



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ
& ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
& ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΒΕΛΩΝΙΑ

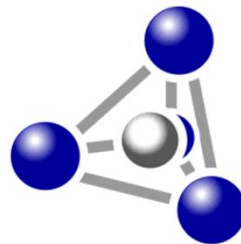
ΧΑΝΙΑ, 2018

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ, Καθηγητής (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, Καθηγητής

ΚΡΗΤΙΚΑΚΗ ΑΝΝΑ, Δρ.



Περιεχόμενα

| | |
|--|-----------|
| Ευχαριστίες | 4 |
| Περίληψη..... | 5 |
| 1. Εισαγωγή..... | 7 |
| 2. Γεωπολυμερισμός..... | 9 |
| 2.1 Φύση και δομή γεωπολυμερών | 9 |
| 2.2 Πρώτες Ύλες, Πληρωτικά υλικά και Αλκαλικό διάλυμα | 11 |
| 2.3 Ιδιότητες Γεωπολυμερών..... | 12 |
| 2.4 Εφαρμογές Γεωπολυμερών..... | 14 |
| 3. Μεταλλουργικές Σκωρίες | 17 |
| 3.1 Τύποι σιδηρούχων σκωριών | 17 |
| 3.2 Παραγωγή Σκωριών..... | 17 |
| 3.2.1 Σκωρία Χάλυβα | 18 |
| 3.2.2 Σκωρία Σιδηρονικελίου..... | 19 |
| 3.3 Αξιοποίηση σκωριών | 20 |
| 4. Απόβλητα Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων..... | 23 |
| 4.1 Σύσταση Αποβλήτων | 24 |
| 4.2 Παραγωγή ΑΕΚΚ στην Ελλάδα | 25 |
| 4.2.1 Συστήματα Εναλλακτικής Διαχείρισης (ΣΕΔ)..... | 26 |
| 4.3 Εφαρμοζόμενες Μέθοδοι Ανακύκλωσης | 27 |
| 5. Ίνες Ενίσχυσης Σκυροδέματος | 29 |
| 5.1 Ινοπλισμένο Σκυρόδεμα | 29 |
| 5.2 Τύποι Ινών..... | 29 |
| 5.3 Γεωπολυμερικό Σκυρόδεμα με ίνες..... | 30 |
| 6. Πειραματική Διαδικασία | 32 |
| 6.1 Πρώτες Ύλες | 32 |
| 6.2 Σύνθεση Γεωπολυμερών..... | 35 |
| 6.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης..... | 40 |
| 6.4 Δοκιμές Ανθεκτικότητας..... | 40 |
| 7. Αποτελέσματα – Συζήτηση | 43 |
| 7.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη..... | 43 |
| 7.1.1 Συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος – θερμοκρασία θέρμανσης – χρόνου γήρανσης | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 7.1.2 Περιεκτικότητα ινών πολυπροπυλενίου (PP) | 44 |
| 7.2 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα | 48 |
| 8. Συμπεράσματα – Προτάσεις..... | 50 |
| Βιβλιογραφία..... | 52 |

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στα πλαίσια των δραστηριοτήτων του εργαστηρίου Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Διευθυντή του εργαστηρίου και επιβλέποντα της εργασίας, καθηγητή κ. Κων/νο Κορνίτσα, για την καθοδήγηση του όλο αυτό το διάστημα καθώς και για την υπομονή του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Μιχ. Γαλετάκη και την Δρ. Άννα Κρητικάκη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ Δημήτρη Ζαχαράκη, Δρ Ευάγγελο Πετράκη και Αθανασία Σουλτανά για τη πολύτιμη συμβολή τους σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Ένα ακόμη «ευχαριστώ» στους φίλους μου Κωνσταντίνο, Στέλιο και Βασιλική για τη κρίσιμη βοήθεια τους στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Τέλος, θέλω να πω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στην οικογένεια μου που με στήριξε και με στηρίζει πάντα και σε όλους τους φίλους που είναι δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια.

Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στους γονείς μου, Μανώλη και Ντόρα.

Περίληψη

Ο γεωπολυμερισμός είναι μια εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία δύναται να δώσει εναλλακτικές λύσεις σε διάφορους τομείς όπως στη διαχείριση στερεών αποβλήτων με την επαναχρησιμοποίηση τους και, έμμεσα, στη μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Η εν λόγω τεχνολογία αναπτύσσεται σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα τα τελευταία χρόνια. Τα τελικά προϊόντα, τα γεωπολυμερή, είναι υλικά που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών υλικών με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας διαχείρισης και αξιοποίησης των αποβλήτων μέσω της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν παραπροϊόντα από εταιρεία παραγωγής σιδηρονικελίου, συγκεκριμένα σκωρία σιδηρονικελίου καθώς και απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων, τούβλα και πλακάκια, που είχαν συλλεχθεί από κατεδαφισμένες οικοδομές. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη όπως η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης, η περίοδος γήρανσης και η θερμοκρασία θέρμανσης. Επίσης διερευνήθηκε η δυνατότητα ενίσχυσης των υλικών με πλαστικές ίνες πολυπροπυλενίου δύο διαφορετικών μηκών.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι στερεές πρώτες ύλες, καθώς και οι ίνες όποτε χρησιμοποιήθηκαν, αναμίχθηκαν με το διάλυμα ενεργοποίησης (pellets NaOH, απιονισμένο νερό και διάλυμα Na_2SiO_3) και μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, ο πολφός χυτεύτηκε σε κυβικές μήτρες ώστε να προκύψουν γεωπολυμερή σε διάφορες συνθήκες σύνθεσης (θέρμανση στους 60-90°C, συγκέντρωση NaOH 8-12 M), τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Η διάρκεια γήρανσης των δοκιμών ορίστηκε στις 7 και 28 ημέρες σε αντιστοιχία με το σκυρόδεμα. Δοκίμια γεωπολυμερών από σκωρία, υποβλήθηκαν σε δοκιμές για το προσδιορισμό της ανθεκτικότητας τους. Αυτές ήταν θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες έως 800°C, εμβάπτιση σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό, καθώς και εναλλασσόμενοι κύκλοι ψύξης-θέρμανσης μεταξύ -15°C και 60°C.

Τα γεωπολυμερή από σκωρία παρουσίασαν πολύ καλές αντοχές που φτάνουν τα 73.8 MPa μετά από 28 ημέρες γήρανσης. Οι αντοχές των γεωπολυμερών από απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων είναι σημαντικά μικρότερες και δεν ξεπερνούν τα 30.8 MPa. Οι ίνες πολυπροπυλενίου φαίνεται να έχουν ελαφρώς αρνητικές επιπτώσεις στις αντοχές των γεωπολυμερών σε θλίψη, χωρίς όμως να την υποβιβάζουν σε μη αποδεκτά επίπεδα, που

σημαίνει ότι δύναται να χρησιμοποιηθούν για να βελτιώσουν άλλες μηχανικές ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε κάμψη) που δεν μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία.

1. Εισαγωγή

Μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων παράγονται από διάφορες βιομηχανίες όπως η βιομηχανία ηλεκτροπαραγωγής, η χαλυβουργία, η εξορυκτική βιομηχανία και άλλες. Τα απόβλητα αυτά, όπως για παράδειγμα η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνου και η ερυθρά ιλύς, παρουσιάζουν διάφορες δυσκολίες στη διάθεση τους. Το ίδιο συμβαίνει και με απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) που αποτελούν και αυτά ένα πολύ μεγάλο σε όγκο ρεύμα αποβλήτων παγκοσμίως. Για να ξεπεραστούν τα εν λόγω θέματα διαχείρισης αποβλήτων, η βέλτιστη λύση είναι η αξιοποίηση τους σε άλλες εφαρμογές.

Από την άλλη η τσιμεντοβιομηχανία έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρος και συμβάλει σημαντικά ως πηγή εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα η οποία οδηγεί σε κάποιους σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους, όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη. Από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) έχουν τεθεί όρια ώστε να παραμείνει η κλιματική αλλαγή κάτω από τα επικίνδυνα επίπεδα. Η διεθνής κοινότητα συμφώνησε η μέση θερμοκρασία του πλανήτη να μην υπερβεί τους 2°C σε σχέση με τη θερμοκρασία της προβιομηχανικής περιόδου. Για να επιτευχθεί αυτό, η ΕΕ έχει θέσει δεσμευτικούς στόχους για το κλίμα και την ενέργεια με έναν από τους βασικούς σκοπούς τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μέχρι το 2020 τουλάχιστον σε ποσοστό 20% κάτω από τα επίπεδα του 1990 (<https://europa.eu/european-union/topics/climate-action>).

Μια πιθανή απάντηση του παραπάνω ζητήματος είναι η αντικατάσταση του σκυροδέματος που παράγεται με τη βοήθεια κοινού τσιμέντου Portland (Ordinary Portland Cement), το οποίο είναι το κυριότερο δομικό υλικό σε όλα τα έργα υποδομών, με εναλλακτικά υλικά που μπορούν να προσφέρουν συγκρίσιμες ή καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και είναι οικονομικά και φιλικότερα προς το περιβάλλον.

Το OPC είναι σήμερα το δεύτερο σε κατανάλωση «αγαθό» από την ανθρωπότητα, μετά το νερό. Η παγκόσμια παραγωγή του, συμβάλει τουλάχιστον 5-8% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα. Αυτό γίνεται τόσο άμεσα όσο και έμμεσα. Οι άμεσες εκπομπές προκύπτουν μέσω της πύρωσης του ασβεστόλιθου σε υψηλές θερμοκρασίες κοντά στους 1500°C, όπου το ανθρακικό ασβέστιο διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η διαδικασία συμβάλει περίπου 50% στις συνολικές εκπομπές της παραγωγής τσιμέντου. Οι υπόλοιπες, έμμεσες εκπομπές, παράγονται κυρίως από τη κατανάλωση ορυκτών

καυσίμων για τη θέρμανση της καμίνου παραγωγής και σε μικρότερο βαθμό από την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνουν τα εργοστάσια για τη λειτουργία τους και την τελική μεταφορά των προϊόντων. Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση σε Κίνα, Ινδία, Μέση Ανατολή και στις αναπτυσσόμενες χώρες αναμένεται να εξαπλώσει σημαντικά τη βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος (van Deventer *et al.*, 2012).

Η εναλλακτική η οποία εξετάζεται στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι η αξιοποίηση της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού με ταυτόχρονη επαναχρησιμοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων και αποβλήτων εκσκαφών κατασκευών και κατεδαφίσεων. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να δοθούν λύσεις και στα δύο προαναφερθέντα προβλήματα. Αξιοποιούνται τα απόβλητα ως πρώτες ύλες σε δομικά και όχι μόνο υλικά και μειώνονται οι ανάγκες των έργων υποδομών σε τσιμέντο που η παραγωγή του είναι βλαβερή για το περιβάλλον.

Στα ακόλουθα κεφάλαια, θα γίνει μια εισαγωγή στην έννοια του γεωπολυμερισμού και τις ιδιότητές των παραγόμενων προϊόντων. Θα γίνει περιγραφή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία και θα αναλυθεί η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Τέλος, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της έρευνας.

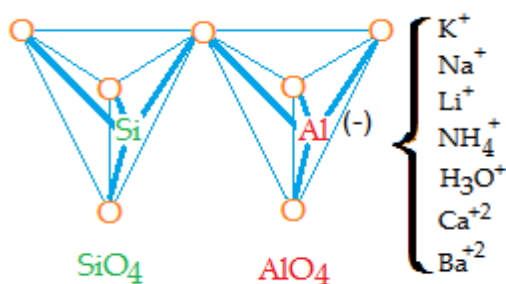
2. Γεωπολυμερισμός

Γεωπολυμερή είναι τα προϊόντα του ανόργανου πολυμερισμού. Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Davidovits το 1978 μετά από έρευνα που είχε ξεκινήσει από το 1972 με αφορμή μεγάλες πυρκαγιές που ξέσπασαν στη Γαλλία. Αρχικός του στόχος, ήταν να παράξει πυρίμαχα υλικά με μεγάλη θερμική αντίσταση. Ο Davidovits πρότεινε ότι ένα αλκαλικό υγρό διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντιδράσει με το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al) σε ένα αρχικό υλικό γεωλογικής προέλευσης ή σε παραπροϊόντα για την παραγωγή συνδετικών υλικών.

Η χημική σύνθεση του γεωπολυμερούς είναι παρόμοια με τα φυσικά ζεολιθικά υλικά, αλλά η μικροδομή τους δεν είναι κρυσταλλική αλλά άμορφη ή ημικρυσταλλική. Η διεργασία του πολυμερισμού περιλαμβάνει μία ουσιαστικά ταχεία χημική αντίδραση υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες επί αργιλοπυριτικών ορυκτών, που έχει ως αποτέλεσμα μια τρισδιάστατη πολυμερή αλυσίδα που αποτελείται από ομοιοπολικούς δεσμούς Si-O-Al-O (Davidovits, 2015).

2.1 Φύση και δομή γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τον Davidovits, σε χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά μετατρέπονται σε τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές, σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Έτσι προέκυψε η μορφή του πλέγματος Si-O-Al (silicon-oxo-aluminate ή sialate network), η οποία αποτελείται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 . Τα στοιχεία αυτά μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου και συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται η παρουσία θετικών ιόντων στο πλέγμα, όπως Na^+ , K^+ και Ca^{2+} , για να υπάρξει ηλεκτρική ουδετερότητα (βλ. Σχήμα 2.1) (Davidovits, 1988a).



Σχήμα 0.1: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al

Με τον όρο polysialates, δηλαδή πολύ-αργιλοπυριτικές ενώσεις,(sialate είναι μία σύντηξη του silicon-οχο-aluminate) μπορούμε να περιγράψουμε τις τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές που σχηματίζονται. Ως εκ τούτου, δομική μονάδα ενός sialate είναι τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου και θεμελιώδης μονάδα είναι το τετραεδρικό σύμπλεγμα, το οποίο αποτελείται από ένα μικρό κατιόν σε τετραεδρικό προσανατολισμό. Τα polysialates αποτελούν πολυμερή με δομή αλυσίδας, απλής ή διπλής, ή δακτυλίων, όπου τα ιόντα Si^{4+} και Al^{3+} έχουν αριθμό σύνταξης 4 σε σχέση με το οξυγόνο, η δε δομή τους είναι είτε άμορφη είτε ημικρυσταλλική. Η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού οφείλεται στα κατιόντα, ή στις θετικά φορτισμένες ενώσεις που βρίσκονται στις κοιλότητες του δικτύου.

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



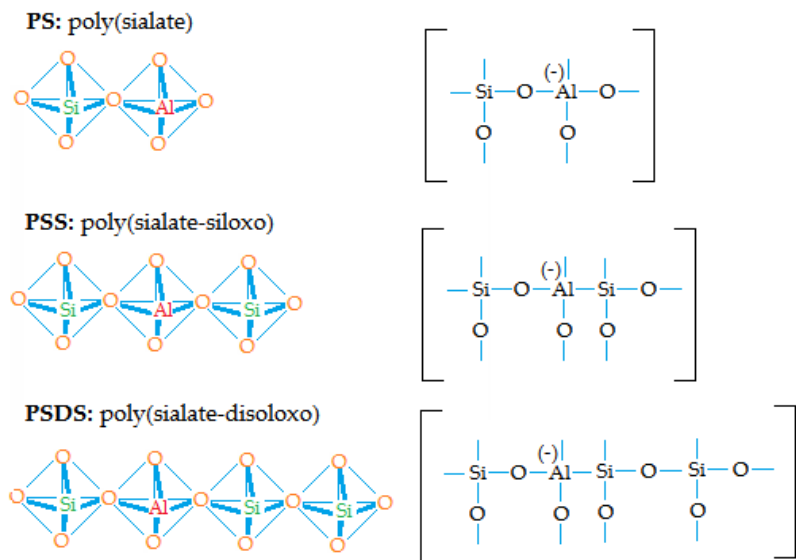
όπου:

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

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

n: ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

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



Σχήμα 0.2: Κατηγορίες polysialates

Η διαδικασία σύνθεσης και η σύσταση των πρώτων υλών ορίζουν κατά πόσον η αντικατάσταση του Al στη βασική δομή των polysialates είναι εφικτή. Οι ιδανικές δομές, όμως, για τα PS, PSS και PSDS είναι άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές, δηλαδή όχι καλά κρυσταλλωμένες. Παρ' όλα αυτά, ο βαθμός κρυστάλλωσης του τελικού προϊόντος, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 100°C, είναι πάντα άμορφα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οι συνηθισμένες δομές PS, PSS και PSDS. Εν αντιθέσει, καλά κρυσταλλωμένα ζεολιθικά προϊόντα εντός των άμορφων σχηματιζόμενων δομών παρουσιάζονται όταν η στερεοποίηση των γεωπολυμερών γίνεται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, όπως π.χ. σε θερμοκρασία 150-180°C και πίεση 5-10MPa (Davidovits, 1991).

2.2 Πρώτες ύλες, πληρωτικά υλικά και αλκαλικό διάλυμα

Οι τρεις πηγές που συμμετέχουν στη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι οι ακόλουθες: πρώτες ύλες, πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Τα πληρωτικά υλικά αναμειγνύονται με τις πρώτες ύλες και εν συνεχεία με τα διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά αργιλοπηριτικά ορυκτά, όπως ποζολάνες και μετακαολινίτης, ή

βιομηχανικά παραπροϊόντα (μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα), όπως ερυθρά ιλύς και σκωρία υφικαμίνων (Elimbi *et al.*, 2011).

Τα πληρωτικά υλικά προσφέρουν κατιόντα αργιλίου στο γεωπολυμερικό μίγμα, ενώ το διάλυμα ενεργοποίησης είναι απαραίτητο για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και δρα ως συνδετικό υλικό. Το τελευταίο συναποτελείται από υδροξείδιο ενός αλκαλίου (συνήθως καλίου ή νατρίου) και αντίστοιχα πυριτικό κάλιο ή νάτριο. Η αντικατάσταση του πυριτικού νατρίου από πυριτικό κάλιο είναι δυνατόν, συνήθως δίνει καλύτερες μηχανικές αντοχές στο γεωπολυμερές, διότι έχει χαμηλότερο ιξώδες (Davidovits, 2015).

2.3 Ιδιότητες Γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη σύνθεσή τους είναι εξαιρετικά απλός (Davidovits, 1988b; Smith and Comrie, 1988). Η προέλευση και τα χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών σε συνδυασμό με τις συνθήκες σύνθεσης του γεωπολυμερικού μίγματος καθορίζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων (Komnitsas *et al.*, 2007). Καθοριστικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες παίζουν και οι μοριακοί λόγοι κάποιων οξειδίων στα γεωπολυμερή, όπως για παράδειγμα οι λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και SiO_2/CaO (Komnitsas *et al.*, 2015; Zaharaki *et al.*, 2016)

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη σύνθεσή τους, καθώς επίσης και η ταχεία στερεοποίησή τους. Η απαιτούμενη θερμοκρασία σύνθεσης των γεωπολυμερών, κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80 °C, ενώ δεν απαιτείται η εφαρμογή πίεσης (Davidovits and Davidovics, 1988). Η δομική συνοχή και η βέλτιστη αντοχή τους σε θλίψη επιτυγχάνονται εντός ολίγων ωρών. Σύμφωνα με τον Davidovits (1994), τα γεωπολυμερή αποκτούν περίπου 15-20 MPa αντοχή σε θλίψη μετά από 4 ώρες στερεοποίησης σε θερμοκρασία 20 °C, ενώ μετά από 28 ημέρες μπορούν να φτάσουν αντοχές που ποικίλουν από 70-100 MPa. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70 % της τελικής αντοχής αποκτάται κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες της στερεοποίησης. Συνεπώς, η υψηλή μηχανική αντοχή που αποκτούν εξαιτίας του αργιλοπυριτικού άμορφου δικτύου που σχηματίζεται αποτελεί ένα εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα των γεωπολυμερών. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά το σχηματισμό των γεωπολυμερών η παρατηρούμενη συρρίκνωση είναι αισθητά μικρότερη από αυτή του τσιμέντου Portland.

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν επίσης ιδιαιτέρως χαμηλή υδροπερατότητα, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων (Davidovits, 1994) και χαρακτηρίζονται από μικροπορώδη δομή η οποία αντικατοπτρίζεται στην μικρή φαινόμενη πυκνότητά τους συγκριτικά με την πραγματική.

Επιπλέον επιδεικνύουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε προσβολή από οξέα, σε νερό και σε θαλασσινό νερό (Palomo *et al.*, 1999). Οι Song *et al.* (2005), μελέτησαν την επίδραση του θειϊκού οξέος στο γεωπολυμερικό τσιμέντο, εμβάπτιζοντας γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα σε διάλυμα θειϊκού οξέος (10% κ.β.) για 8 εβδομάδες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, η απώλεια μάζας των τελικών προϊόντων και η μείωση της αντοχής σε θλίψη ήταν 3% και 35%, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας μετά από εμβάπτισή τους σε νιτρικό οξύ (70% κ.ό.) διατήρησαν τη μικροδομή τους (Silverstrim *et al.*, 1997).

Σύμφωνα με τον (Bakharev, 2005a) η εσωτερική διάταξη των στοιχείων μέσα στο αργιλοπυριτικό gel, επηρεάζει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα διάφορα περιβάλλοντα. Ακόμη, παρατήρησε διακυμάνσεις στην αντοχή των γεωπολυμερών που πιθανόν οφείλονται στη μεταφορά των αλκαλίων από το γεωπολυμερικό υλικό στο διάλυμα.

Σε πληθώρα επιστημονικών μελετών με αντικείμενο την προσβολή των γεωπολυμερών από οξέα (Davidovits, 1991; Allahverdi and Skvara, 2001, 2005; Bakharev, 2005b; Fernández-Jiménez *et al.*, 2007) αποδείχθηκε ότι ο μηχανισμός είναι παρόμοιος σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται στη συγκέντρωση του διαλύματος, στη δραστικότητα του επιλεγόμενου οξέος, στο χρόνο έκθεσης των γεωπολυμερών στο οξύ, καθώς και στη φυσικοχημική και ορυκτολογική σύσταση των γεωπολυμερών. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στην προσβολή από οξέα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από του τσιμέντου Portland.

Από μελέτες των Bakharev, (2005a) και Fernández-Jiménez *et al.*, (2007), αποδείχθηκε ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη σύσταση και στη μικροδομή των γεωπολυμερών που εμβάπτιζονται σε θαλασσινό νερό. Τα γεωπολυμερή επίσης εμφανίζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα (Zhang *et al.*, 2010).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα γεωπολυμερή έχουν καλή ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε φλόγα, γεγονός που αιτιολογεί την επιμονή πολλών ερευνητών στη μελέτη της, συγκλίνοντας όλοι στο συμπέρασμα ότι τα γεωπολυμερή είναι πιο ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με το τσιμέντο Portland. Αυτή ήταν άλλωστε και η αφορμή της έναρξης της έρευνας πάνω στα ανόργανα πολυμερή. Ο Davidovits (1991, 1994, 1999), απέδειξε την υψηλή

ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από μετακαολίνη, πυριτικό νάτριο και πυριτικό κάλλιο, επιτυγχάνοντας θερμική σταθερότητα έως 1200-1400 °C.

Επίσης, η μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών κατά την έκθεση τους σε πυρκαγιά συνδέεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό ή/και σε πυριτικό νάτριο κατά τη σύνθεσή τους. Ακόμα, τα γεωπολυμερή με K⁺ (potassium silicate) με λόγο Si/Al ~ 1 παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως 1300–1400 °C. Σε αυτή την περίπτωση τα γεωπολυμερή υπέστησαν ανακρυστάλλωση σε αστρίους, λευκίτη και καλσιλίτη στους 1000°C (Barbosa and Mackenzie, 2003).

2.4 Εφαρμογές Γεωπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια σημειώθηκε θεαματική τεχνολογική πρόοδος στην ανάπτυξη των γεωπολυμερικών εφαρμογών. Τα τελευταίας τεχνολογίας υλικά σχεδιασμένα με τη βοήθεια των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού ανοίγουν νέες εφαρμογές και διαδικασίες, και μετασχηματίζουν ιδέες που θεωρούνταν δεδομένες στην ανόργανη χημεία και την ορυκτολογία (Davidovits, 2015).



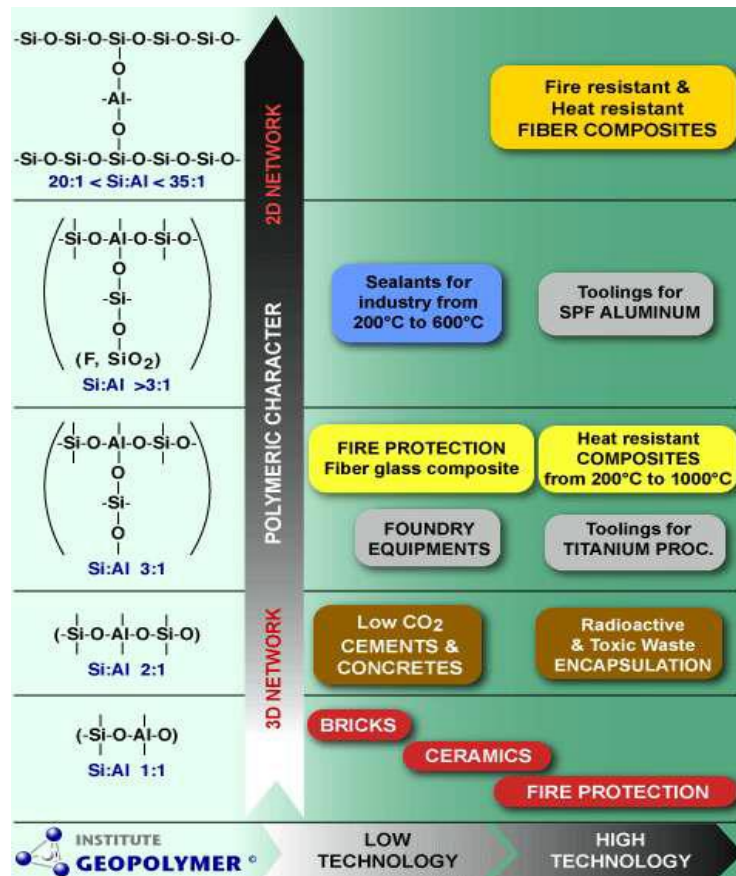
Σχήμα 2.3: Ενδεικτικές εφαρμογές γεωπολυμερών (www.geopolymer.org)

Είναι γνωστό ότι οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα υλικό καθορίζονται από τις εφαρμογές στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί. Τα γεωπολυμερή, γενικά, εμφανίζουν αυτό το πλεονέκτημα, δηλαδή μεταβάλλοντας τη σύνθεση τους προκύπτουν προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες ανάλογα με την τελική χρήση. Με βάση τα παραπάνω, βελτιστοποιώντας τη σύνθεση ανάλογα με την τελική χρήση του προϊόντος, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι οι εφαρμογές των γεωπολυμερών επεκτείνονται στα πεδία των νέων κεραμικών, των τσιμέντων (κατασκευή δομικών στοιχείων), των ανθεκτικών στη φωτιά

υλικών, των αδιάβροχων επικαλύψεων, ενώ, επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δέσμευση επικίνδυνων τοξικών αποβλήτων και βαρέων μετάλλων (Andini *et al.*, 2008; Rickard *et al.*, 2011). Οι φυσικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες τα καθιστούν ανταγωνιστικά έναντι διαφόρων παραδοσιακών υλικών όπως το τσιμέντο και τα πλαστικά.

Σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών είναι ο λόγος Si/Al στις polysialate δομές. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 2.4, όταν η τιμή του παραπάνω λόγου κυμαίνεται από 1:1 έως και 3:1 τότε προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι χρήσεις των γεωπολυμερών συναντώνται σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας που σχετίζονται με παραγωγή τούβλων, πυρίμαχων συσκευών και παραδοσιακών κεραμικών. Επίσης δύνανται να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος με χαμηλή εκπομπή CO₂ και για τη σταθεροποίηση ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιούνται σε χυτήρια, ως εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, συνθετικές ίνες υάλου και ως θερμομονωτικά σύνθετα υλικά για θερμοκρασίες 200-1000 °C.

Αντιθέτως, όταν ο λόγος ξεπεράσει το 3:1, τότε το γεωπολυμερές αποκτά πολυμερικό χαρακτήρα και προκύπτει δισδιάστατο πλέγμα. Στην εν λόγω κατάσταση τα γεωπολυμερή συναντώνται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως η αεροναυπηγική, τα βιομηχανικά σφράγιστρα 200-600 °C, και για παραγωγή πυρίμαχων συνθετικών ινών κ.α. (Davidovits, 2015; www.geopolymer.org).



Σχήμα 2.4: Πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών συναρτήσει του λόγου Si/Al

3. Μεταλλουργικές Σκωρίες

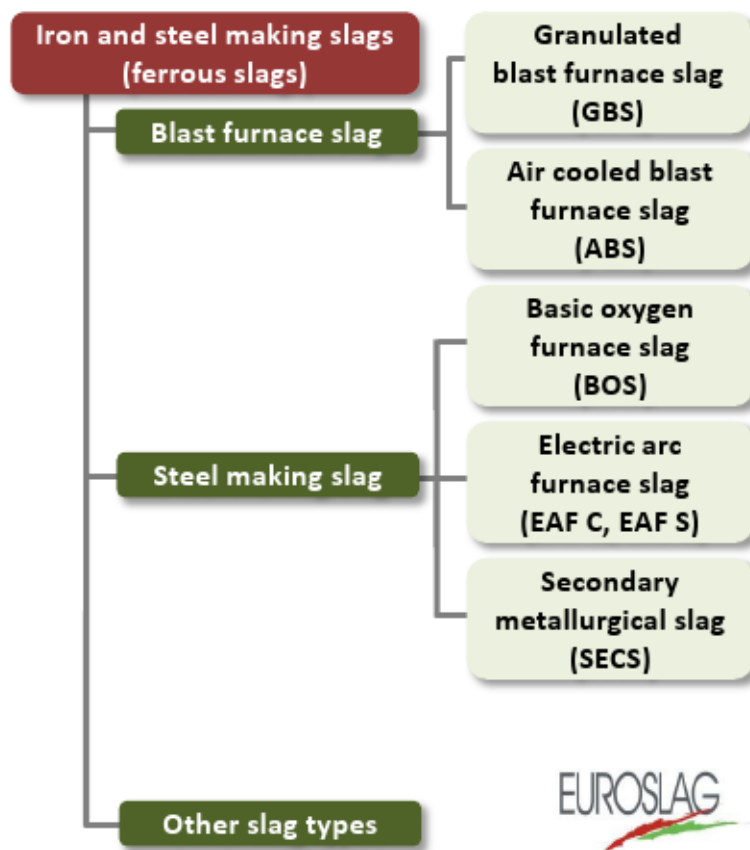
Οι σκωρίες συνιστούν παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και προκύπτουν κατά την παραγωγή ενός μετάλλου σε καμίνους. Μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως ως σιδηρούχες (σιδήρου / χάλυβα) και μη σιδηρούχες σκωρίες (χαλκός, μόλυβδος/ψευδάργυρος) ανάλογα με τον κλάδο από τον οποίο προέρχονται. Οι μη σιδηρούχες αποτελούν ένα μικρό κομμάτι της συνολικής ετήσιας παραγωγής, συνεπώς οι μεγαλύτερες ποσότητες προέρχονται από τη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα. Οι σκωρίες αποτελούνται κυρίως από οξείδια στοιχείων όπως πυρίτιο, ασβέστιο, σίδηρο, θείο, φώσφορο και αλουμίνιο. Ένα μέρος των παραγόμενων σκωριών επεξεργάζεται, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται για την ανάκτηση κάποιων μετάλλων, ενώ το υπόλοιπο κυρίως απορρίπτεται ή αποθηκεύεται σε περιοχές εντός ή εκτός της βιομηχανίας. Τέλος ένα ποσοστό χρησιμοποιείται σε εργασίες αμμοβολής.

3.1 Τύποι σιδηρούχων σκωριών

Ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής σιδήρου και χάλυβα μπορούν αντίστοιχα να παραχθούν διαφορετικοί τύποι σκωρίας. Η σκωρία υψικαμίνου δημιουργείται κατά τη διάρκεια της τήξης του σιδηρομεταλλεύματος σε υψικαμίνους, ενώ η σκωρία χάλυβα παράγεται κατά τη διάρκεια της μετατροπής του ρευστού μετάλλου σε ακατέργαστο χάλυβα ή με τη τήξη παλαιοσιδήρου (scrap) σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου. Εάν ο ακατέργαστος χάλυβας υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. έλαση), σχηματίζονται διαφορετικά είδη μεταλλουργικών σκωριών. Επιπρόσθετοι τύποι σκωρίας δημιουργούνται από ποικίλες συμπληρωματικές μεταλλουργικές διεργασίες όπως η αποθείωση.

3.2 Παραγωγή Σκωριών

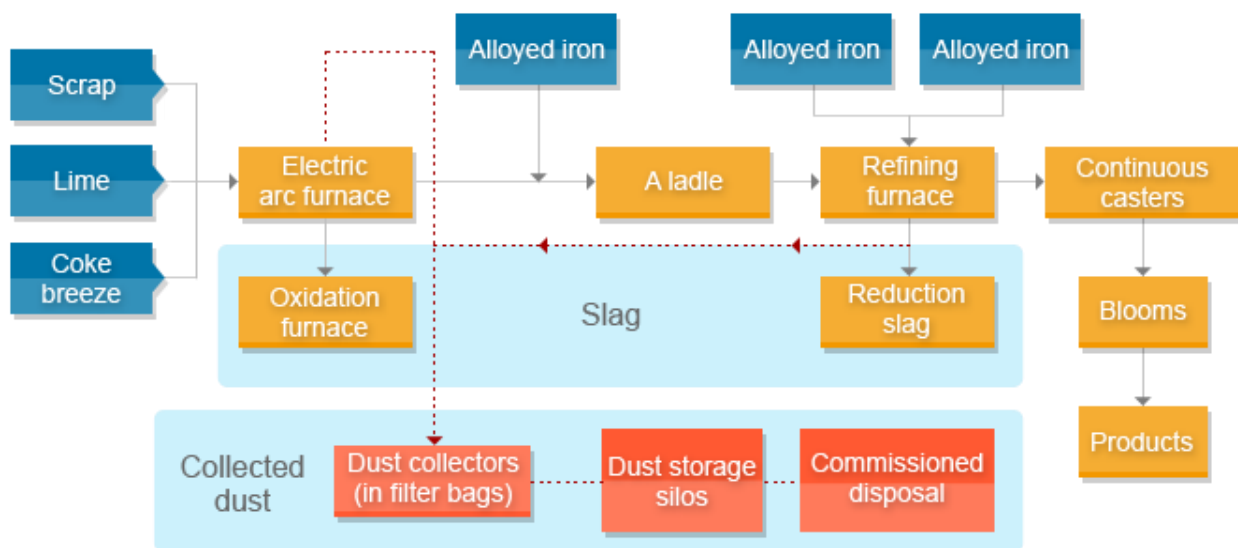
Η ανάμιξη μεταλλευμάτων σιδήρου, συλλιπασμάτων (ασβεστόλιθος, δολομίτης) και κωκ οδηγεί στη παραγωγή σκωρίας υψικαμίνων ως παραπροϊόν. Το κωκ χρησιμοποιείται ως καύσιμο ώστε να παραχθεί CO για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Η σκωρία που παράγεται στην υψικάμινο σε θερμοκρασία περίπου 1500 °C είναι μη μεταλλικό προϊόν και αποτελείται κυρίως από πυριτικά και αργιλοπυριτικά άλατα του ασβεστίου. Μια τυπική χημική σύσταση σκωρίας υψικαμίνων περιλαμβάνει 43% CaO, 31% SiO₂, 10% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ και 10% MgO (www.nationalslagassoc.org/).



Σχήμα 3.1:Οικογένειες σκωριών που εντοπίζονται στην Ευρώπη (www.euroslag.com)

3.2.1 Σκωρία Χάλυβα

Στην Ελλάδα, όλη η παραγωγή χάλυβα προέρχεται από την τήξη παλαιοσιδήρου και προορίζεται κυρίως για την παραγωγή οπλισμού σκυροδέματος. Για να γίνει η τήξη του scrap χρησιμοποιείται ηλεκτρική κάμιнос. Στο Σχήμα 3.2, φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής χαλυβουργείου με κάμινο ηλεκτρικού τόξου (EAF).



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής παραγωγής σε χαλυβουργείο EAF (www.chc.com.tw)

Από τη παραπάνω διαδικασία προκύπτουν ποσότητες σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου που η περιεκτικότητα της σε οξείδια του σιδήρου κυμαίνεται μεταξύ 25-35%. Ακόμη, από τη διαδικασία της έλασης παράγεται σιδηρούχα σκωρία ελαστρων, της οποίας η περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου ξεπερνά το 90%. (www.aeiforos.gr)

3.2.2 Σκωρία Σιδηρονικελίου

Η Ελλάδα είναι ο μοναδικός παραγωγός FeNi στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ο τρίτος μεγαλύτερος παραγωγός στην Ευρώπη και ένας από τους επτά μεγαλύτερους στον κόσμο. Το 2012, περίπου 95.000t κοκκοποιημένου FeNi, με 20% μέση περιεκτικότητα σε Ni, παράχθηκαν από εγχώρια κοιτάσματα μεταλλευμάτων νικελίου, από τη Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Ανώνυμη Εταιρεία «ΛΑΡΚΟ». Η παραγωγή σιδηρονικελίου της «ΛΑΡΚΟ» αντιπροσωπεύει το 32% και το 4% της ευρωπαϊκής και παγκόσμιας παραγωγής, αντίστοιχα και καλύπτει σχεδόν το 5% της ευρωπαϊκής ετήσιας ζήτησης Νικελίου (Apostolikas *et al.*, 2009).

Το σιδηρονικέλιο παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη μέσω πυρομεταλλουργικής διεργασίας, που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Ανάμιξη μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα ώστε να προκύψει κατάλληλο μεταλλουργικό μίγμα (MM).

2. Προθέρμανση και μερική αναγωγή του MM σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).
3. Αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.
4. Δευτερογενής καθαρισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (Μ/Τ) OBM (Oxygen Blown Matte Converter).

Στη διαδικασία της παραγωγής, κατά το 3^ο στάδιο πραγματοποιείται ο βασικός διαχωρισμός της σκωρίας από το σιδηρονικέλιο. Ο όγκος της παραγόμενης σκωρίας είναι σημαντικά μεγάλος, εξ αιτίας του γεγονότος ότι η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε Ni είναι χαμηλή.

Από περιβαλλοντικής άποψης, το βασικό πλεονέκτημα των πυρομεταλλουργικών διεργασιών είναι ότι δεν παράγουν σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα προέρχονται μόνο από το νερό που χρησιμοποιείται είτε για την ψύξη των μεταλλουργικών συσκευών και των προϊόντων, είτε για τον καθαρισμό των αερίων αποβλήτων. Η λειτουργία των καμίνων παράγει απόβλητα που αποτελούνται κυρίως από οξείδια του άνθρακα (CO & CO₂), άζωτο, σκόνη, καθώς και σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων, όπως οι σκωρίες.

Οι Η/Κ και οι Μ/Τ αποτελούν τις βασικές πηγές παραγωγής σκωριών στη μεταλλουργία του σιδηρονικελίου. Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους (~1650 °C) παραλαμβάνεται σε κάδους και στη συνέχεια ψύχεται με νερό ώστε να κοκκοποιηθεί. Έπειτα μεταφέρεται στο τριβείο όπου λειοτριβείται και ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός. Το μαγνητικό μέρος της το οποίο μπορεί να περιέχει 1-2 % Ni, επανατροφοδοτείται στους Μ/Τ (Zaharaki, 2009).

3.3 Αξιοποίηση σκωριών

Στη συνέχεια αναφέρονται διάφοροι τομείς στους οποίους χρησιμοποιείται η σκωρία (www.euroslag.com):

Αδρανή Υλικά

Η χρήση σκωρίας από την παραγωγή σιδήρου ως αδρανές υλικό χρονολογείται από τη Ρωμαϊκή εποχή όταν οι Ρωμαίοι τη χρησιμοποιούσαν για τη κατασκευή δρόμων. Στις μέρες μας, η σκωρία ακόμη χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό αλλά και για πολλά άλλα έργα υποδομών.

Ο λόγος που είναι ιδιαίτερα χρήσιμη είναι η υψηλή μηχανική της αντοχή που πολλές φορές υπερβαίνει και αυτή των φυσικών αδρανών.

Τσιμέντο - Σκυρόδεμα

Μετά από λειοτρίβηση σε κατάλληλη κοκκομετρία η σκωρία υψικαμίνου χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό του τσιμέντου ή ως ξεχωριστή προσθήκη στο σκυρόδεμα. Το τσιμέντο σκωρίας υψικαμίνου και οι συνδυασμοί του με κοινό τσιμέντο (περιεκτικότητα σκωρίας μεταξύ 6% και 95%) έχουν υψηλή αντοχή στη χημική προσβολή, χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια και χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης. Αυτές οι ιδιότητες ευνοούν τη χρήση των εν λόγω τσιμέντων σε ειδικά πεδία εφαρμογής όπως αδιάβροχα υπόγεια, φράγματα και θαλάσσιες κατασκευές.

Λίπασμα

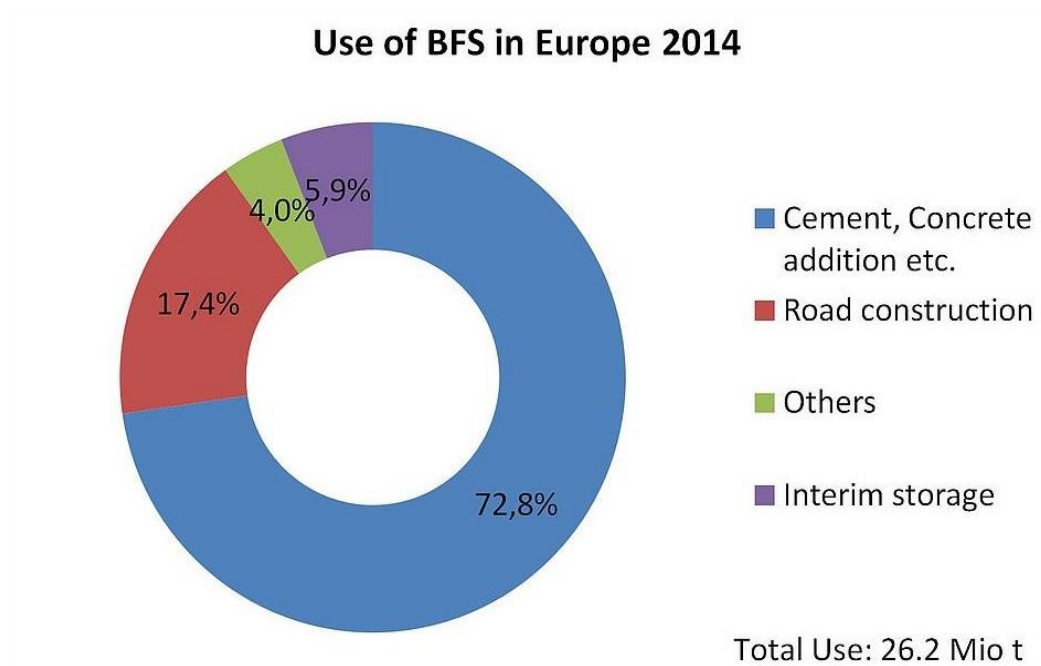
Η χρήση λιπασμάτων που παράγονται από σκωρία χάλυβα και υψικαμίνου έχει μακρά παράδοση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η σκωρία Thomasslag, ($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) που παράγεται σε καμίνους Bessemer, είναι πλούσια σε φώσφορο και χρησιμοποιείται για πάνω από εκατό χρόνια. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο στη σκωρία έχουν καλύτερη διαλυτότητα από ότι στα φυσικά πετρώματα (ασβεστόλιθος και δολομίτης) και δρουν ως θρεπτικές ουσίες και σταθεροποιητές του εδάφους. Ακόμη, η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία όπως το μαγγάνιο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος ικανοποιούν τόσο τις ανάγκες των φυτών όσο και των ζώων.

Άλλες εφαρμογές

-Γυαλί: Για τη παραγωγή γυαλιού χρησιμοποιείται ασβέστιο, πυρίτιο και πηγές αλουμίνας ώστε να επιτευχθεί η σωστή χημεία. Οι κατασκευαστές μπορούν να χρησιμοποιήσουν σκωρία υψικαμίνων ως μερική πηγή και των τριών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το σημείο τήξης όλων των συστατικών είναι σχετικά χαμηλό.

-Μονωτικό υλικό: Η σκωρία υψικαμίνων έχει πολλά από τα συστατικά που χρειάζονται στην κατασκευή μονωτικών υλικών και αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για τη κατασκευή τέτοιων υλικών.

Στο σχήμα 3.3 φαίνεται η ποσοστιαία χρήση των σκωριών υψικαμίνων στην Ευρώπη ανά τομέα αξιοποίησης, ενδεικτικά για τη χρονιά 2014.



Σχήμα 3.3: Χρήση σκυριάς υψικαμίνου στην Ευρώπη (www.euroslag.com)

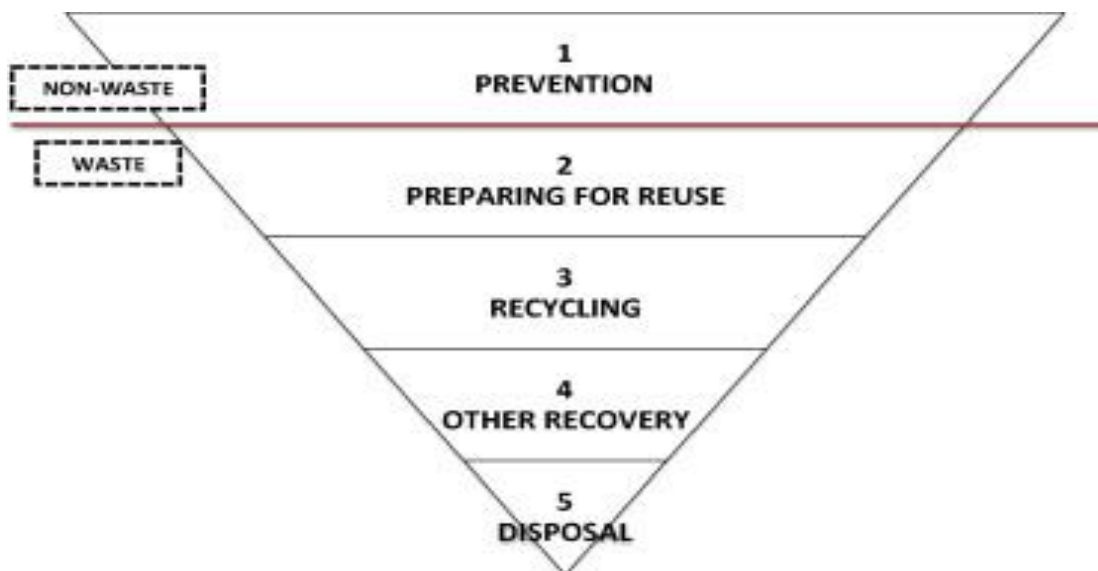
4. Απόβλητα Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων

Τα απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) είναι ένα από τα μεγαλύτερα σε όγκο ρεύματα αποβλήτων που παράγονται στην Ε.Ε. Αποτελούν περίπου το 25% - 30% όλων των αποβλήτων που παράγονται και αποτελούνται από διάφορα υλικά, όπως σκυρόδεμα, τούβλα, γύψο, ξύλο, γυαλί, μέταλλα, πλαστικά και εκσκαφθέν έδαφος, πολλά από τα οποία μπορούν να ανακυκλωθούν.

Τα ΑΕΚΚ προέρχονται από δραστηριότητες όπως η κατασκευή κτηρίων και αστικών υποδομών, η ολική ή μερική κατεδάφισή τους, ο σχεδιασμός και η συντήρηση οδικών δικτύων. Έχουν αναγνωριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως ροή αποβλήτων προτεραιότητας. Διαφορετικοί ορισμοί χρησιμοποιούνται σε κάθε μέλος της Ε.Ε., γεγονός που δυσχεραίνει τις συγκρίσεις μεταξύ χωρών.

Υπάρχει μεγάλη δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των εν λόγω αποβλήτων, καθώς ορισμένα από τα συστατικά τους έχουν υπολογίσιμη αξία. Συγκεκριμένα, υπάρχει αγορά επαναχρησιμοποίησης για τα αδρανή που προέρχονται από τα ΑΕΚΚ σε δρόμους, αποχετεύσεις και άλλα κατασκευαστικά έργα. Η τεχνολογία για τον διαχωρισμό και την ανάκτησή τους έχει πλέον καθιερωθεί, είναι εύκολα εφαρμόσιμη και σε γενικές γραμμές χαμηλού κόστους.

Ένας από τους στόχους της Ευρωπαϊκής Επιτροπής είναι να παράσχει ένα πλαίσιο για τη μετάβαση σε μία ευρωπαϊκή κοινωνία όπου η ανακύκλωση και η βέλτιστη αξιοποίηση των πόρων θα παίζουν πρωταρχικό ρόλο. Ειδικότερα για τα ΑΕΚΚ ορίζει ότι τα κράτη-μέλη οφείλουν να λάβουν τα αναγκαία μέτρα που έχουν σχεδιαστεί ώστε μέχρι το 2020 τουλάχιστον 70% των αποβλήτων να ανακυκλώνονται, να είναι έτοιμα προς επαναχρησιμοποίηση ή να υφίστανται άλλη ανάκτηση υλικών (Waste Framework Directive 2008/98/EC).



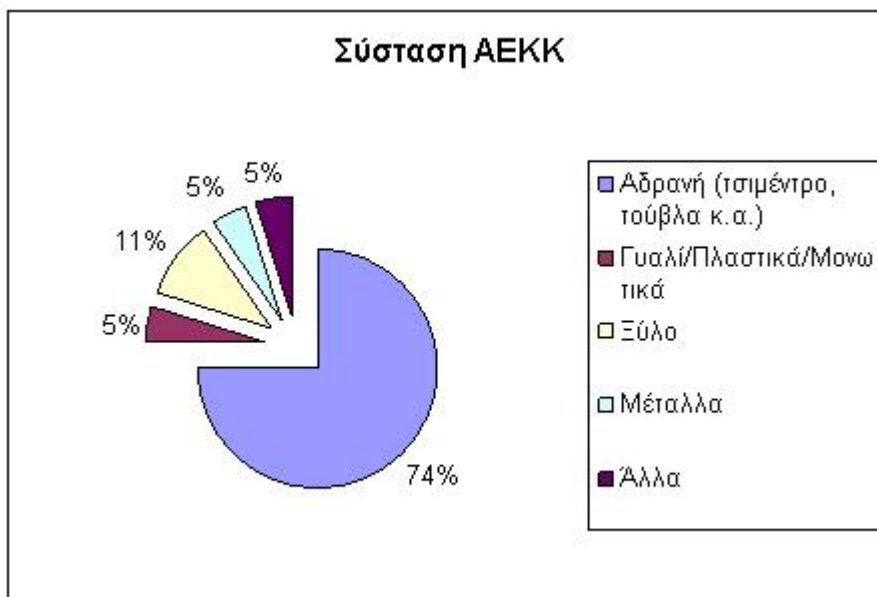
Σχήμα 4.1: «Ιεραρχία διαχείρισης αποβλήτων» (Waste Framework Directive 2008/98/EC)

Παρά τη δυναμική της, τα επίπεδα ανακύκλωσης και ανάκτησης υλικών από ΑΕΚΚ ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό (μικρότερα από 10% έως πάνω από 90%) στις χώρες τις Ε.Ε. Εάν δεν διαχωρίζονται κατά τη δημιουργία τους, τα ΑΕΚΚ υπάρχει περίπτωση να περιέχουν μικρές ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν ιδιαίτερους κινδύνους για το περιβάλλον αλλά και να παρεμποδίσουν την διαδικασία ανακύκλωσης.

4.1 Σύσταση Αποβλήτων

Η σύσταση των υλικών κατεδάφισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ηλικία, η μορφή της κατασκευής κ.λπ. Είναι φανερό ότι τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή παλαιότερων κτιρίων, και τα οποία τώρα κατεδαφίζονται, καθορίζουν την τωρινή σύσταση των εν λόγω αποβλήτων, ενώ στο μέλλον η διαφοροποίηση στην επιλογή των δομικών υλικών θα προκαλέσει και αλλαγή στη σύσταση των αποβλήτων που θα προκύπτουν. Τα υλικά κατεδάψεων στο μέλλον προβλέπεται να περιέχουν αυξημένες ποσότητες σκυροδέματος το οποίο θα αντικαταστήσει τα τούβλα και το ασβεστοκονίαμα, προϊόντα από ασφάλι, περισσότερα μονωτικά υλικά και γενικότερα υλικά που θα απαιτούν πιο εξειδικευμένη διαχείριση για τη σωστή επεξεργασία και πιθανόν ανακύκλωσή τους. Όσον αφορά στα απόβλητα που παράγονται στα εργοτάξια κατά την κατασκευή νέων κτιρίων, αυτά είναι κυρίως

υλικά συσκευασίας, κατεστραμμένα υλικά καθώς και υλικά που δεν χρησιμοποιήθηκαν. Στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί απεικονίζεται η μέση σύσταση των ΑΕΚΚ (www.eedsa.gr):



Σχήμα 4.2: Μέση Σύσταση ΑΕΕΚ στην Ευρώπη

4.2 Παραγωγή ΑΕΚΚ στην Ελλάδα

Στη χώρα μας δεν υπάρχουν αναλυτικά δεδομένα για τις ποσότητες των παραγόμενων ΑΕΚΚ ώστε να γίνει ακριβής υπολογισμός τους. Συνεπώς σύμφωνα με τα στοιχεία της Αναθεώρησης Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων (2014) οι συνολικά εκτιμώμενες παραγόμενες ποσότητες των ΑΕΚΚ που εντάσσονται στον ποσοτικό στόχο για συλλογή και αξιοποίηση ανέρχονται σε περίπου $1,3 \times 10^6$ τόνους και αφορούν σε απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων οικοδομικών δραστηριοτήτων ιδιωτικών και δημοσίων έργων. Η ποσότητα των αποβλήτων εκσκαφών που εντάσσεται στο στόχο δεν έχει συμπεριληφθεί, καθώς δεν ήταν δυνατή ασφαλής εκτίμησή της (www.eedsa.gr).

4.2.1 Συστήματα Εναλλακτικής Διαχείρισης (ΣΕΔ)

Πρόκειται για εταιρείες οποιασδήποτε νομικής μορφής, μη κερδοσκοπικού χαρακτήρα, τις οποίες συστήνουν οι «παραγωγοί» των προϊόντων που εντάσσονται στην εναλλακτική διαχείριση, με κύριο σκοπό την ανάληψη της υποχρέωσης της οργάνωσης όλων των εργασιών της εναλλακτικής διαχείρισης των προϊόντων τους που διακινούν στην ελληνική αγορά, όταν αυτά καταστούν απόβλητα.

Το πρώτο Σύστημα Εναλλακτικής Διαχείρισης για τα ΑΕΚΚ ξεκίνησε την λειτουργία του το 2011. Έως και το τέλος του 2016 τα ΣΕΔ ΑΕΚΚ κάλυπταν 20 γεωγραφικές περιφερειακές ενότητες, περίπου το 40% της επικράτειας.

Με βάση τις ετήσιες εκθέσεις για το έτος 2016 που υπέβαλαν τα εγκεκριμένα ΣΕΔ ΑΕΚΚ, ο συνολικός όγκος των αποβλήτων που οδηγήθηκαν προς αξιοποίηση ανήλθε σε 525.276 τόνους.

Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται τα στοιχεία του ΥΠΕΚΑ για τις συνολικές ποσότητες ΑΕΚΚ που οδηγήθηκαν σε μονάδες επεξεργασίας για τη περίοδο 2014-2016 (www.eoan.gr).

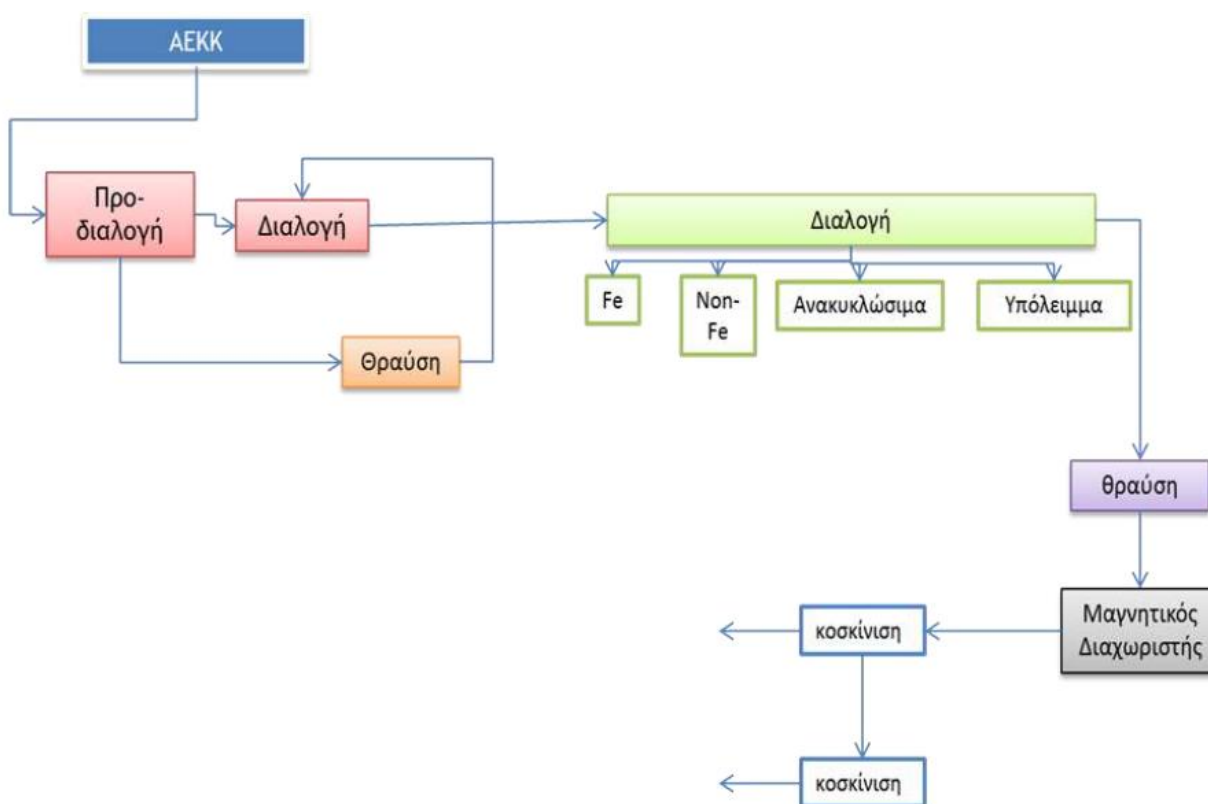
Πίνακας 4.1: Παραγόμενες ποσότητες ΑΕΚΚ που οδηγήθηκαν σε μονάδες επεξεργασίας για το έτος 2014-2016

| Έτος | Απόβλητα Εκσκαφών (t) | Απόβλητα Κατασκευών - Κατεδαφίσεων (t) | Σύνολο ΑΕΚΚ (t) |
|------|--------------------------|--|-----------------|
| 2014 | 142.722 | 33.390 | 176.112 |
| 2015 | 96.615 | 80.168 | 176.783 |
| 2016 | 370.930 | 154.346 | 525.276 |

4.3 Εφαρμοζόμενες Μέθοδοι Ανακύκλωσης

Οι μονάδες ανακύκλωσης ΑΕΚΚ, αναλόγως με την κατηγορία των εισερχομένων υλικών, συνδυάζουν διεργασίες διαλογής, θραύσης, κοσκίνισης και μαγνητικού διαχωρισμού, με στόχο τη παραγωγή υλικών σε διάφορα τελικά μεγέθη και κοκκομετρίες ανάλογα με την αγορά διάθεσής τους.

Ακολούθως, δίνεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής μονάδας επεξεργασίας Αποβλήτων Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Ροής Μονάδας Επεξεργασίας ΑΕΚΚ (ΕΟΑΝ, 2016)

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα οι Μονάδες επεξεργασίας ΑΕΚΚ δύνανται να περιλαμβάνουν ορισμένα ή το σύνολο των ακόλουθων σταδίων λειτουργίας:

- Αρχικός οπτικός έλεγχος εισερχομένου φορτίου στη μονάδα επεξεργασίας.

- Ζύγιση με γεφυροπλάστιγγα κατά την είσοδο στη μονάδα και διαρκής καταγραφή του τύπου και της ποσότητας των υλικών που εισέρχονται και ανακυκλώνονται στην εγκατάσταση.
- Προσωρινή αποθήκευση σε κώνους απόθεσης ομοειδών χαρακτηριστικών.
- Διαλογή υλικών, μια διαδικασία που διαχωρίζει τα ανακυκλώσιμα υλικά (π.χ. χαρτί, γυαλί, πλαστικό, ξύλο), τα οποία αποθηκεύονται σε σκαφοκοντέϊνερ έως ότου οδηγηθούν σε αντίστοιχες μονάδες ανακύκλωσης.
- Θραύση, όπου πραγματοποιείται διαχωρισμός ή θρυμματισμός των αδρανών υλικών σε μικρότερης κοκκομετρίας υλικά.
- Μαγνητικός Διαχωρισμός των χαλύβδινων και μεταλλικών μερών (π.χ. σπλισμός σκυροδέματος).
- Κοσκίνιση και διαχωρισμός σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις.
- Αποθήκευση των τελικών προϊόντων σε κώνους απόθεσης.

5. Ίνες Ενίσχυσης Σκυροδέματος

5.1 Ινοπλισμένο Σκυρόδεμα

Το Ινοπλισμένο Σκυρόδεμα είναι σκυρόδεμα στο οποίο έχουν προστεθεί ίνες κατά τη διάρκεια της παραγωγής του για βελτίωση της συμπεριφοράς του ως προς τη ρηγμάτωση και τη θραύση. Μετά από πολλά χρόνια έρευνας και εξέλιξης, το ινοπλισμένο σκυρόδεμα έχει πλέον καθιερωθεί στην αγορά για τα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρει.

Κάποια από τα πλεονεκτήματα που μπορεί να προσφέρει η προσθήκη κατάλληλων ινών στις ιδιότητες του σκυροδέματος είναι:

- Λιγότερες ρηγματώσεις στο πρώιμο στάδιο ωρίμανσης
- Καλύτερη συνοχή στο νωπό σκυρόδεμα
- Υψηλότερες καμπτικές και διατμητικές αντοχές
- Βελτιωμένη ανάληψη φορτίων και πλαστιμότητα
- Αυξημένη αντοχή σε απότριψη
- Προστασία ενάντια σε κύκλους ψύξης/απόψυξης
- Αυξημένη πυραντίσταση

5.2 Τύποι Ινών

Ανάλογα με την απαιτούμενη απόδοση διαφορετικές ίνες ενσωματώνονται στο σκυρόδεμα ή στο κονίαμα. Οι μικρού μήκους, λεπτές, συνθετικές ίνες συνήθως χρησιμοποιούνται για πυροπροστασία και μείωση ρωγμών, ενώ οι μεγάλου μήκους συνθετικές ή μεταλλικές ίνες γενικώς χρησιμοποιούνται για αύξηση της ενέργειας απορρόφησης. Ειδικές απαιτήσεις επιβάλλουν τη χρήση ινών ειδικών υλικών και σχημάτων.

Συνθετικές Μακροΐνες

Οι συνθετικές μακροΐνες έχουν χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας από ότι οι μεταλλικές (5-15 GPa). Αντίθετα από τις μεταλλικές ίνες, οι συνθετικές μακροΐνες δεν μπορούν να παραλάβουν

ιδιαίτερα υψηλά φορτία, μπορούν όμως να παραλάβουν υψηλότερες παραμορφώσεις. Ενεργούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά στις πρώιμες φάσης σκλήρυνσης για να αποτρέψουν και/ή να μειώσουν το εύρος των δημιουργούμενων ρωγμών στο σκυρόδεμα. Δεν διαβρώνονται και αυξάνουν την ικανότητα παραμόρφωσης του σκυροδέματος.

Μεταλλικές Ίνες

Οι μεταλλικές ίνες χαρακτηρίζονται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας (200 GPa) και υψηλή εφελκυστική αντοχή (2.500 MPa). Αποτρέπουν τον ερπυσμό στο σκυρόδεμα, αλλά δεν μπορούν να αποτρέψουν τη συρρίκνωση σε πρώιμο στάδιο. Η διάβρωσή τους δεν προκαλεί θρυμματισμό στο σκυρόδεμα, απλά χρωματική αλλαγή στην επιφάνειά του. Οι μεταλλικές ίνες που προεξέχουν μπορούν να προκαλέσουν φθορά ή βλάβη στη μεμβράνη στεγανοποίησης

Συνθετικές Μικροΐνες

Οι συνθετικές μικροΐνες έχουν ακόμη χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας (3-5 GPa) σε σχέση με τις συνθετικές μακροΐνες. Χρησιμοποιούνται κυρίως για μείωση της συρρίκνωσης σε πρώιμη φάση και επίσης για να βελτιώσουν την πυραντίσταση του σκυροδέματος λόγω του χαμηλού σημείου τήξης τους (160°C). Ως συνθετικές ίνες δεν διαβρώνονται.

5.3 Γεωπολυμερικό Σκυρόδεμα με ίνες

Οι μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών έχει αποδειχθεί ότι είναι παρόμοιες με εκείνες του τσιμέντου, ιδιαίτερα στο ότι τα υλικά παρουσιάζουν εξαιρετική ανοχή στη θλίψη αλλά κακή σε εφελκυσμό. Στο συμβατικό σκυρόδεμα, για να βελτιωθεί η ευθραυστότητα, μικρές ίνες αναμειγνύονται τυχαία στο μίγμα σκυροδέματος. Όταν το σκυρόδεμα δεν είναι οπλισμένο, μόλις δημιουργηθεί μια ρωγμή κατά τη φόρτιση, θα διαδοθεί άμεσα και θα προκαλέσει ταχεία απώλεια της φέρουσας ικανότητάς του. Αντίθετα, για το οπλισμένο σκυρόδεμα, οι ίνες που κατανέμονται στο μίγμα, θα παρεμποδίσουν τη διάδοση της ρωγμής, προκαλώντας την επιβράδυνσή της η ακόμη και τη διακοπή της. Ο παραπάνω μηχανισμός ονομάζεται γεφύρωση ρωγμών, βελτιώνει την αντοχή του σκυροδέματος και διατηρεί την ικανότητά του να φέρει φορτίο μετά την εμφάνιση της πρώτης ρωγμής.

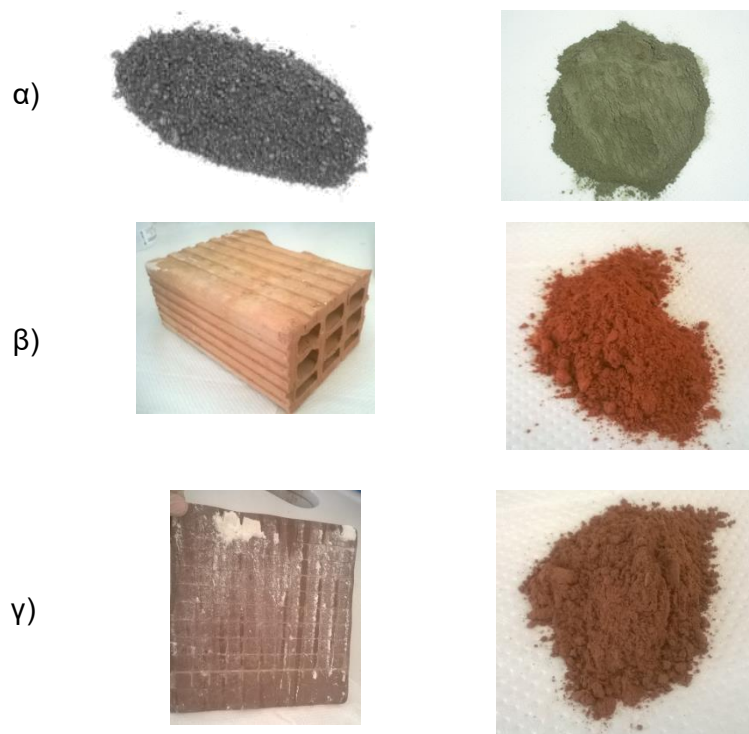
Στη περίπτωση των γεωπολυμερών, η χρήση ινών για βελτίωση των ιδιοτήτων τους είναι σχετικά νέα συγκριτικά με το συμβατικό σκυρόδεμα. Έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες μελέτες

στο τομέα των ενισχυμένων γεωπολυμερών με ίνες. Για παράδειγμα, οι Ganesan *et al.*, (2013), μελέτησαν τις βασικές ιδιότητες των ενισχυμένων γεωπολυμερών με ίνες χάλυβα με περιεκτικότητες που κυμαίνονταν από 0.25% έως 1% κατά όγκο. Οι Reed *et al.*, (2014), πραγματοποίησαν δοκιμές σε γεωπολυμερή ενισχυμένα με ίνες πολυπροπυλενίου σε τρεις αναλογίες 0%, 0,05% και 0,15% κατά βάρος κάτω από δυο συνθήκες ωρίμανσης (περιβάλλοντος και φούρνου). Ο Shaikh (2013), συνέκρινε τις συμπεριφορές σε κάμψη κοινού και γεωπολυμερικού σκυροδέματος ενισχυμένων με ίνες χάλυβα. Κατέληξε στο ότι και τα δύο παρουσιάζουν παρόμοιες συμπεριφορές, αν και το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα είχε μεγαλύτερες αποκλίσεις στο ανώτατο φορτίο. Ακόμη, οι Khamar and Kumar (2015), διερεύνησαν την επίδραση μιας υβριδικής ενίσχυσης γεωπολυμερών με ίνες χάλυβα και συνθετικές μικροΐνες πολυπροπυλενίου στις μηχανικές ιδιότητες τους. Ο συνδυασμός ινών που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίνες χάλυβα 0,5% κατ' όγκο με προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου (PP) σε ποσοστά 10 - 50% του όγκου των χαλύβδινων ινών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι βέλτιστοι όγκοι ινών PP ήταν 20% για την αντοχή σε θλίψη και 30% για την αντοχή σε εφελκυσμό. Στη θεωρία, ένα τέτοιο σύστημα που συνδυάζει δύο ή περισσότερους τύπους ινών έχει ως στόχο να χρησιμοποιεί τα πλεονεκτήματα του ενός για να συμπληρώνει τις αδυναμίες του άλλου.

6. Πειραματική Διαδικασία

6.1 Πρώτες Ύλες

Για την παραγωγή γεωπολυμερών, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν μεταλλουργικά απόβλητα καθώς και απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ). Όσον αφορά τα πρώτα, το εργαστήριο προμηθεύτηκε σκωρία ηλεκτροκαμίνων (S) από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. ενώ τα ΑΕΚΚ, συγκεκριμένα τα τούβλα (Β) και τα πλακάκια (Τ), συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές στη περιοχή των Χανίων.



Σχήμα 6.1: Πρώτες Ύλες πριν και μετά τη λειοτρίβηση, α) Σκωρία, β) Τούβλο, γ) Πλακάκι

Πριν από τη χρήση τους, οι πρώτες ύλες ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία 60 °C για 24 ώρες και εν συνεχεία λειοτριβήθηκαν. Η λειοτρίβηση της σκωρίας έγινε σε σπαστήρα περιστρεφόμενων δακτυλίων (BICO Pulverizer) για χρόνο 90 s ώστε να προκύψει υλικό με μέγεθος κόκκων - 120μm και d_{50} ίσο με 12μm. Στον πίνακα 6.1. δίνεται η κοκκομετρία και των τριών υλικών μετά τη λειοτρίβηση. Για την κοκκομετρική ανάλυση όλων των στερεών υλικών χρησιμοποιήθηκε αναλυτής Laser Mastersizer S, Malvern Instruments. Έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες έρευνες του Εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων της

Σχολής ΜΗΧΟΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης, ότι η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό των υλικών. Επιθυμείται μικρή κοκκομετρία των πρώτων υλών ώστε να επιτευχθεί μεγάλη ειδική επιφάνεια και τελικά μεγάλη αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Komnitsas *et al.*, 2009).

Πίνακας 6.1: Κοκκομετρία Πρώτων Υλών

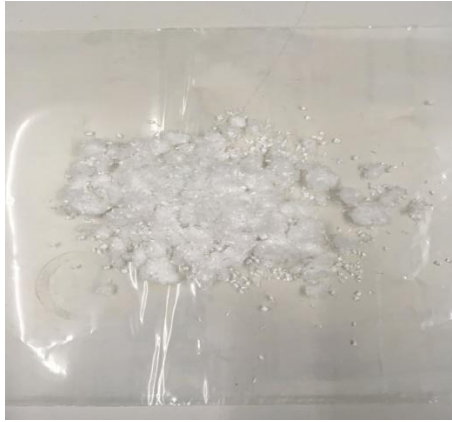
| | Σκωρία (S) | Τούβλα (B) | Πλακάκια (T) |
|----------------------------|------------|------------|--------------|
| Μέγεθος (μm) | <120 | <140 | <140 |
| d₅₀ (μm) | 12 | 6.6 | 14 |

Στον πίνακα 6.2. φαίνεται η χημική σύσταση των πρώτων υλών, όπως προσδιορίστηκε μέσω φασματομέτρου ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας (ED-XRF) Bruker-AXSS2 Range.

Πίνακας 6.2: Χημική Σύσταση Πρώτων Υλών (%w/w)

| Συστατικό | Σκωρία (S) | Τούβλα (B) | Πλακάκια (T) |
|--------------------------------|--------------|--------------|---------------|
| Na ₂ O | - | 1,03 | - |
| MgO | 2,76 | 4,75 | 4,46 |
| K ₂ O | - | 2,80 | 1,37 |
| CaO | 3,73 | 8,79 | 8,78 |
| MnO | 0,41 | 0,05 | 0,06 |
| Fe ₂ O ₃ | 43,83 | 6,00 | 5,39 |
| Al ₂ O ₃ | 8,32 | 14,95 | 9,80 |
| Cr ₂ O ₃ | 3,07 | - | - |
| SiO ₂ | 32,74 | 57,79 | 70,54 |
| P ₂ O ₅ | - | 0,23 | - |
| SO ₃ | 0,18 | - | - |
| TiO ₂ | - | 0,85 | 0,77 |
| Σύνολο | 95,01 | 97,24 | 101,17 |

Ως πρόσθετα υλικά στα γεωπολυμερή χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές ίνες πολυπροπυλενίου με σκοπό να μελετηθεί η επίδρασή τους στην αντοχή των δοκιμίων. Επιλέχθηκαν ίνες δύο διαφορετικών μηκών, οι EUROFIBER 502 της NEOTEX (Σχήμα 6.2(α)) και οι FIBERPLUS 6/8mm της VIMATEC (Σχήμα 6.2(β)). Οι πρώτες έχουν μήκος 2mm ενώ οι δεύτερες 6-8mm και το ειδικό τους βάρος είναι 0.91g/cm^3 .



(α)



(β)



Σχήμα 6.2: (α) Ίνες 2mm. (β) Ίνες 8mm

6.2 Σύνθεση Γεωπολυμερών

Το πρώτο βήμα στη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι η παρασκευή του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης. Άνυδρα pellets NaOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) διαλυτοποιούνται σε απιονισμένο νερό. Λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που συντελείται το διάλυμα θερμαίνεται με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η παραμονή του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6 περίπου ώρες. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, Na₂O: 7,5-8,5%, SiO₂: 25,5-28,5%). Εν συνεχεία, οι στερεές πρώτες ύλες και τα προσθετικά υλικά (όποτε χρησιμοποιούνται) αναμιγνύονται, ομογενοποιούνται και το μίγμα προστίθεται στο διάλυμα υπό συνεχή μηχανική ανάδευση. Στο πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) της σκωρίας με το διάλυμα ενεργοποίησης.

Πίνακας 6.3: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) για την παραγωγή γεωπολυμερών από σκωρία

| Συγκέντρωση NaOH (M) | Σκωρία (%) | NaOH (%) | H ₂ O (%) | Na ₂ SiO ₃ (%) |
|-------------------------|---------------|-------------|-------------------------|---|
| 8 | 83.5 | 2.5 | 7.6 | 6.4 |
| 10 | 83 | 3.1 | 7.6 | 6.3 |
| 12 | 82.5 | 3.7 | 7.5 | 6.3 |

Όσον αφορά τα ΑΕΚΚ παράχθηκαν γεωπολυμερή με συγκέντρωση NaOH 8M. Ενδεικτικά τα ποσοστά ανάμιξης για τη παραγωγή τους ήταν: 73% πρώτες ύλες, 5% NaOH, 16% H₂O και 6% Na₂SiO₃.

Για κάθε υλικό, παράχθηκαν γεωπολυμερή συγκέντρωσης NaOH 8M, ενισχυμένα με ίνες πολυτροπυλενίου μήκους 2mm και 8mm σε ποσοστά 1% και 5%.

Ο πολφός που προκύπτει χυτεύεται σε κυβικές μήτρες, εσωτερικής ακμής 5 cm. Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3. Ακολουθεί δόνηση των μητρών για μερικά λεπτά, ώστε να περιοριστεί ο σχηματισμός φυσαλίδων στο μίγμα, οι οποίες επηρεάζουν τη τελική αντοχή των δοκιμίων.



Σχήμα 6.3:Κυβικές μήτρες χύτευσης

Μετά τη χύτευσή τους τα δοκίμια παραμένουν στις μήτρες για κάποιο χρονικό διάστημα, ανάλογα με την πρώτη ύλη, και στη συνέχεια αφού στερεοποιηθούν επαρκώς εξάγονται από τις μήτρες, κλείνονται σε πλαστικές σακούλες, ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του περιεχόμενου νερού που συμβάλλει στην έναρξη των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, και τοποθετούνται σε εργαστηριακό φούρνο MMMGmbH όπου θερμαίνονται στην επιθυμητή θερμοκρασία (60 ή 80 °C) για 48 ώρες. Μετά το πέρας περίπου 2 ωρών, όπου αποκτάται ικανοποιητική σκληρότητα, τα δοκίμια απομακρύνονται από τις μήτρες και επανατοποθετούνται στο φούρνο κλεισμένα σε πλαστικές σακούλες, ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του περιεχόμενου νερού που συμβάλλει στην έναρξη των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάζονται δοκίμια αναφοράς (control) σε κάθε πειραματική σειρά.



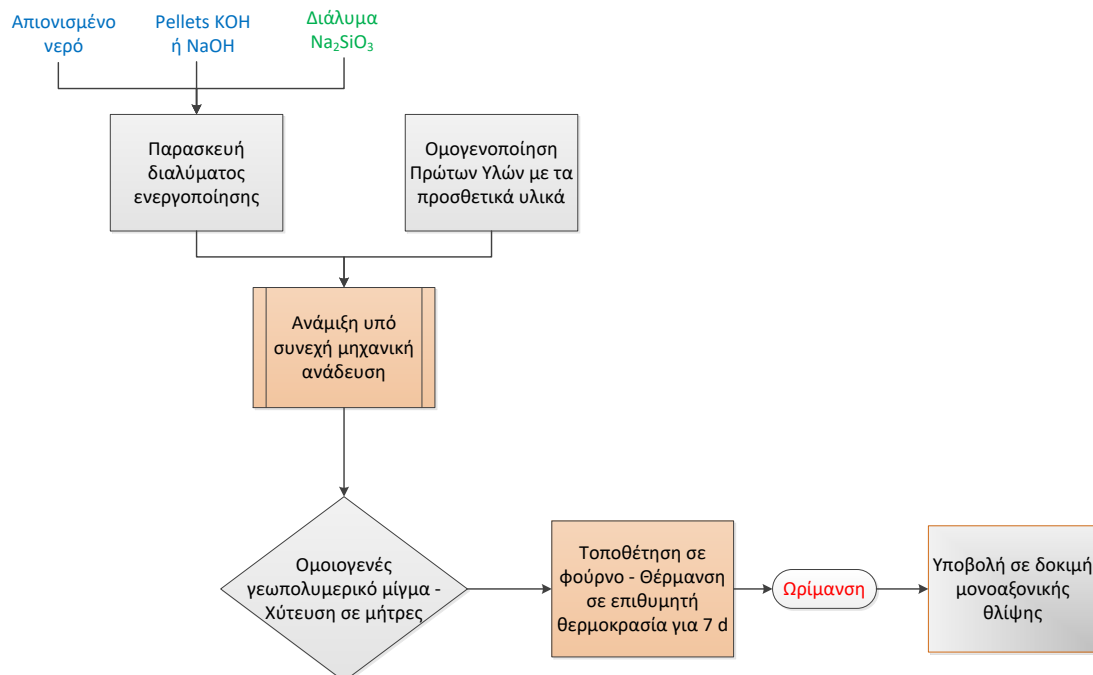
Σχήμα 6.4:Δοκίμιο αναφοράς από πλακάκια

Αφού τα δοκίμια παραμείνουν στην επιθυμητή θερμοκρασία για 48 ώρες, απομακρύνονται από το φούρνο και παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε πλαστικές σακούλες ώστε να ωριμάσουν για 7 ή 28 ημέρες. Οι συγκεκριμένες περίοδοι θεωρούνται κατάλληλες για την απόκτηση ικανοποιητικής δομικής αντοχής και για να είναι δυνατή η αντιστοιχία με προϊόντα σκυροδέματος.

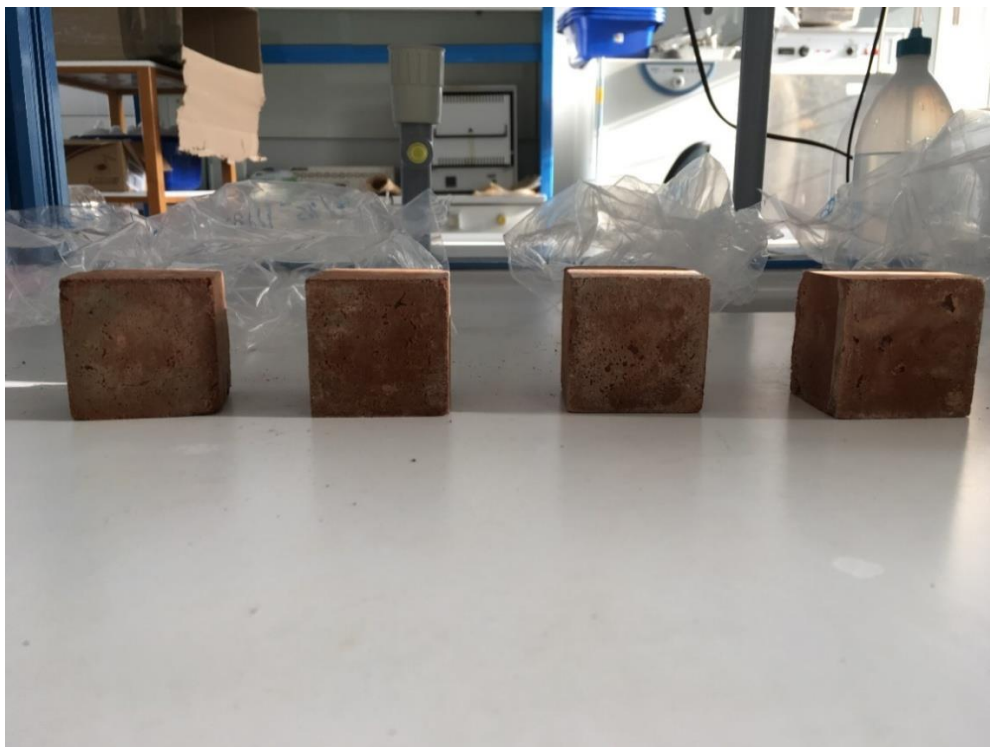


Σχήμα 6.5: Δοκίμιο από σκωρία με ίνες πολυτροπυλενίου έτοιμο προς θραύση

Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζεται συνοπτικά σε ένα διάγραμμα ροής η πειραματική διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω.



Σχήμα 6.6: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας (Vlachou, 2015)



Σχήμα 6.7:Πειραματική σειρά γεωπολυμερών από τούβλα με πλαστικές ίνες



Σχήμα 6.8:Δοκίμια γεωπολυμερών που παράχθηκαν από διάφορα υλικά

6.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μετά από περίοδο γήρανσης 7 ή 28 ημερών, τα γεωπολυμερή υποβάλλονται σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Οι δοκιμές αυτές έχουν το πλεονέκτημα του απλού τρόπου εφαρμογής και παράλληλα χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος. Με τη βοήθεια των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης μπορεί να εκτιμηθεί η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού και εν συνεχεία η χρήση που μπορούν να έχουν τα εκάστοτε προϊόντα.

Για τη παρούσα εργασία οι εν λόγω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της μηχανής MATESTC123N του εργαστηρίου «Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική». Όλα τα δοκίμια παρασκευάζονται εις τριπλούν και η αντοχή σε θλίψη υπολογίζεται από τη μέση τιμή των αντοχών.

Το διάνυσμα τάσης που ασκείται σε κάθε δοκίμιο αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια διατομής ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο διατομής ονομάζεται διατμητική τάση. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, η αντοχή των δοκιμών μετράται σε MN και μετατρέπεται σε MPa:

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

Προκειμένου να προσδιοριστεί το εμβαδόν της επιφάνειας των δοκιμών που έρχονται σε επαφή με τη πλάκα, υπολογίστηκαν οι διαστάσεις της βάσης με παχύμετρο.

6.4 Δοκιμές Ανθεκτικότητας

Για να προσδιοριστεί η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό για χρονικό διάστημα ενός μήνα. Τα δοκίμια που επιλέχθηκαν ήταν εκείνα που απέκτησαν τις υψηλότερες αντοχές στις προηγούμενες δοκιμές. Κάθε γεωπολυμερές εμβαπτίζεται σε δοχείο με απιονισμένο και θαλασσινό νερό αντίστοιχα όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9. Ο όγκος του διαλύματος είναι τόσοσ ώστε τα γεωπολυμερή να καλύπτονται εξ ολοκλήρου από νερό.



Σχήμα 6.9: Εμβάπτιση δοκιμίων σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό

Μετά το πέρας των 30 ημερών τα δοκίμια αφού σκουπιστούν εξωτερικά υποβάλλονται σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης για να προσδιοριστεί η αντοχή τους. Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζεται δοκίμιο που έχει εμβάπτιστεί σε θαλασσινό νερό, έτοιμο προς θραύση.



Σχήμα 6.10: Γεωπολυμερές μετά από ένα μήνα εμβάπτισης σε θαλασσινό νερό

Επιπλέον, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμές ανθεκτικότητας σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης σύμφωνα με τα πρότυπα της δοκιμής ASTM. Μετά από κάθε δοκιμή προσδιορίζεται η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη.

Τέλος, μελετήθηκε η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών μετά από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν 400°C, 600°C και 800°C. Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων που παρατηρείται, οφείλεται κυρίως στις εσωτερικές ρηγματώσεις που δημιουργούνται κατά τη θέρμανση.

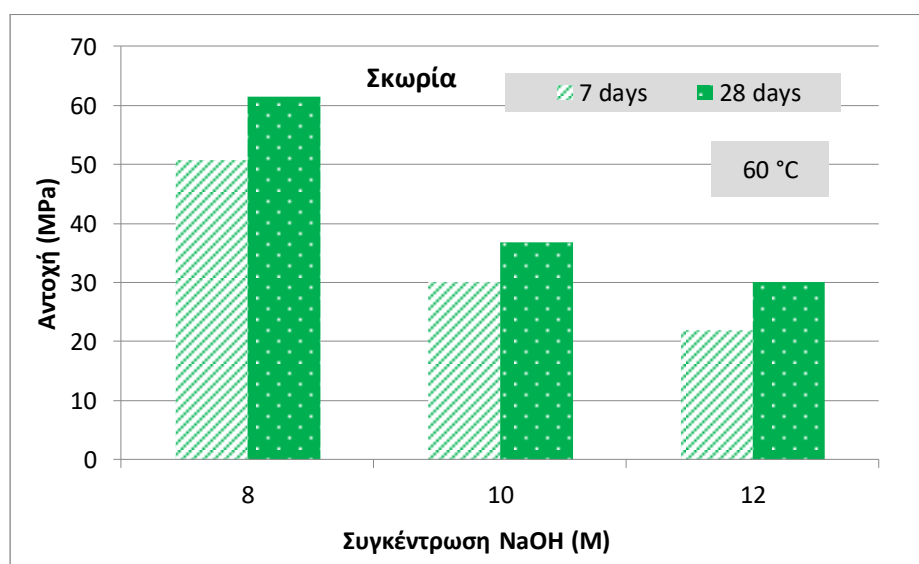
7. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών από σκωρία, τούβλο και πλακάκι. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν και καθορίζουν την αντοχή των γεωπολυμερών είναι η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, η θερμοκρασία θέρμανσης, η περίοδος γήρανσης και η προσθήκη συνθετικών ινών πολυπροπυλενίου. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μελετήθηκε μέσω εμβάπτισής τους σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό, κύκλους ψύξης – απόψυξης και θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες.

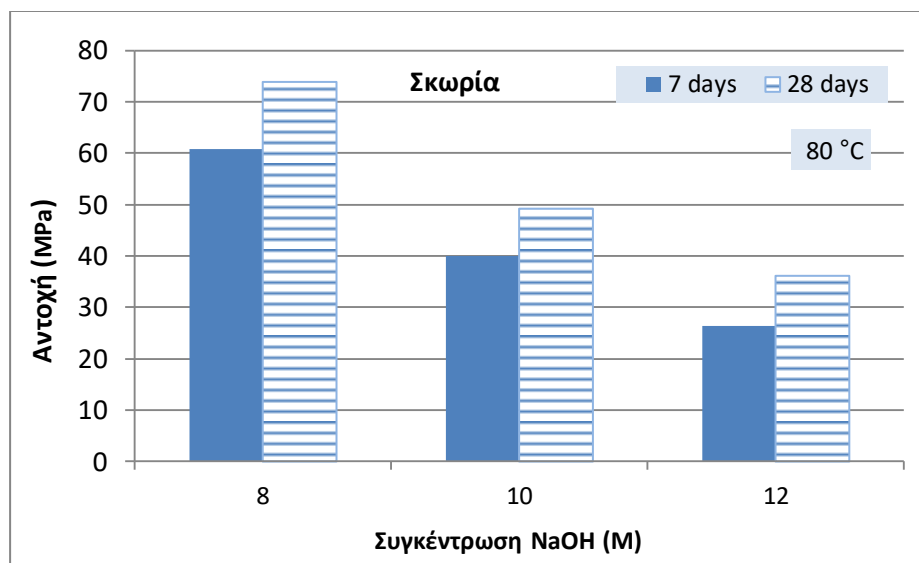
7.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη

7.1.1 Συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος – θερμοκρασία θέρμανσης – χρόνου γήρανσης

Στα διαγράμματα 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος, της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκωρία.



Διάγραμμα 7.1: Επίδραση της συγκέντρωσης του NaOH στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκωρία (θερμοκρασία θέρμανσης 60°C)

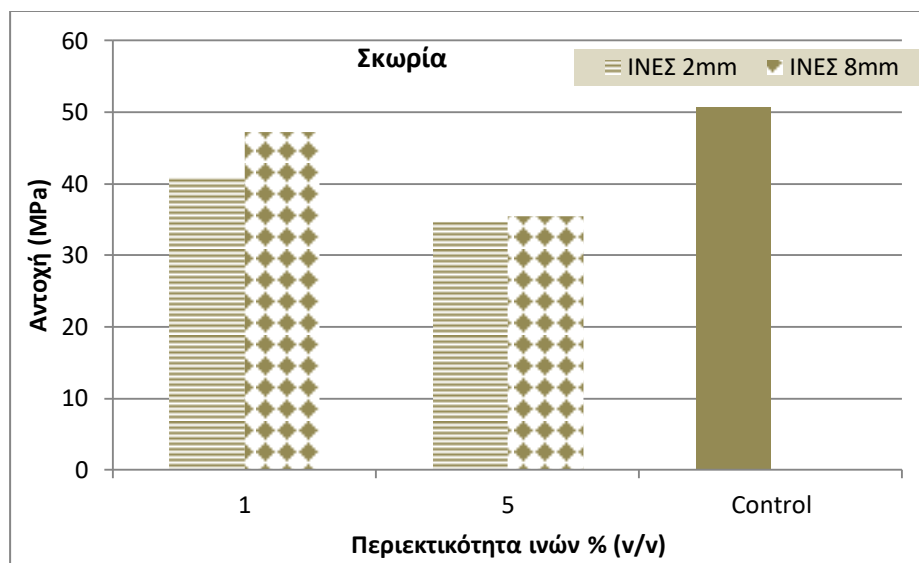


Διάγραμμα 7.2: Επίδραση της συγκέντρωσης του NaOH στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκωρία (θερμοκρασία θέρμανσης 80°C)

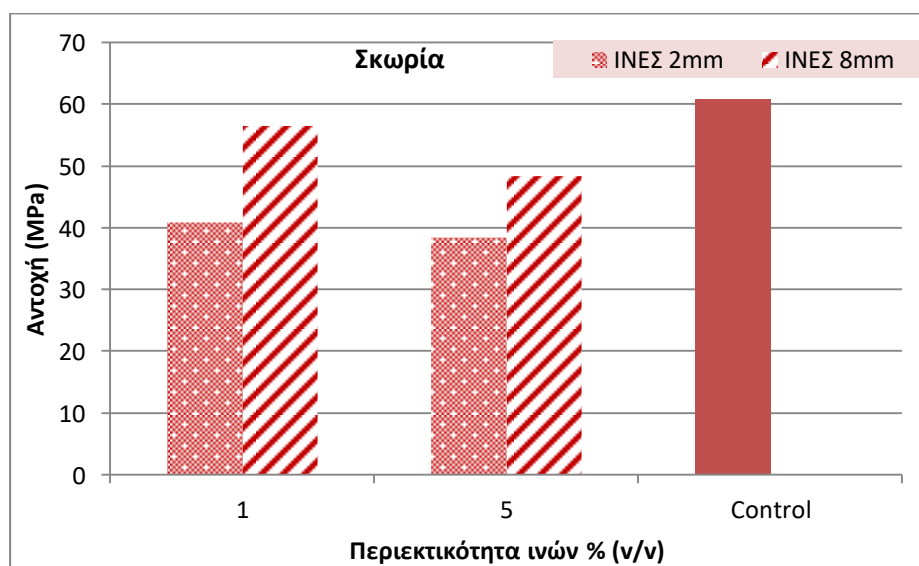
Από τα διαγράμματα 7.1 και 7.2 παρατηρείται ότι η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που παράγονται με χρήση διαλύματος συγκέντρωσης 8M, παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διαλύματα 10M και 12M NaOH. Η χρήση περίσσειας NaOH δεν συντελεί στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων. Αυτό συμβαίνει διότι προκαλείται μείωση του λόγου Si/Na στο σύστημα, παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή. Η υψηλότερη αντοχή προκύπτει σε θερμοκρασία θέρμανσης 80 °C, χρόνο γήρανσης 28 ημέρες και η τιμή της είναι 73.8 MPa.

7.1.2 Περιεκτικότητα ινών πολυπροπυλενίου (PP)

Στα διαγράμματα 7.3- 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης ινών πολυπροπυλενίου, 2mm και 8mm στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκωρία, τούβλο και πλακάκι. Για κάθε μήκος ινών παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή περιεκτικότητας 1% και 5% κατά όγκο.



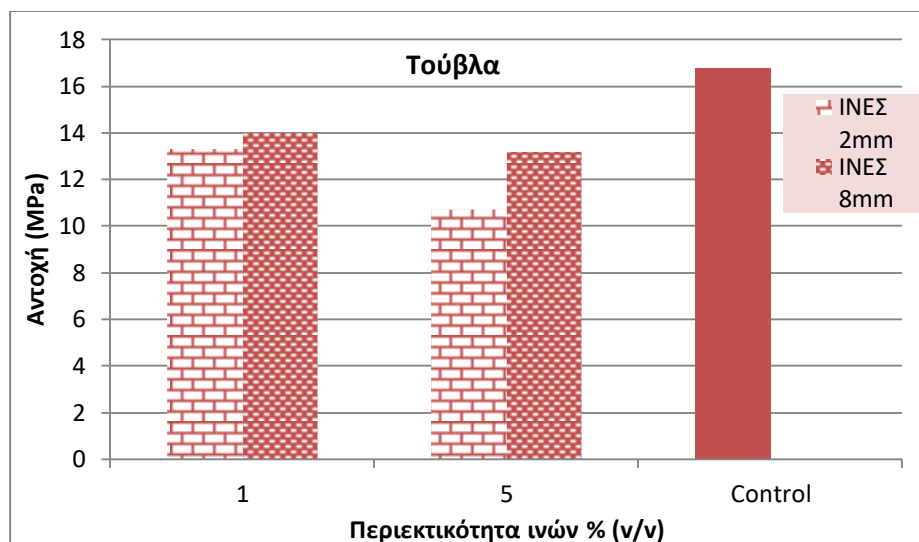
Διάγραμμα 7.3: Επίδραση της περιεκτικότητας των ινών στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκωρία (8M NaOH, 60°C)



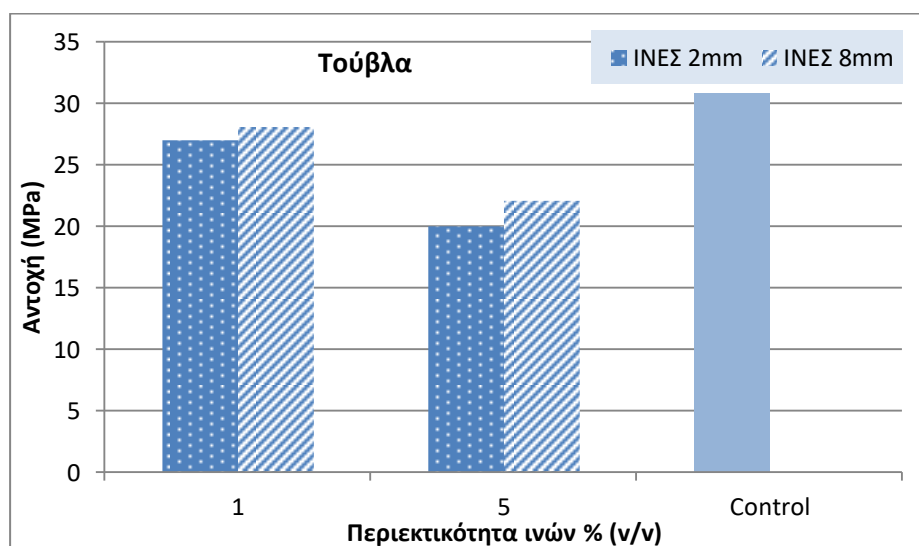
Διάγραμμα 7.4: Επίδραση της περιεκτικότητας των ινών στην αντοχή των γεωπολυμερών από σκωρία (8M NaOH, 80°C)

Από τα διαγράμματα 7.3 και 7.4 παρατηρείται ότι η προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου μειώνει την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών. Ενδεικτικά η τιμή της αντοχής των δοκιμών που παράχθηκαν με ίνες μήκους 2mm και περιεκτικότητα 5% στους 60°C μειώθηκε κατά 31,8%.

Στα διαγράμματα 7.5 και 7.6 φαίνονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης ινών για γεωπολυμερή που παράχθηκαν από τούβλα.



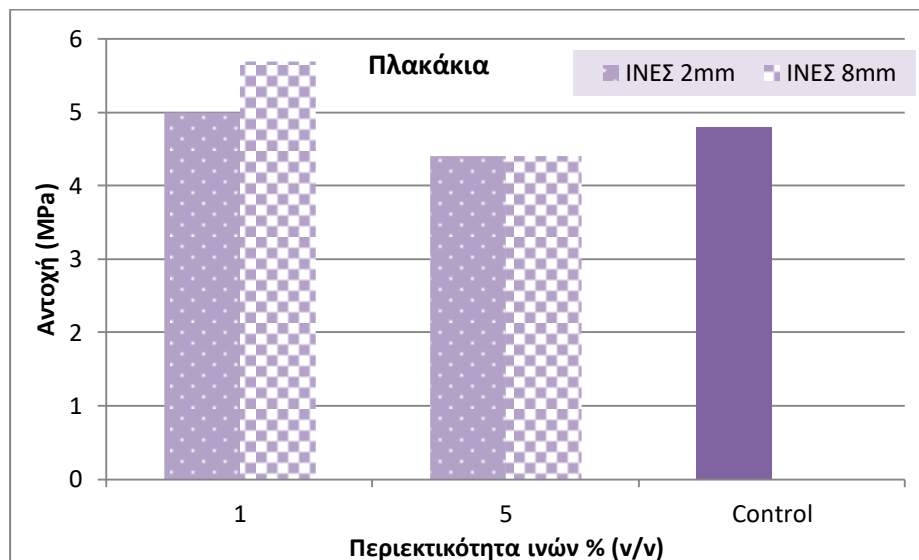
Διάγραμμα 7.5: Επίδραση της περιεκτικότητας των ινών στην αντοχή των γεωπολυμερών από τούβλα (8M NaOH, 60°C)



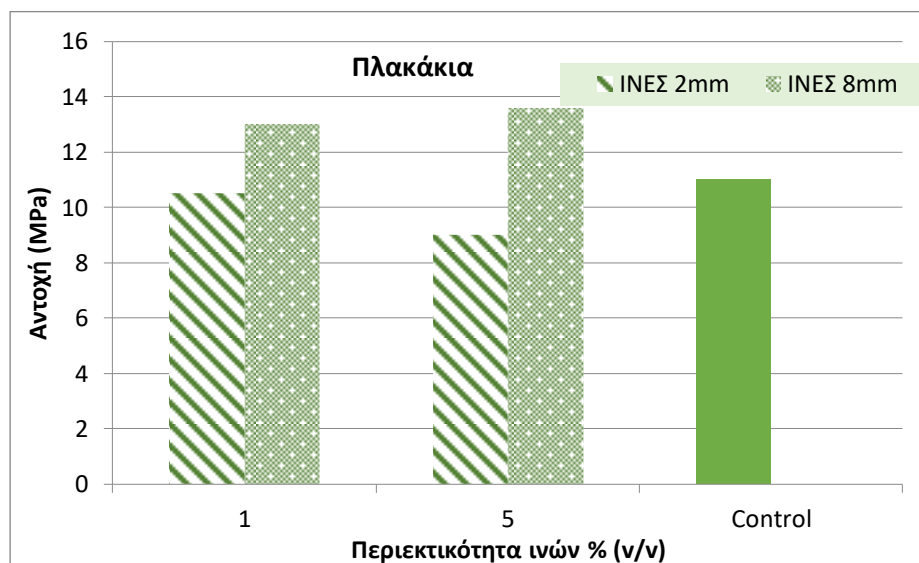
Διάγραμμα 7.6: Επίδραση της περιεκτικότητας των ινών στην αντοχή των γεωπολυμερών από τούβλα (8M NaOH, 80°C)

Από τα παραπάνω διαγράμματα 7.5, 7.6 παρατηρείται ότι για τα γεωπολυμερή από τούβλα η προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου μειώνει την αντοχή σε θλίψη. Ενδεικτικά η τιμή της αντοχής των δοκιμίων που παράχθηκαν με ίνες μήκους 8mm και περιεκτικότητα 5% στους 80°C μειώθηκε κατά 28,2%.

Τέλος, στα διαγράμματα 7.7 και 7.8 φαίνονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης ινών για γεωπολυμερή που παράχθηκαν από πλακάκια.



Διάγραμμα 7.7: Επίδραση της περιεκτικότητας των ινών στην αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια (8M NaOH, 60°C)

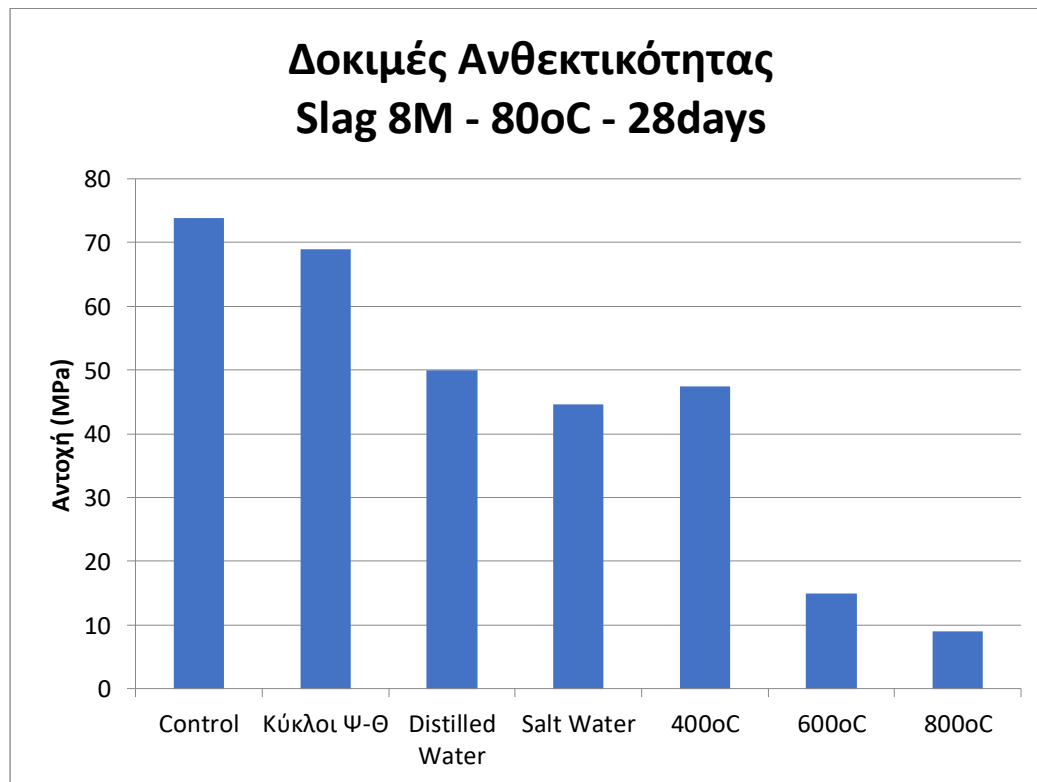


Διάγραμμα 7.8: Επίδραση της περιεκτικότητας των ινών στην αντοχή των γεωπολυμερών από πλακάκια (8M NaOH, 80°C)

Από τα διαγράμματα 7.7 και 7.8 προκύπτει ότι για ίνες μήκους 8mm και περιεκτικότητα 1% η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη παρουσιάζει μικρή αύξηση. Συγκεκριμένα σε θερμοκρασία

θέρμανσης 80°C η τιμή της αντοχής είναι 13.6 MPa. Οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται, ιδιαίτερα στα δοκίμια που παράχθηκαν στους 60°C μπορεί να οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα.

7.2 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα



Διάγραμμα 7.9: Δοκιμές ανθεκτικότητας για γεωπολυμερή από σκωρία (8M NaOH, 80°C, 28 days)

Από το διάγραμμα 7.9 προκύπτει ότι όλες οι δοκιμές ανθεκτικότητας μείωσαν την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών. Εκείνα που υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης-θέρμανσης αποκτούν αντοχές συγκρίσιμες με αυτές του control, γεγονός που δείχνει ότι οι γεωπολυμερικές δομές είναι ανθεκτικές σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και διατηρούν την ακεραιότητά τους στις θερμοκρασίες αυτές.

Η εμφάνιση των γεωπολυμερών σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό μειώνει την αντοχή τους σε θλίψη έως 39%, αλλά η αντοχή που παραμένει σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερη από 40MPa. Αντίστοιχη μείωση προκύπτει και μετά από θέρμανση των δοκιμών στους 400°C. Όταν η θερμοκρασία θέρμανσης ξεπερνά τους 400°C παρατηρείται ραγδαία μείωση της αντοχής. Πιθανή αιτία αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνει την απομάκρυνση του νερού του πλέγματος και προκαλεί αύξηση του πορώδους και διάσπαση των δεσμών Si-O-Al.

8. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι τόσο η σκωρία σιδηρονικελίου όσο και τα απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις μπορούν να γεωπολυμεριστούν επιτυχώς. Ο βαθμός γεωπολυμερισμού, και οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων διαφοροποιούνται σημαντικά από υλικό σε υλικό.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση των στερεών πρώτων υλών και απελευθέρωση ιόντων Si και Al τα οποία πολυμερίζονται με τη δράση του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης.

Η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, τη θερμοκρασία ωρίμανσης και το χρόνο γήρανσης των δοκιμών. Η μέγιστη αντοχή γεωπολυμερών από σκωρία σιδηρονικελίου φθάνει τα 73.8MPa, η οποία επιτεύχθηκε σε συνθήκες 8M NaOH, 80°C και 28 ημέρες γήρανση. Για 7 ημέρες γήρανση η μέγιστη αντοχή έφθασε τα 60.8MPa στις ίδιες συνθήκες.

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή από τούβλα και πλακάκια, αποκτούν αρκετά χαμηλότερες αντοχές σε σύγκριση με εκείνα από σκωρία. Η μέγιστη αντοχή γεωπολυμερών από τούβλα φθάνει τα 30.8MPa σε συνθήκες 8M NaOH, 80°C και 7 ημέρες γήρανση ενώ η αντίστοιχη για τα πλακάκια φθάνει τα 13.6MPa στις ίδιες συνθήκες με προσθήκη 5%(v/v) ινών πολυπροπυλενίου μήκους 8mm.

Η προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου μήκους 2mm και 8mm σε ποσοστά 1-5%(v/v) φαίνεται σε γενικές γραμμές να μειώνει την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη.

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από σκωρία δεν επηρεάζεται ουσιαστικά όταν αυτά υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης. Αντίθετα, η θέρμανση τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C προκαλεί μεγάλη απώλεια αντοχής. Αυτό συμβαίνει διότι καταστρέφεται η δομή τους λόγω της απομάκρυνσης του κρυσταλλικού νερού που περιέχουν.

Η εμβάπτιση των δοκιμών σε απιονισμένο νερό μειώνει την αντοχή των τελικών προϊόντων κατά 32% ενώ η εμβάπτιση τους σε θαλασσινό νερό τη μειώνει σε ποσοστό έως 39%.

Ενδιαφέρουσες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο είναι:

- Η παραγωγή των γεωπολυμερών σε διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης (Συγκέντρωση αλκαλίων, θερμοκρασία κλπ.)
- Η μελέτη της επίδρασης ινών από διαφορετικό είδος πλαστικού, όπως PVA και PET, αλλά και διαφορετικού μήκους στα γεωπολυμερή
- Η υποβολή των τελικών προϊόντων σε επιπλέον δοκιμές ώστε να προσδιοριστούν άλλες μηχανικές ιδιότητες στις οποίες πιθανόν να συνεισφέρουν οι πλαστικές ίνες (πχ αντοχή σε κάμψη)
- Η χρήση αναλυτικών τεχνικών όπως η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και η υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR) για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής και τον προσδιορισμό της χημικής δομής των γεωπολυμερών.

Βιβλιογραφία

1. Allahverdi, A. and Skvara, F. (2001) 'Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cement', *Ceramics-Silikaty*, 45(4), pp. 143–149.
2. Allahverdi, A. and Skvara, F. (2005) 'Sulfuric Acid Attack on Hardened Paste of Geopolymer Cements', *Ceramics-Silikaty*, 50(1), pp. 1–4.
3. Andini, S., Cioffi, F., Colangelo, F., Grieco, T. Montagnaro, F. and Santoro, L. (2008) 'Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products', *Waste Management*, 28, pp. 416–423.
4. Apostolikas, A., Frogoudakis, E. and Bakallbashi, J. (2009) 'Nickel, world production and demand', in *Proceedings of the 3rd Balkan Mining Congress*. İzmir, Turkey, pp. 29–34.
5. Bakharev, T. (2005a) 'Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions', *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1233–1246.
6. Bakharev, T. (2005b) 'Resistance of geopolymer materials to acid attack', *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 658–670.
7. Barbosa, V. F. F. and Mackenzie, K. J. D. (2003) 'Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate', *Materials Research Bulletin*, 38, pp. 319–331.
8. Davidovits, J. (1988a) 'Geopolymer Chemistry and Properties', in *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer*. Compiègne, France, pp. 25–48.
9. Davidovits, J. (1988b) 'Geopolymers of the First Generation: SILIFACE', in *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer*. Compiègne, France, pp. 49–67.
10. Davidovits, J. (1991) 'Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials', *Journal of Thermal Analysis* 37, 37, pp. 1633–1656.
11. Davidovits, J. (1994) 'Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials', *Journal of Materials Education*, 16(2,3), pp. 91–139.
12. Davidovits, J. (1999) 'Fire proof geopolymeric cements', in *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer*. Saint Quentin, France, pp. 165–169.
13. Davidovits, J. (2015) *Geopolymer Chemistry and Applications*. 4th edn. Saint Quentin, France: Institut Géopolymère.
14. Davidovits, J. and Davidovics, M. (1988) 'Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites', in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Florida, USA, pp. 835–842.

15. van Deventer, J. S., Provis, J. L. and Duxson, P. (2012) 'Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement', *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, 29, pp. 89–104.
16. Elimbi, A., Tchakoute, H. K. and Njopwouo, D. (2011) 'Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 25(6), pp. 2805–2812.
17. Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I. and Palomo, A. (2007) 'Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials', *Journal of Materials Science*, 42(9), pp. 3055–3065.
18. Ganesan, N., Indira, P. V and Anjana, S. (2013) 'Engineering properties of steel fibre reinforced geopolymer concrete', *Advances in Concrete Construction*, 1(4), pp. 305–318.
19. Khamar, N. and Kumar, R. V (2015) 'Properties of Hybrid Fibre Reinforced Geopolymer Concrete under Ambient Curing', *International Journal of Science and Research*, 4(8), pp. 729–734.
20. Komnitsas, K. *et al.* (2015) 'Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers', *Advanced Powder Technology*. The Society of Powder Technology Japan, 26(2), pp. 368–376.
21. Komnitsas, K., Zaharaki, D. and Perdikatsis, V. (2007) 'Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags', *Journal of Materials Science*, 42(9), pp. 3073–3082.
22. Komnitsas, K., Zaharaki, D. and Perdikatsis, V. (2009) 'Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers', *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), pp. 760–768.
23. Palomo, A. *et al.* (1999) 'Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin', *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 997–1004.
24. Reed, M., Lokuge, W. and Karunasena, W. (2014) 'Fibre-reinforced geopolymer concrete with ambient curing for in situ applications', *Journal of Materials Science*, 49, pp. 4297–4304.
25. Rickard, W. D. A. *et al.* (2011) 'Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications', *Materials Science & Engineering A*. Elsevier B.V., 528(9), pp. 3390–3397.
26. Shaikh, F. U. A. (2013) 'Deflection hardening behaviour of short fibre reinforced fly ash based geopolymer composites', *Materials and Design*. Elsevier Ltd, 50, pp. 674–682.

27. Silverstrim, T. *et al.* (1997) 'Microstructure and Properties of Chemically Activated Fly Ash Concrete', in *Proceedings of 19th International Conference of Cement Microscopy*. Cincinnati, Ohio, USA, pp. 355–373.
28. Smith, J. W. and Comrie, D. C. (1988) 'Geopolymeric building materials in third world countries', in *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer*. Compiègne, France, pp. 89–92.
29. Song, X. J. *et al.* (2005) 'Durability of fly ash based Geopolymer concrete against sulphuric acid attack', in *Proceedings of International Conference on Durability of Building Materials and Components*. Lyon, France.
30. Vlachou, A. (2015) Δυνατότητα γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές , κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ). Πολυτεχνείο Κρήτης.
31. Zaharaki, D. (2009) Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες υψικαμίνων. Πολυτεχνείο Κρήτης.
32. Zaharaki, D., Galetakis, M. and Komnitsas, K. (2016) 'Valorization of construction and demolition (C & D) and industrial wastes through alkali activation', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 121, pp. 686–693.
33. Zhang, Z., Yao, X. and Zhu, H. (2010) 'Applied Clay Science Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II . Microstructure and anticorrosion mechanism', *Applied Clay Science*. Elsevier B.V., 49(1–2), pp. 7–12.

Διαδίκτυο

1. <https://europa.eu/european-union/topics/climate-action> [πρόσβαση 05/09/2017]
2. <https://www.geopolymer.org> [πρόσβαση 08/10/2017]
3. <http://www.euroslag.com> [πρόσβαση 15/10/2017]
4. <http://www.nationalslag.org> [πρόσβαση 10/11/2017]
5. <http://www.chc.com.tw/en/source.html> [πρόσβαση 19/11/2017]
6. <https://www.aeiforos.gr> [πρόσβαση 12/12/2017]
7. <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework> [πρόσβαση 18/03/2018]
8. <http://www.eedsa.gr> [πρόσβαση 16/02/2018]
9. <https://www.eoan.gr/el> [πρόσβαση 18/03/2018]