

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΟΙΧΟΠΟΙΙΑΣ****Δ. Κιούπης, Α. Γαϊτάνης, Α. Σκαροπούλου, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη\***

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Τ.Κ. 15773, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[kakali@central.ntua.gr](mailto:kakali@central.ntua.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την εναλλακτική διαχείριση Αποβλήτων Κατασκευών και Κατεδαφίσεων. Συγκεκριμένα, προτείνεται η επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων τούβλου ως πρώτη ύλη για την παρασκευή γεωπολυμερών, μιας κατηγορίας δομικών υλικών με μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Η αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών τούβλου με την μέθοδο Taguchi κατέδειξε ότι οι παράμετροι με τη μεγαλύτερη συμβολή στη μηχανική συμπεριφορά των υλικών είναι η αλκαλικότητα και η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο. Η παραλαβή προϊόντων με ενισχυμένες θλιπτικές αντοχές (της τάξης των 41 MPa) επιτυγχάνεται με τον εξής συνδυασμό συνθετικών παραμέτρων:  $[Si]/R_2O = 1$ ,  $R/Al = 1.0$ ,  $Na/Na+K = 0.5$ ,  $T = 90^\circ C$  και  $t = 72h$ .

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα Απόβλητα Κατασκευών και Κατεδαφίσεων (Α.Κ.Κ.) αποτελούν τα πιο βαριά και ογκώδη απόβλητα που δημιουργούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) αλλά και παγκοσμίως, ενώ η απόθεση τους δημιουργεί σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2008/98/EC, τα κράτη μέλη της Ε.Ε. υποχρεούνται να φτάσουν σε ρυθμούς ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των Α.Κ.Κ. της τάξης του 70% μέχρι το τέλος του 2020<sup>[1]</sup>. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως η εναλλακτική διαχείριση των Α.Κ.Κ. αποτελεί σύγχρονη και επιτακτική ανάγκη.

Σημαντικό τμήμα των Α.Κ.Κ., όπως τα υλικά τοιχοποιίας (πχ τούβλα), είναι αργιλοπυριτικής σύστασης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την ανάπτυξη εναλλακτικών δομικών υλικών μέσω της τεχνικής του γεωπολυμερισμού<sup>[2]</sup>. Τα γεωπολυμερή αποτελούν μια νέα κατηγορία δομικών υλικών τα οποία παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες, συγκρινόμενα με τα συμβατικά δομικά υλικά, όπως ταχεία ανάπτυξη αντοχών και ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον<sup>[3]</sup>. Σημαντικό τους πλεονέκτημα είναι ότι αποτελούν μία βιώσιμη και οικονομική λύση για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων και αποβλήτων, τα οποία μετατρέπονται σε δομικά υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Στην παρούσα εργασία απόβλητα τοιχοποιίας (τούβλα) επαναχρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για την παρασκευή γεωπολυμερών. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η αριστοποίηση συγκεκριμένων παραμέτρων, όπως η ποσότητα του διαλυτού πυριτίου ( $[Si]/R_2O = 0.0-2.0$ ,  $R:Na$  ή  $K$ ), η αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης ( $R/Al = 0.4-1.0$ ), η επιλογή του αλκαλίου ( $Na/Na+K = 0-1$ ), η θερμοκρασία ( $T_c = 25-90^\circ C$ ) και ο χρόνος ωρίμανσης ( $t = 24-72h$ ) των δοκιμίων. Για την αριστοποίηση της σύνθεσης χρησιμοποιήθηκε ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi. Στη συνέχεια έγινε χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τέλος, μετρήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών.

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Τα απόβλητα τούβλων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία προέρχονται από ανεγέρσεις και κατεδαφίσεις κτηρίων του νομού Αττικής. Η χημική τους σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Πριν την εφαρμογή της, η πρώτη ύλη αλέστηκε και το μέσο μέγεθος κόκκων ( $d_{50}$ ) ήταν περίπου 20  $\mu m$ . Η προαναφερθείσα κοκκομετρία είναι τυπική για υλικά που χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό τομέα.

**Πίνακας 1.** Χημική σύσταση της πρώτης ύλης (% κ.β.).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	L.O.I.
51.31	14.62	8.45	6.33	8.10	2.28	0.57	0.44	0.66	0.08	0.04	39.70

Η σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνει αρχικά την παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης το οποίο είναι έντονα αλκαλικό (NaOH ή KOH) και προκαλεί την διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών φάσεων και την ενεργοποίηση των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού. Το διάλυμα περιέχει επίσης διαλυτό Si υπό μορφή υδατικού κολλοειδούς διαλύματος πυριτίας 50% κ.β. Στη συνέχεια γίνεται μηχανική ανάμειξη της πρώτης ύλης (απόβλητα τούβλων) με το διάλυμα ενεργοποίησης και το μίγμα τοποθετείται σε ανοξείδωτες μήτρες των 50x50x50mm. Τέλος, πραγματοποιείται η θερμική ωρίμανση των δοκιμίων σε συγκεκριμένους χρόνους και θερμοκρασίες. Οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων μετρούνται 7 μέρες μετά το τέλος της ωρίμανσης.

Το πρώτο σκέλος του πειραματικού μέρους περιλαμβάνει την διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων με την μέθοδο της μεταβολής ενός παράγοντα τη φορά. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι ο μοριακός λόγος [Si]/Na<sub>2</sub>O που καθορίζει την ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης, ο μοριακός λόγος Na/Al που σχετίζεται με την αλκαλικότητα του αρχικού διαλύματος και ο λόγος μαζών στερεά προς υγρά (solids/liquids) που επιδρά στην εργασιμότητα των μιγμάτων. Τα προκαταρκτικά πειράματα βοήθησαν στην επιλογή του εύρους τιμών των παραμέτρων σύνθεσης για την αριστοποίηση της γεωπολυμερικής σύνθεσης.

Το δεύτερο σκέλος του πειραματικού μέρους σχετίζεται με την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών τούβλου. Ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός με την μέθοδο Taguchi επιτρέπει την εξαγωγή της συνδυαστικής επίδρασης των προς εξέταση παραμέτρων με την διεξαγωγή του ελάχιστου αριθμού πειραμάτων. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για να διερευνηθούν είναι οι εξής: α) ο μοριακός λόγος [Si]/R<sub>2</sub>O που συσχετίζει την ποσότητα του διαλυτού πυριτίου με την ποσότητα αλκαλίου (R: Na ή K), β) ο μοριακός λόγος R/Al που συνδέει την ποσότητα αλκαλίων που περιέχονται στο διάλυμα ενεργοποίησης με την ποσότητα Al της πρώτης ύλης και γ) ο λόγος Na/(Na + K) που αφορά το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στο διάλυμα ενεργοποίησης. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι εξεταζόμενες παράμετροι και τα εύρη τιμών του μοντέλου πειραμάτων Taguchi.

**Πίνακας 2.** Παράμετροι και επίπεδα τιμών για το πειραματικό μοντέλο Taguchi.

Παράμετροι	Στάθμη 1	Στάθμη 2	Στάθμη 3
[Si]/R <sub>2</sub> O	0	1	2
(R/Al)	0.4	0.7	1.0
Na/(Na + K)	0.0	0.5	1.0

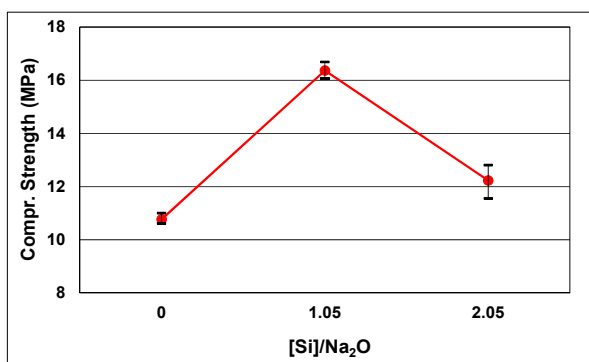
Ύστερα από την ανάλυση με τη μέθοδο Taguchi, έγινε προσπάθεια αριστοποίησης των συνθηκών ωρίμανσης. Για την ωρίμανση των δοκιμίων επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες των 50, 70 και 90°C ενώ οι εξεταζόμενοι χρόνοι ήταν οι 24, 48 και 72h.

Τα τελικά προϊόντα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπεράυθρου (FTIR) σε όργανο Jasco 4200 TypeA. Τα φάσματα ελήφθησαν σε εύρος από 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> με χρήση της τεχνικής με παστίλια KBr. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) για την μελέτη των κρυσταλλικών φάσεων όλων των προϊόντων. Το περιθλασόμετρο ήταν το BrukerD8 ADVANCE με ακτινοβολία CuKα1 (λ=1.5405 Å), και συνθήκες λειτουργίας 40 kV και 40 mA. Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συνεχής σάρωση σε εύρος γωνιών περίθλασης 5–70°, βήμα σάρωσης 0.01°/s και χρόνος βήματος 1sec.

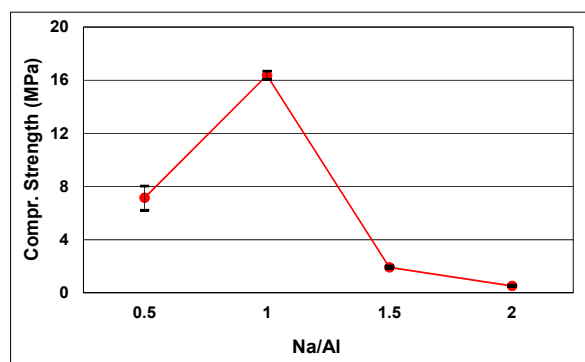
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα προκαταρκτικά πειράματα τα οποία διεξήχθησαν με την μέθοδο αλλαγής ενός παράγοντα την φορά. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η επίδραση (α) του διαλυτού πυριτίου ( $[Si]/Na_2O$ ), (β) της αλκαλικότητας ( $Na/Al$ ) και (γ) του λόγου στερεών προς υγρών ( $s/l$ ) στις θλιπτικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών. Τα πειράματα όπου μελετάται η επίδραση του μοριακού λόγου  $[Si]/Na_2O$  πραγματοποιήθηκαν με λόγους  $Na/Al = 1$  και  $s/l = 3.6$ . Αντίστοιχα, τα πειράματα που εξετάζεται ο μοριακός λόγος  $Na/Al$  έγιναν με λόγους  $[Si]/Na_2O = 1.05$  και  $s/l = 3.6$ . Τέλος, στην περίπτωση του λόγου  $s/l$  οι άλλες παράμετροι παρέμειναν σταθερές στις τιμές  $[Si]/Na_2O = 1.05$  και  $Na/Al = 1$ .

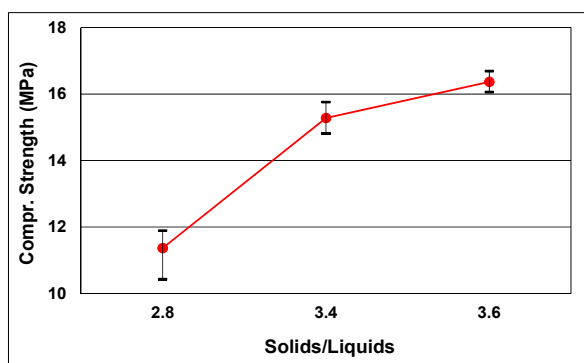
Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ύπαρξη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί την παραλαβή προϊόντων με αυξημένες μηχανικές ιδιότητες. Το διαλυτό πυρίτιο αντιδρά με το  $Al$  της πρώτης ύλης, το οποίο εισέρχεται πρώτο στο διάλυμα κατά το στάδιο της διαλυτοποίησης, σχηματίζοντας ολιγομερή τα οποία πολυμερίζονται προς γεωπολυμερικές δομές<sup>[4]</sup>. Η θετική επίδραση του διαλυτού  $Si$  στις θλιπτικές αντοχές των δειγμάτων έχει μία ανώτατη τιμή ( $[Si]/Na_2O = 1.05$ ) που πέραν αυτής παρατηρείται πτώση των μηχανικών αντοχών. Φαίνεται, ότι η υψηλή περιεκτικότητα διαλυτού  $Si$  στο διάλυμα ενεργοποίησης μετατοπίζει την αντίδραση διαλυτοποίησης του  $Si$  της πρώτης ύλης προς τα αριστερά, καθυστερώντας τον γεωπολυμερισμό της.



(α)



(β)



(γ)

**Σχήμα 1.** Επίδραση συνθετικών παραμέτρων στις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων. (α) μοριακός λόγος  $[Si]/Na_2O$ , (β) μοριακός λόγος  $Na/Al$  και (γ) λόγος μαζών  $solids/liquids$ .

Όσον αφορά την αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης παρατηρείται μία άνοδο στις μηχανικές αντοχές μέχρι την τιμή  $Na/Al=1$  και έπειτα πτώση των αντοχών των παραγόμενων προϊόντων. Η υψηλή αλκαλικότητα των διαλυμάτων ενεργοποίησης είναι αρχικά ευεργετική για τον γεωπολυμερισμό καθώς τα αλκάλια βοηθούν στην διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης και παρέχουν εξισορρόπηση φορτίου στο γεωπολυμερικό πλέγμα<sup>[4]</sup>. Ιδιαίτερα υψηλές τιμές της αλκαλικότητας, ωστόσο, δεν επιφέρουν περαιτέρω διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, αντίθετα η

περίσσεια αλκαλίων ενανθρακώνεται προκαλώντας υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών των δοκιμών.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του νερού (solids/liquids) στον γεωπολυμερισμό των τούβλων. Οι υψηλότερες θλιπτικές αντοχές επιτεύχθηκαν για λόγο solids/liquids= 3.6 (16.4MPa). Αύξηση της ποσότητας νερού άρα και ταυτόχρονη μείωση του λόγου solids/liquids οδήγησε σε τελικά προϊόντα με υποβαθμισμένες μηχανικές αντοχές. Η αύξηση της ποσότητας του νερού μειώνει το pH του διαλύματος ενεργοποίησης έχοντας ως αποτέλεσμα την μειωμένη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης η οποία είναι απαραίτητη για τον γεωπολυμερισμό. Αύξηση του λόγου solids/liquids άνω του 3.6 οδήγησε σε προβλήματα ανάμιξης των πρώτων υλών και κακή εργασιμότητα του μίγματος με αποτέλεσμα να μην καταστεί δυνατή η παραλαβή τελικών προϊόντων.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων, επιλέχθηκαν τα εύρη των παραγόντων και σχεδιάστηκαν οι δοκιμές για την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών τούβλου, με βάση τη μέθοδο Taguchi. Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει το σύνολο των πειραμάτων του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi για την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών τούβλου μαζί με τις αντίστοιχες τιμές θλιπτικών αντοχών.

**Πίνακας 3.** Παράμετροι σύνθεσης και θλιπτικές αντοχές για τα παραγόμενα γεωπολυμερή.

Πείραμα	[Si]/R <sub>2</sub> O	R/Al	Na/Na+K	Θλιπτική Αντοχή (MPa)			Μέση Τιμή (Μ.Τ.)
				(1)	(2)	(3)	
1	0.0	0.40	0.00	2.46	2.25	2.26	2.32
2	0.0	0.70	0.50	15.36	12.90	14.90	14.39
3	0.0	1.00	1.00	12.30	12.00	12.59	12.29
4	1.0	0.40	0.50	14.48	14.05	14.94	14.49
5	1.0	0.70	1.00	25.71	23.07	24.86	24.54
6	1.0	1.00	0.00	36.04	36.81	36.44	36.43
7	2.0	0.40	1.00	6.62	4.91	6.36	5.96
8	2.0	0.70	0.00	8.32	8.29	9.51	8.71
9	2.0	1.00	0.50	32.49	29.80	37.68	33.32

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται, διαγραμματικά, η επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων στις θλιπτικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών. Επίσης δίνεται η % συμβολή καθενός από τους παράγοντες που μελετήθηκαν στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών όπως προέκυψε ύστερα από την μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων μέσω της ανάλυσης ANOVA.

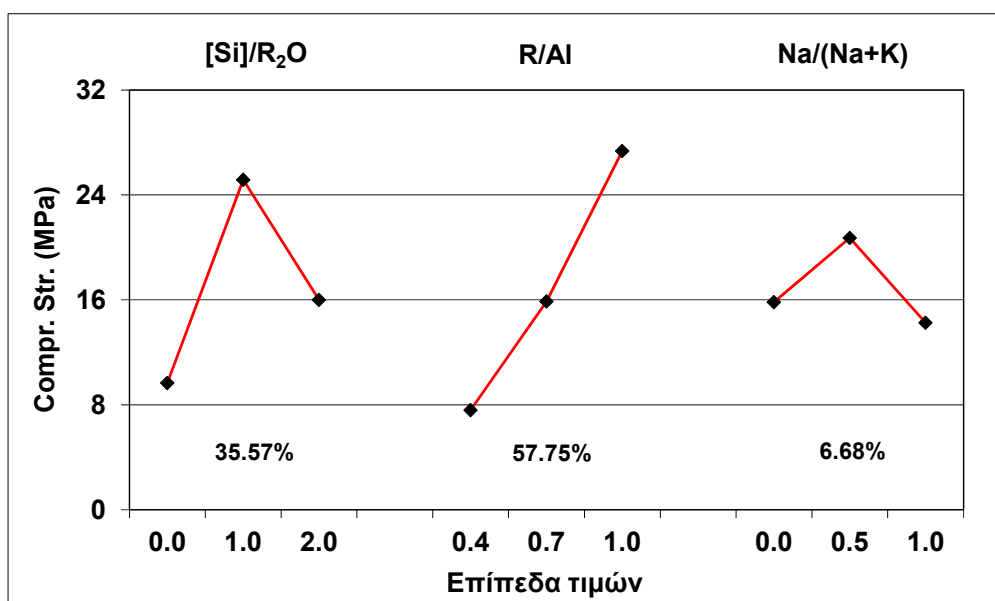
Ο παράγοντας που επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στην ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών τούβλου είναι ο μοριακός λόγος R/Al. Ο λόγος αυτός διαμορφώνει κατά 58% τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Η αύξηση του λόγου R/Al από 0.4 σε 1.0 έχει ως αποτέλεσμα τον υπερτριπλασιασμό των θλιπτικών αντοχών φτάνοντας τα 27 MPa.

Η ποσότητα του διαλυτού Si ([Si]/R<sub>2</sub>O) στο διάλυμα ενεργοποίησης αποτελεί τον δεύτερο πιο δραστικό παράγοντα. Σύμφωνα με το Σχήμα 2, ο συγκεκριμένος παράγοντας συμβάλλει κατά 36% στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών. Η αύξηση του λόγου [Si]/R<sub>2</sub>O από 0 σε 1 ευνοεί την ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών υποδηλώνοντας πως η παρουσία διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι ευεργετική στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Η προαναφερθείσα μεταβολή οδηγεί στον υπερδιαπλασιασμό των θλιπτικών αντοχών (από 10 MPa σε 25 MPa). Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του διαλυτού πυριτίου ([Si]/R<sub>2</sub>O > 1) οδηγεί στην μείωση της αντοχής των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η συμβολή του λόγου Na/(Na+K) στις θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών τούβλου είναι περιορισμένη (7%). Η χρήση μίγματος νατρίου και καλίου στα

διαλύματα ενεργοποίησης των γεωπολυμερών ευνοεί οριακά την ανάπτυξη υψηλότερων αντοχών.

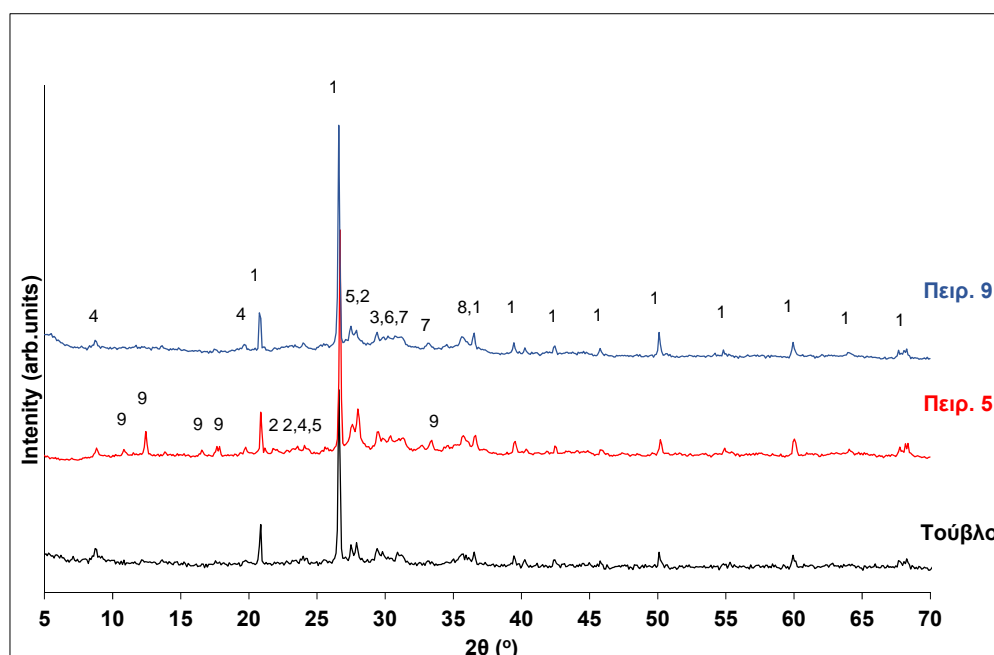
Συνοψίζοντας, η ανάλυση των αποτελεσμάτων του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi έδειξε πως οι βέλτιστες τιμές παραμέτρων για την σύνθεση γεωπολυμερών τούβλου είναι οι εξής:  $[Si]/R_2O=1$ ,  $R/Al=1.0$  και  $Na/Na+K=0.5$ . Για να επαληθευτούν τα αποτελέσματα της αριστοποίησης πραγματοποιήθηκε σύνθεση δοκιμίων σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες όπως αυτές προβλέπονται από τη μέθοδο Taguchi. Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή μηχανικών αντοχών για την βέλτιστη σύνθεση υπολογίστηκε 40.98 MPa ενώ η προβλεπόμενη τιμή θλιπτικών αντοχών σύμφωνα με την ανάλυση ANOVA για 95% στάθμη σημαντικότητας είναι  $39.3574 \pm 4.7551$  MPa. Όπως γίνεται φανερό η πειραματική τιμή θλιπτικών αντοχών συμφωνεί με την προβλεπόμενη, εμπίπτοντας εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ορθότητα των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από την μαθηματική επεξεργασία με βάση την ANOVA.



Σχήμα 2. Επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων στις θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών.

Τα παραγόμενα γεωπολυμερή εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και φασματοσκοπία υπεράυθρου (FTIR). Συγκεκριμένα, τα Σχήματα 3 και 4 παρουσιάζουν ενδεικτικά ακτινογραφήματα XRD και φάσματα FTIR των παραγόμενων γεωπολυμερών, αντίστοιχα.

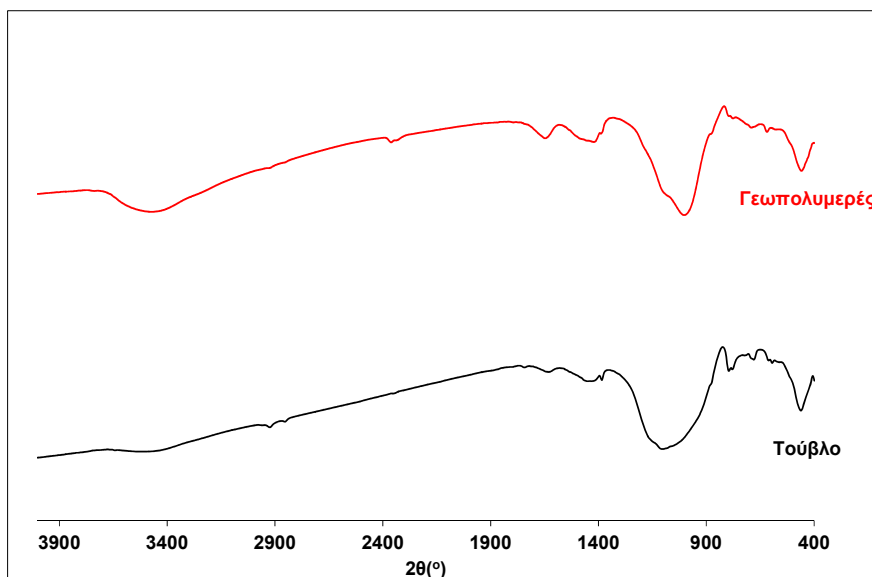
Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στα απόβλητα των τούβλων είναι ο χαλαζίας, ο αλβίτης, ο διοψίδιος, ο μοσχοβίτης, ο μικροκλίνης και διάφορες ανθρακικές ενώσεις του καλίου και του ασβεστίου. Τα ακτινογραφήματα των παραγόμενων γεωπολυμερών περιέχουν όλες τις κρυσταλλογραφικές φάσεις της πρώτης ύλης. Μία διαφοροποίηση που παρατηρείται, εντοπίζεται στην περιοχή των 20-40° και σχετίζεται με την αύξηση της άμορφης φάσης στην περίπτωση των τελικών προϊόντων. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη γεωπολυμερισμού. Επίσης, προϊόντα τα οποία έχουν παρασκευαστεί με χαμηλό διαλυτό πυρίτιο ( $[Si]/R_2O \leq 1$ ) και περιέχουν νάτριο ως πηγή αλκαλίου εμφανίζουν νέες κορυφές στα ακτινογραφήματά τους που αποδίδονται σε ύπαρξη ζεολιθικών δομών όπως ο φιλιψίτης (Σχήμα 3, Πειρ. 5). Η δημιουργία ζεολίθων εντός της γεωπολυμερικής μήτρας έχει αρνητική επίδραση στις μηχανικές αντοχές των παραγόμενων προϊόντων [8]. Η αύξηση του διαλυτού πυριτίου ( $[Si]/R_2O > 1$ ) ή οι έντονες αλκαλικές συνθήκες ( $R/Al = 1.0$ ) οδηγούν στην εξαφάνιση αυτών των φάσεων (Σχήμα 3, Πειρ. 9).



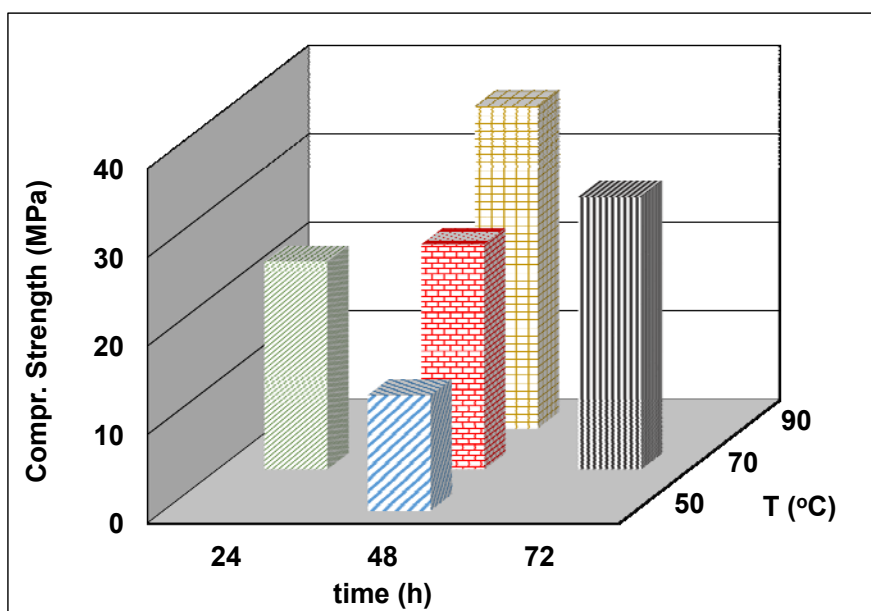
**Σχήμα 3.** Επιλεγμένα ακτινογραφήματα XRD των παραγόμενων γεωπολυμερών και της πρώτης ύλης. (1: Χαλαζιάς, 2: Αλβίτης, 3: Ασβεστίτης, 4: Μοσχοβίτης, 5: Μικροκλίνης, 6: Διοψίδιος, 7: Ανθρακικό Κάλιο – Ασβέστιο, 8: Μαγκεμίτης και 9: Φιλιψίτης)

Η κύρια παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ του φάσματος FTIR της πρώτης ύλης και των φασμάτων των γεωπολυμερών αφορά στην απορρόφηση που σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al. Στην περίπτωση των γεωπολυμερών η απορρόφηση αυτή γίνεται οξύτερη και μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς. Η μετατόπιση αυτή είναι ενδεικτική της υποκατάστασης του Si από Al και χαρακτηριστική του γεωπολυμερισμού. Ο δεσμός Al-O είναι ασθενέστερος του δεσμού Si-O και οι ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού αυτού απορροφούν στην περιοχή μεταξύ 950 και 1080  $\text{cm}^{-1}$ . Η περιοχή μεταξύ των 1080 και 1250  $\text{cm}^{-1}$  αφορά στις απορροφήσεις του δεσμού Si-O. Στο φάσμα της πρώτης ύλης παρατηρούμε αυξημένη παρουσία των δεσμών Si-O ενώ στην περίπτωση των γεωπολυμερών, η μετατόπιση του μεγίστου της απορρόφησης αυτής υποδεικνύει την αύξηση δεσμών Al-O. Οι δονήσεις κάμψης Si-O-Si και Si-O-Al στους  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$  δεν είναι το ίδιο ευαίσθητες στην υποκατάσταση του Si από Al. Όλες οι παραπάνω μεταβολές συνάδουν με τον σχηματισμό του αργιλοπυριτικού δικτύου σε μία πολυμερική δομή [9].

Ύστερα από την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών τούβλου μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης (θερμοκρασία και χρόνος) στις θλιπτικές αντοχές των τελικών προϊόντων. Για την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Taguchi. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (50, 70 και 90°C) και τον χρόνο ωρίμανσης (24, 48 και 72 h). Δεν εξετάστηκαν εντονότερες συνθήκες επειδή θεωρήθηκαν ενεργειακά και οικονομικά ασύμφωρα. Όπως είναι φανερό, μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 50 στους 90°C επιφέρει αύξηση των αντοχών κατά 65%. Έτσι, ως βέλτιστη θερμοκρασία ωρίμανσης επιλέχθηκε αυτή των 90°C. Κατά αντίστοιχο τρόπο, η ωρίμανση των δοκιμών για 72 h εμφανίζει τις μέγιστες αντοχές. Με αυτό το σκεπτικό, ως βέλτιστος χρόνος ωρίμανσης των δοκιμών θεωρήθηκε αυτός των 72 h.



Σχήμα 4. Φάσματα FTIR της πρώτης ύλης και ενός γεωπολυμερισμένου τούβλου.



Σχήμα 5. Θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών τούβλου σε συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας ωρίμανσης.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, απόβλητα τούβλων χρησιμοποιήθηκαν, επιτυχώς, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή γεωπολυμερών. Ως εκ τούτου προτείνεται ένας εναλλακτικός δρόμος στην διαχείριση των Α.Κ.Κ. όπου μπορούν να παραληφθούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi οδήγησε στην αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών από απόβλητα τούβλου. Ο συνδυασμός των παραμέτρων που ευνοεί την παραλαβή καλώς γεωπολυμερισμένων υλικών είναι:  $[Si]/R_2O=1$ ,  $R/Al=1.0$  και  $Na/Na+K=0.5$ . Οι βέλτιστες συνθήκες ωρίμανσης είναι  $T=90^{\circ}C$  και  $t=72$  h.

Ο παράγοντας με την μεγαλύτερη συμβολή στις μηχανικές αντοχές των προϊόντων είναι η αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης ( $R/Al$ ) ενώ το είδος του αλκαλίου ( $Na$  ή  $K$ ) έχει μόνο οριακή επίδραση στην ανάπτυξη των αντοχών. Τα παραγόμενα γεωπολυμερή εμφάνισαν ένα εύρος θλιπτικών αντοχών από 2 έως 41 MPa.

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου “Green Integrated Structural Elements for Retrofitting and New Construction of Buildings GreenINSTRUCT”, χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια του προγράμματος Horizon2020.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] del Rio Merino M , Navarro J,Saez P. (2011). *OpenConstr. Build. Technol. J.*, 5:124 – 130.
- [2] Komnitsas K, Zaharaki D, Vlachou A, Bartzas G, Galetakis M. (2015). *Adv. Powder Technol.*, 26:368–376.
- [3] Provis JL, Palomo A, Shi C. (2015). *Cem. Concr. Res.*, 78:110–125.
- [4] Duxson P, Mallicoat SW, Lukey GC, Kriven WM, van Deventer JSJ. (2007). *Coll. Surf. A: Physicochem Eng. Asp.*, 292(1):8–20