

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΔΟΜΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ**

ISUFAJ LORENA

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Γ. ΚΑΚΑΛΗ
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ
Σεπτέμβριος 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Η εκπόνησή της είναι μέρος του Προγράμματος Σπουδών της σχολής και αφορά τους τελειόφοιτους φοιτητές.

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών μέσω της αντίδρασης γεωπολυμερισμού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πρώτες ύλες τούβλου από απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων και διερευνήθηκε η επίδραση συγκεκριμένων παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό.

Για την ολοκλήρωση και συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

Την κ. Κακάλη Γλυκερία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., για την ανάθεση της εργασίας και για τις πολύτιμες συμβουλές της κατά την διάρκεια της συγγραφής της εργασίας.

Τον κ. Κιούπη Δημήτρη, Δρ. Ε.Μ.Π., που ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων στο εργαστήριο, αλλά και κατά την συγγραφή της εργασίας. Η βοήθειά του ήταν πολύ καθοριστική και πολύ χρήσιμη και τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την υπομονή του.

Τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για την καλή συνεργασία και τις χρήσιμες συμβουλές τους όλο αυτό το διάστημα.

Τους γονείς μου, Gezim και Lavdië, που με στήριξαν με κάθε τρόπο καθ' όλη την διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής προκειμένου να πετύχω τους προσωπικούς μου στόχους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μια προσπάθεια διερεύνησης της αξιοποίησης αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών μέσω της αντίδρασης γεωπολυμερισμού. Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον τομέα των κατασκευών και όχι μόνο, λόγω της ικανότητάς τους να διαμορφώσουν βελτιωμένες κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με την σύσταση των πρώτων υλών και τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών έναντι των άλλων δομικών υλικών είναι η δυνατότητα αξιοποίησης παραπροϊόντων της βιομηχανίας και αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) ως πρώτες ύλες και η απαίτηση χαμηλών θερμοκρασιών για την σύνθεσή τους. Έτσι, επιτυγχάνεται μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας και σημαντική μείωση των εκπομπών CO₂. Η σύνθεσή τους είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και ενός αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης.

Στη συγκεκριμένη εργασία, μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο, διαφορετικής προέλευσης, τούβλων από ΑΕΚΚ στον γεωπολυμερισμό. Συγκεκριμένα, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τούβλα αποδεκτά προς χρήση για την κατασκευή και απορριπτόμενα κατά την παραγωγική διαδικασία. Αρχικά, έγινε χαρακτηρισμός των πρώτων υλών όσον αφορά την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Στη συνέχεια, με χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, πραγματοποιήθηκε αριστοποίηση των δύο πρώτων υλών και διερευνήθηκε η επίδραση των παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό. Ο χαρακτηρισμός των γεωπολυμερών επιτεύχθηκε με χρήση των μεθόδων ανάλυσης XRD και FTIR. Τέλος, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο πρώτων υλών και παρουσίαση των συμπερασμάτων που προέκυψαν.

Όπως αποδείχθηκε, τα ΑΕΚΚ τούβλου αποτελούν καλή πρώτη ύλη για τον γεωπολυμερισμό, αλλά παρ' όλα αυτά η χημική και ορυκτολογική τους σύσταση είναι καθοριστικής σημασίας για το μέγεθος των μηχανικών αντοχών που αναπτύσσουν. Επιπλέον, η αριστοποίηση της σύνθεσης και για τις δύο πρώτες ύλες απέδειξε πως η παράμετρος με την μεγαλύτερη επιρροή στην ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών είναι ο λόγος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προς το αργίλιο της πρώτης ύλης (R/Al). Με φθίνουσα σειρά ακολουθούν ο λόγος πυρίτιο προς αργίλιο της πρώτης ύλης (Si/Al) και ο λόγος που σχετίζεται με το είδος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης (Na/R). Οι βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν για τα γεωπολυμερή από αποδεκτά τούβλα είναι Si/Al=3.00 , R/Al=0.75 και Na/R=0.35, ενώ για τα απορριπτόμενα τούβλα είναι Si/Al=3.75 , R/Al=0.75 και Na/R=0.70. Οι θλιπτικές αντοχές που απέκτησαν είναι 27.6 MPa και 17.4 MPa, αντίστοιχα.

ABSTRACT

Purpose of this work is the investigation of utilising aluminosilicate materials from demolition in the geopolymer technology. Geopolymers exhibit great interest due to their ability of providing improved properties depending on the raw material and the synthesis conditions used. Their main advantages against other building materials consist of effective utilisation of industrial by-products and construction and demolition waste (CDW), low energy consumption and reduction of greenhouse gas emission. Geopolymers are obtained by activating an aluminosilicate material with alkali activator.

In this work, we examined the performance of CDWs bricks deriving from two different sources. Specifically, we used as raw materials for the geopolymerization bricks approved for use in construction and bricks discarded from the production process. Initially, we analyzed the chemical and mineral composition of the raw materials. Then, by applying the Taguchi experimental design model, we optimized the synthesis and we investigated the effect of the parameters on the geopolymerization of the raw materials used. The characterisation of the produced geopolymers was achieved by using XRD and FTIR methods.

As it turned out, bricks from CDWs possess good geopolymerization potential. However, their mechanical performance depends on their chemical and mineral composition. The optimization of the synthesis for both raw materials used, showed that R/Al factor is of greater importance for geopolymerization, while Si/Al and Na/R exhibit lower effect. The optimal synthesis conditions for approved bricks are Si/Al=3.00 , R/Al=0.75 και Na/R=0.35, while for discarded bricks are Si/Al=3.75 , R/Al=0.75 και Na/R=0.70. The compressive strength obtained were 27.6 MPa and 17.4 MPa, respectively.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|-----------|
| 1. Γεωπολυμερή | 11 |
| 1.1 Σύνθεση γεωπολυμερών | 12 |
| 1.2 Πρώτες ύλες για γεωπολυμερή | 16 |
| 1.2.1 Ιπτάμενη τέφρα | 16 |
| 1.2.2 Σκωρία υψικαμίνων | 18 |
| 1.2.3 Μετακαολίνης | 18 |
| 1.3 Ιδιότητες γεωπολυμερών | 19 |
| 1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών | 23 |
| 2. Απόβλητα από Εκσκαφές, Κατασκευές και Κατεδαφίσεις | 28 |
| 2.1 Ορισμός | 28 |
| 2.2 Σύσταση και Επικινδυνότητα των ΑΕΚΚ | 29 |
| 2.3 Ποσότητες ΑΕΚΚ | 30 |
| 2.4 Νομοθεσία στην Ελλάδα | 32 |
| 2.5 Νομοθεσία στην ΕΕ | 34 |
| 3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση | 35 |
| 4. Μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού Taguchi | 37 |
| 4.1 Πειραματικοί σχεδιασμοί | 37 |
| 4.1.1 Πλήρως παραγοντικά πειράματα | 37 |
| 4.1.2 Μέθοδος της “αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά” | 38 |
| 4.1.3 Κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός | 39 |
| 4.2 Η φιλοσοφία και η προσέγγιση του πειραματικού σχεδιασμού Taguchi | 39 |
| 4.3 Τρόπος σχεδιασμού πειραμάτων | 41 |
| 5. Τοποθέτηση θέματος | 43 |
| 6. Πειραματικό μέρος | 45 |
| 6.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών | 45 |
| 6.2 Σύνθεση γεωπολυμερών | 51 |
| 6.2.1 Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης | 51 |
| 6.2.2 Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη | 51 |
| 6.2.3 Ωρίμανση γεωπολυμερών | 52 |
| 6.3 Αναλυτικές τεχνικές | 53 |
| 6.3.1 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης | 53 |
| 6.3.2 Μέθοδος XRD | 53 |
| 6.3.3 Μέθοδος FTIR | 54 |
| 7. Αριστοποίηση | 55 |
| 7.1 Πειραματικός σχεδιασμός με την χρήση της μεθόδου Taguchi | 55 |
| 7.2 Διερεύνηση γεωπολυμερισμού αποδεκτών τούβλων | 59 |

| | |
|---|-----------|
| 7.2.1 Επίδραση παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό | 59 |
| 7.2.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών | 61 |
| 7.2.2.1 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω XRD | 61 |
| 7.2.2.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω FTIR | 62 |
| 7.2.2.3 Οπτική θεώρηση των παραγόμενων γεωπολυμερών | 64 |
| 7.2.3 Σχολιασμός - Συμπεράσματα | 65 |
| 7.3 Διερεύνηση γεωπολυμερισμού απορριπτόμενων τούβλων | 66 |
| 7.3.1 Επίδραση παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό | 66 |
| 7.3.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών | 67 |
| 7.3.2.1 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω XRD | 67 |
| 7.3.2.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω FTIR | 68 |
| 7.3.2.3 Οπτική θεώρηση παραγόμενων γεωπολυμερών | 69 |
| 7.3.3 Σχολιασμός - Συμπεράσματα | 70 |
| 8. Σύγκριση γεωπολυμερισμού μεταξύ των δύο πρώτων υλών | 72 |
| 9. Συμπεράσματα | 74 |
| 10. Βιβλιογραφία | 75 |

Ευρετήριο Σχημάτων

| | |
|---|----|
| Σχήμα 1.1: Διάγραμμα θερμοκρασίας, χρόνου - απελευθέρωση μονομερών στο αλκαλικό διάλυμα. | 14 |
| Σχήμα 1.2: Επίδραση της συγκέντρωσης των αλκαλίων στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών σε γεωπολυμερή μετά από 7 μέρες. | 15 |
| Σχήμα 1.3: Παραμένουσα αντοχή σε κάμψη σύνθετων ρητινών μετά από έκθεση σε φωτιά. | 20 |
| Σχήμα 1.4: Διόγκωση δοκιμίων γεωπολυμερών και τσιμέντου Portland έπειτα από υποβολή στον έλεγχο ASTM C227. | 22 |
| Σχήμα 2.1: Σύσταση ΑΕΚΚ. | 29 |
| Σχήμα 2.2: Ετήσια παραγωγή ΑΕΚΚ για διάφορες ευρωπαϊκές χώρες το 2004 και 2014. | 31 |
| Σχήμα 2.3: Ετήσιο ποσοστό ανάκτησης ΑΕΚΚ για διάφορες ευρωπαϊκές χώρες το 2012 και 2014. | 32 |
| Σχήμα 4.1: Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας της φιλοσοφίας Taguchi και της «παραδοσιακής» αντιμετώπισης. | 40 |
| Σχήμα 5.1: Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας. | 44 |
| Σχήμα 6.1: Διάγραμμα XRD για CDB1: 1: Χαλαζίας, 2: Μοσχοβίτης, 3: Αιματίτης | 46 |
| Σχήμα 6.2: Διάγραμμα FTIR για CDB1. | 47 |
| Σχήμα 6.3: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής CDB1. | 48 |
| Σχήμα 6.4: Διάγραμμα XRD για CDB2: 1: Χαλαζίας, 2: Αλβίτης, 3: Αιματίτης, 4: Μικροκλίνης | 48 |
| Σχήμα 6.5: Διάγραμμα FTIR για CDB2. | 49 |
| Σχήμα 6.6: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής CDB2. | 50 |

| | |
|---|----|
| Σχήμα 6.7: Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών. | 52 |
| Σχήμα 7.1: Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών τούβλου CDB1. | 60 |
| Σχήμα 7.2: Ακτινοδιαγράμματα XRD των γεωπολυμερών τούβλου CDB1 που αντιστοιχούν στα πειράματα C1_2, C1_6, C1_8 και C1_14 του Πίνακα 7.3. 1: Χαλαζίας, 2: Μοσχοβίτης, 3: Αιματίτης, 4: Μικροκλίνης, 5: Φιλιψίτης | 61 |
| Σχήμα 7.3: Φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που αντιστοιχούν στα πειράματα C1_2, C1_6, C1_8 και C1_14 του Πίνακα 7.3. 1: δονήσεις κάμψης Si-O-Si και O-Si-O, 2 :συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si, 3: συμμετρικές δονήσεις τάσης Al-O-Si, 4: ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al, 5: δονήσεις τάσης CO ₂ και [CO ₃] ⁻² , 6: δονήσεις κάμψης H-O-H, 7: δονήσεις τάσης O-H | 63 |
| Σχήμα 7.4: Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών τούβλου CDB2. | 67 |
| Σχήμα 7.5: Ακτινοδιαγράμματα XRD των γεωπολυμερών τούβλου CDB2 που αντιστοιχούν στα πειράματα C2_2, C2_10, C2_12 και C2_14 του Πίνακα 7.4 1: Χαλαζίας, 2: Αλβίτης, 3: Αιματίτης, 4: Μικροκλίνης | 68 |
| Σχήμα 7.6: Φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που αντιστοιχούν στα πειράματα C2_2, C2_10, C2_12 και C2_14 του Πίνακα 7.4. 1: δονήσεις κάμψης Si-O-Si και O-Si-O, 2 :συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si, 3: συμμετρικές δονήσεις τάσης Al-O-Si, 4: ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al, 5: δονήσεις τάσης CO ₂ και [CO ₃] ⁻² , 6: δονήσεις τάσης O-H | 69 |

Ευρετήριο Πινάκων

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1.1: Υδροπερατότητα (cm/s) διαφόρων υλικών. | 20 |
| Πίνακας 1.2: Συρρίκνωση (%) γεωπολυμερών σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland. | 21 |
| Πίνακας 1.3: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας). | 22 |
| Πίνακας 2.1: Επικίνδυνα υλικά ΑΕΚΚ. | 30 |
| Πίνακας 4.1: Δίκτυο δοκιμών για τη μέθοδο της “αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά”. | 38 |
| Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση πρώτων υλών όπως προέκυψε με την μέθοδο ανάλυσης XRF (% w/w). | 45 |
| Πίνακας 6.2: Κοκκομετρική κατανομή CDB1. | 47 |
| Πίνακας 6.3: Κοκκομετρική κατανομή CDB2. | 50 |
| Πίνακας 7.1: Παράμετροι και επίπεδα τιμών της μεθόδου Taguchi για CDB1. | 56 |
| Πίνακας 7.2: Παράμετροι και επίπεδα τιμών της μεθόδου Taguchi για CDB2. | 56 |
| Πίνακας 7.3: Πίνακας Taguchi και θλιπτική αντοχή γεωπολυμερών από CDB1. | 57 |
| Πίνακας 7.4: Πίνακας Taguchi και θλιπτική αντοχή γεωπολυμερών από CDB2. | 58 |
| Πίνακας 7.5: Ορυκτολογικές φάσεις πρώτης ύλης και παραγόμενων γεωπολυμερών όπως προκύπτουν από τα ακτινοδιαγράμματα XRD. | 62 |
| Πίνακας 8.1: Βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης και αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών CDB1 και CDB2 μετά από 48 h και 72 h. | 72 |

Ευρετήριο Εικόνων

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1.1: Αριστερά κοινό τσιμέντο Portland και δεξιά γεωπολυμερές με πρώτη ύλη ΙΤ. | 17 |
| Εικόνα 1.2: Καλούπια και εργαλεία υψηλής τεχνολογίας για σύνθετα υλικά άνθρακα, υπερπλαστικό αλουμινίου και τιτάνιο. | 23 |
| Εικόνα 1.3: Διατομή κολόνας με ενίσχυση από ίνες και γεωπολυμερές υλικό. | 24 |
| Εικόνα 1.4: Εποξικό σύνθετο με άνθρακα (αριστερά) αναφλέγεται, ενώ γεωπολυμερικό σύνθετο με άνθρακα (δεξιά) αντέχει ακόμα στους 1200°C. | 25 |
| Εικόνα 1.5: Τσιμέντο Portland (αριστερά) και τσιμέντο από γεωπολυμερές (δεξιά). | 25 |
| Εικόνα 6.1: Περιθλασόμετρο Bruker D8 ADVANCE. | 54 |
| Εικόνα 7.1: Παραγόμενα γεωπολυμερή από τούβλο CDB1. α. C1_2 (13.64 MPa), β. C1_6 (28.74 MPa), γ. C1_8 (9.24 MPa), δ. C1_14 (18.01 MPa) | 65 |
| Εικόνα 7.2: Παραγόμενα γεωπολυμερή από τούβλο CDB2. α. C2_2 (20.50 MPa), β. C2_10 (26.85 MPa), γ. C2_12 (21.96 MPa), δ. C2_14 (25.60 MPa) | 70 |
| Εικόνα 8.1: Γεωπολυμερή της μεθόδου Taguchi που ανέπτυξαν τις καλύτερες αντοχές για κάθε πρώτη ύλη. α. C1_6 (28.74 MPa) / 48 h, β. C2_10 (26.85 MPa) / 72 h | 73 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της αξιοποίησης αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών μέσω της αντίδρασης γεωπολυμερισμού. Συγκεκριμένα, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν αποδεκτά και απορριπτόμενα τούβλα κατά τη παραγωγική διαδικασία, που ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ). Τα βασικά σημεία που αναπτύσσονται στην εργασία είναι:

- Ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.
- Η διερεύνηση της επίδρασης κάποιων παραμέτρων της σύνθεσης στον γεωπολυμερισμό των υλικών.
- Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών.
- Η σύγκριση του γεωπολυμερισμού μεταξύ των δύο πρώτων υλών.

Οι ενότητες της εργασίας έχουν διαμορφωθεί ως εξής:

- **Θεωρητικό Μέρος** (Κεφάλαια 1-4):
Γίνεται ανάπτυξη της θεωρίας που έχει διαμορφωθεί γύρω από τα γεωπολυμερή (σύνθεση, πρώτες ύλες, ιδιότητες και εφαρμογές). Αναφορά στα ΑΕΚΚ σχετικά με την σύσταση αυτών, τις ποσότητες που παράγονται και την νομοθεσία που ισχύει. Συνοπτική παρουσίαση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας όσον αφορά τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ και περιγραφή της μεθόδου Taguchi που χρησιμοποιήθηκε για την αριστοποίηση των πειραμάτων.
- **Τοποθέτηση του Θέματος** (Κεφάλαιο 5).
- **Πειραματικό Μέρος** (Κεφάλαιο 6):
Επιτυγχάνεται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των γεωπολυμερών, καθώς και η παρουσίαση των αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων.
- **Αριστοποίηση** (Κεφάλαιο 7):
Περιλαμβάνεται η παρουσίαση του πειραματικού σχεδιασμού κατά Taguchi και τα αποτελέσματα των μετρήσεων, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται διερεύνηση της συμπεριφοράς των υλικών κατά το γεωπολυμερισμό.
- **Σύγκριση γεωπολυμερισμού μεταξύ των δύο πρώτων υλών** (Κεφάλαιο 8)
- **Συμπεράσματα** (Κεφάλαιο 9)
- **Βιβλιογραφία** (Κεφάλαιο 10)

1. Γεωπολυμερή

Ο όρος “γεωπολυμερή” χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1970 από τον J Davitovits για να περιγράψει το προϊόν που προέκυψε από την αλκαλική ενεργοποίηση μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης [1].

Τα γεωπολυμερή ή “ανόργανα πολυμερή” είναι υλικά με τρισδιάστατες **polysialate** αλυσίδες, όπου **sialate** είναι μια σύντηξη για το silicon-oxo-aluminate (-Si-O-Al-O-). Τα γεωπολυμερή παράγονται από τον πολυμερισμό μορίων πυριτίου, αλουμινίου και οξυγόνου, σχηματίζοντας μια άμορφη τρισδιάστατη δομή. Ένα γεωπολυμερές μπορεί να παραχθεί από την διαλυτοποίηση μια αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, όπως ο καολίνης, σε αρκετά αλκαλικό περιβάλλον, όπως είναι τα διαλύματα NaOH ή KOH.

Ο γεωπολυμερισμός είναι μια διαδικασία στην οποία άτομα πυριτίου, αλουμινίου και οξυγόνου δημιουργούν μια αλυσίδα αποτελούμενη από τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ συνδεδεμένα εναλλάξ, τα οποία μοιράζονται μεταξύ τους άτομα οξυγόνου. Ο λόγος του συνολικού νερού προς τα συνολικά στερεά σε αυτή την διαδικασία κυμαίνεται από 0.3 έως 0.4, με την προϋπόθεση πως δεν έχουν χρησιμοποιηθεί καθόλου αδρανή. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι **άμορφα** ή **ημικρυσταλλικά** υλικά με εξαιρετική μηχανική συμπεριφορά. Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι συνήθως ο μετακαολίνης ως πηγή Al και Si και ένα διάλυμα ενεργοποίησης που περιέχει ανιόντα πυριτίου και κατιόντα αλκαλίων. Το επίκεντρο της έρευνας σε αυτόν τον τομέα συνοψίζεται ως εξής [2]:

I. πηγή Al και Si:

υλικά χαμηλού κόστους, εύκολα διαθέσιμα και κατάλληλα για να συμμετέχουν στον γεωπολυμερισμό. Έχει αποδειχθεί πως μεγάλη ποικιλία από φυσικά υλικά και βιομηχανικά απόβλητα με ελάχιστο ή μηδενικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, όπως ο **καολίνης, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων, οι άστριοι και τα απόβλητα ορυχείων**, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση γεωπολυμερών.

II. αλκαλική ενεργοποίηση:

ανάλυση των επιπτώσεων που έχουν το pH και τα αλκαλικά ιόντα στην περάτωση της διαδικασίας και στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων. Για παράδειγμα έχει αποδειχθεί ότι οι K-άστριοι εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε διάλυμα NaOH συγκριτικά με διάλυμα KOH, και ως αποτέλεσμα παρουσιάζουν μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή.

III. γεωπολυμερισμός:

ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν έχει ακόμα κατανοηθεί πλήρως· οι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία, η αναδιάταξη της μικροδομής της πρώτης ύλης και τα

στάδια της αντίδρασης έχουν μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση διαφόρων αναλυτικών μεθόδων.

Οι μοναδικές ιδιότητες των γεωπολυμερών - υψηλές αρχικές αντοχές, εξαιρετική ανθεκτικότητα, αντίσταση στην προσβολή από χημικά, ακινητοποίηση τοξικών ουσιών και περιβαλλοντικά οφέλη, όπως χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια παραγωγής τους - καθιστούν τα γεωπολυμερή ως υλικά με βιώσιμη ανάπτυξη και ενδεχομένως υποκατάστατα του τσιμέντου Portland.

1.1 Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών προκύπτει από την αλκαλική ενεργοποίηση μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης ερμηνεύτηκε πρώτη φορά από τον Glukhovsky [3] το 1950-1970 και από τότε έχει εμπλουτιστεί και αριστοποιηθεί από πολλούς ερευνητές. Ο τελικός μηχανισμός αποτελείται από 4 στάδια: **διαλυτοποίηση, αναδιάταξη, συμπύκνωση και επαναστερεοποίηση.**

Το πρώτο λεπτομερές μοντέλο αναπτύχθηκε από τους Provis και Van Deventer χρησιμοποιώντας και συγκρίνοντας δεδομένα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων X (Energy-dispersive X-ray diffractometry- EDXRD) και την φασματοσκοπία εμπέδησης (Alternating current impedance spectroscopy- ACIS). Η δομή του μοντέλου είχε βασιστεί σε μια προηγούμενη μελέτη που αφορούσε τη διάβρωση των αργιλοπυριτικών ορυκτών και η οποία επεκτάθηκε για να ενσωματώσει τον σχηματισμό πολλαπλών αργιλοπυριτικών προϊόντων με διαφορετικό βαθμό ανάπτυξης εγκάρσιων δεσμών, καθώς και τον ολιγομερισμό που συμβαίνει μεταξύ μορίων πυριτίου σε συμπυκνωμένο διάλυμα [4].

Ο παρακάτω εμπειρικός τύπος έχει προταθεί από τον Davidovits [5] για να περιγράψει τα γεωπολυμερή



όπου το **M** είναι ένα αλκάλιο, το **z** είναι ο λόγος Si/Al και έχει τιμές 1, 2 ή 3 και το **n** είναι ο βαθμός πολυμερισμού. Με βάση τον λόγο Si/Al μπορεί να οριστούν τρεις μονομερείς μονάδες:

Polysialate (PS): $SiO_2/Al_2O_3=2$, (Si-O-Al-O-)

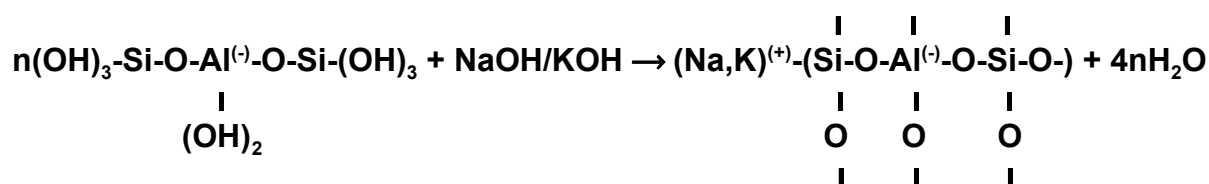
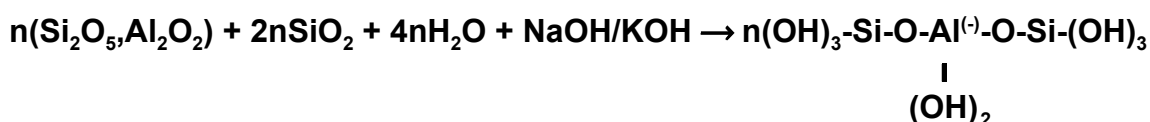
Polysialatesiloxo (PSS): $SiO_2/Al_2O_3=4$, (Si-O-Al-O-Si-O-)

Polysialatedisiloxo (PSDS): $SiO_2/Al_2O_3=6$, (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-).

Αυτές οι δομές απαρτίζονται από τα τετράεδρα AlO_4^- και SiO_4^- , ενώ αλκαλικά κατιόντα (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) απαιτούνται για την αντιστάθμιση του αρνητικού φορτίου. Μέσω της διαλυτοποίησης της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης σε αλκαλικό διάλυμα όπως το NaOH , προκύπτουν αρχικά τα προαναφερθέντα τετράεδρα και έπειτα ανάλογα με τη συγκέντρωση πυριτίου στο διάλυμα σχηματίζεται ένα από τα παραπάνω μονομερή [2].

Ένας μηχανισμός αντίδρασης για τον γεωπολυμερισμό, που προτάθηκε από τον Davidovits [6], περιλαμβάνει την χημική αντίδραση των πρόδρομων γεωπολυμερών, όπως είναι τα αργιλοπυριτικά οξείδια (Al^{3+} σε τετραεδρική διάταξη), με τα πολυπυριτικά αλκαλικά διαλύματα, που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυμερικών δεσμών Si-O-Al.

Μηχανισμός αντίδρασης γεωπολυμερισμού



Ανάλογα με τη θερμοκρασία συμπύκνωσης τα γεωπολυμερή μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Τα άμορφα γεωπολυμερή λαμβάνονται στους 20-90°C, ενώ τα ημικρυσταλλικά στους 150-1200°C [2].

Στον γεωπολυμερισμό, αρχικά διαλυτοποιούνται τα αργιλοπυριτικά οξείδια στο αλκαλικό διάλυμα και έπειτα τα διαλυτοποιημένα ιόντα Al και Si διαχέονται από την επιφάνεια των σωματιδίων στον εσωτερικό χώρο αυτών. Τελικά, σχηματίζεται μια gel φάση από τον πολυμερισμό του πρόσθετου πυριτικού διαλύματος και των ιόντων Al και Si [2].

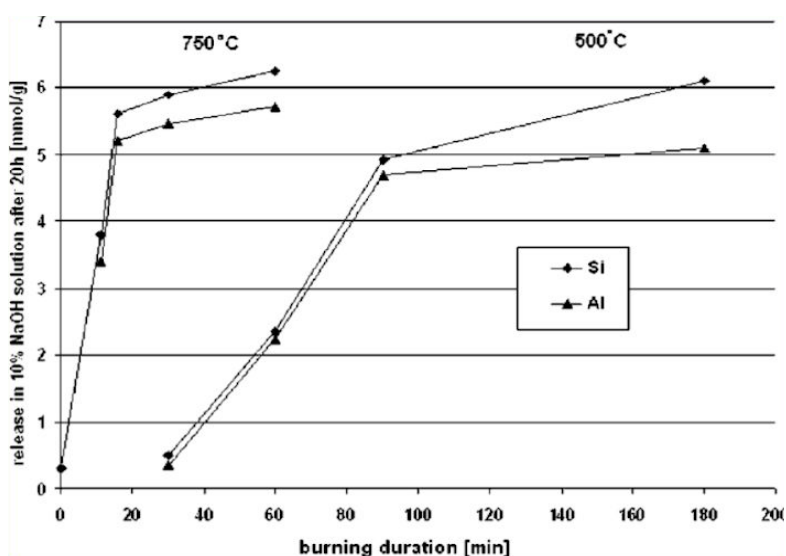
Για την σύνθεση γεωπολυμερών από καολίνη ή άλλα αργιλώδη υλικά, είναι απαραίτητα τρία βασικά στάδια [2]:

I. **θερμική ενεργοποίηση**: σκοπός της οποίας είναι παραλαβή υλικών με υψηλή χημική δραστηριότητα. Σε αυτή την διαδικασία η αποϋδροξυλίωση του ορυκτού αργιλίου οδηγεί σε ένα ασταθές και άμορφο στερεό.

II. **αλκαλική ενεργοποίηση**: αργιλοπυριτικά υλικά διαλυτοποιούνται σε αλκαλικά διαλύματα με πολύ υψηλό pH για να παράγουν πυριτικά και αργιλικά μονομερή.

III. **πολυσυμπύκνωση**: σε αυτό το στάδιο τα πυριτικά και αργιλικά μονομερή συμπυκνώνονται σε ένα δίκτυο Si-O-Si και Si-O-Al αλυσίδων, που συνθέτουν το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο.

Για την σύνθεση ενός καλά δομημένου γεωπολυμερούς με αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες, είναι απαραίτητο να βελτιωθούν η δραστικότητα και η διαλυτότητα των αργιλοπυριτικών υλικών στο αλκαλικό διάλυμα. Η θερμική ενεργοποίηση των πρώτων υλών είναι ένας τρόπος για την επίτευξη αυτών των συνθηκών, ενώ αρκετές έρευνες έχουν μελετήσει την επίδρασή της στις τελικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά, η διάρκεια και η θερμοκρασία της θερμικής ενεργοποίησης επηρεάζουν άμεσα την διαλυτότητα του πυροχώματος στο αλκαλικό διάλυμα. Έχει αποδειχθεί, πως αυξάνοντας την θερμοκρασία πύρωσης, αυξάνεται η απελευθέρωση πυριτικών και αργιλικών μονομερών στο αλκαλικό διάλυμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1 [2].



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα θερμοκρασίας, χρόνου - απελευθέρωση μονομερών στο αλκαλικό διάλυμα.

Οι μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών χαρακτηρίζονται άμεσα από την αντοχή σε θλίψη που αυτά παρουσιάζουν. Η θλιπτική τους συμπεριφορά ποικίλει ανάλογα με την πρώτη ύλη και την παραγωγική διαδικασία που χρησιμοποιείται. Για την απόκτηση γεωπολυμερών με υψηλή αντοχή σε θλίψη υπάρχουν τρεις βασικοί παράγοντες που σχετίζονται με αυτήν την ιδιότητα [7]:

- I. Το είδος και η γραμμομοριακή αναλογία των οξειδίων στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη.
- II. Το είδος και το pH του αλκαλικού διαλύματος.
- III. Η διαλυτότητα της πρώτης ύλης στο αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης.

Ο Davidovits [8] βασιζόμενος σε γεωπολυμέρη που είχαν ως πρώτη ύλη τον καολίνη εξήγαγε κάποιες παραμέτρους “κλειδιά” για την σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές αντοχές. Οι παράμετροι αυτές αφορούν τους ακόλουθους λόγους:

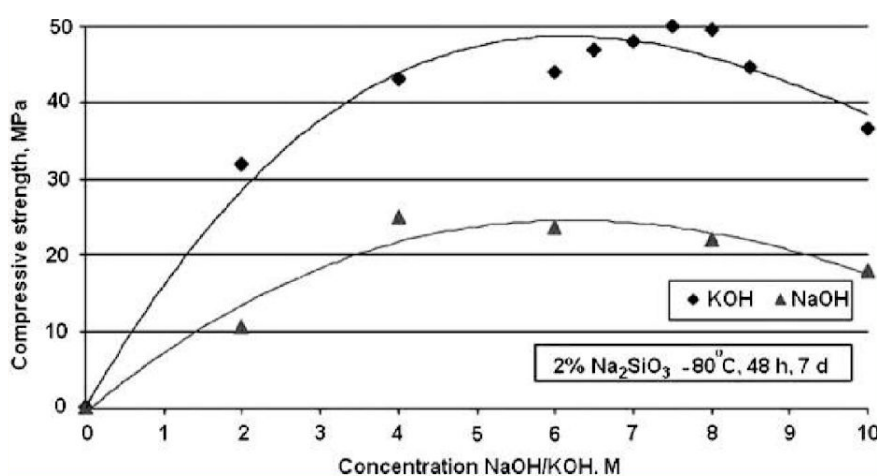
$$0.2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0.28$$

$$3.5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.5$$

$$15 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 17.5$$

Ο Zuhua κ.ά. [9], απέδειξαν πως οι τελικές αντοχές των γεωπολυμερών αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του καολίνη. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της δραστηριότητάς του σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς επίσης και στη μείωση του περιεχόμενου νερού.

Γνωρίζοντας την σημασία της διαλυτοποίησης της αργιλοπυριτικής ύλης στο αλκαλικό διάλυμα είναι αναμενόμενο πως τα χαρακτηριστικά του τελευταίου επηρεάζουν άμεσα την μικροδομή του γεωπολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα έχει αποδειχθεί πως η αντοχή σε κάμψη, η αντοχή σε θλίψη καθώς και η φαινόμενη πυκνότητα αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH από 4 σε 12 mol L⁻¹. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του NaOH τόσο πιο άμορφο είναι το τελικό προϊόν. Παρ’ όλα αυτά όμως υπερβολική ποσότητα NaOH και KOH στο αλκαλικό διάλυμα μειώνει την αναλογία SiO₂/Na₂O αναστέλλοντας την πολυσυμπύκνωση. Επομένως, για την απόκτηση υψηλών αντοχών υπάρχει περιορισμός στην συγκέντρωση των αλκαλικών υδροξειδίων στο διάλυμα ενεργοποίησης. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί πως η χρήση KOH στο αλκαλικό διάλυμα αποφέρει υψηλότερες θλιπτικές αντοχές και οδηγεί σε καλύτερο χρόνο σκλήρυνσης από τη χρήση NaOH. Αυτό συμβαίνει καθώς το K⁺ είναι μεγαλύτερο από το Na⁺ και επομένως ευνοεί το σχηματισμό μακρύτερων ολιγομερών πυριτίου (βλέπε Σχήμα 1.2) [2].



Σχήμα 1.2: Επίδραση της συγκέντρωσης των αλκαλίων στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών σε γεωπολυμερή μετά από 7 μέρες.

Ένας επιπλέον παράγοντας που ίσως μπορεί να αυξήσει τις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών είναι η προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης. Το διαλυτό πυρίτιο όχι μόνο ισορροπεί τους λόγους $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, αλλά επίσης καταλύει την αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης παρέχοντας μονομερή SiO_4^- και ξεκινώντας τον πολυμερισμό μεταξύ των τετράεδρων AlO_4^- και SiO_4^- . Όμως κι εδώ υπάρχει περιορισμός στην προσθήκη ελεύθερου πυριτίου καθώς πολύ υψηλός λόγος Si/Al μπορεί να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες. Ο υψηλός λόγος Si/Al αυξάνει το πορώδες και τον αριθμό των στοιχείων που δεν έχουν αντιδράσει, μειώνοντας άμεσα τις θλιπτικές αντοχές του γεωπολυμερούς [2].

Στην βελτίωση των μηχανικών αντοχών συνεισφέρει και η παρουσία ενώσεων του ασβεστίου όπως το CaO και το Ca(OH)_2 . Ειδικότερα, οι λόγοι στους οποίους οφείλεται αυτή η βελτίωση είναι η καθίζηση του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου ή του αργιλικού πυριτικού ασβεστίου καθώς και η κατάλυση της αντίδρασης διαλυτοποίησης των μορίων Al-Si από το αλκαλικό διάλυμα [2].

1.2 Πρώτες ύλες για γεωπολυμερή

Οι μελέτες και εφαρμογές που γίνονται πάνω στα γεωπολυμερή χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικά απόβλητα είτε φυσικά υλικά με χαμηλό κόστος. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αργιλοπυριτικά υλικά είναι η σκωρία υψικαμίνου, η ιπτάμενη τέφρα και ο μετακαολίνης. Πλέον, γίνονται πολλές έρευνες σχετικά με την χρήση αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ). Στα ΑΕΚΚ συμπεριλαμβάνεται ένα μεγάλο εύρος υλικών, γι' αυτό θα αναφερθούμε σε αυτά εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.

1.2.1 Ιπτάμενη τέφρα

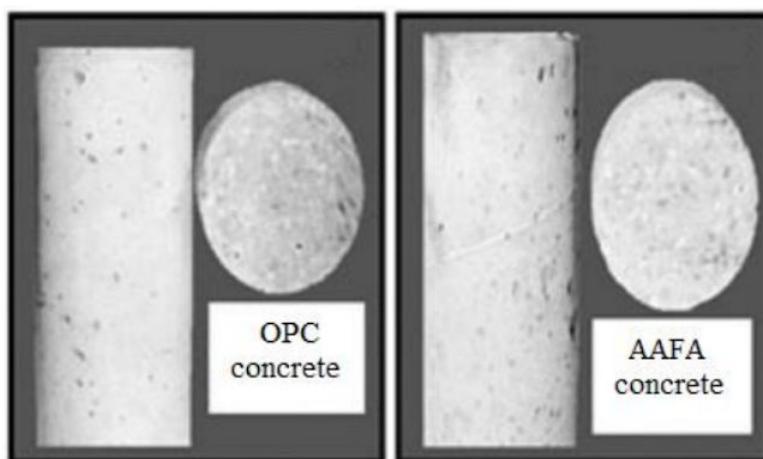
Η ιπτάμενη τέφρα (IT) είναι το βασικό παραπροϊόν μαζί με την τέφρα πυθμένα των ενεργειακών σταθμών καύσης ανθράκων. Ενώ παράγεται σε μεγάλες ποσότητες ($\sim 13 \cdot 10^6$ τόν./έτος), η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στη σύσταση της, οι οποίες οφείλονται στα εκάστοτε γεωλογικά στρώματα (περιεχόμενη σύσταση σε ανόργανα συστατικά) που βρίσκεται το εξορυσσόμενο ανθρακοφόρο κοίτασμα. Τα γενικότερα χαρακτηριστικά της όμως που σχετίζονται και με τις ιδιότητές της, εξαρτώνται από τις συνθήκες καύσης (θερμοκρασία φλογοθαλάμων, ατμόσφαιρα μέσα στο χώρο καύσης κ.λπ.), τη λειτουργική κατάσταση των

διατιθέμενων μέσων συλλογής της (φίλτρα) και άλλους λειτουργικούς παράγοντες [10,11].

Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης. Η πυριτική (Low calcium fly ash-LCFA) προέρχεται από την καύση ανθρακίτων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και έχει ποζολανικές ιδιότητες, ενώ η ασβεστούχα (High calcium fly ash-HCFA) προέρχεται από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών και έχει ποζολανικές καθώς και υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO που περιέχει [11].

Τα κύρια συστατικά της είναι SiO_2 και Al_2O_3 , ενώ δευτερεύοντα συστατικά της μπορεί να είναι το CaO, Fe_2O_3 , MgO κ.α. Η ΙΤ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως πρώτη ύλη για την σύνθεση των γεωπολυμερών λόγω της αργιλοπυριτικής της σύστασης, της χαμηλής απαίτησης σε νερό, της υψηλής εργασιμότητας και της μεγάλης διαθεσιμότητας της. Παρ' όλο την τεράστια παραγωγή της παγκοσμίως, η αξιοποίησή της είναι ακόμα περιορισμένη. Επομένως, η χρήση της ως πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμερών μπορεί να αποδειχθεί ωφέλιμη. Όπως αναφέραμε παραπάνω, η ΙΤ παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στην σύσταση της οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Επιπλέον, υπόψιν πρέπει να ληφθεί και η χαμηλή δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των μορίων της και τα δραστικά μόρια SiO_2 και Al_2O_3 [12].

Προηγούμενες μελέτες απέδειξαν πως η μηχανική ενεργοποίηση και η προσθήκη μετακαολίνη ή άλλων αποβλήτων είναι κατάλληλες μέθοδοι για την προεπεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας, έτσι ώστε να αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές μηχανικές αντοχές και βελτιωμένη ανθεκτικότητα. Έτσι λοιπόν, πέρα από τα περιβαλλοντικά οφέλη, τα γεωπολυμερή με πρώτη ύλη ΙΤ μπορούν να συγκριθούν με το κοινό τσιμέντο Portland τόσο στην επίδοσή τους ως δομικά υλικά, όσο και στην τελική τους εμφάνισή [12].



Εικόνα 1.1: Αριστερά κοινό τσιμέντο Portland και δεξιά γεωπολυμερές με πρώτη ύλη ΙΤ.

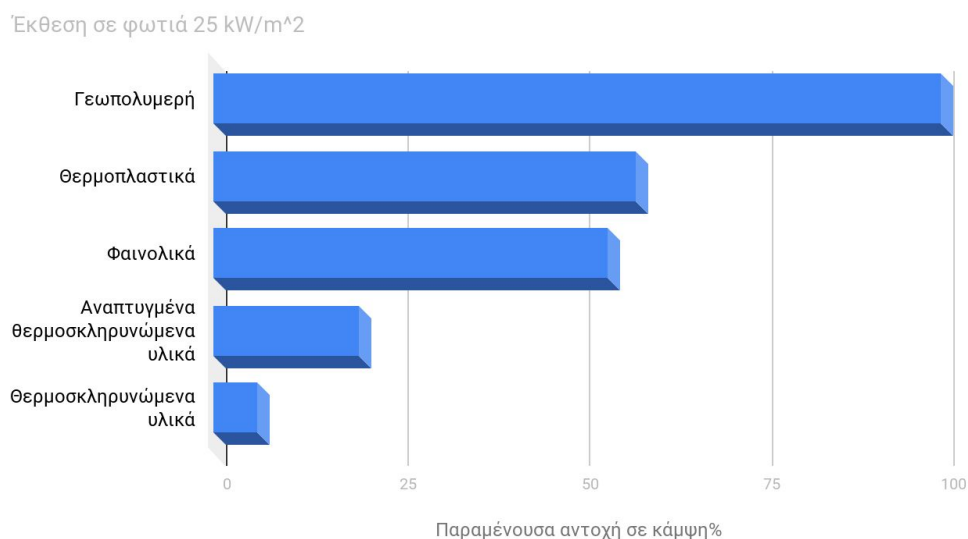
τόσο με θερμική όσο και με μηχανική επεξεργασία. Με παρατεταμένη άλεση του καολίνη, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται, ενώ η χημική δραστικότητα αυξάνεται. Η μηχανική επεξεργασία του καολίνη φαίνεται να είναι προτιμότερη από την θερμική, καθώς στην τελευταία εκπέμπονται αέρια του θερμοκηπίου και άλλοι ατμοσφαιρικοί ρύποι, όπως CO₂, NO_x και SO_x. Εξαιτίας της σταθερής χημικής σύστασης και των προβλεπόμενων ιδιοτήτων του μετακαολίνη, τα γεωπολυμερή με πρώτη ύλη αυτόν χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο για βιομηχανικούς όσο και για ερευνητικούς σκοπούς. Από την άλλη, τα γεωπολυμερή αυτά απαιτούν αρκετό νερό και δεν είναι αρκετά σκληρά για την χρήση τους σε κατασκευαστικές εφαρμογές [12].

1.3 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Όπως σε όλες τις συνθέσεις, έτσι και σε αυτές των γεωπολυμερών οι φυσικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται από τον τύπο των πρώτων υλών, τις συνθήκες σύνθεσης και την παρουσία βαρέων μετάλλων, κατά την διαδικασία σταθεροποίησης της τελικής δομής τους. Έτσι λοιπόν, η πληθώρα πρώτων υλών και συνθηκών σύνθεσης έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών προϊόντων με διαφορετική μικροδομή και συνεπώς διαφορετικές ιδιότητες. Το γεγονός αυτό ευνοεί τα γεωπολυμερή ως νέο δομικό υλικό, καθώς ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζονται μπορεί να επιτευχθεί σύνθεση με βελτιωμένες κάποιες συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται μερικές από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των γεωπολυμερών [14].

I. Ανθεκτικότητα στη φωτιά

Γεωπολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα ή υάλου παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες (βλέπε Σχήμα 1.3) και είναι ιδανικά για αεροδιαστημικές εφαρμογές. Τα σύνθετα γεωπολυμερή ενισχυμένα με άνθρακα δεν αναφλέγονται, δεν καίγονται ούτε εκπέμπουν κάποιου είδους καπνό μετά την έκθεση σε επικίνδυνη ροή θερμότητας. Όλα αυτά, το καθιστούν κατάλληλο υλικό για προστασία των θαλάμων αεροσκαφών από τη φωτιά, υποκαταστήνοντας τα κοινά πολυμερικά σύνθετα [2].



Σχήμα 1.3: Παραμένουσα αντοχή σε κάμψη σύνθετων ρητινών μετά από έκθεση σε φωτιά.

II. Αδρανοποίηση τοξικών ουσιών

Τα γεωπολυμερή έχουν την ικανότητα να απορροφούν τοξικά χημικά απόβλητα. Η ανάμιξη των επικίνδυνων ουσιών που υπάρχουν στα απόβλητα με γεωπολυμερή, προκαλεί τον εγκλεισμό των πρώτων στο εσωτερικό της τρισδιάστατης δομής της γεωπολυμερικής μήτρας. Αυτό, τα καθιστά ιδανικά για χρήση σε συστήματα απόρριψης αποβλήτων, καθώς είναι εύκολα στην εγκατάσταση, δεν χρειάζονται συντήρηση και δεν απαιτείται συχνός έλεγχος της διαδικασίας λόγω της χαμηλής τιμής υδροπερατότητας που έχουν (Πίνακας 1.1) [6].

Πίνακας 1.1: Υδροπερατότητα (cm/s) διαφόρων υλικών.

| ΥΛΙΚΟ | ΥΔΡΟΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ (cm/s) |
|-----------------------------|-----------------------|
| Άμμος | 10^{-1} - 10^{-3} |
| Άργιλος | 10^{-7} |
| Γρανίτης | 10^{-10} |
| Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα | 10^{-6} |
| Τσιμέντο Portland | 10^{-10} |
| Γεωπολυμερή | 10^{-9} |

III. Μικρός χρόνος πήξης

Γενικά, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μικρότερο χρόνο πήξης συγκριτικά με άλλα δομικά υλικά, όπως το κοινό τσιμέντο Portland. Ο χρόνος πήξης εξαρτάται από την πρώτη ύλη, το διάλυμα ενεργοποίησης και τα πρόσθετα. Επιπλέον, είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας και ανάλογος του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Η ιδιότητα αυτή των γεωπολυμερών τα καθιστά ιδανική λύση για την αποκατάσταση αυτοκινητόδρομων και διαδρόμων προσγειώσεων - απογειώσεων αερολιμένων [2,15].

IV. Μικρό ποσοστό συρρίκνωσης

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν, επίσης, μικρό ποσοστό συρρίκνωσης όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2. Η συρρίκνωση αποδίδεται στην εξάτμιση του περιεχόμενου νερού στη γεωπολυμερική μήτρα, με το φυσικά συνδεδεμένο νερό να προκαλεί πολύ μικρή συρρίκνωση, ενώ το χημικά συνδεδεμένο να ευθύνεται για το 90% της συρρίκνωσης [14].

Πίνακας 1.2: Συρρίκνωση (%) γεωπολυμερών σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland.

| ΜΗΤΡΑ | 7 ΗΜΕΡΕΣ | 28 ΗΜΕΡΕΣ |
|-----------------------------|----------|-----------|
| Τσιμέντο Portland τύπου I | 1.0 | 3.3 |
| Τσιμέντο Portland τύπου III | 1.5 | 4.6 |
| Γεωπολυμερή | 0.2 | 0.5 |

V. Ανθεκτικότητα σε οξέα

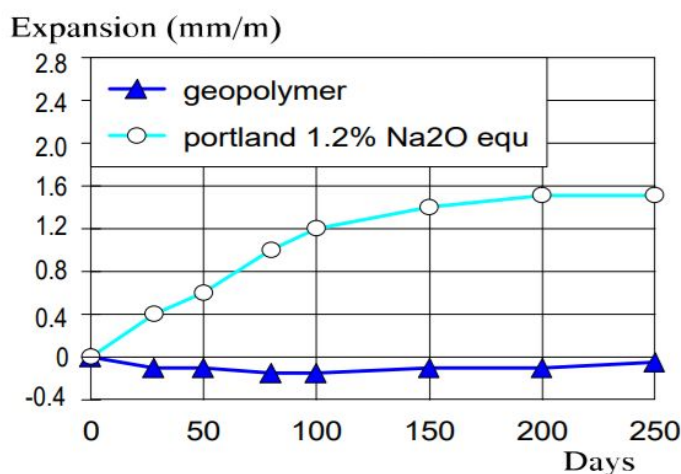
Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι τα γεωπολυμερή έχουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση από οξέα συγκριτικά με το τσιμέντο Πόρτλαντ. Αυτό οφείλεται στις διαφορές που παρουσιάζουν τα προϊόντα ενυδάτωσής τους. Ανάλογα με την σύστασή τους, υπάρχουν γεωπολυμερή που παρεμποδίζουν την επιπλέον εισροή των οξέων, εξαιτίας του σχηματισμού ενός αργιλοπυριτικού στρώματος τζελ στην επιφάνεια. Στον Πίνακα 1.3 φαίνεται η συμπεριφορά διάφορων υλικών στην προσβολή από H_2SO_4 και HCl [16].

Πίνακας 1.3: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας).

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

VI. Ανθεκτικότητα σε αλκάλια

Όλα τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε αλκάλια. Η αντίδραση μεταξύ αλκαλίων και αδρανών περιορίζεται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των γεωπολυμερών σε Al, αποτρέποντας έτσι την διόγκωσή τους [4]. Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται η διόγκωση που υπέστησαν δοκίμια γεωπολυμερών και τσιμέντου Portland, έπειτα από υποβολή σε συγκεκριμένη μέθοδο ελέγχου πιθανών αντιδράσεων μεταξύ αλκαλίων και αδρανών (ASTM C227) [6].



Σχήμα 1.4: Διόγκωση δοκίμων γεωπολυμερών και τσιμέντου Portland έπειτα από υποβολή στον έλεγχο ASTM C227.

VII. Ικανοποιητική αντοχή σε θλίψη

Σύμφωνα με τον Davidovits [6] τα γεωπολυμερή αποκτούν περίπου 15-20 Mpa αντοχή σε θλίψη μετά από 4 ώρες στερεοποίησης σε θερμοκρασία 20°C, ενώ μετά από 28 ημέρες μπορούν να φτάσουν αντοχές που ποικίλουν από 70-100 Mpa.

Πέρα απ' όσα αναφέραμε παραπάνω, τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν και κάποια πλεονεκτήματα. Απαιτούν πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες για την σύνθεση τους, έχουν πολύ μικρό αποτύπωμα CO₂ και οι πρώτες ύλες για την παραγωγή τους είναι απόβλητα ή/και παραπροϊόντα.

1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Όπως έχουμε αναφέρει τα γεωπολυμερή για την παρασκευή τους απαιτούν χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το τσιμέντο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας, μείωση εκπομπών σε CO₂ και συνεπώς χαμηλό κόστος παραγωγής. Αυτά καθιστούν τα γεωπολυμερή υλικά υψηλού επιστημονικού ενδιαφέροντος και προόδου στην ανάπτυξη της γεωσύνθεσης. Συνυπολογίζοντας σ' αυτά και την δυνατότητα βελτίωσης κάθε φορά συγκεκριμένων μόνο ιδιοτήτων, προκύπτει η δυνατότητα χρήσης των γεωπολυμερών σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας και της τεχνολογίας.

I. Υλικά για κατασκευή υψηλής τεχνολογίας εργαλείων και μητρών

Ανθεκτικά υλικά από γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για ασφαλή μετάβαση των διαβρωτικών κραμάτων αργιλίου/λιθίου στην υγρή κατάσταση και από το 1986 χρησιμοποιούνται από γαλλική αεροναυτική εταιρεία για την ανάπτυξη μαχητικών αεροπλάνων [17].



Εικόνα 1.2: Καλούπια και εργαλεία υψηλής τεχνολογίας για σύνθετα υλικά άνθρακα, υπερπλαστικό αλουμινίου και τιτάνιο.

II. Υλικά σε κατασκευές που απαιτούνται πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά

Από το 1985, γαλλικά και αγγλικά πυρηνικά εργοστάσια εξόπλισαν τις εγκαταστάσεις τους με φίλτρα αέρα στα οποία οι αρμοί και οι στεγανωτικές ουσίες είχαν προέλθει από γεωπολυμερή, προσφέροντας προστασία έως τους 500°C . Το γεωπολυμερές εξασφαλίζει τη θερμική προστασία των βιομηχανικών κτιρίων και των εγκαταστάσεων για θερμοκρασίες έως και 1200°C . Την αγωνιστική περίοδο

1994-1995, η Mild Seven Benetton Ford σχεδίασε μία «θερμική ασπίδα» από σύνθετο άνθρακα/γεωπολυμερούς το οποίο αντικατέστησε το τιτάνιο κοντά στην περιοχή της εξάτμισης, το οποίο χρησιμοποιείται ακόμα από όλες τις ομάδες της Formula 1.

Από το 1994 επίσης, η Ομοσπονδιακή Διοίκηση Αεροπορίας των Ηνωμένων Πολιτειών (F.A.A.), επέλεξε σαν καλύτερο υλικό για ελαχιστοποίηση της φωτιάς στα αεροσκάφη σε περίπτωση έκρηξης ένα γεωπολυμερές. Το γεωπολυμερές αυτό, καθώς και τα οικονομικά του κριτήρια δεν είναι απαγορευτικά, χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1998 σε αεροπλάνο. Μέρη σε ένα αεροπλάνο τα οποία φτιάχνονται από γεωπολυμερή είναι το δάπεδο, το ταβάνι, οι πλαϊνοί τοίχοι και τα χωρίσματα, η μόνωση των καλωδίων, ο χώρος αποσκευών, αντέχοντας πιέσεις 2500-3000 kg. Κάτι αντίστοιχο τα τελευταία χρόνια γίνεται στα πολεμικά πλοία και υποβρύχια [17].

III. Υλικά για την επισκευή και ανοικοδόμηση κτιρίων

Κατασκευές οι οποίες έχουν συνεχή επαφή με θαλασσινό νερό, διαβρώνονται λόγω της επίδρασης του αλμυρού νερού στο οπλισμένο σκυρόδεμα. Ένας τρόπος επίλυσης αυτού του προβλήματος είναι η επισκευή των δομών του σκυροδέματος και τούβλων με εξωτερικά συνδεδεμένα εύκαμπτα φύλλα σύνθετων ινών. Τα ενισχυμένα με άνθρακα γεωπολυμερικά σύνθετα δεν αναφλέγονται, δεν καίγονται και δεν απελευθερώνουν καπνό ακόμα και με την επιβολή εκτεταμένης ροής θερμότητας. Συγκεκριμένα, διατηρούν το 63% της αρχικής αντοχής τους σε κάμψη (245 MPa) μετά από προσομοίωση μεγάλης πυρκαγιάς. Η διατομή μίας κολόνας με τέτοιου είδους ενίσχυση φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 1.3:



Εικόνα 1.3: Διατομή κολόνας με ενίσχυση από ίνες και γεωπολυμερές υλικό.

Επιπλέον, τα υλικά αυτά όχι μόνο δεν αναφλέγονται, αλλά προσκολλώνται καλύτερα από τα οργανικά υλικά στο τσιμέντο, ανοίγοντας έτσι τον δρόμο για τη χρήση τους τόσο σε καινούργιες κατασκευές όσο και για την επισκευή των παλιών [17].



Εικόνα 1.4: Εποξεικό σύνθετο με άνθρακα (αριστερά) αναφλέγεται, ενώ γεωπολυμερικό σύνθετο με άνθρακα (δεξιά) αντέχει ακόμα στους 1200°C.

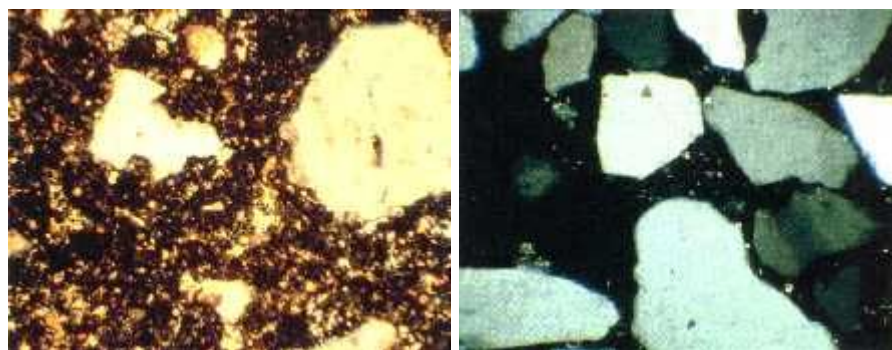
IV. Τσιμέντο από γεωπολυμερές

Το αεροδρόμιο Brisbane West Wellcamp (BWWA) στην Αυστραλία είναι το πρώτο “πράσινο” δημόσιο αεροδρόμιο που κατασκευάστηκε σε 48 χρόνια. Το BWWA τέθηκε πλήρως σε λειτουργία με εμπορικές πτήσεις τον Νοέμβριο του 2014.

Το εγχείρημα αυτό αποτελεί ορόσημο στον τομέα της μηχανικής ως το παγκοσμίως μεγαλύτερο έργο με τσιμέντο από γεωπολυμερές. Για την κατασκευή του χρειάστηκαν περίπου 40000 m³ (100000 tonnes) τσιμέντου από γεωπολυμερές, προϊόν της εταιρείας Wagners. Το συγκεκριμένο υλικό θεωρήθηκε κατάλληλο για τη χρήση του σε αυτήν την κατασκευή εξαιτίας της υψηλής αντοχής σε κάμψη και εφελκυσμό, του μικρού ποσοστού συρρίκνωσης και της χαμηλής εργασιμότητας που παρουσιάζει.

Το τσιμέντο από γεωπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή, με πάχος 435 mm, δέχεται τακτικές πτήσεις από και προς το Hong Kong με αεροσκάφη Boeing 747.

Αν συγκρίνουμε στο μικροσκόπιο (Εικόνα 1.5) τη δομή του σκυροδέματος που έχει γίνει από κανονικό τσιμέντο με ένα άλλο από γεωπολυμερές, παρατηρείται ότι το κανονικό είναι ένας τραχύς σωρός από κόκκους στο υλικό. Αυτό προκαλεί ρωγμές και αδυναμία. Αντιθέτως, το τσιμέντο από γεωπολυμερές είναι λείο και ομογενές. Αυτό παρέχει στην πραγματικότητα τις ιδιότητές του [17].



Εικόνα 1.5: Τσιμέντο Portland (αριστερά) και τσιμέντο από γεωπολυμερές (δεξιά).

V. Τσιμέντο από γεωπολυμερές για αποθήκευση τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων

Ένας άλλος τομέας στον οποίο τα γεωπολυμερή βρίσκουν χρήση, είναι για την αβλαβή σταθεροποίηση τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων. Το βιομηχανικό πρόγραμμα GEOCISTEM, το οποίο διήρκεσε από το 1994 ως το 1997, είχε σαν αντικείμενο, την μελέτη εύρεσης κατάλληλου υλικού για την οικονομικά εύρωστη λύση για την αδρανοποίηση τοξικών στοιχείων. Στόχος, η κατασκευή τσιμέντου από γεωπολυμερές για την αποθήκευση επικίνδυνων αποβλήτων και την αποκατάσταση περιοχών που έχουν μολυνθεί με απόβλητα ορυχείων ουρανίου. Εφαρμογή του προγράμματος έχει γίνει στην Γερμανία, στην περιοχή της Σαξονίας, όπου για 45 χρόνια, από το 1945 ως το 1990, η Σοβιετική-Γερμανική εταιρεία εξόρυξης ουρανίου WISTUM δραστηριοποιούνταν, όντας το τρίτο μεγαλύτερο μεταλλείο ουρανίου στον κόσμο. Μέσω του προγράμματος GEOPOLYTECH, επιδιώκεται η αποκατάσταση αυτών των περιοχών και ο καθαρισμός συγκεκριμένων περιοχών.

Επιπλέον, η τεχνολογία GEOCISTEM περιορίζει την κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή τσιμέντου. Τα τσιμέντα από γεωπολυμερή που προορίζονται για διάφορες κατασκευαστικές εφαρμογές, προβλέπεται να μειώσουν τις εκπομπές CO₂ που παράγονται από τη βιομηχανία τσιμέντου σε ποσοστό που ανέρχεται σε 80%. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής παγκοσμίως [17].

VI. Τσιμέντο από γεωπολυμερές με αντοχή στη διάβρωση από οξέα

Θειικό οξύ παράγεται από την οξειδωση του pyrite πυριτίου κατά την εξόρυξη ουρανίου στα μεταλλεία και στα ορυχεία. Εξαιτίας αυτού, έγινε έρευνα σχετικά με την απομείωση βάρους δοκιμίων που διατηρήθηκαν σε θειικό οξύ (5% κ.β.). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως μετά από 60 μέρες το κοινό τσιμέντο Portland υπέστη διάβρωση μεγαλύτερη από 65%, την ίδια στιγμή που το τσιμέντο από γεωπολυμερές είχε μείνει πρακτικά άθικτο [17].

VII. Τα γεωπολυμερή στις τέχνες

Η εταιρεία CORDI-Géopolymère έχει ολοκληρώσει μία εκπληκτική χρήση της τεχνολογίας geopolystone. Πράγματι, έχει αναπτύξει μια βιομηχανική εφαρμογή που μορφοποιεί αυτή την ανασυσταθείσα φυσική πέτρα απευθείας σε κυψελωτό σκυρόδεμα. Το geopolystone κολλάει στο σκυρόδεμα χωρίς να απαιτείται κάποιο

είδος κόλλας. Αυτή η εφαρμογή αφορά εξωτερικούς και εσωτερικούς τοίχους και γενικά την διακόσμηση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε είδος πέτρας, χρώματος και επιφανειακής επεξεργασίας (τραχειά, θαμπή, γυαλισμένη επιφάνεια κ.α.). Μπορούμε να φτιάξουμε διαφορετικά σχήματα, ιδανικά για προσόψεις, αετώματα και περιγράμματα γείσων. Το πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι πως δεν απαιτείται επιπλέον προστασία με τη χρήση εξωτερικών επικαλύψεων [17].

2. Απόβλητα από Εκσκαφές, Κατασκευές και Κατεδαφίσεις

2.1 Ορισμός

Ο όρος απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) αναφέρεται σε ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα υλικών, τα οποία χωρίζονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους [18]:

I. Υλικά Εκσκαφών: Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι μητρικά χώματα εκσκαφών, άμμος, χαλίκι, πέτρες, άργιλος και οποιαδήποτε άλλα υλικά που μπορεί να προκύψουν από εκσκαφές. Τα άχρηστα υλικά εκσκαφών υπάρχουν σχεδόν σε κάθε κατασκευαστική δραστηριότητα και ιδιαίτερα στις υπόγειες κατασκευές και σε έργα της γεωτεχνικής μηχανικής. Τα υλικά αυτά μπορούν να προέλθουν και από φυσικά φαινόμενα, όπως για παράδειγμα από υπερχειλίσεις χειμάρρων, κατολισθήσεις σε δρόμους κ.λπ. Η σύσταση των υλικών εκσκαφών εξαρτάται σημαντικά από τα γεωλογικά δεδομένα.

II. Υλικά Οδοποιίας: Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι άσφαλτος και οποιαδήποτε άλλα υλικά οδοστρώματος, υλικά βάσεων και υποβάσεων, δηλαδή χαλίκι, άμμος, σκύρα και γενικά υλικά που προκύπτουν από την αποξήλωση και ανακαίνιση οδών. Τα άχρηστα υλικά οδοποιίας προέρχονται όχι μόνο από την αποξήλωση και τη συντήρηση των δρόμων αλλά και από τις υπόγειες υδραυλικές και ηλεκτρικές εγκαταστάσεις πόλεων καθώς και από έργα επιδιόρθωσης αυτών.

III. Υλικά Κατεδαφίσεων-Μπάζα: Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι χώματα, χαλίκι, κομμάτια ή στοιχεία από μπετόν (σκυροδέματα), επιχρίσματα, πλίνθοι (τούβλα), πλάκες επιστρώσεως, γύψος, άμμος, λαξευμένες πέτρες, θρίμματα ειδών υγιεινής κ.λπ. Τα υλικά κατεδαφίσεων χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανομοιογένεια και προκύπτουν από την εξολοκλήρου ή επιμέρους κατεδάφιση των κατασκευών. Η σύσταση των υλικών αυτών ποικίλλει ανάλογα με το είδος, την ηλικία, τη μορφή, τη χρήση και το μέγεθος του κτιρίου/κατασκευής, ενώ για την κατεδάφιση σημαντικό ρόλο παίζει η ιστορική πολιτιστική και οικονομική αξία της κατασκευής.

IV. Απόβλητα από Εργοτάξια: Τα απόβλητα αυτά μπορεί να είναι ξύλο, πλαστικό, χαρτί, γυαλί, μέταλλα, καλώδια, χρώματα, βερνίκια, στοιχεία επικαλύψεων προσόψεων, κόλλες και γενικά όλα τα υλικά που προέρχονται από τη λειτουργία εργοταξίων κατασκευής, κατεδάφισης, επισκευής, ενίσχυσης, προσθήκης, επέκτασης

και ανακαίνισης. Πρέπει να σημειωθεί ότι μεγάλες ποσότητες άχρηστων υλικών στα εργοτάξια αποτελούν τα υλικά συσκευασίας οικοδομικών υλικών.

2.2 Σύσταση και Επικινδυνότητα των ΑΕΚΚ

Η σύσταση των υλικών κατεδάφισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο χρόνος κατασκευής, η μορφή της κατασκευής κ.λπ. Είναι φανερό ότι τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή παλαιότερων κτιρίων, και τα οποία τώρα κατεδαφίζονται, καθορίζουν την τωρινή σύσταση των εν λόγω αποβλήτων, ενώ στο μέλλον η διαφοροποίηση στην επιλογή των δομικών υλικών θα προκαλέσει και αλλαγή στη σύσταση των αποβλήτων που θα προκύπτουν. Τα υλικά κατεδάφισεων στο μέλλον προβλέπεται να περιέχουν αυξημένες ποσότητες σκυροδέματος το οποίο θα αντικαταστήσει τα τούβλα και το ασβεστοκονίαμα, προϊόντα από ασάλι, περισσότερα μονωτικά υλικά και γενικότερα υλικά που θα απαιτούν πιο εξειδικευμένη διαχείριση για τη σωστή επεξεργασία και πιθανόν ανακύκλωση αυτών. Όσον αφορά στα απόβλητα που παράγονται στα εργοτάξια κατά την κατασκευή νέων κτιρίων, αυτά είναι κυρίως υλικά συσκευασίας, καεστραμμένα υλικά καθώς και υλικά που δεν χρησιμοποιήθηκαν. Στο Διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η μέση σύσταση των ΑΕΚΚ [18].



Σχήμα 2.1: Σύσταση ΑΕΚΚ.

Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν κάποιες κατηγορίες αποβλήτων που χρειάζονται ειδική μεταχείριση λόγω της αυξημένης επικινδυνότητας που παρουσιάζουν. Η διαχείριση αυτών των κατηγοριών γίνεται ξεχωριστά από τις 4 προαναφερθείσες (βλέπε Κεφάλαιο 2.1) και πρόκειται για [18,19]:

- Τα ΑΕΚΚ που προέρχονται από βιομηχανικές και άλλες περιοχές και έχουν ρυπανθεί με επικίνδυνες ουσίες.
- Τα ΑΕΚΚ που χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα (βλέπε Πίνακα 2.1).
- Απόβλητα από εργασίες εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευτικών πόρων, βιομηχανικών ορυκτών και λατομικών προϊόντων.
- Χώμα και άλλα φυσικά υλικά που θα χρησιμοποιηθούν ανεπεξέργαστα στον χώρο από τον οποίο έγινε η εκσκαφή.

Πίνακας 2.1: Επικίνδυνα υλικά ΑΕΚΚ.

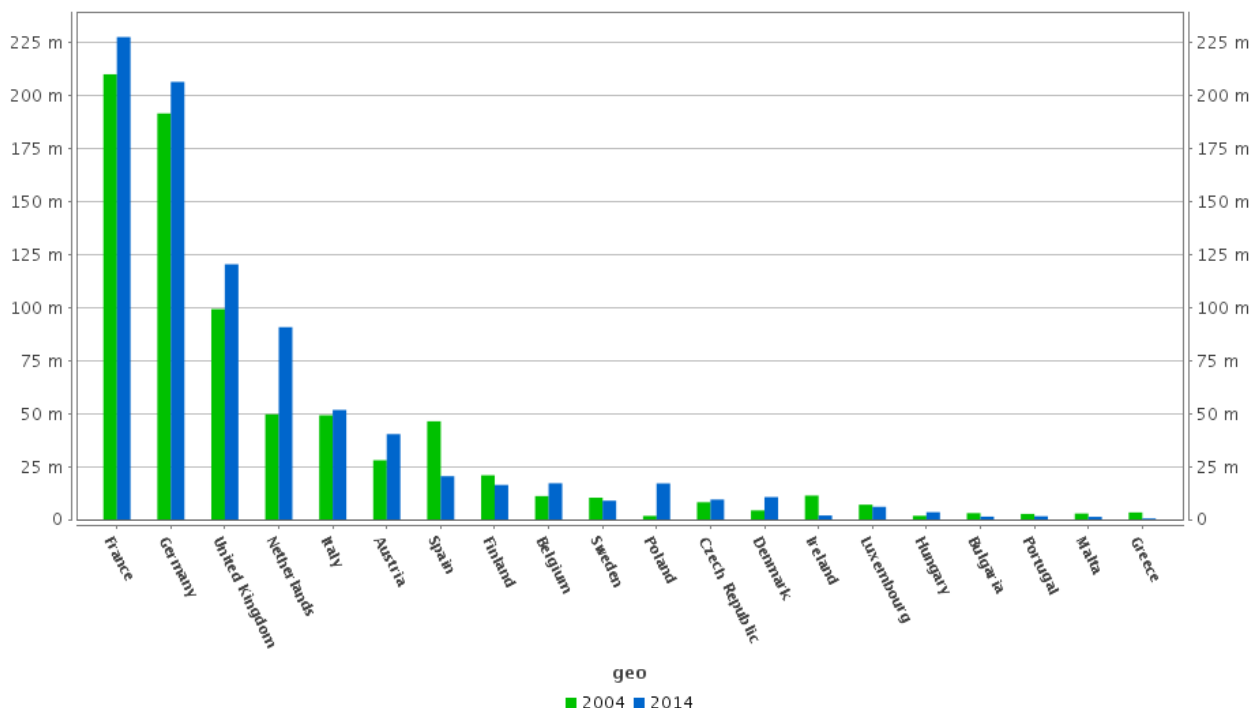
| Επικίνδυνα υλικά σε εργοτάξια κατασκευών | Επικίνδυνα υλικά σε χώρους κατεδάφισης |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Πρόσθετα σκυροδέματος με βάση διαλύτες 2. Χημικές ουσίες για προστασία από την υγρασία 3. Κόλλες 4. Γαλακτώματα με βάση την πίσσα 5. Υλικά με βάση τον αμίαντο 6. Ίνες ορυκτών (μόνωση) 7. Βαφές και στρώματα επικάλυψης 8. Επεξεργασμένη ξυλεία 9. Ρητίνες 10. Γυψοσανίδες | <ol style="list-style-type: none"> 1. Υλικά που περιέχουν αμίαντο 2. Επεξεργασμένη ξυλεία 3. Ορυκτές ίνες 4. Ηλεκτρικός εξοπλισμός που πιθανόν να περιέχει τοξικές ουσίες 5. Ψυκτικές μηχανές που περιέχουν χλωροφθοράνθρακες 6. Συστήματα πυροπροστασίας που περιέχουν χλωροφθοράνθρακες 7. Ραδιονουκλίδια 8. Υλικά με ιδιότητες που μπορεί να προκαλέσουν βιολογικούς κινδύνους |

2.3 Ποσότητες ΑΕΚΚ

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας με τις ετήσιες παραγωγές ΑΕΚΚ για το 2004 και το 2014, για διάφορες χώρες της Ευρώπης. Οι χώρες με την μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή για το 2014 ήταν η Γαλλία με 228 εκ. τόνους και η Γερμανία με 206 εκ. τόνους. Την ίδια χρονιά, η ετήσια παραγωγή ΑΕΚΚ για όλες συνολικά τις χώρες της Ε.Ε. (28 χώρες) ανέρχεται σε 859 εκ. τόνους. Συγκριτικά, να προσθέσουμε πως το 2014 η ετήσια συνολική παραγωγή αποβλήτων (από όλες τις οικονομικές δραστηριότητες) και για τις 28 χώρες της Ε.Ε., ήταν 2,5 δις τόνοι. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως στην Ε.Ε. τα ΑΕΚΚ αποτελούν περίπου το 35% του συνόλου των αποβλήτων. Συγκριτικά με το 2004, το 2014 παρατηρήθηκε στις περισσότερες χώρες μια μικρή αύξηση της παραγωγής τόσο στα ΑΕΚΚ, όσο και συνολικά.

Στην Ελλάδα το 2014 η ετήσια παραγωγή ΑΕΚΚ ήταν 480 χιλ. τόνοι, δηλαδή 0.7% της συνολικής παραγωγής απ’ όλες τις οικονομικές δραστηριότητες (70 εκ. τόνοι). Σε αντίθεση με τις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες, το 2014 στην Ελλάδα παρατηρήθηκε σημαντική πτώση της παραγωγής από ΑΕΚΚ συγκριτικά με το 2004 που ήταν 3.3 εκ. τόνοι. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται η ετήσια παραγωγή ΑΕΚΚ και για άλλες ευρωπαϊκές χώρες το 2004 και 2014 [20].

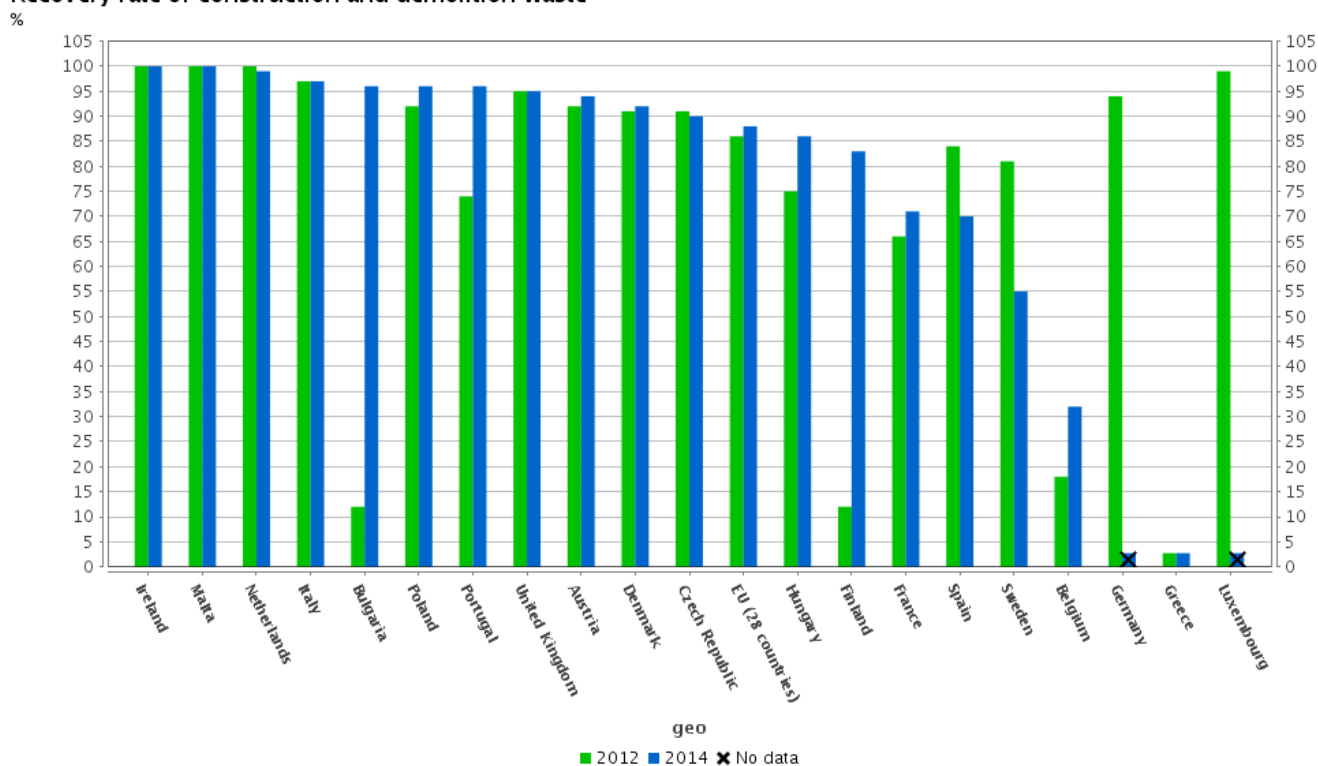
Generation of waste by economic activity
Tonne
Construction



Σχήμα 2.2: Ετήσια παραγωγή ΑΕΚΚ για διάφορες ευρωπαϊκές χώρες το 2004 και 2014.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όμως, παρουσιάζει το Σχήμα 2.3 στο οποίο παρατίθενται τα ποσοστά ανάκτησης από ΑΕΚΚ για τις ίδιες ευρωπαϊκές χώρες που συζητήθηκαν παραπάνω. Φαίνεται πως η Ιρλανδία, η Μάλτα και η Ολλανδία εκμεταλλεύονται το 100% των παραγόμενων αποβλήτων, ενώ οι περισσότερες χώρες έχουν επίσης πολύ υψηλό ποσοστό ανάκτησης, διαμορφώνοντας τελικά το ποσοστό και για τις 28 χώρες της Ε.Ε. στο 88%. Αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή του ποσοστού ανάκτησης για την Βουλγαρία και την Φινλανδία από το 2012 μέχρι το 2014. Προφανώς η μεταβολή αποδίδεται σε βελτίωση του τρόπου και των μεθόδων διαχείρισης των αποβλήτων. Σε αντίθεση με τις προαναφερθείσες χώρες, η Ελλάδα δεν έχει αναπτύξει ακόμα τις κατάλληλες τεχνικές για επαναχρησιμοποίηση των ΑΕΚΚ κατέχοντας λοιπόν ποσοστό ανάκτησης 0% και τις δύο χρονιές [21].

Recovery rate of construction and demolition waste



Σχήμα 2.3: Ετήσιο ποσοστό ανάκτησης ΑΕΚΚ για διάφορες ευρωπαϊκές χώρες το 2012 και 2014.

2.4 Νομοθεσία στην Ελλάδα

Το θεσμικό πλαίσιο της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων και συγκεκριμένα των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις, αποτελείται από την Εθνική και Κοινοτική νομοθεσία των στερεών αποβλήτων και τις οδηγίες που έχουν εκδοθεί για το θέμα των στερεών αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις και έχουν ενσωματωθεί στην Ελληνική Νομοθεσία. Αναλυτικότερα η ανακύκλωση των ΑΕΚΚ διέπεται από τα ακόλουθα νομοθετήματα [19,22,23]:

I. Ν. 4496/2017 - ΦΕΚ 170/Α/8-11-2017

Τροποποίηση του ν. 2939/2001 για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων, προσαρμογή στην Οδηγία 2015/720/ ΕΕ, ρύθμιση θεμάτων του Ελληνικού Οργανισμού Ανακύκλωσης και άλλες διατάξεις.

II. ΚΥΑ 36259/1757/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1312Β/ 24-08-2010)

Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ).

- III. **N. 4042, ΦΕΚ 24 Α΄/13-2-2012**
 Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- IV. **N. 4067/2012 (ΦΕΚ 79/Α/09-04-2012)**
 Νέος οικοδομικός Κανονισμός. Ειδικότερα το άρθρο 17 «Κατασκευές και φυτεύσεις στους ακάλυπτους χώρους και περιφράξεις», παράγραφος 1.
- V. **ΕΓΚΥΚΛΙΟΣ ΥΠΕΚΑ αρ. πρωτ. 4834/25-1-13**
 Διαχείριση περίσσειας υλικών εκσκαφών που προέρχονται από δημόσια έργα - Διευκρινίσεις επί των απαιτήσεων της ΚΥΑ 36259/1757/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1312 Β)
- VI. **ΚΥΑ 39200/2015 (ΦΕΚ 2057/Β/18-09-2015)**
 Τροποποίηση της υπ’ αριθμ. 41624/2057/2010 ΚΥΑ (Β΄1625), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2013/56/ΕΕ και άλλες συναφείς διατάξεις. Ειδικότερα το **άρθρο 3** «Ειδική διάταξη».
- VII. **N. 4001/2011 (ΦΕΚ 179/Α/22-08-2011)**
 Για τη λειτουργία Ενεργειακών Αγορών Ηλεκτρισμού και Φυσικού Αερίου, για Έρευνα, παραγωγή και δίκτυα μεταφοράς Υδρογονανθράκων και άλλες ρυθμίσεις. Ειδικότερα το **άρθρο 181** «Μεταλλευτικές – Λατομικές εργασίες εντός δασών – δασικών εκτάσεων».
- VIII. **N. 4030, ΦΕΚ 249 Α΄/25-11-2011**
 Νέος τρόπος έκδοσης αδειών δόμησης, ελέγχου κατασκευών και λοιπές διατάξεις (άρθρο 40: Θέματα σχετικά με απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)).
- IX. **Νόμος 4280, ΦΕΚ 159 Α' /8-8-2014**
 Περιβαλλοντική αναβάθμιση και ιδιωτική πολεοδόμηση – Βιώσιμη ανάπτυξη οικισμών. Ρυθμίσεις δασικής νομοθεσίας και άλλες διατάξεις. (Στο άρθρο 52 παρ. 4, προβλέπεται η δυνατότητα απόθεσης και επεξεργασίας ΑΕΚΚ από ΣΕΔ σε ανενεργά μεταλλεία και λατομεία).
- X. **Απόφαση 2011/753/ΕΕ**
 Περί θεσπίσεως κανόνων και μεθόδων υπολογισμού για τον έλεγχο της συμμόρφωσης προς τους στόχους του άρθρου 11 παράγραφος 2 της οδηγίας 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.

2.5 Νομοθεσία στην ΕΕ

Η νομοθεσία της ΕΕ για την διαχείριση των αποβλήτων συμπεριλαμβάνεται στην **Οδηγία 2008/98/ΕΚ** για τα απόβλητα. Αυτή θεσπίζει ένα νομικό πλαίσιο επεξεργασίας των αποβλήτων στην ΕΕ. Έχει σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, υπογραμμίζοντας τη σημασία της κατάλληλης διαχείρισης των αποβλήτων, των τεχνικών ανάκτησης και ανακύκλωσης για τη μείωση των πιέσεων στους πόρους και τη βελτίωση της χρήσης τους. Τα βασικά σημεία της οδηγίας συνοψίζονται ακολούθως ως εξής [24]:

- Η νομοθεσία θεσπίζει την ιεράρχηση των αποβλήτων: πρόληψη, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση για άλλους σκοπούς —όπως ανάκτηση ενέργειας— και διάθεση.
- Επιβεβαιώνει την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει», όπου ο αρχικός παραγωγός αποβλήτων πρέπει να πληρώσει για το κόστος διαχείρισης των αποβλήτων.
- Εισάγει την έννοια της «διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού». Στην έννοια αυτή περιλαμβάνεται η υποχρέωση αποδοχής και διάθεσης από τους κατασκευαστές των επιστρεφόμενων προϊόντων που παραμένουν μετά τη χρήση.
- Προβλέπει σε διάκριση μεταξύ αποβλήτων και υποπροϊόντων. Η οδηγία επιτρέπει στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή να καθορίζει τα κριτήρια που πρέπει να πληρούνται για τη διαφοροποίηση των υποπροϊόντων από τα απόβλητα.
- Η διαχείριση των αποβλήτων θα πρέπει να πραγματοποιείται χωρίς να δημιουργείται κίνδυνος για το νερό, τον αέρα, το έδαφος, τα φυτά ή τα ζώα, χωρίς να προκαλείται όχληση από θόρυβο ή οσμές, ή να επηρεάζεται δυσμενώς το τοπίο ή οι τοποθεσίες ιδιαίτερου ενδιαφέροντος.
- Οι παραγωγοί ή κάτοχοι αποβλήτων θα πρέπει να τα επεξεργάζονται μόνοι τους ή να εμπιστευτούν την επεξεργασία τους σε έναν επίσης αναγνωρισμένο φορέα εκμετάλλευσης. Απαιτείται άδεια και περιοδική υποβολή σε επιθεωρήσεις.
- Οι αρμόδιες εθνικές αρχές θα πρέπει να καταρτίσουν σχέδια διαχείρισης αποβλήτων και προγράμματα πρόληψης δημιουργίας αποβλήτων.
- Ειδικές προβλέψεις εφαρμόζονται για τα επικίνδυνα απόβλητα.
- Προβλέπει στόχους ανακύκλωσης και ανάκτησης που θα πρέπει να επιτευχθούν έως το 2020 για τα οικιακά απόβλητα (50 %) και τα απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων (70 %).
- Η νομοθεσία δεν καλύπτει κάποιους τύπους αποβλήτων όπως ραδιενεργά στοιχεία, αποχαρακτηρισμένα εκρηκτικά, περιττώματα, λύματα και πτώματα ζώων.

3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Ένα σημαντικό μέρος των ΑΕΚΚ όπως τα τούβλα, τα πλακάκια, το τσιμέντο και τα κεραμικά είναι αργυλοπυριτικά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη νέων οικολογικών δομικών υλικών που ονομάζονται γεωπολυμερή ή αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά [25-27]. Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα υλικά με τρισδιάστατη πολυμερική δομή. Ο σχηματισμός τους προκύπτει από την αντίδραση ενός αλκαλικού διαλύματος με μια αργιλοπυριτική ύλη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ελάχιστα υψηλότερη. Η αργιλοπυριτική ύλη είναι συνήθως βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν, όπου μέρος του πυριτίου και του αλουμινίου βρίσκονται στην άμορφη φάση [16,28].

Τα γεωπολυμερή έχουν χαμηλότερο ενεργειακό και ανθρακικό (CO_2) αποτύπωμα σε σύγκριση με τα κοινά δομικά υλικά [29,32]. Επίσης αναπτύσσουν ταχύτατα μηχανικές αντοχές και επιδεικνύουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά, το μεγαλύτερο πλεονέκτημά τους είναι η σύνθεση γεωπολυμερών με βελτιωμένες κάποιες συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες, ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται και την διαδικασία που ακολουθείται [3,33-35].

Η εκμετάλλευση των ΑΕΚΚ ως πηγή πρώτης ύλης στην τεχνολογία των γεωπολυμερών είναι κάτι νέο για την επιστημονική κοινότητα. Προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει πως τα περισσότερα ΑΕΚΚ (τούβλα, πλακάκια, τσιμέντο κ.α.) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία στον γεωπολυμερισμό, με τα απόβλητα από τούβλα και πλακάκια να επιδεικνύουν καλύτερη μηχανική συμπεριφορά από τα απόβλητα τσιμέντου [36-39]. Τα πρώτα γεωπολυμερίζονται πιο εύκολα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε SiO_2 και Al_2O_3 και του χαμηλού περιεχομένου σε CaO . Ωστόσο, ο Vasquez κ.ά. [40], απέδειξαν την σκοπιμότητα της χρήσης τσιμέντου από απόβλητα κατεδαφίσεων ως πρόδρομος για την απόκτηση γεωπολυμερών τσιμέντου σε θερμοκρασία δωματίου πετυχαίνοντας θλιπτική αντοχή 25 MPa σε 28 μέρες. Επιπλέον, άλλοι εξέτασαν την παρασκευή σύνθετων γεωπολυμερών συνδυάζοντας ΑΕΚΚ (τούβλα, πλακάκια ή τσιμέντο) με άλλα αργιλοπυριτικά υλικά (ιπτάμενη τέφρα, μετακαολίνη ή σκωρία υφικαμίνων) σε διάφορες αναλογίες [37,41-45].

Το σημαντικότερο μέρος της έρευνας εστιάζει στην αριστοποίηση των συνθέσεων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ, διερευνώντας την επίδραση διαφόρων παραμέτρων της σύνθεσης όπως είναι το είδος και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, οι συνθήκες ωρίμανσης, καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης. Ο Ahmarī κ.ά. [45], συνέθεσαν ένα γεωπολυμερές σύνθετο από ΑΕΚΚ (50:50 απόβλητα τσιμέντου και ιπτάμενη τέφρα) όπου το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης περιείχε 10M NaOH και λόγω πυριτικό νάτριο προς NaOH ίσο με 2, αποκτώντας υψηλές τιμές θλιπτικής αντοχής (34 MPa μετά από 7 μέρες ωρίμανσης). Ο Reig κ.ά. [46], αριστοποίησαν το είδος και την συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος για να παρασκευάσουν δείγματα κονιάματος από απόβλητα τούβλου με

θλιπτικές αντοχές πάνω από 50 MPa μετά από ωρίμανση 7 ημερών στους 65 °C. Οι παράμετροι της σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νερό/τούβλο 0.30, συγκέντρωση Na^+ 7M, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2 και τούβλο/άμμο 0.5. Σε άλλη έρευνα, ο Komnitsas κ.ά. [37], πέτυχαν τον γεωπολυμερισμό καθαρών τούβλων και πλακακιών από ΑΕΚΚ, αποκτώντας προϊόντα με βελτιωμένες θλιπτικές αντοχές (49.5 και 57.8 MPa, αντίστοιχα). Οι βέλτιστες συνθήκες της σύνθεσης ήταν συγκέντρωση NaOH 8-10M, θερμοκρασία συμπύκνωσης 80-90 °C και χρόνος ωρίμανσης 7 μέρες. Όταν η κοκκομετρική κατανομή ήταν μικρότερη από 15 μm ($d_{50} < 15 \mu\text{m}$), η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών αυξήθηκε σημαντικά. Γεωπολυμερή από απόβλητα τσιμέντου παρασκευάστηκαν από τον Jha κ.ά. [47], αποκτώντας μέγιστη θλιπτική αντοχή 7.3 MPa με λόγο πυριτικού νατρίου προς τσιμέντο 0.5 (w/w) και συγκέντρωση NaOH 5M, μετά από 15 μέρες ωρίμανσης στους 40 °C. Ο Allahverdi κ.ά. [38], συνέθεσαν γεωπολυμερή από καθαρά απόβλητα τούβλων με σταθερό συντελεστής πυριτίας 0.6 και 8% κατά βάρος συγκέντρωση Na_2O , αποκτώντας τελικά μέγιστη θλιπτική αντοχή 40 MPa μετά από 28 μέρες ωρίμανσης σε θερμοκρασία δωματίου.

4. Μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού Taguchi

Στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται η μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού Taguchi για τον σχεδιασμό των πειραμάτων με σκοπό την μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στις μηχανικές ιδιότητες γεωπολυμερών από τούβλα. Για τον λόγο αυτό θα προηγηθεί μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου προκειμένου να κατανοηθούν καλύτερα τα αποτελέσματα στην συνέχεια.

4.1 Πειραματικοί σχεδιασμοί

Γενικά οι πειραματικοί σχεδιασμοί διακρίνονται σε:

- Πλήρως παραγοντικά πειράματα
- Μέθοδος της αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά
- Κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός (π.χ. Taguchi)

4.1.1 Πλήρως παραγοντικά πειράματα

Στην περίπτωση αυτή ανήκουν οι πειραματικοί σχεδιασμοί όπου εξετάζονται όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί μεταξύ των παραγόντων (παραμέτρων) και των επιπέδων (τιμών) του συστήματος. Πειράματα αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται ως “πλήρως παραγοντικά” καθώς παρέχουν την μέγιστη δυνατή πληροφορία που μπορεί να αντληθεί από το πειραματικό σύστημα. Συγκεκριμένα, επιτρέπουν τόσο την μελέτη των επιδράσεων του κάθε παράγοντα ξεχωριστά όσο και των αλληλεπιδράσεών τους [48].

Έστω ένα πείραμα k-παραγόντων και n-επιπέδων. Ο αριθμός των δοκιμών (y) που απαιτούνται για το πείραμα αυτό δίνεται από την σχέση:

$$y=n^k$$

Αυτό είναι και το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου, καθώς ο αριθμός αυτός είναι συνήθως πολύ μεγάλος. Το γεγονός αυτό καθιστά συνήθως αδύνατη την εκτέλεση όλων των δοκιμών, λόγω του μεγάλου πειραματικού φόρτου εργασίας και του υψηλού κόστους. Γι' αυτό όταν ο αριθμός των παραγόντων και των επιπέδων είναι μεγάλος επιλέγονται άλλοι πειραματικοί σχεδιασμοί [48,49].

4.1.2 Μέθοδος της “αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά”

Σ’ αυτόν τον πειραματικό σχεδιασμό ο ερευνητής αλλάζει την τιμή ενός παράγοντα ενώ διατηρεί σταθερές τις τιμές των υπολοίπων παραγόντων. Μόλις βρεθεί η βέλτιστη τιμή για τον πρώτο παράγοντα, συνεχίζει εξετάζοντας τον δεύτερο, διατηρώντας όμως από δω και πέρα σταθερή την βέλτιστη τιμή του πρώτου. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται έως ότου βρεθούν οι βέλτιστες τιμές όλων των παραγόντων. Στον ακόλουθο Πίνακα 4.1 φαίνεται ακριβώς πως λειτουργεί η μέθοδος αυτή για ένα πείραμα με τέσσερις παράγοντες (Α, Β, Γ, Δ) και τρία επίπεδα (1, 2 ,3) [48,49].

Πίνακας 4.1: Δίκτυο δοκιμών για τη μέθοδο της “αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά”.

| ΔΟΚΙΜΗ | ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Α | ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Β | ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Γ | ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Δ | ΑΠΟΚΡΙΣΗ (ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΟ ΚΑΛΥΤΕΡΟ) |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 |
| 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 15 |
| 3 | 3 | 1 | 1 | 1 | 10 |
| 4 | 2 | 2 | 1 | 1 | 12 |
| 5 | 2 | 3 | 1 | 1 | 11 |
| 6 | 2 | 1 | 2 | 1 | 16 |
| 7 | 2 | 1 | 3 | 1 | 17 |
| 8 | 2 | 1 | 3 | 2 | 16 |
| 9 | 2 | 1 | 3 | 3 | 19 |
| ΒΕΛΤΙΣΤΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ | 2 | 1 | 3 | 3 | 19 |

Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτή είναι ο μικρός αριθμός πειραματικών δοκιμών (9 στο προηγούμενο παράδειγμα) έναντι του αριθμού δοκιμών που απαιτούνται για το πλήρως παραγοντικό πείραμα ($3^4=81$). Παρ’ όλα αυτά, διαθέτει ένα σημαντικό μειονέκτημα καθώς δεν εξετάζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων. Αυτό, μπορεί να οδηγήσει τελικά σε λανθασμένο βέλτιστο συνδυασμό, καθώς ο πραγματικός μπορεί να μην ανήκει καν σε αυτούς τους συνδυασμούς που εξετάστηκαν [48,49].

4.1.3 Κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός

Τα μειονεκτήματα των προηγούμενων δύο πειραματικών σχεδιασμών οδήγησαν τελικά στην αναζήτηση και επινόηση ενός τρίτου, του “στατιστικού σχεδιασμού” ή “κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού”. Σ’ αυτόν τον σχεδιασμό πραγματοποιείται ταυτόχρονη και συστηματική αλλαγή πολλών παραγόντων την φορά, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η αξιόπιστη και ανεξάρτητη μελέτη των επιδράσεων των παραγόντων [48].

Για να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω ιδιότητες:

- Ισορροπία: Τα επίπεδα κάθε παράγοντα εμφανίζονται με την ίδια συχνότητα.
- Υπολογισιμότητα: Κάθε παραγοντική επίδραση μπορεί (με τη βοήθεια στατιστικής) να υπολογιστεί.
- Ορθογωνικότητα: Για κάθε ζεύγος παραγόντων κάθε συνδυασμός επιπέδων εμφανίζεται με την ίδια συχνότητα (επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο το διαχωρισμό των επιδράσεων κάθε παράγοντα).

4.2 Η φιλοσοφία και η προσέγγιση του πειραματικού σχεδιασμού Taguchi

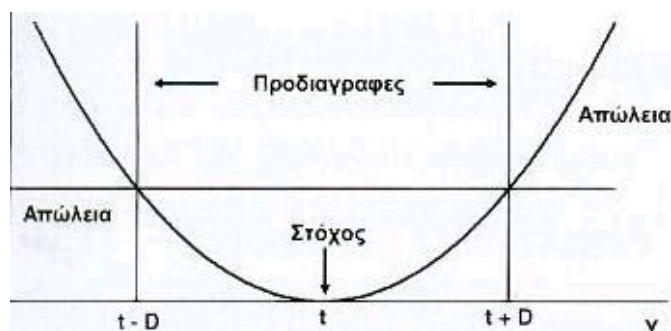
Ο πειραματικός σχεδιασμός Taguchi στοχεύει στη βελτίωση ποιότητας προϊόντων και διεργασιών. Ο Genichi Taguchi ορίζει την ποιότητα με αρνητικό τρόπο ως «την απώλεια που μεταβιβάζεται στην κοινωνία από τη στιγμή που της αποστέλλεται το προϊόν» και το πετυχαίνει αυτό χρησιμοποιώντας ως βάση αξιολόγησης την **συνάρτηση απώλειας (loss function)** [50,51]:

$$L(y) \approx \frac{M}{D^2}(y - t)^2$$

Η συνάρτηση αυτή ενοποιεί την οικονομική απώλεια με τις προδιαγραφές λειτουργίας. Η βασική ιδέα που περιγράφει η σχέση είναι ότι η απώλεια για την κοινωνία, $L(y)$, αυξάνεται όσο η απόδοση, y , του προϊόντος αποκλίνει από την τιμή στόχο, t . Ο όρος D εκφράζει την ανοχή του καταναλωτή (προδιαγραφές) και ο όρος M την απώλεια (σε οικονομικούς όρους) για τον παραγωγό, όταν η ανοχή του καταναλωτή παραβιάζεται.

Η φιλοσοφία Taguchi θεωρεί πως υφίσταται απώλεια ποιότητας ακόμη κι όταν η απόδοση του προϊόντος βρίσκεται εντός του πεδίου προδιαγραφών $[t-D, t+D]$. Αυτή η θεωρία έρχεται σε αντίθεση με την “παραδοσιακή” αντιμετώπιση, όπου απώλεια

ποιότητας υφίσταται μόνο εκτός του πεδίου προδιαγραφών. Οι δύο θεωρίες περιγράφονται σχηματικά στο παρακάτω Σχήμα 4.1 [52].



Σχήμα 4.1: Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας της φιλοσοφίας Taguchi και της «παραδοσιακής» αντιμετώπισης.

Έτσι λοιπόν, γίνεται φανερό πως για να επιτευχθεί η μείωση της απώλειας χρειάζεται προηγουμένως να μειωθεί η διασπορά της απόδοσης γύρω από την τιμή του στόχου. Η ελαχιστοποίηση της διασποράς επιτυγχάνεται μέσω του προσδιορισμού εύκολα ελεγχόμενων παραγόντων και ρυθμίσεων που τελικά στόχο έχουν την μείωση της απώλειας και επομένως την αριστοποίηση του προϊόντος. Τελικά μέσα από αυτή την φιλοσοφία αναπτύχθηκε ένας κλασματικός πειραματικός σχεδιασμός που ονομάστηκε “**μέθοδος Taguchi**”. Η μέθοδος αυτή διευκολύνει την εύρεση των παραγόντων που επηρεάζουν την ποιότητα του προϊόντος. Επιπλέον προτάθηκε η χρήση δύο μέτρων απόδοσης για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας:

Το μέτρο απόδοσης θορύβου (Noise Performance Measure - NPM), το οποίο αντανακλά τη διασπορά της επίδοσης σε κάθε συνδυασμό παραγόντων. Με την ανάλυσή του θα προσδιοριστούν οι ελεγχόμενοι παράγοντες, που επηρεάζουν τη διασπορά (παράγοντες ελέγχου μεταβλητότητας). Ακόμα, θα προσδιοριστούν οι βέλτιστες τιμές των παραγόντων για την ελαχιστοποίηση της μεταβλητότητας, ώστε να καταστεί το προϊόν πιο στιβαρό. Για τον υπολογισμό του μέτρου απόδοσης θορύβου χρησιμοποιείται ο **λόγος σήματος προς θόρυβο** (Signal to noise ratio, SNR), ο οποίος, ανάλογα με την περίπτωση, υπολογίζεται από τις ακόλουθες σχέσεις [48,49,50,51]:

Όταν το χαρακτηριστικό της επίδοσης έχει συγκεκριμένη βέλτιστη τιμή:

$$\eta = 10 \log \left(\frac{\bar{y}^2}{s^2} \right)$$

Όταν το επιθυμητό χαρακτηριστικό της επίδοσης είναι του τύπου «όσο μικρότερο τόσο καλύτερο»:

$$\eta = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2\right)$$

Όταν το επιθυμητό χαρακτηριστικό της επίδοσης είναι του τύπου «όσο μεγαλύτερο τόσο καλύτερο»:

$$\eta = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^{-2}\right)$$

Όταν το χαρακτηριστικό της επίδοσης μετριέται σε δυαδική κλίμακα (καλή ή κακή, επιτυχημένη ή αποτυχημένη):

$$\eta = 10 \log\left(\frac{p}{1-p}\right)$$

Όπου, y_i είναι η απόκριση της i -δοκιμής, \bar{y} και s^2 είναι ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση της απόκρισης των n δειγμάτων της δοκιμής και p αντιστοιχεί στο ποσοστό του «καλός» ή «επιτυχής».

Το μέτρο απόδοσης του στόχου (Target Performance Measure - TPM), που αντικατοπτρίζει το μέσο όρο της απόδοσης της διεργασίας σε κάθε συνδυασμό παραγόντων. Η ανάλυσή του θα προσδιορίσει τους παράγοντες που επηρεάζουν την επίτευξη του στόχου. Η ρύθμιση των παραγόντων αυτών θα φέρει τη μέση επίδοση στο ζητούμενο στόχο. Ως μέτρο απόδοσης στόχου χρησιμοποιείται ο μέσος όρος \bar{y} των αποκρίσεων κάθε δοκιμής. Η κλασική προσέγγιση, πριν τον Taguchi, επικεντρωνόταν στη στατιστική ανάλυση μόνο αυτού του μέτρου, γεγονός που οδηγούσε στη χρήση παραγόντων οι οποίοι, αν και ήταν σημαντικοί για το μέσο όρο, επηρέαζαν και τη μεταβλητότητα [48].

4.3 Τρόπος σχεδιασμού πειραμάτων

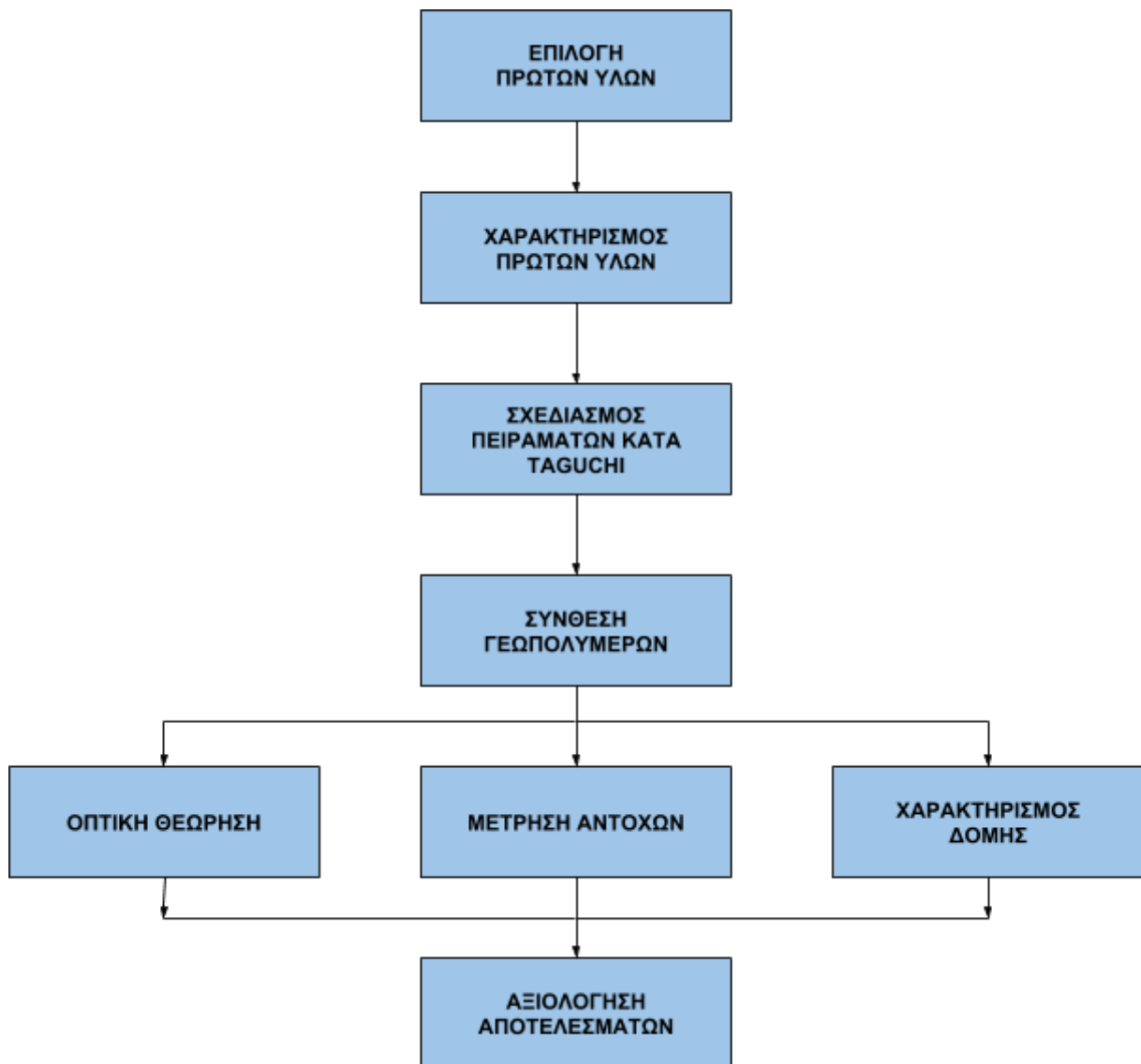
Η μέθοδος Taguchi χρησιμοποιεί συνήθως έτοιμες ορθογώνιες διατάξεις οι οποίες καλύπτουν μεγάλο εύρος πειραμάτων. Επιπλέον, υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο θα αναλυθούν εν συνεχεία τα πειραματικά αποτελέσματα. Τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν για την διεξαγωγή της πειραματικής μελέτης είναι τα εξής:

1. **Ορισμός του προβλήματος:** Καθορισμός των στόχων που καλείται να δώσει λύση το πείραμα.
2. **Αντικειμενικός σκοπός:** Καθορισμός χαρακτηριστικών εκροής, που πρέπει να μελετηθούν και να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις.

3. **Ορισμός παραγόντων και επιπέδων:** Ο σκοπός αυτού του σταδίου είναι να υπάρξει ένας καταγισμός ιδεών σχετικά με τους πιθανούς παράγοντες που θα επηρεάσουν την απόκριση του συστήματος και με το εύρος των τιμών των παραγόντων αυτών που θα εξεταστεί και σε πόσα και σε ποια επίπεδα θα γίνει αυτή η εξέταση.
4. **Σχεδιασμός πειράματος:** Σχετίζεται με την επιλογή του ιδανικού σχεδιασμού για την διεξαγωγή του πειράματος και την τοποθέτηση των παραγόντων και αλληλεπιδράσεων προς μελέτη στις στήλες του.
5. **Διεξαγωγή δοκιμών:** Αφορά την πραγματοποίηση των δοκιμών και της συλλογής των μετρήσεων.
6. **Ανάλυση δεδομένων:** Βασίζεται στη χρήση κατάλληλων στατιστικών τεχνικών για την εξαγωγή συμπερασμάτων και στον υπολογισμό των μέτρων (NPM και TPM) κάθε δοκιμής.
7. **Ερμηνεία αποτελέσματος:** Αφορά τον προσδιορισμό των παραγόντων ελέγχου της μεταβλητότητας και του στόχου. Στο στάδιο αυτό γίνεται η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών και οι προβλέψεις της απόδοσης του συστήματος υπό τις βέλτιστες συνθήκες.
8. **Επαλήθευση συμπερασμάτων:** Στο στάδιο αυτό διεξάγονται ορισμένες επιπρόσθετες δοκιμές, προκειμένου να ελεγχθούν οι προβλέψεις του αμέσως προηγούμενου σταδίου και να επιβεβαιωθούν με αυτό τον τρόπο τα συμπεράσματα της μεθόδου.

5. Τοποθέτηση θέματος

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης ΑΕΚΚ στην τεχνολογία γεωπολυμερισμού. Από τα ΑΕΚΚ επιλέχθηκαν τα τούβλα επειδή είναι αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που αναμένεται να αυξάνει την δραστηρότητά τους κατά το γεωπολυμερισμό. Τα τούβλα των ΑΕΚΚ παρουσιάζουν εξαιρετική ανομοιογένεια και η σύστασή τους ποικίλει ανάλογα με το είδος, την ηλικία, τη μορφή του κτιρίου, αλλά κυρίως τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία που έχει χρησιμοποιηθεί. Στα πλαίσια της εργασίας εξετάστηκαν δύο πρώτες ύλες διαφορετικής προέλευσης. Η πρώτη, με την κωδική ονομασία CDB1, αποτελείται από αποδεκτά τούβλα προς χρήση στην κατασκευή, ενώ η δεύτερη, με κωδική ονομασία CDB2, αποτελείται από τούβλα που έχουν απορριφθεί κατά την παραγωγική διαδικασία. Για την επίτευξη του σκοπού πραγματοποιείται αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ με την χρήση του πολυπαραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων (Μέθοδος Taguchi) που αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο για την εξέταση της απόκρισης πειραματικών συστημάτων.



Σχήμα 5.1: Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

6. Πειραματικό μέρος

6.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Όπως αναφέραμε, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο διαφορετικών παρτίδων τούβλων από ΑΕΚΚ έπειτα από αλκαλική ενεργοποίηση αυτών. Πριν την χρήση των υλικών απαιτείται ο πλήρης χαρακτηρισμός τους ο οποίος αφορά τόσο την χημική τους σύσταση όσο και τις ορυκτολογικές τους φάσεις. Αρχικά, μέσω της διεξαγωγής φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων. Η χημική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση πρώτων υλών όπως προέκυψε με την μέθοδο ανάλυσης XRF (% w/w).

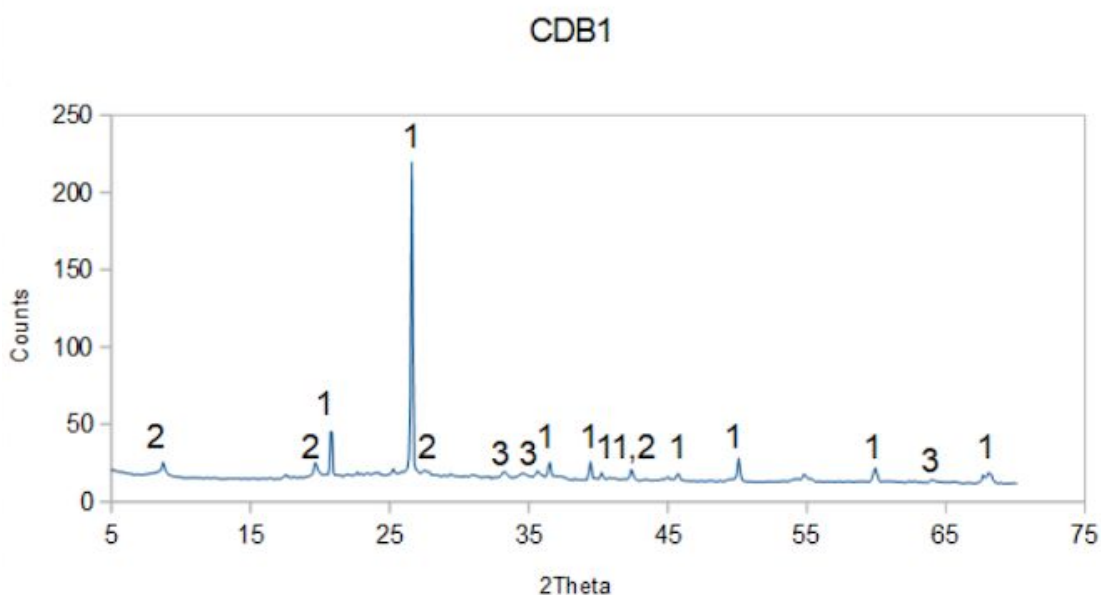
| ΟΞΕΙΔΙΟ | CDB1 | CDB2 |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 61.02 | 68.14 |
| Al ₂ O ₃ | 18.85 | 18.41 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.87 | 4.91 |
| CaO | 1.73 | 1.24 |
| MgO | 3.03 | 1.98 |
| SO ₃ | 0.26 | 0.03 |
| K ₂ O | 3.40 | 2.95 |
| Na ₂ O | 1.27 | 2.30 |
| TiO ₂ | 0.89 | 0.68 |
| P ₂ O ₅ | 0.17 | 0.11 |
| MnO | 0.11 | 0.06 |
| Cl | 0.02 | 0.01 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.02 | 0.04 |
| SrO | - | 0.01 |

Αναφορικά με τον προηγούμενο πίνακα φαίνεται πως και οι δύο παρτίδες τούβλων που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα ως πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμέρων. Στη συνέχεια, θα αναλυθεί εκτενέστερα κάθε παρτίδα ξεχωριστά.

CDB1

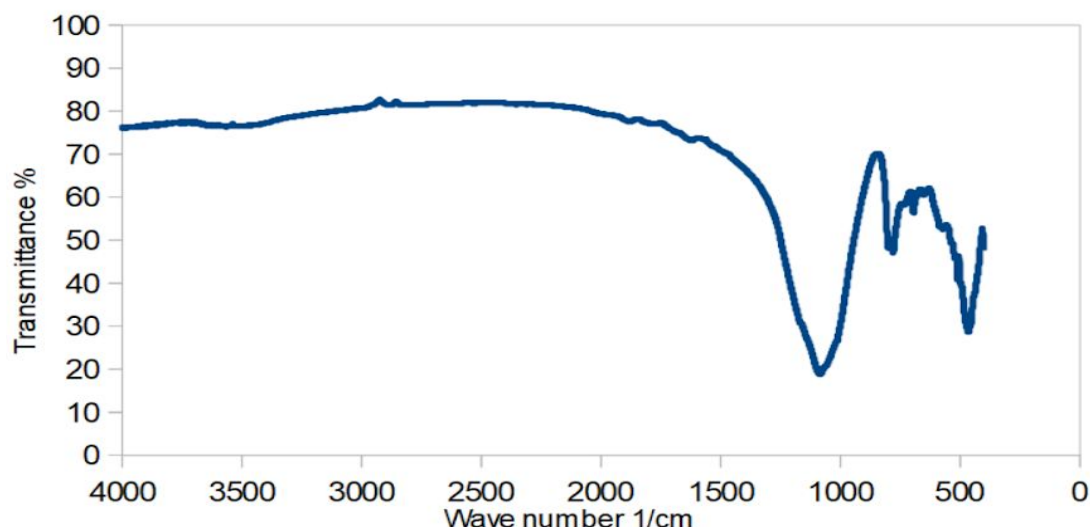
Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και με φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR-Spectrometry). Πριν την διεξαγωγή των συγκεκριμένων μεθόδων ανάλυσης τα δείγματα αλέστηκαν προκειμένου να αποκτήσουν ικανοποιητική λεπτότητα.

Στο Σχήμα 6.1 φαίνονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στην πρώτη παρτίδα τούβλου (CDB1) που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα οι φάσεις αυτές είναι ο χαλαζίας ($d=3.34 \text{ \AA}$), ο μοσχοβίτης ($d=3.32 \text{ \AA}$) και ο αιματίτης ($d=2.69 \text{ \AA}$).



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα XRD για CDB1:
1: Χαλαζίας, 2: Μοσχοβίτης, 3: Αιματίτης

Στο Σχήμα 6.2 φαίνεται το διάγραμμα FTIR της πρώτης παρτίδας, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων. Η απορρόφηση στους $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης O-Si-O και Si-O-Si. Στους $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια απορρόφηση η οποία αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si, ενώ η δόνηση στους $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με τις συμμετρικές δονήσεις τάσεις Al-O-Si. Τέλος, στους $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ φαίνεται η απορρόφηση που αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Al και Si-O-Si.

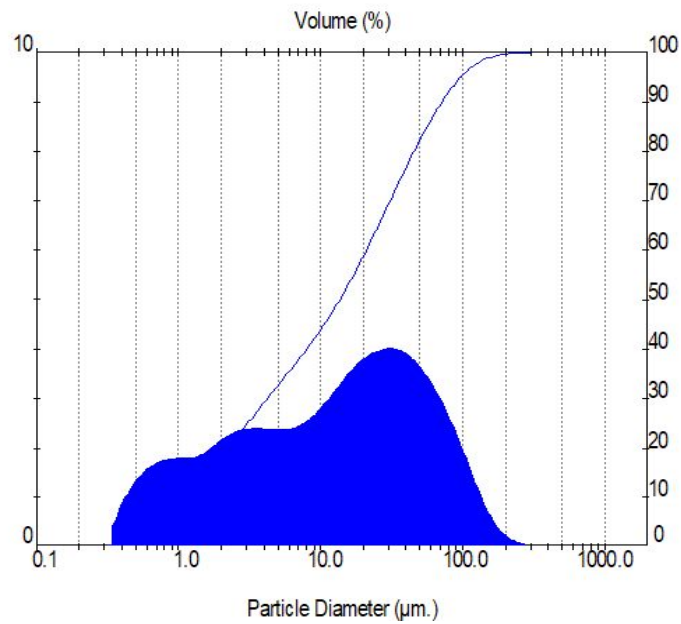


Σχήμα 6.2: Διάγραμμα FTIR για CDB1.

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ήδη αλεσμένη, ώστε να έχει την κατάλληλη λεπτότητα που απαιτείται για τον γεωπολυμερισμό. Η κοκκομετρική κατανομή για την πρώτη παρτίδα δίνεται στον Πίνακα 6.2. Με βάση τα στοιχεία του πίνακα προκύπτει ότι το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 13.66 μm. Παρακάτω (βλέπε Σχήμα 6.3) δίνεται και το διάγραμμα της κοκκομετρικής κατανομής.

Πίνακας 6.2: Κοκκομετρική κατανομή CDB1.

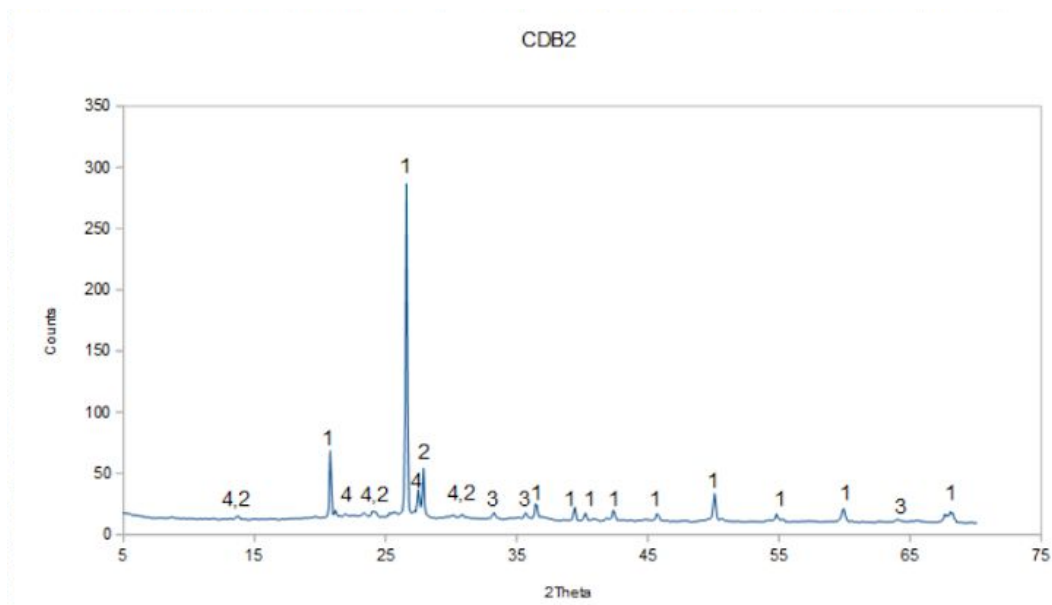
| Result: Analysis Table | | | | | | | |
|--|---------------|---|------------------------|--|--|-----------|---------------|
| ID: CDW5 Path: C:\SI ZERMU\DATA\ | | Run No: 3 Rec. No: 1 | | Measured: 6/6/2018 2:21 Analysed: 6/6/2018 2:21 Source: Analysed | | | |
| Sampler: Internal Presentation: 4OHD Modifications: None | | | Analysis: Polydisperse | | Measured Beam Obscuration: 25.4 % Residual: 0.247 % | | |
| Conc. = 0.0191 %Vol Distribution: Volume D(v, 0.1) = 1.01 μm Span = 5.153E+00 | | Density = 1.000 g/cm ³ D[4, 3] = 26.67 μm D(v, 0.5) = 13.66 μm Uniformity = 1.631E+00 | | S.S.A. = 1.8565 m ² /g D[3, 2] = 3.23 μm D(v, 0.9) = 71.39 μm | | | |
| Size (μm) | Volume Under% | Size (μm) | Volume Under% | Size (μm) | Volume Under% | Size (μm) | Volume Under% |
| 0.31 | 0.00 | 1.95 | 18.17 | 12.21 | 47.66 | 76.32 | 91.24 |
| 0.36 | 0.42 | 2.28 | 20.37 | 14.22 | 50.88 | 88.91 | 93.78 |
| 0.42 | 1.23 | 2.65 | 22.67 | 16.57 | 54.33 | 103.58 | 95.87 |
| 0.49 | 2.37 | 3.09 | 25.03 | 19.31 | 58.00 | 120.67 | 97.46 |
| 0.58 | 3.78 | 3.60 | 27.42 | 22.49 | 61.82 | 140.58 | 98.57 |
| 0.67 | 5.37 | 4.19 | 29.81 | 26.20 | 65.75 | 163.77 | 99.26 |
| 0.78 | 7.08 | 4.88 | 32.19 | 30.53 | 69.74 | 190.80 | 99.65 |
| 0.91 | 8.84 | 5.69 | 34.56 | 35.56 | 73.74 | 222.28 | 99.85 |
| 1.06 | 10.61 | 6.63 | 36.94 | 41.43 | 77.67 | 258.95 | 99.95 |
| 1.24 | 12.39 | 7.72 | 39.39 | 48.27 | 81.46 | 301.68 | 100.00 |
| 1.44 | 14.21 | 9.00 | 41.96 | 56.23 | 85.02 | | |
| 1.68 | 16.12 | 10.48 | 44.70 | 65.51 | 88.30 | | |



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής CDB1.

CDB2

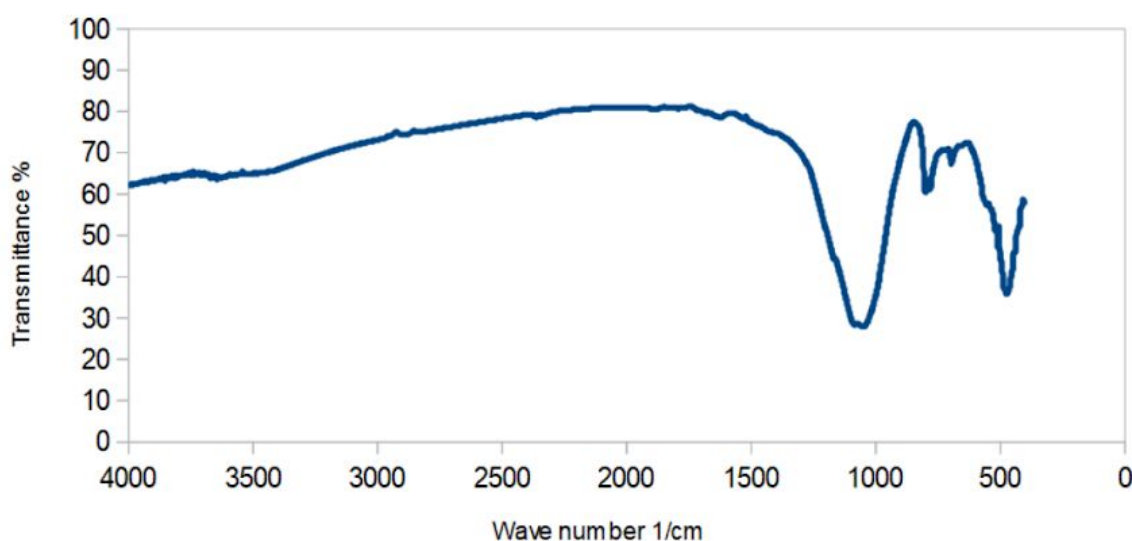
Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις της δεύτερης παρτίδας τούβλου που χρησιμοποιήθηκε είναι ο χαλαζίας ($d=3.34 \text{ \AA}$), ο μικροκλίνης ($d=3.29 \text{ \AA}$), ο αλβίτης ($d=3.18 \text{ \AA}$) και ο αιματίτης ($d=2.69 \text{ \AA}$), όπως ακριβώς αποτυπώνονται από τις αντίστοιχες κορυφές του διαγράμματος XRD στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4: Διάγραμμα XRD για CDB2:

1: Χαλαζίας, 2: Αλβίτης, 3: Αιματίτης, 4: Μικροκλίνης

Στο Σχήμα 6.5 φαίνεται το διάγραμμα FTIR που προέκυψε για την δεύτερη παρτίδα τούβλων (CDB2). Οι κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις (κρυσταλλικές και άμορφες) έχουν αλληλοκαλυπτόμενες κορυφές στην περιοχή των $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Αυτή η ευρεία απορρόφηση αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Al και Si-O-Si και παρουσιάζει μέγιστο στους $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$. Η δόνηση στους $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσεις Al-O-Si, ενώ η δόνηση στους $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ αφορά τις συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si. Τέλος, στους $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια απορρόφηση που σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης O-Si-O και Si-O-Si.

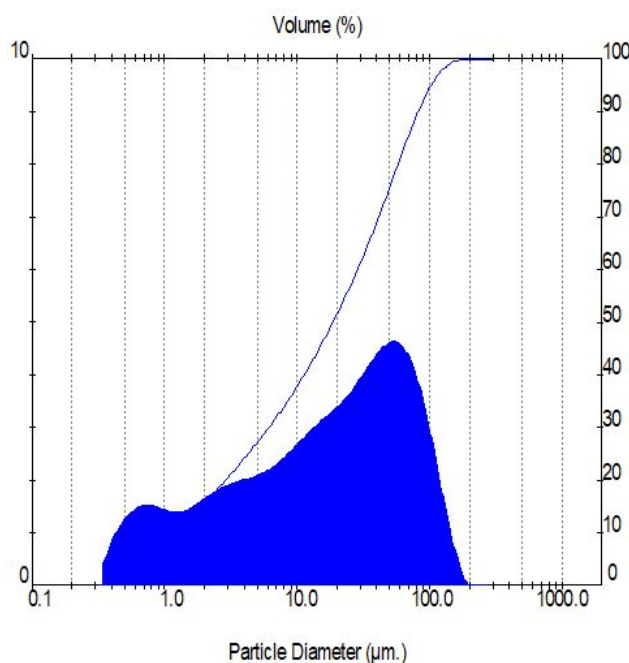


Σχήμα 6.5: Διάγραμμα FTIR για CDB2.

Η κοκκομετρική κατανομή για την δεύτερη παρτίδα παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 6.3 και από τις τιμές του προκύπτει ότι το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από $18.64\text{ }\mu\text{m}$. Παρακάτω (Σχήμα 6.6) φαίνεται και το αντίστοιχο διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής.

Πίνακας 6.3: Κοκκομετρική κατανομή CDB2.

| Result: Analysis Table | | | | | | | |
|------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|-----------|---------------|
| ID: CDW6_15 | | Run No: 5 | | Measured: 6/6/2018 2:35 | | | |
| Path: C:\SIZERMU\DATA\ | | Rec. No: 1 | | Analysed: 6/6/2018 2:35 | | | |
| Source: Analysed | | | | | | | |
| Sampler: Internal | | Analysis: Polydisperse | | Measured Beam Obscuration: 22.1 % | | | |
| Presentation: 4OHD | | | | Residual: 0.247 % | | | |
| Modifications: None | | | | | | | |
| Conc. = 0.0189 %Vol | | Density = 1.000 g/cm ³ | | S.S.A. = 1.6420 m ² /g | | | |
| Distribution: Volume | | D[4, 3] = 31.81 μm | | D[3, 2] = 3.65 μm | | | |
| D(v, 0.1) = 1.11 μm | | D(v, 0.5) = 18.64 μm | | D(v, 0.9) = 82.33 μm | | | |
| Span = 4.358E+00 | | Uniformity = 1.371E+00 | | | | | |
| Size (μm) | Volume Under% | Size (μm) | Volume Under% | Size (μm) | Volume Under% | Size (μm) | Volume Under% |
| 0.31 | 0.00 | 1.95 | 15.44 | 12.21 | 41.38 | 76.32 | 88.01 |
| 0.36 | 0.41 | 2.28 | 17.13 | 14.22 | 44.36 | 88.91 | 91.88 |
| 0.42 | 1.20 | 2.65 | 18.93 | 16.57 | 47.49 | 103.58 | 95.05 |
| 0.49 | 2.31 | 3.09 | 20.81 | 19.31 | 50.77 | 120.67 | 97.42 |
| 0.58 | 3.64 | 3.60 | 22.76 | 22.49 | 54.19 | 140.58 | 98.96 |
| 0.67 | 5.12 | 4.19 | 24.76 | 26.20 | 57.79 | 163.77 | 99.75 |
| 0.78 | 6.64 | 4.88 | 26.81 | 30.53 | 61.61 | 190.80 | 100.00 |
| 0.91 | 8.14 | 5.69 | 28.93 | 35.56 | 65.68 | 222.28 | 100.00 |
| 1.06 | 9.59 | 6.63 | 31.13 | 41.43 | 70.00 | 258.95 | 100.00 |
| 1.24 | 11.00 | 7.72 | 33.45 | 48.27 | 74.52 | 301.68 | 100.00 |
| 1.44 | 12.41 | 9.00 | 35.92 | 56.23 | 79.13 | | |
| 1.68 | 13.87 | 10.48 | 38.56 | 65.51 | 83.70 | | |



Σχήμα 6.6: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής CDB2.

6.2 Σύνθεση γεωπολυμερών

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση γεωπολυμερών αποτελείται από τρία βασικά στάδια:

- I. Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης.
- II. Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη.
- III. Ωρίμανση γεωπολυμερών.

6.2.1 Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης

Αντιδραστήρια:

- Απιονισμένο νερό
- Πηγή αλκαλικού ιόντος: NaOH ή KOH
- Πηγή διαλυτού Si: Υδατικό κolloειδές διάλυμα πυριτίας 50% w/w (Silicon Oxide, 50% in H₂O)

Αρχικά, ζυγίζονται οι επιθυμητές ποσότητες απιονισμένου νερού και καυστικού αλκαλίου, όπως αυτές προέκυπταν κάθε φορά με βάση τους λόγους Si/Al, R/Al και Na/(Na+K). Έπειτα, το καυστικό αλκάλιο διαλυτοποιείται στο απιονισμένο νερό, το οποίο ήδη αναδεύεται στον αναδευτήρα. Στη συνέχεια, αφού ζυγιστεί, προστίθεται σταδιακά η επιθυμητή ποσότητα διαλυτού πυριτίου, αν και μόνο αν το απαιτεί η σύνθεση. Το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς για μία ώρα από τη στιγμή που προστίθεται το τελευταίο αντιδραστήριο έως ότου να γίνει διαυγές. Η αντίδραση μεταξύ του απιονισμένου νερού και του καυστικού αλκαλίου είναι ισχυρά εξώθερμη, γι' αυτό μετά το πέρας της ανάδευσης, το διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό ψυχρού νερού έως ότου η θερμοκρασία του επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Καθ' όλη τη διάρκεια το διάλυμα είναι καλυμμένο από υάλο ωρολογίου, για να αποφευχθεί όσο γίνεται η ενανθράκωση από το CO₂ της ατμόσφαιρας.

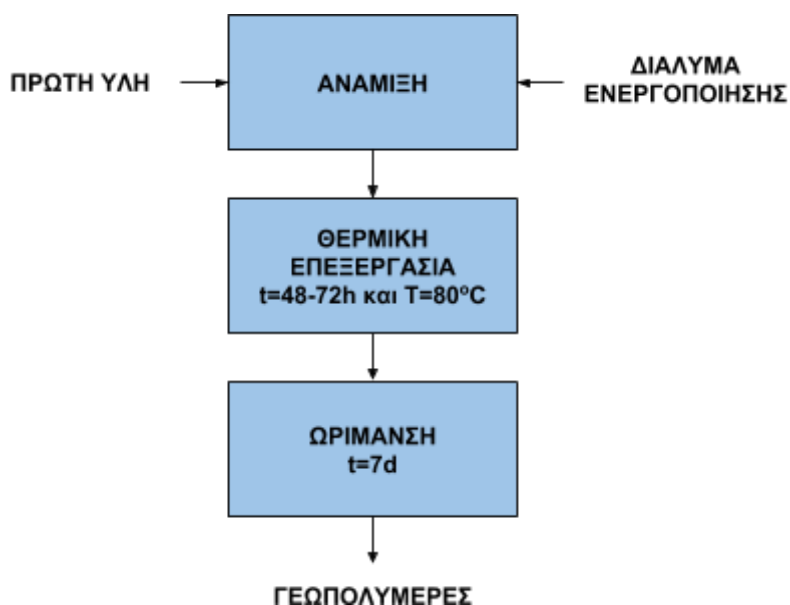
6.2.2 Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη

Τη στιγμή που το διάλυμα ενεργοποίησης έχει επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναμιγνύεται με την ήδη προζυγισμένη και καθορισμένη ποσότητα αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Για την ανάμειξη χρησιμοποιείται ειδικός αναδευτήρας κονιαμάτων και το μίγμα αναμιγνύεται αρχικά για 90 sec σε χαμηλή ταχύτητα και έπειτα άλλα 90 sec σε υψηλή ταχύτητα. Η ανάμειξη διακόπτεται όταν το μίγμα ομογενοποιηθεί πλήρως. Εάν το μίγμα δεν έχει ομογενοποιηθεί μετά το πέρασμα των

3 min, γίνεται σταδιακή προσθήκη απιονισμένου νερού, η οποία θα υποβοηθήσει τη διαδικασία. Στη συνέχεια, η πάστα χυτεύεται σε ανοξείδωτες μήτρες διαστάσεων 50x50x50 mm, οι οποίες έχουν προηγουμένως λαδωθεί με κοινό λάδι μηχανής. Τέλος, η συμπύκνωση γίνεται με βάση το διεθνές πρότυπο EN196-1 όπου αρχικά χυτεύεται η μισή ποσότητα της πάστας και οι μήτρες δονούνται ήπια με 16 χτύπους, ενώ στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία και για την υπόλοιπη ποσότητα. Οι δονήσεις πραγματοποιούνται προκειμένου να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες που περιέχονται στο εσωτερικό της πάστας.

6.2.3 Ωρίμανση γεωπολυμερών

Μετά την χύτευση της πάστας στις μήτρες, ακολουθεί η τελική διαδικασία της ωρίμανσης. Αρχικά, οι μήτρες αφήνονται για 2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια τοποθετούνται σε προθερμασμένο πυριατήριο στους 80 °C για 48 h ή 72 h. Αφού περάσει αυτό το χρονικό διάστημα, οι μήτρες παραμένουν στο πυριατήριο για 24 h ακόμα, ώστε να γίνει σταδιακή ψύξη των δοκιμίων. Έπειτα, τα δοκίμια αφαιρούνται από τις μήτρες και φυλάσσονται αεροστεγώς σε συνθήκες περιβάλλοντος, για να γίνει τελικά μέτρηση αντοχών σε θλίψη στις 7d από την ημέρα της σύνθεσης. Παρακάτω (Σχήμα 6.7) παρουσιάζεται συνοπτικά το διάγραμμα ροής της σύνθεσης των γεωπολυμερών.



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών.

6.3 Αναλυτικές τεχνικές

Για τον χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλυτικές τεχνικές οι οποίες παρέχουν συγκεκριμένες πληροφορίες γι' αυτά.

6.3.1 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μία από τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών, υψηλής σημασίας για τον χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών και η οποία μελετήθηκε σ' αυτήν την εργασία, είναι η θλιπτική αντοχή. Η μέτρηση της πραγματοποιήθηκε σε ειδική πρέσα μέτρησης ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης. Η ταχύτητα αύξησης επιβολής δύναμης ήταν ίση με 1.5 kN/sec. Για την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων, τα δοκίμια πρέπει να είναι ειδικά προετοιμασμένα. Οι επιφάνειές τους πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο λείες και επίπεδες, ώστε να εφάπτονται κατάλληλα με τις αντίστοιχες επιφάνειες της πρέσας, που προκαλούν την φόρτιση των δοκιμίων. Επιπλέον, πρέπει όλα τα δοκίμια να έχουν το ίδιο γεωμετρικό σχήμα και να τοποθετούνται κάθετα ως προς τον άξονα της πρέσας. Να σημειωθεί πως για να ελέγξουμε την επαναληψιμότητα των μετρήσεων, σε κάθε σύνθεση παρασκευάζονται και ελέγχονται τρία κυβικά δοκίμια.

6.3.2 Μέθοδος XRD

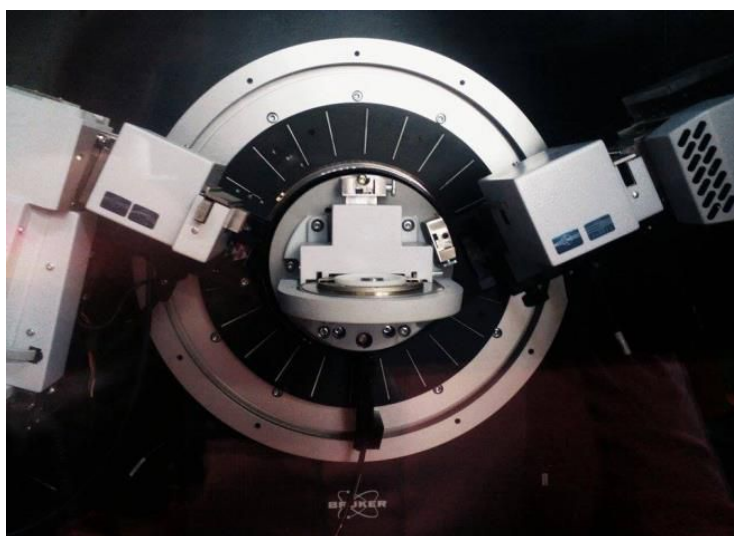
Με την μέθοδο XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει την στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μια ουσίας. Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (1912) [53]:

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

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης [53].

Το περιθλασόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των γεωπολυμερών, ήταν το Bruker D8 ADVANCE. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν:

- ακτινοβολία Cu-Kα (καθαρός χαλκός) με $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$
- βήμα $0.1^\circ/\text{sec}$
- εύρος γωνίας 2θ του γωνιόμετρου: $5-70^\circ$



Εικόνα 6.1: Περιθλασόμετρο Bruker D8 ADVANCE.

6.3.3 Μέθοδος FTIR

Η φασματομετρία υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή για την φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξη τους στο χώρο, δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα μιας ουσίας. Επιπλέον, επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων γίνεται και ποσοτική ανάλυση [53]. Για τις μετρήσεις Fourier Transform Infrared spectroscopy χρησιμοποιήθηκε το όργανο Jasco 4200 Type A. Τα FTIR φάσματα από $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ λαμβάνονται με την τεχνική της παστίλιας KBr και με βήμα διακριτικής ικανότητας 4 cm^{-1} . Κατά την τεχνική αυτή το προς μελέτη υλικό λειοτριβείται, αναμειγνύεται με KBr και μορφοποιείται σε παστίλια με άσκηση πίεσης 7.5 t/cm^2 .

7. Αριστοποίηση

7.1 Πειραματικός σχεδιασμός με την χρήση της μεθόδου Taguchi

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας αφορά, όπως ήδη έχει αναφερθεί, την αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από απόβλητα κατεδαφίσεων και συγκεκριμένα από τούβλα. Οι δύο παρτίδες που χρησιμοποιήθηκαν διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την χημική σύσταση. Μέσω της αριστοποίησης θα συμπεράνουμε πως επηρεάζει τον γεωπολυμερισμό η χημική σύσταση της πρώτης ύλης. Στόχος είναι η σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές θλιπτικές αντοχές.

Η αριστοποίηση των συνθέσεων πραγματοποιείται με τη χρήση του πολυπαραγοντικού σχεδιασμού με την μέθοδο Taguchi. Η επιλογή του συγκεκριμένου σχεδιασμού βασίζεται στην ικανότητά του να αποδώσει τις αλληλεπιδράσεις των επιλεγμένων παραμέτρων πραγματοποιώντας τον ελάχιστο αριθμό πειραμάτων. Ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός Taguchi στην περίπτωση της έρευνας αυτής μελετάει την επίδραση 3 παραμέτρων με 4 επίπεδα η καθεμία χρησιμοποιώντας την ορθογωνική διάταξη $L_{16}(4^3)$. Οι παράμετροι αυτές είναι:

- I. **Μοριακός λόγος Si/Al**, ο οποίος βασίζεται στο συνολικό Si και Al που περιέχεται τόσο στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη όσο και στο διάλυμα ενεργοποίησης (διαλυτό πυρίτιο). Ο λόγος αυτός δεν σχετίζεται με το Si και το Al της γεωπολυμερικής φάσης.
- II. **Μοριακός λόγος R/Al**, που συσχετίζει την συνολική ποσότητα αλκαλίων ($R=Na+K$) στο διάλυμα ενεργοποίησης με την ποσότητα Al που περιέχεται στην πρώτη ύλη.
- III. **Μοριακός λόγος Na/R**, που αντικατοπτρίζει το είδος του αλκαλίου που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης.

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 7.1 και Πίνακας 7.2), δίνονται οι παράμετροι που μελετήθηκαν και τα επίπεδα τιμών του σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, για τις δύο παρτίδες, CDB1 και CDB2 αντίστοιχα. Να σημειωθεί πως η επιλογή των παραμέτρων καθώς και του εύρους τιμών τους έγινε με βάση προηγούμενη έρευνα [44] στον γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών πρώτων υλών.

Πίνακας 7.1: Παράμετροι και επίπεδα τιμών της μεθόδου Taguchi για CDB1.

| Επίπεδο | Παράμετρος | | |
|---------|------------|------|------|
| | Si/Al | R/Al | Na/R |
| 1 | 2.75 | 0.50 | 0.00 |
| 2 | 3.00 | 0.75 | 0.35 |
| 3 | 3.25 | 1.00 | 0.70 |
| 4 | 3.50 | 1.25 | 1.00 |

Πίνακας 7.2: Παράμετροι και επίπεδα τιμών της μεθόδου Taguchi για CDB2.

| Επίπεδο | Παράμετρος | | |
|---------|------------|------|------|
| | Si/Al | R/Al | Na/R |
| 1 | 3.15 | 0.50 | 0.00 |
| 2 | 3.45 | 0.75 | 0.35 |
| 3 | 3.75 | 1.00 | 0.70 |
| 4 | 4.05 | 1.25 | 1.00 |

Με βάση το σχεδιασμό Taguchi και τα επίπεδα τιμών των παραμέτρων που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, δημιουργήθηκαν οι ακόλουθοι πίνακες (Πίνακας 7.3 και Πίνακας 7.4) που παρουσιάζουν τις τιμές των παραμέτρων για κάθε σύνθεση. Για κάθε παρτίδα τούβλου πραγματοποιήθηκαν συνολικά 16 πειράματα όπως αυτά προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου Taguchi. Στους πίνακες φαίνεται επίσης η μέση τιμή της αντοχής σε θλίψη που ανέπτυξαν τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης. Να σημειωθεί πως τα γεωπολυμερή από CDB1 παρέμειναν στο πυριατήριο για 48 h στους 80°C, ενώ τα γεωπολυμερή από CDB2 για 72 h στους 80°C επίσης.

Πίνακας 7.3: Πίνακας Taguchi και θλιπτική αντοχή γεωπολυμερών από CDB1.

| Πείραμα | Παράμετρος | | | Αντοχή σε θλίψη (MPa) (Μ.Τ.) |
|---------|------------|------|------|------------------------------|
| | Si/Al | R/Al | Na/R | |
| C1_1 | 2.75 | 0.50 | 0.00 | 9.09 |
| C1_2 | 2.75 | 0.75 | 0.35 | 13.64 |
| C1_3 | 2.75 | 1.00 | 0.70 | 11.33 |
| C1_4 | 2.75 | 1.25 | 1.00 | 5.31 |
| C1_5 | 3.00 | 0.50 | 0.35 | 22.40 |
| C1_6 | 3.00 | 0.75 | 0.00 | 28.74 |
| C1_7 | 3.00 | 1.00 | 1.00 | 6.68 |
| C1_8 | 3.00 | 1.25 | 0.70 | 9.24 |
| C1_9 | 3.25 | 0.50 | 0.70 | 18.25 |
| C1_10 | 3.25 | 0.75 | 1.00 | 21.05 |
| C1_11 | 3.25 | 1.00 | 0.00 | 12.12 |
| C1_12 | 3.25 | 1.25 | 0.35 | 9.02 |
| C1_13 | 3.50 | 0.50 | 1.00 | 9.86 |
| C1_14 | 3.50 | 0.75 | 0.70 | 18.01 |
| C1_15 | 3.50 | 1.00 | 0.35 | 14.16 |
| C1_16 | 3.50 | 1.25 | 0.00 | 8.03 |

Πίνακας 7.4: Πίνακας Taguchi και θλιπτική αντοχή γεωπολυμερών από CDB2.

| Πείραμα | Παράμετρος | | | Αντοχή σε θλίψη (MPa) (Μ.Τ.) |
|---------|------------|------|------|------------------------------|
| | Si/Al | R/Al | Na/R | |
| C2_1 | 3.15 | 0.50 | 0.00 | 10.74 |
| C2_2 | 3.15 | 0.75 | 0.35 | 20.50 |
| C2_3 | 3.15 | 1.00 | 0.70 | 18.34 |
| C2_4 | 3.15 | 1.25 | 1.00 | 4.66 |
| C2_5 | 3.45 | 0.50 | 0.35 | 10.35 |
| C2_6 | 3.45 | 0.75 | 0.00 | 26.18 |
| C2_7 | 3.45 | 1.00 | 1.00 | 9.23 |
| C2_8 | 3.45 | 1.25 | 0.70 | 6.98 |
| C2_9 | 3.75 | 0.50 | 0.70 | 21.75 |
| C2_10 | 3.75 | 0.75 | 1.00 | 26.85 |
| C2_11 | 3.75 | 1.00 | 0.00 | 5.78 |
| C2_12 | 3.75 | 1.25 | 0.35 | 21.96 |
| C2_13 | 4.05 | 0.50 | 1.00 | 21.93 |
| C2_14 | 4.05 | 0.75 | 0.70 | 25.60 |
| C2_15 | 4.05 | 1.00 | 0.35 | 16.73 |
| C2_16 | 4.05 | 1.25 | 0.00 | 12.59 |

Το εύρος των τιμών των αντοχών, και στις δύο περιπτώσεις, φανερώνει ότι οι παράγοντες που επιλέχθηκαν έχουν σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη των αντοχών.

7.2 Διερεύνηση γεωπολυμερισμού αποδεκτών τούβλων

7.2.1 Επίδραση παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό

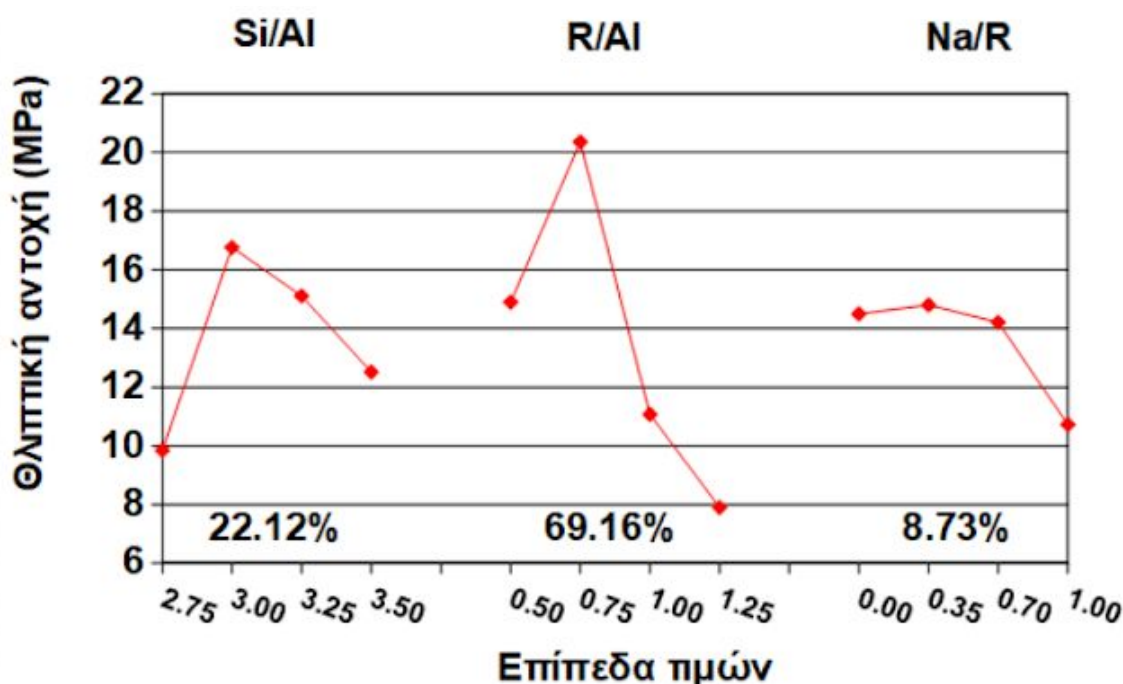
Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη μετά από 7 d των γεωπολυμερών τούβλου της πρώτης παρτίδας που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς λόγους Si/Al, R/Al και Na/R, αντίστοιχα. Η συνεισφορά της κάθε παραμέτρου στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών βρέθηκε με τη χρήση της μεθόδου ANOVA. Τα αποτελέσματα της μεθόδου έδειξαν πως ο λόγος R/Al υπερτερεί των άλλων δύο. Χαρακτηριστικά, ο λόγος R/Al συνεισφέρει κατά 69.16%, έναντι των λόγων Si/Al και Na/R, που συνεισφέρουν κατά 22.12% και 8.73% αντίστοιχα.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, η αύξηση του λόγου R/Al από 0.50 σε 0.75 οδηγεί σε σημαντική αύξηση των μηχανικών αντοχών που φτάνουν τα 20 MPa. Όμως, περαιτέρω αύξηση του λόγου από 0.75 έως 1.25 έχει ως αποτέλεσμα σχεδόν τον υποδιπλασιασμό των μηχανικών αντοχών, οι οποίες τελικά φτάνουν τα 8 MPa. Όπως έχουμε αναφέρει, η διαλυτοποίηση του Al και Si από την αργιλοπυριτική ύλη, που είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης γεωπολυμερισμού, επιτυγχάνεται λόγω του υψηλού pH στο διάλυμα ενεργοποίησης. Επομένως, αύξηση του λόγου R/Al, δηλαδή της αλκαλικότητας, ευνοεί την δημιουργία περισσότερων τετράεδρων AlO_4^- και SiO_4^- που είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό του πολυμερικού δικτύου. Επιπλέον, τα ιόντα των αλκαλίων βοηθούν στην εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου που προκύπτει από την αντικατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} και στον μερικό προσανατολισμό των πρόδρομων γεωπολυμερών. Συνεπώς, καλύτερη διαλυτοποίηση έχει ως αποτέλεσμα γεωπολυμερή με βελτιωμένες μηχανικές αντοχές. Παρ' όλα αυτά, η περίσσεια σε αλκάλια μπορεί να οδηγήσει στα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, σε τέτοιες συνθήκες θα ευνοείται η αντίδραση των ελεύθερων αλκαλίων, που δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας, με το ατμοσφαιρικό CO_2 σχηματίζοντας ανθρακικά αλκάλια (ενανθράκωση) που υποβαθμίζουν την ποιότητα των γεωπολυμερών.

Στην περίπτωση του λόγου Si/Al η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο (17 MPa) όταν ο λόγος παίρνει την τιμή 3. Αυτό σημαίνει πως για οποιαδήποτε άλλη τιμή του λόγου παρατηρείται μείωση των μηχανικών αντοχών, όπως ακριβώς φαίνεται στο διάγραμμα. Ο λόγος Si/Al της πρώτης παρτίδας είναι 2.75 και προκειμένου να επιτευχθούν οι υπόλοιπες τιμές του λόγου που είναι μεγαλύτερες, απαιτήθηκε η προσθήκη διαλυτού πυριτίου. Συνεπώς, η προσθήκη διαλυτού πυριτίου ευνοεί τον γεωπολυμερισμό μέχρι ένα βαθμό, ενώ μπορεί να αποδειχθεί αρνητική εάν ξεπεραστούν συγκεκριμένα όρια. Αυτό συμβαίνει επειδή το διαλυτό πυρίτιο καταλύει την πολυσυμπύκνωση παρέχοντας ιόντα SiO_4^- και βοηθά στην έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού ανάμεσα στα τετράεδρα AlO_4^- και SiO_4^- . Η προσθήκη όμως περίσσειας διαλυτού πυριτίου, φαίνεται να μετατοπίζει την αντίδραση

διαλυτοποίησης του αργιλοπυριτικού υλικού προς τα αριστερά και επομένως να μειώνει τον γεωπολυμερισμό.

Ο λόγος Na/R συνεισφέρει σε μικρότερο βαθμό από τους άλλους δύο και η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο 15 MPa όταν η τιμή του λόγου είναι ίση με 0.35. Όμως, όταν το διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει μόνο καυστικό νάτριο, δηλαδή ο λόγος είναι ίσος με 1, τότε η καμπύλη παρουσιάζει ελάχιστο περίπου 11 MPa. Επιβεβαιώνεται λοιπόν η βιβλιογραφία, σύμφωνα με την οποία η χρήση καυστικού καλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης αποδίδει καλύτερες μηχανικές αντοχές, καθώς ευνοεί τον σχηματισμό μεγαλύτερων ολιγομερών πυριτίου με τα οποία προτιμούν να συνδεθούν τα $Al(OH)_4^-$.



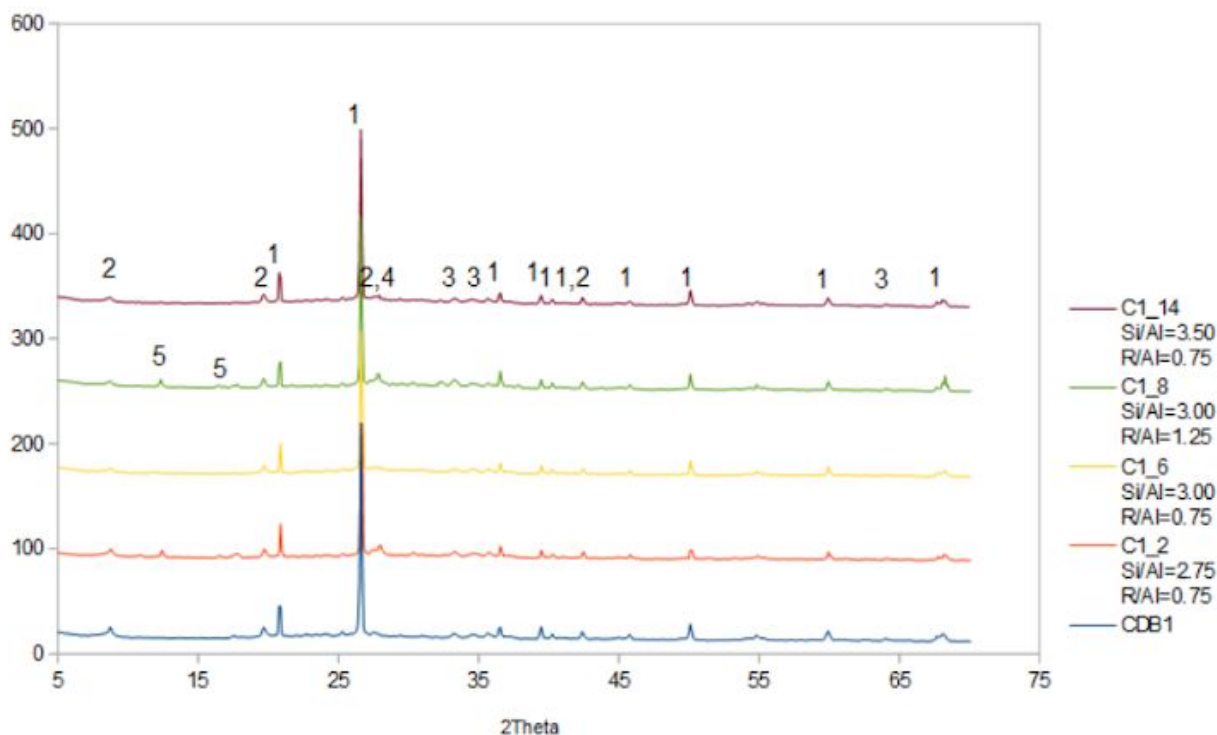
Σχήμα 7.1: Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών από CDB1.

Συνοψίζοντας, η ανάλυση των αποτελεσμάτων του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi έδειξε πως οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων για την σύνθεση γεωπολυμερών τούβλου είναι $Si/Al=3.00$, $R/Al=0.75$ και $Na/R=0.35$. Για να επαληθευτούν τα αποτελέσματα της αριστοποίησης, πραγματοποιήθηκε σύνθεση δοκιμών σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες, όπως αυτές προβλέπονται από τη μέθοδο Taguchi. Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή μηχανικών αντοχών για την βέλτιστη σύνθεση υπολογίστηκε 27.6 MPa, ενώ η προβλεπόμενη τιμή θλιπτικών αντοχών σύμφωνα με την ανάλυση ANOVA για 95% στάθμη σημαντικότητας είναι 24.8 ± 3.0 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.

7.2.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών

7.2.2.1 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω XRD

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου Taguchi (βλέπε Σχήμα 7.1), οι παράμετροι που συνεισφέρουν περισσότερο στη διαμόρφωση των μηχανικών ιδιοτήτων, είναι οι μοριακοί λόγοι R/Al και Si/Al. Αυτές, αποτέλεσαν την βάση για την επιλογή των παραγόμενων γεωπολυμερών με πρώτη ύλη CDB1, που τελικά χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD). Πρόκειται για τα γεωπολυμερή που προέκυψαν από τα πειράματα C1_2, C1_6, C1_8 και C1_14, όπως αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 7.3. Τα ακτινοδιαγράμματα XRD των επιλεγμένων γεωπολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.2 και οι ορυκτολογικές φάσεις αυτών και της πρώτης ύλης αποτυπώνονται στον Πίνακα 7.5.



Σχήμα 7.2: Ακτινοδιαγράμματα XRD των γεωπολυμερών τούβλου CDB1 που αντιστοιχούν στα πειράματα C1_2, C1_6, C1_8 και C1_14 του Πίνακα 6.3.

1: Χαλαζίας, 2: Μοσχοβίτης, 3: Αιματίτης, 4: Μικροκλίνης, 5: Φιλιψίτης

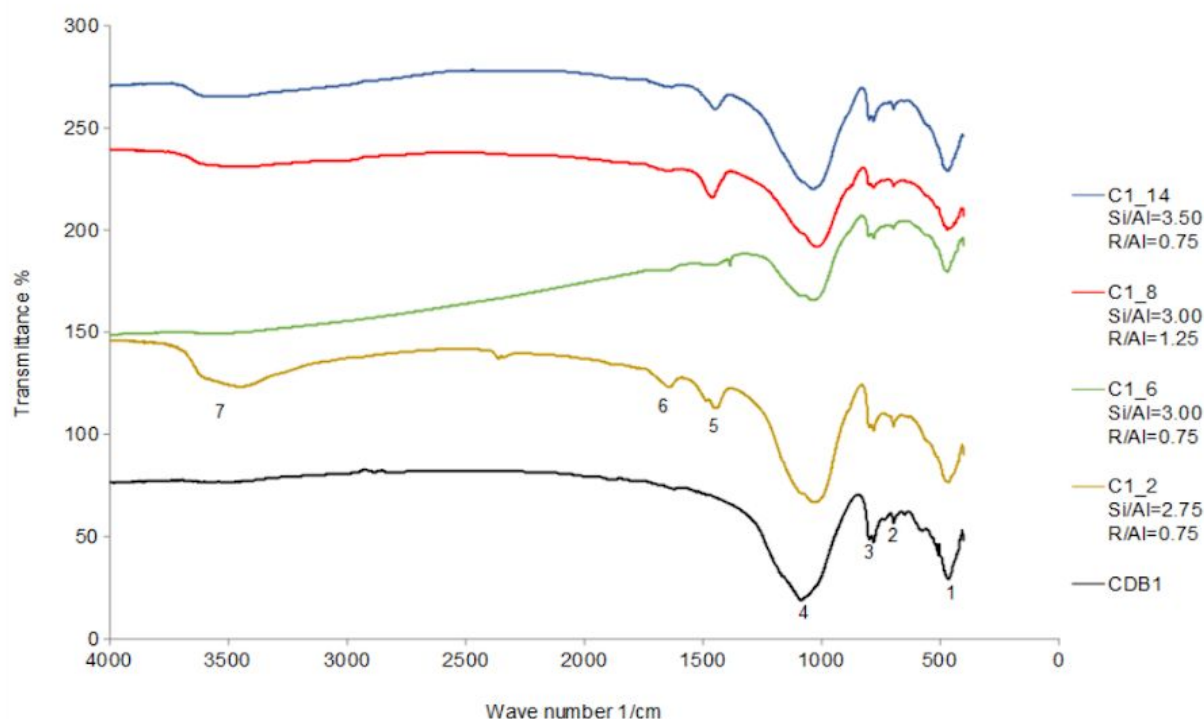
Πίνακας 7.5: Ορυκτολογικές φάσεις πρώτης ύλης και παραγόμενων γεωπολυμερών όπως προκύπτουν από τα ακτινοδιαγράμματα XRD.

| Ορυκτολογικές Φάσεις | Πειράματα | | | | |
|----------------------|-----------|------|------|------|-------|
| | CDB1 | C1_2 | C1_6 | C1_8 | C1_14 |
| Χαλαζίας | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Μοσχοβίτης | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Αιματίτης | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Μικροκλίνης | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Φιλιψίτης | ✗ | ✓ | ✗ | ✓ | ✗ |

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.5 που προέκυψε από τα ακτινοδιαγράμματα XRD (Σχήμα 7.2), και στα 4 παραγόμενα γεωπολυμερή εξακολουθούν να ανιχνεύονται οι κρυσταλλικές φάσεις του τούβλου. Πρόκειται για τον χαλαζία, το μοσχοβίτη και τον αιματίτη που δεν καταναλώθηκαν κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Εκτός από αυτές τις φάσεις εντοπίζονται και δύο νέες κρυσταλλικές φάσεις. Σε όλα τα γεωπολυμερή εμφανίζεται ο μικροκλίνης ($d=3.29 \text{ \AA}$), ενώ ο φιλιψίτης ($d=3.21 \text{ \AA}$) ανιχνεύεται μόνο στα γεωπολυμερή που αντιστοιχούν στα πειράματα C1_2 και C1_8. Παρατηρήθηκε, λοιπόν, πως χαμηλή περιεκτικότητα διαλυτού πυριτιού στο διάλυμα ενεργοποίησης ή/και υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια οδηγεί σε προϊόντα που περιέχουν ζεολιθικές φάσεις, όπως αυτή του φιλιψίτη, που υποβαθμίζουν την μηχανική απόδοση των παραγόμενων γεωπολυμερών.

7.2.2.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω FTIR

Στο επόμενο Σχήμα 7.3, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των επιλεγμένων γεωπολυμερών τούβλου (CDB1) με βάση τα αποτελέσματα της αριστοποίησης Taguchi που έδειξε πως οι λόγοι Si/Al και R/Al, επηρεάζουν περισσότερο την σύνθεση και τις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών.



Σχήμα 7.3: Φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που αντιστοιχούν στα πειράματα C1_2, C1_6, C1_8 και C1_14 του Πίνακα 7.3.

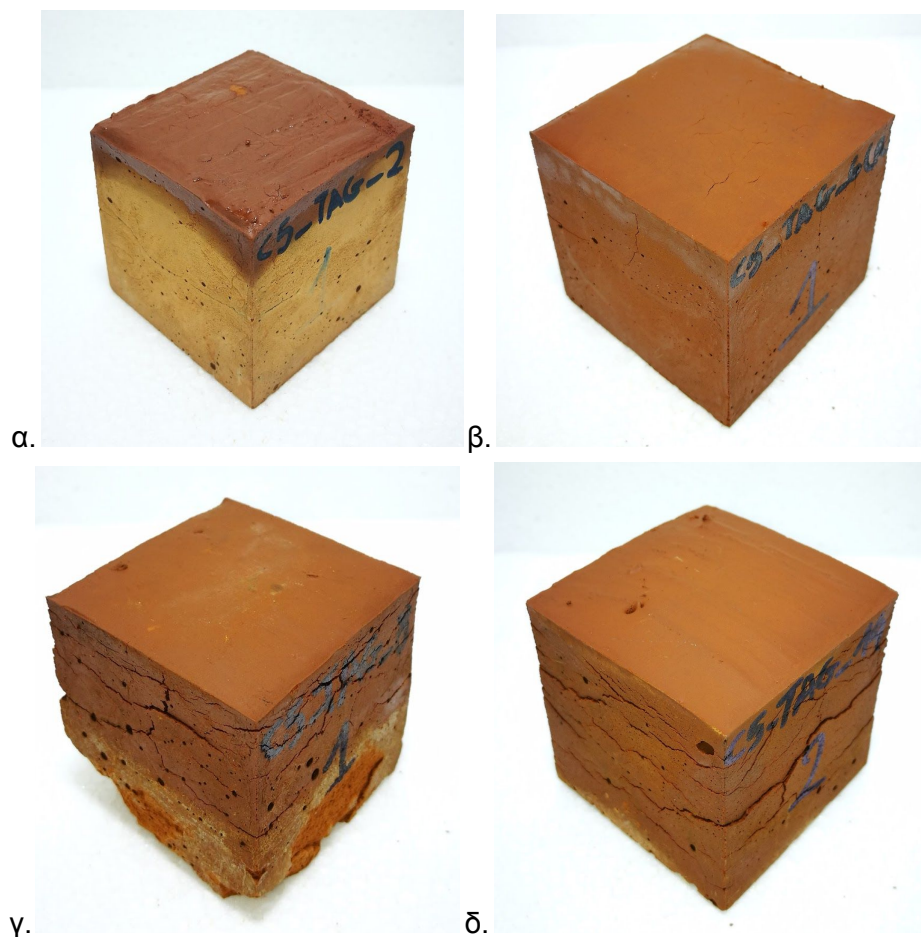
1: δονήσεις κάμψης Si-O-Si και O-Si-O, 2: συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si, 3: συμμετρικές δονήσεις τάσης Al-O-Si, 4: ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al, 5: δονήσεις τάσης CO₂ και [CO₃]²⁻, 6: δονήσεις κάμψης H-O-H, 7: δονήσεις τάσης O-H

Το φάσμα του τούβλου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.3, παρουσιάζει μία χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση με μέγιστο στους ~1100 cm⁻¹, που οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al. Η έλλειψη οξύτητας στην απορρόφηση αποδίδεται στην ετερογένεια του τούβλου. Τα γεωπολυμερή που μελετήθηκαν και αναφέρονται στα πειράματα C1_2, C1_6, C1_8 και C1_14, παρουσιάζουν την ίδια απορρόφηση μετατοπισμένη όμως σε μικρότερους κυματαριθμούς. Η διαφορά οφείλεται στις αλλαγές που υπέστη η αρχική αργιλοπυριτική ύλη κατά την αντίδραση γεωπολυμερισμού και συγκεκριμένα στην αύξηση της υποκατάστασης του πυριτίου από αργίλιο. Ο δεσμός Al-O είναι ασθενέστερος από τον Si-O και επομένως οι ασύμμετρες δονήσεις τάσης του πρώτου απορροφούν σε χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η απορρόφηση στους ~1650 cm⁻¹ που αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης H-O-H, εμφανίζεται μόνο στο γεωπολυμερές του πειράματος C1_2, ενώ η απορρόφηση στους ~1400 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική των ανθρακικών ιόντων. Η τελευταία είναι χαρακτηριστική της ενανθράκωσης λόγω του ατμοσφαιρικού αέρα και παρατηρείται σε όλα τα παραγόμενα γεωπολυμερή, εκτός από το C1_6. Προφανώς, στο γεωπολυμερές C1_6, που απέδωσε και τις καλύτερες αντοχές απ' όλα τα υπόλοιπα, δεν υπήρξε περίσσεια αλκαλίων που θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό ανθρακικών αλκαλίων. Να σημειωθεί, πως στο γεωπολυμερές C1_8 όπου ο λόγος R/Al είναι

μεγαλύτερος, η απορρόφηση είναι οξύτερη και πιο έντονη, που σημαίνει πως υπάρχει αύξηση των ανθρακικών ιόντων εντός της γεωπολυμερικής μήτρας. Στους $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια απορρόφηση που αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης Al-O-Si και είναι αποτέλεσμα μερικής αντίδρασης της πρώτης ύλης κατά τον γεωπολυμερισμό, ενώ στους $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ η δόνηση αφορά τις συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si. Και οι δύο παρατηρούνται σε όλα τα παραγόμενα γεωπολυμερή. Στους $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ φαίνεται η απορρόφηση που σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης Si-O-Si και O-Si-O και δεν διαφοροποιείται στα παραγόμενα γεωπολυμερή, καθώς οι δονήσεις κάμψης είναι λιγότερο ευαίσθητες στην υποκατάσταση του Si από το Al. Τέλος, στους $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια απορρόφηση που αποδίδεται στις δονήσεις τάσης O-H και σχετίζεται με την προσρόφηση υγρασίας από το δείγμα. Αυτή η απορρόφηση είναι πιο έντονη στο γεωπολυμερές C1_2 και λιγότερο στα C1_8 και C1_14.

7.2.2.3 Οπτική θεώρηση των παραγόμενων γεωπολυμερών

Η μικροδομή των γεωπολυμερών και επομένως η ικανότητα ανάπτυξης υψηλών θλιπτικών αντοχών εξαρτώνται τόσο από το είδος της πρώτης ύλης όσο κι από τις τιμές των παραμέτρων. Όμως, προκειμένου να διαπιστώσουμε την επιτυχία του γεωπολυμερισμού σε κάθε περίπτωση, μπορούμε πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση των δοκιμίων με τις δύο προηγούμενες μεθόδους, XRD και FTIR, να αντλήσουμε αρκετές πληροφορίες από την εξωτερική τους εμφάνιση. Συνήθως, η δυνατότητα των δοκιμίων να αποδώσουν υψηλές θλιπτικές αντοχές αντικατοπτρίζεται στην εμφάνισή τους. Μακροσκοπικά, η ύπαρξη μεγάλων πόρων, η εμφάνιση πολλών ρωγμών, η αλλαγή στο χρώμα καθώς και η διάλυση του δοκιμίου κατά το ξεκαλούπωμα είναι ενδεικτικά της απόδοσης χαμηλών μηχανικών αντοχών. Χαρακτηριστικά, όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες, το δοκίμιο C1_6 εμφανίζει μόνο κάποιους μικρούς πόρους, σε αντίθεση με το δοκίμιο C1_8 που εμφανίζει αρκετούς πόρους, μεγάλες ρωγμές, άσπρες περιοχές γύρω στα τοιχώματα (ενανθράκωση λόγω αυξημένου λόγου R/Al) και έχει διαλυθεί κατά το ξεκαλούπωμα. Το πρώτο απέδωσε θλιπτική αντοχή 28.74 MPa, ενώ το δεύτερο έφτασε μόλις τα 9.24 MPa. Επιπλέον, το C1_2 έχει αποκτήσει διαφορετικό χρώμα (πιο ανοιχτό) από τα υπόλοιπα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην έλλειψη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης.



Εικόνα 7.1: Παραγόμενα γεωπολυμερή από CDB1.
 α. C1_2 (13.64 MPa), β. C1_6 (28.74 MPa),
 γ. C1_8 (9.24 MPa), δ. C1_14 (18.01 MPa)

7.2.3 Σχολιασμός - Συμπεράσματα

- Οι βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές αντοχές σε θλίψη είναι $Si/Al=3.00$, $R/Al=0.75$ και $Na/R=0.35$.
- Ο λόγος που συνδέει τη ποσότητα του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης με το συνολικό αργίλιο της πρώτης ύλης, επιδρά περισσότερο στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Μικρότερες και μεγαλύτερες τιμές του λόγου από την βέλτιστη τιμή που είναι ίση με 0.75, αποδίδουν γεωπολυμερή με χαμηλές αντοχές σε θλίψη. Επιπλέον, οι μεγαλύτερες τιμές έχουν ως αποτέλεσμα την ενανθράκωση της γεωπολυμερικής μήτρας και τον σχηματισμό ζεολίθων.
- Η απουσία διαλυτού πυριτίου ευνοεί τον σχηματισμό ζεολίθων, ενώ μεγάλη περιεκτικότητα σε διαλυτό πυρίτιο ($Si/Al>3.00$) έχει αρνητική επίδραση στις μηχανικές αντοχές, καθώς αυξάνεται το πορώδες και μειώνεται η διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής ύλης.

- Αν και η συμβολή του λόγου Na/R είναι πολύ μικρή, εντούτοις φάνηκε πως στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι προτιμότερη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε K αντί σε Na.
- Τα γεωπολυμερή που εμφάνισαν νέες κρυσταλλικές φάσεις, παρουσίασαν μειωμένες αντοχές.

7.3 Διερεύνηση γεωπολυμερισμού απορριπτόμενων τούβλων

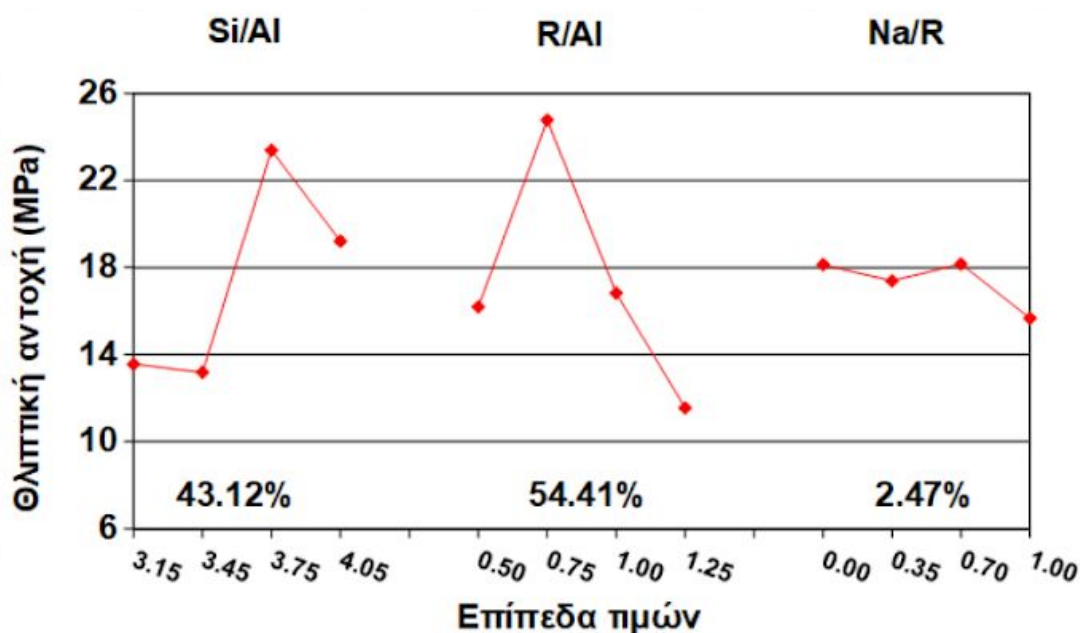
7.3.1 Επίδραση παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό

Παρακάτω φαίνεται η συμβολή καθεμιάς από τις παραμέτρους Si/Al, R/Al και Na/R στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με χρήση της μεθόδου ANOVA. Όπως και στην περίπτωση του CDB1 έτσι και εδώ, ο λόγος R/Al επηρεάζει περισσότερο και κατά 54.41% την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Αύξηση του λόγου από 0.5 σε 0.75, οδηγεί σε απότομη άνοδο της θλιπτικής αντοχής κατά 9 MPa, καθώς βελτιώνεται η διαλυτοποίηση λόγω αύξησης του pH του αντιδρώντος συστήματος. Επίσης, τα αλκάλια είναι υπεύθυνα για την εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου στο γεωπολυμερικό δίκτυο. Όμως, περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια έχει αρνητική επιρροή στις θλιπτικές αντοχές, όπως είχαμε αντίστοιχα αναφέρει και για τα γεωπολυμερή από CDB1. Αυξημένη περιεκτικότητα σε αλκάλια προκαλεί την ενανθράκωση υποβαθμίζοντας την ποιότητα των παραγόμενων γεωπολυμερών. Επομένως, ο βέλτιστος λόγος προκύπτει για τιμή του R/Al ίση με 0.75.

Μετά τον λόγο R/Al, μεγαλύτερη βαρύτητα έχει ο λόγος Si/Al με ποσοστό 43.12%. Ο λόγος αυτός, όπως έχουμε πει, σχετίζεται με την ποσότητα διαλυτού πυριτίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4, η καμπύλη που αντιστοιχεί στο λόγο Si/Al, παρουσιάζει μέγιστο για τιμή του λόγου ίση με 3.75. Αρχικά, για αύξηση του λόγου από 3.15 σε 3.45 υπάρχει ελάχιστη μεταβολή των θλιπτικών αντοχών. Όμως, επιπλέον αύξηση του λόγου έως την τιμή 3.75 προκαλεί σημαντική άνοδο των αντοχών, αφού το διαλυτό πυρίτιο λειτουργεί καταλυτικά στον γεωπολυμερισμό. Παρ' όλα αυτά, για τιμές μεγαλύτερες από 3.75 η καμπύλη συνεχίζει φθίνουσα, διότι προκαλείται κορεσμός και παρεμποδίζεται ο γεωπολυμερισμός.

Μικρότερη συνεισφορά στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών παρατηρείται για τον λόγο Na/R με ποσοστό που φτάνει μόλις το 2.47%. Από τη μορφή της καμπύλης, φαίνεται πως η ύπαρξη K στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί οριακά την ανάπτυξη των αντοχών.. Όμοια, λοιπόν, με την περίπτωση του CDB1, το αλκάλιο που ευνοεί σε μεγαλύτερο βαθμό τον γεωπολυμερισμό είναι το κάλιο που διαθέτει καλύτερη ικανότητα πολυσυμπύκνωσης. Η ικανότητα αυτή αποδίδεται στο μέγεθος

του καλίου, που ως μεγαλύτερο από το νάτριο, προκαλεί μεγαλύτερη αταξία στο αντιδρών σύστημα, παρεμποδίζοντας τον σχηματισμό ζεολίθων.



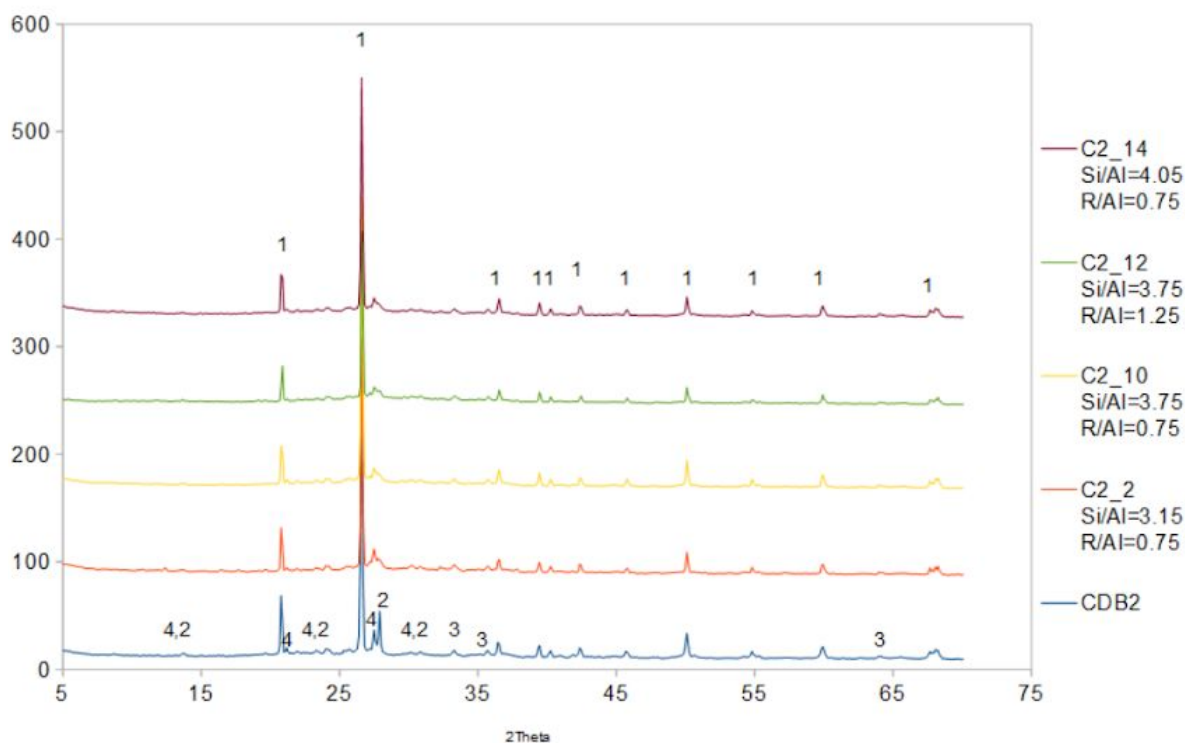
Σχήμα 7.4: Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών από CDB2.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού Taguchi που αναφέρθηκαν παραπάνω, προέκυψε πως οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων για την σύνθεση γεωπολυμερών τούβλου (CDB2) με ικανοποιητικές αντοχές, είναι οι εξής: $Si/Al=3.75$, $R/Al=0.75$ και $Na/R=0.70$. Προκειμένου να ελεγχθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε επιπλέον σύνθεση δοκιμίων με βάση τις βέλτιστες συνθήκες, όπως αυτές προέκυψαν από τη μέθοδο Taguchi. Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή μηχανικών αντοχών για την βέλτιστη σύνθεση υπολογίστηκε 27.3 MPa, ενώ η προβλεπόμενη τιμή θλιπτικών αντοχών σύμφωνα με την ανάλυση ANOVA για 95% στάθμη σημαντικότητας είναι 31.7 ± 3.9 MPa. Όπως γίνεται αντιληπτό, η πειραματική τιμή θλιπτικών αντοχών εμπίπτει στο διάστημα εμπιστοσύνης της προβλεπόμενης με βάση την ανάλυση ANOVA.

7.3.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών

7.3.2.1 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω XRD

Έχοντας προσδιορίσει τις παραμέτρους που επηρεάζουν περισσότερο την διαμόρφωση των αντοχών σε θλίψη, επιλέξαμε από τον Πίνακα 7.4, τέσσερα πειράματα με ακραίες τιμές των λόγων R/Al και Si/Al . Συγκεκριμένα, πρόκειται για τα C2_2, C2_10, C2_12 και C2_14.

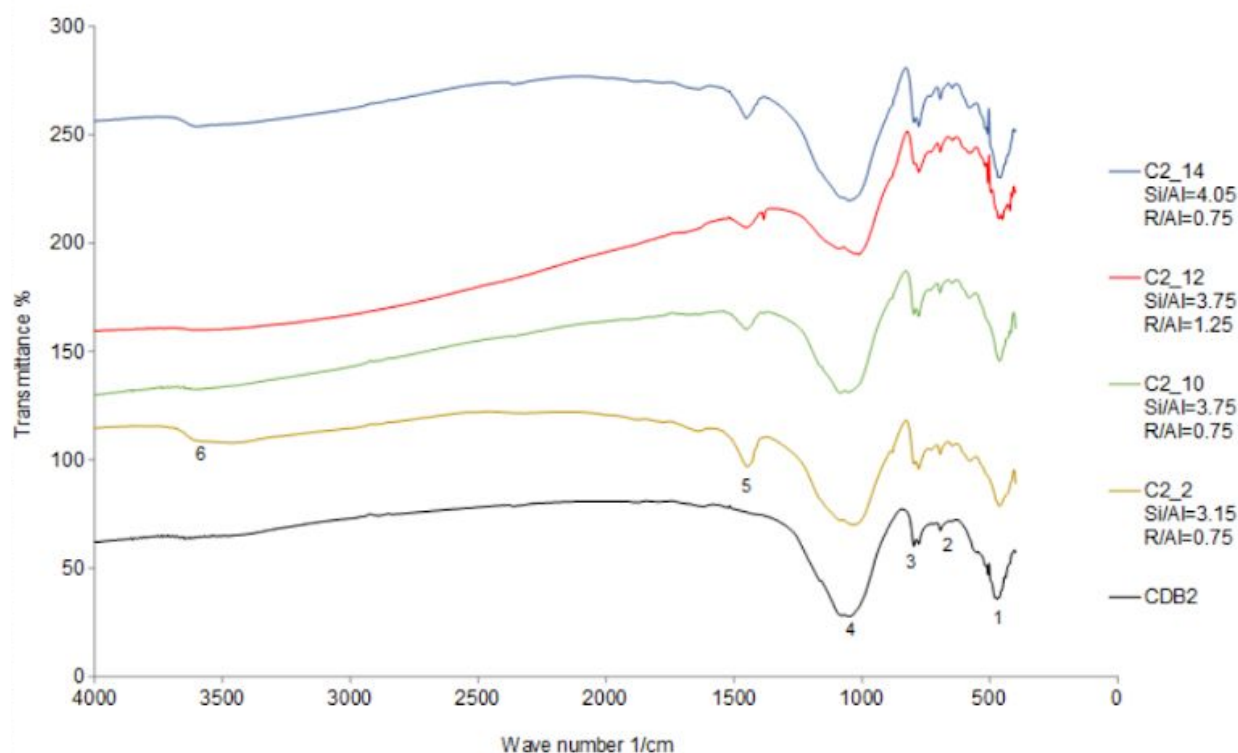


Σχήμα 7.5: Ακτινοδιαγράμματα XRD των γεωπολυμερών τούβλου CDB2 που αντιστοιχούν στα πειράματα C2_2, C2_10, C2_12 και C2_14 του Πίνακα 6.4
1: Χαλαζίας, 2: Αλβίτης, 3: Αιματίτης, 4: Μικροκλίνης

Σύμφωνα με τα ακτινοδιαγράμματα XRD στο Σχήμα 7.5, όλα τα γεωπολυμερή που μελετήθηκαν, ανεξάρτητα από τις τιμές των χαρακτηριστικών λόγων Si/Al, R/Al και Na/R, παρουσιάζουν τις ίδιες ορυκτολογικές φάσεις με την πρώτη ύλη CDB2. Χαρακτηριστικά, πρόκειται για τις φάσεις του χαλαζία, του αλβίτη, του αιματίτη και του μικροκλίνη.

7.3.2.2 Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω FTIR

Το Σχήμα 7.6 που δίνεται παρακάτω, παρουσιάζει τα φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις συνθήκες που αντιστοιχούν στα πειράματα C2_2, C2_10, C2_12 και C2_14 του Πίνακα 7.4.



Σχήμα 7.6: Φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που αντιστοιχούν στα πειράματα C2_2, C2_10, C2_12 και C2_14 του Πίνακα 7.4.

1: δονήσεις κάμψης Si-O-Si και O-Si-O, 2: συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si, 3: συμμετρικές δονήσεις τάσης Al-O-Si, 4: ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al, 5: δονήσεις τάσης CO₂ και [CO₃]²⁻, 6: δονήσεις τάσης O-H

Το φάσμα FTIR της πρώτης ύλης και τα αντίστοιχα φάσματα των γεωπολυμερών εμφανίζουν κάποιες βασικές διαφορές. Αρχικά, η απορρόφηση στους ~1100 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al, φαίνεται να είναι για τα γεωπολυμερή ελάχιστα μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Η μεταβολή αποδίδεται στην αύξηση της υποκατάστασης του πυριτίου από το αργίλιο και είναι χαρακτηριστική στο γεωπολυμερισμό. Ο δεσμός Al-O είναι ασθενέστερος του Si-O, γι' αυτό η απορρόφηση γίνεται σε μικρότερους κυμματαριθμούς.

Η δόνηση στους ~1400 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων εμφανίζεται σε όλα τα παραγόμενα γεωπολυμερή. Τέλος, η απορρόφηση στους ~3600 cm⁻¹ αφορά τις δονήσεις τάσης O-H και εμφανίζεται στα φάσματα των Πειραμάτων 2 και 14. Η τελευταία αντανακλά την αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό στο εσωτερικό της γεωπολυμερικής μήτρας και επομένως την αύξηση του πορώδους.

7.3.2.3 Οπτική θεώρηση παραγόμενων γεωπολυμερών

Όπως ακριβώς παρατηρήσαμε μακροσκοπικά τα δοκίμια της πρώτης παρτίδας τούβλου, έτσι θα σχολιάσουμε και τα δοκίμια της δεύτερης. Με μια ματιά, φαίνεται

πως σαν πρώτη ύλη, έχει ως αποτέλεσμα γεωπολυμερή (εκτός από το C2_2) των οποίων η εξωτερική επιφάνεια έχει διαλυθεί στο ξεκαλούπωμα. Επιπλέον, όλα εκτός από το δοκίμιο C2_14, εμφανίζουν ρωγμές, αλλά παραδόξως οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν δεν ήταν μικρότερες από 20 MPa. Το γεωπολυμερές C2_2 έχει διαφορετική απόχρωση από τα άλλα δοκίμια που οφείλεται στην έλλειψη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης. Τέλος, παρατηρείται διόγκωση στα δοκίμια που περιέχουν διαλυτό πυρίτιο (C2_10, C2_12 και C2_14), ενώ μικρομεσαίοι πόροι έχουν δημιουργηθεί σε όλα τα παραγόμενα γεωπολυμερή.



Εικόνα 7.2: Παραγόμενα γεωπολυμερή από CDB2.

α. C2_2 (20.50 MPa), β. C2_10 (26.85 MPa),

γ. C2_12 (21.96 MPa), δ. C2_14 (25.60 MPa)

7.3.3 Σχολιασμός - Συμπεράσματα

- Οι βέλτιστες συνθήκες για την σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές αντοχές σε θλίψη είναι $Si/Al=3.75$, $R/Al=0.75$ και $Na/R=0.70$.
- Η παράμετρος με την μεγαλύτερη συμβολή στην διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών είναι ο λόγος R/Al . Τιμές του λόγου που αποκλίνουν από την βέλτιστη τιμή, οδηγούν σε πτώση των μηχανικών αντοχών που εμφανίζουν τα γεωπολυμερή.

- Η παρουσία διαλυτού πυριτίου επηρεάζει αρκετά τη διαμόρφωση των αντοχών και αύξηση του λόγου Si/Al οδηγεί σε αύξηση των θλιπτικών αντοχών.
- Το είδος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης δεν έχει καθοριστικό ρόλο για την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Παρ' όλα αυτά, τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε K φαίνεται να έφτασαν υψηλότερες θλιπτικές αντοχές.
- Απουσία νέων κρυσταλλικών φάσεων σε όλα τα γεωπολυμερή υποδεικνύει πως οι μειωμένες αντοχές οφείλονται σε ελλιπή γεωπολυμερισμό και όχι στον σχηματισμό νέων κρυσταλλικών φάσεων.

8. Σύγκριση γεωπολυμερισμού μεταξύ των δύο πρώτων υλών

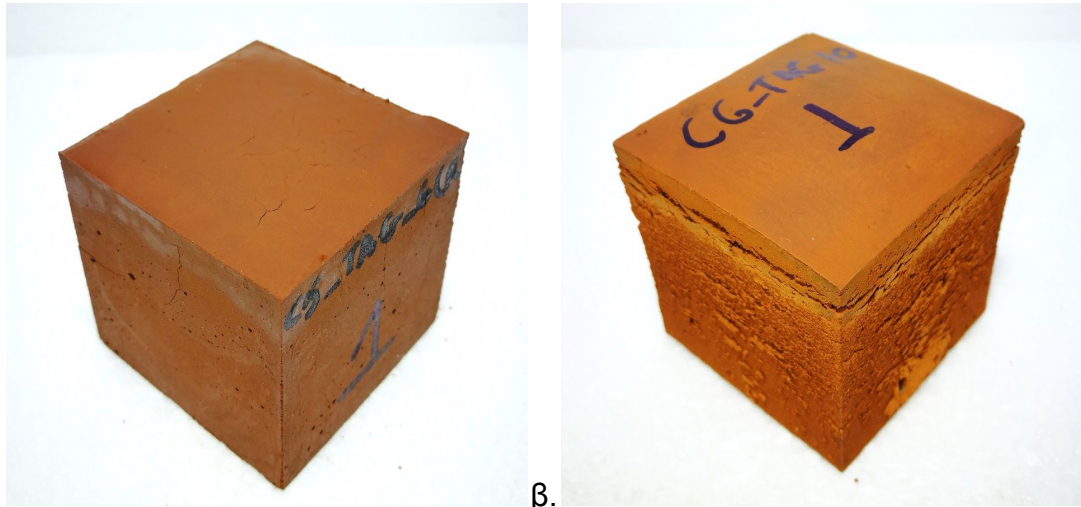
Τα τούβλα που χρησιμοποιήσαμε ως πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμερών, προέρχονται και τα δύο από απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων. Γενικά, το είδος αυτών των αποβλήτων παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια ως προς την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση (βλέπε Κεφάλαιο 6.1), με αποτέλεσμα η συμπεριφορά τους στον γεωπολυμερισμό να διαφοροποιείται.

Οι βέλτιστες συνθήκες των δύο πρώτων υλών CDB1 και CDB2, καθώς και τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών τους μετά από χρόνο παραμονής στο πυριατήριο 48 h και 72 h παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1: Βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης και αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών CDB1 και CDB2 μετά από 48 h και 72 h.

| | Si/Al | R/Al | Na/R | Θ.Α. (MPa) (48 h) | Θ.Α. (MPa) (72 h) |
|--------|-------|------|------|----------------------|----------------------|
| C1_OPT | 3.00 | 0.75 | 0.35 | 27.6 | 48.9 |
| C2_OPT | 3.75 | 0.75 | 0.70 | 17.4 | 27.3 |

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 8.1, φαίνεται πως το C1_OPT έχει αναπτύξει πολύ καλύτερες αρχικές αντοχές από το C2_OPT, τόσο στις 48 h όσο και στις 72 h. Παρατηρούμε, πως για να πετύχει το CDB2 τη θλιπτική αντοχή που έχει αναπτύξει το CDB1 για 48 h παραμονή στο πυριατήριο (27.6 MPa), απαιτούνται επιπλέον 24 h παραμονής, ώστε τελικά να φτάσει τα 27.3 MPa. Οι χαμηλές θλιπτικές αντοχές του CDB2 οφείλονται και στην διόγκωση που εμφανίζεται στα δοκίμια. Γίνεται, επομένως, εύκολα αντιληπτό πως τούβλα από ΑΕΚΚ από διαφορετικές πηγές προέλευσης, οδηγούν σε διαφορετικές συνθήκες ωρίμανσης. Στην παρακάτω Εικόνα 8.1, απεικονίζονται τα δοκίμια από κάθε πρώτη ύλη, που ανέπτυξαν τις υψηλότερες αντοχές. Ακόμα και μακροσκοπικά, φαίνεται πως το CDB1 οδηγεί σε γεωπολυμερή με καλύτερες αντοχές, χωρίς διόγκωση και ρωγμές.



α. β.
Εικόνα 8.1: Γεωπολυμερή της μεθόδου Taguchi που ανέπτυξαν τις καλύτερες αντοχές για κάθε πρώτη ύλη.
α. C1_6 (28.74 MPa) / 48 h, β. C2_10 (26.85 MPa) / 72 h

9. Συμπεράσματα

Από την διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται ακολούθως ως εξής:

- Τα ΑΕΚΚ τούβλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως πρώτες ύλες στον γεωπολυμερισμό.
- Ο γεωπολυμερισμός των ΑΕΚΚ τούβλων επηρεάζεται από την χημική και ορυκτολογική σύσταση των αρχικών τούβλων η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την διαδικασία παραγωγής.
- Η μέθοδος Taguchi αποτελεί έναν αξιόπιστο και απλό στην εφαρμογή εργαλείο για την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών.
- Κατά τον γεωπολυμερισμό των ΑΕΚΚ τούβλων, η πλέον καθοριστική παράμετρος για την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών είναι ο μοριακός λόγος αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προς αργίλιο στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη (R/Al). Αμέσως μετά, καθοριστικό ρόλο έχει ο μοριακός λόγος πυρίτιο προς αργίλιο της πρώτης ύλης (Si/Al). Το είδος του αλκαλίου (Na ή K) έχει οριακή επίδραση.
- Οι βέλτιστες συνθήκες για τον γεωπολυμερισμό των αποδεκτών τούβλων είναι $Si/Al=3.00$, $R/Al=0.75$ και $Na/R=0.35$, ενώ για τα απορριπτόμενα τούβλα είναι $Si/Al=3.75$, $R/Al=0.75$ και $Na/R=0.70$. Οι θλιπτικές αντοχές είναι 27.6 MPa και 17.4 MPa, αντίστοιχα.

10. Βιβλιογραφία

1. J. Davidovits: Soft mineralurgy and geopolymers. Proc. 1st Int. Conf. on Geopolymers, Compiègne, France, Vol. 1: 19–23 (1988)
2. Behzad Majidi: Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. *Materials Technology* 24(2), 79-87 (2009)
3. Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, van Deventer JSJ: Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci* 42(9):2917–2933 (2007)
4. Provis JL: Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. *Materials and Structures* 47:11–25 (2014)
5. J. Davidovits: Chemistry of geopolymeric systems, terminology. Proc. Int. Conf. Geopolymer, France : 9–40 (1999)
6. J. Davidovits: Properties of geopolymer cements, Proc. 1st Int. Conf. on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine :131–149 (1994)
7. J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer and G. C. Lukey: The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters* 57,(7):1272–1280 (2003)
8. J. Davidovits: Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Mater. Education* 16: 91–139 (1994)
9. Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue: Role of water in the synthesis of calcined kaolin based-geopolymer. *Applied Clay Science* 43(2): 218-223 (2009)
10. Στιβανάκης Β.Ε.: Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης, Διδακτορική Διατριβή, σελ.11-16 (2003)
11. Τσίμας Σ & Τσιβιλής Σ., Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντων, Αθήνα, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., σελ. 28, 222, 247-248 (2010)
12. Mucsi G., Ambrus M.: Raw materials for geopolymerisation, MicroCad International Scientific Conference, Miskolc (2017)
13. Cheng T.W., Chiu J.P.: Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16(3): 205-210 (2003)
14. Παναγιωτοπούλου Χ.: Αξιοποίηση ελληνικών βιομηχανικών ορυκτών και παραπροϊόντων στην τεχνολογία των γεωπολυμερών, Διδακτορική Διατριβή, σελ.16-18 (2009)
15. Shi C., Chong L., Hu X., Liu X.: Geopolymer: Current status and research needs. *The Indian Concrete Journal* 89(2): 49-57 (2015)

16. Provis J.L., Palomo A., Shi C.: Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* 78: 110-125 (2015)
17. <https://www.geopolymer.org>
18. <http://www.eedsa.gr>
19. http://www.anakem.gr/wp-content/uploads/2018/06/AEKK-EOAN-CHARITOP_OULOU.pdf
20. <https://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=ten00106&language=en>
21. https://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&plugin=1&language=en&pcode=cei_wm040
22. <https://www.eoan.gr>
23. <https://www.aanel.gr>
24. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:ev0010&from=EN&isLegissum=true>
25. Garcia-Lodeiro I., Taboada, V.C., Fernández-Jiménez, A., Palomo, Á.: Recycling Industrial By-Products in Hybrid Cements: Mechanical and Microstructure Characterization. *Waste Biomass Valor.* 8(5): 1433-1440 (2017)
26. Hajimohammadi A., van Deventer J.S.J.: Solid Reactant-Based Geopolymers from Rice Hull Ash and Sodium Aluminate. *Waste Biomass Valor.* 8(6): 2131-2140 (2017)
27. Vásquez A., Cárdenas V., Robayo R.A., Mejía de Gutiérrez R.: Geopolymer based on concrete demolition waste. *Adv. Powder Technol.* 27(4): 1173–1179 (2016)
28. Davidovits J.: Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37: 1633–1656 (1991)
29. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J.: The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’. *Cem Concr Res* 37:1590-1597 (2007)
30. Damineli B.L., Kemeid F.M., Aguiar P.S., John M.: Measuring the eco-efficiency of cement use. *Cement Concrete Comp* 32: 555-562 (2010)
31. Weil M., Dombrowski K., Buchwald A.: Life-cycle analysis of geopolymers. In: Provis, J.L., van Deventer, S.J. Editors. *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Cambridge, UK. Woodhead Publishing Ltd; 2009, p. 194-210.
32. Meyer C.: The greening of the concrete industry. *Cement Concrete Comp.* 31: 601-605 (2009)
33. Duxson P., Provis J.L.: Designing precursors for geopolymer cements. *J. Am. Ceram. Soc.* 91(12): 3864–3869 (2008)
34. Provis J.L., Bernal S.A.: Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 44: 299-327 (2014)

35. Galiano Y.L., Leiva C., Arenas C., Arroyo F., Vilches L., Pereira C.F., Villegas R.: Behavior of Fly Ash-Based Geopolymer Panels Under Fire. *Waste Biomass Valor.* 8(7): 2485-2494 (2017)
36. Zaharaki D., Galetakis M., Komnitsas K.: Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. *Constr. Build. Mater.* 121: 686–693 (2016)
37. Komnitsas K., Zaharaki D., Vlachou A., Bartzas G., Galetakis M.: Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Adv. Powder Technol.* 26(2): 368–376 (2015)
38. Allahverdi A., Najafi Kani E.: Construction Wastes as Raw Materials for Geopolymer Binders. *Inter. J. Civ. Eng.* 7(3): 154-160 (2009)
39. Pathak A., Kumar S., Vinay Kumar Jh.: Development of Building Material from Geopolymerization of Construction and Demolition Waste (CDW). *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 7(3): 133-137 (2014)
40. Vásquez A., Cárdenas V., Robayo R.A., Mejía de Gutiérrez R.: Geopolymer based on concrete demolition waste. *Adv. Powder Technol.* 27(4): 1173–1179 (2016)
41. Zawrah M.F., Gado R.A., Feltin N., Ducourtieux S., Devoille L.: Recyclin and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. *Process Safety Environ. Protection.* 103(A): 237–251 (2016)
42. Rovnaník P., Rezník B., Rovnaníková P.: Blended alkali-activated fly ash/brick powder materials. *Procedia Eng.* 151: 108 – 113 (2016)
43. Guo X., Shi H., Wei X.: Pore properties, inner chemical environment, and microstructure of nano-modified CFA-WBP (class C fly ash-waste brick powder) based geopolymers. *Cem. Concr. Composites.* 79: 53-61 (2017)
44. Hisham M.K.: Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials. *Inter. J. Adv. Struct. Eng.* 5(12): 1-10 (2013)
45. Ahmari S., Ren X., Toufigh V., Zhang L.: Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash. *Constr. Build. Mater.* 35: 718–729 (2012)
46. Reig L., Tashima M.M., Borrachero M.V., Monz J., Cheeseman, C.R., Pay J.: Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Constr. Build. Mater.* 43: 98–106 (2013)
47. Jha V.K., Tuladhar A.: An Attempt of Geopolymer Synthesis from Construction Waste. *Nepal Chem. Soc.* 28: 29-33 (2011)
48. Λογοθέτης Ν.: Μάνατζμεντ ολικής ποιότητας (από τον Deming στον Taguchi και το SPC). TQM HELLAS LTD, INTERBOOKS, Αθήνα (1993)
49. Weiser M.W., Fong K.B.: Experimental design for improved ceramic processing the Taguchi method, *Am. Ceram. Soc. Bul* 72(12): 87-92 (1993)
50. Taguchi G.: System of experimental design (Engineering Methods to optimize quality and minimize costs), Vol 1&2, Edited by D. Clausing, UNIPUB/ Kraus Int, Publications, New York (1987)

51. Taguchi G.: Introduction to quality engineering (Designing quality in products and processes), Asian Productivity Organization, Tokyo (1989)
52. Evans J.R., Lindsay W.M.: The management and control of quality, South-Western College Publishing, Cincinnati (1999)
53. Όξενκιουν Μ., Φασματομετρικές Μέθοδοι, Αθήνα, Εκδόσεις Συμμετρία, Γ' Έκδοση, σελ. 269-270, 321-323 (2012)