκιμών περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού στην εξής κατηγορία:

- ❖ μέταλλα απόβλητα από τη φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν οξεοπαραγωγά υπολείμματα από την επεξεργασία θειούχου μεταλλεύματος.

4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΕΚΚ

Τα ΑΕΚΚ και συγκεκριμένα το σκυρόδεμα (C), τα τούβλα (B) και τα πλακίδια (T), όπου ήταν και οι βασικές προσμίξεις στη σύνθεση των γεωπολυμερών συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές στην περιοχή των Χανίων και πριν τη χρήση καθαρίστηκαν, ξηράνθηκαν στους 40°C για 24 ώρες, λειοτριβήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν ώστε να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα για κάθε κατηγορία. Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε σε μύλους Bico Pulverizer UA και Fritsch-Bico.

Η κοκκομετρία των ΑΕΚΚ φαίνεται στον Πίνακα 4.2. Για την κοκκομετρική ανάλυση όλων των στερεών υλικών χρησιμοποιήθηκε αναλυτής Laser Mastersizer S, Malvern Instruments. (Komnitsas et al., 2015).

Πίνακας 4.2: Κοκκομετρία ΑΕΚΚ

	Σκυρόδεμα (C)	Τούβλα (B)	Πλακάκια (T)
Μέγεθος (μm)	<190	<140	<140
d ₅₀ (μm)	10	6.6	14

Τα ΑΕΚΚ υποβλήθηκαν στην πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) για τον προσδιορισμό πιθανής εκχυλισιμότητας διαφόρων επικίνδυνων στοιχείων που μπορεί να επηρεάσουν τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών, όπως περιγράφηκε από τους Komnitsas et al. (2013) και Temuujin et al. (2013). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων στο διάλυμα έγινε με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin-Elmer Analyst 100. Από τα αποτελέσματα της δοκιμής TCLP προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Pb, Cr και Cd στο εκχύλισμα δεν ξεπερνούν τα 0.7mg/L και είναι σαφώς χαμηλότερες από τα όρια για τα συγκεκριμένα στοιχεία (5, 5 και 1mg/L, αντίστοιχα) (USEPA, 1990). Οι συγκεντρώσεις Cu, Zn, Mn, Ni και Fe (στοιχεία για τα οποία δεν έχουν θεσπιστεί οριακές συγκεντρώσεις), είναι επίσης χαμηλές και δεν ξεπερνούν τα 1.5mg/L. Κατά συνέπεια, η δοκιμή TCLP δεν πραγματοποιήθηκε σε γεωπολυμερή που παράγονται από ΑΕΚΚ.

Στον πίνακα 4.2.1 δίνεται η χημική σύσταση των αποβλήτων εκσκαφών κατασκευών και κατεδαφίσεων όπως προσδιορίστηκε μέσω φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Brucker-AXS S2Range.

Πίνακας 4.2.1: Χημική σύσταση ΑΕΚΚ (% κ.β.)

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

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

4.3 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (<556 μ m, d_{50} = 74 μ m) προέρχεται από τον αντίστοιχο λιγνιτικό σταθμό της Πελοποννήσου. Ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το στερεό υπόλειμμα καύσης του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται από το σημείο καύσης με τα παραγόμενα αέρια και περισυλλέγεται στη μονάδα ελέγχου απαερίων μέσω φίλτρων. Είναι ένα ετερογενές υλικό η σύσταση του οποίου καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του στερεού καυσίμου και τη διαδικασία της καύσης. Η διάθεση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα για τις εγκαταστάσεις καύσης άνθρακα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας που παράγονται καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν κατά την απόθεση και την αξιοποίηση της, προκαλούν σημαντικά προβλήματα κατά την διάθεση της. Από την χημική της σύσταση (Πίνακας 4.3) η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης κατατάσσεται στην κατηγορία των όξινων τεφρών (υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ και Al₂O₃ και χαμηλή σε CaO).

Πίνακας 4.3: Χημική σύσταση τέφρας Μεγαλόπολης(% κ.β)

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	CO ₂	LOI	Σύνολο
7,52	47,68	18,44	9,94	2,76	0,37	1,44	2,65	0,28	0,76	3,87	4,3	100,01

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

4.3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Κατά την καύση οι διάφορες μεταλλικές φάσεις που περιέχονται στον άνθρακα τήκονται, αντιδρούν ή μετασχηματίζονται με ταυτόχρονη ανακατανομή των κύριων συστατικών και των ιχνοστοιχείων. Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα περιλαμβάνουν χαλαζία, αργίλο-πυριτικά ορυκτά όπως ο μουλίτης (Al₆Si₂O₃) και οξείδια του σιδήρου. Ασβεστούχες αργίλο-πυριτικές φάσεις και οξείδια του ασβεστίου/μαγνησίου περιέχονται σε τέφρες που προέρχονται από την καύση άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο.

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

περιέχεται ένα ποσοστό άκαυστου άνθρακα (συνήθως 3 - 4%), ο οποίος απαντάται ως πορώδη σωματίδια με σκελετική δομή.

4.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα ενεργοποίησης μετά από διαλυτοποίηση άνυδρων pellets KOH ή NaOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) σε απιονισμένο νερό και προσθήκη διαλύματος πυριτικού νατρίου (Merck, Na₂O: 7,5-8,5%, SiO₂: 25,5-28,5%). Κατά την παρασκευή του διαλύματος λαμβάνει χώρα εξώθερμη αντίδραση και το διάλυμα θερμαίνεται. Το διάλυμα ενεργοποίησης παραμένει σε μηχανική ανάδευση και θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Έπειτα τα τέλματα και τα προσθετικά υλικά αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται και το μίγμα που προκύπτει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Τα ποσοστά ανάμιξης εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα, που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση, ώστε να προκύψει εύπλαστο μίγμα με στόχο την επακόλουθη στερεοποίησή του. Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) των τελμάτων χαλκοπυρίτη με το διάλυμα ενεργοποίησης. Ο λόγος υγρών προς στερεά (L/S) που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές μεταβαλλόταν, όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του διαλύματος αυξανόταν και ο λόγος. (0,32-0,41)

Πίνακας 4.4: Ενδεικτικά ποσοστά ανάμιξης (% κ.β) τελμάτων χαλκοπυρίτη με διάλυμα ενεργοποίησης

Συγκέντρωση NaOH (M)	Τέλματα Κύπρου (%)	Αλκαλικό διάλυμα (%)	H ₂ O (%)	Διάλυμα Na ₂ SiO ₃ (%)
2	75,55	1,31	16,50	6,64
4	74,57	2,59	16,29	6,55
6	73,59	3,87	16,07	6,47
8	72,66	5,09	15,87	6,39
10	71,75	6,27	15,67	6,31
12	70,84	7,46	15,47	6,23

Μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, το ομοιογενές γεωπολυμερικό μίγμα χυτεύεται σε κυβικές μεταλλικές μήτρες, εσωτερικής ακμής 5 cm που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.1. Οι μήτρες δονούνται για μερικά λεπτά, ώστε να

περιοριστεί ο σχηματισμός φυσαλίδων στο μίγμα και κατ' επέκταση να μην επηρεαστεί η τελική αντοχή των γεωπολυμερών μετά τη θέρμανση. Τα δοκίμια που προκύπτουν είναι κυβικά, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.4.2.



Σχήμα 4.4.1: Μεταλλικές μήτρες χύτευσης γεωπολυμερικού μίγματος.



Σχήμα 4.4.2: Γεωπολυμερή από τέλμα χαλκοπυρίτη και τούβλο

Στη συνέχεια τοποθετούνται σε εργαστηριακό φούρνο MMM GmbH (Γερμανίας) και θερμαίνονται σε θερμοκρασία 80°C για περίπου 2 ώρες μέχρι τα δοκίμια να αποκτήσουν ικανοποιητική σκληρότητα. Στη συνέχεια απομακρύνονται από τις μήτρες και επανατοποθετούνται στους φούρνους κλεισμένα σε πλαστικές σακούλες ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του περιεχόμενου νερού το οποίο συμβάλλει στην έναρξη των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού. Η περίοδος των 7

ημερών θεωρείται κατάλληλη (σε αντιστοιχία με προϊόντα σκυροδέματος) για την απόκτηση ικανοποιητικής δομικής συνοχής.

4.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ

Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν υποβάλλονται σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης, δηλαδή 7 ημέρες. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης χαρακτηρίζονται ως χαμηλού κόστους δοκιμές, ενώ έχουν και το πλεονέκτημα του απλού τρόπου εφαρμογής. Μέσω των δοκιμών αυτών εκτιμάται η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού, καθώς και η χρησιμότητα των προϊόντων που προκύπτουν. Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο «Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης χρησιμοποιώντας τη μηχανή MATEST C123N.



Σχήμα 4.4 : Μηχάνημα μονοαξονικής θλίψης – κονσόλα ελέγχου και καταγραφής δεδομένων.

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

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

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας των δοκιμίων, προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις της βάσης με παχύμετρο. Επιπλέον, προσδιορίστηκε το ύψος κάθε δοκιμίου, προκειμένου να υπολογιστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη. Η έρευνα αποσκοπούσε στο να βρεθεί το γεωπολυμερές με την μεγαλύτερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη. Το κάθε δοκίμιο παρασκευάστηκε μια φορά εκτός σε περιπτώσεις ορατού σφάλματος (Σχήμα 4.4.1) κατά την παρασκευή όπου επαναλήφθηκε η διαδικασία.



Σχήμα 4.4.1: Γεωπολυμερές στο οποίο οι επιφάνειες έχουν αλλοιωθεί λόγω πειραματικού σφάλματος κατά την παρασκευή του και δεν μπορεί να υποστεί δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

4.6 ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

Κατά της πειραματικές συνθήκες η μεγαλύτερη αντοχή των δοκιμίων που προέκυψε είναι 56,6 MPa. Εν συνεχεία το βέλτιστο δοκίμιο υποβλήθηκε σε δοκιμές εμβάπτισης σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό καθώς και σε δοκιμές ψύξης - θέρμανσης για ένα, δύο και τρεις μήνες. Η σύσταση του βέλτιστου δοκιμίου στον πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Αρχική σύσταση για την παραγωγή του ανθεκτικότερου γεωπολυμερούς

Συστατικά	Ποσοστό % κ.β.
Πλακίδια	64,19
Τέλμα χαλκοπυρίτη	6,42
H ₂ O	16,32
NaOH	6,54
Na ₂ SiO ₃	6,54
Σύνολο	100
M NaOH	10

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) θαλασσινό νερό, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διάφορες θαλάσσιες ή υποθαλάσσιες χρήσεις και β) απιονισμένο νερό. Ο όγκος του διαλύματος (απιονισμένο ή θαλασσινό νερό) είναι τόσος ώστε τα δοκίμια να καλύπτονται από το διάλυμα, ενώ όταν κρίνεται αναγκαίο (σε περίπτωση εξάτμισης) προστίθεται επιπλέον διάλυμα ώστε να παραμένει σταθερός ο όγκος. Μετά από κάθε εμβάπτιση υπολογίζεται η διαφορά βάρους των δοκιμίων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 °C και 80 °C.

Μετά από κάθε δοκιμή προσδιορίζεται η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Σε κάθε περίπτωση, παρασκευάστηκαν δοκίμια ελέγχου (control) που δεν υποβλήθηκαν στις παραπάνω δοκιμές, για λόγους σύγκρισης.

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται τα δοκίμια από τέλμα χαλκοπυρίτη και πλακιδίου μετά από εμβάπτισμό σε απιονισμένο νερό για 1, 2 και 3 μήνες αντίστοιχα.



Σχήμα 4.6: Γεωπολυμερή μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 1,2,3 μήνες

Στα δοκίμια που εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό νερό παρατηρήθηκαν εξανθήματα λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης. Εντούτοις κανένα άλλο δοκίμιο δεν παρουσίασε αντίστοιχη συμπεριφορά. Αξίζει να αναφερθεί ότι και το διάλυμα απέκτησε ζελατινώδη υφή λόγω μερικής διαλυτοποίησης των φάσεων των εμβαπτιζομένων γεωπολυμερών (Βλάχου , 2015).

4.7 ΔΟΚΙΜΗ TCLP

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Agilent Technologies 7500c x επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος φασματομετρίας μάζας. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε το 1986 από την EPA (Environmental Protection Agency) (TCLP, 1990) ώστε να προκύψουν επαναλήψιμα αποτελέσματα τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρυπαντές. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων που προστίθενται στα γεωπολυμερή μέσω των τελμάτων χαλκοπυρίτη και κατ' επέκταση ο βαθμός σταθεροποίησής τους.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Κομνίτσας, 2007). Το υλικό λειοτριβείται ώστε να διέρχεται από κόσκινο 9,5 mm, η ειδική επιφάνεια του να είναι ίση ή μεγαλύτερη από $3,1 \text{ cm}^2 / \text{g}$ ή το υλικό να είναι μικρότερο από 1 cm στη μικρότερη του διάσταση. Εάν η επιφάνεια του είναι μικρότερη ή το μέγεθος του μεγαλύτερο από αυτό που προαναφέρθηκε, τότε το υλικό πρέπει να λειοτριβηθεί περαιτέρω.

Στη συνέχεια επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης. Ζυγίζονται 5 g του υλικού (μέγεθος κόκκου $<1 \text{ mm}$), προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και καταγράφεται η ένδειξη του pH. Η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση. Καταγράφεται εκ νέου η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCl, ακολουθεί πολυποποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50°C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν $\text{pH} < 5$, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης, εάν $\text{pH} > 5$ χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

Το 1ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι $4,93 \pm 0,05$.

Το 2ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι $2,88 \pm 0,05$.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, αναμιγνύεται με την πρώτη ύλη, σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος. Η

φιάλη τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και περιστρέφεται με 30 ± 2 rpm για 18 ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκεντρώσεως των εκχυλισμάτων με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin-Elmer Analyst 100. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας αποβλήτων.

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής TCLP προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Pb, Cr και Cd στο εκχύλισμα κάθε υλικού δεν ξεπερνούν τα 0,002 mg/L και είναι σαφώς χαμηλότερες από τα όρια για τα συγκεκριμένα στοιχεία (5, 5 και 1 mg/L, αντίστοιχα) (USEPA, 1990). Οι συγκεντρώσεις Cu, Zn, Mn, Ni και Fe (στοιχεία για τα οποία δεν έχουν θεσπιστεί οριακές συγκεντρώσεις), είναι επίσης χαμηλές και δεν ξεπερνούν τα 3 mg/L. Κατά συνέπεια, η δοκιμή TCLP δεν πραγματοποιήθηκε σε γεωπολυμερή που παράγονται από τέλματα χαλκοπυρίτη.

4.8 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Η μορφολογία των γεωπολυμερών καθώς και οι μηχανισμοί με τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις διερευνήθηκαν μέσω κατάλληλων μεθόδων ορυκτολογικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (X Ray Diffraction - XRD), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis - TG).

4.8.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X – XRD

Η περίθλαση ακτίνων X είναι ένα πολύ σημαντικό ερευνητικό εργαλείο για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των στερεών. Είναι δυνατή η μελέτη της διάταξης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπως επίσης και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Για την ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών και των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) με περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Advance (λυχνία Cu, φάσμα σάρωσης από 3° έως 70° 2θ , βήμα 0.03° , χρόνος μέτρησης 4 sec/βήμα), λογισμικό DiffraC Plus (Bruker) και βάση δεδομένων PDF. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε.

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των περιθλαστικών γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Τα βασικά τμήματα του περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι: η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του

δείγματος. Η μέτρηση των γωνιών γίνεται με χρήση γωνιομέτρου, ενώ η μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X σε οποιαδήποτε γωνία γίνεται με τη βοήθεια σπινθηρομέτρων. Με την καταγραφή και επεξεργασία των εντάσεων των ανακλάσεων που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων αποστάσεων, είναι εφικτός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων στο παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως (Κωστάκης, 1999). Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1 g το κάθε ένα. Το επίπεδο παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Την ίδια στιγμή, ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα (2θ/min) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min), τη μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, με τέτοιο τρόπο ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg:

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

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



Σχήμα 4.8: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X

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

4.8.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ – FTIR

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

Το υπέρυθρο φάσμα των υλικών ερμηνεύεται βάσει ορισμένων γνωστών περιοχών συχνοτήτων με την απορρόφηση να λαμβάνει χώρα μέσα σε στενά όρια. Ωστόσο πολλές φορές, εξαιτίας διαφόρων παρεμβολών, παρατηρείται κάποια μετατόπιση των ορίων αυτών είτε λόγω της ηλεκτροαρνητικότητας των γειτονικών ζωνών ή ατόμων είτε λόγω της χωρικής γεωμετρίας των μορίων. Ορισμένες ομάδες ατόμων απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία σε περισσότερες από μια περιοχές συχνοτήτων. Ο διαχωρισμός των ομάδων αυτών είναι εφικτός μόνο από χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων για τις οποίες η ακτινοβολία δεν απορροφάται από όλες τις ομάδες (Βλάχου, 2015). Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η καθαρότητα του δείγματος. Όσα πιο πολλά συστατικά έχει ένα δείγμα τόσο πιο πολύπλοκο είναι το φάσμα και επομένως πιο δύσκολη η ανάλυσή του (Socrates, 2001).

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

Elmer Model 1000 και κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής Specac Model 7009 στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογο-νανθράκων.

4.8.3 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – TG

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

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

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

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

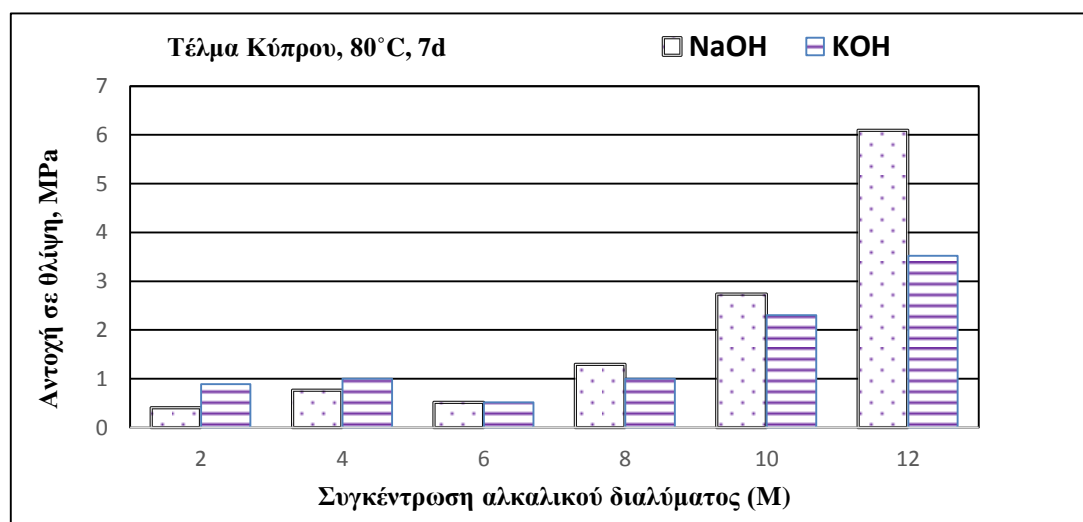
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών από τέλματα χαλκοπυρίτη Κύπρου σε συνδιαχείρηση με ΑΕΚΚ και τέφρα Μεγαλόπολης. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν και καθορίζουν την αντοχή των γεωπολυμερών είναι η αλκαλικότητα των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων ενεργοποίησης, η ορυκτολογία και τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών, η θερμοκρασία θέρμανσης και η περίοδος γήρανσης. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μελετήθηκε μέσω εμβάπτισης τους σε απιονισμένο και σε θαλασσινό νερό, και μέσω υποβολής τους σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης.

5.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΘΛΙΨΗ

5.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Στο Σχήμα 5.1.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος (ΚΟΗ και ΝΑΟΗ) στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από τέλματα χαλκοπυρίτη (Τέλμα Κύπρου) αποκλειστικά, μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία 80 °C για 7 ημέρες.

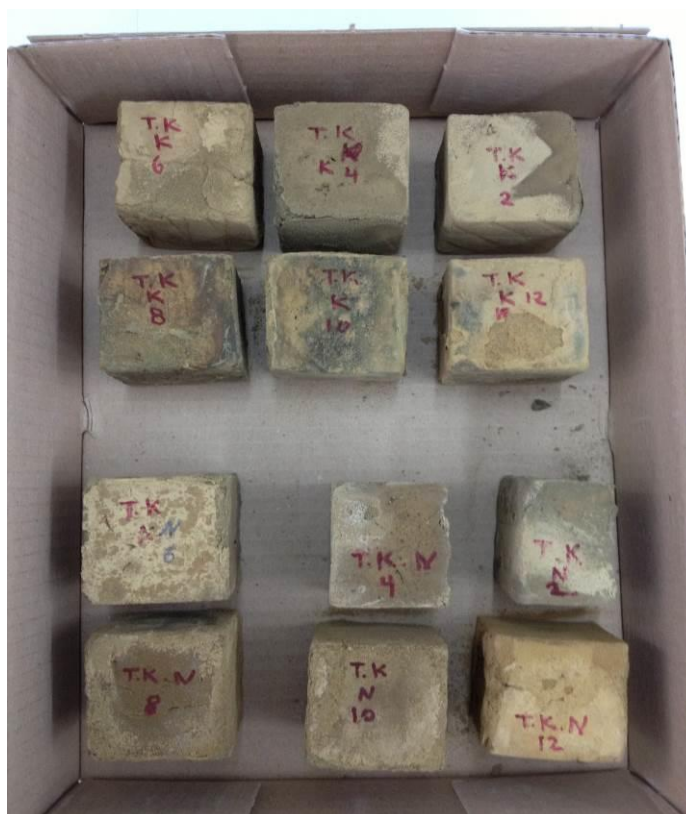


Σχήμα 5.1.1: Επίδραση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος (ΚΟΗ και ΝΑΟΗ) στην αντοχή των γεωπολυμερών από Τέλμα Κύπρου.

Από το Σχήμα 5.1.1 προκύπτει ότι τα γεωπολυμερή που παράγονται με χρήση διαλύματος ΝΑΟΗ σε συγκέντρωση 8 Μ και πάνω παρουσιάζουν γενικά υψηλότερες αντοχές σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα ΚΟΗ. Η αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, ενώ με χρήση διαλύματος 12 Μ ΝΑΟΗ σχεδόν διπλασιάζεται (6,1 ΜΡα)

σε σχέση με την αντοχή των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με χρήση 12 Μ ΚΟΗ (3,5 ΜΡα). Στη συνέχεια λόγω των καλύτερων αντοχών στις υψηλές συγκεντρώσεις με διάλυμα ΝΑΟΗ επιλέγουμε να συνεχίσουμε με το συγκεκριμένο, με συγκεντρώσεις διαλύματος ενεργοποίησης 6Μ, 8Μ, 10Μ, και 12Μ.

Σε κάθε περίπτωση, το υδροξείδιο του αλκαλίου που χρησιμοποιείται προκαλεί μερική διαλυτοποίηση του Si και του Al που περιέχονται στις πρώτες ύλες ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση και να σχηματιστούν οι γεωπολυμερικές δομές. Στο σχήμα 5.1.2 παρουσιάζονται τα γεωπολυμερή από τέλμα Κύπρου (ΤΚ) και διαλυμάτων ενεργοποίησης ΝΑΟΗ και ΚΟΗ σε συγκεντρώσεις από 2Μ έως 12Μ πριν τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.



Σχήμα 5.1.2: Γεωπολυμερή από Τέλμα Κύπρου και διαλύματα ενεργοποίησης ΝΑΟΗ και ΚΟΗ πριν τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

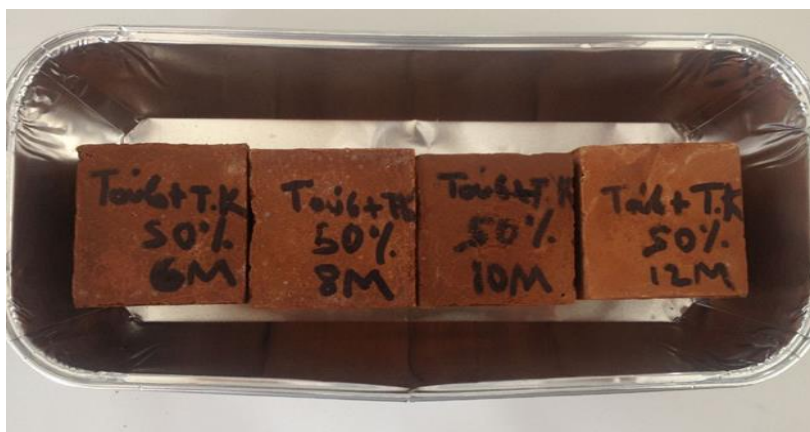
5.2 ΣΥΝΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΗ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΑΕΚΚ ΚΑΙ ΤΕΦΡΑ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ.

Η δυνατότητα συνδιαχείρισης των τελμάτων Κύπρου με τα ΑΕΚΚ αλλά και με βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως η ιπτάμενη τέφρα, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση τους. Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που παράγονται μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου με τούβλα, πλακίδια, σκυρόδεμα και τέφρα Μεγαλόπολης σε ποσοστό 10, 30 και 50% κ.β καθώς και αλκαλικής ενεργοποίησης

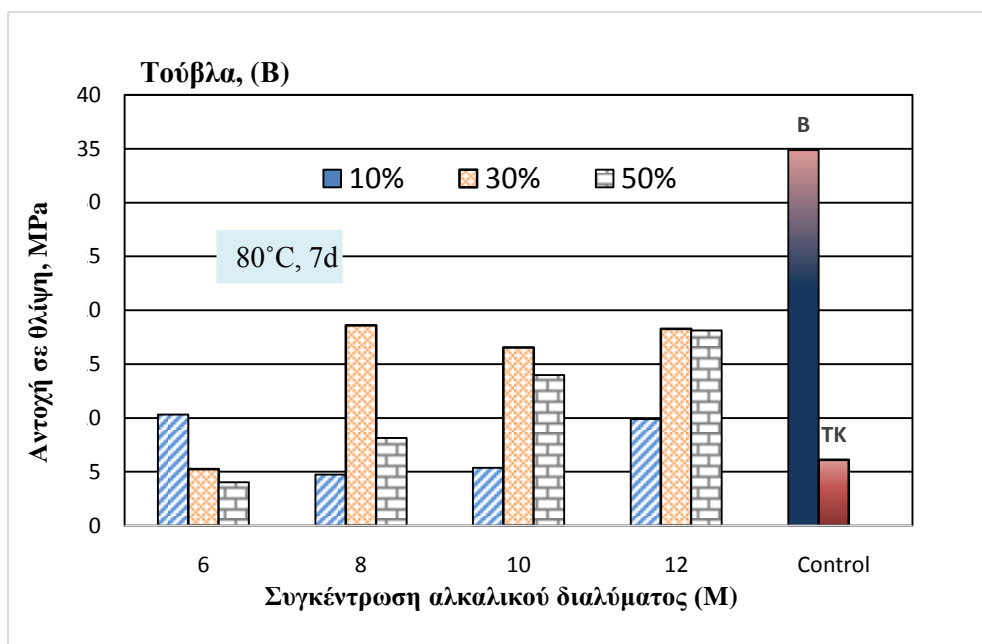
με διάλυμα NaOH σε συγκεντρώσεις 6, 8, 10 και 12M παρουσιάζεται στις παρακάτω ενότητες.

5.2.1 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΤΟΥΒΛΟ

Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών που παράγονται μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου (TK) και οικοδομικού τούβλου (B) σε ποσοστό 10, 30 και 50% κ.β. και αλκαλικής ενεργοποίησης με διάλυμα NaOH σε συγκεντρώσεις 6, 8, 10, και 12 M , παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2.2., καθώς και τα γεωπολυμερή που προκύπτουν στο Σχήμα 5.2.1. Σε κάθε περίπτωση τα δοκίμια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C για περίοδο 7 ημερών.



Σχήμα 5.2.1: Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου και οικοδομικού τούβλου.



Σχήμα 5.2.2: Αντοχή των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) με προσθήκη 10% ,30% 50% κ.β. τούβλα (B) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH.

Όταν αναμιγνύονται τέλματα Κύπρου με τούβλα, η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σημαντικά, σε σχέση με τα γεωπολυμερή από τούβλα (control B). Αντίθετα σε σχέση με τα γεωπολυμερή από τέλματα Κύπρου (control TK) η αντοχή αυξάνεται. Όταν η προσθήκη τούβλων είναι 30% η αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται και φθάνει τη μέγιστη τιμή (18,6 MPa), για συγκέντρωση 8M. Φαίνεται όμως ότι όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι μεταξύ 8 και 12 M η αντοχή δεν επηρεάζεται και κυμαίνεται περίπου στα ίδια επίπεδα. Με την προσθήκη 10% κ.β. τούβλου οι αντοχές είναι γενικά χαμηλές με την μεγαλύτερη να φτάνει τα 10,3 MPa, ενώ με ποσοστό προσθήκης 50% η αντοχή αυξάνεται μέχρι τα 18 MPa.

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

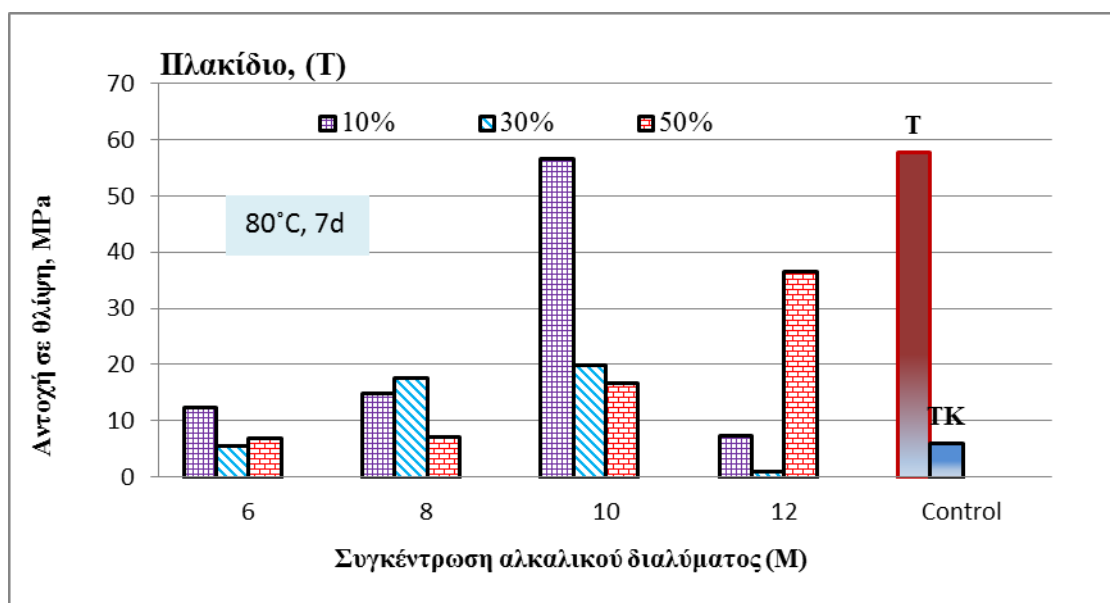
5.2.2 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΠΛΑΚΙΔΙΟ

Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου (TK) και πλακιδίων (T) παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2.3. Τα δοκίμια έχουν παρασκευαστεί με ανάμιξη των πρώτων υλών σε ποσοστά ανάμιξης 10, 30 και 50% κ.β. σε συνάρτηση με την αλκαλικότητα του διαλύματος NaOH (6-12 M). Μετά την παρασκευή των δοκιμίων, αυτά θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C για περίοδο 7 ημερών και ακολούθησε η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης όπου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα. Στο Σχήμα 5.2.3 παρουσιάζονται τα γεωπολυμερή που προκύπτουν.



Σχήμα 5.2.3: Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου και πλακιδίου.

Στο Σχήμα 5.2.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) και πλακιδίων (T) σε συνάρτηση με το αλκαλικό διάλυμα.



Σχήμα 5.2.4: Αντοχή των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) με προσθήκη 10%, 30%, και 50% κ.β. πλακιδίων (T) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH.

Από το Σχήμα 5.2.4 αποδεικνύεται ότι τα πλακίδια (T) είναι το υλικό που γεωπολυμερίζεται με μεγαλύτερη επιτυχία από τα ΑΕΚΚ. Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης τους είναι αλκαλικότητα διαλύματος NaOH 10 M και ποσοστό προσθήκης πλακιδίων 10% κ.β. Τα δοκίμια που παρασκευάζονται σε αυτές τις συνθήκες αποκτούν ιδιαίτερα υψηλή αντοχή σε θλίψη που φτάνει τα 56,6 MPa και προσεγγίζει τις τιμές των γεωπολυμερών από πλακίδια (control T) που έχουν αντοχή σε θλίψη 57,8 MPa. Όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση του διαλύματος (6, 8 και 12 M), η

αντοχή των τελικών προϊόντων μειώνεται (12,4, 14,9 και 7,3 MPa αντίστοιχα). Πιθανότατα οι χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (6 και 8 M) δεν επαρκούν για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, ενώ η χρήση περίσσειας NaOH (12 M) δεν συντελεί στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων καθώς αυτή δεν φαίνεται να αντιδρά με τις πρώτες ύλες. Στα υπόλοιπα ποσοστά προσθήκης πλακιδίων η αντοχή των δοκιμίων κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα με μόνη εξαίρεση στο ποσοστό 50% και με συγκέντρωση διαλύματος 12 M όπου η αντοχή φτάνει τα 36,6 MPa.

5.2.3 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου (TK) και σκυροδέματος (C) παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2.4. Τα δοκίμια έχουν παρασκευαστεί μετά από ανάμιξη των πρώτων υλών σε ποσοστά ανάμιξης 10, 30 και 50% κ.β. σε συνάρτηση με την αλκαλικότητα του διαλύματος NaOH (6-12 M). Μετά την παρασκευή των δοκιμίων, αυτά θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C για περίοδο 7 ημερών και ακολούθησε η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης όπου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα.

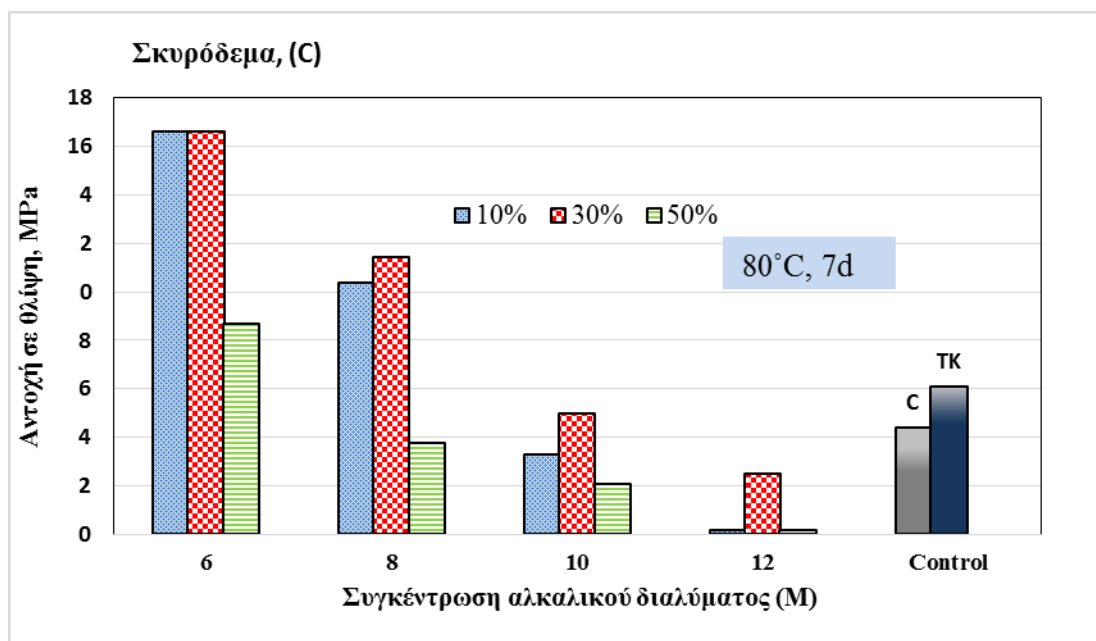


Σχήμα 5.2.4: Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου και σκυροδέματος.

Να τονίσουμε ότι κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και σκυροδέματος, ορισμένα δοκίμια μετά το πέρας της περιόδου γήρανσης είχαν σαν αποτέλεσμα να σπάσουν, με συνέπεια να μην υποστούν την δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Αυτό οφείλεται στο ότι το ασβέστιο που περιέχεται σε υψηλό ποσοστό στο σκυρόδεμα (65,42%) καταναλώνει μέρος του διαλύματος NaOH το

οποίο δεν επαρκεί πλέον για την επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων.

Στο Σχήμα 5.2.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) και σκυροδέματος (C) σε συνάρτηση με το αλκαλικό διάλυμα NaOH. Τα δοκίμια τα οποία δεν υπέστησαν τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης συμβολίζονται με μηδενική αντοχή.



Σχήμα 5.2.5: Αντοχή των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) με προσθήκη 10%, 30%, και 50% κ.β. σκυροδέματος (C) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH.

Τα γεωπολυμερή μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου (TK) και σκυροδέματος (C), (Σχήμα 5.2.5) αποκτούν την υψηλότερη αντοχή (16,6 MPa) όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι 6 M και με ποσοστό προσθήκης σκυροδέματος 10 και 30% κ.β. για περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Με την αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος NaOH, παρατηρείται σημαντική μείωση στην αντοχή των τελικών προϊόντων. Ωστόσο όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH φτάνει τα 12 M μόνο το γεωπολυμερές με ποσοστό προσθήκης σκυροδέματος 30% κ.β. υπόκειται δοκιμή σε μονοαξονική θλίψη, δίδοντας αντοχή λίγο πάνω από 2 MPa. Η μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών σε όλες τις συνθήκες σύνθεσης για 8, 10 και 12 M NaOH, αποδίδεται στην αύξηση της ποσότητας ασβεστίου στο γεωπολυμερικό μίγμα. Θεωρείται ότι αυξάνοντας το % ποσοστό προσθήκης του σκυροδέματος, υλικού που δεν γεωπολυμερίζεται επαρκώς, δεν ευνοεί τις γεωπολυμερικές αντιδράσεις, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σκυροδέματος σε CaO.

Στον πίνακα 5.2.1 παρουσιάζονται οι μοριακοί λόγοι διαφόρων οξειδίων που εντοπίζονται στα control γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ και πιο συγκεκριμένα από τούβλα (B), πλακίδια (T) και σκυρόδεμα (C) ώστε να συσχετιστούν με την αντοχή των τελικών προϊόντων. Η υψηλή αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια οφείλεται κυρίως στον υψηλό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (12,67). Τα γεωπολυμερή από τούβλα, που

έχουν σαφώς μικρότερο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6,86), αποκτούν χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη. Η υψηλή περιεκτικότητα των πρώτων υλών σε αργίλιο επηρεάζει αρνητικά την αντοχή των γεωπολυμερών που προκύπτουν, ενώ επιπλέον οι υψηλοί λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ στο αρχικό μίγμα απαιτούν μεγάλο χρόνο στερεοποίησης και οι χαμηλοί λόγοι, οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή (Provis et al., 2010; Chindaprasirt et al., 2013).

Πίνακας 5.2.1: Μοριακοί λόγοι οξειδίων στο γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα (C), τούβλα (B) και πλακάκια (T)

	Σκυρόδεμα (C)	Τούβλα (B)	Πλακάκια (T)
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	1,06	0,17	0,12
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	9,37	6,86	12,67
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,94	1,19	1,48
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	8,5	7,38	9,03
$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	7,09	5,46	9,38
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	7,52	0,95	1,1
$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$	0,12	3,31	4,81

Όσον αφορά στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, που έχουν ενδιάμεσο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,37), η εξαιρετικά χαμηλή αντοχή τους οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στην υψηλή περιεκτικότητα σε CaO , η οποία είναι περίπου 65%. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Ca επηρεάζει το λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$, ο οποίος για τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα είναι πολύ χαμηλός (μόλις 0,12) σε σχέση με τις τιμές του λόγου για τα γεωπολυμερή από πλακάκια και τούβλα (4,81 και 3,31, αντίστοιχα). Επιπλέον, η χαμηλή αντοχή των γεωπολυμερών από σκυρόδεμα σχετίζεται με την έλλειψη σχηματισμού άμορφου αργιλοπυριτικού gel. Σημαντικός θεωρείται επίσης και ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Εάν είναι υψηλός (γεωπολυμερικό μίγμα από σκυρόδεμα 9,94) συνήθως τα τελικά προϊόντα δεν αποκτούν υψηλή αντοχή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ένα ποσοστό του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης μπορεί να μην αντιδράσει και είτε να παραμείνει στον αρχικό πολφό υπό μορφή ευδιάλυτων αλάτων, είτε να μεταφερθεί στην επιφάνεια των δοκιμίων και να συμβάλει μέσω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης στο σχηματισμό εξανθημάτων. Ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ σχετίζεται με τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος που απαιτείται στο γεωπολυμερισμό. Όταν είναι υψηλός (πλακάκια: 9,03) σημαίνει ότι υπάρχει επαρκής ποσότητα νερού για συμμετοχή στις γεωπολυμερικές αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό τα δοκίμια τοποθετούνται σε πλαστικές σακούλες κατά την περίοδο ωρίμανσης, ώστε να αποφεύγεται η ταχεία εξάτμιση του νερού.

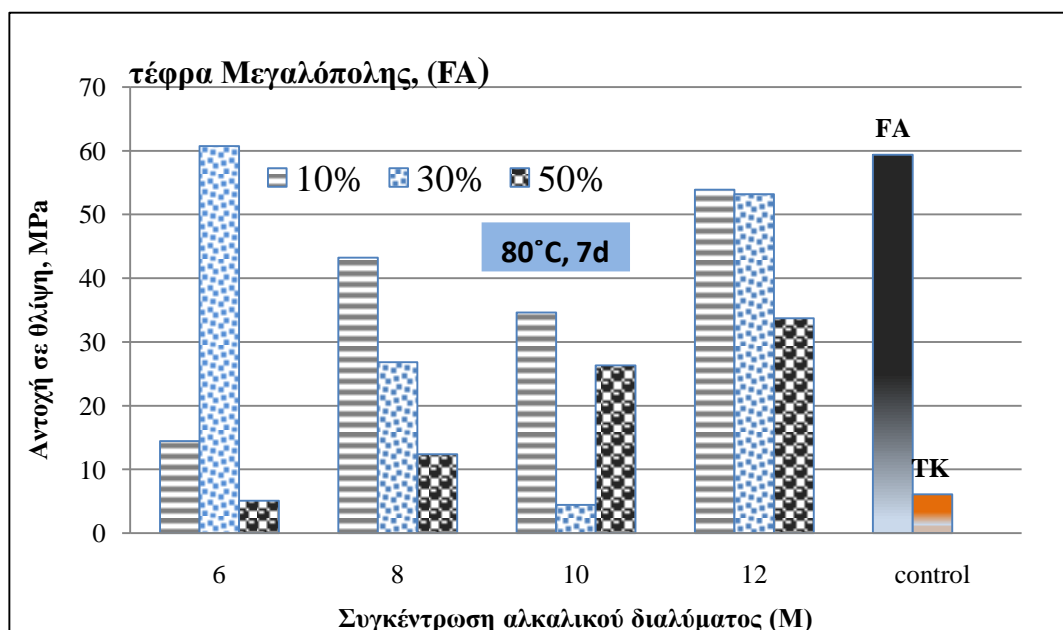
5.2.4 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΚΥΠΡΟΥ ΜΕ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου (TK) και ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA) παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2.5. Τα δοκίμια έχουν παρασκευαστεί μετά από ανάμιξη των πρώτων υλών σε ποσοστά ανάμιξης 10, 30 και 50% κ.β. σε συνάρτηση με την αλκαλικότητα του διαλύματος NaOH (6-12 M). Μετά την παρασκευή των δοκιμίων, αυτά θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C για περίοδο 7 ημερών και ακολούθησε η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης όπου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα.



Σχήμα 5.2.5: Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου και τέφρα Μεγαλόπολης.

Στο Σχήμα 5.2.6 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) και τέφρα Μεγαλόπολης (FA) σε συνάρτηση με το αλκαλικό διάλυμα NaOH.



Σχήμα 5.2.6: Αντοχή των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (TK) με προσθήκη 10%, 30%, και 50% κ.β. ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH.

Από το Σχήμα 5.2.6 παρατηρείται ότι η αντοχή των γεωπολυμερών που προκύπτουν μετά από ανάμιξη τελμάτων Κύπρου (TK) και τέφρας Μεγαλόπολης (FA), μειώνεται πολύ λίγο σε σχέση την αντοχή των δοκιμίων control (FA) που φτάνουν τα 59,4 MPa. Η αντοχή ξεπερνά τα 60 MPa όταν το προστιθέμενο ποσοστό της τέφρας είναι 30% κ.β., ενώ όταν μειώνεται σε 10% η αντοχή αυξάνεται από τα 15 MPa μέχρι 53 MPa καθώς αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις (6, 8, 10 και 12 M NaOH). Με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης τέφρας σε 50% κ.β. παρατηρείται μια σταθερή άνοδος στην αντοχή των δοκιμίων με την μεγαλύτερη να φτάνει τα 33 MPa. Επίσης γίνεται εμφανές ότι η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης ενισχύει σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου (control TK). Ωστόσο, η αντοχή δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αλκαλικότητα του διαλύματος, όταν είναι 12 M καθώς οι τιμές των αντοχών που προκύπτουν είναι συγκρίσιμες.

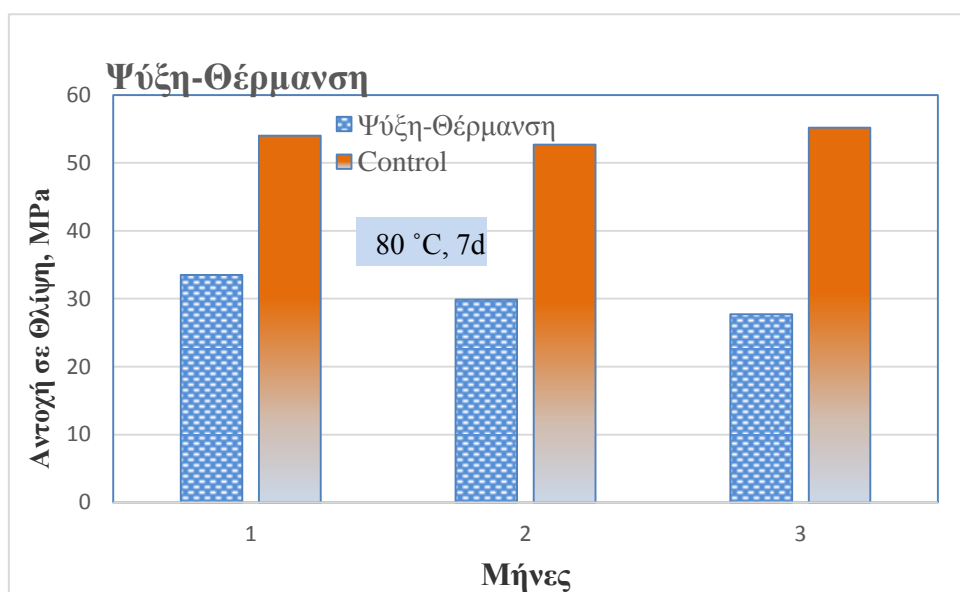
5.3 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

Για τον προσδιορισμό της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου με ΑΕΚΚ και τέφρα Μεγαλόπολης, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες υποβλήθηκαν σε διάφορες δοκιμές. Εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα απιονισμένου και θαλασσινού νερού για χρονικό διάστημα 1,2 και 3 μήνες και υποβλήθηκαν σε διήμερους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -10 και 80 °C για το ίδιο χρονικό διάστημα. Στο σημείο αυτό να αναφέρουμε πως κατά τις δοκιμές

ανθεκτικότητας παρασκευάστηκαν δοκίμια control (βέλτιστης σύστασης) τα οποία δεν υποβλήθηκαν στις παραπάνω δοκιμές για λόγους σύγκρισης.

5.3.1 ΚΥΚΛΟΙ ΨΥΞΗΣ - ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και πλακιδίων που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες (Πίνακας 4.6) και υποβλήθηκαν σε 48ωρους κύκλους ψύξης – θέρμανσης μεταξύ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3.1. Η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν υποβλήθηκαν στις παραπάνω δοκιμές, δίνεται για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 5.3.1: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και πλακίδια όταν υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης – θέρμανσης για περίοδο 1, 2 και 3 μηνών.

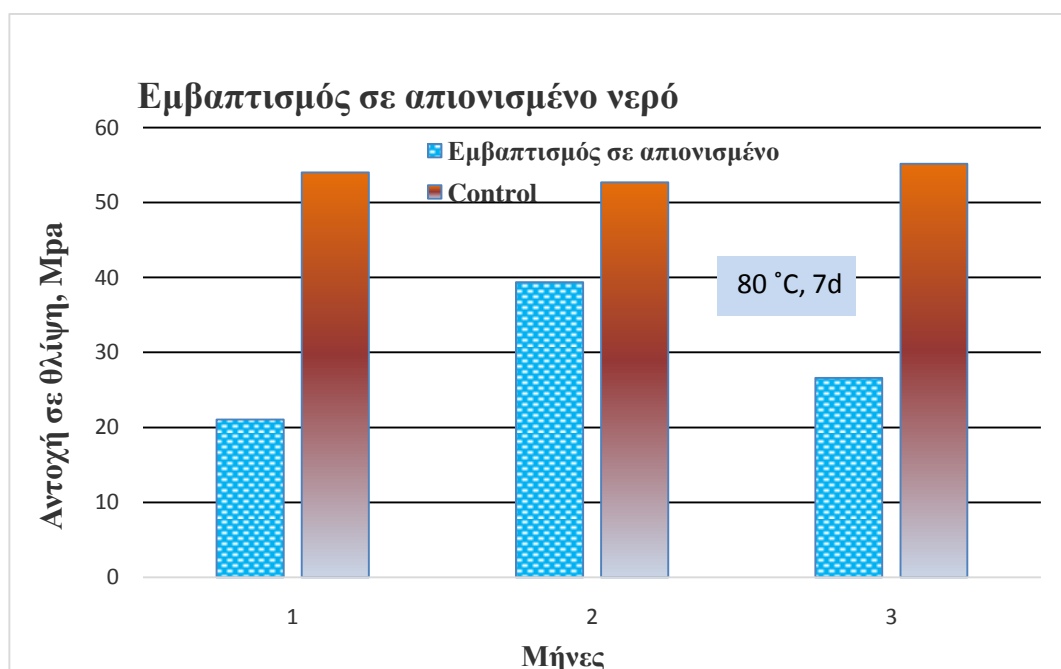
Από το Σχήμα 5.3.1 παρατηρείται ότι η αντοχή των control γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο η δομική ακεραιότητα των γεωπολυμερών επηρεάζεται σημαντικά κατά την υποβολή σε 48ωρους κύκλους ψύξης – θέρμανσης. Τα γεωπολυμερή που υποβάλλονται σε 48ωρους κύκλους ψύξης - θέρμανσης παρουσιάζουν μικρή μείωση της αντοχής τους από 54 MPa σε 33,5 MPa μετά από 1 μήνα. Για μεγαλύτερες περιόδους η αντοχή των γεωπολυμερών ουσιαστικά μειώνεται ελαφρά (29,9 MPa μετά από 2 μήνες και 27,7 MPa μετά από 3 μήνες) αλλά θεωρείται ότι ουσιαστικά δεν μεταβάλλεται.

Η απώλεια αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται κυρίως στην δημιουργία μικρορωγματώσεων όταν υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης. Το βάρος των control γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται, ενώ μια μικρή απώλεια βάρους, έως περίπου 2%, μετρήθηκε για τα γεωπολυμερή από μετά από 3 μήνες δοκιμών σε

κύκλους ψυξης – θέρμανσης. Αυτό μπορεί να εξηγήσει σε κάποιο βαθμό και τη μείωση βάρους που παρατηρήθηκε.

5.3.2 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ

Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και πλακιδίων που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες (Πίνακας 4.6) και εμβάπτιστηκαν σε απιονισμένο νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3.2. Για λόγους σύγκρισης σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν έχουν υποβληθεί στις εν λόγω δοκιμές.



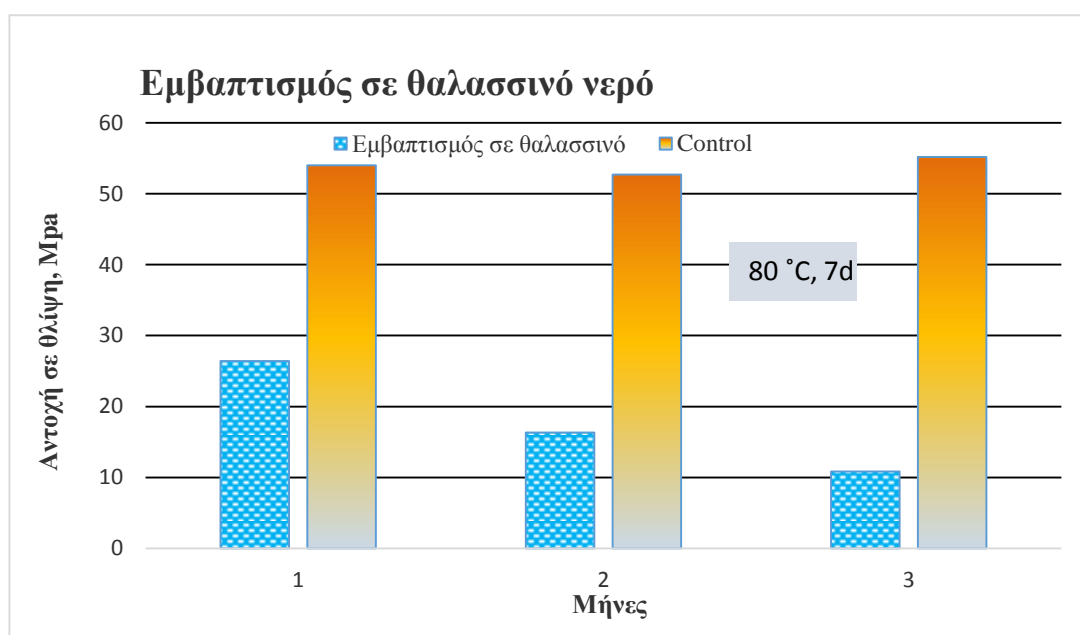
Σχήμα 5.3.2: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και πλακίδια όταν εμβάπτιζονται σε απιονισμένο νερό για περίοδο 1, 2, και 3 μηνών.

Από το Σχήμα 5.3.2 παρατηρείται ότι η αντοχή των control γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο η δομική ακεραιότητα των γεωπολυμερών επηρεάζεται σημαντικά μετά την εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε απιονισμένο νερό. Μετά από ένα μήνα η αντοχή από 53 MPa μειώνεται σε λίγο πάνω από 20 MPa όπου είναι και η χαμηλότερη αντοχή που αποκτούσαν τα γεωπολυμερή στη συγκεκριμένη δοκιμή ανθεκτικότητας. Στους δύο μήνες η αντοχή από 52 MPa μειώνεται στα 39 MPa, την μεγαλύτερη που απέκτησαν τα γεωπολυμερή κατά την διάρκεια του πειράματος, ενώ στους τρεις μήνες από 55 MPa η αντοχή έφτασε στα 37 MPa. Η απώλεια αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται κυρίως στην απορρόφηση νερού σε δοκιμές εμβάπτισης όπου αυξάνουν και το βάρος τους. Η αντοχή που

αποκτούν τα τελικά προϊόντα είναι σαφώς χαμηλότερη από αυτή των control γεωπολυμερών, διατηρείται όμως σταθερή μεταξύ 20 και 40 MPa, καθιστώντας τα χρήσιμα τόσο σε υπαίθριες όσο και σε παράκτιες εφαρμογές.

5.3.3 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και πλακιδίων που παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες (Πίνακας 4.6) και εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό νερό για έναν, δύο και τρεις μήνες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3.3. Για λόγους σύγκρισης σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών τα οποία δεν έχουν υποβληθεί στις εν λόγω δοκιμές.



Σχήμα 5.3.3: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών από τέλματα Κύπρου και πλακίδια όταν εμβαπτίζονται σε θαλασσινό νερό για περίοδο 1, 2, και 3 μηνών.

Η παρουσίαση της μεταβολής της αντοχής των γεωπολυμερών που προέκυψαν από ανάμιξη των τελμάτων Κύπρου με πλακίδια γίνεται στο Σχήμα 5.3.3. Η παραγωγή των γεωπολυμερών έγινε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης που προέκυψαν και αναλύθηκαν σε προηγούμενη ενότητα (10 M NaOH και 80 °C), και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό για 1, 2 και 3 μήνες.

Γίνεται φανερό από το σχήμα ότι η αντοχή των γεωπολυμερών που υποβάλλονται σε εμβαπτισμό σε θαλασσινό νερό μειώνεται σταδιακά. Η αντοχή των δοκιμών μετά από χρονικό διάστημα τριών μηνών είναι 10 MPa, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι γεωπολυμερικές δομές δεν είναι ανθεκτικές σε θαλασσινό περιβάλλον.

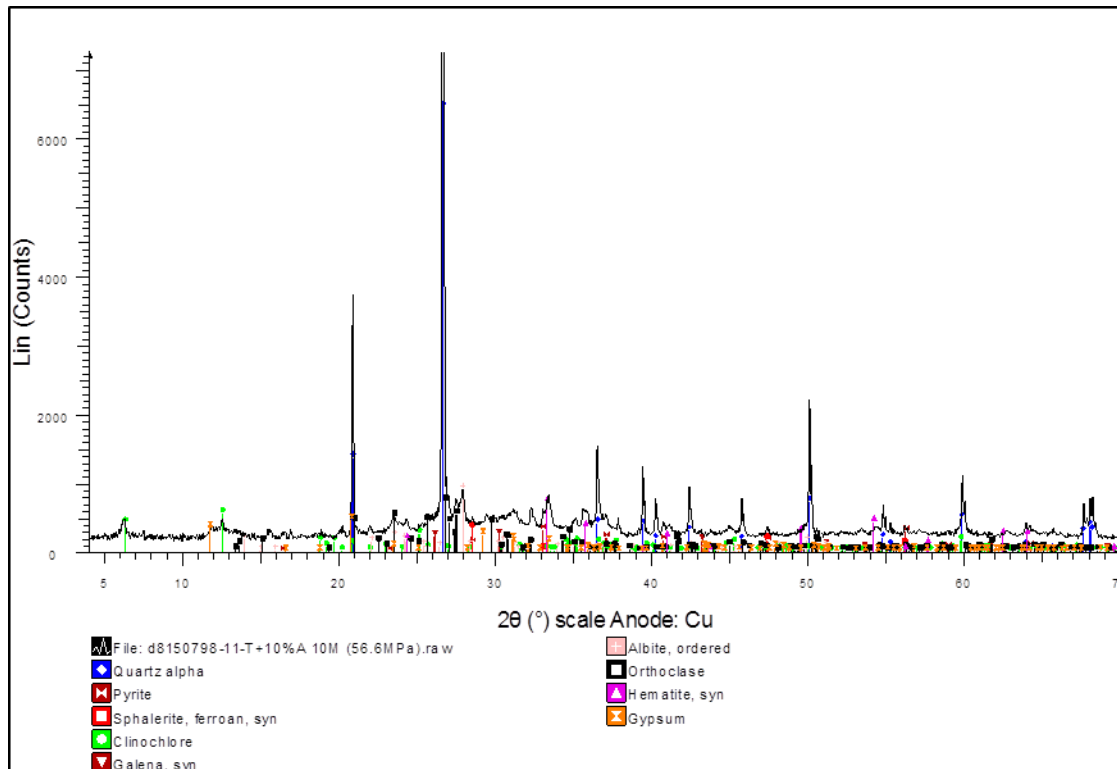
5.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.4.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

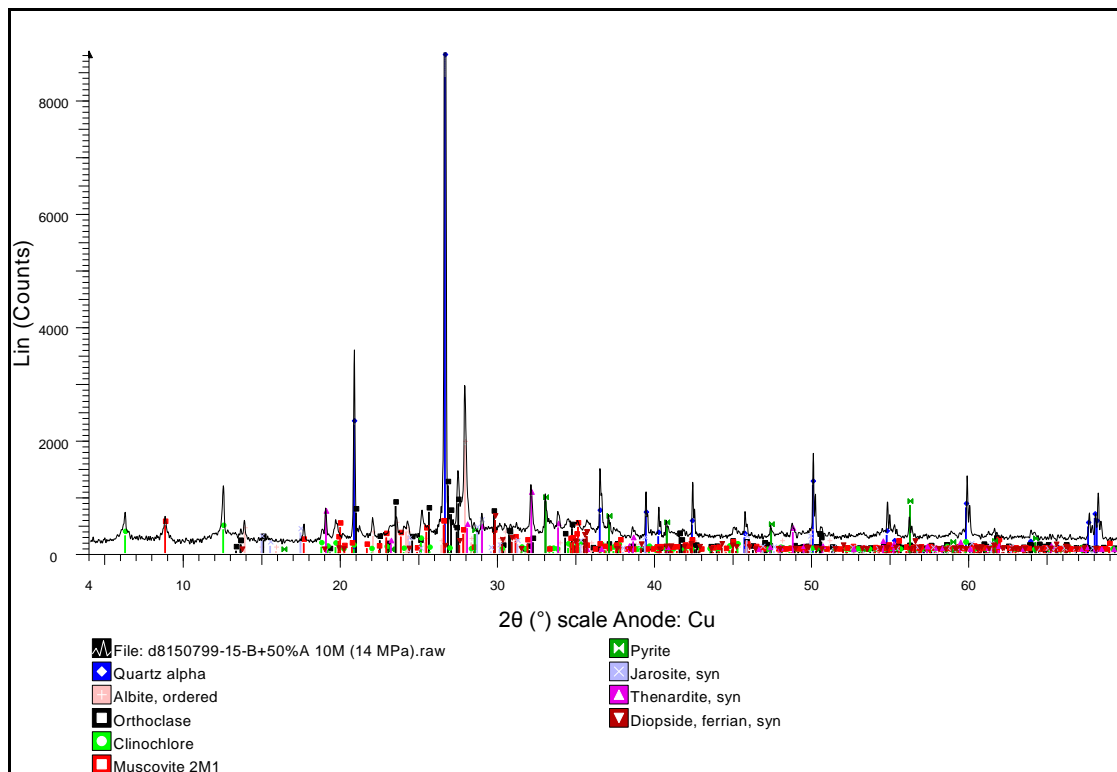
Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε με στόχο να προσδιοριστούν οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν κατά τον γεωπολυμερισμό, να καθοριστεί ο βαθμός αντίδρασης των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται καθώς και να εκτιμηθεί ο βαθμός αμορφίας των τελικών προϊόντων. Αναφέρεται ότι από την ορυκτολογική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

Στα Σχήματα 5.4.1-5.4.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών από τέλμα Κύπρου και πλακιδίου (TKT), σε συνθήκες σύνθεσης 10% κ.β και συγκέντρωση 10 M, τέλμα Κύπρου και τούβλου (TKB), σε συνθήκες σύνθεσης 50% κ.β και συγκέντρωση 10 M, τέλμα Κύπρου (TK) σε συγκέντρωση 12 M και τέλμα Κύπρου και σκυροδέματος (TKC) σε συνθήκες σύνθεσης 50% κ.β και συγκέντρωση 12 M αντίστοιχα. Η παρουσία φάσεων όπως ο χαλαζίας (SiO_2), ο σιδηροπυρίτης FeS_2 , το κλινόχλωρο $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, και ο σφαλερίτης ZnS είναι εμφανής τόσο στα γεωπολυμερή όσο και στις πρώτες ύλες. Όπως παρατηρήθηκε σχηματίστηκαν αρκετές νέες φάσεις σε όλα τα γεωπολυμερή, συνεπώς συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός ενίσχυσε σε μεγάλο βαθμό τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών σχηματισμών.

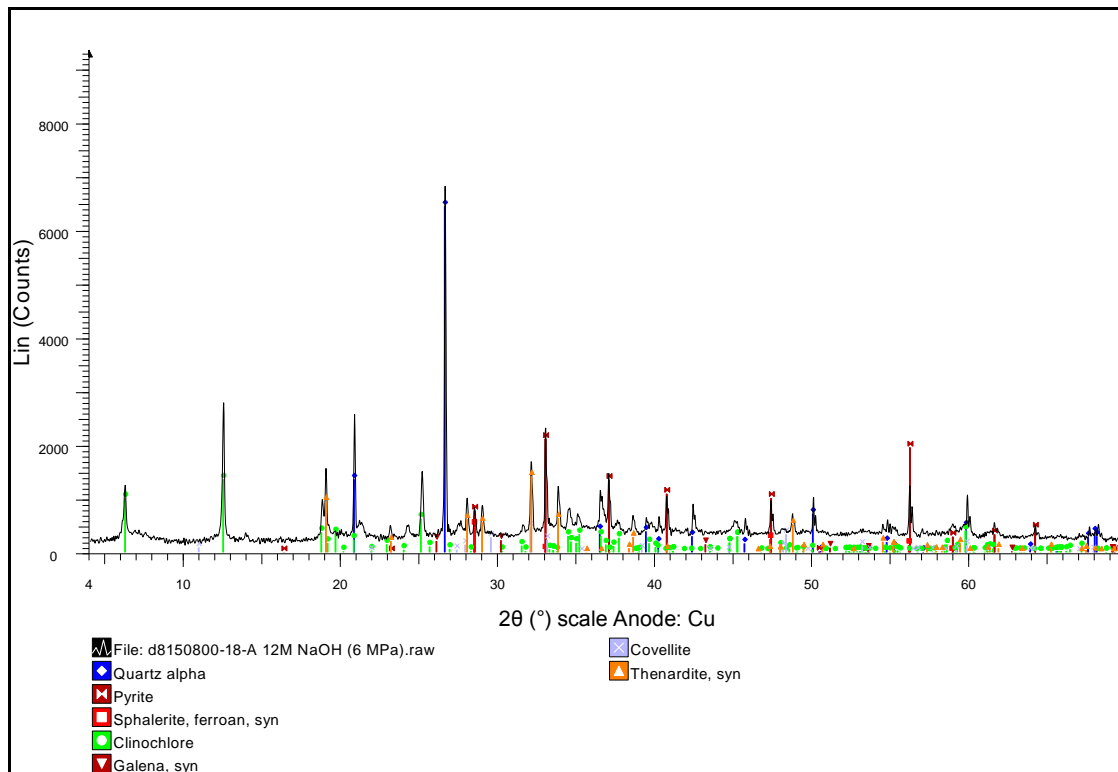
Σε συμφωνία με τα παρακάτω, η παρουσία φάσεων όπως ο χαλαζίας, ο σιδηροπυρίτης, το κλινόχλωρο, η γύψος και ο γαληνίτης είναι εμφανής στα γεωπολυμερή λόγω παρουσίας τους και στις πρώτες ύλες ενώ φάσεις όπως ο ζαροσίτης, μοσχοβίτης, και τεναρδίτης δημιουργήθηκαν μετά τον γεωπολυμερισμό.



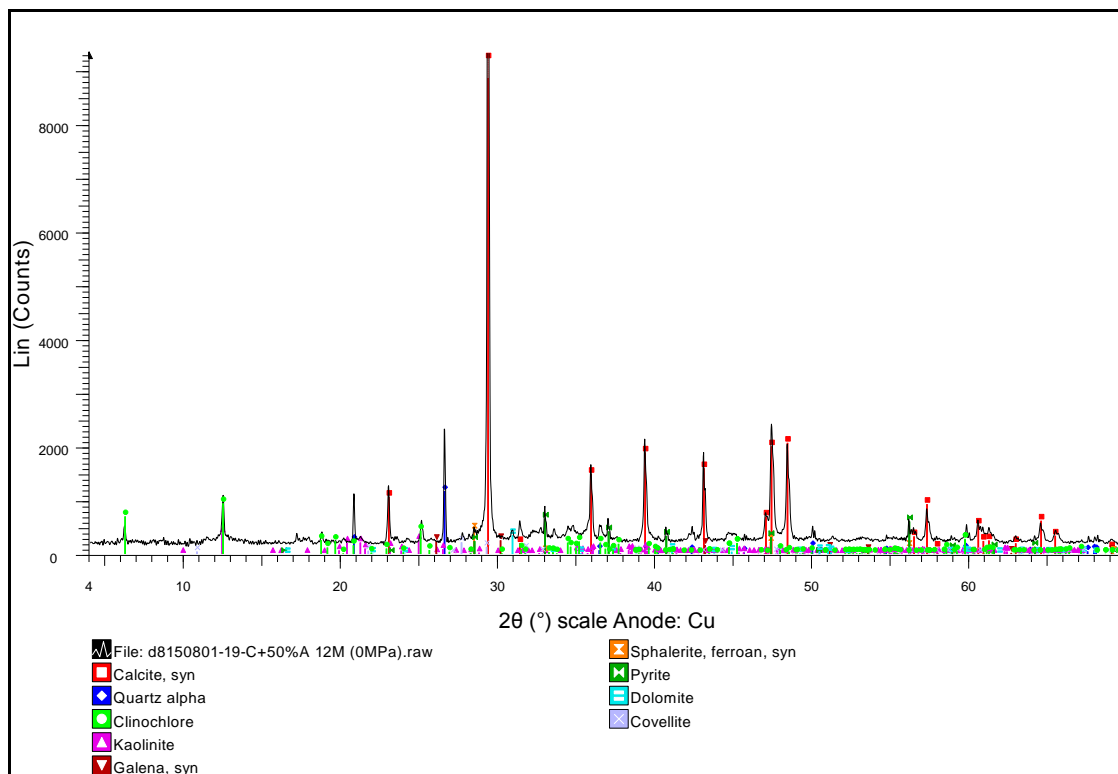
Σχήμα 5.4.1: Διάγραμμα XRD του γεωπολυμερούς απο τέλμα Κύπρου και πλακιδίου (TKT) που παρασκευάστηκε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. (10% κ.β, 10 M).



Σχήμα 5.4.2: Διάγραμμα XRD του γεωπολυμερούς απο τέλμα Κύπρου και τούβλου (TKB) που παρασκευάστηκε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. (50% κ.β, 10 M).



Σχήμα 5.4.3: Διάγραμμα XRD του γεωπολυμερούς από τέλμα Κύπρου (TK) που παρασκευάστηκε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. (12 M, NaOH).

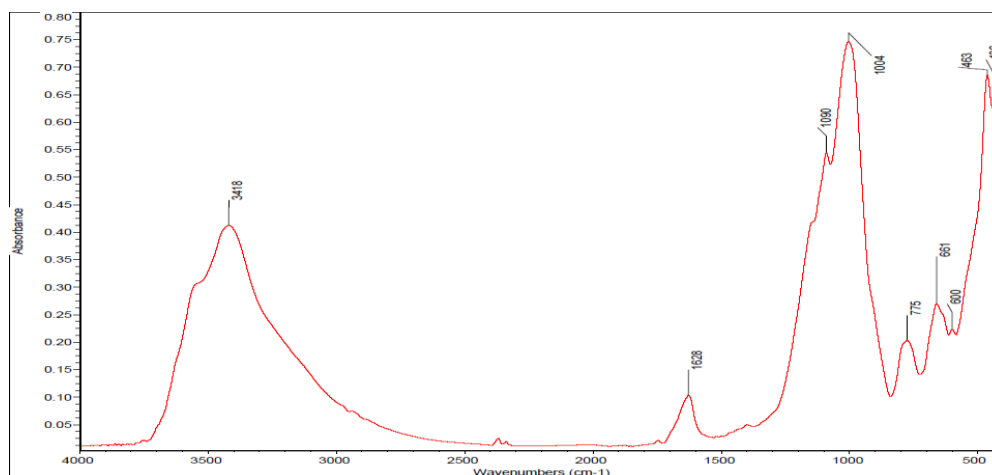


Σχήμα 5.4.4: Διάγραμμα XRD του γεωπολυμερούς από τέλμα Κύπρου και σκυροδέματος (TKC) που παρασκευάστηκε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. (50% κ.β, 12 M).

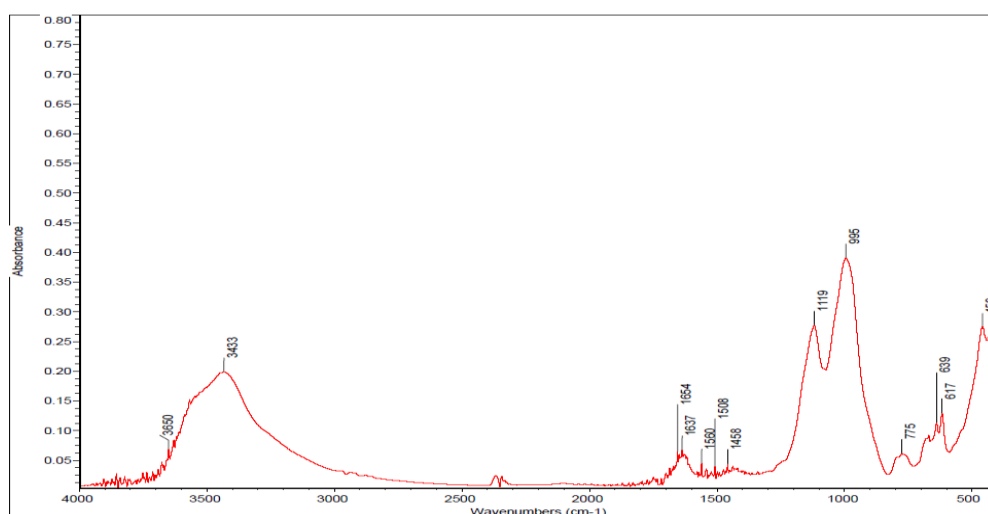
Οι χαμηλές αντοχές στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα (δεν ξεπερνούν τα 17 MPa) θεωρείται ότι σχετίζονται με το σχηματισμό διαλυτών και εύθρυπτων φάσεων, όπως αποδεικνύεται από την τεχνική XRD. Αναφέρεται επίσης ότι η χρήση διαλύματος πυριτικού νατρίου στο αρχικό μίγμα έχει ως αποτέλεσμα, η γύψος που εντοπίζεται στα τέλματα Κύπρου να διασπάται και η θειική ρίζα της να αντιδρά με το Na με συνέπεια να δημιουργείται μια νέα κρυσταλλική φάση, ο τεναρδίτης (Na_2SO_4) όπου εντοπίζεται στα γεωπολυμερή από τούβλο.

5.4.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (FTIR)

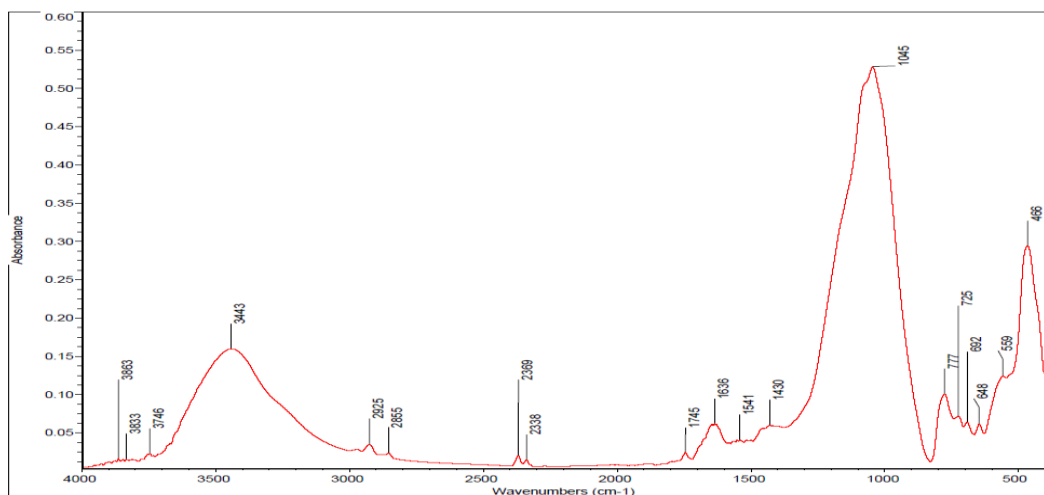
Η ανάλυση FTIR παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή των γεωπολυμερών τα οποία χαρακτηρίζονται ως άμορφα άργιλο-πυριτικά υλικά με υψηλή ετερογένεια. Μέσω των ζωνών απορρόφησης υπέρυθρου, καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός συγκεκριμένων μοριακών δομών. Στο Σχήμα 5.4.2-5.4.9 παρουσιάζονται τα φάσματα των πρώτων υλών και των γεωπολυμερών τους.



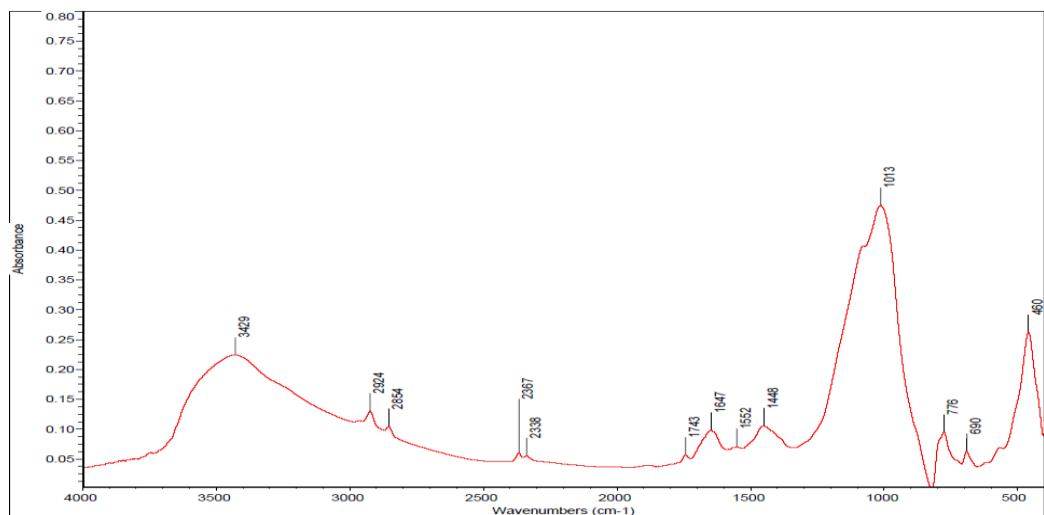
Σχήμα 5.4.2: Απεικόνιση φάσματος FTIR των τελμάτων Κύπρου (TK).



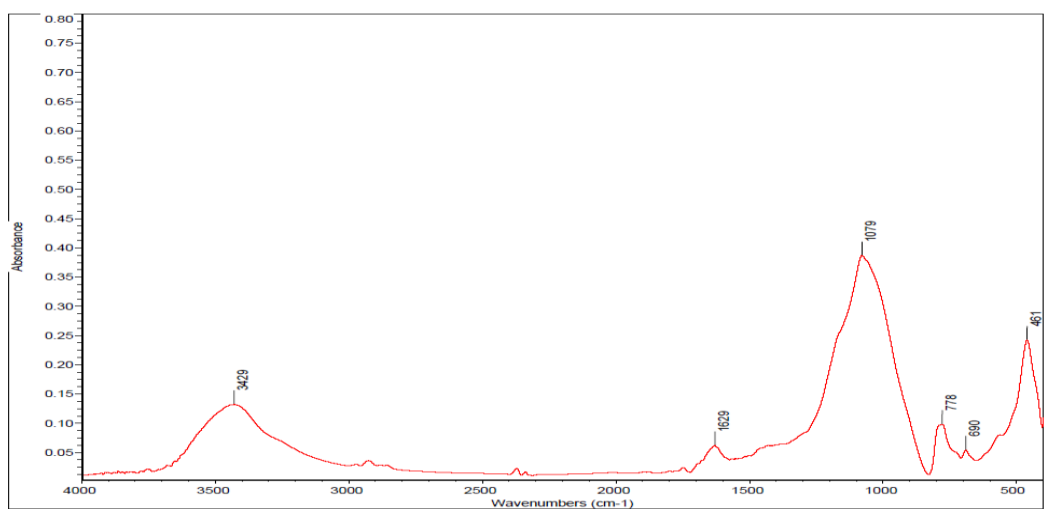
Σχήμα 5.4.3: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τέλμα Κύπρου (TK).



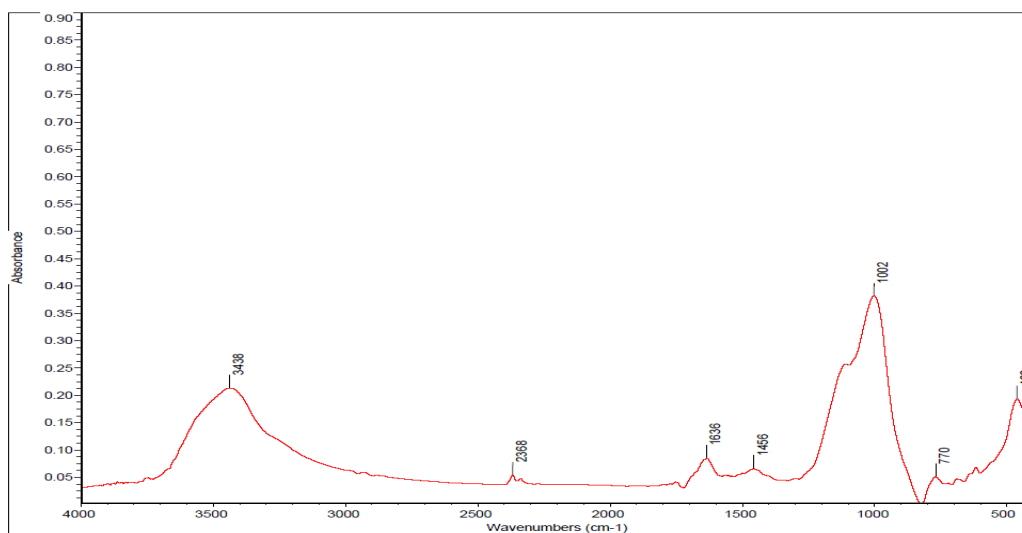
Σχήμα 5.4.4: Απεικόνιση φάσματος FTIR των τούβλων (B).



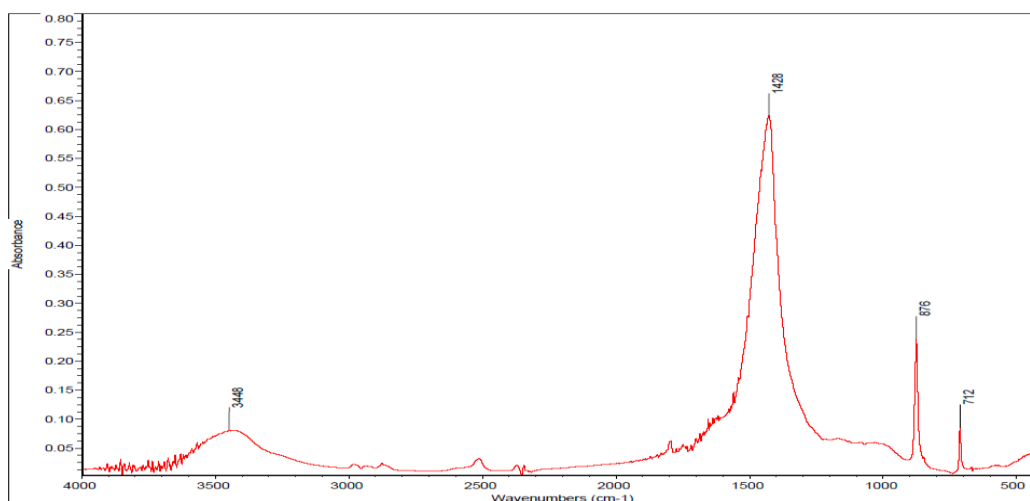
Σχήμα 5.4.5: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τέλμα Κύπρου και τούβλα (TKB).



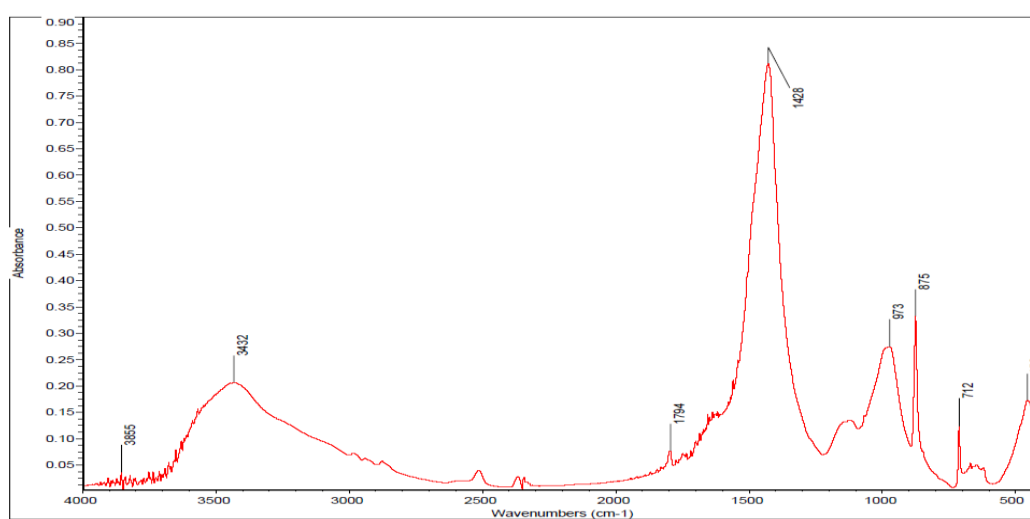
Σχήμα 5.4.6: Απεικόνιση φάσματος FTIR των πλακιδίων (T).



Σχήμα 5.4.7: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τέλμα Κύπρου και πλακίδια (TKT).



Σχήμα 5.4.8: Απεικόνιση φάσματος FTIR του σκυροδέματος (C).



Σχήμα 5.4.9: Απεικόνιση φάσματος FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τέλμα Κύπρου και σκυρόδεμα (TKC).

Σε όλα τα Σχήματα οι ζώνες απορρόφησης γύρω στα 3420-3450 cm^{-1} που εντοπίζονται σε όλες τις πρώτες ύλες, σε άλλες εντονότερα και σε άλλες με μικρότερη ένταση, οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού O–H, λόγω των ασθενών δεσμών των μορίων του H_2O που βρίσκεται στην επιφάνεια του δείγματος. Οι μικρές κορυφές στα 2500 και 1800 cm^{-1} που διακρίνονται στο φάσμα του σκυροδέματος, οφείλονται σε δονήσεις στρέψης και κάμψης του δεσμού H–O–H των μορίων νερού. Σε δονήσεις κάμψης των δεσμών H–O–H αποδίδονται και οι κορυφές στα 1650 cm^{-1} που παρατηρούνται σε όλες τις πρώτες ύλες των ΑΕΚΚ, εκτός από το σκυρόδεμα. Η απουσία της ζώνης αυτής από το φάσμα του σκυροδέματος αποδεικνύει την μη επαρκή ποσότητα νερού στο αρχικό μίγμα το οποίο ωστόσο είναι απαραίτητο για τις γεωπολυμερικές αντιδράσεις αργότερα. Η κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή 1420 έως 1490 cm^{-1} στις πρώτες ύλες (C), (B) και λιγότερο στο πλακίδιο (T) αποδίδεται σε ατμοσφαιρική ενανθράκωση και ασύμμετρες δονήσεις στρέψης και εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης του CO_3 . Οι χαρακτηριστικές ζώνες κοντά στην περιοχή 1050 cm^{-1} που εμφανίζονται σε όλες τις πρώτες ύλες εκτός το σκυρόδεμα (Σχήματα 5.4.2 έως 5.4.7), υποδηλώνουν την παρουσία του άμορφου αργιλοπυριτικού gel εξαιτίας της διαλυτοποίησης των πρώτων υλών σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Η ισχυρή κορυφή του σκυροδέματος στα 1420 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία CO_3 που περιέχεται στο CaCO_3 , όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRD. Στον Πίνακα 5.4.6 παρουσιάζονται οι ζώνες απορρόφησης και οι αντίστοιχοι δεσμοί.

Πίνακας 5.4.6: Ζώνες απορρόφησης FTIR

Ζώνες απορρόφησης (cm^{-1})	Δεσμοί
3450-3480	Δονήσεις κάμψης του δεσμού O-H
2500, 2350, 1800, 1650	Δονήσεις στρέψης και κάμψης του δεσμού H-O-H
1420 - 1490	Ατμοσφαιρική ενανθράκωση και ασύμμετρες δονήσεις στρέψης και εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης του CO_3
1000-1050	Δονήσεις στρέψης των δεσμών Si-O των SiO_4 και ασύμμετρες δονήσεις τάσεις των δεσμών Si-O-Si και Al-O-Si
870 – 880	Δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του CO_3
450 - 780	Δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O και Al-O εντός επιπέδου, δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si και O-Si-O

Στο Σχήμα 5.4.3, 5.4.5, 5.4.7 και 5.4.9 απεικονίζονται τα φάσματα επιλεγμένων γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τέλματα Κύπρου (TK), (NaOH 12 M, θέρμανση στους 80 °C) καθώς και με προσθετικά υλικά και συγκεκριμένα: TKB (τέλμα Κύπρου με τούβλα 10% κ.β., NaOH 12 M, θέρμανση στους 80 °C), TKT (τέλμα Κύπρου και πλακιδίου 50% κ.β., NaOH 10 M, θέρμανση στους 80 °C), TKC (τέλμα Κύπρου και σκυρόδεμα 50% κ.β., NaOH 12 M, θέρμανση

80 °C). Σε όλα τα σχήματα οι ζώνες απορρόφησης γύρω στα 3400 cm⁻¹ που εντοπίζονται σε όλα τα γεωπολυμερή, σε άλλα εντονότερα και σε άλλα με μικρότερη ένταση, οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού O–H, λόγω των ασθενών δεσμών των μορίων του H₂O που βρίσκεται στην επιφάνεια ή στις γεωπολυμερικές δομές. Οι μικρές κορυφές στα 2350 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις στρέψης και κάμψης του δεσμού H–O–H των μορίων νερού. Σε δονήσεις κάμψης των δεσμών H–O–H αποδίδονται και οι κορυφές στα 1650 cm⁻¹ που παρατηρούνται σε όλα τα γεωπολυμερή εκτός από αυτά του σκυροδέματος. Οι χαρακτηριστικές ζώνες κοντά στην περιοχή 1050 cm⁻¹ που εμφανίζονται σε όλα τα γεωπολυμερή εκτός από εκείνα που παρασκευάστηκαν με σκυρόδεμα (Σχήμα 5.4.9), αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερικών δομών και αποδίδονται σε δονήσεις στρέψης των δεσμών Si–O των SiO₄ και ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Al–O–Si κατά το γεωπολυμερισμό και υποδηλώνουν την πολυσυμπύκνωση των δεσμών Al–O και Si–O ή/και την ενσωμάτωση του αργιλίου στις τελικές δομές (Van Jaarsveld et al., 1999; Phair and Van Deventer, 2002; Fernández-Jiménez and Palomo, 2005). Οι κορυφές αυτές υποδηλώνουν την παρουσία του άμορφου αργιλοπυριτικού gel εξαιτίας της διαλυτοποίησης των πρώτων υλών σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Η παρουσία των ίδιων κορυφών, ελαφρώς μετατοπισμένων προς τα δεξιά, είναι εμφανής και στα τούβλα και στα πλακάκια, σε μικρότερη όμως ένταση. Τέτοιου είδους κορυφές δεν εμφανίζονται ούτε στα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα, ούτε στο σκυρόδεμα, γεγονός που πιθανότατα σχετίζεται με τη σχετικά χαμηλή αντοχή σε θλίψη που αποκτούν τα γεωπολυμερή (16 MPa) συγκριτικά με τα γεωπολυμερή από πλακάκια (56,6 MPa).

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

5.4.3 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG)

Μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η μείωση του βάρους ενός υλικού μετά από ελεγχόμενη θέρμανση και με αυτό τον τρόπο διερευνώνται οι μηχανισμοί εξάτμισης του περιεχόμενου νερού (Joo and Yong, 2007). Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες της πρώτης ύλης απεικονίζονται στο Σχήμα 5.4.3. Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες δείχνουν ουσιαστικά τη μεταβολή του βάρους των πρώτων υλών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Για όλα τα γεωπολυμερή θεωρήθηκε ως αρχικό βάρος 100 mg.

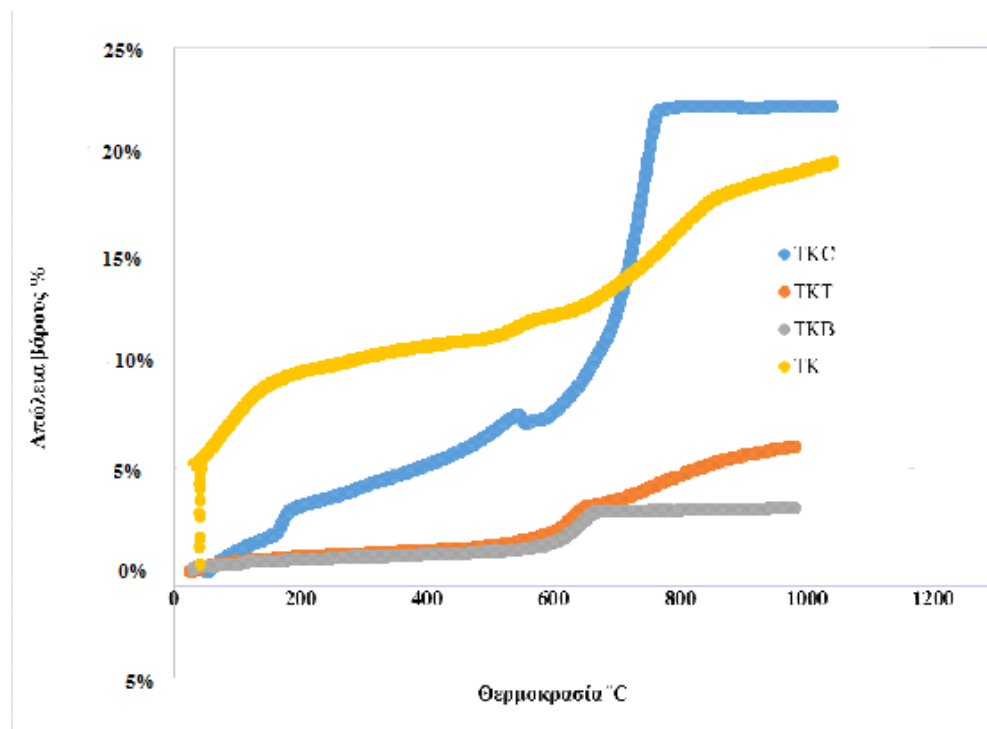
Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C, η απώλεια βάρους οφείλεται σε εξάτμιση του απορροφημένου ή ελεύθερου νερού. Η περιοχή αυτή αναγνωρίζεται από τους Duxson et al. (2007) ως «Περιοχή 1 - Region I». Σε θερμοκρασίες 100 – 250 °C απελευθερώνεται το νερό των πόρων από το γεωπολυμερικό gel και

αναγνωρίζεται ως «Περιοχή 2 - Region II», ενώ σε θερμοκρασίες 250 – 600 °C η απώλεια νερού αποδίδεται σε απομάκρυνση των ιόντων OH⁻ που περιέχονται στο γεωπολυμερικό gel «Περιοχή 3 - Region III». Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (> 600 °C) προκαλεί συρρίκνωση και καταστροφή της δομής «Περιοχή 4 - Region IV», ενώ θεωρείται ότι γύρω στους 600 °C, στις περισσότερες περιπτώσεις, συντελείται μια συμπύκνωση που αποδίδεται σε μία διαδικασία που ομοιάζει με ιξώδη πυροσυσσωμάτωση.

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση συντελεί στον προσδιορισμό των περιοχών αυτών, με τη μέτρηση της απώλειας μάζας που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία κάτω από 250 °C σε όλες τις περιπτώσεις, και αποδίδεται στην απώλεια νερού. Το νερό που παραμένει είτε είναι συγκρατημένο με ισχυρούς δεσμούς εντός της μάζας του υλικού είτε είναι δύσκολη η διάχυσή του στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να εξατμίζεται με αργό ρυθμό κατά τη θέρμανση.

Κατά συνέπεια, αποδεικνύεται ότι η ύπαρξη βέλτιστης ποσότητας νερού είναι απαραίτητη στο αρχικό μίγμα ώστε τα γεωπολυμερή να αποκτήσουν την επιθυμητή αντοχή σε θλίψη, καθώς το νερό αποτελεί χαρακτηριστικό τμήμα κάθε γεωπολυμερικής δομής ($Mn((SiO_2)_z-AlO_2)_n \cdot wH_2O$). Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η αντοχή του γεωπολυμερούς σκυροδέματος (TKC) που παρουσιάζει τη μέγιστη απώλεια βάρους, αναφορικά 22,14%, αποκτά αντοχή μόλις 16,6 MPa, ενώ όλα τα υπόλοιπα που παρουσιάζουν απώλεια από 3 - 19 % αποκτούν ικανοποιητικές αντοχές που κυμαίνονται από 20 έως 60 MPa περίπου.

Στο Σχήμα 5.4.3 παρουσιάζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από τέλμα Κύπρου και πλακιδίου (TKT), σκυροδέματος (TKC), τούβλου (TKB) και της πρώτης ύλης (TK).



Σχήμα 5.4.3: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών από τέλμα Κύπρου και πλακιδίου (TKT), σκυροδέματος (TKC), τούβλου (TKB) και της πρώτης ύλης (TK).

Αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από την περίπτωση του γεωπολυμερούς σκυροδέματος (TKC), το εγκλωβισμένο νερό απομακρύνεται από τους 550 - 650 °C. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.4.3, στη συνέχεια παρατηρείται μια τάση σταθεροποίησης του βάρους επειδή δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που προκαλούν το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων, ενώ παρατηρείται επίσης ταχεία απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες έως 100 °C στο γεωπολυμερές από τέλματα Κύπρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα τέλματα χαλκοπυρίτη που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία σε συνδυασμό με τα υλικά των ΑΕΚΚ και πιο συγκεκριμένα το πλακίδιο γεωπολυμερίζονται επιτυχώς, αποκτώντας υψηλές τιμές αντοχής σε θλίψη που φτάνουν τα 56,6 MPa. Τα τέλματα χαλκοπυρίτη μπορούν να αναμιχθούν με άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης ώστε να αξιοποιηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν δίδοντας αντοχή σε θλίψη 60,6 MPa. Στην περίπτωση συνδιαχείρισης των τελμάτων με άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα, η ορυκτολογία και η κοκκομετρία των προσθετικών υλικών καθώς και τα ποσοστά ανάμιξής τους παίζουν επίσης καταλυτικό ρόλο στην απόκτηση αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός τελμάτων με άλλα απόβλητα μπορεί να συμβάλλει

- (i) στην παραγωγή δομικών υλικών και
- (ii) υλικών με επαρκή ανθεκτικότητα σε διάφορα περιβάλλοντα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά λιθογόμωσης σε υπόγεια μεταλλευτικά έργα συμβάλλοντας επίσης στην μείωση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας από εγκαταλειμμένα υπόγεια μεταλλεία μικτών θειούχων
- (iii) στην συνδιαχείριση διαφορετικών τύπων αποβλήτων (μεταλλευτικών, θερμικών σταθμών παραγωγής ενέργειας και ΑΕΚΚ

Οι παράγοντες που επιδρούν κυρίως στην απόκτηση αντοχής σε θλίψη είναι η ορυκτολογία και η κοκκομετρία των πρώτων υλών, η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος και η θερμοκρασία θέρμανσης. Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών από πλακίδια και τέφρα Μεγαλόπολης είναι συγκέντρωση διαλύματος NaOH 10 M και 6 M αντίστοιχα και θερμοκρασία θέρμανσης 80 °C. Τα γεωπολυμερή από σκυρόδεμα απέκτησαν εμφανώς χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη και δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση τα 16,6 MPa.

Οι υψηλότερες αντοχές σε θλίψη που αποκτούν τα γεωπολυμερή από τέλμα Κύπρου με πλακίδια και τέφρα Μεγαλόπολης αποδίδονται στη χημική σύσταση των πρώτων υλών και πιο συγκεκριμένα στο υψηλό ποσοστό σε SiO₂ και σε Al₂O₃, καθώς και στο χαμηλό ποσοστό σε CaO.

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από τέλματα χαλκοπυρίτη και πλακιδίου επηρεάζεται σχετικά σε μικρό βαθμό όταν υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης (-10 και 80 °C) ή μετά από την εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για περίοδο 3 μηνών με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να θεωρούνται ελκυστικά για πολλές εφαρμογές. Αντίθετα η εμβάπτιση τους σε θαλασσινό νερό για διάστημα έως 3 μήνες προκαλεί σαφώς μεγαλύτερη μείωση της αντοχής τους. Η απώλεια αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται κυρίως στη δημιουργία μικρορωγματώσεων όταν

υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης - θέρμανσης ή σε αποπολυμερισμό της αργιλοπυριτικής δομής λόγω απορρόφησης νερού όταν υποβάλλονται σε δοκιμές εμφάπτισης σε υδατικά διαλύματα.

Οι τεχνικές XRD και FTIR παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την ορυκτολογία και τη μικροδομή των παραγόμενων γεωπολυμερών. Από την τεχνική XRD, προκύπτει ότι αρκετές νέες φάσεις σχηματίζονται σε όλα τα γεωπολυμερή συνεπώς συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός ενίσχυσε σε μεγάλο βαθμό τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων. Μέσω της τεχνικής FTIR εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης στα 1050 cm^{-1} στα γεωπολυμερή που περιέχουν τέλμα Κύπρου, τούβλα και πλακίδια, που ουσιαστικά υποδηλώνουν το σχηματισμό άμορφου αργιλοπυριτικού gel εξαιτίας της διαλυτοποίησης των πρώτων υλών σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Οι ζώνες αυτές δεν παρατηρούνται στα δοκίμια από σκυρόδεμα, τα οποία δεν γεωπολυμερίζονται ικανοποιητικά.

Μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η απώλεια βάρους των γεωπολυμερών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις το εγκλωβισμένο νερό (κρυσταλλικό νερό) απομακρύνεται έως τους $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

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

- ✓ Η επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό των αρχικών μιγμάτων στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών.
- ✓ Η χρήση αδρανών υλικών στο γεωπολυμερικό μίγμα κατ' αντιστοιχία με το σκυρόδεμα.
- ✓ Η μελέτη της μηχανικής αντοχής των γεωπολυμερών σε διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης.
- ✓ Η μελέτη γεωχημικής σταθερότητας των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τον χρόνο σε άλλα περιβάλλοντα.
- ✓ Η προσθήκη νανοϋλικών για την αύξηση της αντοχής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

1. Αναστασοπούλου Μ., Βασιλείου Β., Κάραλης Κ. (2012). Ανακύκλωση οικοδομικών απορριμμάτων, Μελέτη Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, Πάτρα.
2. Βλάχου Α. (2015). Δυνατότητα γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ), Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
3. Ζαχαράκη Δ. (2004). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
4. Κομνίτσας Κ. (2007). Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
5. Κωστάκης Γ. (1999). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
6. Κωστάκης Γ. (1988). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
7. Κακάλη Γ., Χ. Παναγιωτοπούλου, (2009), Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα.
8. Hellenic Cooper Mines Ltd, (2009), Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων
9. Φαλέγκας Σ. (2014). Διερεύνηση παραμέτρων που επιδρούν στη σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΔΙΕΘΝΗΣ

1. Davidovits J. (1988), *Geopolymer Chemistry and Properties*, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:25-48.
2. Davidovits J. and Davidovics M. (1988). *Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites*. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 9, pp. 835-842.
3. Davidovits J. (1994). *Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials*. *Journal of Materials Education* 16, pp. 91–139.

4. Davidovits J. (1994c). *Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials*, J. Mater. Ed. 16, 91-139.
5. Davidovits J. (1999). *Fire proof geopolymeric cements*. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, France, 30 June-2 July*, pp. 165-169.
6. Davidovits J. (2008). *Geopolymer Chemistry and Applications*, Saint-Quentin, France, Institut Géopolymère
7. Duxson P., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2007). *Characteristics of thermal shrinkage and weight loss in Na-geopolymer derived from metakaolin*. *Journal of Materials Science* 42 (9), pp. 3044–3054.
8. Komnitsas K.A. (2011). *Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities*. *Procedia Engineering* 21, pp. 1023–1032
9. Komnitsas K., Zaharaki D. and Bartzas G. (2013). *Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers*. *Applied Clay Science* 73, pp. 103–109
10. Komnitsas K., Zaharaki D., Vlachou A., Bartzas G. and Galetakis M. (2015). *Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers*. *Advanced Powder Technology* 26, pp. 368-376.
11. Kostakis G. (2009), *Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition*. *Journal of Hazardous Materials* 166, 972-977.
12. Majidi B. (2009). *Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review*. *Materials Technology* 24(2), pp. 79–87.
13. Moreno N., Querol X., Andres J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicova M. and Jones R. (2005), *Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes*. *Fuel* 84, 1351-1363.
14. Papayianni I., Tsiknakou Y., Steganakos J., Tsimas S., Spanos H., (1996), *Use of Treated Greek Fly Ash in Roller Compacted Concrete*, *Proceedings of the 12th Hellenic Symposium on Concrete, TEE, Lemessos*, p.125.
15. Provis J.L., Duxson P. and van Deventer J.S.J. (2010). *The role of particle technology in developing sustainable construction materials*. *Advanced Powder Technology* 21, pp. 2–7.
16. Purdon A.O. (1940). *The action of alkalis on blast furnace slag*, *J Soc Chem Ind* 59, 191-202.

17. Rickard W.D.A., Williams R., Temuujin J. and van Riessen A. (2011). *Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymer in high temperature applications. Materials Science and Engineering* 528, pp. 3390–3397.
18. Socrates G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd, 3rd edition, England.
19. Swanepoel J.C. and C.A. Strydom (2002). *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*, *Appl Geochem* 17(8), 1143-1148.
20. Temuujin J., Rickard W. and van Riessen A. (2013). *Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. Advanced Powder Technology* 24, pp. 495-498.
21. Tsimas S., Papadakis V.G., Antioxos S., (2000), *Study and upgrade of Supplementary Materials for Cement and Concrete*, *Proceedings of the International Conference on Cement and Concrete Technology in the 2000s*, Istanbul 1, p.19.
22. USEPA: *Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP)* (1990). Method 1311, Revision 0.
23. W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, (2002), *The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers*, *Colloid. Surf. A* 212, pp 27–44.
24. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. and Lukey G.C. (2002). *The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. Chemical Engineering Journal* 89(1-3), pp. 63-73.
25. Vassilev S.V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M. and Martinez-Tarazona M.R. (2003), *Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. Fuel* 82, pp. 1793-1811.
26. Vassilev S.V. and Vassileva C.G. (2005), *Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview. Energy and Fuels* 19, 1084-1098.
27. Winnefeld F., Leemann A., Lucuk M., Svoboda P., Neuroth M., (2010), *Assesment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials*, *Constr Build Mater.*, 24, 1086-1093.
28. Xu H., Li Q., Shen L., Wang W., Zhai J., (2010), *Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes*, *J Hazard Mater.*, 175, 198-204.
29. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2000a). *The geopolymerisation of aluminosilicate minerals*, *Int J Miner Process* 59(3), 247-266.

30. Yang X., W. Ni, X. Zhang and Y. Wang (2008). *Effect of alkali-activation on aluminosilicate-based cementitious materials*, *Journal of University of Science and Technology Beijing* 15(6), 796-801.
31. 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.

ΔΙΑΔΥΚΤΙΟ

<http://www.eoan.gr/el/> Ημερομηνία τελευταίας, πρόσβασης 15/9/2015

<http://www.geopolymer.org/> Ημερομηνία τελευταίας, πρόσβασης 15/7/2015

<https://www.google.com/earth/> Ημερομηνία τελευταίας, πρόσβασης 22/3/2015