



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΜΠΕΡΟΠΟΥΛΟΥ ΚΛΕΟΝΙΚΗ

Εξεταστική επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αλεβίζος Γεώργιος, Αν. Καθηγητής

Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ

Χανιά, Οκτώβρης 2018

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνου, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων. Μέρος των μετρήσεων και αναλύσεων πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας καθώς και στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των παραμέτρων που επιδρούν στην αλκαλική ενεργοποίηση αποβλήτων. Στις αναλύσεις που διεξήχθησαν έγινε χρήση αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (τούβλο, πλακάκι, γυαλί), μεταλλουργικών και μεταλλευτικών αποβλήτων (ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, σκωρία Πολωνίας) καθώς και λατερίτη Καστοριάς. Οι παράμετροι που εξετάζονται αφορούν στη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων των προϊόντων που παράγονται από τα παραπάνω υλικά μετά από αλκαλική ενεργοποίηση. Δεδομένου ότι στη συγκεκριμένη εργασία δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα σύνθεσης γεωπολυμερών, οι παράμετροι αυτές διερευνήθηκαν μέσω σύγκρισης με συγγενή υλικά από άλλες έρευνες στις οποίες πραγματοποιήθηκε σύνθεση αλκαλικώς ενεργοποιημένων προϊόντων. Η σύγκριση αυτή έγινε έτσι ώστε να αξιολογηθεί η καταλληλότητα των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία για μελλοντική τους χρήση στην παραγωγή προϊόντων με καλές ιδιότητες μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με καθοδήγησαν, με βοήθησαν και μοιράστηκαν τη γνώση και τις εμπειρίες τους μαζί μου προκειμένου να ολοκληρωθεί η παρούσα διπλωματική εργασία. Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα καθώς και για την καθοδήγησή του σε όλα τα στάδια της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Καρμάλη Βασιλική για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές, την προθυμία της να με βοηθήσει, την παρουσία της σε οποιαδήποτε δυσκολία ή απορία προέκυπτε και γενικότερα την άριστη συνεργασία μας από την αρχή που μου ανατέθηκε το θέμα μέχρι και το πέρας της εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στην κ. Κρητικάκη Άννα για τη βοήθεια και την υποστήριξή της καθ' όλην τη διάρκεια της εργασίας καθώς και για το γεγονός ότι συμμετέχει στην εξεταστική επιτροπή, τον Αν. καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο, για την τιμή που μου κάνει να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής, το Δρ. Αντώνη Στρατάκη και τη Μηχανικό Ορυκτών Πόρων Παυλίνα Ροτόντο για την εξαιρετική συνεργασία.

Νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω επίσης τους γονείς μου, Θεοδώρου Δήμητρα και Καμπερόπουλο Περικλή για τη στήριξή τους καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου αλλά κυρίως για την πίστη τους σε εμένα διότι χωρίς αυτούς δε θα ήμουν ο άνθρωπος που είμαι σήμερα. Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω να εκφράσω τις ευχαριστίες και την αγάπη μου στους φίλους μου για την αμέριστη βοήθεια τους, την ακατάπαυστη ψυχολογική υποστήριξη και την απεριόριστη υπομονή και κατανόηση που έδειξαν.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού αποτελεί μία εξαιρετική επιλογή για την αξιοποίηση και τη διαχείριση μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ). Οι τεράστιες, ετήσιες ποσότητες αυτών προέρχονται από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία και παραμένουν ανεκμετάλλευτες δημιουργώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα γεωπολυμερή είναι υλικά που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών στερεών υλικών με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Πολλά απόβλητα και παραπροϊόντα, όπως τέφρα από καύση άνθρακα, μεταλλουργική σκωρία και υλικά ΑΕΚΚ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή γεωπολυμερικών σκυροδεμάτων.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των παραμέτρων της αλκαλικής ενεργοποίησης αποβλήτων προκειμένου να συντεθούν από αυτά γεωπολυμερικά προϊόντα. Τα υλικά που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία είναι το τούβλο (B), πλακάκι (T), γυαλί (G), ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA), λατερίτης Καστοριάς (LK) και σκωρία Πολωνίας (PS).

Όσον αφορά στην πειραματική διαδικασία, τα τρία πρώτα υλικά (B, T, G) αρχικά θραύστηκαν με τη χρήση σιαγονωτού σπαστήρα και στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους μέχρι το $d_{50} < 53\mu\text{m}$. Τα υπόλοιπα υλικά λειοτριβήθηκαν απευθείας στον εργαστηριακό ραβδόμυλο για μία ώρα το καθένα μέχρι το $d_{50} < 100\mu\text{m}$. Προκειμένου να διερευνηθούν οι παράμετροι που παίζουν ρόλο στη σύνθεση γεωπολυμερών με καλές μηχανικές ιδιότητες (υψηλή αντοχή σε θλίψη, ανθεκτικότητα, εργασιμότητα κ.λ.π) πραγματοποιήθηκαν ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις με τις εξής τεχνικές: φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF), περίθλαση ακτίνων - X (XRD), υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR) και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG-DTA) οι οποίες παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία και τη μικροδομή των πρώτων υλών. Η ομοιόμορφη γεωπολυμερική δομή αποδεικνύεται ότι σχετίζεται με τις υψηλές αντοχές σε θλίψη.

Όσον αφορά το θεωρητικό κομμάτι της εργασίας, εφ'όσον δεν πραγματοποιήθηκε σύνθεση γεωπολυμερών για να διερευνηθούν οι κατάλληλες παράμετροι που επηρεάζουν τις ιδιότητές τους, έγινε μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης και της κοκκομετρίας των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία και σύγκριση με αντίστοιχα υλικά από τη βιβλιογραφία.

Εκτός από τη χημεία και την κοκκομετρία των πρώτων υλών, άλλοι παράγοντες που παίζουν καταλυτικό ρόλο στην απόκτηση υψηλής αντοχής σε θλίψη και κάμψη, στην ανθεκτικότητα κ.λ.π των

γεωπολυμερών είναι η συγκέντρωση, το είδος και το pH του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, ο χρόνος και η θερμοκρασία ωρίμανσης της πάστας καθώς και ο χρόνος στερεοποίησής τους.

Abstract

Geopolymerism is considered to be an excellent choice for the valorization and management of mining-metallurgical and construction and demolition wastes (C&D wastes). Every year, enormous quantities are produced from the mining and metallurgical industries and remain untreated causing serious environmental problems. Therefore, there is an imperative need for their management through this technology. Geopolymers are materials that result from the chemical reaction between aluminosilicates with caustic and alkaline silicate solutions. Many waste and by-products, such as coal combustion ash, metallurgical slag and C&D wastes, can be used to produce geopolymeric concretes. The purpose of this thesis is to investigate the parameters that affect alkaline activation of wastes for the synthesis of geopolymeric products. The materials studied in this thesis are brick (B), tile (T), glass (G), fly ash from Megalopolis (FA), laterite from Kastoria (LK) and Polish slag (PS).

As far as the experimental process is concerned, the C&D materials (B, T, G) were initially crushed using a jaw crusher and then grounded at different times in order to produce a powder with small particle sizes ($d_{50} < 53 \mu\text{m}$). The remaining materials were grounded directly in the laboratory mill for one hour each, also for the production of material with small particle size ($d_{50} < 100 \mu\text{m}$). In order to investigate the parameters that play an important role in the synthesis of geopolymers with good mechanical properties, quantitative and qualitative analyses were carried out using the following techniques: X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction analysis (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG) providing important information on the morphology and microstructure of the produced geopolymers. The structure of geopolymers is shown to be associated with high compressive strength.

As far as the theoretical part of this thesis is concerned, since there was no synthesis of geopolymers to observe and investigate the appropriate factors for their desirable properties, a comparison between the materials involved in the present diploma thesis and other related materials from other studies and investigations was carried out. Based on the characteristics of the materials from a variety of studies, (based on chemistry and granulometry) it was studied whether the investigated materials had similar properties. Apart from chemistry and granulometry, there are other factors that play a catalytic role in yielding high compression and flexural strength for the geopolymers, such as the mineralogy of the starting materials, the concentration, the type and pH of the alkaline activating solutions, the curing temperature and time as well as the ageing period. Consequently, based on the

characteristics of the studied materials, it was examined whether they could be appropriate for the synthesis of geopolymers with good mechanical properties.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	12
1 Γεωπολυμερισμός	13
1.1 Ιστορική Αναδρομή	13
1.2 Δομή-Φύση Γεωπολυμερών	13
1.3 Χημεία και μηχανισμοί σχηματισμού γεωπολυμερών	15
1.4 Ιδιότητες γεωπολυμερών	16
1.5 Εφαρμογές γεωπολυμερών	17
2 Πειραματική μεθοδολογία.....	19
2.1 Πρώτες ύλες.....	19
2.1.1 ΑΕΚΚ και γυαλί.....	19
2.1.2 Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης.....	20
2.1.3 Λατερίτης Καστοριάς.....	20
2.1.4 Σκωρία Πολωνίας.....	20
2.2 Θραύση	21
2.3 Λειοτρίβηση.....	22
2.3.1 Αρχή λειτουργίας ραβδόμυλου.....	22
2.3.2 Χαρακτηριστικά εργαστηριακού ραβδόμυλου.....	23
2.4 Χημική ανάλυση με τη μεθοδο φασματοσκοπίας φθορισμου ακτίνων -X (XRF)	24
2.5 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτίνων- X (XRD).....	26
2.6 Απώλεια Πύρωσης.....	27
2.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR	28
2.8 Θερμοβαρυντομετρική Ανάλυση TG	29
3 Χαρακτηρισμός υλικών.....	30
3.1 Χαρακτηρισμός ΑΕΚΚ.....	30
3.1.1 Κοκκομετρία ΑΕΚΚ	30
3.1.2 Χημική σύσταση ΑΕΚΚ και γυαλιού	30
3.1.3 Ορυκτολογική σύσταση ΑΕΚΚ και γυαλιού	31
3.2 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA).....	33
3.2.1 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA).....	33
3.2.2 Χημική σύσταση FA	33

3.2.3	Ορυκτολογική σύσταση FA	34
3.2.4	Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR	34
3.3	Χαρακτηρισμός λατερίτη Καστοριάς (LK)	35
3.3.1	Κοκκομετρία LK	35
3.3.2	Χημική σύσταση LK	35
3.3.3	Ορυκτολογική σύσταση LK	36
3.3.4	Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR	37
3.3.5	Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG-DTA)	38
3.4	Χαρακτηρισμός Σκωρίας Πολωνίας (PS)	38
3.4.1	Κοκκομετρία PS	38
3.4.2	Χημική σύσταση PS	39
3.4.3	Ορυκτολογική σύσταση	39
3.4.4	Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR	40
3.4.5	Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης TG-DTA	40
4	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων	42
4.1	Αξιολόγηση με βάση τη χημεία	42
4.1.1	Ρόλος αλκαλίων και ασβεστίου	42
4.1.2	Ρόλος μοριακών λόγων	43
4.1.3	ΑΕΚΚ και γυαλί	45
4.1.4	FA	53
4.1.5	LK	57
4.1.6	PS	59
4.2	Αξιολόγηση με βάση την κοκκομετρία των υλικών	62
4.2.1	ΑΕΚΚ και γυαλί	64
4.2.2	FA	66
4.2.3	LK	68
4.2.4	PS	69
5	Συμπεράσματα-Προτάσεις	71
5.1	Συμπεράσματα	71
5.2	Προτάσεις	72

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Εφαρμογές των γεωπολυμερών όσο αυξάνεται ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	19
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά ραβδόμυλου	25
Πίνακας 2.2 :Αποτελέσματα από την έψηση των υλικών –Απώλεια πύρωσης.....	29
Πίνακας 3.1: Κοκκομετρία ΑΕΚΚ	34
Πίνακας 3.2 :Χημική σύσταση B,T,G (% κ.β)	35
Πίνακας 3.3 : Κοκκομετρία FA	37
Πίνακας 3.4 : Χημική σύσταση FA (% κ.β)	38
Πίνακας 3.5: Κοκκομετρία LK	39
Πίνακας 3.6 :Χημική σύσταση LK(% κ.β)	40
Πίνακας 3.7: Κοκκομετρία PS	44
Πίνακας 3.8: Χημική σύσταση PS (% κ.β)	44
Πίνακας 4.1 :Σύγκριση χημικής σύστασης (% κ.β) αποβλήτων τούβλων	49
Πίνακας 4.2: Χημική σύσταση (% κ.β) αποβλήτων από πλακάκι	50
Πίνακας 4.3: Σύγκριση χημικής σύστασης (% κ.β) αποβλήτων γυαλιού	51
Πίνακας 4.4: Χημική σύσταση (% κ.β) των ιπτάμενων τερφών.....	54
Πίνακας 4.5 : Χημική σύσταση (% κ.β) λατεριτών	57
Πίνακας 4.6: Χημική σύσταση (%κ.β) σκωριών	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Πίνακας 4.7: Σύγκριση κοκκομετρίας αποβλήτων τούβλου.....	62
Πίνακας 4.8 : Σύγκριση κοκκομετρίας των αποβλήτων από πλακάκι.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Πίνακας 4.9 :Σύγκριση κοκκομετρίας αποβλήτων γυαλιού	63
Πίνακας 4.10: Σύγκριση κοκκομετρίας FA	64
Πίνακας 4.11: Σύγκριση κοκκομετρίας LK	66
Πίνακας 4.12: Σύγκριση κοκκομετρίας PS	67

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1 : Σιαγονωτός σπαστήρας	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 2.2 : Εργαστηριακός ραβδόμυλος.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 2.3: Αρχή λειτουργίας ραβδόμυλου: α) Κίνηση φορτίου ενός περιστρεφόμενου μύλου, β) Δυνάμεις που ασκούνται στα μέσα λειοτριβήσης.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 2.4 : Φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 2.5 : Σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων-X	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 2.6 : Φούρνος έψησης του Εργαστηρίου Πετρολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα XRD για τα υλικά : τούβλο (B), πλακάκι (T).....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα XRD για το γυαλί (G).....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.3 : Διάγραμμα XRD για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA).....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.4 : Απεικόνιση φάσματος FTIR της Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA).....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα XRD για το λατερίτη Καστοριάς (LK).....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.6 : Απεικόνιση φάσματος FTIR του λατερίτη Καστοριάς (LK).....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 3.7 : Θερμοβαρυντομετρική καμπύλη λατερίτη Καστοριάς (LK) ..	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.

Σχήμα 3.8: Διάγραμμα XRD για τη σκωρία Πολωνίας (PS)
Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.

Σχήμα 3.9 : Απεικόνιση φάσματος FTIR της σκωρίας Πολωνίας (PS)...**Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**

Σχήμα 3.10 : Θερμοβαρυτομετρική καμπύλη της σκωρίας Πολωνίας (PS)**Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα απόβλητα τούβλων

Σχήμα 4.2: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ για τα απόβλητα τούβλων

Σχήμα 4.3: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα απόβλητα από πλακάκι

Σχήμα 4.4: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα απόβλητα από πλακάκι

Σχήμα 4.5: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ για τα απόβλητα από πλακάκι

Σχήμα 4.6: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα απόβλητα από γυαλί

Σχήμα 4.7: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ για τα απόβλητα από γυαλί

Σχήμα 4.8: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ των ιπτάμενων τεφρών

Σχήμα 4.9: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ των ιπτάμενων τεφρών

Σχήμα 4.10: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ των λατεριτών

Σχήμα 4.11: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ των σκωριών

Σχήμα 4.12: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ των σκωριών

Εισαγωγή

Οι ετήσιες ποσότητες στερεών παραπροϊόντων από τους βιομηχανικούς κλάδους που συνδέονται με τη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα είναι τεράστιες και το μεγαλύτερο μέρος τους παραμένει ανεκμετάλλευτο και απορρίπτεται ή αποτίθεται χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Απόρροια του γεγονότος αυτού είναι η δημιουργία σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων με επιπτώσεις στο έδαφος, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα καθώς και στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, σημαντική είναι η απώλεια χρησίων υλικών αφού τα περισσότερα από τα παραγόμενα στερεά παραπροϊόντα μπορούν να αποτελέσουν εν δυνάμει πρώτες ύλες σε αρκετές παραγωγικές δραστηριότητες.

Εκτός αυτού, η ευρωπαϊκή αλλά και η εθνική Νομοθεσία για την προστασία του περιβάλλοντος, θέτουν αυστηρούς όρους για τη διαχείριση των αποβλήτων όπως οι μεταλλουργικές σκωρίες. Ουσιαστικά, προκειμένου να εξασφαλίζεται η συνετή διαχείριση των φυσικών πόρων, αναγκάζουν τις περισσότερες χώρες να διαχειρίζονται τους πόρους αυτούς στα πλαίσια ενός ολοκληρωμένου προγράμματος το οποίο θα απαγορεύει τη διάθεσή τους χωρίς προηγούμενο λεπτομερή περιβαλλοντικό χαρακτηρισμό. Για το λόγο αυτό, η αναζήτηση βιώσιμων λύσεων για την αξιοποίησή τους αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης.

Τα απόβλητα που προέρχονται από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ), αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα σε όγκο ρεύματα αποβλήτων αποτελούμενα κυρίως από αδρανή υλικά, όπως το σκυρόδεμα, τα τούβλα, τα πλακάκια. Εξαιτίας λοιπόν των μεγάλων ποσοτήτων των αποβλήτων αυτών, η προσοχή έχει στραφεί στην αναζήτηση λύσεων για την αξιοποίηση και τη χρήση των υλικών αυτών στον κατασκευαστικό τομέα. Προς αυτή την κατεύθυνση, επιδιώκεται η ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλού κόστους, κατάλληλων για να μετατρέψουν τα στερεά παραπροϊόντα σε χρήσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή προϊόντων με εμπορική αξία. Μεταξύ των τεχνολογιών αυτών, ο γεωπολυμερισμός εκμεταλλευόμενος την αργίλο-πυριτική σύσταση αρκετών παραπροϊόντων της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας (απορρίμματα εκμετάλλευσης αργίλο-πυριτικών κοιτασμάτων καολίνη, αστρίων, κλπ., ιπτάμενες τέφρες από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, απορρίμματα εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, μεταλλουργικές σκωρίες, κλπ.), θεωρείται μία εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία καθώς παρέχει τη δυνατότητα μετατροπής τους σε χρήσιμα υλικά για ένα πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών του κατασκευαστικού τομέα.

Τη δεκαετία του '50 στην Ουκρανία, ο Victor Glukhovsky ανέπτυξε ένυδρα αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα με ασβεστο-πυριτικές και αργίλο-πυριτικές φάσεις, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να χτιστεί ένα ψηλό κτίριο στη Ρωσία. Ήταν ο πρώτος που υπέθεσε ότι, εφόσον η γεωλογική διαδικασία μεταμόρφωσης ηφαιστειακών πετρωμάτων σε ζεόλιθους λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια σχηματισμού ιζηματογενών πετρωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες και πίεση, είναι δυνατό να εφαρμοστεί αυτή η διαδικασία και στα σκυροδέματα. Αρχικά, αυτά τα ένυδρα αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα ονομάστηκαν “soil silicates”. Αργότερα, το 1972 ο Davidovits τα ονόμασε “γεωπολυμερή” (Glukhovsky, 1965, 1989; Krivenko and Kovalchuk, 2007; Davidovits, 2005).

1 Γεωπολυμερισμός

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ανάπτυξη της αλκαλικής ενεργοποίησης ξεκίνησε το 1940, όταν ο Purdon χρησιμοποίησε πειραματικά σκωρία υψικαμίνων και υδροξειδίο του νατρίου για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Η διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης χωρίστηκε σε δυο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, έλαβε μέρος η απελευθέρωση πυριτικού αργιλίου και υδροξειδίου του ασβεστίου. Στη συνέχεια, σχηματίστηκαν ένυδρες αργιλο-πυριτικές φάσεις με τη χρήση αλκαλικού διαλύματος. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας τον οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα αλκαλικά υδροξείδια μπορούν να δράσουν ως καταλύτες. Ωστόσο, ο Glukhovsky (1959), ήταν αυτός που αρχικά ερεύνησε τα συνδετικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις κατασκευές των αρχαίων Αιγυπτίων και Ρωμαίων. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα υλικά αυτά είχαν συντεθεί από αργιλο-πυριτικά υλικά παρόμοια με αυτά που περιέχονται στο τσιμέντο Portland. Βασιζόμενος στα αποτελέσματα της έρευνάς του, εισήγαγε ένα νέο είδος συνδετικών υλικών τα οποία τα ονόμασε “soil silicates” και τα αντίστοιχα σκυροδέματα, “soil cements” (Glukhovsky, 1989 ; Krivenko and Kovalchuk, 2007).

Ο Γάλλος επιστήμονας και μηχανικός Joseph Davidovits αναφέρει ότι τα ανόργανα αυτά πολυμερή υλικά προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μεταξύ ανόργανων στερεών υλικών, πλούσιων σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων, κάτω από ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Υποστηρίζει ότι το πρώτο συνθετικό της λέξης “γεωπολυμερές”, προέκυψε από το γεγονός ότι πρόκειται για ανόργανα, μη εύφλεκτα, σκληρά και σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες υλικά, ενώ το δεύτερο συνθετικό έχει να κάνει με την ικανότητά τους να μεταμορφώνονται, να πολυμερίζονται και να σκληραίνουν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, στις αρχές της δεκαετίας του '80, ο Davidovits επεσήμανε ότι οι πυραμίδες και οι ναοί των αρχαίων Αιγυπτίων κατασκευάστηκαν από συνθετικούς ασβεστόλιθους οι οποίοι είτε χυτεύονταν σε καλούπια επί τόπου είτε εναποθέτονταν μετά τη χύτευση στη περιοχή των πυραμίδων και στερεοποιούνταν δημιουργώντας έτσι ένα τεχνητό ζεολιθικό πέτρωμα (Davidovits, 1999b). Η χημεία όμως των υλικών αυτών απέχει από αυτή των γεωπολυμερών όπως τα γνωρίζουμε σήμερα (Barsoum et al., 2006).

1.2 Δομή-Φύση Γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τον Davidovits τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα, φυσικά αργιλοπυριτιά υλικά τα οποία θεωρούνται άμορφα ισοδύναμα των ζεόλιθων. Μετατρέπονται σε μικρό χρονικό διάστημα και σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας σε τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές αποτελούμενες από εναλλασσόμενα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 , τα οποία αναπτύσσονται μόλις τα στερεά αργιλοπυριτικά υλικά αναμειχθούν με την ισχυρά αλκαλική, πυριτική, υδατική φάση. Η ανάμειξη των δύο φάσεων, στερεής και υγρής, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ιξώδους πολφού που μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί, προσδίδοντας στα τελικά προϊόντα το επιθυμητό σχήμα. Στη συνέχεια, τα μορφοποιημένα προϊόντα υφίστανται ωρίμανση σε θερμοκρασία συνήθως μικρότερη των 100 °C και μετατρέπονται σε συμπαγή, ανθεκτικά υλικά με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι εκπληκτικά μικρός και τα παραγόμενα υλικά είναι άμορφα ή ημι-κρυσταλλικά,

ανάλογα με τις συνθήκες ωρίμανσης (Xu and Van Deventer, 2000). Απαραίτητη είναι η παρουσία ισχυρών ηλεκτροθετικών ιόντων (κατιόντων) Na^+ , K^+ και Ca^{+2} προκειμένου να επιτευχθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του πλέγματος (Davidovits, 1988). Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο.

Για το χημικό χαρακτηρισμό των τρισδιάστατων γεωπολυμερικών δομών, χρησιμοποιείται ο όρος polysialates (πολύ-αργιλοπυριτικές ενώσεις) που αποτελεί σύντηξη του silicon-oxo-aluminate.

Ο όρος sialate, έχει ως δομική μονάδα τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου ενώ ως θεμελιώδη μονάδα του ορίζεται το τετραεδρικό σύμπλεγμα από ένα μικρό κατιόν σε τετραεδρικό προσανατολισμό.

Πιο συγκεκριμένα λοιπόν, τα poly(sialates) είναι πολυμερή με δομή αλυσίδας (απλής ή διπλής) ή δακτυλίων όπου τα ιόντα Si^{4+} και Al^{3+} έχουν αριθμό σύνταξης 4 σε σχέση με το οξυγόνο και αποτελούνται από άμορφη ή ημι-κρυσταλλική δομή. Τα κατιόντα, ή οι θετικά φορτισμένες ενώσεις βρίσκονται στις κοιλότητες του δικτύου και επιφέρουν την ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού.

Ο εμπειρικός τύπος των poly(sialates) ορίζεται ως εξής (Davidovits, 1988):

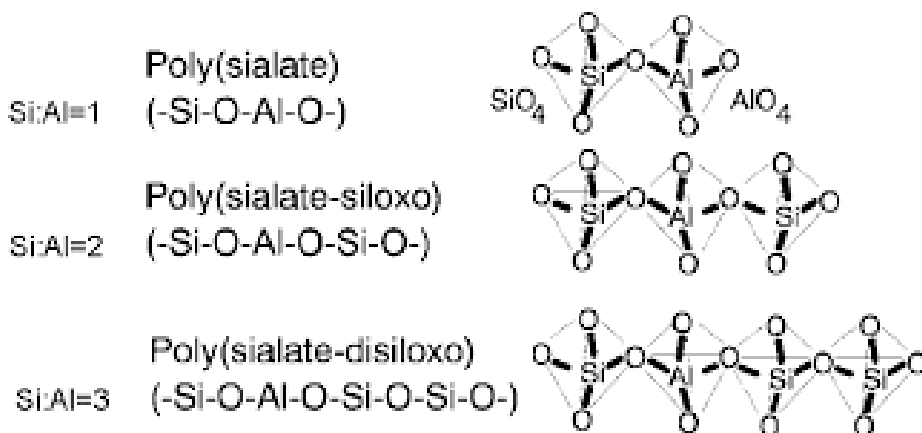


όπου: M: ένα μονοσθενές κατιόν, όπως Na^+ ή K^+

n: βαθμός πολυσυμπύκνωσης

z: λόγος Si/Al που παίρνει τιμές 1, 2 ή 3

Οι κατηγορίες των poly(sialates) εμφανίζονται παρακάτω



Σχήμα 1.1: Κατάταξη των poly(sialates)

Όπως παρατηρείται από το σχήμα 1.1, η κατηγοριοποίηση των poly(sialates) γίνεται με βάση την τιμή του λόγου Si/Al (z). Ο βαθμός κρυστάλλωσης του τελικού προϊόντος, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, εξαρτάται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτό στερεοποιείται. Ιδανικά, οι δομές για τις παραπάνω κατηγορίες PS, PSS, PSDS είναι άμορφες ή ημι-κρυσταλλωμένες (δηλαδή όχι καλά

κρυσταλλωμένες). Οι πιο συνηθισμένες δομές PS, PSS, PSDS σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες στερεοποίησης (κάτω των 100 °C) και είναι πάντα άμορφες, ενώ κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (σε θερμοκρασία 150-180 °C και πίεση 5-10 MPa) εμφανίζονται καλά κρυσταλλωμένα ζεολιθικά προϊόντα εντός των άμορφων δομών (Davidovits, 1991). Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των ζεόλιθων είναι η θερμοκρασία, το pH και τα κατιόντα και πιστεύεται ότι οι ίδιοι τρεις παράγοντες επηρεάζουν επίσης και το γεωπολυμερισμό (Xu, 2001).

Τέλος, να αναφερθεί ότι όσο αυξάνεται η ομοιογένεια στη δομή των γεωπολυμερών, αυξάνεται σημαντικά και η αντοχή τους σε θλίψη και ότι ο βαθμός κρυστάλλωσης του συνδετικού υλικού παίζει καθοριστικό ρόλο στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

1.3 Χημεία και μηχανισμοί σχηματισμού γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτούνται 3 πηγές σύμφωνα με τον Ikeda (1998), οι οποίες είναι οι εξής: πρώτες ύλες, πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Οι πρώτες ύλες είναι συνήθως φυσικά αργιλο-πυριτικά ορυκτά (ποζολάνες, κλάσματα μετακαολινίτη) ή μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων και απόβλητα γυαλιού. Στα πληρωτικά υλικά περιλαμβάνονται κυρίως καολίνης ή μετακαολινίτης που παρέχουν ιόντα Al^{+3} στο γεωπολυμερικό μίγμα, ενώ όσο αφορά τα διαλύματα ενεργοποίησης χρησιμοποιείται κυρίως ένα διάλυμα υδροξειδίου (νατρίου ή καλίου) το οποίο διαλυτοποιεί τις πρώτες ύλες. Το διάλυμα αυτό παίζει επίσης το ρόλο συνδετικού υλικού, αλκαλικού ενεργοποιητή και πλαστικοποιητή ή μέσου διάχυσης (Phair, 2001).

Ο γεωπολυμερισμός αποτελεί μία εξώθερμη αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ ολιγομερών (διμερή, τριμερή) τα οποία παρέχουν τις τρισδιάστατες μακρομοριακές δομές (Davidovits, 1988). Πρόκειται δηλαδή για μια πολύπλοκη, ετερογενή χημική διεργασία ανάμεσα σε μια στερεή φάση αργιλοπυριτικής φύσης και σε ένα ισχυρώς αλκαλικό πυριτικό διάλυμα που διεξάγεται κάτω από ήπιες ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C και ατμοσφαιρική πίεση). Μέσω της διεργασίας αυτής, δημιουργούνται συμπαγή, πολυμερή υλικά τα λεγόμενα “γεωπολυμερή υλικά”.

Τα ανόργανα πολυμερή είναι παρόμοια των ζεόλιθων όσον αφορά τη χημική τους σύνθεση με τη διαφορά ότι τα πρώτα χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα και άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές τρισδιάστατες αργιλο-πυριτικές μικροδομές.

Τα στάδια του γεωπολυμερισμού περιλαμβάνουν την έκπλυση, τη διάχυση, τη συμπύκνωση και τη στερεοποίηση. Εκτός αυτού, τα γεωπολυμερή σταθεροποιούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούνται για την κατασκευή των ζεόλιθων (Davidovits, 1991). Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των ζεόλιθων όπως η θερμοκρασία, το pH και η παρουσία ειδικών κατιόντων φαίνεται να επηρεάζουν στον ίδιο βαθμό τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών (Xu, 2001). Η δομή των άμορφων ανόργανων πολυμερικών δομών οφείλεται σε αργιλοπυριτικά πρόδρομα gel από τα οποία προκύπτει η υδροθερμική δημιουργία ζεόλιθων.

Ο ακριβής μηχανισμός βάσει του οποίου δημιουργούνται τα τελικά προϊόντα του γεωπολυμερισμού, δεν έχει διερευνηθεί ακόμη αλλά πιστεύεται ότι εξαρτάται από το αρχικό υλικό και από τον αλκαλικό ενεργοποιητή. Σύμφωνα με τους Glukhovskiy et al. (1980), ο μηχανισμός αλκαλικής ενεργοποίησης είναι ένας συνδυασμός αντιδράσεων διάσπασης-συμπύκνωσης ο οποίος περιλαμβάνει τη

διαλυτοποίηση του αρχικού υλικού σε μη σταθερές δομές, την αλληλεπίδρασή του με πηκτές δομές και τη δημιουργία συμπυκνωμένων δομών. Πιο αναλυτικά, το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών Si-O-Si και Al-O-Si, η οποία πραγματοποιείται όταν το pH του αλκαλικού διαλύματος αυξάνεται και έχει ως συνέπεια τη δημιουργία μιας κολλοειδούς φάσης. Στη συνέχεια τα προϊόντα από τη διάσπαση, συσσωρεύονται και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μία πηκτή δομή οδηγώντας έτσι στη δημιουργία συμπυκνωμένων δομών.

Άλλοι ερευνητές (Jaarsveld and Deventer, 1999) έχουν καταλήξει ότι η πλειοψηφία των προτεινόμενων μηχανισμών για τη σύνθεση γεωπολυμερών είναι αρχικά η διαλυτοποίηση πυριτίου ακολουθούμενη από μεταφορά και πολυσυμπύκνωση. Ωστόσο, τα στάδια αυτά μπορεί να δρουν σχεδόν ταυτόχρονα πράγμα που σημαίνει ότι είναι δύσκολη η ανάλυσή τους ως ένας μεμονωμένος μηχανισμός (Palomo et al., 1999).

Σύμφωνα με τους Jaarsveld et al., 2002, τα βασικά στάδια σχηματισμού γεωπολυμερών είναι ίδια με αυτά που λαμβάνουν χώρα στο σχηματισμό των ζεόλιθων και περιλαμβάνουν τους εξής μηχανισμούς:

- διαλυτοποίηση Si και Al από τη στερεή φάση μέσα σε ένα ισχυρά αλκαλικό διάλυμα
- διάχυση ή μεταφορά διαλελυμένων πλεγματών Al και Si από την επιφάνεια των κόκκων
- προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων
- πολυμερισμός των Si και Al στην υδατική φάση που οδηγεί στο σχηματισμό πρόδρομων, ολιγομερών, χημικών ειδών παρουσία διαλυμένων πυριτικών αλκαλίων (συνήθως πυριτικού νατρίου).
- συμπύκνωση και στερεοποίηση των ολιγομερών χημικών ειδών σε ένα αργιλοπυριτικό, πολυμερές πλέγμα
- σχηματισμός gel που προκύπτει από το γεωπολυμερισμό μεταξύ προστιθέμενου πυριτικού διαλύματος και πλεγματών Al και Si
- στερεοποίηση του αργιλο-πυριτικού gel.

Στη διαλυτοποίηση διαφορετικών αργιλοπυριτικών βιομηχανικών ορυκτών και παραπροϊόντων ο βαθμός διαλυτοποίησης τους αυξάνεται με τη χρήση διαλύματος NaOH παρά με τη χρήση KOH. (Panagiotopoulou, 2007). Αυτό συμβαίνει διότι τα μικρότερου μεγέθους κατιόντα Na σταθεροποιούν καλύτερα τα πυριτικά μονομερή και διμερή που βρίσκονται στο διάλυμα και έτσι ενισχύεται ο ρυθμός διαλυτοποίησης των ορυκτών. Επιπρόσθετα, η ταχύτητα διαλυτοποίησης Si και Al των αργιλοπυριτικών στερεών υλικών, σε ισχυρά αλκαλικά υδατικά διαλύματα, εξαρτάται σημαντικά από την κοκκομετρία των πρώτων υλών και κατ' επέκταση την ειδική τους επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης (Xu and Van Deventer, 2000).

1.4 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Η μικροδομή και οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σημαντικά από τη φύση των πρώτων υλών παρόλο που τα αργιλοπυριτικά γεωπολυμερή εμφανίζουν παρόμοια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους (Duxson et al., 2007). Από τις έρευνες έχει γίνει σαφές ότι τα αρχικά υλικά επηρεάζουν την ομοιογένεια στη δομή των γεωπολυμερών, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει τη θερμική ειδική αγωγιμότητα και την αντοχή σε θλίψη (Subaer and Van Riessen, 2007).

Ο Davidovits χαρακτήρισε τα γεωπολυμερή ως θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, που στερεοποιούνται υπό την επίδραση της θερμοκρασίας, με τη διαφορά ότι εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 1000-1200 °C (Davidovits, 1988b). Αυτά τα συνθετικά ορυκτά προϊόντα έχουν ιδιότητες όπως μεγάλη σκληρότητα (4-7 στην κλίμακα Mohs), θερμική σταθερότητα, είναι εύπλαστα και έχουν υψηλή ομοιογένεια επιφάνειας, άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κεραμικά και οικοδομικά υλικά (Davidovits, 1988). Η στερεοποίησή τους γίνεται ταχέως σε θερμοκρασία δωματίου και αποκτούν περίπου το 70% της αντοχής τους σε θλίψη (της τάξης των 20 MPa) από τις 4 κιόλας πρώτες ώρες. Η τελική αντοχή τους σε θλίψη που αποκτάται στις 28 ημέρες, μπορεί να φτάσει τα 70 με 100 MPa (Hermann et al., 1999; Hardjito et al., 2002). Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι έχουν άριστη θερμική συμπεριφορά, εξαιρετική ανθεκτικότητα στη θέρμανση με σημεία τήξης που αγγίζουν τους 1400° C και αντίσταση σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης-θέρμανσης.

Σύμφωνα με έρευνες (Sofi et al., 2007), οι ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών είναι παρόμοιες με αυτές του τσιμέντου Portland και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία ωρίμανσης. Παρόλα αυτά, οι διαφορές που εμφανίζουν τα γεωπολυμερικά τσιμέντα σε σχέση με το τσιμέντο Portland είναι σημαντικές και άξιες αναφοράς. Αρχικά εμφανίζουν πολύ μικρότερη συρρίκνωση σε σχέση με το τσιμέντο Portland, γεγονός που εμποδίζει το σχηματισμό ρωγμών (Davidovits, 1988). Επιπλέον, έχουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, στο νερό (πόσιμο ή απιονισμένο) και σε θαλασσινό νερό καθώς και χαμηλή υδροπερατότητα με αποτέλεσμα να καθίστανται πλήρως κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων (Davidovits, 1994). Τέλος, εφόσον υπάρχει δυνατότητα δημιουργίας γεωπολυμερών από ανακυκλώσιμα ορυκτά απόβλητα, η εισαγωγή στην ευρεία χρήση γεωπολυμερών με χαμηλό περιεχόμενο σε διοξείδιο του άνθρακα φαντάζει ιδανική μιας και δύναται να μειώσει το ποσοστό των εκπομπών CO₂, που προέρχονται από τη βιομηχανία σκυροδεμάτων και τσιμέντου, κατά 80 % (Davidovits, 1999). Τα πλεονεκτήματα αυτά καθιστούν το γεωπολυμερισμό μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τη δημιουργία κατασκευαστικών υλικών παρόλο που το κόστος για την παραγωγή τσιμέντου Portland είναι σχετικά χαμηλό (0.113 USD/kg, year 2017).

Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα γεωπολυμερή εφάμιλλα των συμβατικών υλικών και ανοίγουν το πεδίο εφαρμογής τους σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως αυτόν της παραγωγής δομικών υλικών και υλικών οδοποιίας, της παραγωγής πυριμάχων υλικών, της μεταλλουργίας, της χύτευσης μετάλλων, της αεροναυπηγικής, κλπ.

1.5 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Λόγω των χαρακτηριστικών και των καλών ιδιοτήτων των γεωπολυμερών, όπως παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, έχουν ήδη αρχίσει να βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο, όπως στους τομείς κατασκευών και παραγωγής δομικών υλικών (Γιαννοπούλου και Πάνιας, 2008), όσο και στη βιομηχανία αυτοκινήτων, αεροπλάνων, σε χυτήρια και μεταλλεία, στη μηχανική, σε τσιμεντοβιομηχανίες, σε βιομηχανίες πλαστικών και κεραμικών, στη διαχείριση απορριμμάτων και στη διακόσμηση. Όντας υλικά που αποτελούνται από δύο συστατικά (στερεά συστατικά αντίδρασης- διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης), θεωρούνται κατάλληλα ως

συνδετικά υλικά στον προκατασκευαστικό τομέα (Yip et al., 2004; Buchwald, 2006; Sumajouw et al., 2007), γεγονός που έχει εφαρμοστεί σε πιλοτικές μελέτες παγκοσμίως.

Μεγάλη σημαντικότητα εμφανίζεται και όσον αφορά στη χρήση τους στην αδρανοποίηση βαρέων μετάλλων και επικινδυνών αποβλήτων. Πολλοί ερευνητές (Van Jaarsveld et al., 1998; Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999a) ισχυρίζονται ότι οι χημικές ενώσεις δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό της σταθεροποίησης.

Τα τελευταία χρόνια ο γεωπολυμερισμός έχει αναπτυχθεί επειδή πρόκειται για μία ευέλικτη, χαμηλού κόστους τεχνολογία με μεγάλη διάρκεια (Davidovits et al., 1990; Davidovits, 1991).

Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές με πιο σημαντικές τις ακόλουθες :

- Ως προκατασκευαστικά υλικά όπως σωλήνες μεγάλης διαμέτρου, πλακάκια οροφής καθώς και σε οδοστρώματα και προϊόντα από σκυρόδεμα.
- Σε προηγμένα δομικά εργαλεία και πυρίμαχα κεραμικά καθώς και πυροσβεστικά σύνθετα που χρησιμοποιούνται σε κτίρια, αεροπλάνα, ναυπηγικές κατασκευές, αγωνιστικά αυτοκίνητα και στη βιομηχανία πυρηνικής ενέργειας.
- Σε βιομηχανικές εφαρμογές ως ένας νέος τύπος τσιμέντου, και στη σύνθεση κεραμικών υλικών (Davidovits, 1988).
- Ως υλικά σε επενδύσεις πυροπροστασίας και θερμομόνωσης.
- Στην ακινητοποίηση μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών αποβλήτων
- Ως υλικά χύτευσης με εφαρμογή σε κατασκευές φραχτών και πεζοδρομίων.
- Στη λιθογόμωση υπόγειων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων.
- Στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στη βιομηχανία πυρηνικής ενέργειας.

Κριτήριο για τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών εμφανίζεται ο λόγος Si/Al στις poly(sialate) δομές. Φαίνεται ότι όταν ο λόγος αυτός παίρνει τιμές 1, 2 ή 3, τότε προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα επομένως η χρήση τους περιορίζεται σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας που έχουν να κάνουν με παραγωγή δομικών υλικών (πλακάκια, κεραμικά, πυρίμαχα σκεύη κλπ). Από την άλλη όταν η τιμή του λόγου Si/Al ξεπερνά το 15, προκύπτει ένα δισδιάστατο πλέγμα το οποίο προσδίδει έναν πολυμερικό χαρακτήρα στο γεωπολυμερές και σε αυτή την περίπτωση η χρήση του αφορά εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως η αεροναυπηγική και για την παραγωγή πυρίμαχων συνθετικών ινών (Davidovits, 2005) (www.geopolymer.gr)

Πίνακας 1.1: 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

Τέλος, ο γεωπολυμερισμός μπορεί δυνητικά να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή “πράσινων” τσιμέντων και κατασκευαστικών υλικών με χαμηλό “αποτύπωμα άνθρακα” (Komnitsas, 2011) .

2 Πειραματική μεθοδολογία

2.1 Πρώτες ύλες

Στην παρούσα εργασία τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για χαρακτηρισμό και για τη διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την αλκαλική ενεργοποίηση αποβλήτων είναι απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ), ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, λατερίτης Καστοριάς και σκωρία Πολωνίας.

Προηγούμενες έρευνες που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων της Σχολής ΜΗΧ.Ο.Π στο Πολυτεχνείο Κρήτης έχουν δείξει ότι η κοκκομετρία των υλικών παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Για την ακρίβεια, όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία των πρώτων υλών αυξάνεται η ειδική επιφάνειά και η αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών σε θλίψη (Komnitsas et al., 2009).

2.1.1 ΑΕΚΚ και γυαλί

Τα ΑΕΚΚ [(τούβλο (B), πλακάκι (T)] και το γυαλί (G) συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές στην περιοχή των Χανίων.

Πριν από τη χρήση τους, υπέστησαν θραύση με βαριοπούλα και αργότερα θραύστηκαν σε σιαγονωτό σπαστήρα τύπου Fritsch (Germany) του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πραγματοποιήθηκε σταδιακή θραύση των υλικών με μέγιστο άνοιγμα αποκένωσης στη θέση 5. Τέλος, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση στον εργαστηριακό ραβδόμυλο. Ο χρόνος λειοτρίβησης για το κάθε υλικό διαφέρει ελάχιστα. Το τούβλο (B) λειοτριβήθηκε για 30 λεπτά, το πλακάκι (T) για 45 λεπτά και το γυαλί (G) 2 ώρες.

Στη συνέχεια, για την επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας ($d_{50} < 53 \mu\text{m}$), τα υλικά κοσκινίστηκαν σε κόσκινο με διάμετρο πόρων 50 μm και μέρη των υλικών που δεν κατάφεραν να διέρθουν από αυτό λειοτριβήθηκαν περαιτέρω στο μύλο Planetary Micro Mill Pulverisette για 3 λεπτά.

Το τούβλο (B) και το πλακάκι (T), τα οποία αποτελούν τα βασικά συστατικά των ΑΕΚΚ καθώς και τα απόβλητα γυαλιού, αποτελούν υλικά ευκόλως διαχειρίσιμα και ανακυκλώσιμα. Η χρήση τους για την κατασκευή γεωπολυμερών αναμένεται να αποδώσει σε αυτά ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Με βάση τη βιβλιογραφία έχει αποδειχθεί ότι τα υλικά των ΑΕΚΚ (B, T) συμβάλλουν στην κατασκευή γεωπολυμερών με υψηλή αντοχή σε θλίψη, με τιμές μεγαλύτερες από 42 MPa λόγω των υψηλών περιεκτικοτήτων (%) των SiO_2 και Al_2O_3 (Komnitsas et al., 2015).

Τα απόβλητα γυαλιού περιέχουν πολύ πυρίτιο και κάλιο και οι ιδιότητές τους είναι παρόμοιες με αυτές της φυσικής άμμου. Μερικές από αυτές είναι η καλή κοκκομετρία, η υψηλή σκληρότητα, η καλή διαπερατότητα, η ανθεκτικότητα κατά τη θέρμανση και τέλος η ηχομόνωση. Έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη μιας ικανοποιητικής ποσότητας ανακυκλώσιμου γυαλιού μπορεί να βελτιώσει την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Η χρήση αποβλήτων γυαλιού στην αλκαλική ενεργοποίηση μπορεί να βελτιώσει την αντοχή σε κρούση του παραγόμενου υλικού (Shi et al., 2005).

2.1.2 Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, προέρχεται από τον αντίστοιχο λιγνιτικό σταθμό στην Πελοπόννησο. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το παραπροϊόν κονιοποιημένου άνθρακα που έχει υποστεί καύση σε εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου και σχηματίζει έτσι μίγματα με υδραυλικές ιδιότητες με αποτελέσματα να αυξάνεται η αντοχή των τσιμεντών (Hefni et al., 2018). Η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται σαν υλικό που κατατάσσεται στις τέφρες κατηγορίας C (έχει δηλαδή υψηλό περιεχόμενο σε CaO), και ενδείκνυται η χρήση της ως ποζολάνη (θηραϊκή γη, ηφαιστειακοί τόφφοι), δηλαδή ως υλικό που μπορεί να υποκαταστήσει ποσοτικά (8-12% του βάρους της τσιμεντοκονίας) τις φυσικές ποζολάνες (Στιβανάκης, 2003). Ωστόσο, η χρήση της μπορεί να αποβεί επιβλαβής και να καταλήξει να είναι απαγορευτική, αν δεν ελεγχθούν οι σωστές παράμετροι, καθώς τόσο οι μεγάλες ποσότητες παραγωγής της όσο και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν κατά την αξιοποίηση και διαχείρισή της, αποτελούν ένα μείζον περιβαλλοντικό και οικονομικό ζήτημα.

2.1.3 Λατερίτης Καστοριάς

Η “Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Εταιρεία ΛΑΡΚΟ” αποτελεί τη μοναδική εταιρεία παραγωγής σιδηρονικελίου στην Ελλάδα και είναι μία από τις 7 μεγαλύτερες παγκοσμίως. Διαθέτει μεταλλεία σε πέντε διαφορετικά μέρη ανά την Ελλάδα εκ των οποίων το ένα βρίσκεται στην Καστοριά. Πιο συγκεκριμένα, το αυτόχθονο κοίτασμα του σιδηρονικελιούχου λατερίτη Καστοριάς βρίσκεται στην περιοχή της Ιεροπηγής, βορειοδυτικά της Καστοριάς.

2.1.4 Σκωρία Πολωνίας

Η σκωρία είναι ένα παραπροϊόν της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας μεταλλευμάτων το οποίο πολλές φορές αποτελεί πολύτιμο πόρο. Ενίοτε όμως μπορεί να αποβεί επιβλαβής για το περιβάλλον λόγω της έκλυσης τοξικών στοιχείων, της οξύτητας ή αλκαλικότητας που πιθανόν να επηρεάσουν τα κοντινά εδάφη και επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα. Κάποια φυσικά χαρακτηριστικά της σκωρίας όπως η κοκκομετρία και το πορώδες καθώς και η χημική της σύσταση, η ορυκτολογία, η αλληλεπίδραση της με

το νερό και ο χώρος απόθεσής της, επηρεάζουν τη συμπεριφορά της στο περιβάλλον. Πολλοί από τους παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν επίσης και τη δυνατότητα χρησιμοποίησής της ως πολύτιμο πόρο.

Η σκωρία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ελήφθη από την Profima της Πολωνίας. Η συγκεκριμένη σκωρία έχει παραχθεί μέσω πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας Πολωνικών λατεριτών. Η περιοχή προέλευσης της σκωρίας βρίσκεται στο Szklary της Σιλεσίας, στα νότια της Πολωνίας απέναντι από την παλιά εγκατάσταση τήξης μεταλλευμάτων και το ορυχείο το οποίο έχει περίπου 1 εκατομμύριο τόνους αποθέματα.

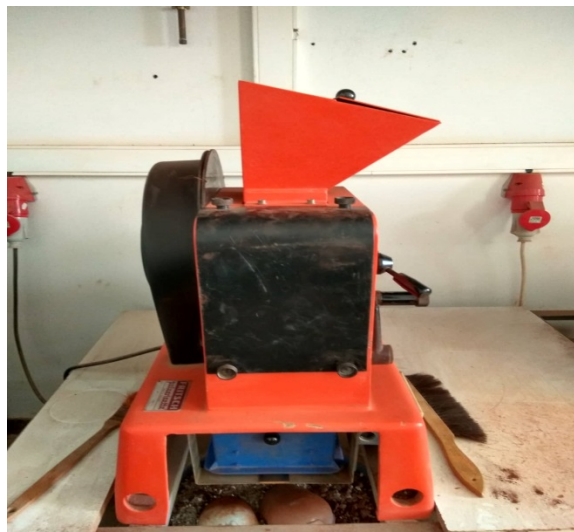
Γενικά, η ετήσια παραγωγή σκωρίας υψικαμίνου στην Πολωνία ανέρχεται στους 8.000.000 τόνους και συνήθως χρησιμοποιείται ως ένα ποζολανικό μίγμα που έχει ως βάση του το τσιμέντο Portland (Piatak, 2018). Σήμερα, η ανάγκη μείωσης των εκπομπών CO₂ στην Πολωνία είναι σημαντική καθώς έχει τα υψηλότερα ποσοστά αέρια ρύπανσης στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ολοένα και περισσότερες προσπάθειες γίνονται για την ελάττωση της ρύπανσης του αέρα από το διοξείδιο του άνθρακα με το να αντικαθίσταται μέρος του τσιμέντου από απόβλητα ή ανακυκλώσιμα υλικά όπως η σκωρία υψικαμίνου προερχόμενη από χαλυβουργία (Iglinski and Buczkowski, 2016).

Για την παραγωγή λεπτόκοκκων κλασμάτων ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, λατερίτη Καστοριάς και σκωρίας Πολωνίας πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των τριών υλικών στον εργαστηριακό ραβδόμυλο για μία ώρα το καθένα.

Όταν τελειώνει ο χρόνος γινόταν συλλογή του λειοτριβημένου υλικού με πολύ καλό καθαρισμό του μύλου και των ράβδων προκειμένου να γίνει λειοτρίβηση του επόμενου υλικού. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε και για τα 6 διαφορετικά υλικά στους χρόνους που προαναφέρονται. Τέλος, το κάθε δείγμα ζυγιζόταν ώστε να γίνει ταυτοποίηση του βάρους του.

2.2 Θραύση

Στη συγκεκριμένη εργασία η μηχανή θραύσης που χρησιμοποιήθηκε για τα ΑΕΚΚ (τούβλο, πλακάκι) και για το γυαλί πριν τη λειοτρίβησή τους είναι ο σιαγονωτός σπαστήρας. Ο συγκεκριμένος σπαστήρας (Σχήμα 2.1) έχει 5 ανοίγματα τα οποία καθορίζουν και το μέγεθος των τελικών τεμαχίων των υλικών. Εδώ, η θραύση των ΑΕΚΚ ξεκίνησε από το άνοιγμα στη θέση 3 και στη συνέχεια στη θέση 5.



Σχήμα 2.1 : Σιαγονωτός σπαστήρας

Γενικότερα, ο σιαγονωτός σπαστήρας είναι από τις απλούστερες ίσως μηχανές θραύσης η οποία χρησιμοποιείται στην πρωτογενή και δευτερογενή θραύση. Αποτελείται από μια ακίνητη επιφάνεια, σχεδόν κατακόρυφη, απέναντι στην οποία βρίσκεται μια δεύτερη κινητή επιφάνεια υπό γωνία. Η κίνηση της δεύτερης επιφάνειας συνθλίβει τα σώματα που ευρίσκονται μεταξύ των δύο επιφανειών, οι οποίες ενεργούν ως είδος σιαγόνων. Το άνοιγμα στο πάνω μέρος των σιαγόνων καθορίζει το μέγεθος των τεμαχίων της τροφοδοσίας, ενώ το άνοιγμα στο κάτω μέρος καθορίζει το μέγεθος του προϊόντος που δεν είναι σταθερό (Σταμπολιάδης, 2008).

2.3 Λειοτρίβηση

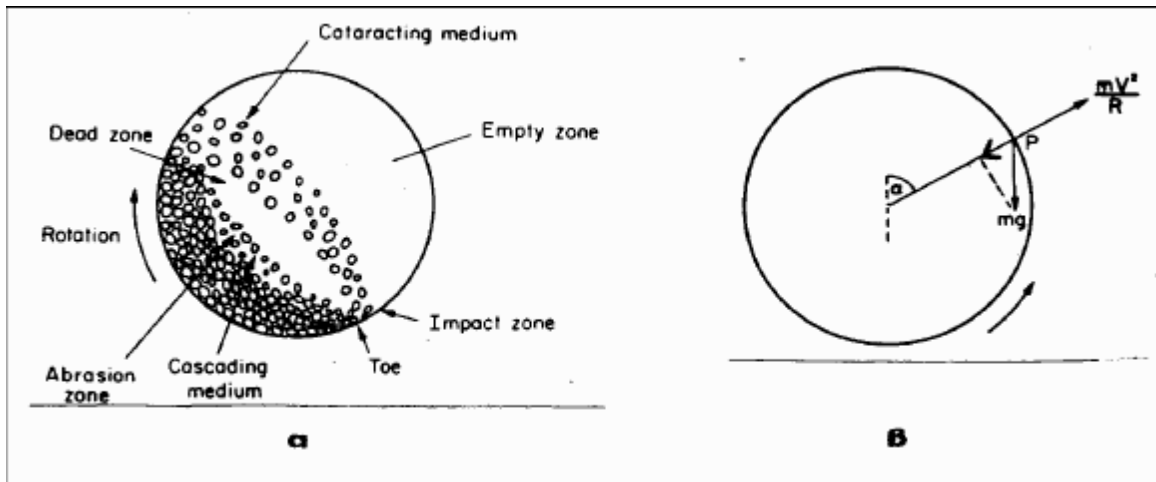
2.3.1 Αρχή λειτουργίας ραβδόμυλου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η λειοτρίβηση και των 6 υλικών πραγματοποιήθηκε σε ραβδόμυλο τύπου UA Pulveriser της εταιρείας Bico (Σχήμα 2.2). Ο συγκεκριμένος ραβδόμυλος αποτελείται από ένα κυλινδρικό κέλυφος που στηρίζεται στα δύο άκρα και περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του με τη βοήθεια 23 ράβδων που βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω της περιστροφής του κελύφους του μύλου.



Σχήμα 2.2 : Εργαστηριακός ραβδόμυλος

Οι ατσάλινες αυτές ράβδοι έχουν συνολικό βάρος 8,55 kg και διάμετρο 14-20 mm. Κατά την περιστροφή του μύλου οι μεταλλικές ράβδοι είτε ανυψώνονται μέχρι που πολλές από αυτές αρχίζουν να κυλινδρουν πάνω στις άλλες, είτε ανυψώνονται περισσότερο μέχρι του σημείου που πέφτουν ελεύθερα προς τα κάτω και κατακρημνίζονται ακολουθώντας μια παραβολική τροχιά. Η πτώση και το κατρακύλισμα των ράβδων ή των σφαιρών λειοτριβεί το μεταλλεύμα που συνυπάρχει με αυτές μέσα στο μύλο. Οι κυριότερες δυνάμεις που ασκούνται στους κόκκους του μεταλλεύματος είναι οι δυνάμεις κρούσης, λόγω της ελεύθερης πτώσης των ράβδων και τριβής, λόγω της κύλισης των ράβδων μεταξύ τους (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3: Αρχή λειτουργίας ραβδόμυλου: α) Κίνηση φορτίου ενός περιστρεφόμενου μύλου, β) Δυνάμεις που ασκούνται στα μέσα λειοτρίβησης

2.3.2 Χαρακτηριστικά εργαστηριακού ραβδόμυλου

Η ανύψωση μιας ράβδου παρασυρόμενης από την περιστροφική κίνηση του μύλου εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής. Η δύναμη που κρατάει τη σφαίρα επί του τυμπάνου είναι η φυγόκεντρος με διεύθυνση που περνάει από το κέντρο του τυμπάνου και της ράβδου και φορά προς τα έξω. Το υψηλότερο σημείο στο οποίο μπορεί να φτάσει μία ράβδος κατά την περιστροφή του μύλου είναι η κορυφή του κελύφους, όπου η κρίσιμη συχνότητα περιστροφής N_c δίνεται από τη σχέση:

$$N_c = \frac{42.3}{\sqrt{D}} \text{ (rpm)}$$

όπου το D σε m.

Για συχνότητες μεγαλύτερες ή ίσες της N_c (γρήγορη περιστροφή) οι ράβδοι δεν πέφτουν και παραμένουν συνεχώς κολλημένοι στο κέλυφος του μύλου, οπότε δε γίνεται λειοτρίβηση μέσα στο μύλο και το κέλυφος φθείρεται. Συνήθως οι μύλοι περιστρέφονται με συχνότητα 60-80% της κρίσιμης συχνότητας N_c . Σε μικρές συχνότητες περιστροφής δεν έχουμε ελεύθερη πτώση των ράβδων του μύλου και απλά κυλίνουν η μία πάνω στην άλλη. Η κίνηση αυτή δεν είναι αποδοτική και δημιουργεί πολλά ψιλά. Σε κανονική λειτουργία του μύλου υπάρχει πτώση των μέσων λειοτρίβησης που δημιουργεί κρούσεις και κατάτμηση των υλικών.

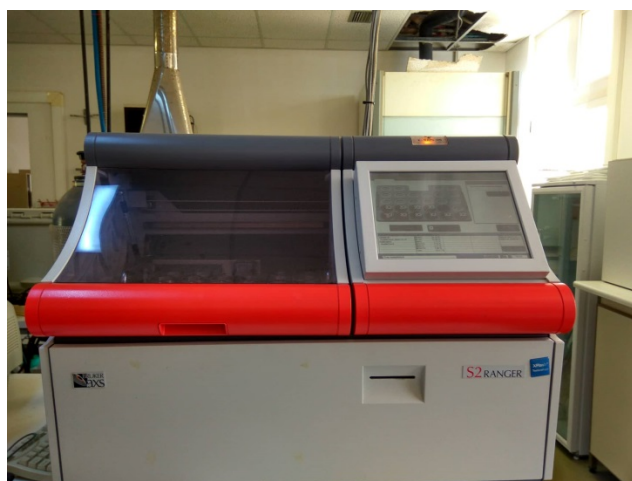
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά ραβδόμυλου

Εσωτερική διάμετρος D (cm)	20.4
Μήκος , L (cm)	16.6
Όγκος V, (cm ³)	5423
Συχνότητα περιστροφής, Nc(rpm)	66
Κρίσιμη συχνότητα περιστροφής, Nc (rpm)	93.7

Μετά τη θραύση, λειοτρίβηση και κοσκίνηση των υλικών έγινε λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων για το καθένα από αυτά και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις. Λεπτομερής περιγραφή των αναλύσεων αυτών γίνεται στο επόμενο Κεφάλαιο.

2.4 Χημική ανάλυση με τη μεθοδο φασματοσκοπίας φθορισμου ακτίνων -X (XRF)

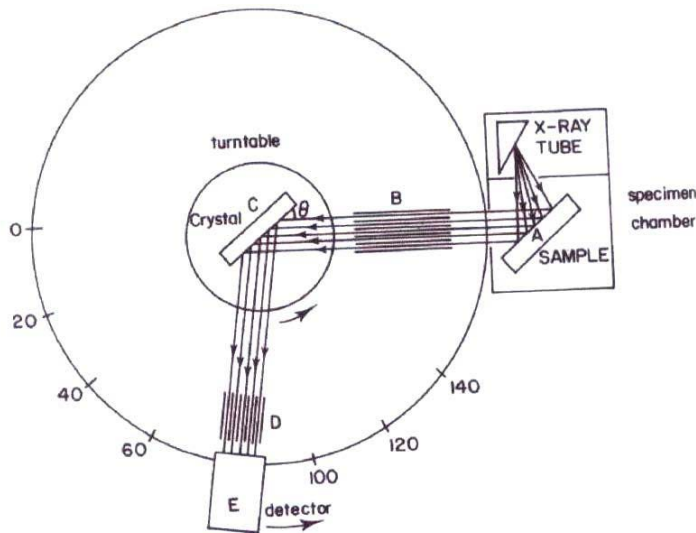
Οι χημικές αναλύσεις των υλικών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αυτοματοποιημένου φασματοσκοπίου ακτίνων-X φθορισμού (XRF-EDS) τύπου Bruker-AXS S2Range (Σχήμα 2.4), στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέθοδος XRF (X-ray fluorescence) χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση υγρών και στερεών δειγμάτων.



Σχήμα 2.4 : Φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5, το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων – X φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

- Τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X (X-RAY TUBE)
- Το δειγματοφόρο (A)
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή (B, D)
- Τον αναλυτή κρύσταλλο (C)
- Τον ανιχνευτή (E)
- Το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής



Σχήμα 2.5 : Σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων-X

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου XRF είναι η εξής :

Πηγή εκπέμπει πρωτογενείς ακτίνες X1 οι οποίες προκαλούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X2 από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X1 και εξαρτώνται από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Η δέσμη των ακτίνων X2 φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη αυτή ακτινοβολία μετριέται από τον ανιχνευτή και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο καταγράφεται. Από το μήκος κύματος των ακτίνων - X προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους η σύσταση (ποσοτική ανάλυση). Η τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X είναι μια μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων η οποία βασίζεται στο φθορισμό των ακτίνων-X και εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπει ένα ραδιενεργό άτομο κατά την αποδιέγερσή του είναι χαρακτηριστικές για το είδος του ατόμου και μπορεί να οδηγήσουν στον προσδιορισμό του. Συνεπώς η ανάλυση του φάσματος των εκπεμπόμενων λόγω φθορισμού φωτονίων και ο εντοπισμός των φωτοκορυφών που μπορούν να αποδοθούν ως χαρακτηριστικές ενός στοιχείου, οδηγεί σε ποιοτικό προσδιορισμό του στοιχείου και με κατάλληλη μέθοδο

βαθμονόμησης απόδοσης οδηγεί περαιτέρω σε ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων στο δείγμα στοιχείων. (Θωμαΐδης, 2009)

Από τη δοκιμή XRF, προκύπτουν αποτελέσματα για τα υλικά τα οποία αντιστοιχούν στη χημική ανάλυσή τους, όσο αφορά στην ποσοστιαία περιεκτικότητα τους σε οξείδια και στο σύνολο στην τελευταία γραμμή του πίνακα φαίνεται να γίνεται επαλήθευση με την απώλεια πύρωσης.

2.5 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτίνων- X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ αποτελεί ένα σημαντικό, ερευνητικό εργαλείο το οποίο αναλύει ποιοτικά και ποσοτικά με μη καταστροφικό τρόπο την κρυσταλλική δομή υλικών σε στερεά μορφή. Μελετά τη διάταξη των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα και προσδιορίζει την πλεγματική δομή σύνθετων κρυστάλλων με αυξημένη δομική περιπλοκότητα. Η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα απευθείας μέτρησης των περιθλαστικών γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Τα βασικά τμήματα του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ είναι:

- η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως
- η λυχνία ακτίνων Χ
- το γωνιόμετρο
- ο απαριθμητής των ακτίνων Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- 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- Χ 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 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 Χ έτσι ώστε το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Παράλληλα, ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ($2\theta/\text{min}$) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min), τη μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, προκειμένου να γίνεται 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. Καταγράφεται έτσι η ακτινοβολία 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, θ: γωνία πρόσπτωσης .d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου (Κωστάκης, 1988).

Η ορυκτολογική ανάλυση των υλικών στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων- X (XRD) τύπου D8-Advance της εταιρείας Bruker AXS. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Cu, φίλτρο νικελίου, τάση λυχνίας U=35KV, φάσμα σάρωσης από 3 έως 70 2θ , βήμα 0.03, χρόνος μέτρησης 4sec/βήμα και ένταση ρεύματος I=35 mA. Όσο αφορά την ποιοτική ανάλυση των υλικών, πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος EVA Diffract Plus.

2.6 Απώλεια Πύρωσης

Η απώλεια πύρωσης των υλικών (Πίνακας 2.2) πραγματοποιήθηκε στον εργαστηριακό φούρνο (Σχήμα 2.6). Χρησιμοποιήθηκε μία μικρή ποσότητα των υλικών και θερμάνθηκε σε φούρνο στους 1050°C για 4 ώρες. Δίδει την % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από καύση.



Σχήμα 2.6 : Φούρνος έψησης του Εργαστηρίου Πετρολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πίνακας 2.2: Απώλεια πύρωσης υλικών

Υλικά	Βάρος κάψας (g)	Βάρος κάψας με το υλικό (g)	Βάρος κάψας με υλικό μετά την πύρωση (g)	Απώλεια πύρωσης (%)
Τούβλο (B)	19,27	21,60	21,46	6,00
Πλακάκι (T)	19,42	22,57	22,55	0,70
Γυαλί (G)	21,21	24,00	23,40	0,31
Λατερίτης Καστοριάς (LK)	18,00	20,07	19,51	27,13
Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA)	19,93	21,79	21,71	4,67
Σκωρία Πολωνίας (PS)	17,75	20,60	20,31	-

Για τη σκωρία Πολωνίας δεν πραγματοποιήθηκε απώλεια πύρωσης.

2.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμού Φουριέ (FTIR) είναι μία μέθοδος μέσω της οποίας αναλύονται ποσοτικά και ποιοτικά οργανικές ενώσεις και προσδιορίζεται η χημική δομή των ανόργανων ενώσεων. Καταγράφει τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων και οδηγεί το φως IR στο δείγμα αφού πρώτα αυτό διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολόμετρου. Ως υπέρυθρες ακτίνες θεωρείται η αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που ξεπερνούν το ορατό φως (δηλαδή από 0,78 έως 1000μm). Ένα μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας απορροφάται από το δείγμα ενώ ένα άλλο το διαπερνά (μετάδοση) και το φάσμα που προκύπτει αντιπροσωπεύει τη μοριακή απορρόφηση και μετάδοση δημιουργώντας έτσι ένα μοναδικό μοριακό αποτύπωμα του δείγματος. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν προσδιορίζουν τις ομάδες των ατόμων που βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο υλικό. Οι πληροφορίες που παρέχονται συγκεντρώνονται κυρίως στον εντοπισμό άγνωστων υλικών, στον προσδιορισμό της ποιότητας ή της συνοχής του δείγματος καθώς και στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης συστατικών σε ένα μίγμα.

Προκειμένου να προσδιοριστούν άγνωστες ενώσεις, η μέθοδος FTIR συνδυάζεται με άλλες τεχνικές (XRD, φασματομετρία μάζας, φασματοσκοπία εκπομπών). Η ερμηνεία του υπέρυθρου φάσματος του κάθε υλικού γίνεται με βάση ορισμένες γνωστές περιοχές συχνοτήτων όπου η απορρόφηση γίνεται μέσα σε στενά όρια. Πολλές φορές όμως, τα όρια αυτά μετατοπίζονται είτε λόγω διάφορων παρεμβολών είτε εξαιτίας της ηλεκτροαρνητικότητας των γειτονικών ατόμων ή ζωνών ή λόγω χωρικής γεωμετρίας των μορίων.

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι έχει μεγάλη ταχύτητα καθώς όλες οι συχνότητες μετρώνται ταυτόχρονα, οι ανιχνευτές είναι ευαίσθητοι επομένως η οπτική απόδοση είναι υψηλότερη, χαρακτηρίζεται από μηχανική απλότητα γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα μηχανικής βλάβης και τέλος τα όργανα που περιέχει είναι αυτό-βαθμονομημένα και δε χρειάζεται ρύθμιση από το χρήστη. Επομένως, πρόκειται για μία πολύ ακριβή και αξιόπιστη τεχνική όσο αφορά την ταυτοποίηση του κάθε δείγματος.

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης με την υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και αναμίχθηκαν με βρωμιούχο κάλιο σε αναλογία 1:100 κ.β. προκειμένου να σχηματιστεί μία ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα η οποία εν συνεχεία συμπιέζεται σε δίσκους (pellets). Στην καταγραφή απορρόφησης της ακτινοβολίας έγινε χρήση φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000 και κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής Specac Model 7009 στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2.8 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση TG

Μία ακόμη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτή της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης σε θερμοζυγό (thermogravimetry-TGA). Η συγκεκριμένη μέθοδος δίνει τη δυνατότητα για μελέτη πλήθους φυσικών και χημικών φαινομένων με τη μέτρηση των μεταβολών των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών σε σχέση με τη θερμοκρασία (διατηρώντας σταθερό ρυθμό μεταβολής) ή το χρόνο (διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία ή/και την απώλεια βάρους). Παρέχει επίσης πληροφορίες που αφορούν φυσικά φαινόμενα (όπως εξάτμιση, απορρόφηση, προσρόφηση) και χημικές αντιδράσεις όπως είναι οι μετασχηματισμοί φάσεων ή οι αλλαγές δομών που υφίστανται τα δείγματα κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Ουσιαστικά, η ανάλυση της τεχνικής αυτής επικεντρώνεται κυρίως στον προσδιορισμό συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των υλικών όπως η απώλεια μάζας λόγω απομάκρυνσης πτητικών συστατικών μέσω της διάσπασης των δεσμών ή εξαιτίας απομάκρυνσης της υγρασίας καθώς και λόγω σχηματισμού νέων προϊόντων.

Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Από τη διαφορά αυτή, προκύπτει το συμπέρασμα για το είδος και το μέγεθος της μεταβολής που λαμβάνει χώρα στο δείγμα (εξώθερμη ή ενδόθερμη αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων). Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης TG αποτυπώνονται σε θερμογραφήματα τα οποία είναι διαγράμματα (θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες) που απεικονίζουν τη μάζα (TG καμπύλες), το ρυθμό μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) των δειγμάτων συναρτήσει της

θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Οι προαναφερθείσες καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό λόγω μίας μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε καθορισμένο και σύντομο θερμοκρασιακό εύρος το οποίο σχετίζεται με τη μοριακή δομή του εκάστοτε υλικού.

Η πραγματοποίηση της θερμοβαρυτομετρικής και διαφορικής θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης έγινε στο εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά έγινε λειοτρίβηση των υλικών σε μέγεθος κόκκων μερικών μm και εν συνεχεία χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA 6 και το λογισμικό Pyris. Ως μέγιστη θερμοκρασία ορίζεται αυτή στους 950°C και ο ρυθμός είναι $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το άζωτο ($22\text{mL}/\text{min}$) το οποίο απομακρύνει τα πτητικά και τα αέρια προϊόντα από το χώρο αντίδρασης ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι όποιες δευτερογενείς αντιδράσεις που δύνανται να παίρνουν μέρος μεταξύ των αέριων προϊόντων και του θερμού στερεού.

3 Χαρακτηρισμός υλικών

3.1 Χαρακτηρισμός ΑΕΚΚ

3.1.1 Κοκκομετρία ΑΕΚΚ

Στον πίνακα 3.1 παρατίθεται η κοκκομετρία των ΑΕΚΚ όπως προέκυψε μετά από τη λειοτρίβησή τους στον εργαστηριακό ραβδόμυλο.

Πίνακας 3.1: Κοκκομετρία ΑΕΚΚ και γυαλιού

Μέγεθος κόκκων μm	Πλακάκι (T)	Τούβλο (B)	Γυαλί (G)
d_{50} (μm)	33.17	151.43	24.17
d_{90} (μm)	121.71	151.43	107.34

3.1.2 Χημική σύσταση ΑΕΚΚ και γυαλιού

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (B, T, G) με τη μέθοδο XRF παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 :Χημική σύσταση B,T,G (% κ.β)

Συστατικά	B	T	G
SiO ₂	59.06	62.10	65.63
CaO	17.75	5.60	12.55
Na ₂ O	-	1.10	11.11
Al ₂ O ₃	10.15	14.74	2.72
MgO	1.90	1.70	1.23
K ₂ O	1.94	4.46	0.62
Fe ₂ O ₃	7.36	8.01	0.61
MnO	0.07	-	-
TiO ₂	1.00	1.05	-
P ₂ O ₅	-	0.11	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0.23
SO ₃	-	-	0.11
ZnO	-	0.21	-
ZrO ₂	-	0.49	-
BaO	-	0.08	0.06
LOI*	6.00	0.69	0.31
Σύνολο	105.68	95.18	100.35

*L.O.I : Loss on ignition (απώλεια πύρωσης)

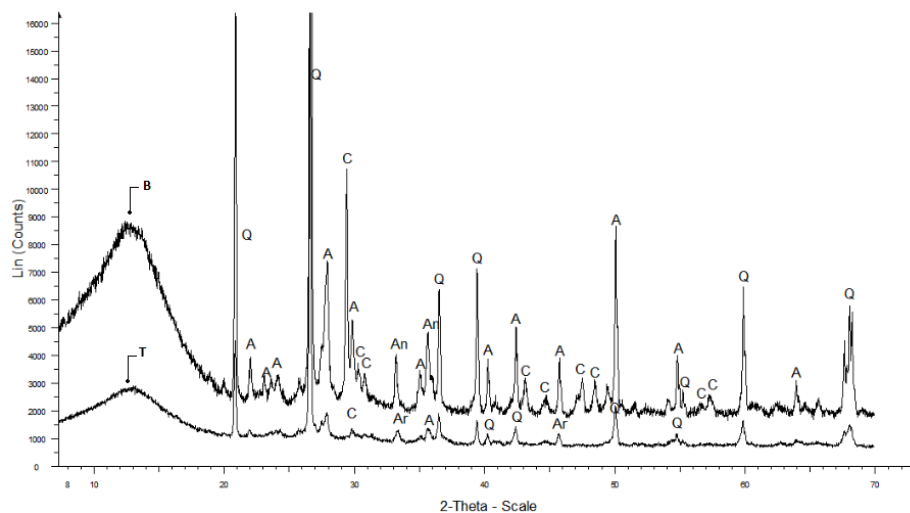
Παρατηρείται ότι τα υλικά B και T έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ η οποία κυμαίνεται από 59-62 %. Η αμέσως επόμενη μεγάλη περιεκτικότητα ανήκει στο Al₂O₃ με τιμές από 10-14 % ενώ το TiO₂ εμφανίζει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα και στα 2 αυτά υλικά.

Το γυαλί έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα SiO₂ από τα άλλα δύο υλικά με ποσοστό κατά βάρος που ανέρχεται στα 62.5 % όπως σημαντικό είναι και το περιεχόμενό του σε CaO (12.55 %). Η περιεκτικότητα του όμως σε Al₂O₃ (2.72 %). είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα υλικά ΑΕΚΚ.

Οι μεγάλες ποσότητες άμορφου πυριτίου και αργιλίου στο πλακάκι και στο τούβλο, τα καθιστούν κατάλληλα υποκατάστατα τσιμέντου.

3.1.3 Ορυκτολογική σύσταση ΑΕΚΚ και γυαλιού

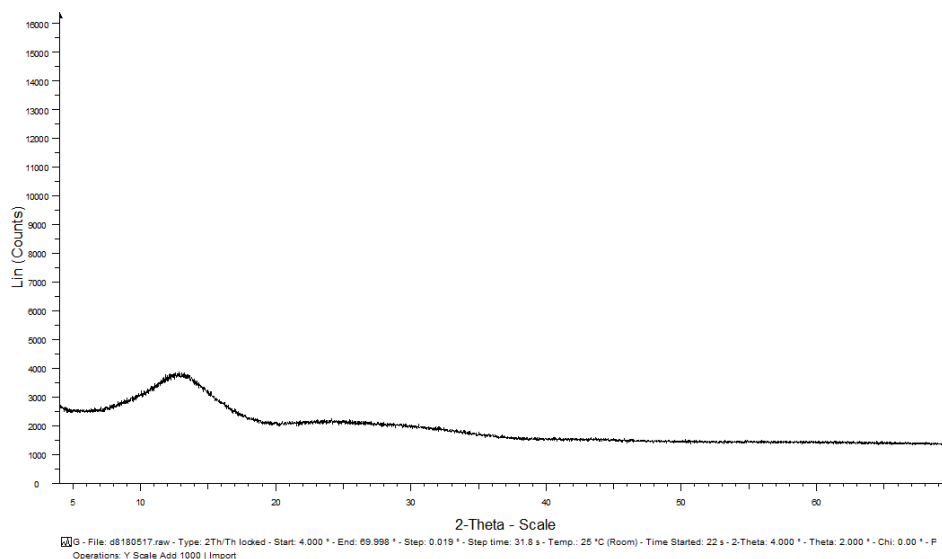
Η ποιοτική ανάλυση των ΑΕΚΚ (B, T) όπως επίσης και του G έδωσε την ορυκτολογική ανάλυσή τους όπως φαίνεται στα σχήματα 3.1 και 3.2 αντίστοιχα



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα XRD για τα υλικά : τούβλο (B) και πλακάκι (T) (Q: χαλαζίας SiO_2 , A: αλβίτης $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$, C: ασβεστίτης $\text{Ca(CO}_3)$, An: ανορθίτης $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Ar: αραγωνίτης CaCO_3)

Το κύριο ορυκτό τόσο στο τούβλο (B) όσο και στο πλακάκι (T) είναι ο χαλαζίας, ακολουθεί ο ασβεστίτης και ο αλβίτης ενώ ο ανορθίτης παρατηρείται μόνο στο τούβλο και ο αραγωνίτης στο πλακάκι.

Η ορυκτολογική σύσταση του γυαλιού παρατίθεται στο παρακάτω διάγραμμα XRD



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα XRD για το γυαλί (G)

Το διάγραμμα XRD του γυαλιού (Σχήμα 3.2) δείχνει πως πρόκειται για ένα άμορφο υλικό. Το γυαλί αποτελείται κυρίως από οξείδια του πυριτίου καθώς και οξείδια ασβεστίου και νατρίου.

3.2 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA)

3.2.1 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA)

Η κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης μετά από λειοτρίβησή της στο ραβδόμυλο για μία ώρα, παρατίθεται στον πίνακα 3.3

Πίνακας 3.3: Κοκκομετρία FA

Μέγεθος κόκκων(μm)	FA
d ₅₀	74
d ₉₀	157.87

3.2.2 Χημική σύσταση FA

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζεται η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA), όπως προέκυψε από τη χημική ανάλυση XRF

Πίνακας 3.4 : Χημική σύσταση FA (% κ.β)

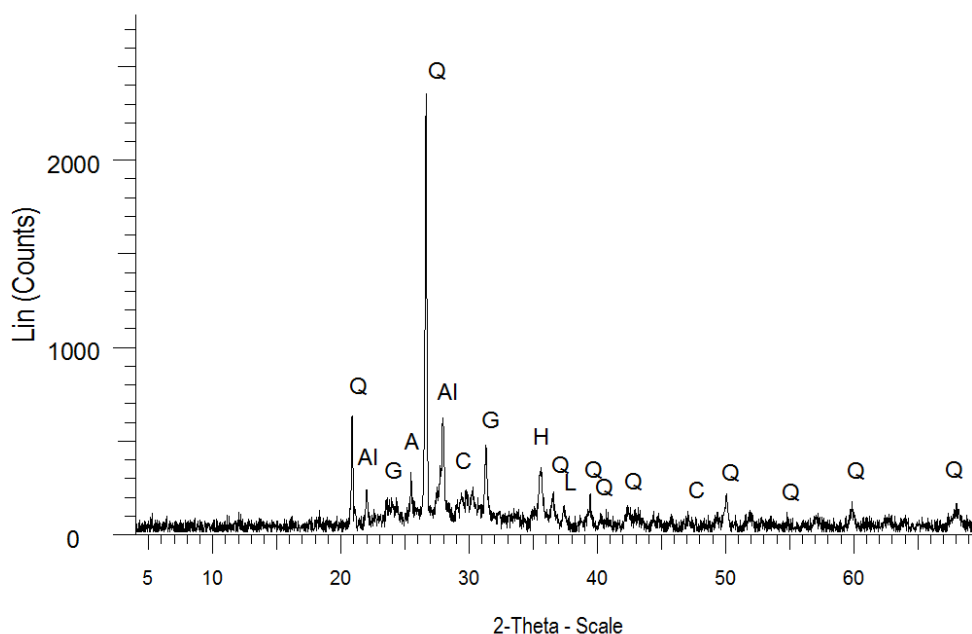
Συστατικά	FA
SiO ₂	43.13
CaO	18.74
Na ₂ O	1.40
Al ₂ O ₃	13.07
MgO	2.40
K ₂ O	2.33
Fe ₂ O ₃	12.40
MnO	0.10
TiO ₂	1.11
P ₂ O ₅	0.21
Cr ₂ O ₃	0.06
SO ₃	4.56
SrO	0.12
BaO	0.05
L.O.I	4.67
Σύνολο	104.35

Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών, η οποία εξαρτάται από το καύσιμο που χρησιμοποιείται (λιθάνθρακες, λιγνίτες, τύρφη) καθώς και από την ορυκτολογική σύσταση των γαιωδών προσμίξεων που συνοδεύουν το καύσιμο κατά την εξόρυξη, είναι αυτή που τις κατατάσσει σε 2 βασικές κατηγορίες σύμφωνα με το Αμερικάνικο πρότυπο (ASTM C618). Η πρώτη κατηγορία είναι οι τέφρες τύπου F που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή βιτουμενιούχου γαιάνθρακα με το άθροισμα των SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ να είναι τουλάχιστον 70% και περιεκτικότητα σε CaO λιγότερο από 5%. Η άλλη κατηγορία τεφρών είναι αυτές τύπου C οι οποίες συνήθως έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε CaO (10-35%) (Ζαχαρόπουλος, 2016). Επομένως, με βάση τον

πίνακα 3.4, συμπεραίνεται ότι η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα είναι τέφρα κατηγορίας C, αφού το άθροισμα των οξειδίων SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 ισούται με 68.6 % και η περιεκτικότητα σε CaO είναι 18.74 %.

3.2.3 Ορυκτολογική σύσταση FA

Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD το οποίο δείχνει την ορυκτολογική σύσταση της Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

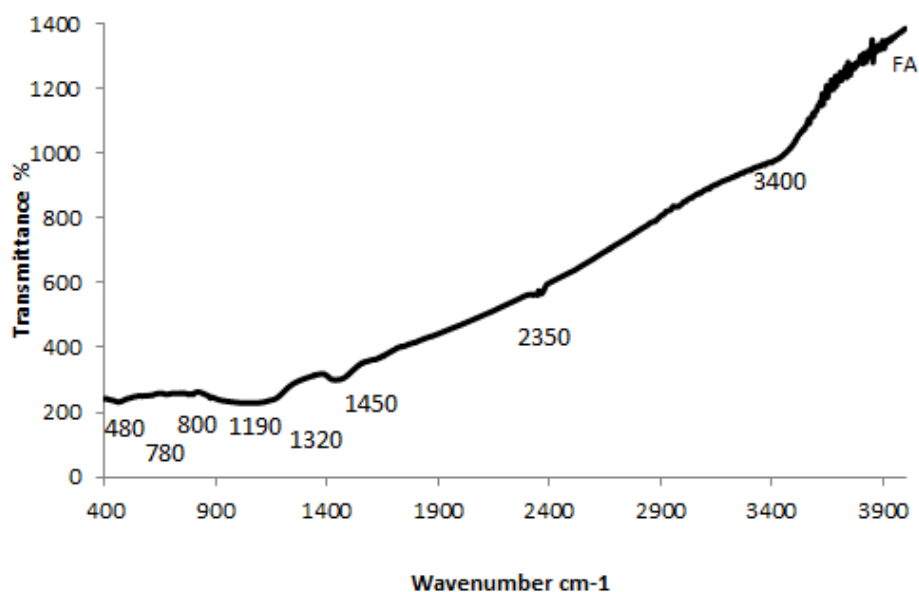


Σχήμα 3.3: Διάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA) (Q: χαλαζίας SiO_2 , C: ασβεστίτης, Al: αλβίτης $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, G: γκελενίτης $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$, A: ανυδρίτης $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, L: άσβεστο CaO , H: αιματίτης Fe_2O_3)

Οι ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης αποτελούν ένα συνδυασμό άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων και περιλαμβάνουν χαλαζία σε μεγάλες ποσότητες καθώς και ασβεστίτη, αλβίτη, γκελενίτη, ανυδρίτη, άσβεστο και αιματίτη σε μικρότερες ποσότητες.

3.2.4 Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR

Μέσω της ανάλυσης FTIR δίδονται σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν. Οι ζώνες απορρόφησης υπέρυθρου καθιστούν εφικτό τον προσδιορισμό συγκεκριμένων μοριακών δομών. Στο σχήμα 3.4 απεικονίζεται το φάσμα της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.



Σχήμα 3.4 : Απεικόνιση φάσματος FTIR της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (FA)

Η ζώνη απορρόφησης γύρω στα 3400 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμού O-H εξαιτίας των ασθενών δεσμών των μορίων του H_2O . Η μικρή ζώνη απορρόφησης γύρω στα 2350 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού H-O-H ενώ η ισχυρή ζώνη απορρόφησης στα $1320\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε ατμοσφαιρική ενανθράκωση. Γύρω στα $1190\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ η ζώνη που παρατηρείται οφείλεται σε δονήσεις στρέψης των δεσμών Si-O των SiO_4 και πιθανώς σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si και Al-O-Si. Από τα 780 μέχρι και τα 480 cm^{-1} εμφανίζεται μία αδύναμη ζώνη απορρόφησης που αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των Si-O (Delineau et al., 1994).

3.3 Χαρακτηρισμός λατερίτη Καστοριάς (LK)

3.3.1 Κοκκομετρία LK

Η κοκκομετρία του λατερίτη Καστοριάς μετά από λειοτρίβησή του στο ραβδόμυλο για 1 ώρα παρατίθεται στον πίνακα 3.5

Πίνακας 3.5: Κοκκομετρία LK

Μέγεθος κόκκων(μm)	LK
d ₅₀	51.67
d ₉₀	110

3.3.2 Χημική σύσταση LK

Η χημική σύσταση του λατερίτη Καστοριάς (LK) προέκυψε από ανάλυση με το φασματοόμετρο XRF και δίδεται στον πίνακα 3.6

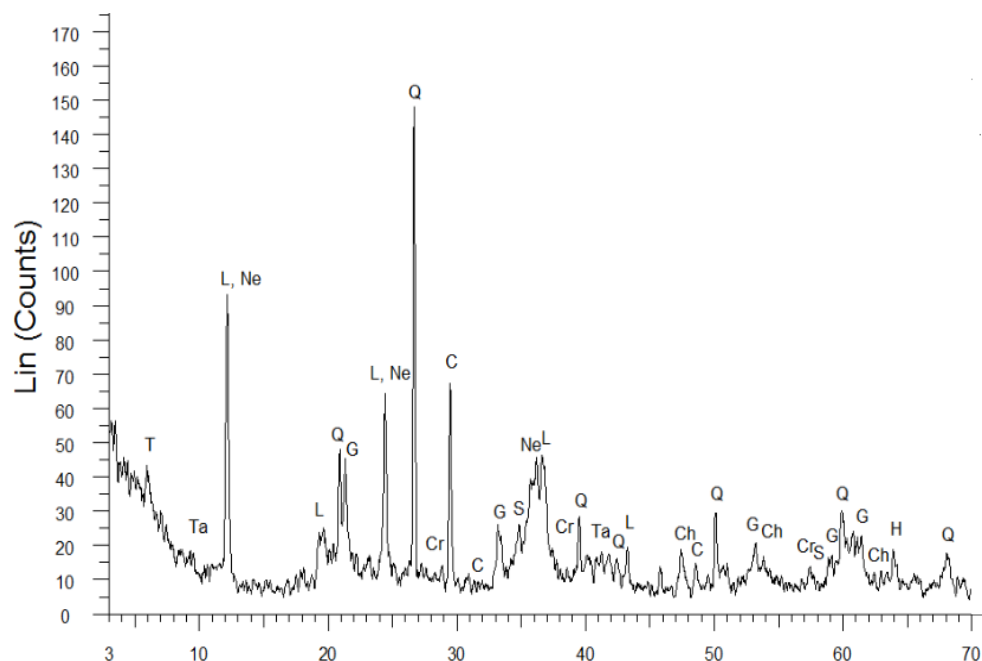
Πίνακας 3.6 : Χημική σύσταση LK (% κ.β)

Συστατικά	LK
SiO ₂	39,01
CaO	12,95
Al ₂ O ₃	1,34
MgO	3,30
K ₂ O	0,12
Fe ₂ O ₃	19,95
MnO	0,21
P ₂ O ₅	0,06
CoO	0,12
Cr ₂ O ₃	0,85
NiO	0,73
SO ₃	21,32
LOI	27,13
Σύνολο	127,09

Ο λατερίτης είναι ένα οξειδωμένο σιδηρομετάλλευμα λατεριτικής αποσάθρωσης μητρικών, υπερβασικών πετρωμάτων το οποίο περιέχει πολύ μικρά ποσοστά Ni. Είναι πλούσιος σε πυρίτιο και συνήθως έχει σκούρο κόκκινο χρώμα λόγω των οξειδίων σιδήρου που περιέχονται σε αυτόν. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του λατερίτη Καστοριάς που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία επιβεβαιώνουν τα παραπάνω αφού παρατηρείται ότι το κύριο συστατικό του Λατερίτη Καστοριάς είναι το SiO₂ (39.01 % κ.β). Δεύτερο στην κατάταξη το Fe₂O₃ (12.95 %), ενώ το νικέλιο βρίσκεται σε πολύ μικρό ποσοστό (μόλις 0.73 %).

3.3.3 Ορυκτολογική σύσταση LK

Η ορυκτολογική σύσταση του LK παρουσιάζεται στον πίνακα 3.5

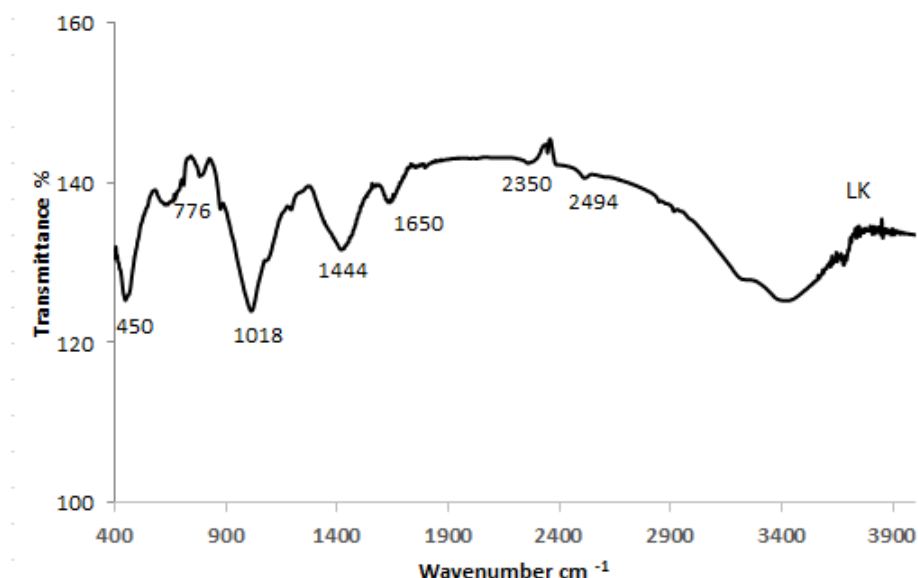


Σχήμα 3.5: Διάγραμμα XRD για το λατερίτη Καστοριάς [Q: χαλαζίας SiO_2 , C: ασβεστίτης $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, H: αιματίτης Fe_2O_3 , G: γκαιτίτης $\text{FeO}(\text{OH})$, Ch: χρωμίτης $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, T : τοσουδίτης $(\text{Na}_{0.3}\text{Al}_6(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, L: λιζαρδίτης $(\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4)$, N: νεπουίτης $((\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, S: σεπιόλιθος $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, Cr: κρυπτομέλας $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, Ta: τάλκης $(\text{Mg}_3(\text{SiO}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2/3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του λατερίτη Καστοριάς περιλαμβάνουν χαλαζία, ασβεστίτη και γκαιτίτη. Περιέχει επίσης μικρές ποσότητες λιζαρδίτη και αιματίτη και σε ακόμη μικρότερες ποσότητες εμφανίζονται ο χρωμίτης, ο χλωρίτης, ο τοσουδίτης, ο νεπουίτης, ο σεπιόλιθος και τέλος το κρυπτομέλας.

3.3.4 Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται το φάσμα του LK.



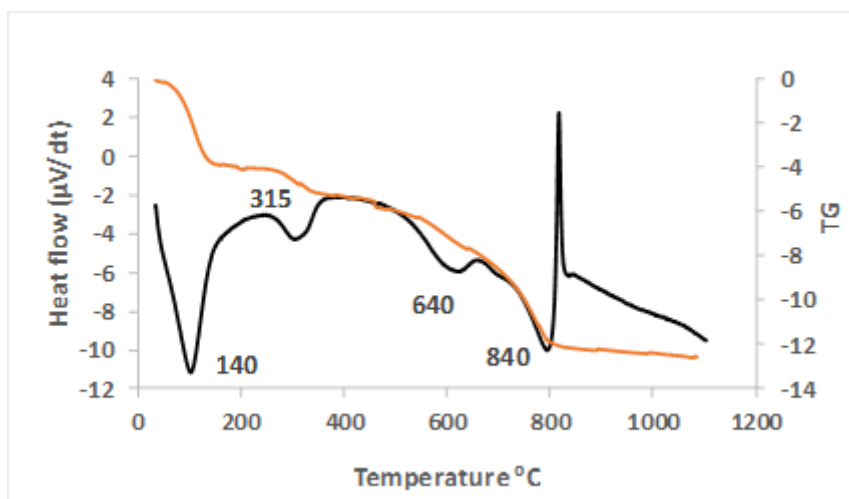
Σχήμα 3.6 : Απεικόνιση φάσματος FTIR του λατερίτη Καστοριάς (LK)

Η ζώνη απορρόφησης στα 450 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των αργιλοπυριτικών ενώσεων και του σχηματισμού ενώσεων του Fe. Η κορυφή στα 776 cm^{-1} οφείλεται κυρίως στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si του οξυγόνου που ενώνει τα τετράεδρα του SiO_4 . Η ζώνη απορρόφησης που παρατηρείται στα 1018 cm^{-1} αποδίδεται σε ασύμμετρες δονήσεις κάμψης του πυριτικού τετραεδρικού δικτύου. Η έντονη ζώνη που εμφανίζεται στα 1444 cm^{-1} αποδίδεται σε ατμοσφαιρική ενανθράκωση. Στα 2350 cm^{-1} εμφανίζεται μία πιο αδύναμη ζώνη απορρόφησης η οποία οφείλεται πιθανώς στην παρουσία φάσεων σιδήρου. Τέλος, η ακόμη πιο μικρή ζώνη στα 2924 cm^{-1} ίσως οφείλεται στην παρουσία ιόντων HCO_3^- .

3.3.5 Αποτελέσματα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (TG-DTA)

Όπως σημειώθηκε και στο υποκεφάλαιο 2.9, η θερμοβαρτομετρική ανάλυση είναι μία μέθοδος η οποία προσδιορίζει τη μείωση του βάρους ενός υλικού ύστερα από ελεγχόμενη θέρμανση προκειμένου να διερευνηθούν οι μηχανισμοί εξάτμισης του περιεχόμενου νερού (Joo and Yong, 2007). Οι θερμοβαρτομετρικές καμπύλες δείχνουν το πώς μεταβάλλεται το βάρος ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο σχήμα 3.7 απεικονίζεται η θερμοβαρτομετρική καμπύλη του λατερίτη Καστοριάς (LK).



Σχήμα 3.7 : Θερμοβαρτομετρική καμπύλη λατερίτη Καστοριάς (LK)

Η συμπεριφορά του λατερίτη Καστοριάς (LK) κατά τη θέρμανσή του διερευνήθηκε μέσω της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης όπως απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα. Η αρχική απώλεια μάζας που εμφανίζεται στους 140 °C οφείλεται στην εξάτμιση του ελεύθερου νερού. Στην ίδια θερμοκρασία παρατηρείται επίσης μια ενδόθερμη κορυφή. Η δεύτερη απώλεια βάρους που έπεται στη συνέχεια στους 315 °C αποδίδεται στη αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη για το σχηματισμό αιματίτη. Στους 640 °C εμφανίζεται η τρίτη απώλεια βάρους του LK η οποία οφείλεται στο σχηματισμό των φάσεων σιδήρου, πυριτίου και ασβεστίου. Επίσης στην ανάλυση DTA στις ίδιες θερμοκρασίες, παρατηρούνται ενδόθερμες κορυφές.

3.4 Χαρακτηρισμός Σκωρίας Πολωνίας (PS)

3.4.1 Κοκκομετρία PS

Στον πίνακα 3.7 παρατίθεται η κοκκομετρία της Σκωρίας Πολωνίας όπως προέκυψε από λειοτρίβησή της στον εργαστηριακό σφαιρόμυλο για 1 ώρα.

Πίνακας 3.7: Κοκκομετρίας PS

Μέγεθος κόκκων(μm)	PS
d ₅₀	8.92

d ₉₀	57.50
-----------------	-------

3.4.2 Χημική σύσταση PS

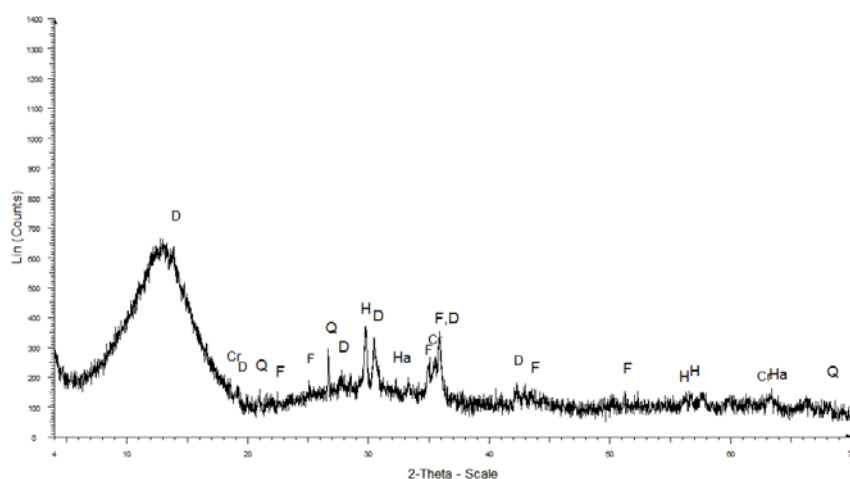
Η χημική σύσταση της Σκωρίας Πολωνίας (PS) όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της φασματοφωτομετρίας παρουσιάζεται στον πίνακα 3.8

Πίνακας 3.8: Χημική σύσταση PS (% κ.β)

Συστατικά	PS
SiO ₂	34
CaO	0.14
Al ₂ O ₃	5.52
MgO	1.30
K ₂ O	0.59
Fe ₂ O ₃	53.49
MnO	0.27
TiO ₂	0.44
CoO	0.30
Cr ₂ O ₃	2.53
NiO	0.60
Σύνολο	99.57

Παρατηρείται ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά ανήκουν στο SiO₂ και Fe₂O₃ και τα χαμηλότερα αντιστοιχούν στο Al₂O₃, MgO, CaO και NiO.

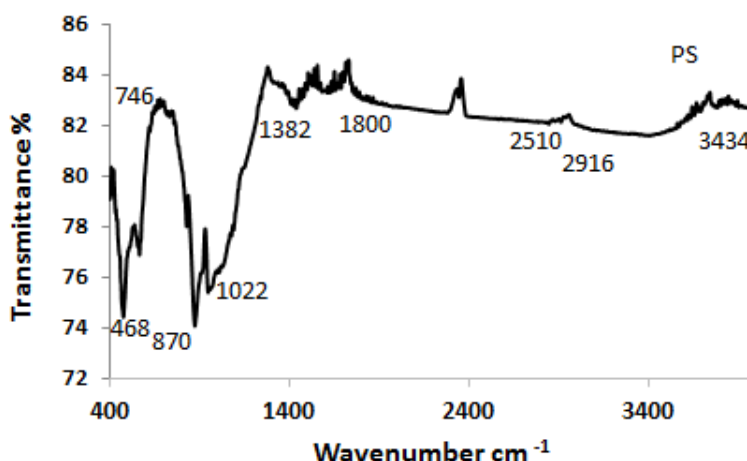
3.4.3 Ορυκτολογική σύσταση



Σχήμα 3.8: Διάγραμμα XRD για τη σκωρία Πολωνίας PS (Q: χαλαζίας SiO₂, D: διοψίδιο CaMgSiO₂O₆, H: χενδερβονγίτης CaFeSiO₂O₆, F: φαυαλίτης Fe₂SiO₄, Ha: χατρουρίτης Ca₃SiO₅, Cr: χρωμίτης FeCr₂O₄.)

Όπως παρατηρείται από το σχήμα 3.8, οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις της σκωρίας Πολωνίας είναι ο χαλαζίας, ο χενδεrbουγίτης και ο φαυαλίτης. Στη σκωρία Πολωνίας περιέχονται επίσης διοψίδιος, χατρουρίτης και χρωμίτης.

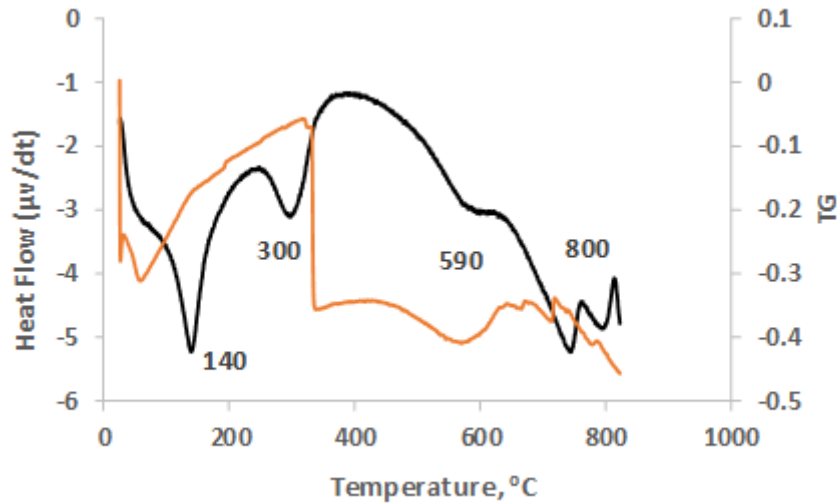
3.4.4 Αποτελέσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR



Σχήμα 3.9 : Απεικόνιση φάσματος FTIR της σκωρίας Πολωνίας (PS)

Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται το φάσμα της σκωρία Πολωνίας. Η ζώνη απορρόφησης που εντοπίζεται στα 468 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό των φάσεων Fe και στις περιστροφές του SiO_4 . Η κορυφή που διακρίνεται στα 746 cm^{-1} οφείλεται κυρίως σε συμμετρικές κάμψεις των δεσμών Si-O-Si του οξυγόνου που γεφυρώνει τα τετράεδρα του SiO_4 μεταξύ τους. Οι κορυφές στα 870 cm^{-1} καθώς και στα 3434 cm^{-1} οι οποίες εμφανίζονται στα 1022 cm^{-1} και 1382 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O. Στα 2510 cm^{-1} εμφανίζονται πιο αδύναμες ζώνες απορρόφησης οι οποίες πιθανόν να οφείλονται στην παρουσία των φάσεων Fe. Τέλος, η εμφάνιση μικρών ζωνών στα 2916 cm^{-1} οφείλεται είτε σε δονήσεις κάμψης των δεσμών -OH ή στην παρουσία σιλανόλης (SiOH).

3.4.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης TG-DTA



Σχήμα 3.10 : Θερμοβαρυντομετρική καμπύλη της σκωρίας Πολωνίας (PS)

Η συμπεριφορά της σκωρίας Πολωνίας κατά τη θέρμανσή της διερευνήθηκε μέσω θερμοβαρυντομετρικής ανάλυσης όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.10. Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στους 140 °C οφείλεται στην απώλεια του ελεύθερου νερού. Οι δύο κορυφές που παρατηρούνται στους 300 °C και στους 590°C συνδέονται με τη παρουσία του συγκρατημένου νερού και τους μετασχηματισμούς των φάσεων των οξειδίων. Η απώλεια μάζας που παρατηρείται πάνω από τους 590 °C οφείλεται στην οξειδωση των φάσεων σιδήρου.

4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία (T, B, G, FA, LK, PS), με βάση το χαρακτηρισμό τους, ο οποίος αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μέσω σύγκρισής τους με τα αποτελέσματα αντίστοιχων υλικών όπως προέκυψαν από άλλες βιβλιογραφικές έρευνες.

4.1 Αξιολόγηση με βάση τη χημεία

4.1.1 Ρόλος αλκαλίων και ασβεστίου

Θεωρείται ότι στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο όμως στις περισσότερες έρευνες αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς είναι το νάτριο και το κάλιο (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999a; Xu and Van Deventer, 2000a). Τα βασικότερα κριτήρια για την επιλογή του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld, 2000).

Γενικότερα, η παρουσία των κατιόντων στα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται κατά το γεωπολυμερισμό παίζουν καταλυτικό ρόλο σχεδόν σε όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού και συγκεκριμένα στο σχηματισμό δομής των γεωπολυμερών (Bankowski et al., 2002 ; Van Jaarsveld 2000). Σύμφωνα με τον Barbosa et al. (1999), οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών παρατηρούνται όταν η συγκέντρωση του νατρίου επαρκεί προκειμένου να παρέχει έναν πλήρη και ισορροπημένο μηχανισμό υποκατάστασης των τετραέδρων Si και Al.

Ο Rahier (1996, 1997) χρησιμοποίησε ένα εύρος αναλυτικών μεθόδων όπως σάρωση διαφορικής θερμιδομετρίας (DSC), υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και περίθλαση ακτίνων -X (XRD) ώστε να αποδείξει ότι παρόλο που η αλκαλικότητα του διαλύματος (M_2O/H_2O) μπορεί να οδηγήσει στη διαλυτοποίηση των στερεών, η φύση του προϊόντος (π.χ το γεωπολυμερικό gel) παραμένει ανεπηρέαστη. Αυτό σημαίνει ότι τα αλκάλια συμμετέχουν στις αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού αλλά δεν τις τροποποιούν διότι μέσω της αλκαλικότητας καθορίζεται η ποσότητα του προϊόντος που παράγεται χωρίς να επηρεάζεται η φύση του (Ζαχαράκη, 2009).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών το ασβέστιο φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην ανάπτυξη υψηλής αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών αφού με την αύξηση του προκύπτει μείωση του μικροδομικού πορώδους με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα άμορφο gel πλούσιο σε ασβέστιο, αργίλιο και πυρίτιο (Van Jaarsveld et al., 1998; Xu and Van Deventer, 2002b). Η άμεση αντίδραση του ασβεστίου με το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης επηρεάζει επίσης το μηχανισμό στερεοποίησης κατά το γεωπολυμερισμό. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση

της περιεκτικότητας σε ασβέστιο στα γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα επιφέρει υψηλή αντοχή σε θλίψη (Dombrowski et al., 2007).

Ωστόσο, όσο αφορά τα γεωπολυμερή σκωρίας, η περίσσεια CaO είναι ανεπιθύμητη επειδή το Ca^{2+} αντικαθιστά το Na^+ επηρεάζοντας έτσι την ισορροπία φορτίου με αποτέλεσμα να έχει αρνητική επιρροή στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος (Yip and Van Deventer, 2003; Astutiningsih and Liu, 2005; Buchwald et al., 2007).

4.1.2 Ρόλος μοριακών λόγων

Ο λόγος Si/Al παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό και συγκεκριμένα κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών. Είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών (αντοχή σε θλίψη και σε κάμψη). Η αντοχή σε θλίψη προκύπτει μέσα από πολύπλοκες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των σωματιδίων των πρώτων υλών και του διαλύματος αλκαλικής ενεργοποίησης (Xu and Deventer, 1999, 2000a, 2002b). Έχει μελετηθεί πως με την αύξηση του λόγου Si/Al των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση γεωπολυμερών, τα τελευταία εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη. Ερευνητές υποστηρίζουν ότι αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση της αναλογίας αυτής, η μικροδομή του gel γίνεται περισσότερο ομοιογενής και το μέγεθος των πόρων μειώνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al από το 1.03 στο 2. Συνεπώς, η πυκνότητα αυξάνεται και αυτό προσδίδει στο υλικό μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη. Επιπλέον, οι δεσμοί Si-O-Si στα γεωπολυμερή, οι οποίοι είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Si-O-Al, πληθαίνουν με την αύξηση του λόγου Si/Al (Lahoti et.al, 2017).

Συγκεκριμένα, ο Duxson παρατήρησε ότι για τιμές του λόγου Si/Al από 1.15-1.90, τα γεωπολυμερή που έχουν ως πρώτη ύλη το μετακαολινίτη αυξάνουν την αντοχή σε θλίψη, με μέγιστη τιμή για το λόγο αυτ 1.9 (Duxson, 2007b), ενώ κατά άλλους η τιμή αυτή είναι 1.7 (Silva, 2007). Οι Rowles and O' Connor (2003) από την άλλη, παρατήρησαν ότι στα γεωπολυμερή με βάση το μετακαολινίτη και πυριτικό νάτριο ως διάλυμα ενεργοποίησης, η μέγιστη αντοχή σε θλίψη (64 MPa) επιτυγχάνεται με τιμές του λόγου Si/Al/Na 2.5:1:1.3. Αυτές οι διαφορές προκύπτουν από το γεγονός ότι διεξήχθησαν μελέτες σε διαφορετικές συνθήκες (όπως μέρες ωρίμανσης, θερμοκρασία κλπ).

Πέρα από την αντοχή σε θλίψη, ο λόγος Si/Al επηρεάζει και τη μικροδομή των σωματιδίων στα αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα όταν πρόκειται για γεωπολυμερή που έχουν ως βάση τους το μετακαολινίτη (Duxson 2005b; Fletcher, 2005). Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι η σταθερότητα στη δομή των γεωπολυμερών αυξήθηκε με την προσθήκη πυριτίου εξαιτίας του σχηματισμού μεγάλων αλυσίδων πυριτικών ολιγομερών και πλεγμάτων Al-O-Si στα γεωπολυμερή (McCormick et al., 2002 ; Lee and van Deventer 2002). Όμως, όταν ο λόγος Si/Al ξεπερνά τις

προαναφερθείσες τιμές, δηλαδή όταν η συγκέντρωση σε πυρίτιο είναι πολύ υψηλή, ενισχύεται ο σχηματισμός gel το οποίο είναι πλούσιο σε πυρίτιο και με μεγάλο ποσοστό δεσμών υδρογόνου, συνεπώς δημιουργούνται πιο άμορφα γεωπολυμερή με χαμηλή αντοχή (Criado et al., 2007). Εκτός αυτού, ο μεγάλος λόγος Si/Al εμποδίζει την εξάτμιση του νερού άρα και το σχηματισμό της δομής των γεωπολυμερών (Cheng and Chiu, 2003). Όσον αφορά το αργίλιο, έχει παρατηρηθεί ότι η περιεκτικότητα του στα ανόργανα πολυμερή υλικά, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο στερεοποίησής τους, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι τα γεωπολυμερή με υψηλές ποσότητες αργιλίου αποκτούν τελικά μειωμένη μηχανική αντοχή, λόγω του σχηματισμού πλούσιων σε Al άμορφων φάσεων που αποτελούνται από μακρομοριακές αργιλοπυριτικές αλυσίδες (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Riahi et al, 2012).

Ο Davidovits (1999) πρότεινε με βάση τη χημεία των ζεόλιθων, ότι ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να θεωρηθεί κριτήριο για μία αρχική εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, υποστήριξε ότι οι τιμές του λόγου αυτού από 2-5.5 δίνουν την καλύτερη μηχανική απόδοση στα γεωπολυμερή.

Παρομοίως και άλλοι ερευνητές (Provis and van Deventer 2014; Autef et al., 2016) βρήκαν την καλύτερη δυνατή μηχανική απόδοση για τιμές του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ μεγαλύτερες από 2.5. Οι Khale and Chaudhary, 2007; Provis et al., 2009 υποστήριξαν ότι για να σχηματιστούν γεωπολυμερή με ικανοποιητική μηχανική αντοχή οι τιμές του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 3.3-4.5.

Πέρα από την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών, ο χρόνος ωρίμανσης τους καθορίζεται επίσης κυρίως από το περιεχόμενο οξειδίων πυριτίου και αργιλίου και αυξάνεται όσο αυξάνεται ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ στο αρχικό μίγμα. Όπως αναλύθηκε προηγουμένως, όσο αυξάνεται το περιεχόμενο σε αργίλιο (δηλαδή μικρός λόγος Si/Al) τα γεωπολυμερή με βάση το μετακαολίνη αποκτούν χαμηλή αντοχή (Silva et al., 2007; Fletcher et al., 2005). Για λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ μεγαλύτερο από 24, οι μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών αποκτούν μεγάλη ελαστικότητα.

Ωστόσο, πολλοί ερευνητές έχουν διατυπώσει διαφορετικές γνώμες πάνω στη σημαντικότητα της αναλογίας $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Οι Xu and Van Deventer (2000) υποστηρίζουν ότι ο λόγος αυτός δεν αποτελεί επαρκές κριτήριο για να καταστήσει υλικά κατάλληλα για γεωπολυμερισμό, εξαιτίας της ιδιαίτερης πολυπλοκότητας του σχηματισμού του gel και των μηχανισμών σκλήρυνσης των γεωπολυμερών. Επιπροσθέτως, οι Che et al. (2017) θεώρησαν τους παραπάνω ισχυρισμούς διφορούμενους εξαιτίας των διαφορών στις συστάσεις των προδρομικών υλικών και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι πρέπει να μελετούνται οι διαφορετικές φάσεις (κρυσταλλικές και άμορφες) και να υπολογίζονται οι αναλογίες τους σε πυρίτιο και αργίλιο (Sassoni et al., 2016).

Ένας άλλος λόγος των πρώτων υλών για την παραγωγή γεωπολυμερών που παίζει επίσης σημαντικό και θετικό ρόλο στην αντοχή σε θλίψη είναι ο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν ότι τα αρχικά υλικά τα οποία είναι πλούσια σε σίδηρο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αλκαλική ενεργοποίηση διότι ο σίδηρος υπό τη μορφή των οξειδίων του (Fe_2O_3) επιδρά θετικά καθώς τα ιόντα Fe^{3+} υποκαθιστούν τα ιόντα Al^{3+} στο αλκαλικό διάλυμα (Lemoungna et al., 2013).

Όσον αφορά το λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, από έρευνες (Leong et al., 2016; Tchakoute et al., 2013) έχει προκύψει ότι όσο αυτός αυξάνεται στις πρώτες ύλες κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών τόσο καλύτερη αντοχή σε θλίψη εμφανίζουν τα δοκίμια. Επιπλέον, για υψηλούς λόγους $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ των πρώτων υλών, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα (Duxson et al., 2005). Οι Criado et al., 2007 παρατήρησαν ότι η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη επιτυγχάνεται για ενδιάμεσες τιμές του λόγου αυτού.

Παρακάτω γίνεται αξιολόγηση της δυνατότητας των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία (B, T, G, FA, LK, PS) για την παραγωγή γεωπολυμερών με καλές μηχανικές ιδιότητες και πιθανών εφαρμογών τους σε σχέση με αντίστοιχα υλικά από βιβλιογραφία.

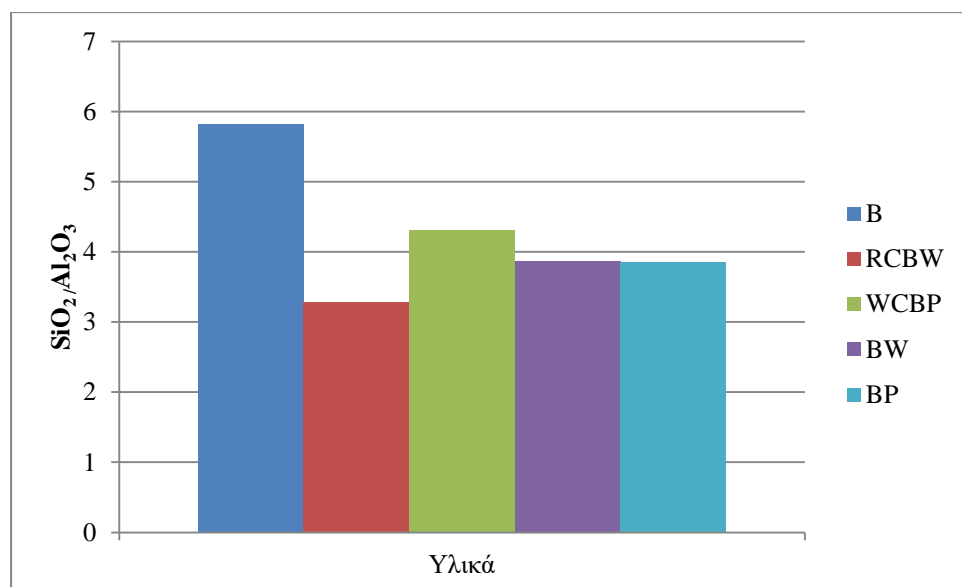
4.1.3 ΑΕΚΚ και γυαλί

Πίνακας 4.1 :Σύγκριση χημικής σύστασης (% κ.β) αποβλήτων τούβλων

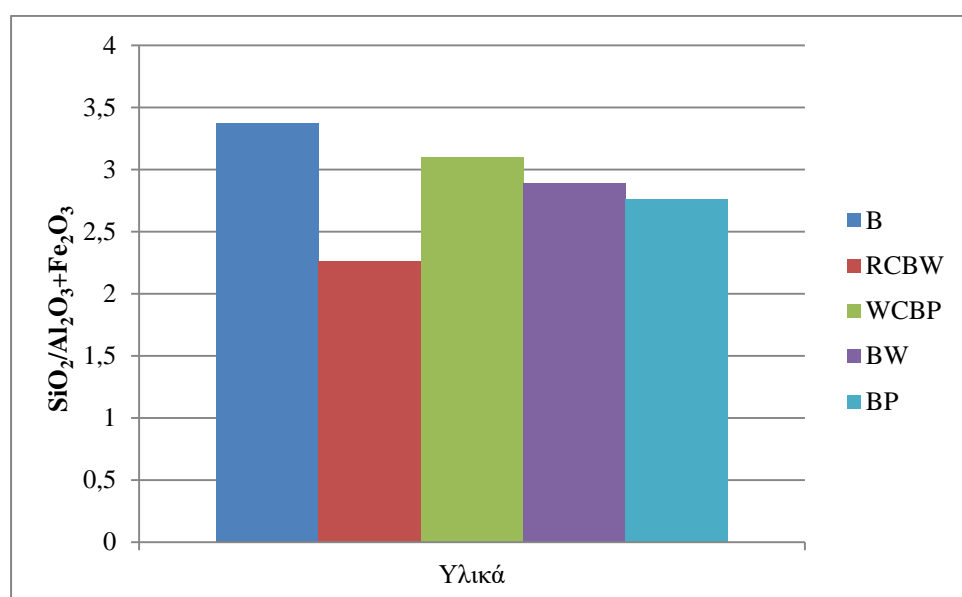
Συστατικά	B	RCBW	WCBP	BW	BP
SiO_2	59.06	65.92	66.15	57.67	57.79
Al_2O_3	10.15	20.08	15.35	14.91	14.95
Fe_2O_3	7.36	9.10	5.98	5.02	6.00
CaO	17.75	0.73	2.95	9.81	8.79
K_2O	1.94	0.97	2.77	3.20	2.80
MgO	1.90	0.86	2.13	3.74	4.75
Na_2O	-	0.44	0.89	1.45	1.03
Ti_2O	1.00	1.09	-	-	0.85
SO_3	-	-	0.11	-	-
$\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5.82	3.28	4.31	3.87	3.86
$\text{Si}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	3.37	2.26	3.10	2.89	2.76

όπου B: το τούβλο που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, WCBP (waste clay brick powder): σκόνη από απόβλητα τούβλου η οποία χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό υλικό, RCBW (red clay brick waste): σκόνη από απόβλητα κόκκινου τούβλου η οποία χρησιμοποιήθηκε ως προδρομικό υλικό στα γεωπολυμερή, BW (brick waste): απόβλητα τούβλου τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών, BP (brick powder): σκόνη από τούβλο η οποία χρησιμοποιήθηκε ως βασική πρώτη ύλη.

Στο σχήμα 4.1 και στο σχήμα 4.2 παρατίθενται τα διαγράμματα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ αντίστοιχα για τα απόβλητα τούβλων.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα απόβλητα τούβλων



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα λόγων $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ για τα απόβλητα τούβλων

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή από το υλικό WCBP, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας Na_2O από 4% σε 12% επέφερε τη βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (17.6 MPa) μετά από 5 ημέρες ωρίμανσης σε θερμοκρασία θέρμανσης 90° C. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας αυτής όμως παρουσίασε μία μικρή μείωση της αντοχής σε θλίψη (Tuyan et al., 2018).

Οι Robayo-Salazar et al. (2017) παρατήρησαν ότι η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (102 MPa) των γεωπολυμερών που παράχθηκαν σημειώθηκε όταν πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του υλικού RCBW με 20% κ.β τσιμέντο Portland σε θερμοκρασία ωρίμανσης δωματίου (25°C) μετά από 28 ημέρες στερεοποίησης και χρησιμοποιώντας αλκαλικό διάλυμα NaOH 10M. Υπό αυτές τις συνθήκες προέκυψε ότι τα γεωπολυμερή που παρήχθησαν από το συγκεκριμένο μίγμα (80% RCBW-20% τσιμέντο Portland) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία πεζοδρομίων, δρόμων και πλατφόρμων.

Στην έρευνα στην οποία χρησιμοποιήθηκε το υλικό BW παρατηρήθηκε ότι τα γεωπολυμερή με 20% κ.β BW, 50% κ.β σκωρία, 20% κ.β πλακάκι και 10% σκυρόδεμα % κ.β απέκτησαν την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (76 MPa) σε θερμοκρασία θέρμανσης 80°C και για 10 M NaOH. Με τη μείωση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος στα 8 M και την αύξηση του περιεχόμενου τσιμέντου στα 30% κ.β η αντοχή σε θλίψη μειώθηκε (60 MPa). Μικρή μείωσή της σημειώθηκε επίσης για συγκέντρωση 12 M του NaOH. Σημαντικό ρόλο έπαιξαν οι μοριακοί λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ του υλικού BW αφού η αύξησή τους επέφερε αύξηση της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών. Σημειώθηκε ότι όταν ο λόγος $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ είναι χαμηλός, αρκεί μια υψηλή τιμή του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή αντοχή σε θλίψη. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας θέρμανσης στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών, σημειώθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας από 400°C στους 800°C η αντοχή σε θλίψη μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην απώλεια μάζας και στην ογκομετρική συρρίκνωση που υφίστανται τα δοκίμια σε υψηλές θερμοκρασίες. Όσον αφορά τις εφαρμογές των γεωπολυμερών αυτών, εκτιμήθηκε ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πυροπροστατευτικά υλικά εξαιτίας της καλής θερμικής τους συμπεριφοράς (Zaharaki et al., 2016).

Τα γεωπολυμερή που περιείχαν το υλικό BP ως πρώτη ύλη απέκτησαν τη βέλτιστη αντοχή σε θλίψη μετά από 90 ημέρες ωρίμανσής τους (43 MPa). Ωστόσο, η ανάμιξη του BP με ιπτάμενη τέφρα για την παραγωγή γεωπολυμερών επέφερε χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη και κάμψη από αυτές που σημειώθηκαν στα γεωπολυμερή τα οποία συντέθηκαν αποκλειστικά από ιπτάμενη τέφρα (Ronnanik et al., 2016).

Από τον παραπάνω πίνακα και με βάση τα σχήματα 4.1 και 4.2, παρατηρούμε ότι οι λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ των διαφορετικών αποβλήτων από τούβλο είναι πολύ κοντά μεταξύ τους και κυμαίνονται από 3,87-5,82% και από 2.76-3.37% αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι εντός των ορίων των τιμών για την απόδοση υψηλής αντοχής σε θλίψη στα γεωπολυμερή που έχουν ως πρώτες ύλες απόβλητα τούβλου. Τα γεωπολυμερή που παράγονται από απόβλητα τούβλων αναμιγμένα με άλλες ύλες, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε θλίψη με την αύξηση του χρόνου στερεοποίησης (Komnitsas et al., 2014).

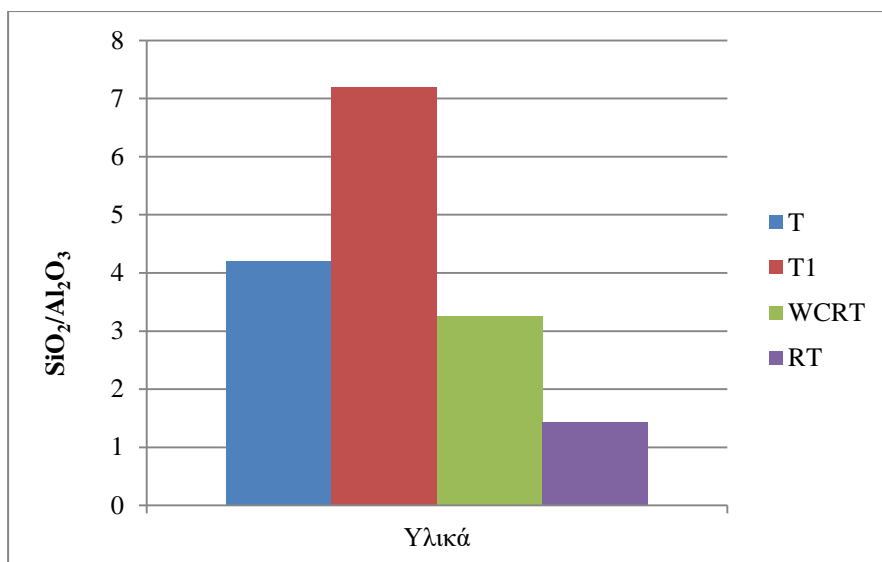
Όπως αναφέρεται παραπάνω, το υλικό που απέδωσε την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (102 MPa) κατά την παραγωγή γεωπολυμερών ήταν το RCBW όταν αναμίχθηκε με 20% κ.β τσιμέντου Portland για χρόνο στερεοποίησης 28 ημέρες και θερμοκρασία θέρμανσης (25°C). Αυτό οφείλεται στους υψηλούς λόγους του $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4.31) και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (3.10) όπως και στις υψηλές περιεκτικότητές (%) των SiO_2 (66.15 %) και Al_2O_3 (15.35 %). Με βάση λοιπόν τα παραπάνω και τα σχήματα 4.1 και 4.2, μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα για το υλικό B που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Δεδομένου ότι έχει υψηλούς λόγους $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5.82) και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (3.37) και εφόσον αναμιχθεί με άλλες πρώτες ύλες (π.χ σκωρία ή τσιμέντο Portland) σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θέρμανσης (80°C-90°C) και για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος NaOH (10M-12M), θα μπορούσε να αποτελέσει κατάλληλο υλικό για την παραγωγή γεωπολυμερών με καλές μηχανικές ιδιότητες (υψηλή αντοχή σε θλίψη). Επιπλέον, με βάση το λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ προκύπτει το συμπέρασμα ότι δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών για την κατασκευή δρόμων, πεζοδρομίων αλλά και ικανά να χρησιμοποιηθούν ως πυροπροστατευτικά υλικά.

Πίνακας 4.2: Χημική σύσταση (% κ.β) αποβλήτων από πλακάκι

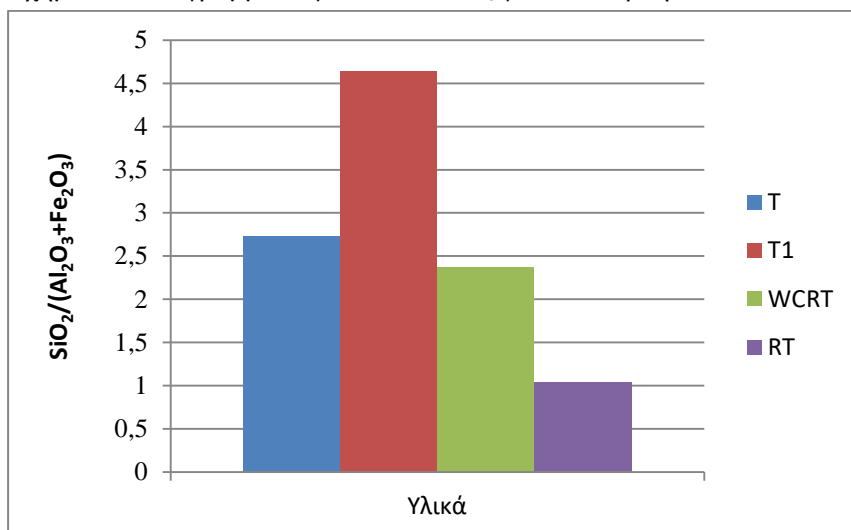
Συστατικά	T	T1	WCRT	RT
SiO_2	62.10	70.54	63.57	29.10
CaO	5.60	8.78	1.56	1.20
Na_2O	1.10	-	3.80	0.40
Al_2O_3	14.74	9.80	19.50	20.30
MgO	1.70	4.46	1.36	1.10
K_2O	4.46	1.37	1.26	4.20
Fe_2O_3	8.01	5.39	7.24	7.70
MnO	-	0.06	-	-
Ti_2O	1.05	0.77	0.06	0.09
ZrO_2	0.49	-	0.88	-
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.21	7.19	3.26	1.43
$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	2.73	4.64	2.37	1.04

T: το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, T1: τούβλο που χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή γεωπολυμερών, WCRT (waste ceramic roof tile): απόβλητα από κεραμικά πλακάκια οροφής τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως μερικά υποκατάστατα του τσιμέντου Portland για την παραγωγή γεωπολυμερών, RT (red tile): κόκκινο πλακάκι το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως μερικό υποκατάστατο του σκυροδέματος κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών

Στο σχήμα 4.3 και 4.4 παρατίθεται το διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ αντίστοιχα για τα απόβλητα από πλακάκι.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα λόγων SiO₂/Al₂O₃ για τα απόβλητα από πλακάκι



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα των λόγων SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃) για τα απόβλητα από πλακάκι

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή που έχουν το υλικό T1 ως μία από τις πρώτες ύλες τους, παρατηρήθηκε ότι αυξάνουν σημαντικά την αντοχή τους σε θλίψη με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος αλκαλικής ενεργοποίησης KOH. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του KOH, επιταχύνονται οι αντιδράσεις της αλκαλικής ενεργοποίησης και έτσι ενισχύεται η διαλυτοποίηση των Si και Al στις πρώτες ύλες. Η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (42.7 MPa) αποκτήθηκε για 8 M KOH. Σημαντικό ρόλο στην αύξηση της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών με το υλικό T1 ως πρώτη ύλη έπαιξε και η τιμή του λόγου SiO₂/Al₂O₃ (7.19) η οποία απέδωσε υψηλή αντοχή σε θλίψη. Καταλυτικό και θετικό ρόλο παίζει και εδώ ο λόγος SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃) με τιμή 4.64 ο οποίος ενίσχυσε την αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη (Komnitsas, 2016).

Τα γεωπολυμερή που συντέθηκαν από σκυρόδεμα και 20% από το υλικό RT, εμφανίζουν τη βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (39 MPa) στις 90 ημέρες γήρανσης και (Pacheco-Torgal and Jalali, 2010).

Στην έρευνα στην οποία χρησιμοποιείται το υλικό WCRT αναμιγμένο με τσιμέντο Portland, η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (40.36 MPa) των γεωπολυμερών παρατηρήθηκε όταν υπήρξε ανάμιξη 20% κ.β με το τσιμέντο αυτό. Η αύξηση του ποσοστού αυτού (30%) δεν επέφερε κάποια σημαντική αλλαγή στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Εκτιμήθηκε επίσης ότι το υλικό WCRT είναι κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως μερικό αντικατάστατο (20-30 % κ.β) του τσιμέντου (Lavati et al., 2009).

Το υλικό λοιπόν που απέδωσε υψηλότερη αντοχή σε θλίψη είναι το T1 με $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (7.19) και λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (4.64) και με χρήση αλκαλικού διαλύματος KOH 8 M. Άρα στηριζόμενοι στον πίνακα 4.2 καθώς και στα σχήμα 4.3 και 4.4, το υλικό T που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία με τιμές των λόγων αυτών (4.21) και (2.73) αντίστοιχα θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή γεωπολυμερών με υψηλή αντοχή σε θλίψη και ικανά να χρησιμοποιηθούν ως μερικό αντικατάστατο του τσιμέντου αφού ρυθμιστούν κατάλληλα και άλλες παράμετροι όπως η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος και η ενδεχόμενη ανάμιξή του με άλλες πρώτες ύλες.

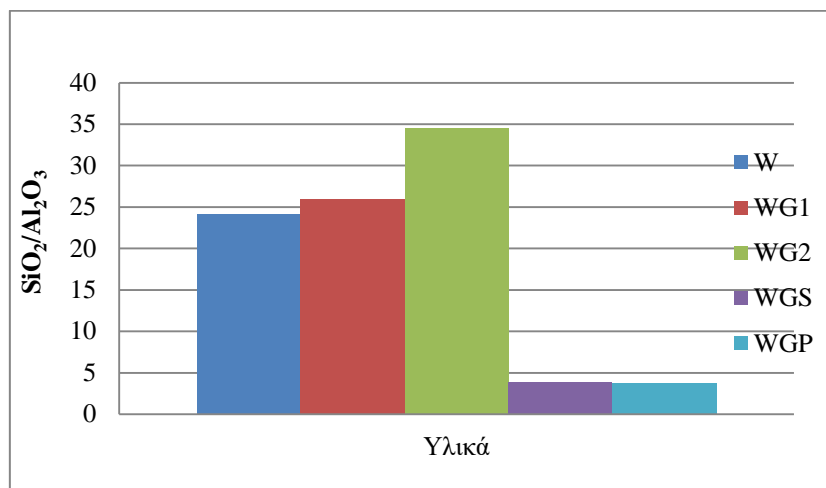
Πίνακας 4.3: Σύγκριση χημικής σύστασης (% κ.β) αποβλήτων γυαλιού

Συστατικά	G	WG1	WG2	WGS	WGP
SiO_2	65.63	82.52	70.71	64.28	62.48
CaO	12.55	4.01	11.75	2.70	2.70
Na_2O	11.11	3.65	11.71	0.64	0.64
Al_2O_3	2.72	3.18	2.05	16.67	16.67
MgO	1.23	-	1.17	0.20	-
K_2O	0.62	1.15	1.08	1.37	0.20
Fe_2O_3	0.61	3.17	0.52	9.41	9.41
Cr_2O_3	-	0.07	-	-	-
TiO_2	-	0.50	-	0.01	0.01
SO_3	-	0.19	-	-	-
P_2O_5	-	0.09	-	0.01	0.01
$\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	24.13	25.95	34.49	3.86	3.75
$\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	5.91	22.61	6.04	100.43	97.63

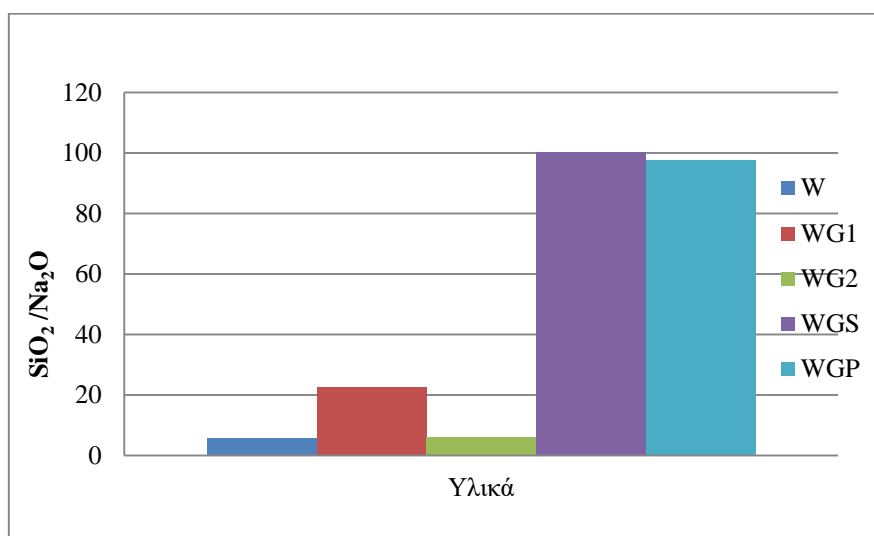
G: το γυαλί που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, WG1 (waste glass): απόβλητα γυαλιού τα οποία αναμίχθηκαν με μετακαολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, WG2 (waste glass): απόβλητα γυαλιού αναμιγμένα με ιπτάμενη για την παραγωγή γεωπολυμερών, WGS (waste glass sand): σκόνη από απόβλητα γυαλιού η οποία αναμίχθηκε με σκωρία για την παραγωγή γεωπολυμερών, WGP (waste glass

powder): σκόνη από απόβλητα γυαλιού η οποία αναμίχθηκε με σκωρία υψικαμίνου ώστε να παραχθούν γεωπολυμερικά δοκίμια.

Στα σχήματα 4.5 και 4.6 απεικονίζονται τα διαγράμματα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ αντίστοιχα για τα απόβλητα γυαλιού.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα απόβλητα γυαλιού



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ για τα απόβλητα γυαλιού

Κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών με βάση το μετακαολινίτη αναμιγμένο με το υλικό WG1, παρατηρήθηκε ότι η αναλογία στερεού-υγρού καθώς και ο χρόνος ωρίμανσής τους επηρέασαν την αντοχή τους σε θλίψη. Προέκυψε λοιπόν ότι η αναλογία στερεού-υγρού 0.8 δίνει την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη η οποία αυξάνεται σταδιακά από τα 8.54 MPa την 1^η μέρα ωρίμανσης στα 35.09 MPa στις 28 ημέρες ωρίμανσης. Αυτό ίσως προέκυψε από την αυξημένη χημική αντίδραση του οξειδίου του πυριτικού νατρίου στα γεωπολυμερή αυτά. Για αναλογία στερεού-υγρού με τιμή κάτω από 0.8 καθώς και πάνω από αυτή, η αντοχή μειώθηκε εξαιτίας της χαμηλής

περιεκτικότητας (% κ.β) του μετακαολινίτη και της χαμηλής εργασιμότητας αντίστοιχα (El-Naggar and El-Dessoyk, 2017).

Στην έρευνα που χρησιμοποιήθηκε το υλικό WG2 αναμιγμένο με ιπτάμενη τέφρα σημειώθηκε ότι, επειδή αποτέλεσε τη βασική πηγή οξειδίων του πυριτίου κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών, η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε θεαματικά. Για ποσοστό 15 % του WG2 σε σχέση με το NaOH 10 M, η τιμή της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών ξεπέρασε τα 37 MPa. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού αυτού (25%), προκάλεσε αντίθετα αποτελέσματα. Όσον αφορά το λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ του WG2 σημειώθηκε ότι όσο αυξανόταν, αυξήθηκε ο βαθμός του γεωπολυμερισμού άρα και η τελική αντοχή σε θλίψη των προϊόντων του. Ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (34.49) του WG2 έπαιξε καταλυτικό ρόλο στην απόκτηση υψηλής τελικής αντοχής σε θλίψη διότι, όπως και στα υλικά AEKK, η αύξησή του επέφερε άυξηση της αντοχής σε θλίψη. Η συγκεκριμένη έρευνα ανέδειξε τη δυνατότητα εφαρμογής των γεωπολυμερών αυτών στην τοιχοποιία (Carrasco and Puertas, 2015).

Σε έρευνα τους οι Wang et al. (2017), έδειξαν ότι προσθέτοντας μια ικανοποιητική ποσότητα ανακυκλώσιμου υλικού μπορεί να βελτιωθεί η ανθεκτικότητα του ελαφρώς αδρανούς σκυροδέματος και υποστήριξαν ότι η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων γυαλιού στη σύνθεση γεωπολυμερών μπορεί να μειώσει την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές διοξειδίων του άνθρακα που σχετίζονται με τη βιομηχανική παραγωγή των διαλυμάτων πυριτικού νατρίου. Κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τη σκωρία αναμιγμένη με το υλικό WGS παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής τους σε θλίψη. Συγκεκριμένα, όταν το ποσοστό % του WGS αυξήθηκε και έφτασε τα 20% κ.β, τότε η αντοχή σε θλίψη αγγίξε την τιμή 65 MPa μετά από 28 ημέρες γήρανσης. Αυτό ίσχυσε ωστόσο μέχρι ποσοστό 20 % κ.β διότι με την αύξηση του από 20% σε 40% κ.β, η αντοχή άρχισε πάλι να μειώνεται.

Οι Wang et al. (2016) παρατήρησαν ότι όσο αυξανόταν η ποσότητα του υλικού WGP στα γεωπολυμερή, τόσο αυξανόταν και η τελική τους αντοχή σε θλίψη διότι προέκυψε μια πιο ολοκληρωμένη πολυαντίδραση εξαιτίας της υψηλής διαλυτοποίησης πυριτίου και αργιλίου. Για την ακρίβεια, η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (53.46 MPa) για λόγο στερεού-υγρού 0.6 και 20 % κ.β του υλικού WGP μετά από 28 ημέρες γήρανσης.

Συμπερασματικά, το υλικό που απέδωσε τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή είναι το WGS με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3.86. Παρόλο που ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (100.43) είναι εξαιρετικά υψηλός, γεγονός που δεν ευνόησε την τελική αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών, η τιμή του $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ δεν είναι ούτε πολύ υψηλή ούτε πολύ χαμηλή πράγμα που σημαίνει ότι τόσο η περιεκτικότητα των οξειδίων πυριτίου όσο και του αργιλίου είναι σε ικανοποιητικά ποσοστά. Επομένως, στηριζόμενοι στον πίνακα 4.3 και στα σχήματα 4.4 και 4.5, μπορούμε να υποθέσουμε

ότι εάν το υλικό G, που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή γεωπολυμερών, θα αποδώσει ενδιάμεσες τιμές αντοχής σε θλίψη αφού παρά την υψηλή περιεκτικότητα του σε SiO₂ (65.63 %) εμφανίζει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Al₂O₃ (2.72 %) και πολύ υψηλό λόγο SiO₂/Al₂O₃ (24.16). Όσον αφορά τις πιθανές εφαρμογές των γεωπολυμερών από το υλικό G, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην τοιχοποιία όπως τα γεωπολυμερή από το υλικό WG2 το οποίο έχει παρόμοια τιμή του λόγου SiO₂/Al₂O₃ και εξίσου χαμηλές περιεκτικότητες % σε SiO₂ και Al₂O₃.

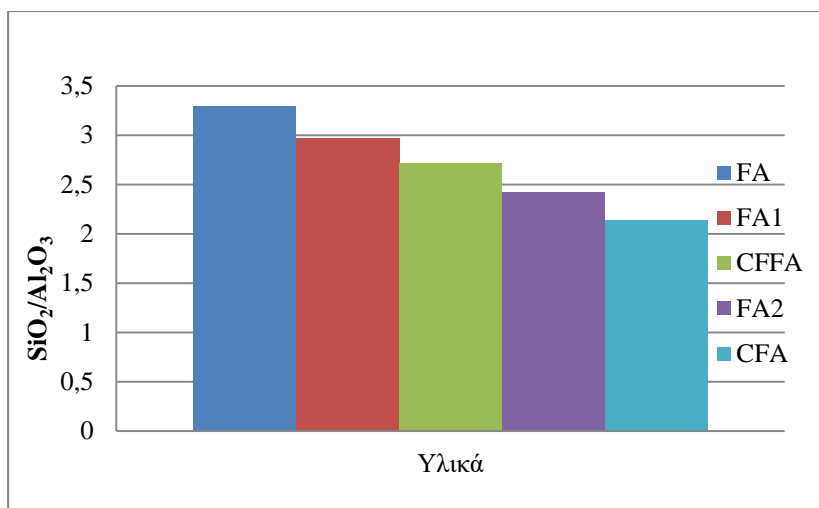
4.1.4 FA

Πίνακας 4.4: Χημική σύσταση (% κ.β) ιπτάμενων τεφρών

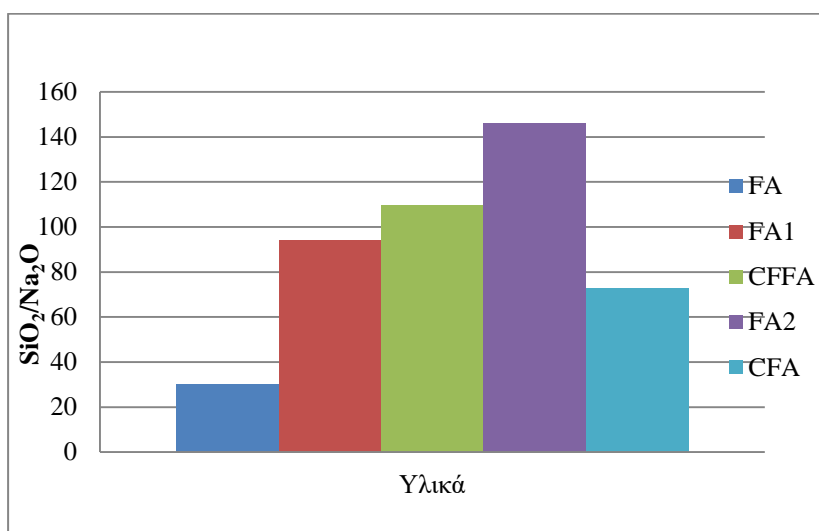
Συστατικά	FA	FA1	CFFA	FA2	CFA
SiO ₂	43.13	63.90	54.85	43.80	53.09
Al ₂ O ₃	13.07	21.50	20.26	18.10	24.80
Fe ₂ O	12.40	5.86	9.95	7.70	8.01
CaO	18.74	3.94	1.50	3.90	2.44
MgO	2.40	1.89	-	0.50	1.94
P ₂ O ₅	0.21	<0.01	-	0.10	-
Ti ₂ O	1.11	-	1.46	0.60	1.07
Cr ₂ O ₃	0.06	-	-	-	-
K ₂ O	2.33	1.67	1.42	2.00	3.78
Na ₂ O	1.40	0.68	0.50	0.30	0.73
MnO	0.10	-	-	-	-
BaO	0.05	-	-	22.80	-
SrO	0.12	-	-	-	-
SO ₃	-	<0.01	0.12	0.10	0.23
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.29	2.97	2.71	2.42	2.14
SiO ₂ /Na ₂ O	30.81	93.97	109.70	146.00	72.72

FA: ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, FA1: ιπτάμενη τέφρα η οποία αναμίχθηκε με τσιμέντο για την παραγωγή αλκαλικάς ενεργοποιημένων σκυροδεμάτων, CFFA (class F fly ash): ιπτάμενη τέφρα τύπου F η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών, FA2 (fly ash): ιπτάμενη τέφρα η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερικών δοκιμίων, CFA (coal fly ash): ιπτάμενη τέφρα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών.

Στο σχήμα 4.7 και 4.8 απεικονίζονται τα διαγράμματα των λόγων SiO₂/Al₂O₃ και SiO₂/Na₂O αντίστοιχα των ιπτάμενων τεφρών.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα των λόγων SiO₂/Al₂O₃ των ιπτάμενων τεφρών



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα των λόγων SiO₂/Na₂O των ιπτάμενων τεφρών

Η ποζολανική δράση της ιπτάμενης τέφρας βοηθάει στο να μεγιστοποιηθούν τα οφέλη της χρήσης της σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών της στη βιομηχανία του τσιμέντου.

Στην έρευνα που αναμίχθηκε το υλικό FA1 με τσιμέντο για την παραγωγή γεωπολυμερών παρατηρήθηκε ότι οι μηχανικές ιδιότητές τους έδειξαν βελτίωση από τις πρώτες κιόλας ημέρες ωρίμανσης. Το αντίθετο ισχύει όμως για την αντοχή τους σε θλίψη, καθώς η ανάμιξη του τσιμέντου με την FA1 επέφερε αρχικά μείωσή της κατά τις πρώτες 28 ημέρες ωρίμανσης τους. Αυτό όμως άλλαξε και παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση της αντοχής σε θλίψη κατά την 56^η μέχρι και την 180^η ημέρα ωρίμανσης εξαιτίας της ποζολανικής αντίδρασης του FA1. Σημαντικός παράγοντας στην αύξηση της αντοχής σε θλίψη φαίνεται να είναι και η θερμοκρασία ωρίμανσης.

Η προσθήκη του FA1 στα γεωπολυμερή σε συνδυασμό με την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες (200°C) φαίνεται να αύξησε σημαντικά την αντοχή τους σε θλίψη. Αυτό ίσως προκλήθηκε εξαιτίας της αντίδρασης της FA1 με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ το οποίο είχε αποσυντεθεί στις θερμοκρασίες αυτές. Έτσι, παράχθηκε περισσότερο C-H-S gel, το οποίο αποτελεί το βασικό συστατικό της δομής των δοκιμίων και διατηρήθηκε έτσι η υπολειπόμενη αντοχή σε θλίψη μετά την έκθεσή τους στη φωτιά. Εκτός από αυτά, η προσθήκη μεγάλης ποσότητας FA1 προκάλεσε μια σχετικά πορώδη δομή με μεγάλες εσωτερικές διαμέτρους πόρων. Αυτοί οι πόροι δημιούργησαν τούνελ μέσω των οποίων απελευθερώθηκε το εξατμιζόμενο νερό. Ένα άλλο πλεονέκτημα του υλικού αυτού, είναι ότι μείωσε τη ειδική θερμική αγωγιμότητα και προστατεύτηκαν τα εσωτερικά στρώματα του σκυροδέματος από θερμική φθορά. Η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (37.35 MPa) αποκτήθηκε μετά από 180 ημέρες γήρανσης για θερμοκρασία έψησης 200°C. Η συγκεκριμένη έρευνα υποστήριξε ότι τα γεωπολυμερή από το υλικό FA1 έχουν ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία σκυροδεμάτων εξαιτίας της ποζολανικής του δράσης (Hefni et al., 2018).

Οι Reddy (et al., 2016) παρατήρησαν ότι, κατά την 7^η και 28^η ημέρα ωρίμανσης, η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από το υλικό CFFA αρχικά αυξήθηκε με την αύξηση του περιεχόμενου SiO_2 μέχρι ένα βαθμό και αργότερα μειώθηκε με περαιτέρω αύξησή του. Αύξηση της αντοχής σε θλίψη επέφερε και η αύξηση του περιεχόμενου CaO και Fe_2O_3 στο CFFA. Ωστόσο οι περιεκτικότητες % των SiO_2 και Al_2O_3 σε συνδυασμό, φαίνεται να έχει μία πιο ουσιαστική επίδραση στην αντοχή σε θλίψη από τα μεμονωμένα ποσοστά τους. Κατά την 7^η και 28^η ημέρα ωρίμανσης των γεωπολυμερών, φαίνεται ότι η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε με την αύξηση του περιεχόμενου Fe_2O_3 . Παρόλα αυτά, ο ακριβής ρόλος του Fe_2O_3 στα γεωπολυμερή που αφορά στο σχηματισμό της δομής τους και στην ανάπτυξη της αντοχής τους δεν μπορεί να περιγραφεί. Η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (50 MPa) των γεωπολυμερών από το υλικό CFFA αποκτήθηκε μετά από 28 ημέρες γήρανσης και για λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2.71. Η έρευνα αυτή κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι πολύ υψηλές ή οι πολύ χαμηλές περιεκτικότητες % των SiO_2 και Al_2O_3 αποδίδουν πολύ χαμηλές αντοχές σε θλίψη και οι χαμηλές ποσότητες σε CaO και Fe_2O_3 οδηγούν σε χαμηλή τελική μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών. Τέλος, εκτιμήθηκε ότι τα γεωπολυμερή από το υλικό CFA μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηχομονωτικά υλικά.

Στην έρευνα που χρησιμοποιήθηκε το υλικό CFA, τα γεωπολυμερή απέκτησαν τη βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (58 MPa) μετά από 28 ημέρες γήρανσης και για θερμοκρασία θέρμανσης 80°C. Ο ρόλος που έπαιζαν τα Fe_2O_3 και CaO δεν είναι ξεκάθαρος ακόμα όσον αφορά στις αντιδράσεις που παίρνουν μέρος κατά τη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης. Μία υπόθεση που μπορεί να γίνει είναι ότι αυτά τα οξείδια δεν παίρνουν μέρος στο σχηματισμό των προϊόντων του γεωπολυμερισμού και συνεπώς δεν συνεισφέρουν σημαντικά στην ανάπτυξη της

αντοχής τους. Αναμφίβολα, ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι η περιεκτικότητα % σε SiO_2 . Το διοξείδιο του πυριτίου είναι αυτό που κυρίαρχα συνέβαλε στη δομή των προϊόντων της αντίδρασης κατά την αλκαλική ενεργοποίηση των γεωπολυμερών από το CFA. Οι πυριτικές ενώσεις με μεγάλη αντιδραστικότητα (reactive silicates) που περιέχονται σε αυτό το υλικό, διαλυτοποιήθηκαν κάτω από ισχυρές αλκαλικές συνθήκες και σχηματίστηκαν πολυμερικοί δεσμοί Si-O-Al (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2003).

Οι Leong et al. (2016) χρησιμοποίησαν το υλικό FA2 για την παραγωγή γεωπολυμερών. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ του υλικού αυτού, αυξήθηκε η αντοχή σε θλίψη των δοκιμών εξαιτίας της επίτευξης υψηλού βαθμού αντίδρασης των προϊόντων. Περαιτέρω αύξηση τους όμως έφερε ανεπιθύμητα αποτελέσματα διότι οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των οξειδίων πυριτίου και αργιλίου μειώνουν το βαθμό διάλυσης των αργιλοπυριτικών υλικών και τη συμπύκνωση του gel. Από την άλλη, στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σχηματίζονται πολυάριθμοι αλληλοσυνδεόμενοι πόροι και κενά ανάμεσα στα σωματίδια και προκύπτει έτσι χαμηλή αντοχή σε θλίψη των δοκιμών. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι καταλληλότερες τιμές του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ για την απόκτηση υψηλής τελικής αντοχής σε θλίψη είναι οι ενδιάμεσες. Η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (32 MPa) των γεωπολυμερών σημειώθηκε σε θερμοκρασία έψησης 60 °C μετά από 7 ημέρες γήρανσής τους.

Από τις ιπτάμενες τέφρες του πίνακα 4.4 αυτή που απέδωσε την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή ήταν η CFA. Παρόλο που δεν εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.14) ανάμεσα στις ιπτάμενες τέφρες και ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ είναι εξαιρετικά υψηλός (72.72) φαίνεται να έχει ικανοποιητικές περιεκτικότητες % των SiO_2 (53.09) και Al_2O_3 (24.80). Είναι προφανές ότι σημαντικό ρόλο στην υψηλή τελική αντοχή των γεωπολυμερών έπαιξαν και άλλες παράμετροι όπως η θερμοκρασία θέρμανσης (80°C) και η περίδος γήρανσης τους (28 ημέρες). Επομένως, όσον αφορά την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι παρά τον υψηλό της λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.29) η περιεκτικότητα % του Al_2O_3 είναι σχετικά χαμηλή (13.07) άρα δε θα απέδιδε πολύ υψηλές αντοχές σε θλίψη εάν χρησιμοποιούταν στην παραγωγή γεωπολυμερών. Ωστόσο, επειδή το υλικό FA έχει παρόμοιο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ με το υλικό FA1 προκύπτει το συμπέρασμα ότι, υπό τις κατάλληλες συνθήκες, τα γεωπολυμερή που θα παραχθούν από το πρώτο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευαστική βιομηχανία.

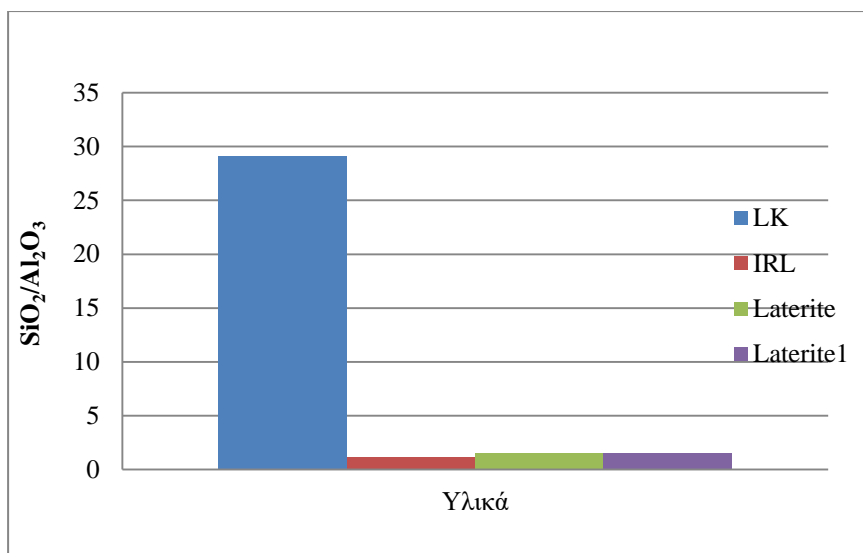
4.1.5 LK

Πίνακας 4.5 : Χημική σύσταση (% κ.β) λατεριτών

Συστατικά	LK	IRL	Laterite	Laterite1
SiO ₂	39.01	28.04	37.47	45.90
CaO	12.95	-	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	1.34	25.10	24.54	24.70
MgO	3.30	-	0.08	0.20
K ₂ O	0.12	-	0.11	0.19
Fe ₂ O ₃	19.95	39.00	24.33	11.360
MnO	0.21	-	0.01	0.30
P ₂ O ₅	0.06	0.04	-	0.20
CoO	0.12	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.85	-	-	-
NiO	0.73	-	-	-
SO ₃	21.32	-	-	-
V ₂ O ₅	-	0.14	-	-
Ti ₂ O	-	-	1.43	1.60
Na ₂ O	-	-	0.02	-
Si ₂ O/Al ₂ O ₃	29.11	1.12	1.53	1.50

LK: ο λατερίτης Καστοριάς που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, IRL(iron-rich laterite): λατερίτης πλούσιος Fe που χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή γεωπολυμερών, Laterite: λατερίτης ο οποίος αναμίχθηκε με σκωρία για την παραγωγή γεωπολυμερών, Laterite1: λατερίτης με τον οποίο παράχθηκαν γεωπολυμερή

Στο σχήμα 4.8 απεικονίζεται το διάγραμμα των λόγων SiO₂/Al₂O₃ των λατεριτών.



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα των λόγων SiO₂/Al₂O₃ των λατεριτών

Οι Kaze et al. (2018) χρησιμοποίησαν το υλικό IRL για την παραγωγή γεωπολυμερών και παρατήρησαν ότι η αντοχή τους σε θλίψη αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης (NaOH) στα 12 M. Με την αύξηση αυτή, μειώνεται ο λόγος SiO₂/Na₂O και ενισχύεται περισσότερο η μηχανική αντοχή των δοκιμίων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον υψηλό βαθμό υδρόλυσης και διάλυσης του πυριτίου, σιδήρου και αργιλίου τα οποία πολυμερίζονται/πολυσυμπυκνώνονται και έτσι σχηματίζονται γεωπολυμερή με υψηλή αντοχή. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι όταν ο λόγος SiO₂/Na₂O μειώθηκε από 1.04 σε 0.75 τα γεωπολυμερή απέκτησαν τη βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (18 MPa) μετά από 28 ημέρες γήρανσης.

Σε έρευνα των Lemougna et al. (2014) το υλικό Laterite χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών. Παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος NaOH και η θερμοκρασία έψησης έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην αύξηση της αντοχής τους σε θλίψη. Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση του NaOH 8.5 M και θερμοκρασία έψησης 450°C σημειώθηκε η υψηλότερη αντοχή των δοκιμίων (50.9MPa) η οποία αποκτήθηκε μετά από 28 ημέρες γήρανσης τους. Η χαμηλή περιεκτικότητα (%) των Fe₂O₃ φάνηκε να μην παρεμποδίζει την απόκτηση υψηλής αντοχής σε θλίψη. Τα γεωπολυμερή από το υλικό Laterite θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή δομικών υλικών με πιθανές εφαρμογές στην κατασκευαστική βιομηχανία.

Το υλικό Laterite χρησιμοποιήθηκε ώστε να παραχθούν γεωπολυμερή και η βέλτιστη αντοχή τους σε θλίψη (36 MPa) σημειώθηκε μετά από 28 ημέρες γήρανσης. Παρατηρήθηκε όμως ότι με την προσθήκη σκωρίας η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών αυξήθηκε σημαντικά. Για την ακρίβεια τα γεωπολυμερή που παράχθηκαν από το συνδυασμό του υλικού Laterite και σκωρίας (50% Laterite1- 50%

σκωρία), η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη έφτασε την τιμή 65 MPa μετά από 28 ημέρες γήρανσης. Υποστηρίχθηκε ότι αυτό οφείλεται στο σχηματισμό πιο συμπαγούς μικροδομής των γεωπολυμερών αυτών πιθανώς λόγω της ανάμιξης των N-A-S-(H) και C-A-S-H gel. Στη συγκεκριμένη έρευνα εκτιμήθηκε ότι τα γεωπολυμερή από το υλικό Laterite αναμιγμένο με σκωρία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή οικοδομικών υλικών (Lemougna et al., 2017).

Ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ έπαιξε και εδώ σημαντικό ρόλο στην απόκτηση υψηλής αντοχής των γεωπολυμερών. Η αύξησή του ευνόησε την αύξηση της αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων παρόλα αυτά η εκτεταμένη αύξηση του περιεχόμενου πυριτίου (επομένως και υψηλότερος λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) οδήγησε σε σχηματισμό άμορφων κρυσταλλικών φάσεων και προσδόθηκε χαμηλή τελική αντοχή σε θλίψη.

Συμπερασματικά, το υλικό που αποδίδει την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή είναι το Laterite1 με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1.76. Παρατηρώντας λοιπόν το σχήμα 4.6 και με βάση τον πίνακα 4.5, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι εάν το υλικό LK που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών, θα αποδώσει τη χαμηλή αντοχή σε θλίψη καθώς εμφανίζει πολύ μεγάλο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Επιπλέον, κρίνοντας από το συγκεκριμένο λόγο δεν υπάρχει δυνατότητα χρήσης τους για την κατασκευή δομικών υλικών. Η τιμή αυτού του λόγου (29.11) προκύπτει από την υψηλή περιεκτικότητα των SiO_2 (39.01% κ.β) και παράλληλα πολύ χαμηλή περιεκτικότητα Al_2O_3 (1.34 %).

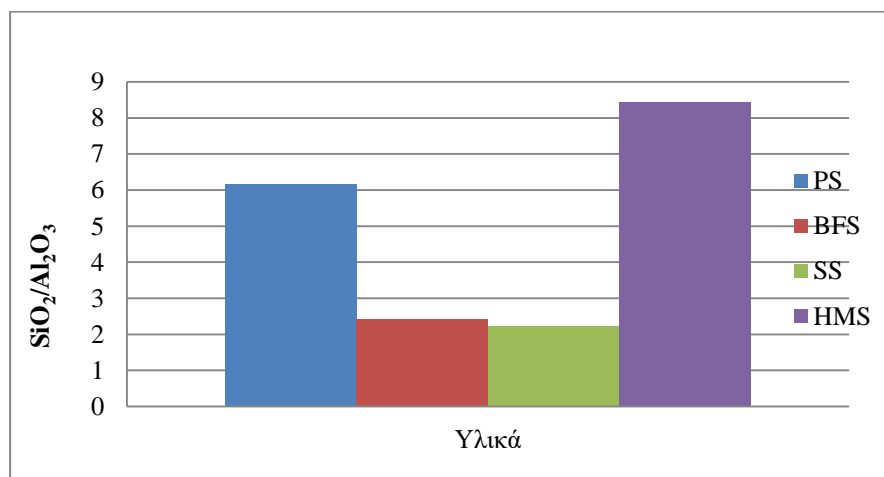
4.1.6 PS

Πίνακας 4.6: Χημική σύσταση (%κ.β) σκωριών

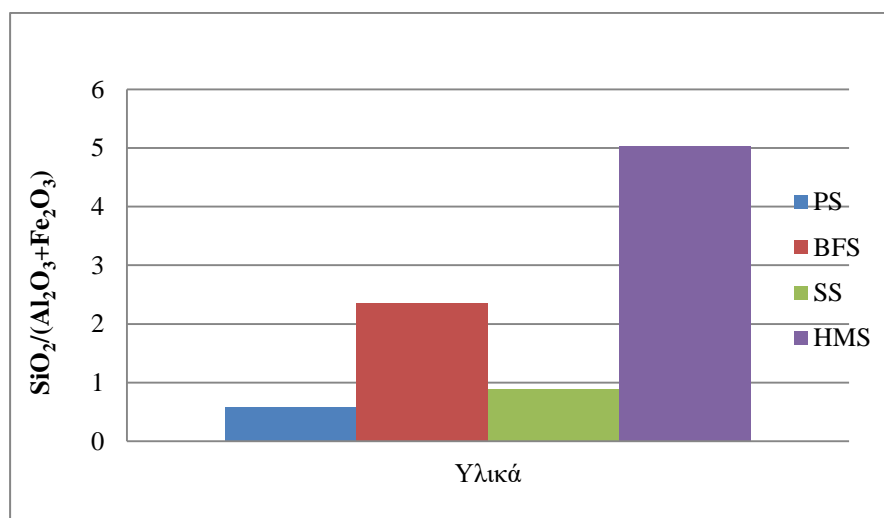
Συστατικά	PS	BFS	SS	HMS
SiO ₂	34.00	34.20	15.00	52.27
CaO	0.14	41.70	38.90	8.77
Al ₂ O ₃	5.52	14.20	6.70	6.19
MgO	1.30	6.70	11.60	26.93
Na ₂ O	-	0.61	0.11	-
K ₂ O	0.59	0.70	0.16	-
Fe ₂ O ₃	53.49	0.43	10.20	4.20
MnO	0.27	0.30	11.30	-
TiO ₂	0.44	-	1.07	0.10
CoO	0.30	-	-	-
Cr ₂ O ₃	2.53	-	-	1.80
NiO	0.60	-	-	-
SO ₃	-	-	1.47	-
BaO	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	0.60
P ₂ O ₅	-	-	0.03	0.90
S ²⁻	-	-	-	-
Si ₂ O/Al ₂ O ₃	6.16	2.41	2.24	8.44
Si ₂ O/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	0.58	2.35	0.89	5.03

PS (Polish Slag): η σκωρία Πολωνίας που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, BFS (blast furnace slag): σκωρία υψικαμίνου η οποία αναμίχθηκε με μετακαολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, SS (steel slag): σκωρία χάλυβα η οποία αναμίχθηκε με μετακαολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, HMS (high magnesium slag): σκωρία πλούσια σε μαγνήσιο η οποία αναμίχθηκε με ιπτάμενη τέφρα ώστε να παραχθούν γεωπολυμερή

Στα σχήματα 4.9 και 4.10 απεικονίζονται τα διαγράμματα των λόγων SiO₂/Al₂O₃ και SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃) αντίστοιχα των σκωριών.



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ των σκωριών



Σχήμα 4.10: Διάγραμμα των λόγων $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ των σκωριών

Τα γεωπολυμερή που παράχθηκαν από μετακαολινίτη και το υλικό SS εμφανίζουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Η βέλτιστη αναλογία μετακαολινίτη/SS για την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη είναι 60%-40% κ.β αντίστοιχα. Ωστόσο, η περιεκτικότητα (% κ.β) του υλικού SS πέραν του συγκεκριμένου ποσοστού επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Η αύξηση της αντοχής σε θλίψη συνδέεται με τις υψηλές περιεκτικότητες σε CaO (38.90 %) και MgO (11.90%) στο SS διότι οδηγούν στο σχηματισμό ισχυρότερων μηχανικών δεσμών. Επιπροσθέτως, το υλικό SS μειώνει σε μεγάλο βαθμό την παρουσία ρωγμών που δημιουργούνται στα γεωπολυμερή. Η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη (48MPa) σημειώθηκε στα γεωπολυμερή από 60% μετακαολινίτη και 40% SS (Furlani et al., 2018).

Οι Yunsheng et al. (2007) εξέτασαν επίσης τη σύνθεση γεωπολυμερών από μετακαολινίτη και BFS και παρατήρησε ότι όταν τα υλικά αυτά έχουν την ίδια αναλογία (50% μετακαολίνη -50% BFS) εμφανίζουν υψηλή μηχανική αντοχή για θερμοκρασία θέρμανσης στους 80°C και μετά από 8 ώρες στερεοποίησής τους. Συγκεκριμένα, η αντοχή σε θλίψη έφτασε την τιμή 75.2 MPa και η αντοχή σε κάμψη 10.1 MPa. Υποστήριξαν ότι αυτό οφείλεται στα πολύ αντιδραστικά οξείδια πυριτίου και αργιλίου που περιέχονται στη σκωρία.

Στην έρευνα κατά την οποία παράχθηκαν γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα και το υλικό HMS, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του τελευταίου αυξήθηκε η αντοχή τους. Άλλος παράγοντας που έπαιξε ρόλο στην αντοχή σε θλίψη ήταν η θερμοκρασία ωρίμανσης. Η αντοχή τους σε θλίψη αυξήθηκε σταδιακά σε θερμοκρασία ωρίμανσης 400°C, αποκτώντας τιμές σχεδόν διπλάσιες από αυτές που εμφάνισαν στην αρχική θερμοκρασία θέρμανσης τους (20°C). Αυτό προκλήθηκε

κυρίως λόγω του σχηματισμού περισσότερου γεωπολυμερικού gel. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας αυτής (από τους 400 °C στους 600 °C) προκάλεσε μείωση της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών. Για περιεκτικότητά του HMS 60% κ.β, σημειώθηκε η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (36 MPa) στα γεωπολυμερή. Για να ακριβολογούμε, η προσθήκη του αύξησε την ποσότητα του gel, ευνόησε το σχηματισμό φάσεων πλούσιων σε ασβέστιο και ελάττωσε το μέγεθος των πόρων. Το υλικό HMS περιέχει επίσης υψηλή περιεκτικότητα (%) σε MgO (26.93) γεγονός που ευνόησε την αντοχή τους σε θλίψη καθώς υποστηρίχθηκε ότι το μαγνήσιο έπαιξε το ρόλο του ασβεστίου και σχημάτισε πυριτικά ένυδρα (M–S–H and C–(M)–S–H) στα αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα. Ωστόσο, η υπέρβαση αυτού του ποσοστού όμως φαίνεται να εμποδίζει την ανάπτυξη της αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων. Μέσω της έρευνας αυτής αναδείχθηκε ότι τα γεωπολυμερή από το υλικό HMS έχουν πιθανές εφαρμογές στην κατασκευαστική βιομηχανία και ως πυροπροστατευτικά υλικά (Yang et al., 2017).

Ομοίως με τα υπόλοιπα υλικά που μελετήθηκαν στην εργασία έτσι και σε αυτή την περίπτωση οι λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ των παραπάνω σκωριών επηρέασαν θετικά την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών καθώς η αύξησή τους οδήγησε στην παραγωγή γεωπολυμερών με καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή σε θλίψη. Όπως αναλύεται παραπάνω, το υλικό που απέδωσε τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη (72.5 MPa) κατά την παραγωγή γεωπολυμερών ήταν το BFS με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2.41 και λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 2.35. Οι περιεκτικότητες σε SiO_2 (34.30%) και Al_2O_3 (14.20%) του BFS είναι ικανοποιητικά υψηλές όπως και αυτή σε MgO (6.70%). Προκύπτει λοιπόν, με βάση τα σχήματα 4.9 και 4.10 και τον πίνακα 4.6 ότι το υλικό PS που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία δε δύναται να αποδώσει υψηλή αντοχή σε θλίψη στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών. Παρόλο τον υψηλό του λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, εμφανίζει πολύ χαμηλό λόγο $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ και χαμηλή συγκέντρωση Al_2O_3 και MgO. Ωστόσο συμβάλλουν και άλλοι παράγοντες στην απόκτηση υψηλής αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών από σκωρία όπως ο χρόνος στερεοποίησης και η θερμοκρασία έψησης και η ανάμιξη της με άλλες πρώτες ύλες. Έχοντας όμως το υλικό PS παρόμοιο λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ με το υλικό HMS, προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα γεωπολυμερή από το υλικό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πυροπροστατευτικά υλικά.

4.2 Αξιολόγηση με βάση την κοκκομετρία των υλικών

Η κοκκομετρία των πρώτων υλών κατά το γεωπολυμερισμό αποτελεί ένα από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τόσο του αρχικού μίγματος (τα λεπτά κλάσματα απαιτούν γενικά περισσότερο νερό για την επίτευξη κατάλληλης ευπλαστότητας, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας τους) όσο και των γεωπολυμερών που παράγονται από αυτά (όσον αφορά την αντοχή, την ξήρανση, τη συρρίκνωση κ.λπ) και διαφέρει αναλόγως τον τύπο του μύλου που χρησιμοποιείται

για τη λειοτριβήσή τους, τη σκληρότητά τους ακόμα και το χρόνο λειοτριβήσης του τελικού προϊόντος (Panizza et al., 2018).

Η μικρή κοκκομετρία των πρώτων υλών κατά την παραγωγή γεωπολυμερών αυξάνει την τελική αντοχή τους σε θλίψη και συμβάλλει σημαντικά στις μηχανικές τους ιδιότητες. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στα τεμαχίδια μικρής διαμέτρου αναπτύσσονται δυνάμεις συνοχής μεγαλύτερες απ' εκείνες στα μεγαλύτερα κλάσματα και έτσι δημιουργούνται ισχυρότεροι δεσμοί μεταξύ των μορίων των δοκιμίων πράγμα που οδηγεί τελικά σε υψηλή αντοχή τους σε θλίψη (Nazari et al., 2011; Tuyan et al., 2018).

Ο Luna-Galiano et al (2017) υποστήριξε ότι τα απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις (τούβλο, πλακάκι κλπ) που χρησιμοποιήθηκαν ως αδρανή υλικά σε γεωπολυμερικά σκυροδέματα, παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές και ακουστικές ιδιότητες από τα χονδρόκοκκα αδρανή υλικά ακόμα και όταν η κοκκομετρία αυτών των δύο είναι η ίδια. Αυτό επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση κάθε είδους αποβλήτου κατασκευών και κατεδαφίσεων ως αδρανές υλικό, ανεξαρτήτως χημικής συστάσεως, αλλά πάντα διατηρώντας την κατανομή μεγέθους σωματιδίων τέτοια ώστε να διατηρούνται οι ηχομονωτικές τους ιδιότητες.

Όσον αφορά την κοκκομετρία των αποβλήτων από γυαλί που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, ερευνητές, υποστήριξαν ότι όσο λεπτότερο είναι το μέγεθος των κόκκων τους, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαλυτότητας πυριτίου. Αυτό σημαίνει, όπως αναλύθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς και της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η λεπτόκοκκη σκόνη αποβλήτων γυαλιού, σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσιάζει υψηλή αντιδραστικότητα κατά την αλκαλική ενεργοποίηση εξαιτίας της μικρής κοκκομετρίας, της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, του υψηλού περιεχομένου σε άμορφες φάσεις και υψηλού περιεχομένου αντιδραστικών φάσεων (Si, Ca) (Zhang et al., 2017).

Ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι με την ανάμιξη αποβλήτων γυαλιού (10% κ.β) με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία για την παραγωγή γεωπολυμερών υπάρχει μείωση της αντοχής τους σε θλίψη κατά την 28^η ημέρα στερεοποίησης τους. Αυτή η τάση πιθανόν να δημιουργήθηκε από τα λεπτά σωματίδια της σκόνης γυαλιού. Η μικρή της κοκκομετρία καθώς και το γωνιακό σχήμα του γυαλιού μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην πυκνότητα του μίγματος κατά τη σύνθεση των δοκιμίων, γεγονός το οποίο οδηγεί σε μείωση της αντοχής τους σε θλίψη. Αυτό βέβαια φαίνεται να συμβαίνει στα μικρά ποσοστά (10% κ.β) των αποβλήτων γυαλιού καθώς παρατηρείται ότι στα μεγαλύτερα ποσοστά (20% και 30% κ.β) επιτυγχάνονται τα

επιθυμητά αποτελέσματα όσον αφορά την τελική αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Zhang et al.,2017).

4.2.1 ΑΕΚΚ και γυαλί

Πίνακας 4.7: Σύγκριση κοκκομετρίας αποβλήτων τούβλου

Υλικά	d ₅₀ (μm)
B	33.17
WCBP	20.00
RCBW	40.00
BW	7.00
BP	25.60

B: το υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, WCBP (waste clay brick powder): σκόνη από απόβλητα τούβλου η οποία χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό υλικό, RCBW (red clay brick waste): σκόνη από απόβλητα κόκκινου τούβλου η οποία χρησιμοποιήθηκε ως προδρομικό υλικό στα γεωπολυμερή, BW (brick waste): απόβλητα τούβλου τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών, BP (brick powder): σκόνη από τούβλο η οποία χρησιμοποιήθηκε ως βασική πρώτη ύλη.

Τα υλικά που εμφανίζονται στον πίνακα 4.7 είναι τα ίδια με τον πίνακα 4.1 άρα με βάση το προηγούμενο υποκεφάλαιο αναφέρονται τα εξής:

Το υλικό WCBP λειοτριβήθηκε και απέκτησε κοκκομετρία (d₅₀=20 μm). Η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που περιείχαν το υλικό αυτό ήταν (17.6 MPa). Το RCBW με κοκκομετρία (d₅₀=40 μm) έδωσε τη βέλτιστη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή με τιμή 102 MPa, το BW με (d₅₀=7 μm) παρήγαγε γεωπολυμερή με βέλτιστη αντοχή 76 MPa ενώ το υλικό BP το οποίο εμφανίζει τη μεγαλύτερη κοκκομετρία (d₅₀=25.6 μm) έδωσε τη βέλτιστη αντοχή στα γεωπολυμερή στα οποία χρησιμοποιήθηκε με τιμή 43 MPa.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, συμπερένεται ότι το υλικό που προσέδωσε τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη είναι το RCBW αλλά δεν είναι αυτό που έχει τη μικρότερη κοκκομετρία από τα υλικά του πίνακα 4.7. Αυτό προφανώς οφείλεται στο γεγονός ότι παίζουν πολλές παράμετροι ρόλο στην αύξηση της αντοχής σε θλίψη κατά την παραγωγή των γεωπολυμερών. Ωστόσο, εάν στηριχθούμε μόνο στην κοκκομετρία, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το υλικό B της παρούσας εργασίας έχει σχετικά μικρή κοκκομετρία (d₅₀=33.17 μm) όποτε εφόσον ρυθμιστούν και οι υπόλοιποι παράγοντες (όπως αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 4.1), δύναται να αποδώσει υψηλή αντοχή σε θλίψη με τη χρήση του στην παραγωγή γεωπολυμερών.

Πίνακας 4.8 : Σύγκριση κοκκομετρίας των αποβλήτων από πλακάκι

Υλικά	d ₅₀ (μm)
T	29.11
PPR	50.00
T1	14.00
T2	41.00

T: το πλακάκι που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, RT (red tile): κόκκινο πλακάκι το οποίο αναμίχθηκε με σκυροδέμα για τη σύνθεση γεωπολυμερών, T1: τούβλο που χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή γεωπολυμερών, WCRT (waste ceramic roof tile): απόβλητα από κεραμικά πλακάκια οροφής τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως μερικά υποκατάστατα του τσιμέντου Portland για την παραγωγή γεωπολυμερών

Τα υλικά του πίνακα 4.8 επίσης συμπίπτουν με αυτά του πίνακα 4.2. Το υλικό T1 με κοκκομετρία d₅₀= 14 μm απέδωσε την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (42.7 MPa) κατά την παραγωγή γεωπολυμερών όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 4.1. Ακολουθεί το υλικό WCRT με d₅₀=44 μm το οποίο απέδωσε στα γεωπολυμερή αντοχή σε θλίψη με τιμή 40.36 MPa και τελευταίο το υλικό RT με d₅₀= 50 μm το οποίο παρήγαγε γεωπολυμερή με μέγιστη αντοχή σε θλίψη 39 MPa. Παρατηρούμε ότι το υλικό με την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη εμφανίζει και τη μικρότερη κοκκομετρία. Το συμπέρασμα αυτό είναι ενθαρρυντικό όσο αφορά το υλικό T της παρούσας εργασίας αφού με τις κατάλληλες προϋποθέσεις όσο αφορά τις παραμέτρους που συμβάλλουν στην αντοχή σε θλίψη και με κοκκομετρία d₅₀= 29 μm δύναται να αποδώσει μια ικανοποιητική τιμή αντοχής σε θλίψη εάν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή γεωπολυμερών.

Πίνακας 4.9 :Σύγκριση κοκκομετρίας αποβλήτων γυαλιού

Υλικά	d ₅₀ (μm)
G	24.17
WGC	30.00
WG	35.20
GW	20.00
GP	37.40

G: το γυαλί που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, WG1 (waste glass): απόβλητα γυαλιού τα οποία αναμίχθηκαν με μετακαολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, WG2 (waste glass): απόβλητα γυαλιού αναμιγμένα με ιπτάμενη για

την παραγωγή γεωπολυμερών, WGS (waste glass sand): σκόνη από απόβλητα γυαλιού η οποία αναμίχθηκε με σκωρία για την παραγωγή γεωπολυμερών, WGP (waste glass powder): σκόνη από απόβλητα γυαλιού η οποία αναμίχθηκε με σκωρία υψικαμίνου ώστε να παραχθούν γεωπολυμερικά δοκίμια.

Το υλικό WG1 με κοκκομετρία $d_{50}=30\mu\text{m}$ απέδωσε στα γεωπολυμερή βέλτιστη αντοχή σε θλίψη 35.09 MPa και το υλικό WG2 με μικρή διαφορά στην κοκκομετρία $d_{50}=35.20\mu\text{m}$ απέδωσε εξίσου παρόμοια τιμή αντοχής σε θλίψη στα γεωπολυμερή (37 MPa). Ωστόσο, η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών (65MPa) αντιστοιχεί στο υλικό WGS στο οποίο ανήκει η μικρότερη κοκκομετρία από τα υπόλοιπα υλικά του πίνακα 4.9 ($d_{50}=20\mu\text{m}$). Τέλος, το υλικό WGP παρά την υψηλή αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών (53.46 MPa) έχει τη μεγαλύτερη κοκκομετρία ($d_{50}=37.40\mu\text{m}$). Συμπερασματικά, με βάση την κοκκομετρία, το υλικό G με $d_{50}=24.17\mu\text{m}$ που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία θα μπορούσε να αποδώσει υψηλή αντοχή σε θλίψη κατά την παραγωγή γεωπολυμερών.

4.2.2 FA

Ο Hadi et al. (2018) σημείωσε ότι η κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας, όταν χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη σύνθεση γεωπολυμερών, έχει μεγάλο αντίκτυπο στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση του ποσοστού των λεπτών σωματιδίων ενισχύει την αντιδραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2003; Kumar et al., 2010). Η αντιδραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας με τη σειρά της συνεισφέρει στην αύξηση της διαθέσιμης εκτεθειμένης επιφάνειας μεταξύ των σωματιδίων της και του αλκαλικού ενεργοποιητή (Kumar et al., 2010). Έτσι, η επιρροή της αλληλεπίδρασης αυτής εξαιτίας των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών της ιπτάμενης τέφρας οδηγεί σε μία σημαντική τροποποίηση του γεωπολυμερισμού με αλκαλικό ενεργοποιητή. Ουσιαστικά, τα λεπτά σωματίδια αυξάνουν την εκτεθειμένη επιφάνεια των άμορφων συστατικών της ιπτάμενης τέφρας προς τον αλκαλικό ενεργοποιητή πράγμα που επηρεάζει το βαθμό του γεωπολυμερισμού. Συνεπώς, η χρήση της ιπτάμενης τέφρας με υψηλό ποσοστό λεπτών σωματιδίων οδηγεί σε σημαντική μείωση της τριβής μεταξύ των σωματιδίων του γεωπολυμερικού μίγματος. Με τη μείωση της τριβής, η ποσότητα του συνολικού υγρού που απαιτείται για την ανάμιξη του γεωπολυμερικού μίγματος μειώνεται. Επιπλέον, η ιπτάμενη τέφρα με λεπτότερα σωματίδια παρέχει καλύτερη κάλυψη για τη συσσώρευση των σωματιδίων, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό μία πυκνής, διεπιφανειακής, μεταβατικής ζώνης στην επιφάνεια του αδρανούς και κατά συνέπεια υψηλή αντοχή πρόσφυσης. Στις ιπτάμενες τέφρες με παρόμοια χημική σύσταση ο παράγοντας που καθορίζει το κατά πόσο υψηλή αντοχή σε θλίψη θα επιφέρουν στα γεωπολυμερή είναι η κοκκομετρία τους (Lee et al., 2004; Hadi et al., 2018).

Στον πίνακα 4.10 παρατίθενται οι κοκκομετρίες των ιπτάμενων τεφρών

Πίνακας 4.10: Σύγκριση κοκκομετρίας των ιπτάμενων τεφρών

Υλικά	d ₅₀ (μm)
FA	74.00
FA1	10.00
CFFA	9.00
FA2	40.00
FA4	7.96

FA: ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, FA1: ιπτάμενη τέφρα η οποία αναμίχθηκε με τσιμέντο για την παραγωγή αλκαλικάς ενεργοποιημένων σκυροδεμάτων, CFFA (class F fly ash): ιπτάμενη τέφρα τύπου F η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών, FA2 (fly ash): ιπτάμενη τέφρα η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερικών δοκιμίων, CFA (coal fly ash): ιπτάμενη τέφρα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών

Ο Fernandez-Jimenez και Palomo (2003) χρησιμοποίησαν το υλικό CFA για την παραγωγή γεωπολυμερών και τόνισαν ότι η κατανομή μεγέθους σωματιδίων είναι το φυσικό χαρακτηριστικό της ιπτάμενης τέφρας που επηρεάζει περισσότερο απ'όλα την αντιδραστικότητά της. Η επίδραση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών είναι πολύ σημαντική κυρίως στις τέφρες που αρχικά έχουν μεγάλο κλάσμα χονδρόκοκκων σωματιδίων. Στις τέφρες αυτές, η απομάκρυνση του χονδροειδούς κλάσματος επιτρέπει την επίτευξη αντοχής σε θλίψη μεγαλύτερης από 66 MPa μέσα σε 24 ώρες. Στη συγκεκριμένη έρευνα το υλικό CFA με κοκκομετρία με d₅₀=7.96μm απέδωσε τη μέγιστη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή (58 MPa) όταν αφαιρέθηκαν από αυτήν οι κόκκοι με μέγεθος μεγαλύτερο από 45 mm (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2003).

Όσον αφορά το υλικό CFFA με κοκκομετρία d₅₀=9 μm, οι Reddy et al. (2016) παρατήρησαν ότι προσέδωσε στο γεωπολυμερικό δοκίμιο υψηλή εργασιμότητα, μικρή διαπερατότητα μετά από την έψησή τους και μεγάλη αντοχή σε θλίψη (50 MPa).

Το υλικό FA1 με d₅₀=10 μm προσέδωσε εξίσου υψηλή αντοχή σε θλίψη (37.35 MPa) με το CFFA, γεγονός που ήταν αναμενόμενο καθώς η διαφορά στην κοκκομετρία τους είναι πολύ μικρή. Οι Hefni et al. (2018) σημείωσαν επίσης ότι η κοκκομετρία του FA1, δεν επηρεάζει μόνο τις φυσικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων (δηλαδή το πόσο νερό χρειάζεται, το ιξώδες, το χρόνο στερεοποίησης κ.λ.π) αλλά και την αντιδραστικότητά τους. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της μέσω περαιτέρω λειοτρίβησης θεωρείται μηχανική ενεργοποίηση και έχει

καθιερωθεί ευρέως για την αύξηση της αντιδραστικότητας των υλικών που είναι υπό μορφή πούδρας.

Το υλικό FA2 που χρησιμοποίησαν οι Leong et al. (2016) έχει πολύ υψηλή κοκκομετρία $d_{50}=40\text{ }\mu\text{m}$ σε σχέση με τα προηγούμενα υλικά που αναφέρθηκαν, πράγμα που δικαιολογεί το γεγονός ότι η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη που προσδόθηκε στα γεωπολυμερή ήταν 32 MPa.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (FA) που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία θα αποδώσει χαμηλή αντοχή σε θλίψη στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών. Με βάση τον πίνακα 4.10, παρατηρείται ότι έχει τη μεγαλύτερη κοκκομετρία $d_{50}=74\text{ }\mu\text{m}$.

4.2.3 LK

Πίνακας 4.11: Σύγκριση κοκκομετρίας LK

Υλικά	$d_{50}\text{ (}\mu\text{m)}$
LK	51.67
IRL	63.00
Laterite	2.50
Laterite1	8.00

LK: ο λατερίτης Καστοριάς που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, IRL(iron-rich laterite): λατερίτης πλούσιος Fe που χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή γεωπολυμερών, Laterite: λατερίτης ο οποίος αναμίχθηκε με σκωρία για την παραγωγή γεωπολυμερών, Laterite1: λατερίτης με τον οποίο παράχθηκαν γεωπολυμερή

Όπως παρατήρησαν οι Kaze et al. 2017 όσον αφορά την κοκκομετρία του υλικού IRL $d_{50} = 63\text{ }\mu\text{m}$, όταν αυτός χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη σύνθεση γεωπολυμερών, η έψηση τους πάνω από τους 500 °C δημιουργήσε χονδρόκοκκα σωματίδια τα οποία επηρέασαν αρνητικά την αντοχή τους σε κάμψη και σε θλίψη. Αυτό προκλήθηκε λόγω της χαμηλής πολυσυμπύκνωσης και χαμηλού πολυμερισμού γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή συνδεσιμότητα μεταξύ των σωματιδίων του IRL. Όταν όμως αναμίχθηκε με 15-35 % κ.β λεπτόκοκκης άμμου, τότε υπήρξε αύξησης της μηχανικής αντοχής των γεωπολυμερών (από 9 σε 13 MPa) συνοδευόμενη από το σχηματισμό πυκνής μικροδομής. Παρόλα αυτά η βέλτιστη αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από το υλικό IRL δε ξεπέρασε τα 18 MPa.

Το υλικό Laterite με $d_{50}=2.50\text{ }\mu\text{m}$ παρουσίασε υψηλή αντοχή σε θλίψη 50.9 MPa στα γεωπολυμερή, τιμή ικανή προκειμένου τα γεωπολυμερή αυτά να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν ως τούβλα επίστρωσης στην τοιχοποιία (Lemougna et al., 2014).

Ο λατερίτης Laterite1 παρόλο που δεν έχει την μικρότερη κοκκομετρία ανάμεσα στα υλικά του πίνακα 4.11 ($d_{50}=8\text{ }\mu\text{m}$) παρουσίασε την υψηλότερη αντοχή

σε θλίψη στα γεωπολυμερή (65MPa). Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι παίζουν ρόλο και άλλες παράμετροι στην απόκτηση υψηλής τελικής αντοχής των προϊόντων (Lemounga et al., 2017).

Επομένως με βάση τα παραπάνω και τον πίνακα 4.11 παρατηρούμε ότι ο λατερίτης που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία με κοκκομετρία $d_{50}=74 \mu\text{m}$ δε δύναται να αποδώσει μεγάλη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή που θα παράξει.

4.2.4 PS

Πίνακας 4.12: Σύγκριση κοκκομετρίας PS

Υλικά	$d_{50}(\mu\text{m})$
PS	8.92
BFS	42.00
SS	19.00
HMS	21.60

PS (Polish Slag): η σκωρία Πολωνίας που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, BFS (blast furnace slag): σκωρία υψικαμίνου η οποία αναμίχθηκε με μετακαολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, SS (steel slag): σκωρία χάλυβα η οποία αναμίχθηκε με μετακαολινίτη για την παραγωγή γεωπολυμερών, HMS (high magnesium slag): σκωρία πλούσια σε μαγνήσιο η οποία αναμίχθηκε με ιπτάμενη τέφρα ώστε να παραχθούν γεωπολυμερή

Ομοίως με όλα τα προηγούμενα υλικά που αναφέρθηκαν παραπάνω, η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο και κατά την αλκαλική ενεργοποίηση της σκωρίας. Οι Furlani et al. 2018 σημείωσαν ότι όσο μειωνόταν η μέση κοκκομετρία του υλικού SS, τόσο μεγαλώνει η ειδική επιφάνεια και η αντιδραστικότητά της με αποτέλεσμα να είναι βέλτιστη αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερικών προϊόντων 75.2 MPa με $d_{50}=19 \mu\text{m}$. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη σκωρίας χάλυβα με λεπτά σωματίδια αύξησε την πλαστικότητα των πολτών και απέδωσε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με την πιο χονδρόκοκκη σκωρία.

Σε έρευνα των Yunsheng et al. 2009 χρησιμοποιήθηκε το υλικό BFS με $d_{50}=42 \mu\text{m}$ αναμιγμένο με μετακαολινίτη για τη σύνθεση γεωπολυμερών και παρατηρήθηκε συμπαγής μακροδομή χωρίς ασυνέχειες. Τα γεωπολυμερή τα οποία συντέθηκαν κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες ήταν μη πορώδη υλικά με σφαιρικά κενά τα οποία προέκυψαν από παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα οι οποίες σχηματίστηκαν κατά τη χύτευση του παχύρρευστου πολτού. Τα γεωπολυμερή αυτά αποτελούνταν από αδιάλυτα ακανόνιστα σωματίδια BFS διαφορετικού μεγέθους. Εξαιτίας αυτής της μικροδομής, η διεπιφάνεια μεταξύ των αδιάλυτων σωματιδίων BFS και του άμορφου συνδετικού υλικού θεωρήθηκε ως μία περιοχή όπου τα υλικά

απέτυχαν κατά τη δοκιμή αντοχής σε θλίψη. Παρόλα αυτά, σημείωσαν βέλτιστη αντοχή σε θλίψη 72.5 MPa.

Οι Yang et al. 2017 συμπέραναν ότι όταν η HMS με $d_{50}=42\mu\text{m}$ αναμίχθηκε με ιπτάμενη τέφρα παράχθηκαν γεωπολυμερή με μέγιστη αντοχή σε θλίψη (36 MPa) και συμπαγή δομή. Πέρα από όλες τις άλλες παραμέτρους που ενισχύουν την αντοχή σε θλίψη, η κοκκομετρία των αρχικών υλικών επίσης παίζει καταλυτικό ρόλο στην τελική απόκτηση της αντοχής σε θλίψη καθώς η αύξηση της τελευταίας είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης της κοκκομετρίας τους.

Με βάση τον πίνακα 4.12, η σκωρία με την υψηλότερη κοκκομετρία (BFS) φαίνεται να απέδωσε τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή (72.5 MPa), γεγονός που δε συνάδει με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω όσο αφορά στην επίδραση της κοκκομετρίας των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη. Ωστόσο, όπως αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 4.1, πολλές παράμετροι παίζουν ρόλο στην τελική αντοχή σε θλίψη κατά το γεωπολυμερισμό. Επομένως, δεν μπορούν να προκύψουν ακριβή συμπεράσματα όσο αφορά τη σκωρία PS που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Παρά την πολύ μικρή κοκκομετρία της ($d_{50}= 8.92\ \mu\text{m}$), ενδέχεται να μην αποδώσει υψηλή αντοχή σε θλίψη σε μελλοντική της χρήση για την παραγωγή γεωπολυμερών.

5 Συμπεράσματα-Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η χρήση των ΑΕΚΚ (τούβλο, πλακάκι), του γυαλιού, του λατερίτη Καστοριάς καθώς και των βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων (ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, σκωρία Πολωνίας) ως πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών με καλές ιδιότητες. Εξετάζονται διάφορες παράμετροι τόσο με βάση τη χημική σύσταση όσο και με βάση την κοκκομετρία των υλικών αυτών. Όσον αφορά τη χημεία συγκεκριμένα, οι σημαντικότεροι παράγοντες για την απόκτηση υψηλής αντοχής σε θλίψη είναι οι περιεκτικότητες % των οξειδίων Si και Al των υλικών, ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (και των 6 υλικών), ο λόγος $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ στα υλικά B, T, PS (ο οποίος έχει παρόμοια θετική επίδραση με το λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ στην αντοχή σε θλίψη) και τέλος ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στα υλικά G, FA. Τα υλικά ΑΕΚΚ (B,T) με $d_{50}=33.17\mu\text{m}$ και $d_{50}=29.11\mu\text{m}$ αντιστοίχα, μπορούν να αποδώσουν υψηλές αντοχές σε θλίψη εάν χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή γεωπολυμερών, εφόσον αναμιχθούν με άλλες πρώτες ύλες (σκωρία ή τσιμέντο Portland), καθώς έχουν υψηλές περιεκτικότητες (%) SiO_2 και Al_2O_3 και υψηλούς λόγους $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Οι πιθανές εφαρμογές των εν δυνάμει γεωπολυμερών από τα υλικά αυτά είναι για την κατασκευή δρόμων, πεζοδρομίων αλλά ως πυροπροστατευτικά υλικά.

Το υλικό G με $d_{50}=24.17\mu\text{m}$, παρά την υψηλή του περιεκτικότητα σε SiO_2 (65.63%) εμφανίζει ανεπιθύμητα υψηλό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ καθώς έχει πολύ χαμηλό ποσοστό σε Al_2O_3 (2.72%). Άρα δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών με ενδιάμεσες τιμές αντοχής σε θλίψη τα οποία θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογές στην τοιχοποιία. Όσον αφορά την αντοχή σε θλίψη των εν δυνάμει γεωπολυμερών από τα υλικά FA με $d_{50}=74.00\mu\text{m}$ και LK $d_{50}=51.67\mu\text{m}$, αναμένονται επίσης με ενδιάμεσες τιμές λόγω των πολύ χαμηλών περιεκτικοτήτων Al_2O_3 (13.07% και 1.34 % αντιστοίχα). Τα γεωπολυμερή που θα παραχθούν από το υλικό FA εκτιμάται ότι θα βρουν πιθανές εφαρμογές στην κατασκευαστική βιομηχανία. Τέλος, το υλικό PS παρά τη μικρή κοκκομετρία του $d_{50}=8.92\mu\text{m}$ επίσης δεν μπορεί να προσδώσει υψηλή αντοχή σε θλίψη στα γεωπολυμερή που θα παράξει διότι εκτός από χαμηλό ποσοστό Al_2O_3 (5.52%) έχει και χαμηλό ποσοστό MgO (1.30%). Τα γεωπολυμερή αυτά όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πυροπροστατευτικά υλικά.

Φυσικά, υπάρχουν και άλλοι σημαντικοί παράγοντες που παίζουν καταλυτικό ρόλο στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερικών προϊόντων όπως το pH και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος που χρησιμοποιείται ως ενεργοποιητής, το είδος του διαλύματος αυτού (συνήθως πρόκειται για NaOH ή KOH), η θερμοκρασία έψησης των γεωπολυμερών, ο χρόνος ωρίμανσής τους και ο χρόνος στερεοποίησής τους.

Οι παραπάνω παράγοντες δεν εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία καθώς δεν πραγματοποιήθηκε σύνθεση γεωπολυμερικών. Παρόλα αυτά έγινε σύγκριση των υλικών που συμμετείχαν στην εργασία με παρόμοια υλικά από διάφορες έρευνες και μελέτες, με βάση τη χημική σύσταση και την κοκκομετρία. Προκειμένου να γίνει η σύγκριση αυτή τα υλικά χαρακτηρίστηκαν μέσω διάφορων αναλύσεων όπως χημικές αναλύσεις (XRF), ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD), υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR) καθώς και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG-DTA. Η τεχνική FTIR με τη σειρά της βοηθά να εντοπιστούν οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης στα υλικά FA, LK και PS που προσδιορίζουν τις ομάδες των ατόμων που βρίσκονται στα υλικά αυτά. Τέλος, η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση που πραγματοποιείται στα υλικά LK και PS προσδιορίζει την απώλεια βάρους τους συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η καθιέρωση του γεωπολυμερισμού ως εφικτή τεχνολογία για τη διαχείριση των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων θα επιφέρει σημαντική εξοικονόμηση κόστους διάθεσης, ανακύκλωση αποβλήτων, ουσιαστική μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου.

5.2 Προτάσεις

Οι παρακάτω προτάσεις μπορούν να ληφθούν υπόψιν σε περίπτωση μελλοντικής διερεύνησης των παραμέτρων αλκαλικής ενεργοποίησης αποβλήτων:

- Η χρήση αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (τούβλο, πλακάκι) και αποβλήτων γυαλιού για τη δημιουργία γεωπολυμερών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά οικοδομών στην κατασκευαστική βιομηχανία έναντι του τσιμέντου Portland με μεγάλη βιωσιμότητα, περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη.
- Η μελέτη των υλικών AEKK και των μεταλλουργικών-μεταλλευτικών αποβλήτων για τη σύνθεση γεωπολυμερών με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (υψηλή αντοχή σε θλίψη και σε κάμψη, ανθεκτικότητα κλπ).
- Η χημική και ορυκτολογική τους ανάλυση μέσω διάφορων ποιοτικών και ποσοτικών τεχνικών μεθόδων (XRF, XRD, FTIR, TG-DTA) προκειμένου να εξεταστεί η καταλληλότητά τους για τη συμμετοχή τους στο γεωπολυμερισμό σε συνδυασμό με άλλες πρώτες ύλες (π.χ. καολινίτη, μετακαολινίτη, τσιμέντο Portland) αλλά και με τη μεταξύ τους ανάμιξη.
- Η εκτενέστερη εξέταση άλλων παραγόντων εξίσου σημαντικών για την απόκτηση υψηλής τελικής αντοχής γεωπολυμερικών προϊόντων (όπως κοκκομετρία, ορυκτολογία, pH και συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος, χρόνος και θερμοκρασία ωρίμανσης κ.α).

Βιβλιογραφία

Ελληνική

1. Βλάχου Α. (2015). Δυνατότητα γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ), Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. Γιαννοπούλου Ι. και Πάνιας Δ. (2008). Γεωπολυμερή Δομικά Υλικά από Στερεά Αργιλοπυριτικά Παραπροϊόντα. 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών, ΤΕΕ Αθήνα 21-23 Μαΐου.
3. Ζαχαράκη Δ. (2004). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
4. Θωμαΐδης Ε. 2009: Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς Ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών κεραμικών,(Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης).
5. Κωστάκης Γ. (1988). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
6. Κωστάκης Γ. (1999). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
7. Νικολαΐδης Α. (2015). Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη Κύπρου. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
8. Σταμπολιάδης Η. (1993). Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Ι, Σημειώσεις του μαθήματος, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
9. Στιβανάκης Β. (2003). Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Διεθνής

1. Arenas C., Luna Galiano Y., Leiva C., Vilches L.F, Arroyo F., Villegas R., Fernández-Pereira C. (2017). Development of a fly-ash based geopolymeric concrete with construction and demolition wastes as aggregates in acoustic barriers. *Construction and Building Materials* 134, pp. 433–442.
2. Astutiningsih S. and Y.Liu (2005). Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali, In *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 69-73.
3. Bankowski P., L. Zou, R. Hodges, P.S. Singh and M. Trigg (2002). Brown Coal Fly Ash Stabilisation by Inorganic Polymers, In *Proceedings of the International Conference on Geopolymers*, Melbourne, Australia, 28-29 October, in CD-ROM.
4. Barbosa, V.F.F., K.J.D. Mackenzie, C. Thaumaturgo, (1999). Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: *Proc. 2nd Internat. Conf. Geopolymere '99*, pp. 65–77.
5. Bartzas G., and Komnitsas K. (2015). Life cycle assessment of ferronickel production in Greece. *Resources, Conservation and Recycling* 105, pp. 113–122.
6. Barsoum M.W., Ganguly A. and Hug G. (2006). Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt. *Journal of the American Ceramic Society* 89, pp. 3788–3796.
7. Bell J.L., Gordon M. and Kriven W.M. (2005). Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26, pp. 407–413.
8. Bignozzi M.C., Manzi S., Natali M., Rickard W.D.A., Van Riessen A. (2014). Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ of ratio. *Constructions and Building Materials* 69, pp. 262-270.
9. Buchwald A., H. Hilbig and C. Kaps (2007). Alkali-activated metakaolin-slag blends-performance and structure in dependence of their composition, *Journal of Materials Science* 42, pp. 3024-3032.

10. Cheng T.W. and J.P. Chiu (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Mineral Engineering* 16, pp. 205-210.
11. Cheng H., Lin K.L., Cui R., Hwang C.L., Chang Y.M., Cheng T.W. (2015). The effects of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst–metakaolin based geopolymers *Construction and Building Materials* 95, pp. 710–720.
12. Chen, T.A., Chen, J.H., Huang, J.S. (2017). Effects of activator and aging process on the compressive strengths of alkali-activated glass inorganic binders. *Cement Concretes Composites*. 76, pp. 1-12.
13. Chen Z., Li J.S., Zhan B.J., Sharma U., Poon C. (2018). Compressive strength and microstructural properties of dry-mixed geopolymer pastes synthesized from GGBS and sewage sludge ash. *Construction and Building Materials* 182, pp. 597–607.
14. Criado M., Fernández-Jiménez A., De la Torre A.G., Palomo A. (2007). An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research* 37, pp. 671–679.
15. 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.
16. Davidovits J. and Davidovics M. (1988). Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 9, pp. 835-842.
17. Davidovits J. (1988). Geopolymer chemistry and properties. In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, 1, pp. 25-48.
18. Davidovits J. (1994). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Materials Education* 16, pp. 91–139
19. Davidovits J. (1994c). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, *Journal of Materials Education* 16, pp. 91-139.

20. 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.
21. Davidovits J. (2008). Geopolymer Chemistry and Applications, Saint-Quentin, France, Institut Géopolymère.
22. Delineau T.; Allard T.; Muller J-P.; Barres O.; Yvon J.; Cases J-M. (1994). FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays and Clay Minerals* 42, pp. 308-320.
23. Dembovska L., Bajare D., Ducman V., Korat L., Bumanis G. (2017). The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials. *Construction and Building Materials* 135, pp. 315–322.
24. Dombrowski K., A. Buchwald and M. Weil. (2007). The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers, *Journal of Materials Science* 42, pp. 3033-3043.
25. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M. and Van Deventer J.S.J. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Journal of Colloids and Surfaces, A-Physicochemical and Engineering Aspects* 269, pp. 47–58.
26. 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.
27. Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Luckey G.C., Palomo A. and Van Deventer J.S.J. (2007a). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, pp. 2917-2933.
28. Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G.C., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J. (2007b). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292, pp. 8-20.

29. El-Naggar M.R. and El-Dessouky M.I. (2017). Re-use of waste glass in improving properties of metakaolin-based geopolymers: Mechanical and microstructure examinations. *Construction and Building Materials* 132, pp. 543-555.
30. Fernández-Jiménez A. and Palomo A. (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, pp. 2259-2265.
31. Fletcher R.A., MacKenzie K.J.D., Nicholson C.L. and Shimada S. (2005). The composition range of aluminosilicate polymers. *Journal of European Ceramic Society* 25, pp. 1471-1477.
32. Fořt J., Vejmelkova E., Koňakova D., Alblova N., M., Čáchova M., Keppert M., Rovnaníková P., Černý R. (2018). Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. *Journal of Cleaner Production* 194, pp. 714-725.
33. Fraay A. (1990) Fly ash a pozzolan in concrete. PhD Thesis, Delft University of Technology, Netherlands, pp. 28–30.
34. Furlani E., Maschio S., Magnan M., Aneggi E., Andreatta F., Lekka M., Lanzutti A., Fedrizzi L. (2018). Synthesis and characterization of geopolymers containing blends of unprocessed steel slag and metakaolin: The role of slag particle size. *Ceramics International* 44, pp.5226–5232.
35. Glukhovskiy V.D, Rostovskaja G.S, Rumyna G.V. (1980). High strength slag alkaline cements. In proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement, pp. 164–8.
36. Hadi Muhammad N.S., Al-Azzawi M., Yu T. (2018). Effects of fly ash characteristics and alkaline activator components on compressive strength of fly ash-based geopolymer mortar. *Construction and Building Materials* 175, pp. 41-54.
37. Haha B.B., Lothenbach B., Saout G.L, Winnefeld F. (2012). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part II: Effect of Al_2O_3
38. Hanjitsuwan S., Phoo-ngernkham T., Li L., Damrongwiriyanupap N., Chindaprasirt P. (2018). Strength development and durability of alkali-

activated fly ash mortar with calcium carbide residue as additive. *Construction and Building Materials* 162, pp. 714-723.

39. Hefni Y., Abdel Zaher Y., Abdel Wahab M. (2018). Influence of activation of fly ash on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials* 172, pp.728–734.

40. Hermann E., C. Kunze, R. Gatzweiler, G. Kießig and J. Davidovits (1999). Solidification of various radioactive residues by géopolymère with special emphasison long-term-stability, Part I: Laboratory investigations Part II: Pilot-scale experiment, In *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, pp. 211-228.

41. Hojati M. and Radlińska A. (2017). Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements. *Construction and Building Materials* 150, pp. 808-816.

42. Hounsi A.D., Lecomte-Nana G.L., Djétéli G., Blanchart P. (2013). Kaolin-based geopolymers: effect of mechanical activation and curing process. *Construction and Building Materials* 42, pp. 105-113.

43. Iglinski B. and Buczkowsk R. (2016). Development of cement industry in Poland- History, current state, ecological aspects. A review. *Journal of Cleaner Production* 141, pp. 702-720.

44. Ikeda K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* 114, pp. 497-500.

45. Joo H.H. and H.C. Yong (2007). Physico-chemical properties of proteinbound polysaccharide from *Agaricus blazei* Murill prepared by ultrafiltration and spray drying process, *International Journal of Food Science and Technology* 42, pp. 1-8.

46. Kamseu E., Cannio M., Obonyo E.A., Tobias F., Bignozzi M.C., Sglavo V.M., Leonelli C. (2014). Metakaolin-based inorganic polymer composite: Effects of fine aggregate composition and structure on porosity

evolution, microstructure and mechanical properties. *Cement and Concrete Composites* 53, pp. 258-269.

47. Kaze C.R., Djobo J.N.Y., Nana A., Tchakoute H.K., Kamseu E., Melo U.C., Leonelli C., Rahier H. (2018). Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature. *Ceramics International* 12, pp. 13500-13532.

48. Khale D. and R. Chaudhary (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Materials Science* 42, pp. 729-746.

49. Komnitsas K and Zaharaki D. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20, pp. 1261–1277.

50. Komnitsas K., Zaharaki D., Perdikatsis V. (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *Journal of Hazardous Materials* 161, pp. 760–768.

51. Komnitsas K.A. (2011). Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities *Procedia Engineering* 21, pp. 1023 – 1032.

52. Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G. (2013). Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. *Applied Clay Science* 73, pp. 103–109.

53. Komnitsas K., Zaharaki D., Vlachou A., Bartzas G., Galetakis M. (2015). Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology* 26, pp. 368–376.

54. Komnitas K. (2016). Co-valorization of marine sediments and construction & demolition wastes through alkali activation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, pp. 4661–4669.
55. Krivenko P.V. and Kovalchuk G.Y. (2007). Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *Journal of Materials Science* 42(9), pp. 2944–2952.
56. Kumar S., Kumar R., Mehrotra S. (2010). Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. *J. Mater. Sci.* 45, pp. 607–615.
57. Lahoti M., Wong K.K., Yang E.H., Tan K.H. (2018). Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature. *Ceramics International* 44, pp. 5726–5734.
58. Lavat A.E., Trezza M.A., Poggi M. (2009). Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Management* 29, pp. 1666–1674.
59. Lee W.K.W and Van Deventer J.S.J. (2002). Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids and Surface. A* 211, pp. 49–66.
60. Lemougna P.N., Madi A.B., Kamseu E., Melo U.C., Delplancke M.P., Rahier H. (2014). Influence of the processing temperature on the compressive strength of Na activated lateritic soil for building applications. *Construction and Building Materials* 65, pp. 60–66.
61. Lemougna P.N., Wanga K., Tanga Q., Kamseu E., Billongb N., Melo U.C. (2017). Effect of slag and calcium carbonate addition on the development

of geopolymer from indurated laterite. *Applied Clay Science* 148, pp. 109–117.

62. Leong H.Y., Ong D.E.L, Sanjayan J.G., Nazari A. (2016). The effect of different Na_2O and K_2O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer. *Construction and Building Materials* 106, pp. 500–511.

63. Lloyd R.R., Provis J.L., Smeaton K., Van Deventer J.S.J. (2009). Spatial distribution of pores in fly-ash based inorganic polymer gels visualized by Wood's metal intrusion. *Microporous and Mesoporous Materials* 126, pp. 32-39.

64. Lu J.X. and Poon C.S. (2018). Use of waste glass in alkali activated cement mortar. *Construction and Building Materials* 160, pp. 399-407.

65. Maragkos I., Giannopoulou I.P., Pantias D. (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Minerals Engineering* 22, pp. 196-203.

66. McCormick A.V., Bell A.T., Radke, C.J. (1989). Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *Journal of Physical Chemistry*. 93, pp. 1741-1744.

67. Nadoushan M.J. and Ramezaniapour A.A. (2016). The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 111, pp. 337–347.

68. Nazari, A., Bagheri, A., Riahi, S. (2011). Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. *Material Science Engineering A: Structural Material Properties, Microstructure and Processing* 528 (24), pp.7395-7401.

69. Pacheco-Torgal F. and Jalali S. (2010). Reusing ceramic wastes in concrete. *Construction and Building Materials* 24, pp.832-838.

70. Palomo A, Grutzeck M.W, Blanco M.T. (1999). Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement Concrete Res.* 29, pp. 1323–1329.
71. Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th. and Kakali G. (2007). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science* 42, pp. 2967-2973.
72. Papias D., Giannopoulou I., Perraki T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301, pp. 246–254.
73. Panizza M., Natali M., Garbin E., Tamburini S., Secco M. (2018). Assessment of geopolymers with Construction and Demolition Waste (CDW) aggregates as a building material. *Construction and Building Materials* 181, pp.119–133.
74. Phair J.W. (2001). Compositional Effects and Microstructure of Fly Ash-Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia
75. Piatak N.M. (2018). Environmental Characteristics and Utilization Potential of Metallurgical Slag. *Environmental Geochemistry* (Second Edition), pp. 487-519.
76. Provis J.L., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Chem. Mater.* 17(12), pp. 3075-3085.
77. Provis J.L. and J.S.J. Van Deventer. (2007). Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry, *Journal of Materials Science* 42, pp. 2974-2981.
78. Provis J.L., P.A. Walls and J.S.J. Van Deventer (2008). Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts, *Chemical Engineering Science* 63, pp. 4480-4489.

79. Provis J.L., C.Z. Yong, P. Duxson and J.S.J. Van Deventer. (2009). Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 336, pp. 57-63.
80. Provis J.L and Van Deventer J.S.J. (2014) .Alkali Activated Materials: State-of-the-art Report. RILEM TC 224-AAM, Springer, Dordrecht.
81. Puertas F. and Torres-Carrasco M. (2014). Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization. *Cement and Concrete Research* 57, pp. 95–104.
82. Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Wastiels J. and Wu X. (1996). Low temperature synthesized aluminosilicate glasses Part I: low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Journal of Materials Science* 31, pp. 71-79.
83. Ramosa G.A., Pelisser F., Gleize P.J.P., Bernardin A.M., Michel M.D. (2018). Effect of porcelain tile polishing residue on geopolymer cement. *Journal of Cleaner Production* 191, pp. 297-303.
84. Reddy M.S., Dinakar P., Rao B.H. (2016). A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. *Microporous and Mesoporous Materials* 234, pp. 12-23.
85. Rowles M and O'Connor B. (2003). Chemical optimization of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite. *J. Mater. Chem.* 13, pp. 1161-1165.
86. Ryu G.S., Lee Y.B., Taek Koh K., Chung Y.S. (2013). The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Construction and Building Materials* 47, pp. 409–418.

87. Sassoni, E., Pahlavan, P., Franzoni, E., Bignozzi, M.C., 2016. Valorization of brick waste by alkali-activation: a study on the possible use for masonry repointing. *Ceram. Int.* 42 (13), pp. 14685-14694.
88. Scrivener K.L and Kirkpatrick R.J. (2008). Innovation in Use and Research on Cementitious Material. *Cement and Concrete Research* 38 (2), pp. 128-136.
89. Shi C. and A. Fernández-Jiménez (2006). Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal Hazardous Materials B* 137, pp. 1656-1663.
90. Silva P.D, Sagoe-Crenstil K., Sirivivatnanon V. (2007). Kinetics of geopolymerization: role of Al_2O_3 and SiO_2 , *Cement Concrete Research* 37, pp. 512-518.
91. Sofi M., J.S.J. Van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey (2007). Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs), *Cement Concrete Research* 37, pp. 251-257.
92. Soutsos M., Boyle A.P., Vinai R., Hadjierakleous A., Barnett S.J. (2016). Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials* 110, pp. 355–368.
93. Subaer and A. Van Riessen (2007). Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. *Journal of Materials Science* 42(9), pp. 3117-3123.
94. Tchakoute H.K, Elimbi A, Yanne E, Djangang C.N. (2013). Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cement and Concrete Composites* 38, pp. 75-81.
95. Torres- Carrasco M., Rodryguez-Puertas C., Alonso M.D.M. (2015). Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behavior. *TT. The Journal of the Spanich Ceramic and Glass Society* 54, pp. 45–57.

96. Torres-Carrasco M. and Puertas F. (2017). Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products. *Construction and Building Materials* 139, pp. 342–354.

97. Van Jaarsveld J.G.S, Deventer J.S.J, Lorenzen L. (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B* 29, pp. 283–91.

98. Van Jaarsveld J.G.S and Deventer J. (1999). The effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers. *Ind.Eng.Res.* 38, pp. 3932–41.

99. Van Jaarsveld J.G.S. (2000). The Physical and Chemical Characterization of Fly Ash Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.

100. Van Jaarsveld J.G.S, Deventer J.S.J, Lukey G.C. (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers. *Chem Eng J* 89, pp. 63–73.)

101. Wan Q., Rao F., Song S., García R.E., Estrella R.M., Patiño C.L., Zhang Y. (2017). Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites* 79, pp. 45-52.

102. Wang W., Chen B., Wang H., Chou H. (2016). A study of the engineering properties of alkali-activated waste glass material (AAWGM). *Construction and Building Materials* 112, pp. 962–969.

103. Wang W., Wang H., Tsai H. (2016). Study on engineering properties of alkali-activated ladle furnace slag geopolymer. *Construction and Building Materials* 123, pp. 800–805.

104. Wang C.C., Wang H., Chen B., Peng Y. (2017). Study on the engineering properties and prediction models of an alkali-activated mortar material containing recycled waste glass. *Construction and Building Materials* 132, pp. 130-141.
105. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (1999). The geopolymerisation of natural alumino-silicates. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, June 30-July 2, pp. 43-64.
106. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59(3), pp. 247-266.
107. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2000b). Ab initio calculations on the five-membered alumino-silicate framework rings model: implications for dissolution in alkaline solutions. *Journal of Computers and Chemistry* 24, pp. 391-404.
108. Xu H. (2001). *Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
109. Xu H and Van Deventer J.S.J. (2002). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15, pp. 1131–1139.
110. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2002a). Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. *Cement and Concrete Research* 32, pp. 1705-1716.
111. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2002b). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15, pp. 1131-1139.

112. Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2003). The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspar. *Journal of Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects* 216, pp. 27-44.
113. Yang T., Wu O., Zhu H., Zhang Z. (2017). Geopolymer with improved thermal stability by incorporating high-magnesium nickel slag. *Construction and Building Materials* 155, pp. 475–484.
114. Yip C.K. and J.S.J. Van Deventer (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, *Journal of Materials Science* 38, pp. 3851-3860.
115. Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L. and Van Deventer J.S.J. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerization. *Cement and Concrete Research* 38, pp. 554-564.
116. Yunsheng Z., Wei S., Qianli C., Lin C. (2007). Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 143, pp. 206–213.
117. Zaharaki D., Galetakis M., Komnitsas K. (2016). Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. *Construction and Building Materials* 121, pp. 686–693.
118. Zhang S., Keulen A., Arbia K., Yea G. (2017). Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system. *Cement and Concrete Research* 102, pp. 29-40.
119. Zhang Z., Zhu Y., Yang T., Li L., Zhu H., Wang H. (2017). Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: A case study of high-magnesium nickel slag. *Journal of Cleaner Production* 141, pp. 463-471.

120. Zhang H.Y., Kodur V., Wu B., Yan J., Yuan Z.S. (2018). Effect of temperature on bond characteristics of geopolymer concrete. *Construction and Building Materials* 163, pp. 277–285.

121. Zhang L. and Yue Y. (2018). Influence of waste glass powder usage on the properties of alkali-activated slag mortars based on response surface methodology. *Construction and Building Materials* 181, pp. 527–534.

Διαδίκτυο

1. <http://www.geopolymer.gr> , Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 15/06/18
2. <http://www.ypeka.gr>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 10/06/18
3. <http://www.orykta.gr> , Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης : 25/08/18
4. <http://www.scienceinpoland.pap.pl/en>, Ημερομηνία τελευταίας πρόσβασης: 5/09/18