ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη Γεωπολυμερών Φίλτρων από Μεταλλουργική Σκωρία

Διπλωματική Εργασία

Νικολόπουλος Αντώνιος

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη Γεωπολυμερών Φίλτρων από Μεταλλουργική Σκωρία

Διπλωματική Εργασία

Νικολόπουλος Αντώνιος

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ……/……../ 2018

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής …… (Υπογραφή)

Παπασιώπη Νυμφοδώρα, Καθηγήτρια ...…..…… (Υπογραφή)

Ταξιάρχου Μαρία, Επικ. Καθηγήτρια …… (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη χρονική περίοδο Μάιος 2018 – Σεπτέμβριος 2018. Επιβλέπων ήταν ο Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας, ενώ στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή συμμετείχαν επιπλέον η Καθηγήτρια Νυμφοδώρα Παπασιώπη και η Επίκουρη Καθηγήτρια Μαρία Ταξιάρχου.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτριο Πάνια, τόσο για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος όσο και για την επιστημονική κατεύθυνση και υποστήριξη που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής.

Οφείλω να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στην διδάκτορα Μάργη Τσαούση για την συνεργασία, αλλά κυρίως για την καταλυτική της βοήθεια και υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Ντίνο Σακκά και τον υποψήφιο διδάκτορα Ελευθέριο Προφήτη για την συμβολή και την βοήθειά τους, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών για την καλή συνεργασία και την προθυμία τους να βοηθήσουν σε κάθε περίπτωση.

Περίληψη

Η βιομηχανική δραστηριότητα, μαζί με την βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και την τεχνολογική και κοινωνική πρόοδο που επιφέρει, με συνεχώς αυξανόμενους ρυθμούς, αφήνει –αναπόφευκτα- ένα περιβαλλοντικό αποτύπωμα το οποίο, ακόμη και αν είναι αδρανές και δεν απειλεί άμεσα το φυσικό περιβάλλον, δεν παύει να το υποβαθμίζει σε μικρό ή μεγάλο βαθμό ενώ συνδράμει στο ίσως σημαντικότερο πρόβλημα των σύγχρονων κοινωνιών, αυτό της υπέρμετρης συσσώρευσης αποβλήτων (είτε αυτά είναι αστικά είτε βιομηχανικά). Μία τέτοια περίπτωση αποβλήτων είναι και η σκωρία που προκύπτει ως παραπροϊόν από τις Ηλεκτροκαμίνους του εργοστασίου της Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου.

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού, πάνω στην οποία έχει πραγματοποιηθεί πλήθος ερευνών κατά τα τελευταία έτη, έρχεται να δώσει μία ελπιδοφόρα λύση στο ζήτημα της σωρευτικής απόθεσης του συγκεκριμένου παραπροϊόντος στον Ελλαδικό χώρο.

Χρησιμοποιώντας την σκωρία ως πρώτη ύλη, και αξιοποιώντας την ιδιότητα της αργιλοπυριτικής της σύστασης, είναι δυνατόν να γίνει ανάμιξη με κατάλληλο αλκαλικό ενεργοποιητή (NaOH ή KOH) και να αναπτυχθούν ανόργανα πολυμερή υλικά. Εάν δε, πριν τη στερεοποίηση του πολφού προστεθεί κάποιο αφροποιητικό μέσο, αναπτύσσονται, τελικά, ελαφροβαρή υλικά με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες ως προς την δομή, την μηχανική αντοχή και την θερμική τους αγωγιμότητα. Τα γεωπολυμερή αυτά φίλτρα ανοίγουν ένα ανεξερεύνητο πεδίο μελέτης προς βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών τους με σκοπό την αξιοποίηση αυτών σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη μελέτη ανάπτυξης και βελτιστοποίησης γεωπολυμερών φίλτρων με απώτερο στόχο την τοποθέτησή τους ως υπόστρωμα των σύγχρονων καταλυτικών μετατροπέων που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία αντικαθιστώντας τα ήδη υπάρχοντα κεραμικά φίλτρα από συνθετικό κορδιερίτη.

Abstract

Industrial activity, along with the improvement of living conditions and the technological and social progress it offers, leaves behind - inevitably - an environmental footprint which, even if it is inert and does not directly threaten the natural environment, does not cease to degrade it to a small or large extent, while assisting in perhaps the most important problem of modern societies, that of excessive accumulation of waste (whether urban or industrial). Such a case of waste is also the slag arising as a by-product during the production of ferro-nickel (FeNi) by LARCO GMMSA.

Geopolymerization technology, which has been the subject of a number of research in recent years, is coming up with a promising solution to the issue of the accumulation of this by-product in Greece.

Using the slag as a raw material, and utilizing its aluminosilicate property, it is possible to mix with a suitable alkaline activator (NaOH or KOH) and develop inorganic polymeric materials. If, prior to the solidification of the paste, a foaming agent is added, lightweight materials with very interesting properties in terms of structure, mechanical strength and thermal conductivity are finally developed. These geopolymeric filters open up an unexplored field of study to optimize their properties in order to exploit them in a variety of industrial applications.

In this diploma thesis, a corresponding study was done towards the development and optimization of geopolymer filters, aiming at their use as a substrate of the modern catalytic converters used in the automotive industry, replacing the existing ceramic filters of synthetic cordierite.

Πίνακας Περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ 3

2.1. Καταλυτικοί Μετατροπείς Αυτοκινήτων 3

2.1.1. Γένεση Των Καταλυτικών Μετατροπέων 3

2.1.2. Εκπεμπόμενοι Ρύποι 3

2.1.3. Λειτουργία Των Καταλυτικών Μετατροπέων 4

2.1.4. Τύποι Καταλυτικών Μετατροπέων 5

2.1.5. Δομή Του Καταλύτη 6

2.2 Γεωπολυμερισμός 9

2.2.1. Ιστορική Αναδρομή 9

2.2.2. Φύση-Δομή- Χημεία Του Γεωπολυμερισμού 10

2.2.3. Σύνθεση Και Μηχανισμός Γεωπολυμερισμού 12

2.2.4. Πρώτες Ύλες 17

2.2.5. Ιδιότητες 18

2.2.6. Εφαρμογές 19

2.3 Αφροποίηση 21

2.3.1. Μηχανισμός Αφροποίησης Γεωπολυμερών 21

2.3.2. Φυσικές Μέθοδοι Αφροποίησης 21

2.3.3. Χημικές Μέθοδοι Αφροποίησης 22

2.4 Σκωρίες 24

2.4.1. Γενικά 24

2.4.2. Κατηγορίες Σκωρίων 24

2.4.3. Σκωρία Σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag) 26

2.4.4. Διάθεση Σκωρίας 27

2.4.5. Εναλλακτικές Χρήσεις Σκωρίας FeNi 28

2.4.6. Γεωπολυμερισμός Μεταλλουργικών Σκωρίων 29

3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ 31

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 34

4.1 Περιγραφή Θέματος 34

4.2 Μελέτη Λόγου Στερεών Προς Υγρά Στο Χρόνο Στερεοποίησης Των Γεωπολυμερών Πολτών 35

4.3 Πειραματικό Πρωτόκολλο Σύνθεσης Γεωπολυμερών 37

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 43

5.1 Ανάπτυξη Αφροποιημένων Υλικών Μέσω Προσθήκης H_2O_2 Στη Γεωπολυμερή Πάστα 43

5.2. Ανάπτυξη Αφροποιημένων Υλικών Μέσω Προσθήκης Σκόνης Αλουμινίου (Al Powder) Στη Γεωπολυμερή Πάστα 56

5.3 Σύγκριση Των Δύο Μεθόδων Αφροποίησης 65

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 70

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ 72

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 2.1: Είσοδος-έξοδος συστατικών σε καταλυτικό μετατροπέα και βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται…….5

Εικόνα 2.2: Ο ρόλος των πολύτιμων μετάλλων στις καταλυτικές αντιδράσεις…….……6

Εικόνα 2.3: Αριστερά: Χαρακτηριστική δομή μεταλλικού μονόλιθου / Δεξιά: Χαρακτηριστική δομή κεραμικού μονόλιθου……..……..…8

Εικόνα 2.4: Κυψελίδα κεραμικού μονόλιθου επενδεδυμένου με επίστρωμα……8

Εικόνα 2.5: Πλέγμα Si-O-Al……10

Εικόνα 2.6: Κατηγορίες των polysialates…….12

Εικόνα 2.7: Εφαρμογές γεωπολυμερών σύμφωνα με το λόγο Si /Al.…….……..……..20

Εικόνα 2.8: Στάδια αφροποίησης πολυμερούς πολτού……21

Εικόνα 3.1: Σκωρία πριν και μετά τη λειοτρίβηση……..31

Εικόνα 3.2: Ορυκτολογικός Χαρακτηρισμός Σκωρίας……33

Εικόνα 3.3: Φωτογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) λειοτριβημένης σκωρίας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση a) x250 και b) x1000……...33

Εικόνα 4.1: Συσκευή Vicat Apparatus…….36

Εικόνα 4.2: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας…….42

Εικόνα 5.1: Αφρώδη γεωπολυμερή πριν και μετά την θερμική κατεργασία. a) 0.4 % H_2O_2, και b) 0.5 % H2O2 (S/L: 4.2 , [NaOH]: 7M)……...……46

Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης Α2 πριν την πύρωση σε μεγέθυνση a) x17 b) x25 c) x100……..49

Εικόνα 5.3: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης Α2 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση a) x25 b) x25 c) x250……...50

Εικόνα 5.4: Αφρώδη γεωπολυμερή πριν και μετά την θερμική κατεργασία. α) 0.5 % H2O2, S/L: 4.4 , [NaOH]: 7M , b) 0.5 % H2O2 , S/L: 4.2 [NaOH]: 10M , c) 0.4 % H2O2 , S/L: 4.2 [NaOH]: 10M…….53

Εικόνα 5.5: Αφρώδη γεωπολυμερή πριν και μετά την θερμική κατεργασία. α) 0.12 % Al , b) 0.15 % Al α) 0.165 % Al , b) 0.18 % Al „(S/L: 4.2, [NaOH]: 7M)…….59

Εικόνα 5.6: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης Β3 πριν την πύρωση σε μεγέθυνση a) x18 b) x18 c) x250……..62

Εικόνα 5.7: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης Β3 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση a) x20 b) x20 c) x60…….63

Εικόνα 5.8: Πορώδες επιλεγμένων υλικών (H_2O_2)……..……68

Εικόνα 5.9: Πορώδες επιλεγμένων υλικών (Al)…….…….69

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 2.1: Βασικά αέρια προϊόντα ατελούς καύσης της βενζίνης……4

Πίνακας 2.2: Συνηθέστερα οργανικά χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αφροποίησης…….22

Πίνακας 2.3: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ……27

Πίνακας 3.1: Χημική ανάλυση σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε……..32

Πίνακας 4.1: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης γεωπολυμερών πολτών με διαφορετικούς λόγους S/L……35

Πίνακας 5.1: Αναλυτική σύνθεση υλικών Α1, Α2…….……..45

Πίνακας 5.2: Ιδιότητες υλικών Α1, Α2……47

Πίνακας 5.4: Αναλυτική σύνθεση υλικών Α3, Α4 και Α5……..…….52

Πίνακας 5.3: Ιδιότητες των επιλεγμένων υλικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία…51

Πίνακας 5.5: Ιδιότητες των βελτιστοποιημένων υλικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία……...54

Πίνακας 5.6: Ταξινόμηση των υλικών από H2O2 κατά σειρά αυξανόμενης πυκνότητας..55

Πίνακας 5.7: Αναλυτική σύνθεση υλικών Β1, Β2, Β3, Β4…….……..…58

Πίνακας 5.8: Ιδιότητες υλικών Β1, Β2, Β3, Β4……..….60

Πίνακας 5.9: Ιδιότητες των επιλεγμένων υλικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία...64

Πίνακας 5.10: Σύγκριση όλων των επιλεγμένων υλικών……...66

Λίστα Σχημάτων

Διάγραμμα 4.1: Χρόνος στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών συναρτήσει της αύξησης του λόγου S/L ([NaOH]: 7 M, θερμοκρασία ωρίμανσης, 70^{O}C)…….….36

Διάγραμμα 5.1: Φαινόμενη πυκνότητα συναρτήσει της % προσθήκης H_2O_2 στο γεωπολυμερή πολτό ([NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70^{O}C) για δύο διαφορετικούς λόγους S/L……43

Διάγραμμα 5.2: % Cell Volume συναρτήσει του ποσοστού H2O2 στο γεωπολυμερή πολτό (S/L: 4.2 g/ml, [NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70^{O}C)……...……..44

Διάγραμμα 5.3: Ιστόγραμμα ποσοστιαίας κατανομής των πόρων σύμφωνα με την κλάση μεγέθους στην οποία ανήκουν ανά cm2 σε πυρωμένο δείγμα (H_2O_2, %: 0.5, [NaOH]: 7 M, S/L: 4.2 g/mL, Curing: 48 h at 70^{O}C)……..48

Διάγραμμα 5.4: Φαινόμενη πυκνότητα συναρτήσει της % προσθήκης αλουμινίου στο γεωπολυμερή πολτό ([NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70^{O}C) για δύο διαφορετικούς λόγους S/L……56

Διάγραμμα 5.5: % Cell Volume συναρτήσει του ποσοστού Al στο γεωπολυμερή πολτό (S/L: 4.2 g/ml, [NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70^{O}C)……..……...57

Διάγραμμα 5.6: Ιστόγραμμα ποσοστιαίας κατανομής των πόρων σύμφωνα με την κλάση μεγέθους στην οποία ανήκουν ανά cm2 σε πυρωμένο δείγμα (Al, %: 0.165, [NaOH]: 7 M, S/L: 4.2 g/ml, Curing: 48 h at 70^{O}C)……...…….61

Διάγραμμα 5.7: Μηχανική Αντοχή των υλικών συναρτήσει της φαινόμενης πυκνότητας.67

Διάγραμμα 5.8: % Cell Volume συναρτήσει της φαινόμενης πυκνότητας……..…67

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής έρευνα προς τη βελτίωση των έως τώρα χρησιμοποιούμενων υλικών που αποτελούν έναν καταλύτη, συνολικά αλλά και του υποστρώματος συγκεκριμένα, σε συνδυασμό με την εξέλιξη της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού και την εύρεση όλο και περισσότερων πιθανών εφαρμογών, οδήγησε στο θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλαδή την ανάπτυξη πρωτοπόρου γεωπολυμερούς καταλυτικού υποστρώματος χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το βιομηχανικό παραπροϊόν που φέρει το όνομα σκωρία σιδηρονικελίου.

Στόχος της συγκεκριμένης έρευνας είναι η δημιουργία ενός ανόργανου πολυμερούς με ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές του ανταγωνιστικού υλικού που είναι ο συνθετικός κορδιερίτης και κόστος παραγωγής σημαντικά χαμηλότερο λόγω της αυτής καθεαυτήν διαδικασίας παραγωγής γεωπολυμερών. Τα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών που τα καθιστούν ιδανικούς αντικαταστάτες του κορδιερίτη είναι η δομή υψηλού πορώδους, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και θερμικά σοκ και η αμελητέα συρρίκνωση της μάζας τους.

Τα περιβαλλοντικά οφέλη που μπορούν να προκύψουν από αυτή τη μετάβαση είναι πολλαπλά καθώς θα παρασκευάζονται υποστρώματα με σαφώς πιο οικολογική και οικονομική διαδικασία ενώ παράλληλα θα μειώνονται οι απορριπτέες ποσότητες ενός βιομηχανικού παραπροϊόντος που έως τώρα αποτίθεται στο περιβάλλον σωρευτικά.

Αντικείμενο, λοιπόν, της πειραματικής μελέτης που διεξήχθη στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη ελαφροβαρών γεωπολυμερών φίλτρων χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την σκωρία σιδηρονικελίου από το μεταλλουργικό εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. Η επίτευξη της χαμηλής πυκνότητας στα υλικά πραγματοποιήθηκε μέσω αφροποίησης του πρώιμου γεωπολυμερούς πολτού με κατάλληλο αφροποιητικό μέσο. Στις πειραματικές σειρές που πραγματοποιήθηκαν, όπως αυτές θα αναλυθούν στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικού ποσοστού διαλύματος H_2O_2 αλλά και σκόνης αλουμινίου στην τελική φαινόμενη πυκνότητα που εμφανίζουν τα υλικά, στο ποσοστό του όγκου των πόρων προς τον συνολικό όγκο του δείγματος, αλλά και στις μηχανικές αντοχές που αναπτύσσουν έπειτα από θερμική κατεργασία στους $1000^{O}C$.

Η πορεία διεξαγωγής της εργασίας περιλαμβάνει παρουσίαση του απαραίτητου θεωρητικού υποβάθρου μέσω αναφορών σε μελέτες διεθνούς και εγχώριας βιβλιογραφίας οι οποίες αφορούν σε αντίστοιχα θέματα, όπως η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού, η αφροποίηση ανόργανων πολυμερών, οι εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων όπως είναι η σκωρία αλλά και τα δομικά μέρη των σύγχρονων καταλυτικών μετατροπέων αφού αυτοί αποτελούν το επιθυμητό πεδίο εφαρμογής.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης για καλύτερη κατανόηση και σύγκριση των μετέπειτα αποτελεσμάτων. Προκειμένου να προσδιοριστούν οι επιθυμητές παράμετροι για την βέλτιστη ανάπτυξη υλικών, πραγματοποιήθηκαν ορισμένα προπαρασκευαστικά πειράματα τα οποία καθόρισαν τον λόγο S/L (στερεά προς υγρά συστατικά στον πολτό) σε 4.2 g/ml καθώς επίσης περιόρισαν την περιοχή μελέτης στην % προσθήκη των αφροποιητικών σε 0.4-0.5% για το διάλυμα H_2O_2 και μεταξύ 0.12 και 0.18% για την σκόνη αλουμινίου. Τα υλικά που επιλέχθηκαν μελετήθηκαν ενδελεχώς αποδεικνύοντας πως η αφροποίηση γεωπολυμερούς πάστας μέσω διαλύματος H_2O_2 οδηγεί σε πολύ χαμηλές τιμές φαινόμενης πυκνότητας, ενώ η αφροποίηση με προσθήκη σκόνης αλουμινίου οδηγεί σε ελαφροβαρή υλικά με εξαιρετικές μηχανικές αντοχές.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ

2.1.1 Γένεση Των Καταλυτικών Μετατροπέων

Η ραγδαία αύξηση της χρήσης αυτοκινήτων μετά την δεκαετία του 1940 δημιούργησε ένα συνεχώς αυξανόμενο περιβαλλοντικό πρόβλημα που οφειλόταν στις εκπομπές αέριων ρύπων. Αφετηρία για την αντιμετώπιση του προβλήματος αποτέλεσε η ψήφιση του νόμου Clean Air Act το 1970 από τις Η.Π.Α. έπειτα από πιέσεις περιβαλλοντικών ομάδων [1, 2]. Σκοπός του νέου νόμου ήταν η μείωση των ρύπων από τις μηχανές εσωτερικής καύσης κατά 90% [3].

Οι πρώτες προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην τροποποίηση του κινητήρα με αρνητικές όμως επιπτώσεις στην απόδοσή του. Έτσι, έπειτα από έρευνες προς διάφορες κατευθύνσεις από τις αυτοκινητοβιομηχανίες, η βέλτιστη λύση φάνηκε να βασίζεται στην ανάπτυξη τεχνολογίας απορρύπανσης που έγκειται στην επεξεργασία και τον έλεγχο των εκπεμπόμενων ρύπων και δεν λειτουργεί ανασταλτικά στην απόδοση του αυτοκινήτου. Η τεχνολογία αυτή φέρει το όνομα «καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων».

2.1.2 Εκπεμπόμενοι Ρύποι

Παραπάνω από το 60% της ρύπανσης που εκπέμπει ένα αυτοκίνητο στο περιβάλλον προέρχεται από την εξάτμιση [4]. Οφείλεται δε, στην ατελή καύση της βενζίνης, η οποία καίγεται παρουσία αέρα με μεγάλη απόδοση. Η απλουστευμένη μορφή της αντίδρασης καύσης παρουσιάζεται στην εξίσωση 2.1:

$$\textbf{βενζίνη} + O_2\ \textbf{(αέρας)} \rightarrow CO_2 + H_2O + \textbf{θερμότητα} \qquad (2.1)$$

Καθώς όμως η καύση πραγματοποιείται ατελώς, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιβλαβών αερίων. Τα κυριότερα και πλέον ρυπογόνα από αυτά είναι:

- Μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το οποίο παράγεται κατά την ατελή καύση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στις μηχανές εσωτερικής καύσης [2] λόγω ανεπαρκούς ποσότητας οξυγόνου ή χρόνου για την πλήρη μετατροπή των υδρογονανθράκων και ανθράκων σε CO_2.
- Άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC_S, HC έως C_6), οι οποίοι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, το μεθάνιο και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs, Volatile

Organic Compounds) και συμμετέχουν στη φωτοχημική ρύπανση, αφού με τη βοήθειά τους σχηματίζεται όζον, φορμαλδεΰδη, ακρολεΐνη και άλλα φωτοχημικά οξειδωτικά [4].

- Οξείδια του αζώτου (NO_X), τα οποία συνίστανται από τα οξείδια NO και NO_2, με το πρώτο να αποτελεί το 95% των NO_X, ενώ προέρχεται από την αντίδραση του αζώτου και του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (> 1200 ^oC) και πιέσεις [2]. Οι ρύποι αυτοί με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ευθύνονται για την φωτοχημική ρύπανση ενώ μέσω μετατροπής του σε νιτρικό οξύ (HNO_3), το NO_2 συμβάλλει στη δημιουργία του φαινομένου της όξινης βροχής.

Πίνακας 2.1: Βασικά αέρια προϊόντα ατελούς καύσης της βενζίνης

Όνομα ουσίας	**Χημικός τύπος**	**Συγκέντρωση**
Μονοξείδιο του άνθρακα	CO	0.5 vol %
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	HC_S (HC έως C_6)	350 ppm
Οξείδια του αζώτου	NO_X	900 ppm

2.1.3. Λειτουργία Των Καταλυτικών Μετατροπέων

Η λειτουργία των καταλυτών βασίζεται στην μετατροπή των προαναφερθέντων ρύπων προς τα αδρανή προϊόντα τους CO_2, N_2 και H_2O μέσω δύο διαφορετικών καταλυτικών μηχανισμών, ενός οξειδωτικού και ενός αναγωγικού [4,5]. Οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις μετατροπής των ρύπων που επιτελούνται σε ένα καταλυτικό μετατροπέα είναι οι ακόλουθες:

Χημικές αντιδράσεις οξείδωσης :

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

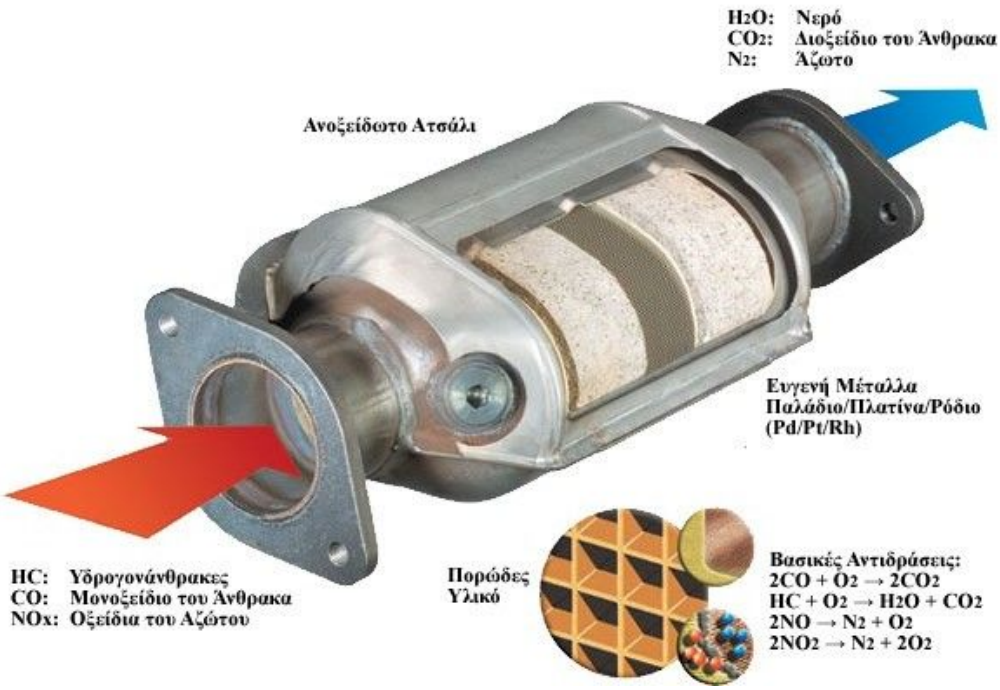
$$C_XH_Y + (x + y/4)O2 \rightarrow xCO_2 + y/2\ (H_2O)$$

Χημικές αντιδράσεις αναγωγής :

$$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2\ (+N_2O)$$

$$(2x + y/2)\ NO + C_XH_Y \rightarrow (x + y/4)\ N_2 + x\ CO_2 + (y/2)\ H_2O\ (+N_2O)$$

Η εικόνα 2.1 που ακολουθεί απεικονίζει την ροή των καυσαερίων διαμέσου του καταλύτη και τις βασικές αντιδράσεις μετατροπής αυτών σε αδρανή προϊόντα.



Εικόνα 2.1: Είσοδος-έξοδος συστατικών σε καταλυτικό μετατροπέα και βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται

2.1.4. Τύποι Των Καταλυτικών Μετατροπέων

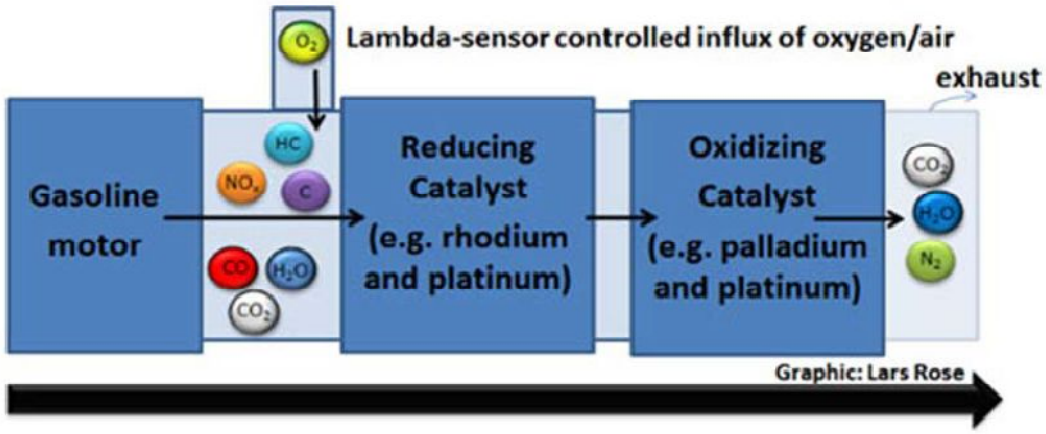
Υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες καταλυτικών μετατροπέων που διακρίνονται μεταξύ τους από τον τρόπο λειτουργίας τους.

I. Αναγωγικός καταλύτης: ο συγκεκριμένος καταλύτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόνομα καθώς δεν προσδίδει ολοκληρωτική καταλυτική δράση. Χρησιμοποιεί μόνο το ρόδιο το οποίο έχει την ικανότητα να εγκλωβίζει το οξυγόνο κάτω από την επιφάνειά του και να επιτυγχάνεται τοιουτοτρόπως η αναγωγή των NOx.

II. Διοδικός (ή οξειδωτικός) καταλύτης: το όνομά του προκύπτει από το γεγονός ότι καταλύει τους δύο από τους τρεις ρύπους των καυσαερίων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιεί την πλατίνα και το παλλάδιο για την οξείδωση του CO και των HC, ενώ δεν έχει καμία επίδραση πάνω στα οξείδια του αζώτου.

III. Καταλύτες διπλής κλίνης: αποτελείται από δύο καταλυτικά στρώματα το ένα εκ των οποίων είναι υπεύθυνο για την αναγωγή (αναγωγικός καταλύτης) ενώ το δεύτερο για την οξείδωση (οξειδωτικός καταλύτης). Επομένως επιτυγχάνεται μετατροπή και των τριών ρύπων των καυσαερίων.

IV. Τριοδικοί καταλύτες: πρόκειται για καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούν συνδυασμό πολύτιμων μετάλλων, ώστε η μετατροπή των ρύπων να πραγματοποιείται σε ένα καταλυτικό στρώμα (μονής κλίνης). Για το λόγο αυτό απαιτείται ακριβής έλεγχος της συγκέντρωσης των οξειδίων στα τελικώς εκπεμπόμενα αέρια. Οι περισσότεροι καταλύτες αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούν κατάλληλο αισθητήρα οξυγόνου (αισθητήρας λ) ο οποίος ρυθμίζει τη αναλογία του μίγματος αέρα-καυσίμου. Η πολύ υψηλή τους απόδοση (99%) τους καθιστά ως τους πλέον χρησιμοποιούμενους καταλυτικούς μετατροπείς. Στην εικόνα 2.2 που ακολουθεί απεικονίζεται η δράση των πολύτιμων μετάλλων στη λειτουργία του καταλύτη [6].



Εικόνα 2.2: Ο ρόλος των πολύτιμων μετάλλων στις καταλυτικές αντιδράσεις

2.1.5. Δομή Του Καταλύτη

Οι σύγχρονοι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αποτελούνται από 3 κύρια δομικά μέρη, όπως αυτά αναλύονται στην συνέχεια:

- Το Υπόστρωμα
- Το Επίστρωμα
- Τα Ενεργά καταλυτικά κέντρα (πολύτιμα μέταλλα)

Υπόστρωμα (Μονόλιθος)

Αποτελεί το κυρίως σώμα του καταλύτη και περιλαμβάνει ένα πολύπλοκο σύστημα παράλληλων καναλιών, στα τοιχώματα των οποίων εναποτίθεται το ενεργό καταλυτικό υλικό αποτελούμενο από πολύτιμα μέταλλα, συνήθως της ομάδας των πλατινοειδών (Platinum Group Metalls, PGMs) [7]. Η θεμελιώδης δομική μονάδα του μονόλιθου ή της κυψελίδας χαρακτηρίζεται από πυκνότητα δομής που κυμαίνεται από 300cpsi (cells per square inch) έως 1200cpsi [8]. Το υλικό κατασκευής μπορεί να είναι είτε κεραμικό (κορδιερίτης) είτε μεταλλικό, αναλόγως τις επιθυμητές ιδιότητες και εφαρμογές του προϊόντος.

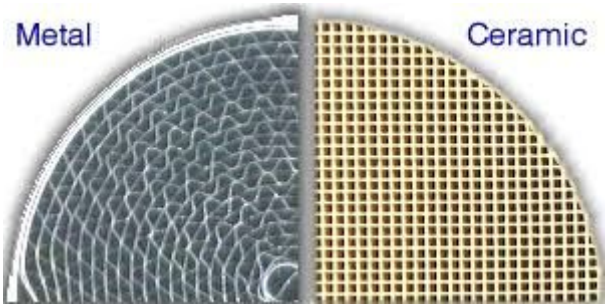
I. Κεραμικοί μονόλιθοι

Ο συνηθέστερος κεραμικός μονόλιθος είναι ο συνθετικός κορδιερίτης με χημικό τύπο $2MgO.5SiO_2.2Al_2O_3$. Το πολύ υψηλό σημείο τήξης ($>1300^{O}C$), η μεγάλη μηχανική αντοχή και κυρίως η εξαιρετική αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς (χαμηλή θερμική διαστολή) καθιστούν το υλικό κατάλληλο για την συγκεκριμένη εφαρμογή. Το υψηλό πορώδες, επίσης, του κορδιερίτη ευνοεί την πρόσφυση της καταλυτικής επίστρωσης. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των σύγχρονων κεραμικών μονόλιθων περιλαμβάνουν:

- Κανάλια τετραγωνικής διατομής
- Πυκνότητα δομής 400cpsi έως 600cpsi
- Πάχος τοιχωμάτων 0,004in
- Μετωπική ελεύθερη επιφάνεια που προσεγγίζει το 71% [7,8]

II. Μεταλλικοί μονόλιθοι

Η δημιουργία μεταλλικών μονόλιθων από φερριτικό ανοξείδωτο χάλυβα κραματωμένο με αλουμίνιο και σπάνιες γαίες, επέφερε σημαντικά κατασκευαστικά πλεονεκτήματα όπως μικρότερο βάρος λόγω των λεπτότερων τοιχωμάτων, λιγότερη αντίσταση στη ροή των αερίων και ποσοστό μετωπικής ελεύθερης επιφάνειας που προσεγγίζει το 90% το οποίο συνεπάγεται λιγότερη πτώση πίεσης. Ο περιορισμός τους μόνο σε ειδικές εφαρμογές οφείλεται στο υψηλό κόστος αλλά και τη δυσκολία επίστρωσης του καταλυτικού φορέα σε σχέση με τον κορδιεριτικό μονόλιθο [8]. Η εικόνα 2.3 απεικονίζει τη χαρακτηριστική δομή ενός μεταλλικού και ενός κεραμικού μονολίθου.

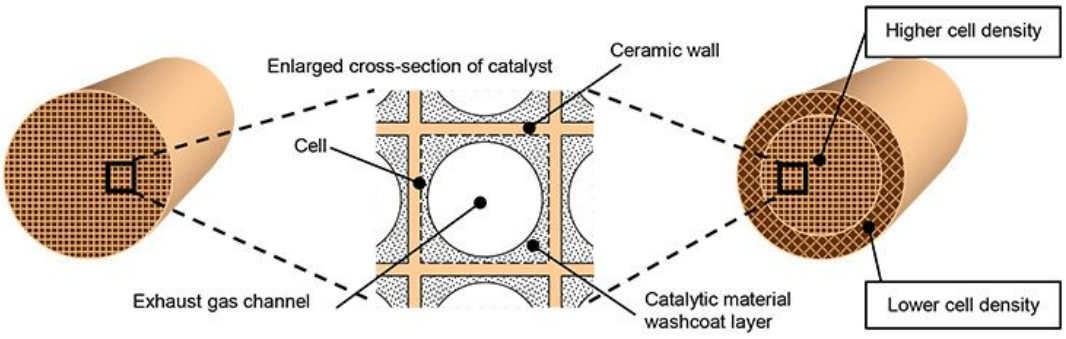


Εικόνα 2.3: Αριστερά: Χαρακτηριστική δομή μεταλλικού μονόλιθου
Δεξιά: Χαρακτηριστική δομή κεραμικού μονόλιθου

Επίστρωμα (Washcoat)

Οι χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας τόσο στους κεραμικούς όσο και στους μεταλλικούς μονόλιθους αποτελεί τροχοπέδη στην διασπορά των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους. Για το λόγο αυτό, τα τοιχώματα του μονόλιθου επιστρώνονται με ένα λεπτό στρώμα αποτελούμενο από ανόργανα οξείδια μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας [11]. Το επίστρωμα παράγεται συνήθως ως υδατικός πολφός και αποτίθεται στο μονόλιθο με μια διαδικασία βύθισης, ακολουθούμενη από μια δεύτερη διαδικασία απομάκρυνσης της περίσσειας του πολφού με αέρα. Στη συνέχεια, ο επιστρωμένος μονόλιθος ξηραίνεται και ψήνεται προς ολοκλήρωση της παραγωγής του [7,9].

Το συνηθέστερο επίστρωμα είναι η γ-αλούμινα (γ-Al_2O_3) συχνά σε συνδυασμό με «σταθεροποιητές» όπως CeO_2, BaO, La_2O_3 και ZrO_2. Άλλα υλικά επιστρωμάτων είναι η πυριτία (SiO_2), η τιτανία (TiO_2) καθώς και τα μικτά οξείδια μετάλλων με δομή περοβσκίτη (perovskite - M1(II)M2(III)O3, όπου M1 και M2: μέταλλα) [10].



Εικόνα 2.4: Κυψελίδα κεραμικού μονόλιθου επενδεδυμένου με επίστρωμα

Ενεργά Καταλυτικά κέντρα

Η μετατροπή των ρύπων λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλυτικά ενεργού υλικού. Οι περισσότεροι καταλύτες χρησιμοποιούν πολύτιμα μέταλλα ως καταλυτικά κέντρα, με κυρίαρχα μέταλλα την πλατίνα, το παλλάδιο και το ρόδιο. Τα δύο πρώτα είναι γνωστά ως πολύ οξειδωτικά συστατικά και χρησιμεύουν στη μετατροπή των άκαυστων υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά και του NO σε NO_2, ενώ το ρόδιο έχει την ικανότητα να μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης για την αναγωγή των NOx από το μονοξείδιο του άνθρακα. Αξίζει πάντως να σημειωθεί πως η περιεκτικότητα των καταλυτών σε πολύτιμα μέταλλα κυμαίνεται, συνήθως, μεταξύ 0,10-0,15%, με αναλογίες Pt:Pd=2:1 στην πρώτη γενιά οξειδωτικών καταλυτών και Pt:Rh=5:1 στη δεύτερη γενιά καταλυτών [11].

2.2 ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

2.2.1. Ιστορική Αναδρομή

Ο όρος «γεωπολυμερές» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1979 από τον Joseph Davidovits [12] για να περιγράψει μία ομάδα αργιλοπυριτικών συνδετικών υλικών (binders). Πρόδρομος ωστόσο του Γεωπολυμερισμού θεωρείται η έννοια της αλκαλικής ενεργοποίησης που εισήγαγε ο Purdon, ήδη από την δεκαετία του 1940. Η μέθοδος περιελάμβανε ανάμειξη σκωρίας υψικαμίνων με υδροξείδιο του νατρίου για την παραγωγή συνδετικού υλικού το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό κατά την επόμενη δεκαετία. Οι Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko ασχολήθηκαν επίσης με τα αλκαλικώς ενεργοποιημένα συστήματα αργιλοπυριτικών υλικών κατά την δεκαετία του 1950 προσδίδοντάς τους το όνομα «soil silicates» [13].

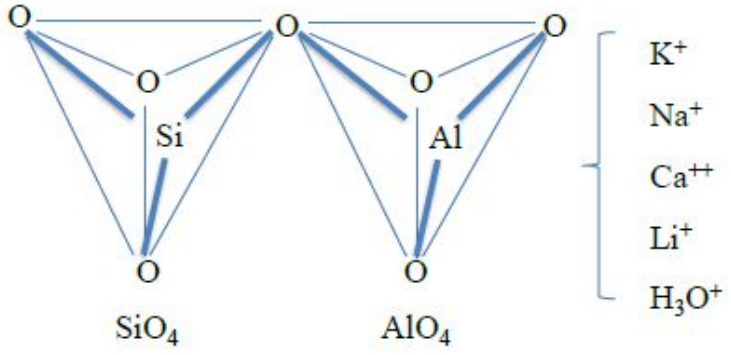
Ο Davidovits παρασκεύασε το πρώτο γεωπολυμερές μέσω ανάμιξης καολινίτη με λειοτριβημένο χαλαζία σε ψυχρό ή θερμό διάλυμα NaOH. Το μείγμα που προέκυψε στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία 150°C σχηματίζοντας έναν μονόλιθο ανόργανου πολυμερούς [14].

Έναυσμα για την συγκεκριμένη έρευνα αποτέλεσε σειρά καταστροφικών πυρκαγιών στη Γαλλία το διάστημα 1970-1973 θέτοντας ως σκοπό των πειραμάτων του την ανάπτυξη πυράντοχων, μη αναφλέξιμων και ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες υλικών για χρήση

τους στην παραγωγή δομικών στοιχείων κτιρίων και σηράγγων. Τέτοια υλικά προσφέρουν προστασία των μεταλλικών και μη στοιχείων των κατασκευών σε περίπτωση πυρκαγιάς και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής, ενώ παράγονται με μικρή σπατάλη ενέργειας, σε θερμοκρασίες κατά κανόνα μικρότερες από 100 ^{o}C [6].

2.2.2. Φύση-Δομή- Χημεία Του Γεωπολυμερισμού

Ο γεωπολυμερισμός στηρίζεται στην ετερογενή χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ στερεών υλικών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο και ισχυρών αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η δημιουργία άμορφων ή ημι-κρυσταλλικών τρισδιάστατων πολυμερών δομών (γεωπολυμερές πλέγμα) που αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου SiO_4 και αργιλίου AlO_4 τα οποία ενώνονται εναλλάξ και μοιράζονται άτομα οξυγόνου όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 2.5[15,16]. Καθώς το γεωπολυμερές πλέγμα αναπτύσσεται στο χώρο, ενεργεί ως συνδετικό υλικό και συνενώνει με χημικό τρόπο τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού οδηγώντας στο σχηματισμό των τελικών συμπαγών υλικών. Η απεικόνιση της δομής βασίζεται στην ερμηνεία των δεσμών κατά Bragg και της κρυσταλλικής δομής των πυριτικών ορυκτών σύμφωνα με τη θεωρία των ιοντικών δεσμών κατά Pauling [17,18].



Εικόνα 2.5: Πλέγμα Si-O-Al [19]

Η παρουσία των θετικών ιόντων Na^{+} , K^{+} , Li^{+} , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^{+} και H_3O^{+} είναι απαραίτητη στα κενά του πλέγματος για να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο του Al_3^{+} στην τετραεδρική σύνταξη (Εικόνα 2.5) [15]

Προκειμένου να περιγραφούν καλύτερα οι τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές, προτάθηκε ο όρος polysialate, όπου sialate είναι μία σύντμηση του όρου silicon-oxy-aluminate (-Si-O-Al-O-).

Για τα polysialates έχει διατυπωθεί η ακόλουθη εμπειρική διατύπωση:

$$\mathbf{M_n[-(SiO_2)_z - AlO_2]_n * wH_2O}$$

Όπου:

M: ένα κατιόν (Na^+, K^+, Ca^{2+}),

η: ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης,

z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate.[15,20]

Τα polysialates, ανάλογα με τον μοριακό λόγο Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς, κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

1. Poly (sialate), PS

Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=1, τα οποία βασίζονται στο μονομερές sialate [-Si-O-Al-O-]. Αποτελούνται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου.

2. Poly (sialate - siloxo), PPS

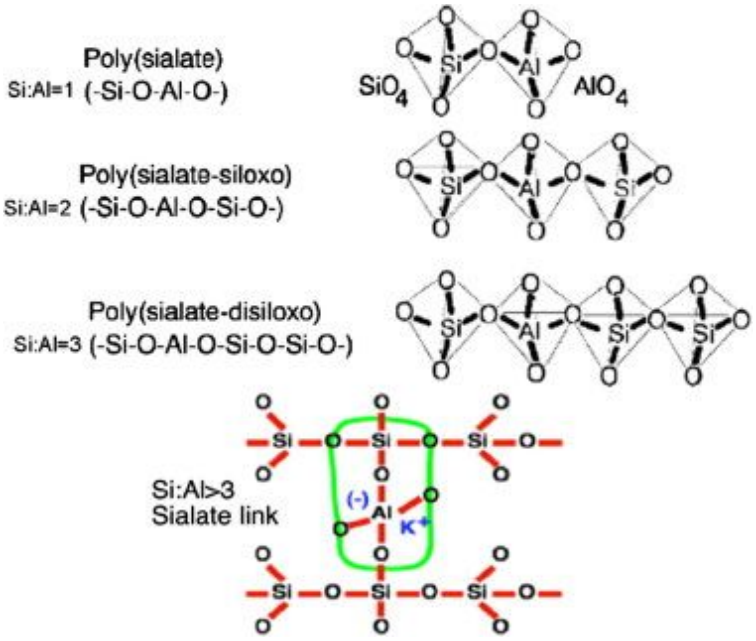
Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=2, στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το sialate siloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-]. Αναφέρεται ότι εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και 3 κυκλικά ισόμορφα.

3. PoIy (sialate - disiloxo), PSDS

Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=3, βασική μονάδα των οποίων είναι το sialate disiloxo [-Si-O-AI-O-Si-O-Si-O-]. Υπάρχουν τρία ισόμορφα, 2 γραμμικά, 2 διακλαδωμένα και 2 κυκλικά.

4. Poly (sialate - multisiloxo)

Πυριτικός σύνδεσμος που περιγράφει την γέφυρα -Si-O-Al- μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Έχουν λόγο Si/Al>>3 και η δομή του πολυμερούς προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilico-aluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων με μία sialate διασύνδεση [-Si-O-Al-O] και μπορεί να είναι είτε δισδιάστατη είτε τρισδιάστατη [21,22].



Εικόνα 2.6: Κατηγορίες των polysialates

Οι παραπάνω δομές είναι άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές, και αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες κρυστάλλωσης των προϊόντων. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100^{o}C) είναι πάντα άμορφα, έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS. Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (π.χ. θερμοκρασία 150 - 180^{o}C και πίεση 5-10 MPa) παρατηρείται εντός των άμορφων δομών η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων [23].

2.2.3. Σύνθεση Και Μηχανισμός Γεωπολυμερισμού

Η σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνει την ανάμειξη συγκεκριμένων πρώτων

υλών (Raw Materials) με διαλύματα ενεργοποίησης [13]. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) τα οποία είναι υπεύθυνα για τη διάθεση ιόντων Al_3^+ στο γεωπολυμερικό μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) [13].

Πολύ σημαντικός κατά την διαδικασία του γεωπολυμερισμού είναι ο λόγος Si/Al ο οποίος καθορίζει τις τελικές μηχανικές αντοχές των προϊόντων και τις εφαρμογές τους. Η αναλογία των ιόντων Si και Al στη δομή των γεωπολυμερών συνδέεται με την αναλογία των ιόντων Si και Al στο αργιλοπυριτικό gel που δημιουργείται και με την αναλογία των Si και Al της πρώτης ύλης και του αλκαλικού ενεργοποιητή [24]. Πειραματικά, έχει παρατηρηθεί πως η αύξηση του λόγου Si/Al (έως συγκεκριμένου ορίου), συνεπάγεται αύξηση της μηχανικής αντοχής των υλικών [25].

Ο χρόνος πήξης ενός μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο καθώς υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο οδηγεί σε υψηλούς χρόνους πήξης και στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή. Ουσιαστικά, δηλαδή, τα διαθέσιμα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών [18]. Τα παραγόμενα γεωπολυμερή περιέχουν νερό, το κύριο μέρος του οποίου(περίπου 70%) είναι φυσικά συνδεδεμένο με αυτά ενώ το υπόλοιπο χημικά συνδεδεμένο.

Η απομάκρυνση του νερού κατά το σχηματισμό του γεωπολυμερούς πλέγματος αφήνει κενό χώρο εντός της γεωπολυμερούς μήτρας, καθορίζοντας έτσι το μικροπορώδες των τελικών υλικών [15,26].

Δύο ακόμη σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των τελικών υλικών είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης. Οι συνθήκες που έχουν επικρατήσει στις περισσότερες έρευνες ορίζονται σε θερμοκρασίες από 40 έως 80^{o}C και για χρόνο 4 – 48h, χωρίς ωστόσο να έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ο μηχανισμός επίδρασης των συνθηκών ωρίμανσης. Με βάση τις επιθυμητές ιδιότητες και την χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη καθορίζονται και οι τελικές συνθήκες θέρμανσης και χρόνου ούτως ώστε η απομάκρυνση του νερού να είναι αρκετά ταχεία ώστε να σχηματίζονται πόροι, οι οποίοι αυξάνουν την

ειδική επιφάνεια, αλλά και αρκετά αργή ώστε να αποφεύγεται η μείωση των μηχανικών αντοχών [13,27].

Στάδια του Γεωπολυμερισμού

Ο μηχανισμός της διεργασίας του γεωπολυμερισμού μπορεί να διαχωριστεί σε 4 στάδια, ωστόσο η χρονικά επικαλυπτόμενη πραγματοποίηση τους καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την εις βάθος μελέτη και κατανόησή τους [28,29]. Τα στάδια αναλύονται ως εξής:

I. Διάλυση πυριτίου και αργιλίου από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό μέσα στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον

Όταν ένα στερεό αργιλοπυριτικό υλικό βρεθεί σε υδατικό περιβάλλον, τότε τα επιφανειακά ιόντα των οξειδίων πυριτίου και αργιλίου είναι δυνατόν να αντιδράσουν με μόρια νερού δημιουργώντας επιφανειακά υδροξυλιομένες θέσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως ομάδες Silanol (>Si-OH) and Aluminol (>Al-OH) [30]. Αυτές οι ομάδες, αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις, πάνω στις οποίες δρουν χημικά τα ιόντα υδροξυλίου του αλκαλικού διαλύματος σχηματίζοντας επιφανειακά χημικά είδη (species). Στη συνέχεια, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, άτομα Si και Al μεταφέρονται από τα επιφανειακά χημικά είδη στο διάλυμα, όπου σχηματίζουν πυριτικά και αργιλικά μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα χημικά είδη, ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης.

Η χημική αντίδραση της διάλυση Si και Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό δίνεται από την Εξίσωση (2.2).

$$(SiO_2, Al_2O_3) + 2MOH + 5H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 2Al(OH)_4^- + 2M^+ \qquad (2.2)$$

όπου M είναι Na ή K

Η διάλυση Si και Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών και γενικά των αργιλοπυριτικών φάσεων στα υδατικά διαλύματα, ευνοείται κυρίως στην αλκαλική περιοχή τιμών pH, εντός της οποίας εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή ταχύτητα διάλυσής [28,31]. Επιπλέον, η ταχύτητα διάλυσης Si και Al από τα αργιλοπυριτικά στερεά υλικά σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του στερεού και την ειδική

του επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης [28,31].

II. Σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών στην υδατική φάση – Έναρξη του πολυμερισμού

Καθώς αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση, τα μονοπυρηνικά υδροξυσύμπλοκα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν μεταξύ τους οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων χημικών ειδών (geopolymeric precursors). Τα χημικά αυτά είδη είναι ολιγομερή (πολυπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα) που αποτελούνται από δεσμούς του τύπου Si-O-Si και Si-O-Al, όπως περιγράφεται από τις χημικές Εξισώσεις (2.3 – 3.5).

$$Si(OH)_4 + Si(OH)_4 \Leftrightarrow (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O \qquad (2.3)$$

$$Si(OH)_4 + Al(OH)_4^- \Leftrightarrow (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}(OH)_3 + H_2O \qquad (2.4)$$

$$2Si(OH)_4 + Al(OH)_4^- \Leftrightarrow (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}(OH)_2\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + 2H_2O \qquad (2.5)$$

Ο σχηματισμός πρόδρομων χημικών ειδών προάγεται από την προσθήκη εν διαλύσει πυριτίου στην αρχική ισχυρά αλκαλική, υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος. Η προσθήκη αυτή γίνεται συνήθως μέσω διαλύματος πυριτικού νατρίου (υδρύαλος νατρίου) και συνεπάγεται την ουσιαστική αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Si στο σύστημα. Η αυξημένη συγκέντρωση Si, ωθεί κυρίως την αντίδραση (2.3) και δευτερευόντως τις αντιδράσεις (2.4) και (2.5) προς τα δεξιά ευνοώντας το σχηματισμό των ολιγομερών χημικών ειδών. Συνεπώς, η προσθήκη πυριτικού διαλύματος από την αρχή στη σύνθεση των γεωπολυμερών, εξασφαλίζει στο γεωπολυμερές σύστημα τη δημιουργία των απαραίτητων βασικών δομικών μονάδων για την ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος [32].

III. Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών προς το σχηματισμό του τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος

Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών χημικών ειδών Si και Al στην υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος, συνεπάγεται την πολυσυμπύκνωσή τους, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν οι Εξισώσεις (2.6) – (2.7). Η πολυσυμπύκνωση των πρόδρομων χημικών ειδών οδηγεί βαθμιαία στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πυριτικού

ή/και αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα κυρίως SiO_4 αλλά και AlO_4 που εναλλάσσονται ενωμένα μεταξύ τους μέσω κοινών ιόντων οξυγόνου. Η πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών συμβαίνει με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού (Εξισώσεις 2.6 και 2.7), διεργασία η οποία είναι ευρύτερα γνωστή με τον όρο «πολυμερισμός».

$$n[(OH)_3 - Si - O - Si - (OH)_3] \Leftrightarrow (-Si - O - Si-)_n + 3nH_2O \quad (2.6)$$

$$n[(OH)_3 - Si - O - Al^{(-)} - (OH)_3] \Leftrightarrow (-Si - O - Al^{(-)}-)_n + 3nH_2O \quad (2.7)$$

Τα ολιγομερή χημικά είδη, είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιομένη θέση σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και εν συνεχεία, τρισδιάστατα πλέγματα. Η υποκατάσταση ατόμων πυριτίου (Si^{4+}) από άτομα αλουμινίου (Al^{3+}) καθ΄όλη τη διεργασία σχηματισμού του γεωπολυμερούς πλέγματος (Εξισώσεις 2.4, 2.5 και 2.7), δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στις θέσεις όπου απαντώνται τα ιόντα Al διαταράσσοντας την ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου. Προκειμένου να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα και να εξισορροπηθεί το πλεόνασμα του αρνητικού φορτίου στο πολυμερές πλέγμα, διάφορα κατιόντα που είναι δυνατόν να υπάρχουν εν διαλύσει στην υδατική φάση (Na^+, K^+, Li+, Ca^{++}, Ba^{++}, NH^{4+}, H_3O^+ κ.λ.π.) ροφώνται στις κοιλότητες του πολυμερικού πλέγματος, πλησίον των θέσεων που βρίσκονται τα ιόντα του αργιλίου [31], όπως συμβαίνει σχεδόν σε όλα τα αργιλοπυριτικά ορυκτά.

IV. Δέσμευση αδιάλυτων κόκκων του στερεού – Σκλήρυνση του συστήματος

Καθώς αναπτύσσεται το γεωπολυμερές πλέγμα τρισδιάστατα, συναντά τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των αδιάλυτων κόκκων του στερεού αργιλοπυριτικού υλικού. Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να συμβεί η χημική αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση (2.8) και να τερματιστεί τοπικά η ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος, δεσμεύοντας τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού στην τελική γεωπολυμερή δομή που σχηματίζεται.

$$>T - OH + HO - (-Si - O - Al - O-)_n \Leftrightarrow >T - O - (-Si - O - Al - O-)_n + H_2O \quad (2.8)$$

όπου T δηλώνει Si ή Al.

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με >T-OH στην Εξίσωση (2.8), δεν είναι άλλες από τις ομάδες Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH). Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να αντιδράσουν χημικά οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού με τις

πολυμερείς αλυσίδες και δακτυλίους δημιουργώντας δεσμούς του τύπου >Si-O-Si και >Al-O-Si. Με τον τρόπο αυτό, οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού δένονται ισχυρά με το πολυμερές πλέγμα, οδηγώντας στην τελική γεωπολυμερή δομή. Στη συνέχεια, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού που λαμβάνουν χώρα κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, οδηγούν αναπόφευκτα στη σκλήρυνση και τη δημιουργία συμπαγών και ανθεκτικών τελικών υλικών [28,31].

2.2.4. Πρώτες Ύλες

Οι τρεις χαρακτηριστικές κατηγορίες βιομηχανικών παραπροϊόντων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή γεωπολυμερών είναι τα απορρίμματα από την εκμετάλλευση διαφόρων αργιλοπυριτικών κοιτασμάτων [28,33], η ιπτάμενη τέφρα η οποία σχηματίζεται από την καύση του λιγνίτη σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [29,31] και, τέλος, οι σκωρίες μεταλλουργικών καμίνων [34,35]. Κοινό χαρακτηριστικό των ανωτέρω υλικών είναι ότι δεν απαιτούν ιδιαίτερες διεργασίες προετοιμασίας πέραν της ξήρανσης και λειοτρίβησης σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες είναι:

Καολίνης/Μετακαολίνης

Ο μετακαολίνης είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται στην παραγωγή των γεωπολυμερών και παράγεται κατόπιν της θερμικής αποσύνθεσης του καολίνη [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], η οποία συμβαίνει μεταξύ των 500^oC και των 950^oC. Ο καολίνης είναι ένα υλικό πλούσιο σε οξείδιο του πυριτίου και του αργιλίου, και για αυτό το λόγο αποτελεί το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών από τον J. Davidovits [18].

Ιπτάμενη Τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το βασικό παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη ή ανθρακίτη για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Η μελέτη γεωπολυμερών που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα προσανατολίστηκε προς τη σύνθεση, τη μικροδομή, τα ενδιάμεσα στάδια του γεωπολυμερισμού, τη γεωπολυμερική γέλη, τη σύνδεση της μορφολογίας και προέλευσης της ιπτάμενης τέφρας με τα τελικά προϊόντα καθώς και τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες [36].

Σκωρίες

Σκωρία ονομάζεται το βιομηχανικό παραπροϊόν που προέρχεται από την παραγωγική διαδικασία των χαλυβουργιών. Ως υλικό πλούσιο σε οξείδια του πυριτίου και του σιδήρου, και λιγότερο του αργιλίου, αποτελεί ενδιαφέρουσα πρώτη ύλη για ανάπτυξη γεωπολυμερών, όπως αναφέρεται από τους Panias et al.[37], Komnitsas et.al [38]. Η συγκεκριμένη πρώτη ύλη θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα.

Ερυθρά Ιλύς

Η ερυθρά ιλύς, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών από διάφορους ερευνητές, αποτελεί το παραπροϊόν της επεξεργασίας του βωξίτη για την παραγωγή αλούμινας με τη διεργασία Bayer. Πρόκειται για ένα υλικό πλούσιο σε οξείδιο του αργιλίου και του σιδήρου. Λόγω της μεγάλης ποσότητας, της ιδιαίτερα αλκαλικής φύσης και των περιβαλλοντικών θεμάτων που εγείρει η απόθεσή της, έχει μελετηθεί αρκετά ως προς την πιθανή αξιοποίησή της. Η έρευνα για την αξιοποίησή της περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τη χρήση της ως υπόστρωμα απορρόφησης αερίων ρύπων, επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ανάκτησης μετάλλων, καθώς και ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες δομικών υλικών. Τα γεωπολυμερή που παράγονται με ερυθρά ιλύ δεν έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και για αυτό το σκοπό συνήθως απαιτείται προσθήκη και άλλης πρώτης ύλης [39].

2.2.5. Ιδιότητες

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των γεωπολυμερών υλικών είναι το ότι οι τελικές ιδιότητες δεν καθορίζονται μόνο από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, αλλά εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από τις συνθήκες ωρίμανσής τους [31,40].

Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν δύνονται να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα της βιομηχανίας αφενός μεν λόγω της χαμηλού κόστους τεχνολογίας παραγωγής τους και της ευκολίας στην μορφοποίηση του γεωπολυμερικού μίγματος, αφετέρου δε, λόγω των ιδιαίτερων φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν.

Τα γεωπολυμερή διακρίνονται από σύντομο χρόνο στερεοποίησης με μικρού βαθμού συρρίκνωση, υψηλή μηχανική αντοχή λόγω του αργιλοπυριτικού άμορφου δικτύου, που

μπορεί να φτάσει έως και τα 100 MPa έπειτα από 28 μέρες σε δοκιμές θλίψης, ενώ δίνουν ικανοποιητικές τιμές σε δοκιμές κάμψης και εφελκυσμού, σε συνδυασμό με μεγάλη σκληρότητα κατά Mohs [18].

Επιπρόσθετα, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση και η σταθερότητα σε θερμοκρασίες πάνω από 1200-1400 °C, λόγω του νανοπορώδους που επιτρέπει το φυσικά και χημικά συνδεδεμένο νερό να μετακινείται και να εξατμίζεται χωρίς να καταστρέφει το υλικό. Διακρίνονται από χαμηλή θερμική διαστολή σε θερμοκρασίες μέχρι 800 °C , καλή ανθεκτικότητα σε κύκλους ψύξης – θέρμανσης, ανθεκτικότητα στα οξέα και στη διάβρωση (γενικά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα),και προσροφητική ικανότητα η οποία, σε συνδυασμό με την χαμηλή υδροπερατότητα, ευνοεί μεταξύ άλλων την αδρανοποίηση εντός της γεωπολυμερικής μήτρας βαρέων και τοξικών μέταλλων και βρίσκει πληθώρα εφαρμογών στον κλάδο της περιβαλλοντικής μηχανικής [41.42,43].

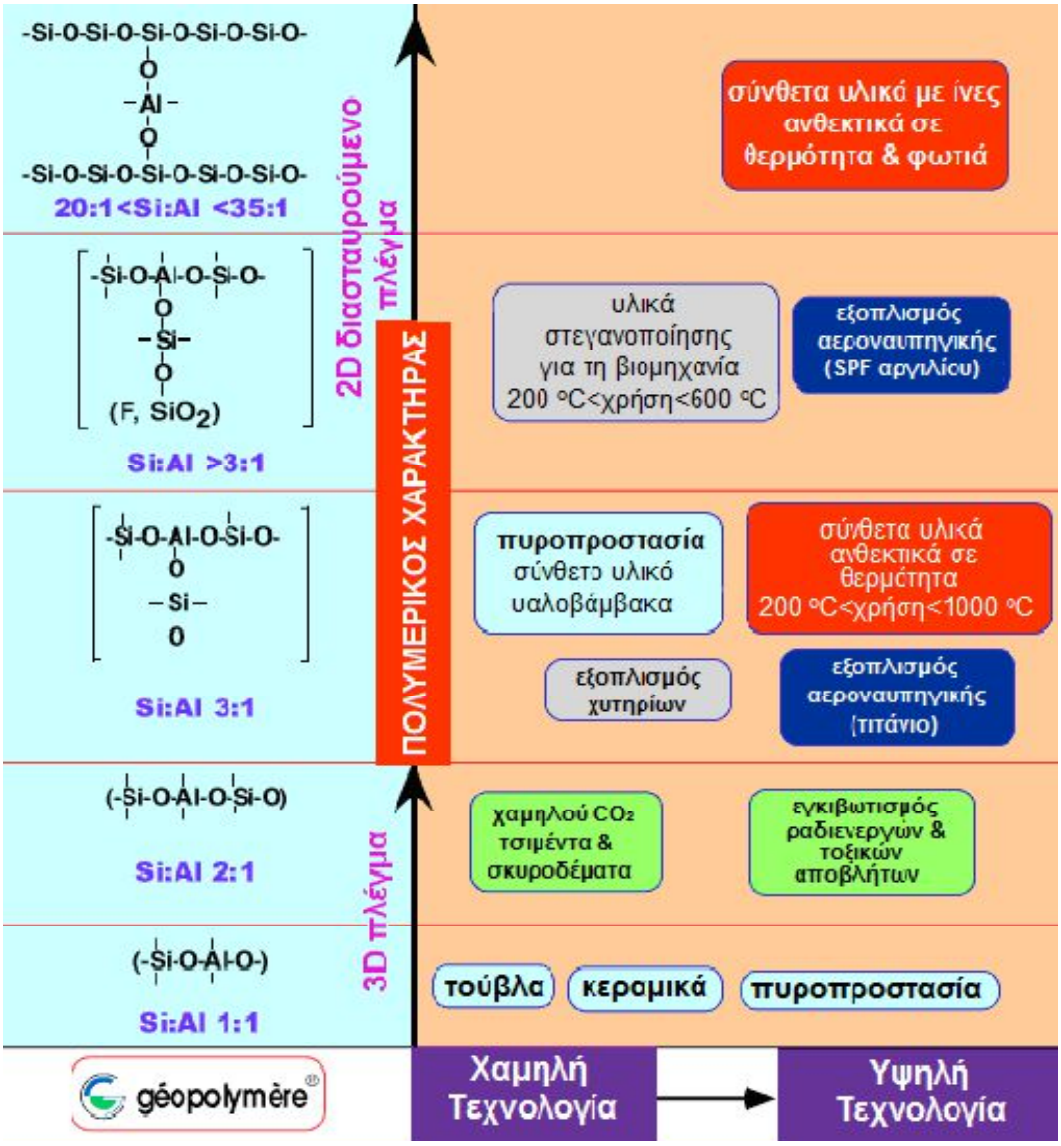
2.2.6. Εφαρμογές

Οι δυνατότητες εφαρμογής των γεωπολυμερών υλικών επεκτείνονται σε διάφορους τομείς χρησιμοποιώντας ως γνώμονα για την επιλογή τους τον χαρακτηριστικό λόγο Si/Al. Συμφώνα λοιπόν και με την εικόνα 2.7 φαίνεται πως καταλληλότερα για ανάπτυξη δομικών υλικών. όπως τσιμέντα, τούβλα, πλακίδια κλπ., είναι τα γεωπολυμερή με λόγο Si/Al = 1 – 2. Στην επόμενη βαθμίδα με λόγο Si/Al = 3 αναπτύσσονται θερμομονωτικές και πυρίμαχες ιδιότητες με δυνατότητα χρήσης τους σε χυτήρια. Ενώ η αύξηση του λόγου Si/Al πάνω από 3 οδηγεί σε σύνθετα υλικά με δυνατότητα χρήσης σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Ορισμένα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών είναι: [6,27,41]

- η χρήση τους ως στεγανωτικά υλικά υψηλών θερμοκρασιών
- η αδρανοποίηση τοξικών ή χημικών ή ραδιενεργών αποβλήτων μέσω δέσμευσης των ρυπογόνων ουσιών εντός του πλέγματος
- η επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών προς αποφυγή εκχύλισης τοξικών ή βαρέων μετάλλων στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα
- η παρασκευή καλουπιών και εργαλείων για την βιομηχανία αλουμινίου μέσω χρήσης ενισχυμένων ανόργανων πολυμερών
- η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροπορική βιομηχανία και εργοστάσια πυρηνικής ενέργειας όπου χρησιμοποιούν τα εν λόγω υλικά σε επενδύσεις πυροπροστασίας

- η γλυπτική, μέσω αξιοποίησης τους σε ελαφροβαρή διακοσμητικά αντικείμενα με χαμηλό κόστος παραγωγής .

Η παρακάτω εικόνα (εικόνα 2.7) είναι ενδεικτική της χρήσης των γεωπολυμερών υλικών προς διαφορετική εφαρμογή αναλόγως τον λόγο Si/Al.



Εικόνα 2.7: Εφαρμογές γεωπολυμερών σύμφωνα με το λόγο Si/Al [40]

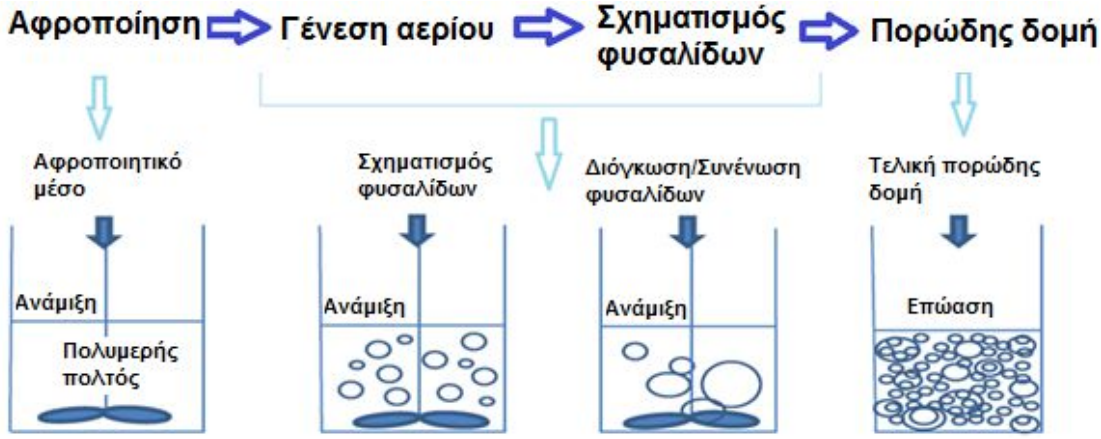
2.3 ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ

2.3.1. Μηχανισμός Αφροποίησης Γεωπολυμερών

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού σε συνδυασμό με την τεχνική της αφροποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ελαφροβαρών υλικών με πολλές δυνατότητες εφαρμογής στον κατασκευαστικό κλάδο αλλά και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Ο μηχανισμός της αφροποίησης βασίζεται στην δημιουργία αερίου εντός της πολυμερικής πάστας το οποίο αδυνατεί να εξέλθει αυτής λόγω του ιξώδους της με αποτέλεσμα να δημιουργεί φυσαλίδες ή ανοιχτό πορώδες σε διαφορετικά μεγέθη και κατανομές.

Οι μέθοδοι αφροποίησης διακρίνονται σε φυσικές και χημικές, όπως θα αναλυθούν παρακάτω.



Εικόνα 2.8: Στάδια αφροποίησης πολυμερούς πολτού [44]

2.3.2. Φυσικές Μέθοδοι Αφροποίησης

Μία από τις μεθόδους φυσικής αφροποίησης βασίζεται στη χρήση υγροποιημένων αερίων (συνήθως N_2 και CO_2) τα οποία αναμιγνύονται με τον γεωπολυμερή πολτό έπειτα από εμφύσησή τους κάτω από συνθήκες πολύ υψηλής πίεσης. Η σταδιακή μείωση της πίεσης οδηγεί στην αεριοποίησή τους άρα και στη δημιουργία πορώδους δομής.

Η χρήση πτητικών υγρών (π.χ. Υδρογονάνθρακες, Χλωροφθοράνθρακες) ανήκει επίσης σε αυτήν την κατηγορία. Το χαμηλό σημείο ζέσεως που τα χαρακτηρίζει επιτρέπει την ανάμιξή τους με τον πολτό ενώ ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας και αεριοποίησή

τους. Απαραίτητος εξοπλισμός για την μέθοδο είναι ειδικές μηχανές εξώθησης (extruders) [44].

Μία ακόμη μέθοδος φυσικής αφροποίησης περιλαμβάνει την ανάμειξη του πολτού με τασιενεργές ουσίες (surface active agent) οι οποίες λόγω της ικανότητάς τους να προσροφώνται στις κενές επιφανειακές θέσεις του υδατικού μέσου, εγκλωβίζουν τον ατμοσφαιρικό αέρα μέχρι και τη σταθεροποίηση του πολτού. Η δράση τους βασίζεται στην ιδιότητα της υδροφιλίας και υδροφοβίας που εμφανίζει η δομή τους [44].

2.3.3. Χημικές Μέθοδοι Αφροποίησης

Κατάλληλα χημικά, αφροποιητικά μέσα αναμιγνύονται με την πολυμερή πάστα πριν το στάδιο της σταθεροποίησης της. Ως προϊόν των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα παράγεται αέριο το οποίο δεσμεύεται δημιουργώντας το επιθυμητό πορώδες. Τα χημικά αντιδραστήρια μπορεί να είναι οργανικά ή ανόργανα.

I. Οργανικά Χημικά Αφροποιητικά Μέσα

Τα κυριότερα και πλέον χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια αυτής της κατηγορίας, όπως αυτά παρουσιάζονται και στον πίνακα 2.2, είναι τα εξής [6,44]:

1. Αζωδικαρβοναμίδια $\{C_2H_4N_4O_2\}$
2. Τολουόλο-σουλφονυλο-υδραζίδια $\{CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2\}$
3. Βενζολιο-σουλφονυλο-υδραζίδια $\{C_{12}H_{14}O_5N_4S_2\}$
4. Τετραζόλια $\{C_7H_6N_4\}$

Οργανικό μέσο χημικής αφροποίησης	Θερμοκρασία Διάσπασης (°C)	Απόδοση αερίου (ml/g)	Είδος αερίου	Είδος αντίδρασης
ADC (Azodicarbonamide)	200 - 230	~ 220	N_2, CO, (NH_3, CO_2)	Εξώθερμη
TSH (p-toluenesulfonylhydrazide)	110 - 140	~ 120	N_2, H_2O	Εξώθερμη
OBSH (4,4-oxybisbenzenesulfonylhydrazide)	140 - 165	~ 125	N_2, CO_2, H_2O	Εξώθερμη
5-PT (5-phenyltetrazole)	240 – 250	~ 200	N_2	Εξώθερμη

Πίνακας 2.2: Συνηθέστερα οργανικά χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αφροποίησης

Χαρακτηριστικό των ανωτέρω αντιδραστηρίων είναι η εξώθερμη διάσπαση που οδηγεί σε παραγωγή -κατά κύριο λόγο- αέριου αζώτου. Κατά την χρήση τους απαιτείται να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως η παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας αερίου για δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος, η σταθερότητα του αερίου στη πολυμερή μήτρα, η απουσία τοξικότητας, οσμής, χρώματος και περιβαλλοντικής επιβάρυνσης αλλά και η απουσία δυσμενών αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές.

Τα οργανικά μέσα αφροποίησης χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων, κυρίως του κατασκευαστικού κλάδου, μεταξύ αυτών τα δάπεδα και οι ταπετσαρίες κτιρίων[44].

II. Ανόργανα Χημικά Αφροποιητικά Μέσα

Ένα από τα συνηθέστερα αφροποιητικά μέσα αυτής της κατηγορίας είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η θερμοδυναμικά ασταθής του φύση καθιστά εύκολη τη διάσπασή του σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με αποτέλεσμα την απελευθέρωση αέριου οξυγόνου σύμφωνα με την εξίσωση 2.9 που ακολουθεί.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2 \qquad (2.9)$$

Ένα ακόμη συχνά χρησιμοποιούμενο αφροποιητικό μέσο είναι η σκόνη αλουμινίου. Το αλουμίνιο κατά την αντίδρασή του με το νερό απελευθερώνει αέριο υδρογόνο σύμφωνα με την αντίδραση 2.10 [44]:

$$Al(s) + 3H_2O(l) + OH\text{-}(aq) \rightarrow Al(OH)_4^-(aq) + 3/2H_2(g) \qquad (2.10)$$

Ανάμεσα στα υπόλοιπα αφροποιητικά της κατηγορίας των ανόργανων αφροποιητικών επικρατούν το διττανθρακικό νάτριο-SBC $\{NaHCO_3\}$ και ο ανθρακικός ψευδάργυρος $\{ZnCO_3\}$ τα οποία διασπώνται ενδόθερμα παράγοντας CO_2 σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.11 & 2.12 αντίστοιχα:

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \qquad (2.11)$$

$$ZnCO_3(s) \rightarrow ZnO(s) + CO_2(g) \qquad (2.12)$$

Και τέλος, η πυριτική παιπάλη από την οποία παράγεται αέριο υδρογόνο κατά την αντίδραση του πυριτίου με το νερό [44]:

$$4H_2O+Si \rightarrow 2H_2(g) + Si(OH)_4 \qquad (2.13)$$

2.4 ΣΚΩΡΙΕΣ

2.4.1. Γενικά

Ως μεταλλουργική σκωρία ορίζεται το παραπροϊόν της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας μεταλλευμάτων για την εξαγωγή μετάλλων. Η χημική τους σύσταση περιλαμβάνει ως επί το πλείστον μεταλλικά οξείδια, καθώς και θειούχες μεταλλικές ενώσεις σε συνδυασμό με μικρή ποσότητα μετάλλων.

Ο σχηματισμός των σκωρίων λαμβάνει χώρα κυρίως κατά το στάδιο της τήξης του μεταλλεύματος ή των ανακυκλούμενων μετάλλων (scrap), ενώ το μικρότερο ειδικό τους βάρος τις διαχωρίζει από το ρευστό μέταλλο εντός του μεταλλουργικού αντιδραστήρα δημιουργώντας ένα επιφανειακό στρώμα.

Το στρώμα αυτό θεωρείται υψίστης σημασίας καθώς προστατεύει την υποκείμενη, πλούσια σε μέταλλο, ρευστή φάση (matte ή μεταλλική φάση) από την οξείδωση και περιορίζει τις θερμικές απώλειες. Ειδικότερα στην περίπτωση του ηλεκτρικού αντιδραστήρα, η σκωρία έχει επιπλέον και θερμαντικό ρόλο, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα βυθίζονται σε αυτήν [31].

2.4.2. Κατηγορίες Σκωρίων

Οι σκωρίες ταξινομούνται σύμφωνα με τη διεργασία σχηματισμού τους στις ακόλουθες κατηγορίες:

(1) Γεωσκωρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι σκωρίες της υψικαμίνου. Τα κυριότερα οξείδια των σκωριών αυτών είναι τα CaO, SiO_2, Al_2O_3, τα οποία αποτελούν ποσοστό μεγαλύτερο του 90% στη χημική σύσταση των σκωριών.

(2) Σιδηροσκωρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι σκωρίες που σχηματίζονται κατά την παραγωγή χάλυβα, κατά την παραγωγή matte, κατά την παραγωγή μετάλλων, καθώς επίσης και κατά τον εμπλουτισμό των σιδηροκραμάτων. Στις σκωρίες αυτές απαντώνται κυρίως τα οξείδια CaO, SiO_2, FeO, τα οποία αποτελούν το 90% της χημικής σύστασης των σκωριών, ενώ δευτερευόντως απαντώνται και τα οξείδια MgO, Al_2O_3, ZnO.

Συνήθως, μέρος του σιδήρου που υπάρχει στην πρώτη ύλη διαλύεται σε αυτές τις σκωρίες.

(3) Μαγγανιούχες σκωρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν σκωρίες που σχηματίζονται κυρίως κατά την παραγωγή μαγγανίου και σιδήρου.

(4) Φωσφορούχες σκωρίες

Οι φωσφορούχες σκωρίες παράγονται κυρίως κατά τη μεταλλαγή του φωσφορούχου χυτοσίδηρου.

(5) Σκωρίες του συστήματος $SiO_2 – FeO – Fe_3O_4$

Πρόκειται για σιδηρούχες σκωρίες που παράγονται κατά τον εμπλουτισμό των σιδηροκραμάτων, καθώς επίσης και κατά τη μεταλλαγή matte με εμφύσηση οξυγόνου. Στις σκωρίες αυτές, μέρος του σιδήρου απαντάται ως μαγνητίτης (Fe_3O_4) [31].

Τα οξείδια που απαντώνται στις σκωρίες διακρίνονται σε [31]:

1. Βασικά:

   Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οξείδια όπως τα CaO, MgO, MnO, FeO, τα οποία είναι δότες ιόντων οξυγόνου, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση που περιγράφει η εξίσωση (2.14).

   $$MO \Leftrightarrow M^{2+} + O^{2-} \qquad (2.14)$$

   όπου M: μέταλλο

2. Όξινα οξείδια:

   Στην κατηγορία αυτή ανήκουν κυρίως τα οξείδια SiO_2 και P_2O_5, τα οποία έχουν την τάση να αντιδρούν με το οξυγόνο και να πολυμερίζονται, όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις (2.15) και (2.16).

   $$SiO_2 + 2\ O^{2-} \Leftrightarrow SiO_4^{4-} \qquad (2.15)$$

   $$SiO_4^{4-} + SiO_4^{4-} \Leftrightarrow Si_2O_7^{6-} + O^{2-} \qquad (2.16)$$

3. Επαμφοτερίζοντα οξείδια:

   Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οξείδια όπως το Al_2O_3, τα οποία συμπεριφέρονται σαν βασικά σε όξινο περιβάλλον (εξίσωση 2.17) και σαν όξινα σε βασικό περιβάλλον (εξισώσεις 2.18α και 2.18β).

$$Al_2O_3 \Leftrightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ O^{2-} \quad (2.17)$$

$$Al_2O_3 + O^{2-} \Leftrightarrow Al_2O_4^{2-} \quad (2.18\alpha)$$

$$Al_2O_3 + O^{2-} \Leftrightarrow 2\ AlO_2^{-} \quad (2.18\beta)$$

2.4.3. Σκωρία Σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag)

Η ελληνική εταιρία ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. παράγει σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου το οποίο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Η τροφοδοσία του μεταλλουργικού εργοστασίου αποτελείται από σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα λατεριτών της Κεντρικής και Βορείου Ελλάδος (Εύβοια, Λοκρίδα, Βοιωτία, Καστοριά), τα οποία παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο, της τάξης του 1,0 – 1,1 % κ.β. [18].

Η πυρομεταλλουργική διεργασία από την οποία παράγεται το σιδηρονικέλιο περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

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

(2) Προθέρμανση και μερική αναγωγή του ΜΜ σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).

(3) Αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.

(4) Δευτερογενής καθαρισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (Μ/Τ) OBM (Oxygen Blown Matte Converter).

Οι Η/Κ και οι Μ/Τ αποτελούν τις βασικές πηγές παραγωγής σκωριών στη μεταλλουργία του σιδηρονικελίου. Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους (~1650^{o}C) παραλαμβάνεται σε κάδους και στη συνέχεια ψύχεται με νερό ώστε να κοκκοποιηθεί. Το στάδιο αυτό είναι και ο βασικός διαχωρισμός της σκωρίας από το σιδηρονικέλιο. Στη

συνέχεια οδηγείται προς μαγνητικό διαχωρισμό και το μαγνητικό μέρος της σκωρίας, το οποίο μπορεί να περιέχει 1-2 % Ni, επανατροφοδοτείται στους Μ/Τ [13].

Στον πίνακα 2.3, παρουσιάζεται η τυπική χημική ανάλυση της σκωρίας σιδηρονικελίου του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ [45].

Πίνακας 2.3: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ

Στοιχείο	***% κ.β περιεκτικότητα***
FeO	*43.83*
SiO2	*32.74*
Al2O3	*8.32*
CaO	*3.73*
Cr2O3	*3.07*
MgO	*2.76*
MnO	*0.41*
Ni	*0.14*
Σύνολο	*95*

2.4.4. Διάθεση Σκωρίας

Η συνολική ετήσια παραγωγή νικελίου του Μεταλλουργικού εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ Α.Ε. φθάνει τους 20.000 τόνους, ενώ η ποσότητα μεταλλευμάτων που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη παραγωγή, είναι περίπου 2.500.000 τόνοι. Το 85% της τροφοδοσίας μετατρέπεται σε σκουριά ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ) με αποτέλεσμα η ετήσια παραγωγή σκωρίας προς απόρριψη να φθάνει του 2 εκατομμύρια τόνους.

Μέχρι το 2001, περίπου το 25% της ποσότητας της σκωρίας που παραγόταν ετησίως από τις Η/Κ του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ ανακυκλωνόταν στην εγχώρια βιομηχανία τσιμέντου, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα σκωρίας απορριπτόταν στο Βόρειο Ευβοϊκό κόλπο. Το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΝ197-1 το οποίο εφαρμόστηκε μετά το 2000

αποχαρακτήρισε την σκωρία ως συστατικό του τσιμέντου με άμεση απόρροια την διακοπή της ανακύκλωσης της σκωρίας και την αύξηση της απορριπτέας ποσότητας σε 1,8 έως 2,0 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Τις ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της απόρριψης αυτής συνοδεύει και ένα υψηλό οικονομικό κόστος (περίπου 650.000 €/έτος) [46].

2.4.5. Εναλλακτικές Χρήσεις Σκωρίας FeNi

Η διακοπή της αξιοποίησης της σκωρίας στον κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας σε συνδυασμό με τα διαρκώς αυστηρότερα νομοθετικά μέτρα σε Εθνικό και Ευρωπαϊκό επίπεδο καθιστούν επιτακτική ανάγκη την εύρεση εναλλακτικών μεθόδων διάθεσης της σκωρίας καθώς η παραγωγή σιδηρονικελίου ακολουθεί ανοδική πορεία.

Μολονότι μεγάλο μέρος της παραγόμενης σκωρίας χρησιμοποιείται ως υλικό αμμοβολής, έρευνα επίσης, έχει πραγματοποιηθεί προς την κατεύθυνση χρήσης της ως υλικό υποστρώματος στην οδοποιία, ως υλικό επικάλυψης σωλήνων και καλωδίων σε δίκτυα αλλά και ως υλικό επίχωσης αστικών απορριμμάτων [31,45,47].Τροχοπέδη στην επέκταση των παραπάνω εφαρμογών αποτελεί το υψηλό κόστος μεταφοράς της.

Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν την χρήση της σκωρίας για την παραγωγή αντιολισθηρού ασφαλτομίγματος, δεδομένης της σκληρότητάς της, αντικαθιστώντας 100% τα ασβεστολιθικά αδρανή, καθώς και την χρήση της στην παραγωγή αντιολισθηρών πλακών πεζοδρόμησης [45].

Τέλος, οι βιομηχανίες οικοδομικών υλικών μπορούν να εκμεταλλευτούν τις ιδιότητες της σκωρίας για την ανάπτυξη αλουμινούχου τσιμέντου υψηλών προδιαγραφών προοριζόμενο για ειδικές εφαρμογές όπως επίσης κεραμικών και πυρίμαχων υλικών με λεπτότερα τοιχώματα και υψηλότερη αντοχή. Παράδειγμα εφαρμογής αποτελούν πυρότουβλα αποτελούμενα 50% από σκωρία για χρήση σε θερμοσυσσωρευτές και τζάκια.

Η επέκταση των ανωτέρω εφαρμογών θα έχει σημαντική συμβολή στην προστασία του περιβάλλοντος καθώς μειώνονται οι ποσότητες πρώτων υλών που θα αντληθούν από αυτό, για την παραγωγή των πρώτων υλών, και κατ’ επέκταση η βιομηχανική επέμβαση στο φυσικό τοπίο, όπως επίσης και η δαπανούμενη ηλεκτρική ενέργεια στην παραγωγική διαδικασία. Η διευθέτηση του προβλήματος απόθεσης της σκουριάς αποτελεί επίσης σημαντικό πλεονέκτημα για την εταιρεία [13].

Παρά το πλήθος ερευνών ως προς τις παραπάνω κατευθύνσεις τεχνολογικοί και νομοθετικοί περιορισμοί εμποδίζουν την άμεση εφαρμογή τους. Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού ωστόσο έχει ήδη ανοίξει τον δρόμο για νέες εφαρμογές αρκετών μεταλλουργικών σκωρίων με πολλαπλά οφέλη.

2.4.6. Γεωπολυμερισμός Μεταλλουργικών Σκωρίων

Πλειάδα ερευνητικών μελετών κατά τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναδείξει τα πλεονεκτήματα που μπορούν να προκύψουν από την κατάλληλη αξιοποίηση της σκωρίας μέσω της αλκαλικής της ενεργοποίησης, με τα δύο πρωταγωνιστικά πεδία να είναι:

Α) η παραγωγή δομικών υλικών και υλικών κατασκευής

Β) περιβαλλοντικές εφαρμογές

Ο γεωπολυμερισμός σκωρίας Η/Κ παραγωγής σιδηρονικελίου μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με ιδιότητες όπως αυξημένη μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα σε όξινο περιβάλλον ή αντοχή σε φωτιά, συγκρίσιμες ή και ανώτερες από αυτές των έως τώρα χρησιμοποιούμενων υλικών. Αντικείμενο των ερευνών, επομένως, αποτελεί η μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τις ιδιότητες αυτές στο τελικό προϊόν, με κυριότερους από αυτούς την συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος (NaOH ή KOH) στην υγρή φάση του συστήματος, τον λόγο στερεών προς υγρών συστατικών (S/L) του πολτού καθώς επίσης και τις συνθήκες επώασης [31,34,35].

Για γεωπολυμερή υλικά που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη σκωρία σιδηρονικελίου, βέλτιστες τιμές στην μηχανική αντοχή προκύπτουν από συγκεντρώσεις NAOH ή KOH μεταξύ 6 και 8Μ στην υγρή φάση του συστήματος [35,48]. Θετική επίδραση στην αντοχή φαίνεται να έχει η αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης ενώ δεν επηρεάζεται από τον χρόνο ωρίμανσης όταν αυτός ξεπεράσει τις 48 ώρες [49].

Υποβιβασμός των τιμών της εν λόγω ιδιότητας προκύπτει έπειτα από υποβολή των γεωπολυμερών σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης ψύξης για διάστημα μεγαλύτερο των 4 μηνών, αλλά και από παραμονή του υλικού σε διάλυμα HCl 1Μ για το ίδιο χρονικό διάστημα. Αντίστοιχη παραμονή σε φυσικό νερό, θαλασσινό νερό αλλά και διάλυμα που προσομοιάζει την όξινη βροχή δεν φαίνεται να επηρεάζει την αντοχή τους [31,49].

Η αξιοποίηση γεωπολυμερών υλικών από μεταλλουργική σκωρία σε πρωτοπόρες περιβαλλοντικές εφαρμογές περιλαμβάνει κυρίως την σταθεροποίηση επικίνδυνων ρύπων

όπως βαρέα και τοξικά μέταλλα, εντός της γεωπολυμερούς δομής [31,50]. Αποτελεσματικά επίσης είναι για την αδρανοποίηση ιονοεναλλακτικών ρητινών οι οποίες χρησιμοποιούνται στη διαχείριση επικίνδυνων υγρών αποβλήτων, ώστε να αποφευχθεί η εκχυλισιμότητα βαρέων και τοξικών μετάλλων από αυτές [51].

Συνοψίζοντας τα όσα έχουν αναφερθεί έως τώρα, συμπεραίνουμε πως ο γεωπολυμερισμός σκωριών μεταλλουργικών καμίνων θα μπορούσε να αποτελέσει την εξέλιξη τόσο των κατασκευαστικών υλικών με ιδιότητες που βελτιώνονται όσο η έρευνα συνεχίζεται, όσο και των τεχνικών περιβαλλοντικής διαχείρισης συμβάλλοντας στη βιώσιμη ανάπτυξη.

Στην Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. αλλά και το Πολυτεχνείο Κρήτης μελετώντας τις παραμέτρους σύνθεσης των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου, τη χρήση πρόσθετων στην σύνθεσή τους, την βελτίωση των μηχανικών αντοχών και την αδρανοποίηση βαρέων μετάλλων Pb, Cu, Cr και Ni [36,53,54,55]

Αντίστοιχη είναι και η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας με σκοπό την ανάπτυξη ελαφροβαρών γεωπολυμερών φίλτρων που συνδυάζουν υψηλό ποσοστό όγκου πόρων (% cell volume) με αυξημένη μηχανική αντοχή.

3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Ως πρώτη ύλη για τα πειράματα της εν λόγω διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε σκωρία από το μεταλλουργικό εργοστάσιο της εταιρείας «Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ» στη Λάρυμνα η οποία προκύπτει ως παραπροϊόν κατά την αναγωγική τήξη σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων επιλέχθηκε ως πρώτη ύλη καθώς η αξιοποίηση της σε ένα υλικό προστιθέμενης αξίας θα μειώσει την περιβαλλοντική μόλυνση από την απόθεση της και θα δημιουργήσει ένα υλικό με χαμηλό κόστος παραγωγής.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την έναρξη των πειραματικών διεργασιών ήταν η προετοιμασία της πρώτης ύλης, δηλαδή η λειοτρίβηση της σε σφυρόμυλο έως τελικό μέγεθος κόκκου -100 μm. Σκοπός της λειοτρίβησης ήταν η αύξηση της ειδικής επιφάνειας της σκωρίας και κατ' επέκταση η δημιουργία ισχυρότερων δεσμών στη δομή των γεωπολυμερών υλικών [13]. Στην εικόνα 3.1 απεικονίζεται η σκωρία πριν και μετά το στάδιο της λειοτρίβησης.

Εικόνα 3.1: Σκωρία πριν και μετά τη λειοτρίβηση

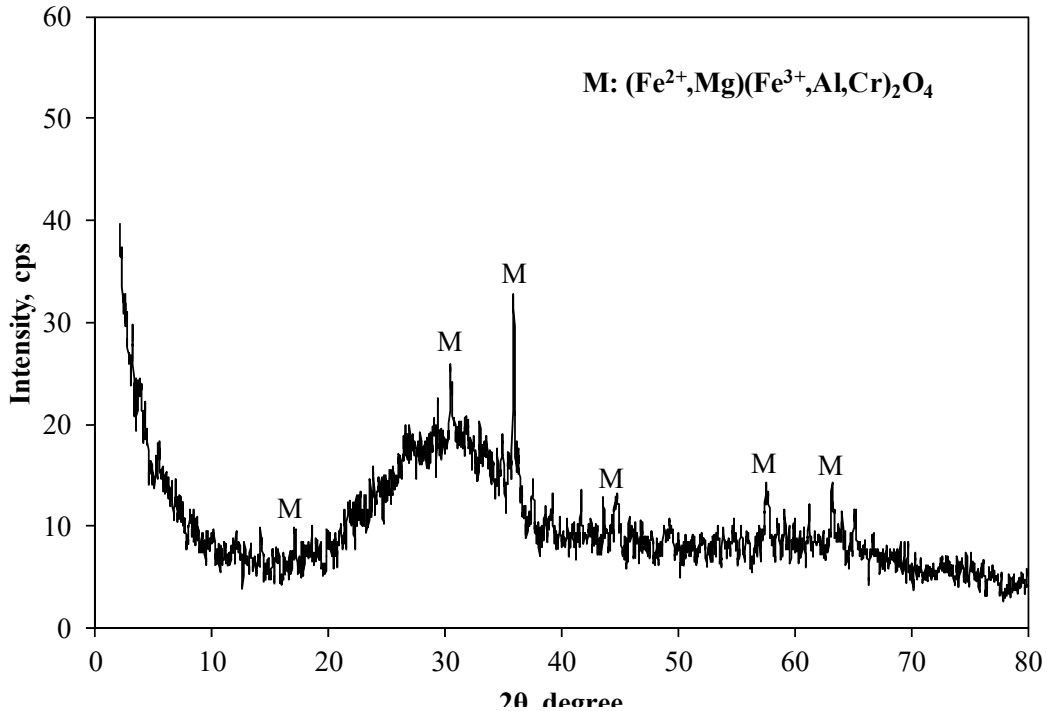
Το πρώτο στάδιο για τον χαρακτηρισμό της σκωρίας περιλαμβάνει την κοκκομετρική ανάλυση από την οποία προκύπτει μέσο μέγεθος κόκκου ίσο με d_{50}= 14.53 μm. Ακολούθησε η κατανομή του μεγέθους κόκκων της σκωρίας η οποία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (Low Angle Laser Light Scattering –LALLS) σε αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN.

Για τον προσδιορισμό της χημικής της σύστασης εφαρμόστηκε η αναλυτική τεχνική συνδυασμού σύντηξης / διάλυσης σε HNO_3. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, το προς ανάλυση στερεό τήκεται στους $1000^{O}C$ με μίγμα συντηκτικών υλικών ($Li_2B_4O_7$και KNO_3) και το προκύπτον τήγμα διαλυτοποιείται εν συνεχεία σε πυκνό διάλυμα HNO_3, 1:10 κατ' όγκο. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1, η σκωρία είναι πλούσια σε οξείδια πυριτίου και σιδήρου, ενώ παρουσιάζει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα και σε οξείδια αργιλίου, χρωμίου και μαγνησίου.

Πίνακας 3.1: Χημική ανάλυση σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε

Οξείδιο Μετάλλου	**% w/w**
SiO_2	41.14
FeO	34.74
Al_2O_3	13.79
Cr_2O_3	5.41
MgO	3.59
CaO	0.71
Ni	0.14
Δευτερεύοντα Συστατικά (Zn,Co,Cu)	0.48
Σύνολο	100

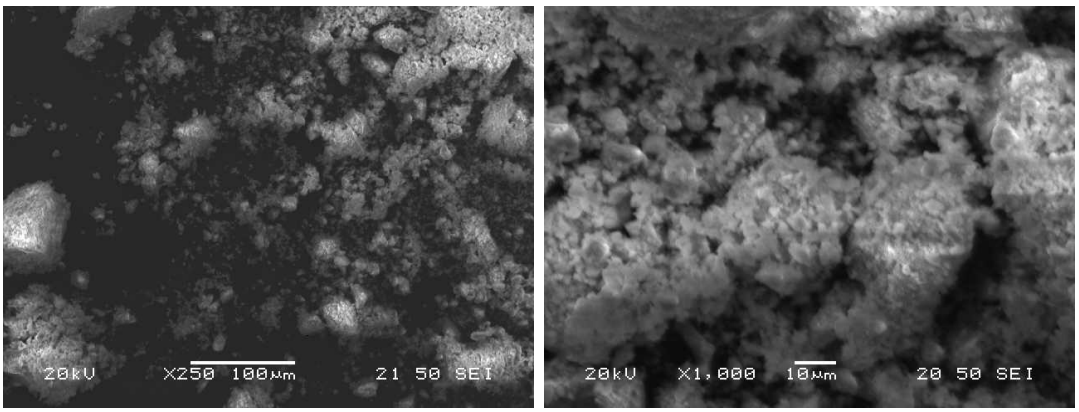
Ο ορυκτολογική ανάλυση της σκωρίας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) σε περιθλασίμετρο BRUKER D8. Το δείγμα της σκωρίας σαρώθηκε με ταχύτητα 2^{o}/min σε περιοχή 2θ από 2^{o}ως 80^{o}. Όπως προκύπτει από το σχήμα της εικόνας 3.2 η σκωρία αποτελείται από μία άμορφη φάση πυριτικής σύστασης, ενώ η μοναδική κρυσταλλική φάση που εντοπίζεται ανήκει στο φερρίτη [$(Fe^{2+},Mg)(Fe^{3+},Al,Cr)_2O_4$] και αποτελείται κυρίως από τον μαγνητίτη [$(Fe^{2+})(Fe^{3+})_2O_4$], και δευτερευόντως από χρωμίτη [$Fe (Cr^{3+})_2O_4$] και μαγνησιοφερρίτη [$Mg(Fe^{3+})_2O_4$].



Εικόνα 3.2: Ορυκτολογικός Χαρακτηρισμός Σκωρίας

Επιπρόσθετα, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια της σκωρίας με τη μέθοδο BET η οποία στηρίζεται στη ρόφηση αερίου από το στερεό. Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε ίση με 1,6 m^2/g. Η πυκνότητα της σκωρίας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ληκύθου ίση με 3,09 g/cm^3.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μορφολογική εξέταση του δείγματος σκωρίας μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL 6380LV (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Φωτογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) λειοτριβημένης σκωρίας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση **a)** x250 και **b)** x1000

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την παρουσία άμορφης πυριτικής φάσης στην πρώτη ύλη.

4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Περιγραφή Θέματος

Θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ελαφροβαρών γεωπολυμερών φίλτρων για χρήση σε καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων προς αντικατάσταση των έως τώρα χρησιμοποιούμενων από συνθετικό κορδιερίτη. Οι προϋποθέσεις λοιπόν που πρέπει να πληροί το τελικό προϊόν είναι αυστηρές ως προς το υψηλό ποσοστό ανοιχτού πορώδους και την όσο το δυνατόν χαμηλότερη φαινόμενη πυκνότητα σε συνδυασμό με ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Εκτός από την επίτευξη των παραπάνω ιδιοτήτων, υψίστης σημασίας είναι και η διατήρησή τους έπειτα από θερμική κατεργασία του υλικού σε θερμοκρασία που αγγίζει τους $1000^{O}C$. Ο λόγος για την τελευταία προϋπόθεση είναι ότι τα καυσαέρια των βενζινοκινητήρων εξέρχονται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (400-$700^{O}C$).

Η πειραματική διαδικασία, επομένως, όπως αυτή θα αναλυθεί στη συνέχεια περιελάμβανε την ανάμιξη της πρώτης ύλης (σκωρία σιδηρονικελίου) με διάλυμα αλκαλικού ενεργοποιητή (ανάμιξη άνυδρων pellets NaOH (Merck) με απιονισμένο νερό) προς σχηματισμό γεωπολυμερούς πολτού και εν συνεχεία την αφροποίηση του πολτού αυτού εφαρμόζοντας δύο διαφορετικές μεθόδους χημικής αφροποίησης:

α) Ανάμιξη με διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (Merck H_2O_2, 30% w/w)

β) Ανάμιξη με σκόνη αλουμινίου (Al Powder,-325 mesh, 99.5% purity (metals basis) της εταιρείας Alfa Aesar)

Σκοπός, λοιπόν, των πειραμάτων που ακολούθησαν ήταν ο εντοπισμός, αφενός, των κατάλληλων ποσοστιαίων αναλογίων στα συστατικά που δομούν τον γεωπολυμερή πολτό, αφετέρου δε, της ποσότητας καθενός από τα δύο αφροποιητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν, προκειμένου να επιτευχθεί το σύνολο των επιθυμητών ιδιοτήτων στα τελικά προϊόντα.

4.2 Μελέτη Λόγου Στερεών Προς Υγρά Στο Χρόνο Στερεοποίησης Των Γεωπολυμερών Πολτών

Προκειμένου να καθοριστεί η σύσταση του πρώιμου γεωπολυμερούς πολτού ο οποίος θα οδηγηθεί προς αφροποίηση πραγματοποιήθηκε μία μελέτη ως προς τον χρόνο στερεοποίησής του (Setting Time Test), με μεταβλητό παράγοντα τον λόγο στερεών προς υγρά (S/L) διατηρώντας σταθερή την συγκέντρωση διαλύματος NaOH και την θερμοκρασία επώασης. Από βιβλιογραφικές αναφορές επιλέχθηκε [NaOH]: 7M για την δημιουργία του πολτού και ακολούθησε επώαση των υλικών σε θερμοκρασία $70^{O}C$ για διάρκεια 48 h (πίνακας 4.1).καθώς για αυτή τη θερμοκρασία αναπτύσσονται οι βέλτιστες μηχανικές αντοχές [21].

Πίνακας 4.1: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης γεωπολυμερών πολτών με διαφορετικούς λόγους S/L

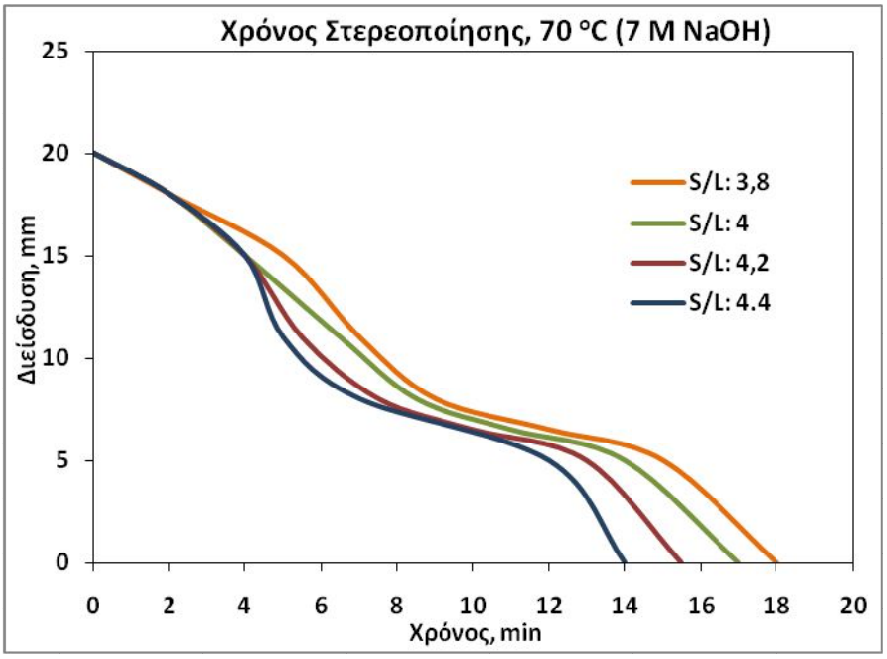
S/L, g/ml	3.8 / 4/ 4.2 / 4.4
[NaOH], M	7
Curing time, h	48
Curing temperature, ^{o}C	70

Ο χρόνος που απαιτείται έως την πλήρη στερεοποίηση του γεωπολυμερούς πολτού προσδιορίζεται μέσω ειδικής συσκευής «Vicat Apparatus» με βάση το πρότυπο EN 196-3:2005. Αφότου παρασκευαστούν οι προς εξέταση πολτοί με τους επιθυμητούς λόγους στερεών προς υγρά (S/L) οδηγούνται προς ωρίμανση σε δεδομένη θερμοκρασία με τη διαφορά ότι η διαδικασία διακόπτεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να προσδιοριστεί ο βαθμός στερεοποίησης. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου περιλαμβάνει την τοποθέτηση του δείγματος (το οποίο βρίσκεται εντός του καλουπιού) στην επίπεδη μεταλλική βάση της συσκευής Vicat (εικόνα 4.1) και την ρύθμιση του ύψους του κινούμενου άξονα έτσι ώστε η ακίδα της πρότυπης βελόνας η οποία έχει διάμετρο 1 mm και ολικό βάρος 300 g να εφάπτεται με την επιφάνεια της πάστας.

Εικόνα 4.1: Συσκευή Vicat Apparatus

Στη συνέχεια ο άξονας αφήνεται ελεύθερος με αποτέλεσμα η βελόνα να βυθίζεται εντός του πολτού. Από την αρίθμηση (σε mm) που φέρει ο άξονας κατά μήκος του προσδιορίζεται η ακριβής τιμή βύθισης. Η πήξη θεωρείται πως έχει επέλθει όταν η βελόνα της συσκευής Vicat δεν εισχωρεί καθόλου στο υπό δοκιμή υλικό.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω μετρήσεις παρατίθενται στο διάγραμμα 4.1 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4.1: Χρόνος στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών συναρτήσει της αύξησης του λόγου S/L ([NaOH]: 7 M, θερμοκρασία ωρίμανσης, 70^{O}C)

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 4.1, οι γεωπολυμερείς πάστες στερεοποιούνται γρηγορότερα όσο ο λόγος S/L αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα, η πάστα με S/L: 3.8 εμφάνισε τον μεγαλύτερο απαιτούμενο χρόνο για την στερεοποίησή της, 18', ενώ η πάστα με τον μέγιστο λόγο S/L μεταξύ των τεσσάρων χρειάστηκε μόλις 14' για να στερεοποιηθεί. Παρόλα αυτά, η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής είναι της τάξης μερικών λεπτών με αποτέλεσμα η τελική επιλογή να βασιστεί και σε άλλα κριτήρια. Επομένως οδηγηθήκαμε στην επιλογή των δύο ενδιάμεσων τιμών λόγου για την συνέχιση των πειραμάτων με κριτήριο την κατεργασιμότητα της πάστας κατά την εκτέλεση αφού το πολύ υψηλό ιξώδες δεν διευκολύνει την ομοιόμορφη ανάδευση του μίγματος αλλά ούτε η πολύ υδαρή πάστα είναι επιθυμητή καθώς κατά την επικείμενη αφροποίησή της ενδέχεται να μην μπορέσει να συγκρατήσει επαρκώς το αφροποιητικό μέσο εντός της μήτρας της με αποτέλεσμα την απώλεια σημαντικού ποσοστού από το εκλυόμενο αέριο. Κάτι τέτοιο έχει αντίκτυπο στο πορώδες που θα αναπτυχθεί αλλά και την πυκνότητα του τελικού υλικού.

Υπόλοιπες Παράμετροι Που Μελετήθηκαν

Οι τελευταίες δύο εκ των τριών παραμέτρων οι οποίες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων υλικών και μελετήθηκαν ως μεταβλητές κατά τη διάρκεια της έρευνας είναι :

- η % περιεκτικότητα των αφροποιητικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση
- η συγκέντρωση καυστικού νατρίου ([NaOH]) στο διάλυμα ανάμιξης

4.3 Πειραματικό Πρωτόκολλο Σύνθεσης Γεωπολυμερών

Η αναλυτική μέθοδος διεξαγωγής των πειραμάτων περιγράφεται παρακάτω.

Προετοιμασία- Παραγωγή γεωπολυμερούς πολτού

Το στάδιο της προετοιμασίας ξεκινά με τη ζύγιση της απαιτούμενης ποσότητας σκωρίας σε ζυγό ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων αλλά και των Pellets NaOH σε ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων με τη χρήση υάλου ωρολογίου. Ακολουθεί ογκομέτρηση υπολογισμένη ποσότητα απιονισμένου νερού και ανάμιξη με τα ζυγισμένα Pellets NaOH εντός πλαστικού ποτηριού ζέσεως.

Συγκεκριμένη ποσότητα σκωρίας προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα NaOH με ταυτόχρονη μηχανική ανάδευση μέσω ηλεκτρικού mixer χειρός. Η ανάδευση ολοκληρώνεται 3’ μετά την προσθήκη του συνόλου της σκωρίας οπότε έχει πλέον δημιουργηθεί ομοιογενής γεωπολυμερής πολτός. Το δοχείο τοποθετείται σε λουτρό πάγου για περίπου 20’ προκειμένου να διατηρείται σταθερή, χαμηλή θερμοκρασία σε όλα τα πειράματα, ενώ η θερμοκρασία του πολτού ελέγχεται με ψηφιακό θερμόμετρο ανά τακτά διαστήματα μέχρι την επιθυμητή τιμή των 10-12^{O}C. Η χαμηλή θερμοκρασία του αλκαλικού πολτού αναστέλλει την ανεξέλεγκτη διάσπαση του H_2O_2 κατά τη φάση της ανάμιξής του με αυτόν (σε αλκαλικά περιβάλλοντα το H_2O_2 αρχίζει να διασπάται από τους 30^{O}C).

Αφροποίηση

Ο πρώιμος γεωπολυμερής πολτός αναμιγνύεται εκ νέου με το επιλεγμένο κάθε φορά αφροποιητικό μέσο (H_2O_2 ή σκόνη αλουμινίου) ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία.

- **Αφροποίηση με H_2O_2**

Μία εκ των δύο μεθόδων αφροποίησης που εφαρμόστηκαν βασίζεται στην προσθήκη H_2O_2 στην πάστα και ανάδευση του νέου μίγματος για χρόνο t = 2min. Αμέσως μετά το υλικό χυτεύεται σε καλούπια 3 κύβων, διαστάσεων 5x5x5 κατασκευασμένα από Teflon και οδηγείται προς επώαση σε φούρνο θερμοκρασίας 70^{O}C για χρονικό διάστημα 48h. Επειδή η διαδικασία της αφροποίησης εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα και μετά το τέλος της ανάδευσης το υλικό παραμένει σε συνθήκες περιβάλλοντος για χρόνο 10 έως 15 λεπτά, ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η χημική διαδικασία, προτού οδηγηθεί στον φούρνο για την ολοκλήρωση της επώασης.

Κατά την ανάμιξη πραγματοποιείται η διάσπασή του σύμφωνα με την αντίδραση 4.1:

$$\mathbf{2\ H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H_2O} \qquad \mathbf{(4.1)}$$

ελευθερώνοντας αέριο οξυγόνο το οποίο προκαλεί την αφροποίηση (διόγκωση) του πολτού.

Εν γένει, η διάσπαση του H_2O_2 - το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας ως ανόργανο μέσο αφροποίησης- επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, την αύξηση της συγκέντρωσης του και την αύξηση του pH. Για το λόγο αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά την χρήση του προκειμένου να αποφευχθεί η

υπέρμετρη διάσπασή του και απώλεια σημαντικής ποσότητας αερίου οξυγόνου στο περιβάλλον [44].

- **Αφροποίηση με σκόνη αλουμινίου**

Η προσθήκη σκόνης αλουμινίου στον πολτό αποτελεί την έτερη μέθοδο χημικής αφροποίησης που ακολουθήθηκε αναδεύοντας το μίγμα για χρόνο t = 1.5 min (μικρότερος χρόνος από αυτόν του H_2O_2 καθώς παρατηρήθηκε ταχύτερη απελευθέρωση αερίου κατά την επαφή του αλουμινίου με την πάστα). Ακολούθησε η ίδια διαδικασία όπως προηγουμένως για την χύτευση και την επώαση του υλικού. Η αντίδραση του αλουμινίου προς παραγωγή αερίου υδρογόνου που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία περιγράφεται ως εξής:

$$\mathbf{Al(s) + 3H_2O(l) + OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)^-_4(aq) + 3/2H_2(g) \quad (4.2)}$$

Κατά τη διάρκεια της επώασης πραγματοποιείται η σταθεροποίηση της δομής του υλικού, καθώς μεγάλο ποσοστό του περιεχόμενου νερού απομακρύνεται, μέσω ξήρανσης, με σχετική ευκολία λόγω του υψηλού πορώδους που έχει δημιουργηθεί.

<u>Μορφοποίηση και αξιολόγηση</u>

Μετά το πέρας των 48 ωρών τα υλικά απεγκιβωτίζονται και μορφοποιούνται σε πριονοκορδέλα ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί μέτρηση των διαστάσεων με μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά και να είναι εφικτή η ορθή αξιολόγηση του εσωτερικού της δομής.

Σε αυτό το στάδιο τα παραγόμενα υλικά αξιολογούνται ως προς την βασική τους ιδιότητα, που είναι η φαινόμενη πυκνότητα. Πραγματοποιείται καταμέτρηση των διαστάσεων του κύβου και του βάρους του σε ζυγό ακριβείας 2 δεκαδικών και η πυκνότητα υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$d = m / V$$

Όπου: ***d****=πυκνότητα*

m*=μάζα*

V*=όγκος*

Επιπλέον, πραγματοποιείται μέτρηση του % όγκου πόρων (% cell volume) των αφροποιημένων γεωπολυμερών. Ο % όγκος των πόρων προσδιορίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

$$\% \, Cell \, Volume = \left(1 - \frac{\rho}{d}\right) x \, 100$$

Όπου: **ρ:** Φαινόμενη πυκνότητα υλικού (Apparent Density)

d: Πυκνότητα του γεωπολυμερούς ικριώματος (skeletal density) που προσδιορίστηκε μέσω του στερεοπυκνομέτρου QUANTACHROME

Τα βέλτιστα υλικά από πλευράς πυκνότητας και % όγκου πόρων υφίστανται θερμική κατεργασία υπό τις εξής συνθήκες:

- 5 ώρες μέχρι τους $1000^{O}C$
- 2 ώρες παραμονή στους $1000^{O}C$

Μετά το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί εμπεριστατωμένη αξιολόγηση των τελικών προϊόντων ως προς την διατήρηση των ιδιοτήτων τους μετά την πύρωση η οποία περιλαμβάνει:

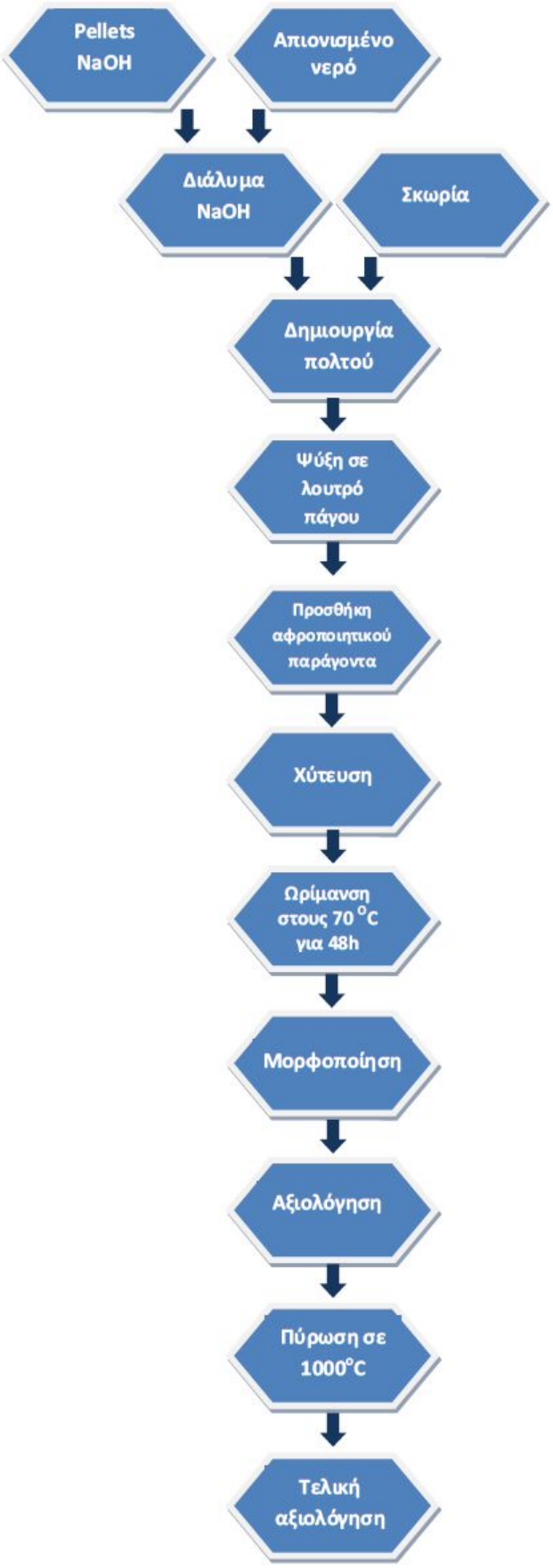
- Μέτρηση των επιμέρους διαστάσεων ώστε να υπολογιστεί η %συρρίκνωση των υλικών (%shrinkage)
- Μέτρηση του νέου βάρους ώστε να υπολογιστεί η %απώλεια μάζας (%Mass loss)
- Υπολογισμός της τελικής πυκνότητας
- Εκ νέου μέτρηση % όγκου πόρων (cell volume)

Τα βέλτιστα υλικά υπόκεινται επιπλέον σε:

- Αξιολόγηση (ποσοτικοποίηση) του πορώδους μέσω ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης (pore size distribution)
- Μελέτη της μικροδομής σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το τελευταίο στάδιο της αξιολόγησης περιλαμβάνει την υποβολή των υλικών σε δοκιμή αντοχής σε θλίψη, σε μηχάνημα Advantest 9 με βάση το πρότυπο EN772-1, προσδιορίζοντας την τιμή της μηχανικής τους αντοχής.

Στην εικόνα 4.2 που ακολουθεί φαίνονται τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας με τη μορφή διαγράμματος ροής.



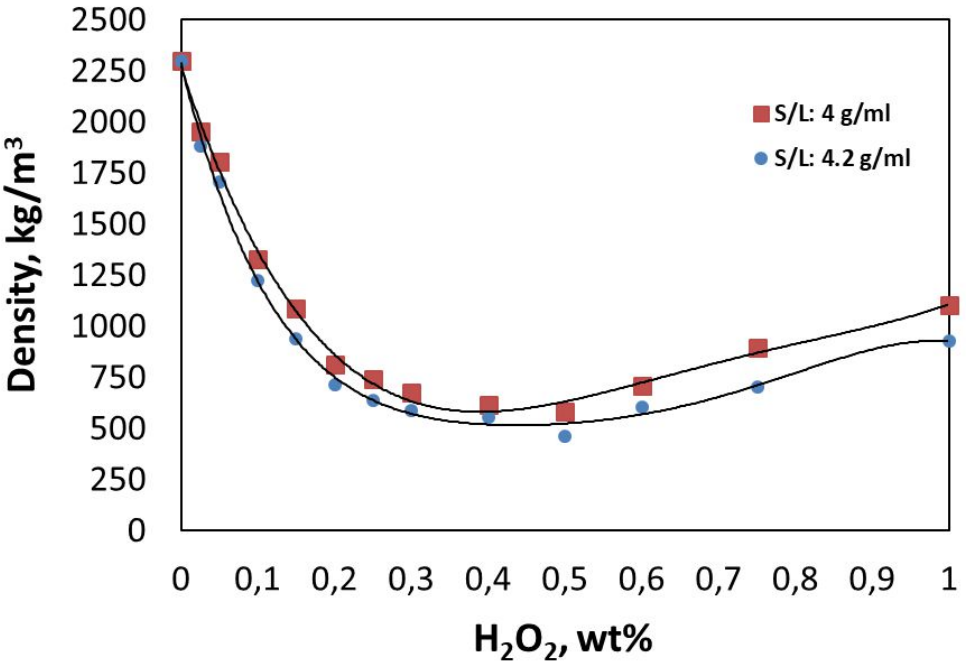
Εικόνα 4.2: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Ανάπτυξη Αφροποιημένων Υλικών Μέσω Προθήκης H_2O_2 Στη Γεωπολυμερή Πάστα

Επίδραση προσθήκης διαφορετικών ποσοστών % H_2O_2 (κ.β) της πάστας στις ιδιότητες των παραγόμενων υλικών

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση προσθήκης διαφορετικών ποσοστών H_2O_2 του πολτού στη φαινόμενη πυκνότητα των παραγόμενων υλικών πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων σε εύρος περιεκτικοτήτων από 0 έως 1% H_2O_2, για δύο επιλεχθείσες τιμές S/L, σε σταθερές συνθήκες ([NaOH]: 7M & Curing: 48 h στους 70 ^oC). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.1 που ακολουθεί.



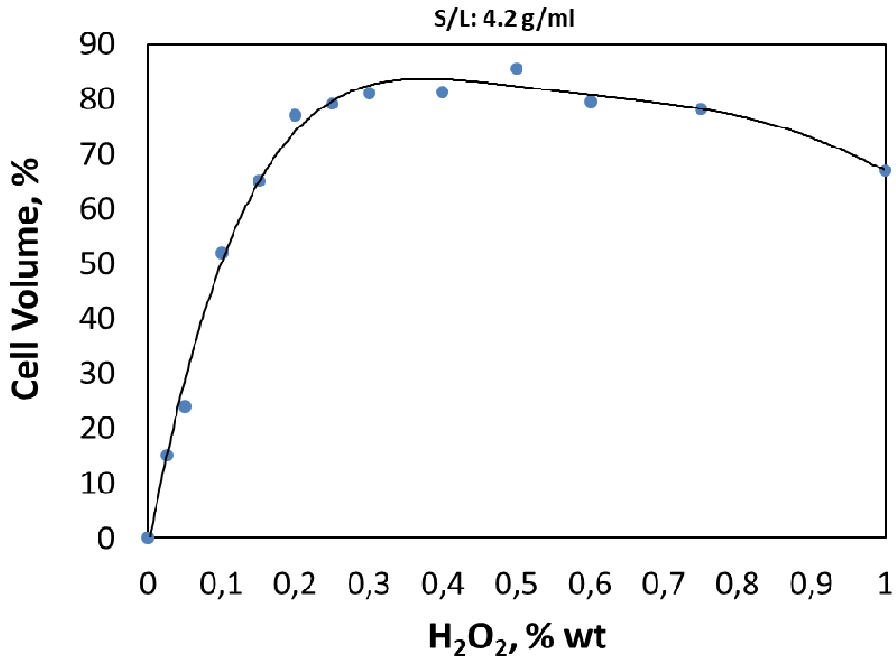
Διάγραμμα 5.1: Φαινόμενη πυκνότητα συναρτήσει της % προσθήκης H_2O_2 στο γεωπολυμερή πολτό ([NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70 ^oC) για δύο διαφορετικούς λόγους S/L

Εξετάζοντας την καμπύλη του διαγράμματος 5.1, παρατηρείται πως η αύξηση προσθήκης H_2O_2 στο γεωπολυμερή πολτό οδηγεί σε ραγδαία μείωση της πυκνότητάς των

παραγόμενων υλικών έως και την περιοχή 0.4-0.5% λόγω της δημιουργίας μεγαλύτερου μεγέθους πόρων. Προσθήκη 0.4% H_2O_2 μειώνει την πυκνότητα σε 581 kg/cm^3 ενώ προσθήκη 0.5% H_2O_2 οδηγεί στο γεωπολυμερές με την ελάχιστη πυκνότητα ίση με 461 kg/cm^3. Περαιτέρω αύξηση του αφροποιητικού μέσου δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην πυκνότητα του υλικού όπως υποδεικνύεται από τον σχηματισμό πλατό τιμών στο ανωτέρω διάγραμμα. Σημαντικό είναι πως τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και για τους δύο διαφορετικούς λόγους S/L που μελετήθηκαν.

Τα αποτελέσματα του διαγράμματος 5.1 ταυτίζονται με αντίστοιχη πειραματική μελέτη των Masi et.al [56], όπου χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και σαν αφροποιητικό μέσο H_2O_2 για σύνθεση αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών. Στη μελέτη αυτή παρατηρήθηκε αντίστοιχος σχηματισμός πλατό τιμών μετά την προσθήκη 0.3% H_2O_2. Ακριβώς το ίδιο αναφέρεται και στη μελέτη των Vaou και Panias [57] και Tsaousi et al [58] σχετικά με την ανάπτυξη θερμομονωτικών ελαφροβαρών υλικών από περλίτη και υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Η ελαφρώς μικρότερη πυκνότητα που εμφάνισαν τα υλικά με S/L =4.2 οδήγησε στην επιλογή των υλικών που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη τιμή λόγου S/L για περεταίρω αξιολόγηση ως προς τον % όγκο πόρων (% cell volume), για το ίδιο εύρος H_2O_2. Το διάγραμμα που προέκυψε παρουσιάζεται παρακάτω (διάγραμμα 5.2).



Διάγραμμα 5.2: % Cell Volume συναρτήσει του ποσοστού H_2O_2 στο γεωπολυμερή πολτό (S/L: 4.2 g/ml, [NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70 ^{O}C)

Σε αντιστοιχία με το προηγούμενο διάγραμμα (5.1), ο % όγκος πόρων των υλικών ως συνάρτηση της προσθήκης H_2O_2 στον πολτό ακολουθεί ανοδική πορεία επιτυγχάνοντας μέγιστη τιμή 85.6% όταν το H_2O_2 βρίσκεται σε ποσοστό 0.5%. Αύξηση του αφροποιητικού εντός του διαστήματος 0.5-1% δεν οδηγεί σε επιπλέον αύξηση του πορώδους όπως φαίνεται από το πλατό τιμών που σχηματίζεται στο διάγραμμα 5.2 το οποίο συνάδει πλήρως με το αντίστοιχο πλατό στις τιμές της πυκνότητας του διαγράμματος 5.1.

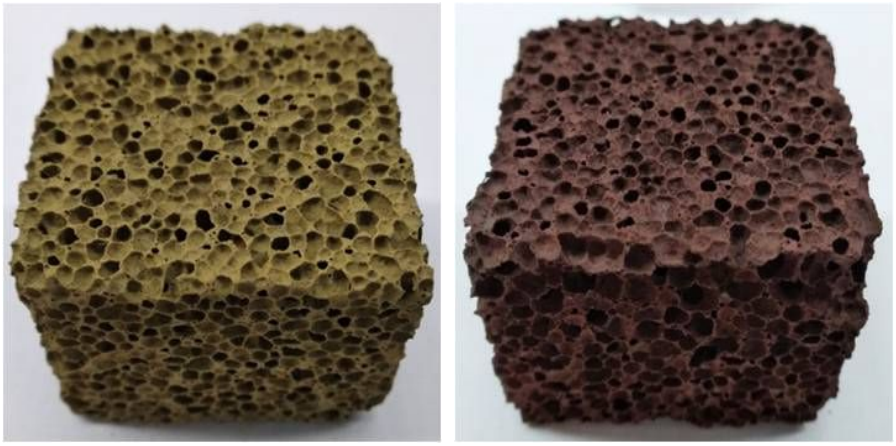
Από τα αποτελέσματα των δύο αυτών προπαρασκευαστικών πειραματικών σειρών, τα δύο υλικά που εμφάνισαν τις χαμηλότερες πυκνότητες σε συνδυασμό με το υψηλότερο % cell volume, δηλαδή οι συνθέσεις που αποτελούνται από 0.4% και 0.5% H_2O_2 για λόγο S/L=4.2, επιλέχθηκαν ως τα πλέον κατάλληλα ώστε να οδηγηθούν προς πύρωση (σε θ=1000 ^{O}C) και περεταίρω μελέτη. Η αναλυτική τους σύνθεση και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στους πίνακες 5.1 και 5.2 που ακολουθούν.

Πίνακας 5.1: Αναλυτική σύνθεση υλικών A1, A2

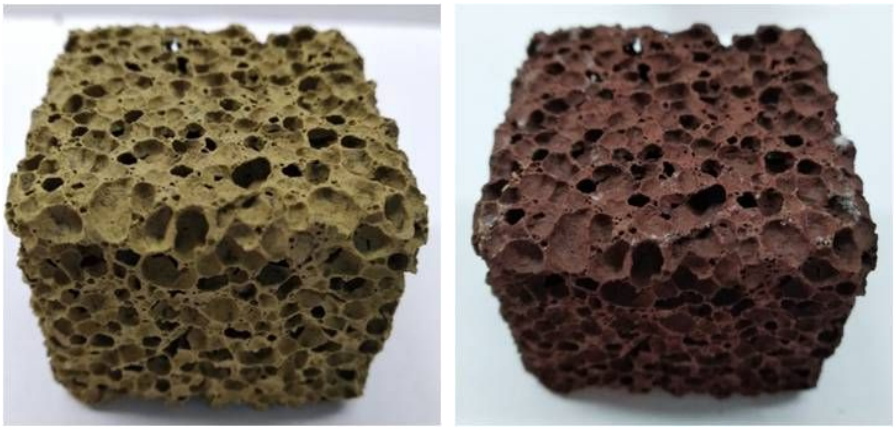
	H_2O_2, %	S/L, g/mL	[NaOH], M	Curing
Σύνθεση A1	0.4	4.2	7	48 h, 70^{o}C
Σύνθεση A2	0.5	4.2	7	48 h, 70^{o}C

BEFORE 1000^{O}C **AFTER 1000^{O}C**

a) Σύνθεση Α1



b) Σύνθεση Α2



Εικόνα 5.1: Αφρώδη γεωπολυμερή πριν και μετά την θερμική κατεργασία. **a)** 0.4 % H_2O_2 , και **b)** 0.5 % H_2O_2 (S/L: 4.2 , [NaOH]: 7M)

Πίνακας 5.2: Ιδιότητες υλικών A1, A2

	Σύνθεση A1	**Σύνθεση A2**
% H_2O_2	**0.4**	**0.5**
Πριν την πύρωση (1000^{o}C)		
Πυκνότητα, kg/cm^3	555	461
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	81.17	85.6
Μετά την πύρωση (1000^{o}C)		
Πυκνότητα, kg/cm^3	604	537
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	80.47	83.12

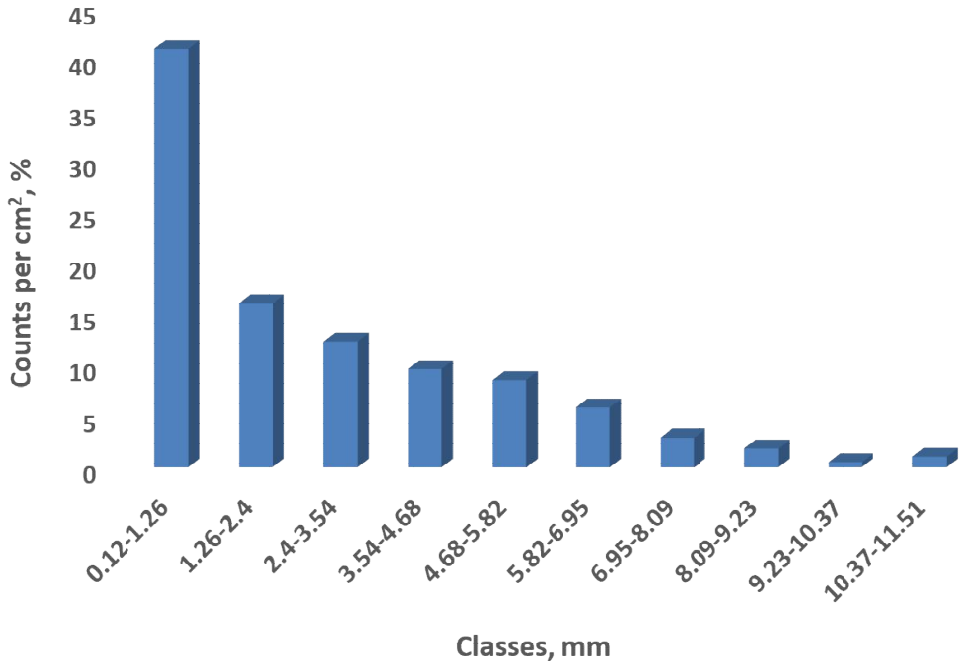
Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του παραπάνω πίνακα 5.2 και έχοντας ως γνώμονα την χαμηλότερη εφικτή πυκνότητα στο τελικό προϊόν, η σύνθεση A2 είναι εκείνη που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για περαιτέρω αξιολόγηση. Η αξιολόγηση αυτή περιλαμβάνει την ποσοτικοποίηση του πορώδους του υλικού, χρησιμοποιώντας ψηφιακές μεθόδους ανάλυσης καθώς και την μελέτη της μικροδομής του σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Ψηφιακή μέθοδος προσδιορισμού πορώδους σε αφροποιημένο γεωπολυμερές (0.5 % H_2O_2 , S/L: 4.2 , [NaOH]: 7M)

Η συγκεκριμένη μέθοδος αφορά στην χρήση ψηφιακών μεθόδων προσδιορισμού του πληθυσμού και της κατανομής μεγεθών των φυσαλίδων στο επιλεγμένο δείγμα. Εικόνα της επιφάνειας του υλικού απεικονίζεται ψηφιακά μέσω σάρωσης, στη συνέχεια υπολογίζεται το ποσοστό του πορώδους ως προς το σύνολο της επιφάνειας εξέτασης καταμετρώντας τις κενές περιοχές και τέλος οι πόροι ομαδοποιούνται σε κλάσεις και ταξινομούνται κατά σειρά μεγέθους.

Για πιο ακριβή αποτελέσματα η επιφάνεια προς εξέταση διαιρέθηκε σε τέσσερα ίσα τμήματα και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για κάθε ένα από αυτά. Η απεικόνιση των προαναφερθέντων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.3 ο οριζόντιος άξονας του οποίου έχει

βαθμονομηθεί με βάση τις 10 κυριότερες κλάσεις, ενώ ο κάθετος αντιπροσωπεύει το ποσοστό της κάθε κλάσης προς την συνολική επιφάνεια των κενών.



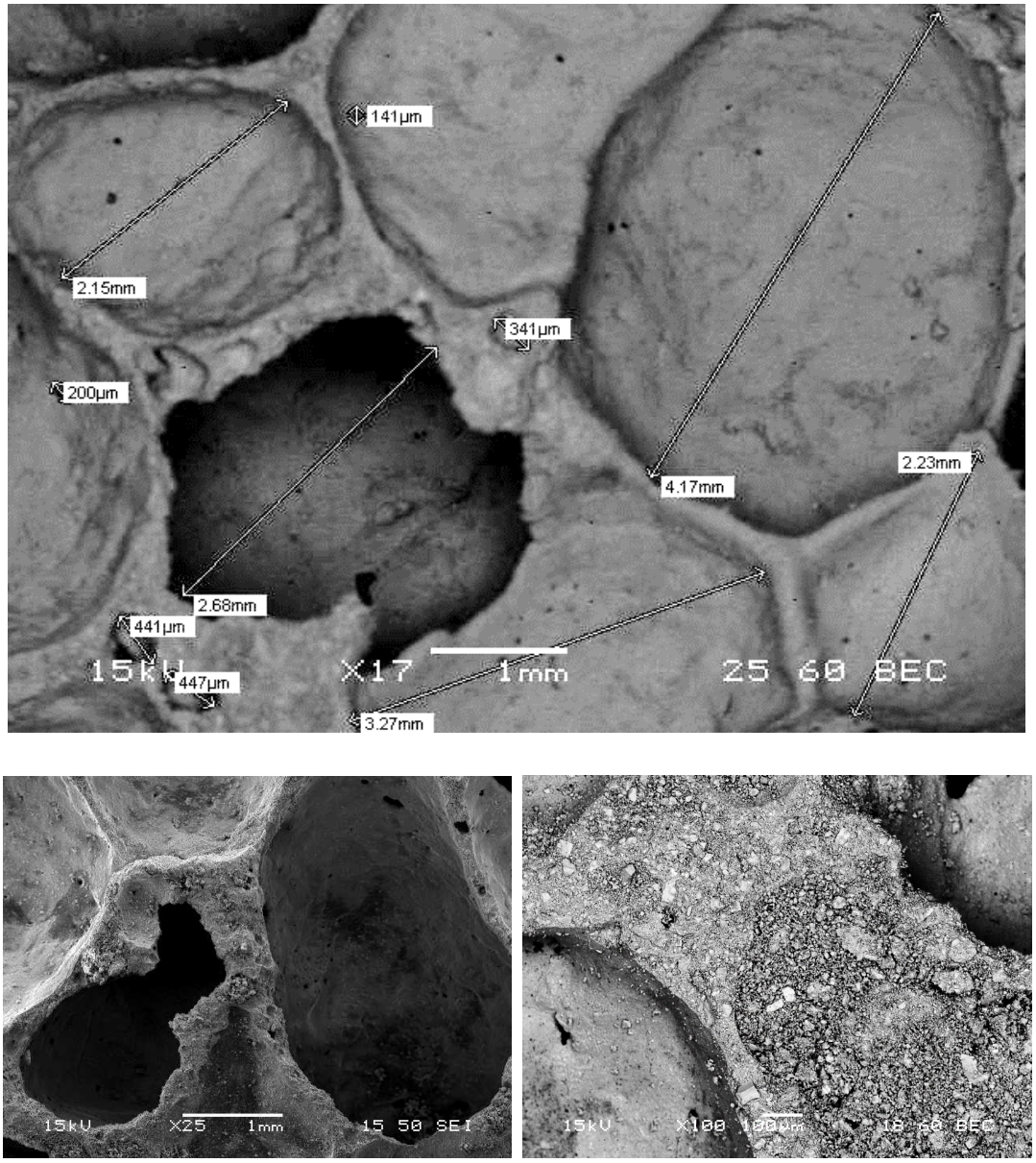
Διάγραμμα 5.3: Ιστόγραμμα ποσοστιαίας κατανομής των πόρων σύμφωνα με την κλάση μεγέθους στην οποία ανήκουν ανά cm^2 σε πυρωμένο δείγμα (H_2O_2, %: 0.5, [NaOH]: 7 M, S/L: 4.2 g/mL, Curing: 48 h at 70 ^{O}C)

Οι πολύ μικρού μεγέθους πόροι φαίνεται να είναι αυτοί που χαρακτηρίζουν ως επί το πλείστον το εξεταζόμενο υλικό αφού –σύμφωνα με το ιστόγραμμα- σχεδόν το 50% των πόρων δεν ξεπερνάει τα 2 mm σε μέγεθος. Ακολουθούν σε συχνότητα πόροι μεγέθους μεταξύ 2 και 8mm ενώ ελάχιστοι είναι εκείνοι που κυμαίνονται μεταξύ 9 και 11.5 mm το οποίο είναι και το ανώτατο όριο στο δείγμα.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

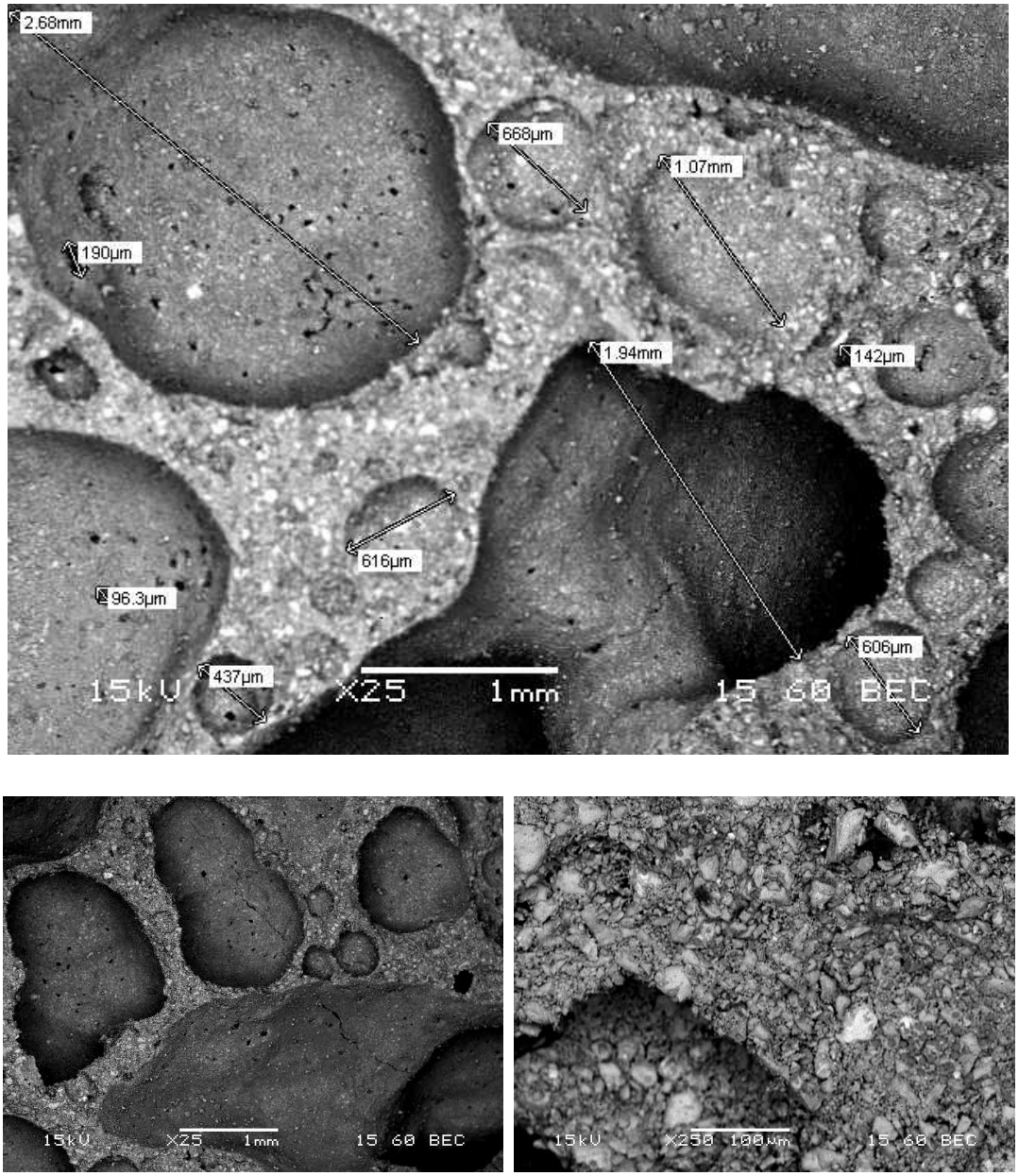
Η αξιολόγηση του έως τώρα βέλτιστου υλικού συνεχίστηκε με την μελέτη της μικροδομής του σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πριν και μετά το στάδιο της θερμικής κατεργασίας. Ακολουθούν οι εικόνες που ελήφθησαν από το SEM.

Πριν την Πύρωση (1000^{o}C)



Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης A2 πριν την πύρωση σε μεγέθυνση a) x17 b) x25 c) x100

Μετά την Πύρωση (1000 ^{o}C)



Εικόνα 5.3: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης A2 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση a) x25 b) x25 c) x250

Οι εικόνες από την παρατήρηση της μικροδομής των υλικών στο SEM μαρτυρούν πως το υλικό έχει υποστεί έντονη αφροποίηση από το πολύ υψηλό ποσοστό πόρων στο εσωτερικό της δομής. Ακόμη, γίνεται κατανοητό πως οι πόροι συνενώνονται σχηματίζοντας ανοιχτό πορώδες. Η σύγκριση των μικρογραφιών πριν και μετά δείχνει πως δεν έχει επέλθει τήξη του υλικού από την έκθεσή του στην πολύ υψηλή θερμοκρασία καθώς τα τοιχώματα της δομής παραμένουν αναλλοίωτα.

Από τις ενδεικτικές μετρήσεις των διαστάσεων των πόρων παρατηρείται πως μετά την πύρωση μειώνεται το μέσο μέγεθος των κενών επαληθεύοντας την μείωση στο ποσοστό του %όγκου πόρων από τις προηγούμενες μετρήσεις. Ακόμη το μέσο μέγεθος πόρων δεν φαίνεται να αποκλίνει από τα αποτελέσματα των ψηφιακών μεθόδων ποσοτικοποίησης αφού στην πλειοψηφία τους κυμαίνονται μεταξύ 0.12 και 2.5mm σε διάμετρο.

Η αξιολόγηση των υλικών που παράχθηκαν ολοκληρώθηκε με τον προσδιορισμό της μηχανικής αντοχής μέσω δοκιμής σε μονοαξονική θλίψη. Το σύνολο των τελικών χαρακτηριστικών που εμφάνισαν τα δείγματα συγκεντρώνεται στον πίνακα 5.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 5.3: Ιδιότητες των επιλεγμένων υλικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία

Σύνθεση	**A1**	**A2**
S/L	4.2	4.2
% H_2O_2	0.4	0.5
Πριν την πύρωση (1000^{o}C)		
Πυκνότητα, kg/cm^3	555	461
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	81.17	85.6
Μετά την πύρωση (1000^{o}C)		
Πυκνότητα, kg/cm^3	604	537
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	80.47	83.12
Απώλεια Μάζας, %	5.9	5.38
Συρρίκνωση, %	6.77	4.52
Μηχανική Αντοχή, MPa	1.5	0.8

Είναι εμφανές πως και οι δύο συνθέσεις οδηγούν σε υλικά με υψηλό πορώδες τα οποία διατηρούν την δομική σταθερότητα ακόμη και μετά την θερμική κατεργασία. Η φαινόμενη πυκνότητα παρουσιάζει ελαφρά αύξηση μετά το στάδιο της πύρωσης, ενώ το πορώδες των υλικών παραμένει σχεδόν αναλλοίωτο όπως φαίνεται από τις μετρήσεις cell volume πριν και μετά. Εκ των δύο, η σύνθεση A2 είναι αυτή που οδήγησε στα υλικά με την

χαμηλότερη πυκνότητα η οποία όμως συνεπάγεται και μειωμένη αντοχή κατά τη δοκιμή θλίψης.

Βελτιστοποίηση

Έχοντας ως βάση τη σύνθεση Α2 ακολούθησε η τροποποίησή της προς δύο διαφορετικές κατευθύνσεις με σκοπό την βελτιστοποίηση της αντοχής των παραγόμενων υλικών. Στην πρώτη περίπτωση αυξήθηκε ο λόγος S/L ούτως ώστε ο γεωπολυμερής πολτός με το μεγαλύτερο ιξώδες να μπορέσει κατά αυτόν τον τρόπο να δεσμεύσει περισσότερο αέριο O_2, οδηγώντας σε υλικά με υψηλό πορώδες αλλά και σταθερά τοιχώματα [44]. Στη δεύτερη περίπτωση αυξήθηκε η συγκέντρωση του NaOH από 7M σε 10M ώστε να ενισχυθεί η δομική σταθερότητα [44] και [59](Panias et al., 2007).

Απόπειρα βελτιστοποίησης έγινε και για την σύνθεση Α1 με το χαμηλότερο ποσοστό H_2O_2 (0.4), αυξάνοντας την συγκέντρωση NaOH σε 10 M καθώς σύμφωνα με μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας η αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος ενεργοποίηση (μέχρι ενός σημείου) οδηγεί σε γεωπολυμερή υλικά με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες [44].

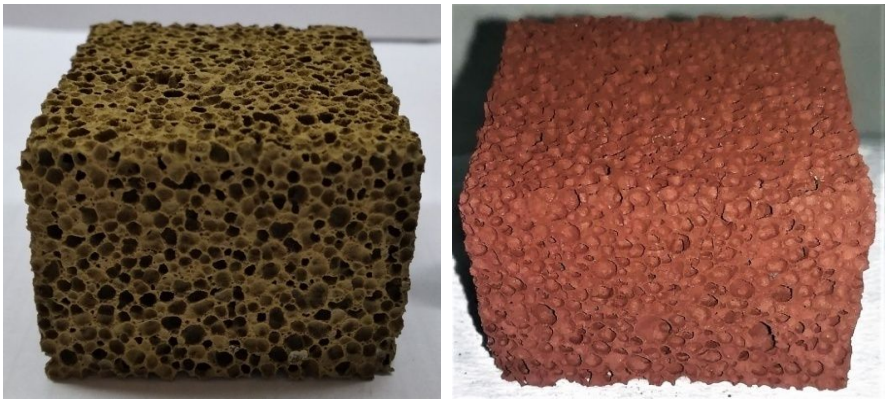
Ο πίνακας 5.4 παρουσιάζει τις τροποποιημένες συνθέσεις που αναπτύχθηκαν, ενώ στην εικόνα 5.4 απεικονίζονται τα δείγματα πριν και μετά την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 5.4: Αναλυτική σύνθεση υλικών Α3, Α4 και Α5

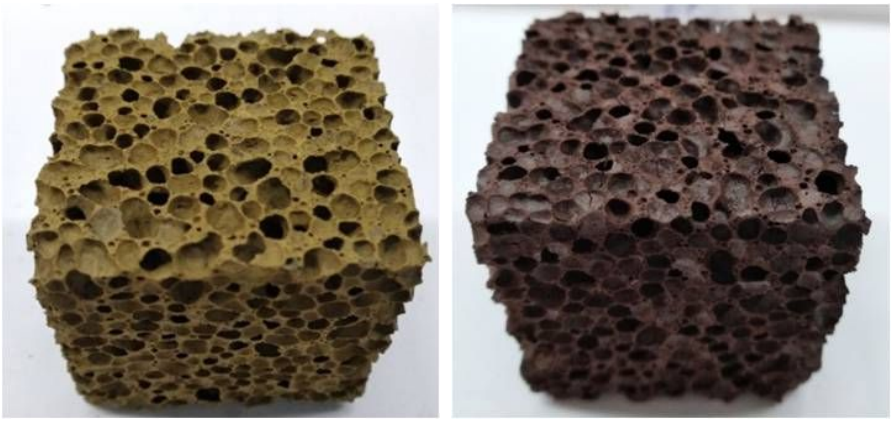
	H_2O_2, %	S/L, g/mL	[NaOH], M	Curing
Σύνθεση Α3	0.5	4.4	7	48 h, 70 ^oC
Σύνθεση Α4	0.5	4.2	10	48 h, 70 ^oC
Σύνθεση Α5	0.4	4.2	10	48 h, 70 ^oC

BEFORE 1000^{O}C **AFTER 1000^{O}C**

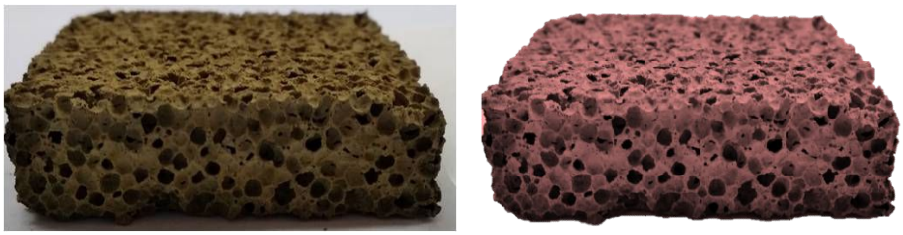
a) Σύνθεση Α3



b) Σύνθεση Α4



c) Σύνθεση Α5



Εικόνα 5.4: Αφρώδη γεωπολυμερή πριν και μετά την θερμική κατεργασία. **α)** 0.5 % H_2O_2, S/L: 4.4 , [NaOH]: 7M , **b)** 0.5 % H_2O_2 , S/L: 4.2 [NaOH]: 10M , **c)** 0.4 % H_2O_2 , S/L: 4.2 [NaOH]: 10M

Από τη μακροσκοπική εξέταση των συνθέσεων A3 και A4 φαίνεται πως η αύξηση του λόγου S/L δημιουργεί πόρους μικρότερου μεγέθους και δομή με μεγαλύτερη ομοιομορφία. Ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH δεν προκαλεί ιδιαίτερη αλλαγή στη δομή του πορώδους σε σχέση με το υλικό αναφοράς (σύνθεση A2). Όσον αφορά στη σύνθεση A5, η αυξημένη συγκέντρωση NaOH στο χαμηλότερο ποσοστό H_2O_2 αναπτύσσει ομοιόμορφα κατανεμημένους πόρους μεσαίου μεγέθους εν συγκρίσει με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα, χωρίς να εμφανίζει σημαντικές διαφορές με την σύνθεση A1. Οι ιδιότητες των νέων υλικών συγκεντρώνονται στον πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Ιδιότητες των βελτιστοποιημένων υλικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία

Σύνθεση	**A3**	**A4**	**A5**
Παράμετρος τροποποίησης	S/L: 4.4	[NaOH]:10	[NaOH]:10 (H_2O_2:0.4%)
Πριν την πύρωση (1000^{o}C)			
Πυκνότητα, kg/cm^3	496	586	615
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	84.9	80.06	82.05
Μετά την πύρωση (1000^{o}C)			
Πυκνότητα, kg/cm^3	575	661	705
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	81.6	78.7	77.38
Απώλεια Μάζας, %	4.17	7.24	6.78
Συρρίκνωση, %	6	9.91	9.09
Μηχανική Αντοχή, MPa	1.3	2	2.3

Η βελτίωση της μηχανικής αντοχής είναι εμφανής και στις τρεις περιπτώσεις. Παρόλα αυτά η βελτίωση της συγκεκριμένης ιδιότητας φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την βελτίωση της πυκνότητας των υλικών η οποία αυξήθηκε σε μικρότερο βαθμό στην πρώτη περίπτωση (S/L=4.4), έφτασε τα 120 kg/cm^3 αύξησης για [NaOH] 10M και H_2O_2: 0.5% (σύνθεση A4), ενώ ξεπέρασε τα 700 kg/cm^3 για τη σύνθεση A5. Αντίστοιχη

υποβάθμιση, μικρότερης όμως κλίμακας, παρουσιάζει και το ποσοστό του πορώδους με ανάλογη σειρά. Αξιοσημείωτη είναι η αντοχή της τελευταίας σύνθεσης (A5) η οποία είναι η υψηλότερη μεταξύ όλων των υλικών που αφροποιήθηκαν με H_2O_2.

Τα παραπάνω συμπεράσματα ταυτίζονται με αντίστοιχες μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας σύμφωνα με τις οποίες, οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου είναι οι πλέον ευνοϊκές για την ανάπτυξη μηχανικής αντοχής σε γεωπολυμερή [59]. Τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 5.6 που ακολουθεί όπου τα επιλεγμένα υλικά κατατάσσονται κατά σειρά αυξανόμενης πυκνότητας.

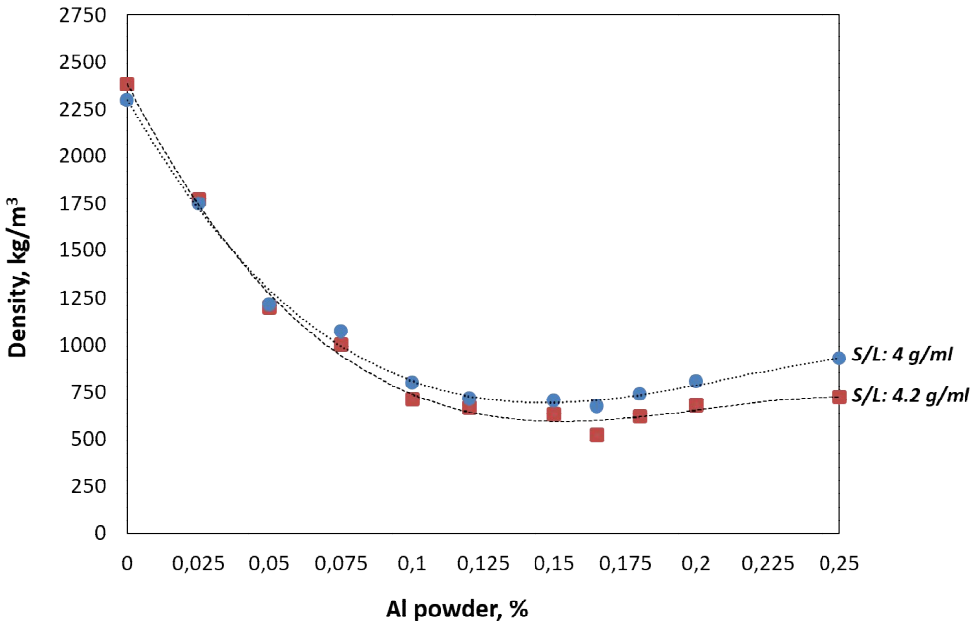
Πίνακας 5.6: Ταξινόμηση των υλικών από H_2O_2 κατά σειρά αυξανόμενης πυκνότητας

α/α	**Σύνθεση**	**Πυκνότητα, kg/cm^3**	**% Όγκος Πόρων**	**Αντοχή, MPa**
1	A2	537	83.12	0.8
2	A3	575	81.6	1.3
3	A1	604	80.47	1.5
4	A4	661	78.7	2
5	A5	705	77.38	2.3

5.2Ανάπτυξη αφροποιημένων υλικών μέσω προσθήκης σκόνης αλουμινίου (Al powder) στη γεωπολυμερή πάστα

<u>Επίδραση προσθήκης διαφορετικών ποσοστών % Al powder (κ.β.) της πάστας στις ιδιότητες των παραγόμενων υλικών</u>

Σε αντιστοιχία με την προηγούμενη πειραματική σειρά, εξετάστηκε η μέθοδος αφροποίησης της γεωπολυμερούς πάστας με τη χρήση σκόνης αλουμινίου αντί του διαλύματος H_2O_2. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση προσθήκης διαφορετικών ποσοστών Al στον πολτό στη φαινόμενη πυκνότητα των παραγόμενων υλικών πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων σε εύρος περιεκτικοτήτων από 0 έως 0.2% Al, για δύο επιλεχθείσες τιμές S/L (4 και 4.2), σε σταθερές συνθήκες ([NaOH]: 7M & Curing: 48 ηστους 70 ^{o}C). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.4 που ακολουθεί.



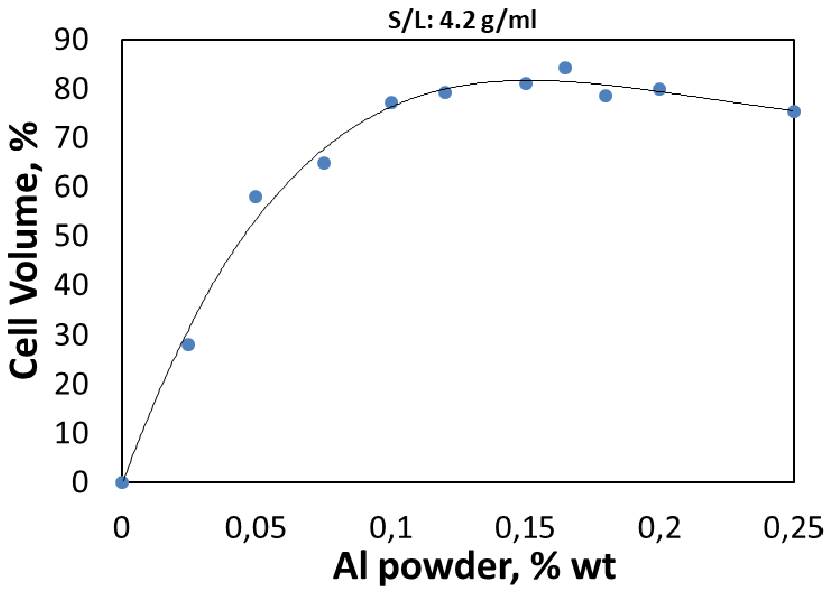
Διάγραμμα 5.4: Φαινόμενη πυκνότητα συναρτήσει της % προσθήκης αλουμινίου στο γεωπολυμερή πολτό ([NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70 ^{O}C) για δύο διαφορετικούς λόγους S/L

Η αύξηση του ποσοστού της σκόνης αλουμινίου στον γεωπολυμερή πολτό οδηγεί σε χαρακτηριστική μείωση της πυκνότητας στο στερεοποιημένο υλικό με βέλτιστα

αποτελέσματα στο διάστημα 0.12-0.18% Al. Αύξηση του αφροποιητικού μέσου πέραν αυτού του ορίου οδηγεί σε ελαφρώς βαρύτερα υλικά.

Τα αποτελέσματα του διαγράμματος 5.4 επιβεβαιώνονται βιβλιογραφικά από αντίστοιχη μελέτη των Kamseau et al και Prud'homme & Michaud, [44] όπου χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη μετακαολίνης και σαν αφροποιητικό μέσο σκόνη αλουμινίου για το σχηματισμό γεωπολυμερών αφρωδών υλικών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εν λόγω μελέτης, οι τιμές φαινόμενης πυκνότητας των υλικών μειώνονται συναρτήσει της προσθήκης αφροποιητικού μέσου, μέχρις ενός βέλτιστου σημείου όπου παρατηρείται πλατό τιμών, αντίστοιχο με αυτό του διαγράμματος.

Οι δύο διαφορετικοί λόγοι S/L φαίνεται να μην έχουν σημαντικές διαφορές ως προς την συμπεριφορά με μικρό πλεονέκτημα του μεγαλύτερου εκ των δύο. Στο πλεονέκτημα αυτό οφείλεται και η επιλογή του για την μελέτη του % όγκου πόρων (% cell volume) στο ίδιο εύρος αναλογιών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.5 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 5.5: % Cell Volume συναρτήσει του ποσοστού Al στο γεωπολυμερή πολτό (S/L: 4.2 g/ml, [NaOH]: 7 M, Curing: 48 h, 70 ^{O}C)

Η περιοχή που φαίνεται να δημιουργεί υλικά με μεγαλύτερο ποσοστό πόρων στο εσωτερικό της δομής ταυτίζεται με την περιοχή που αποδίδει και τα ελαφρύτερα υλικά, δηλαδή μεταξύ 0.12-0.18% Al.

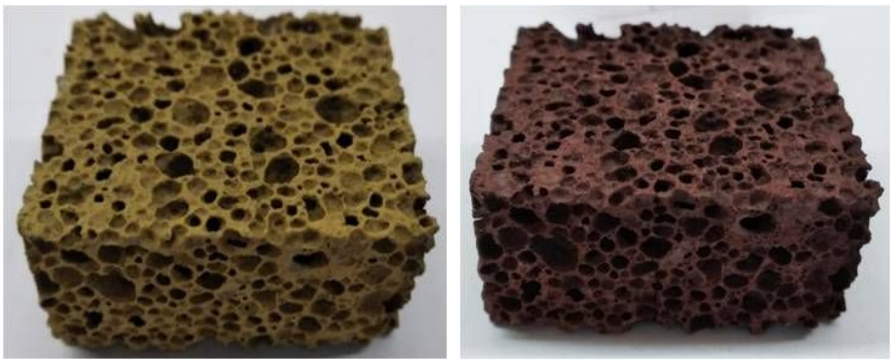
Προκειμένου να μελετηθεί το ανωτέρω διάστημα στο σύνολό του αναπτύχθηκαν υλικά μέσω αφροποίησης γεωπολυμερών πολτών για τέσσερις διαφορετικές περιεκτικότητες σε σκόνη αλουμινίου. Οι επιλεχθείσες τιμές είναι : 0.12%, 0.15%, 0.165% και 0.18 %. Ακολουθεί ο πίνακας 5.7 με τις αναλυτικές συνθέσεις και η εικόνα 5.5 με τα αφροποιημένα υλικά πριν και μετά την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 5.7: Αναλυτική σύνθεση υλικών B1, B2, B3 και B4

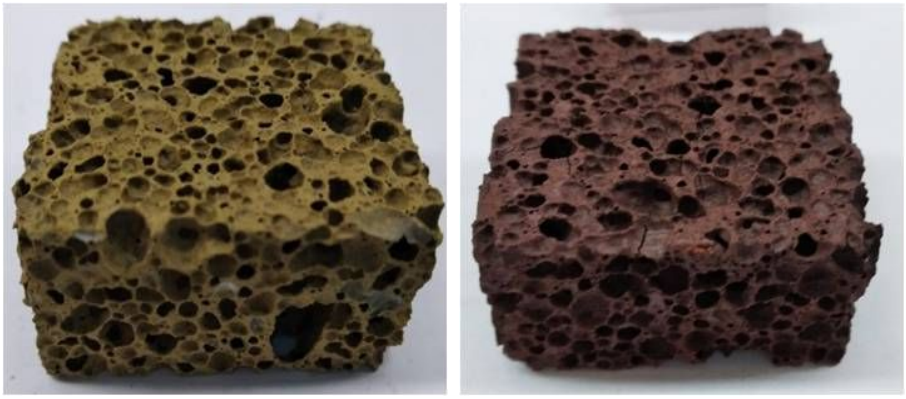
	Al, %	**S/L, g/mL**	**[NaOH], M**	**Curing**
Σύνθεση B1	0.12	4.2	7	48 h, 70^{o}C
Σύνθεση B2	0.15	4.2	7	48 h, 70^{o}C
Σύνθεση B3	0.165	4.2	7	48 h, 70^{o}C
Σύνθεση B4	0.18	4.2	7	48 h, 70^{o}C

BEFORE 1000^{O}C **AFTER 1000^{O}C**

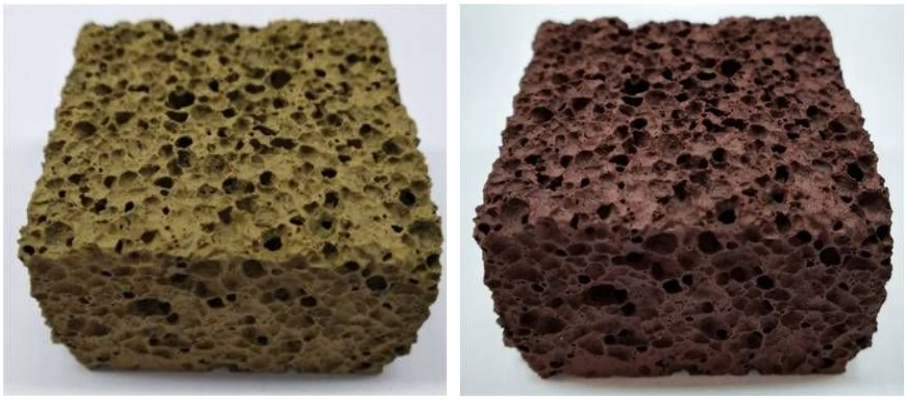
a) Σύνθεση B1



b) Σύνθεση Β2



c) Σύνθεση Β3



d) Σύνθεση Β4

Εικόνα 5.5: Αφρώδη γεωπολυμερή πριν και μετά την θερμική κατεργασία. **α)** 0.12 % Al , **b)** 0.15 % Al **α)** 0.165 % Al , **b)** 0.18 % Al ,(S/L: 4.2, [NaOH]: 7M)

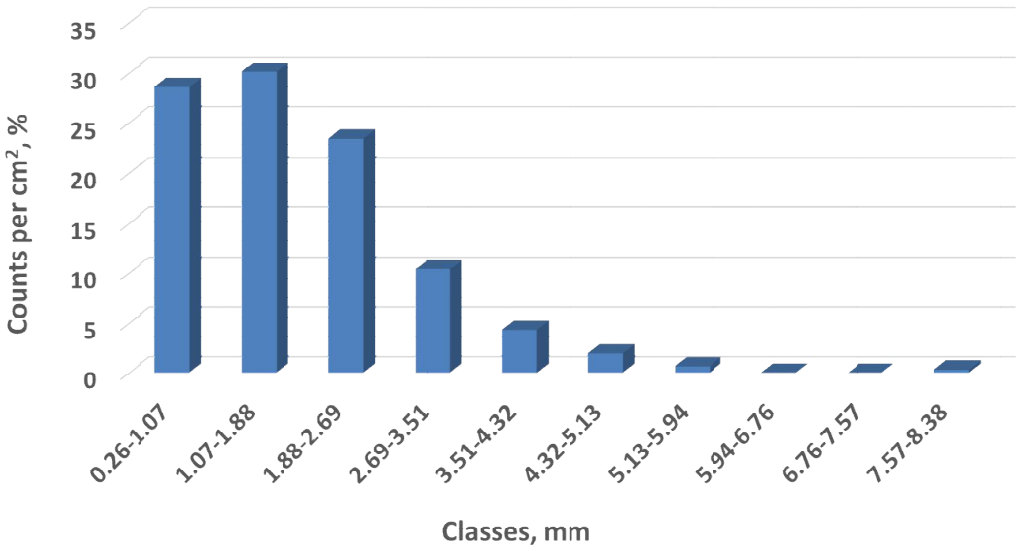
Πίνακας 5.8: Ιδιότητες υλικών B1, B2, B3, B4

Σύνθεση	**B1**	**B2**	**B3**	**B4**
% Al	0,12	0,15	0,165%	0.18%
Πριν την πύρωση (1000^{o}C)				
Πυκνότητα, kg/cm^3	667	632	521	622
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	79,12	80,02	84.2	78.5
Μετά την πύρωση (1000^{o}C)				
Πυκνότητα, kg/cm^3	784	726	632	692
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	75,1	76,53	79.5	77.5

Ο πίνακας 5.8 παρουσιάζει τις τιμές της φαινόμενης πυκνότητας και του % όγκου πόρων των υλικών πριν και μετά την πύρωση. Το δείγμα με την μικρότερη πυκνότητα και το υψηλότερο ποσοστό όγκου πόρων, δηλαδή το υλικό που προέκυψε από την σύνθεση B3, είναι αυτό που επιλέχθηκε για ποσοτικοποίηση του πορώδους και μελέτη της μικροδομής.

Ψηφιακή μέθοδος προσδιορισμού πορώδους σε αφροποιημένο γεωπολυμερές (0.165 % Al , S/L: 4.2 , [NaOH]: 7M)

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι όμοια με αυτήν που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη ενότητα για το H_2O_2, και από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατασκευάστηκε το παρακάτω ιστόγραμμα (5.6).

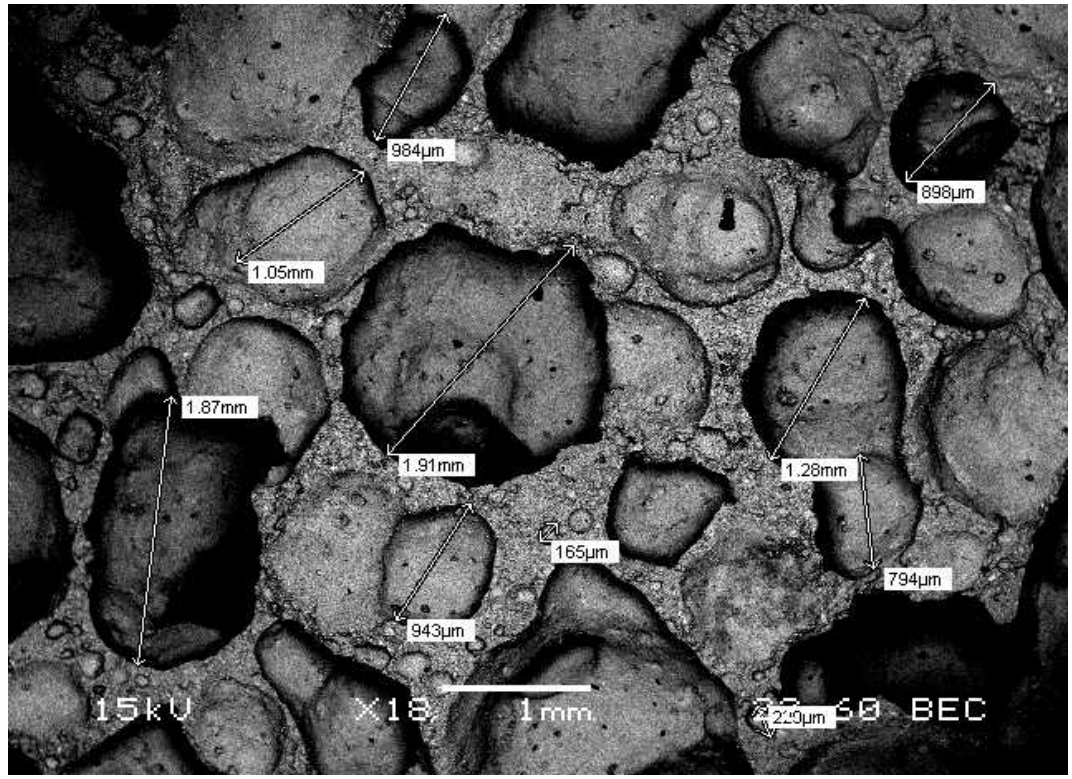


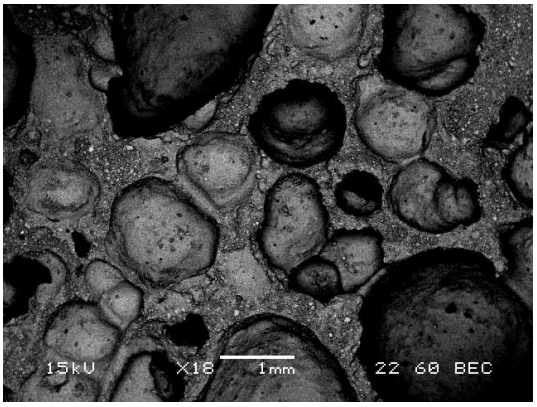
Διάγραμμα 5.6: Ιστόγραμμα ποσοστιαίας κατανομής των πόρων σύμφωνα με την κλάση μεγέθους στην οποία ανήκουν ανά cm^2 σε πυρωμένο δείγμα (Al, %: 0.165, [NaOH]: 7 M, S/L: 4.2 g/ml, Curing: 48 h at 70 ^{O}C).

Η κατανομή των πόρων με κριτήριο το μέγεθός τους μαρτυρά ένα υλικό που προέκυψε από δέσμευση και σταθεροποίηση μικρού μεγέθους φυσαλίδων, καθώς το 80% των πόρων δεν ξεπερνάει τα 3mm σε διάμετρο. Το 15% περιλαμβάνει πόρους από 3 έως 4mm, ενώ μόλις το 5% αποτελείται από πόρους μεταξύ 4 και 8mm. Ακολούθησε μελέτη της μικροδομής στο SEM.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

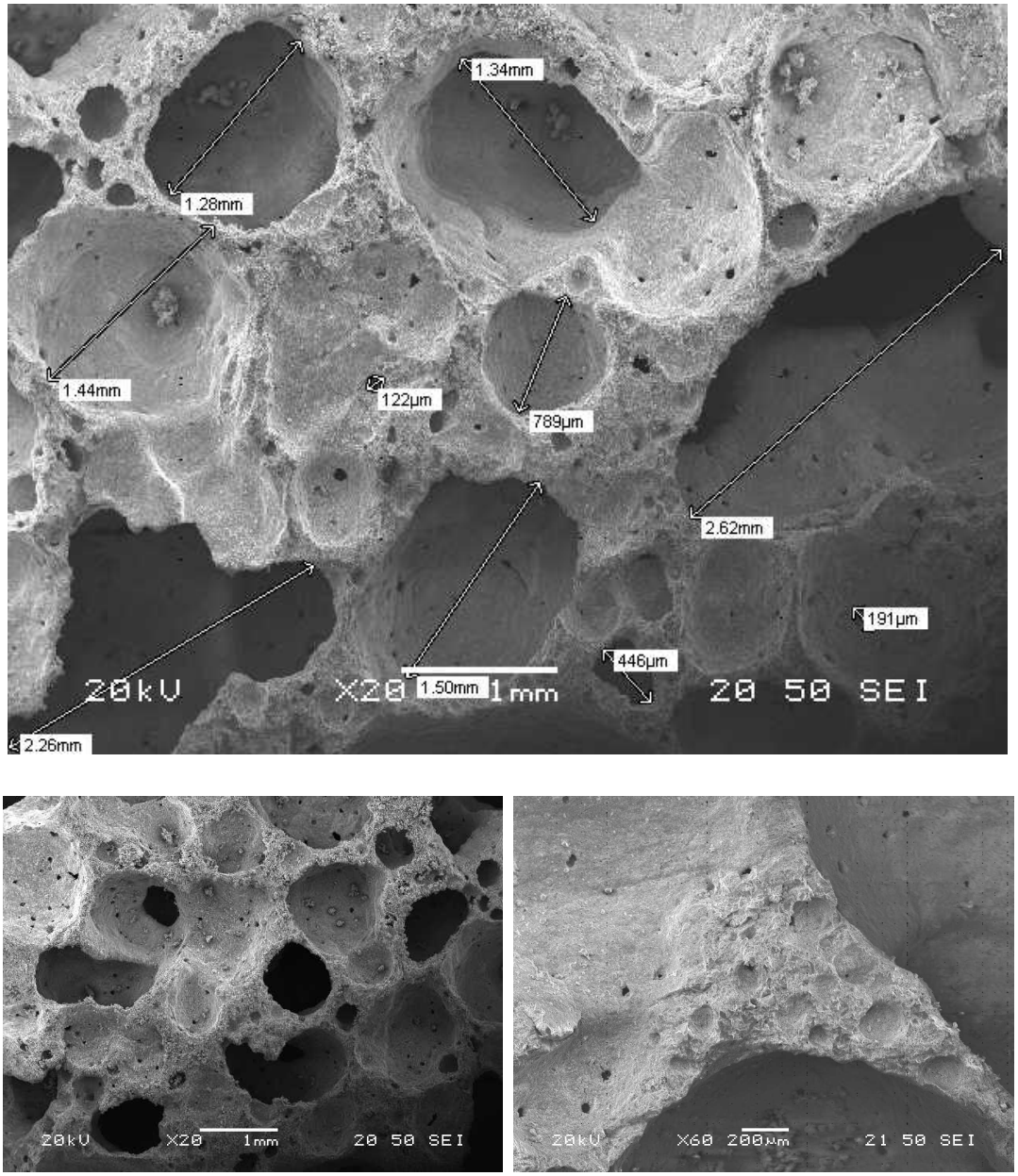
Πριν την Πύρωση (1000 ^{o}C)





Εικόνα 5.6: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης B3 πριν την πύρωση σε μεγέθυνση a) x18 b) x18 c) x250

Μετά την Πύρωση (1000 ^{o}C)



Εικόνα 5.7: Φωτογραφίες SEM σύνθεσης B3 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση a) x20 b) x20 c) x60

Χωρίς να παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές με τις αντίστοιχες μικρογραφίες από την σύνθεση του H_2O_2, είναι εμφανές πως και στην περίπτωση της αφροποίησης με σκόνη αλουμινίου τα τοιχώματα του υλικού δεν αλλοιώνονται μετά από την παραμονή τους σε θερμοκρασία 1000 ^{o}C. Τόσο η εικόνα 5.6 όσο και η εικόνα 5.7 επιδεικνύουν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων με διάμετρο κοντά στο 1mm χωρίς καμία από τις μετρήσεις να βρίσκεται εκτός των ορίων που καθορίστηκαν από την ψηφιακή μέθοδο προσδιορισμού του πορώδους που είχε προηγηθεί. Τα αποτελέσματα φαίνεται να συνάδουν και με τις υπόλοιπες μετρήσεις που αφορούν την φαινόμενη πυκνότητα και τον %όγκο πόρων.

Η αξιολόγηση των γεωπολυμερών υλικών που προέκυψαν έπειτα από αφροποίηση χρησιμοποιώντας σκόνη αλουμινίου ολοκληρώθηκε με την δοκιμή των δειγμάτων σε αντοχή θλίψης. Ο πίνακας 5.9 που ακολουθεί συγκεντρώνει τις ιδιότητες των επιλεγμένων δειγμάτων που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη πειραματική σειρά.

Πίνακας 5.9: Ιδιότητες των επιλεγμένων υλικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία

Σύνθεση	**B1**	**B2**	**B3**	**B4**
% Al	0,12	0,15	0,165% Al	0.18% Al
Πριν την πύρωση (1000^{o}C)				
Πυκνότητα, kg/cm^3	667	632	521	622
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	79,12	80,02	84.2	78.5
Μετά την πύρωση (1000^{o}C)				
Πυκνότητα, kg/cm^3	784	726	632	692
% Όγκος Πόρων (Cell Volume)	75,1	76,53	79.5	77.5
Απώλεια Μάζας, %	4,47	4,66	5.73	6.14
Συρρίκνωση, %	6,70	6,00	8	5.48
Μηχανική Αντοχή, MPa	3,5	3,1	2.4	2.8

Κοινό χαρακτηριστικό των τεσσάρων υλικών είναι πως στο σύνολό τους διατηρούν την δομική τους σταθερότητα μετά το στάδιο της θερμικής κατεργασίας. Οι πόροι τους εμφανίζουν μεγαλύτερη διακύμανση ως προς το μέγεθος (από τα υλικά του H_2O_2) ενώ εμφανίζουν ως επί το πλείστον μικρή διάμετρο. Η μηχανική αντοχή τους κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα μεταξύ 2.4 και 3.5 MPa. Ανάλογη αύξηση παρατηρήθηκε και στην πυκνότητα η οποία είναι υψηλότερη για ποσοστό σκόνης αλουμινίου 0.12% (784 kg/cm^3) και μειωνόταν με περαιτέρω προσθήκη αφροποιητικού μέσου. Η ελάχιστη τιμή προήλθε από προσθήκη **0.165%** σκόνης αλουμινίου (**632 kg/cm3**) ενώ όταν το ποσοστό αυξήθηκε σε 0.18% παρατηρήθηκε ελαφρά άνοδος της πυκνότητας (692 kg/cm3).

Αντίστοιχη συμπεριφορά με την πυκνότητα εμφάνισε και το ποσοστό του πορώδους το οποίο φάνηκε να αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση του ποσοστού της σκόνης αλουμινίου, λόγω της εντονότερης αφροποίησης του υλικού.

Τα αποτελέσματα βρίσκονται σύμφωνα με ήδη υπάρχουσες μελέτες από την διεθνή βιβλιογραφία που πραγματεύονται αφροποίηση γεωπολυμερών με σκόνη αλουμινίου με διαφορετική πρώτη ύλη (μετακαολίνη) [44], όπου η φαινόμενη πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση του αφροποιητικού παράγοντα έως μία βέλτιστη τιμή μετά από την οποία σχηματίζεται πλατό τιμών.

5.3 Σύγκριση Των Δύο Μεθόδων Αφροποίησης

Ένα πολύ κρίσιμο χαρακτηριστικό για την αξία των τελικών αποτελεσμάτων είναι το γεγονός ότι το σύνολο των υλικών που αναπτύχθηκαν και με τις δύο διαφορετικές μεθόδους διατηρούν την ακεραιότητα και σταθερότητα της δομής τους κατά την θερμική κατεργασία. Ακόμη, η μικρού βαθμού αύξηση της πυκνότητας μετά το στάδιο της πύρωσης φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του αφροποιητικού παράγοντα που θα χρησιμοποιηθεί, αφού το φαινόμενο παρατηρήθηκε σε όλα τα υλικά που αναπτύχθηκαν.

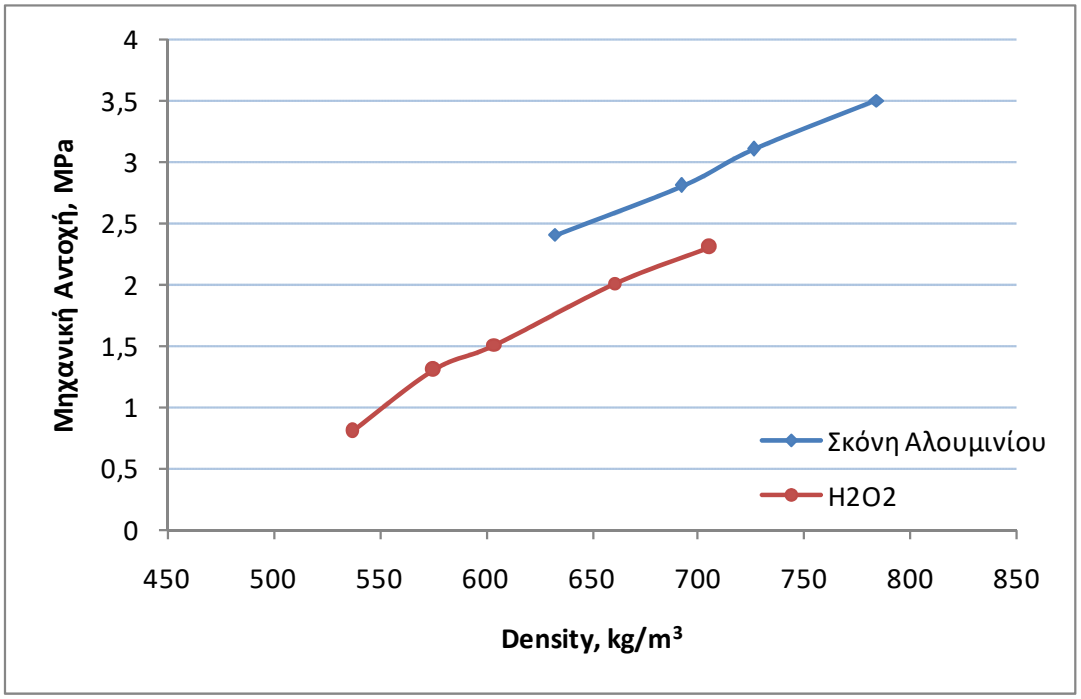
Ωστόσο, σε συνέχεια της μακροσκοπικής σύγκρισης των υλικών, οι συνθέσεις που εμπεριέχουν διάλυμα H_2O_2 παρουσιάζουν μεγάλη ομοιομορφία ως προς το μέγεθος των πόρων αλλά και την κατανομή τους στο εσωτερικό του υλικού. Αντίθετα, στις συνθέσεις αλουμινίου οι διάμετροι των πόρων κυμαίνονται εντός μεγαλύτερων ορίων παρουσιάζοντας μία πιο άναρχη εικόνα στην επιφάνεια.

Ο πίνακας 5.10 που ακολουθεί συγκεντρώνει το σύνολο των υλικών που επιλέχθηκαν για το στάδιο της θερμικής κατεργασίας καθώς και τα χαρακτηριστικές τους ιδιότητες μετά από αυτήν.

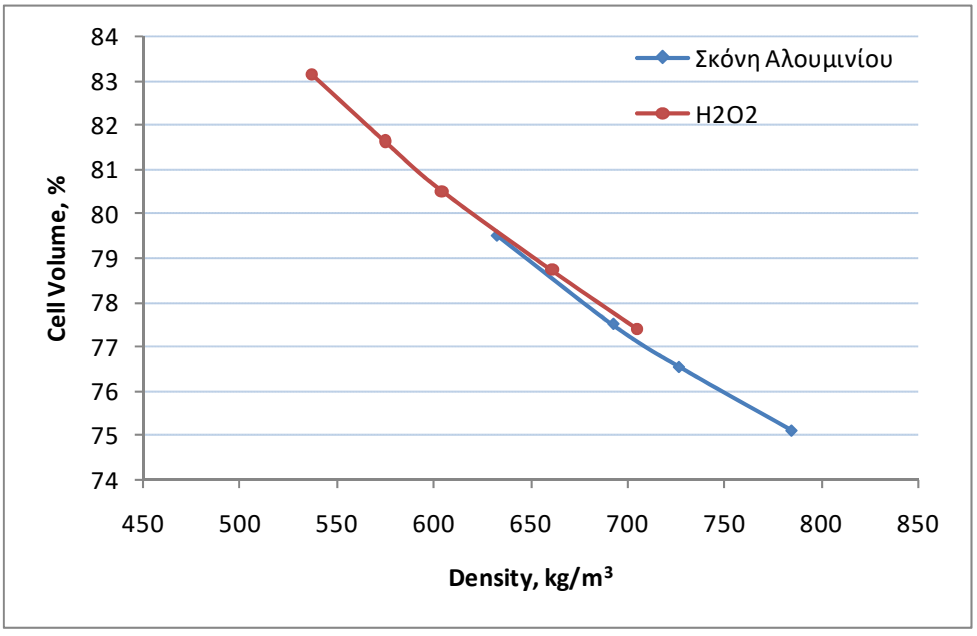
Πίνακας 5.10: Σύγκριση όλων των επιλεγμένων υλικών

Σύνθεση	**A1**	**A5**	**A2**	**A4**	**A3**	**B1**	**B2**	**B3**	**B4**
Παράγοντας Αφροποίησης	**H_2O_2**					**Σκόνη Αλουμινίου**			
[NaOH]:	0.4 % 7M	0.4 % 10M	0.5 % 7M	0.5 % 10M	0.5 % 7M	0.12 % 7M	0.15 % 7M	0.165% 7M	0.18 % 7M
S/L:	4.2	4.2	4.2	4.2	4.4	4.2	4.2	4.2	4.2
Πυκνότητα, kg/cm^3	604	661	**537**	705	575	784	726	632	692
Cell Volume, %	80.47	78.7	83.12	77.38	81.6	75.1	76.53	79.5	77.5
Μηχανική Αντοχή, MPa	1.5	2	0.8	2.3	1.3	3.5	3.1	2.4	2.8
Mass loss, %	5.9	7.24	5.9	6.78	4.17	4.47	4.66	5.73	6.14
Shrinkage, %	4.52	9.91	6.77	9	6	6.7	6	8	5.48

Συγκρίνοντας πιο ενδελεχώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διενεργήθηκαν κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα συγκριτικά διαγράμματα (διάγραμμα 5.7 και 5.8) για τις τιμές τις μηχανικής αντοχής αλλά και του % όγκου πόρων (%cell volume) του συνόλου των υλικών ως συνάρτηση της φαινόμενης πυκνότητας μετά το στάδιο της πύρωσης.



Διάγραμμα 5.7: Μηχανική Αντοχή των υλικών συναρτήσει της φαινόμενης πυκνότητας



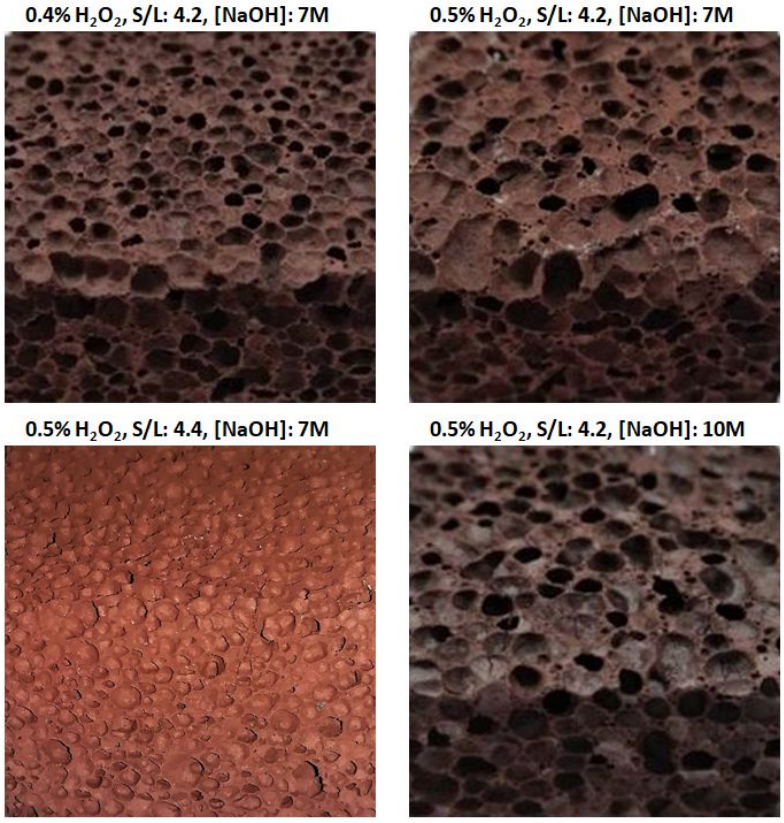
Διάγραμμα 5.8: % Cell Volume συναρτήσει της φαινόμενης πυκνότητας

Τα παραπάνω διαγράμματα επαληθεύουν την υπεροχή του H_2O_2 έναντι της σκόνης αλουμινίου όσον αφορά την μέγιστη δυνατή μείωση της πυκνότητας αλλά και την

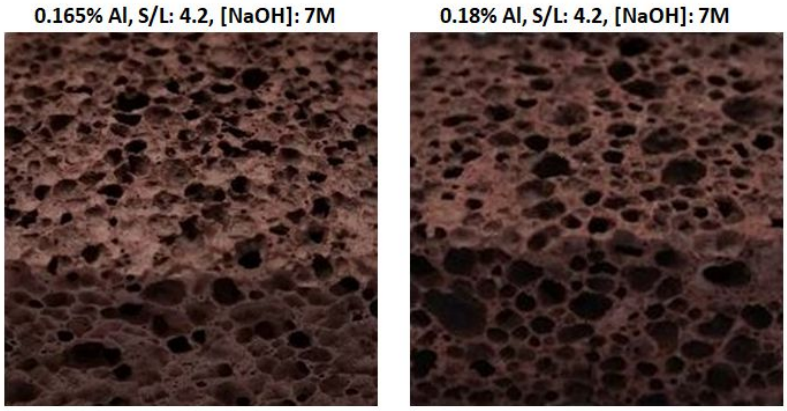
υστέρησή του ως προς την ανθεκτικότητα των υλικών. Ένα ακόμη συμπέρασμα είναι πως η αύξηση της πυκνότητας σχετίζεται άμεσα με την μείωση στο ποσοστό του πορώδους που εμφανίζει το υλικό, ενώ όσο πιο συνεκτική είναι η δομή που αναπτύσσεται τόσο καλύτερες είναι και οι μηχανικές αντοχές.

Τα αποτελέσματα του διαγράμματος 5.7 συμφωνούν με μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας και πιο συγκεκριμένα με αντίστοιχη μελέτη (Nambiar and Ramamurthy, 2007) [60,44] όπου αναφέρεται πως η προσθήκη αφροποιητικού μέσου σε παρεμφερείς πολτούς οδηγεί σε υλικά με χαμηλές τιμές πυκνότητας, γεγονός που συνεπάγεται μείωση των μηχανικών αντοχών τους.

Οι εικόνες που ακολουθούν (εικόνα 5.8 και 5.9) παρουσιάζουν το εσωτερικό της δομής των βέλτιστων υλικών που αναπτύχθηκαν από την κάθε μέθοδο, μετά το τελικό στάδιο της πύρωσης.



Εικόνα 5.8: Πορώδες επιλεγμένων υλικών (H_2O_2)



Εικόνα 5.9: Πορώδες επιλεγμένων υλικών (Al)

Από την εικόνα 5.8 αποδεικνύεται πως η προσθήκη H_2O_2 σε γεωπολυμερή υλικά οδηγεί στην ανάπτυξη ομοιόμορφων πόρων χωρίς μεγάλες αποκλίσεις μεγέθους. Ένα ακόμη συμπέρασμα είναι πως η επιπλέον προσθήκη H_2O_2 οδηγεί σε μεγαλύτερου μεγέθους πόρους οι οποίοι δημιουργούν τελικά ένα προϊόν με υψηλότερο ποσοστό cell volume και χαμηλότερη φαινόμενη πυκνότητα. Οι ιδιότητες αυτές όμως συνοδεύονται και από χαμηλότερη αντοχή του υλικού. Ένας τρόπος βελτίωσης της ιδιότητας αυτής είναι η δημιουργία πολτού με αυξημένο ποσοστό στερεών συστατικών έναντι των ρευστών (S/L:4.4), κάτι το οποίο αύξησε την αντοχή του υλικού σε μονοαξονική θλίψη από 0.8 σε 1.3 MPa έχοντας μικρή υποβάθμιση της πυκνότητας. Ένας δεύτερος τρόπος είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού ενεργοποιητή (NaOH), τεχνική η οποία επιφέρει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα ως προς την αντοχή (2 MPa) αλλά και ανεπιθύμητη αύξηση της πυκνότητας.

Η εικόνα 5.9 απεικονίζει τα δύο ελαφρύτερα υλικά που κατασκευάστηκαν μέσω αφροποίησης με αλουμίνιο στα οποία είναι εμφανής, τόσο η ανομοιόμορφη διάταξη των πόρων στο εσωτερικό, όσο και οι μεγαλύτερες αποκλίσεις που εμφανίζουν ως προς την διάμετρό τους. Ακόμη, η μικρή διαφορά στο ποσοστό του αλουμινίου που προστέθηκε δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την μορφή της πορώδους δομής που θα αναπτυχθεί. Τέλος, η ελάχιστη πυκνότητα που προσέγγισε το αλουμίνιο (632 kg/m^3) απέχει κατά πολύ από την αντίστοιχη του H_2O_2 (537 kg/m^3), ωστόσο τις μηχανικές αντοχές που εμφανίστηκαν σε αυτά τα υλικά δεν τις προσέγγισε καμία από τις συνθέσεις του H_2O_2.

Τέλος, η ποσοστιαία συρρίκνωση αλλά και απώλεια μάζας των υλικών δεν εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές ανάμεσα στις δύο μεθόδους αφού η μεν πρώτη δεν ξεπερνάει το 9% σε καμία των περιπτώσεων, ενώ η δεύτερη κυμαίνεται μεταξύ 5-6%.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της εν λόγω Διπλωματικής Εργασίας ήταν να διερευνηθεί το ενδεχόμενο αξιοποίησης ενός βιομηχανικού αποβλήτου –εν προκειμένω της σκωρίας σιδηρονικελίου της εταιρείας ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε.- προς την κατασκευή ενός προϊόντος με υψηλή προστιθέμενη αξία. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν στην διάρκεια της μελέτης αποσκοπούσαν στην αντικατάσταση του συμβατικού, κορδιεριτικού υποστρώματος στους σύγχρονους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών φίλτρων συγκεντρώνονται παρακάτω.

1) Ο γεωπολυμερής πολτός που αποτελείται από σκωρία και διάλυμα NaOH, μπορεί να αφροποιηθεί αποτελεσματικά τόσο με διάλυμα H_2O_2, όσο και με σκόνη αλουμινίου αναπτύσσοντας ελαφροβαρή υλικά με ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές.
2) Ο λόγος περιεχόμενων στερεών προς υγρών συστατικών (S/L) είναι καθοριστικής σημασίας για τον χρόνο στερεοποίησης του πολτού αλλά και για τις ιδιότητες του υλικού μετά την αφροποίησή του.
3) Η θερμοκρασία ωρίμανσης των υλικών πρέπει να είναι συγκεκριμένη ώστε να αποφευχθεί η απότομη απομάκρυνση του νερού και κατ’ επέκταση η δημιουργία ρωγμών στο εσωτερικό της δομής.
4) Οι συνθήκες υπό τις οποίες το υλικό στερεοποιείται έχουν μεγάλη σημασία αφού η παραμονή του εντός του καλουπιού το προστατεύει από διαταραχές και ενδεχόμενα δομικά σφάλματα, ενώ η σωστή επιλογή χρόνου οδηγεί σε βελτιωμένες μηχανικές αντοχές.
5) Ο χρόνος ανάδευσης του πρώιμου γεωπολυμερούς πολτού με το αφροποιητικό μέσον αποτελεί σημαντική παράμετρο καθώς μπορεί να οδηγήσει μία επιτυχημένη σύνθεση σε αναποτελεσματική αφροποίηση και άρα να εξαχθούν εσφαλμένα συμπεράσματα.
6) Η επιλογή διαφορετικού αντιδραστηρίου για την χημική αφροποίηση χρήζει και διαφορετικής αντιμετώπισης της συνολικής διαδικασίας.

7) Το στάδιο της θερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασία 1000 ^{O}C δεν υποβάθμισε την ακεραιότητα της δομής σε κανένα από τα εξετασθέντα υλικά.
8) Διαφορετικά ποσοστά προσθήκης διαλύματος H_2O_2 οδηγούν σε αποκλίνοντα αποτελέσματα όσον αφορά τη φαινόμενη πυκνότητα και την αντοχή των υλικών, για τον λόγο αυτό απαιτείται να προηγηθεί μελέτη διερεύνησης. Για πολτό με λόγο S/L:4.2 και [NaOH]: 7M, το βέλτιστο ποσοστό H_2O_2 καθορίστηκε σε 0.5%.
9) Το ίδιο ισχύει και για την σκόνη του αλουμινίου, για το οποίο η διερεύνηση οδήγησε σε 0.165% Al δεδομένου S/L:4.2 και [NaOH]: 7M.
10) Τα γεωπολυμερή φίλτρα που αναπτύχθηκαν μέσω αφροποίησης με διάλυμα H_2O_2 εμφάνισαν αισθητά χαμηλότερες πυκνότητες που έφτασαν τα 537 kg/m^3 σε συνδυασμό με πολύ ψηλά ποσοστά όγκου πόρων (μέγιστο Cell Volume: 83.12%). Η μηχανική αντοχή του βέλτιστου υλικού της κατηγορίας καθορίστηκε στα 0.8 MPa.
11) Τα γεωπολυμερή φίλτρα που αφροποιήθηκαν με σκόνη αλουμινίου παρουσίασαν αξιοσημείωτες τιμές μηχανικής αντοχής μεταξύ 2.4 και 3.5 MPa αδυνατώντας όμως να μειώσουν την πυκνότητα κάτω από τα 632 kg/m^3.

Συνοψίζοντας, από το σύνολο των υλικών που αναπτύχθηκαν συμπεραίνουμε πως χρησιμοποιώντας ως αφροποιητικό παράγοντα διάλυμα H_2O_2 μπορούν να παρασκευαστούν γεωπολυμερή φίλτρα με αρκετά χαμηλή πυκνότητα αλλά χωρίς ιδιαίτερα υψηλές μηχανικές αντοχές. Αντιθέτως, αν επιλεγεί σκόνη αλουμινίου για την αφροποίηση του γεωπολυμερούς πολτού αναπτύσσονται αισθητά υψηλότερες αντοχές συνοδευόμενες από υψηλότερη πυκνότητα. Επομένως, σε εφαρμογές όπου απόλυτο ζητούμενο είναι η ελάχιστη δυνατή πυκνότητα του υλικού, η σύνθεση Α2 φαίνεται να είναι η καλύτερη δυνατή επιλογή, ενώ σε περιπτώσεις που απαιτούνται υψηλές τιμές μηχανικής αντοχής η σύνθεση Β3 προκύπτει ως η πλέον κατάλληλη. Τέλος, η σύνθεση Α3 αποτελεί μία πολύ ενδιαφέρουσα μέση λύση αφού συνδυάζει χαμηλή πυκνότητα και υψηλή μηχανική αντοχή.

Σε κάθε περίπτωση τα ελαφροβαρή υλικά που αναπτύχθηκαν από τον γεωπολυμερισμό της σκωρίας χαρακτηρίζονται από ιδιαιτέρως χαμηλές πυκνότητες σε συνδυασμό με αυξημένες τιμές μηχανικής αντοχής ως προς άλλα παρεμφερή ελαφροβαρή υλικά.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] J. Gaube, H. - F. Klein, Appl. Catal. A: General 350 (2008) 126–132.

[2] Παπαβασιλείου Α., 'Μελέτη χημικής θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπέων με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt', Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Αθήνα (2009)

[3] V. Ponec, Catal. Today 12 (1992) 227-254.

[4] B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 105 (1981) 505-516.

[5] A. Sarkar, G. Jacobs, Y. Ji, H. H. Hamdeh, B. H. Davis, Catal. Lett. 121 (2008) 1-11.

[6] Βάου Β., 'Αφρώδη θερμομονωτικά ανόργανα πολυμερή υλικά από περλίτη', Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2010)

[7] Votsmeier M., Kreuzer T., Gieshoff J., Lepperhoff G., "Automobile exhaust control", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012, pp. 407-423

[8] Heck R. M., Frrauto R. J., "Auto exhaust catalysis", Encyclopedia of catalysis, John Willey & Sons, New York, 2012, pp. 1-40

[9] K. Aika, K. Shimazaki, Y. Hattori, A. Ohya, S. Ohshima, K. Shirota, A. Ozaki, J. Catal. 92 (1985) 296-304

[10] Λυμπέτη Α. 'Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με χλωριωτικές μεθόδους', Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2015)

[11] Κολιόπουλος Γ. 'Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους', Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2013)

[12] Γιαννοπούλου Ι., Πάνιας Δ., «Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτκά παραπροϊόντα» 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα,2008.

[13] Ζαχαράκη Δ. (2009) Διδακτορική Διατριβή: «Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων» Μηχ.Ορυκτών Πόρων, Χανιά

[14] J. Davidovits , 'Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission, In Proceedings

of the 2nd International Conference on Geopolymer '99', Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, 111- 121, 1999a

[15] Davidovits J.,"Geopolymer Chemistry and Applications" Institut Geoplymere,3rd edition,2011.

[16] Davidovits J., «Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers», IUPAC International Symposium on Macromolecules Stockholm; Sept. 1976; Topic III, New Polymers of high stability,1976.

[17] Διδακτορική Διατριβή Χρυσάνθης Παναγιωτοπούλου Χημικό Μηχανικό «Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Βιομηχανικά Πετρώματα και Παραπροϊόντα,» 2009.

[18] Σακκάς Κ., 'Προστασία των μέτρων στήριξης συράγγων από πυρκαγιά', Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2014)

[19] Duxson P., S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven and J.S.J. Van Deventer . The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, Colloids Surf. APhysicochem. Eng. Asp. 292:8–20;2007.

[20] Μεταπτυχιακή Εργασία Σωκράτη Τεκίδη στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών με θέμα «Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από Μετακαολόνη και ασβεστολιθική άμμο» ,2013.

[21] Παναγιωτοπούλου Χ., Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009

[22] Tsitouras A., Perraki T., Perraki M., Tsivilis S., Kakali G., The effect of synthesis parameters on the structure and properties of metakaolin based geopolymers, Materials Science Forum, 636-637, 149-154, 2010.

[23] J. Davidovits, 'Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials', J. Therm. Anal. 37, 1633-1656, 1991

[24] Τσιτουρας Α., 'Αξιοποίηση Ελληνικών Καολινών στην Τεχνολογία των Γεωπολυμερών', Διδακτορική Διατριβή σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα (2013)

[25] Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 'The geopolymerization of aluminosilicate minerals', International Journal of Minerals Processing 59, 247-266 (2000).

[26] D. Dimas, I. Giannopoulou, D. Panias, 'Polymerization in sodium silicate solutions : a fundamental process in geopolymerization technology', J Mater Sci. , (44), 3719- 3730, (2009).

[27] Δέδε Κ., 'Επίδραση προσθέτων στη σύνθεση ανόργανων Πολυμερών' , Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2013).

[28] Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerization of aluminosilicate minerals. International Journal of Minerals Processing 59, 247-266.

[29] Panias, D., Giannopoulou, I., Perraki, Th., 2007. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 301 (1-3), 246-254.

[30] Stumm, W., 1987. Aquatic Surface Chemistry – Chemical Processes at the Particle-Water Interface. John Willey & Sons (Eds.), New York.

[31] Αντωνέτση Ε. (2008) Διπλωματική Εργασία: «Μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερών υλικών κατά την ωρίμανση τους» Ε.Μ.Π, Αθήνα

[32] Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., 2002. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. International Journal of Minerals Processing 66, 121-143.

[33] Xu H., Van Deventer J.S.J., 2003. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. Colloids and Surfaces, 1-28.

[34] Komnitsas, K., Zaharaki, D., Perdikatsis, V., 2007. Geopolymerization of low calcium ferronickel slags, Journal of Materials Science 42, 3073-3082.

[35] Panias, D., Giannopoulou, I., The geopolymerization technology for the utilization of mining and metallurgical solid wastes, 2007. Proceedings of the European Metallurgical Conference EMC 2007, Düsseldorf, Germany, 625-640.

[36] Τσίτουρας Α.Δ., 'Αξιοποίηση ελληνικών καολινών στην τεχνολογία των γεωπολυμερών', Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π, Αθήνα,2013

[37] Maragkos I., Giannopoulou I. and Panias D., "Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers", Minerals Engineering, 22:196-203;2008.

[38] Komnitsas K., D. Zaharaki and V. Perdikatsis Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, Journal of Materials Science 42:3073-3082;2007.

[39] Giannopoulou I, Dimas D, Maragkos I, Panias D."Utilization of solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials." Global NEST Journal, V 11:127-136;2009.

[40] www.geoplymer.org

[41] Αντωνοπούλου Σ.Κ. ‘Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των γεωπολυμερών ως επισκευαστικών υλικών δομικών στοιχείων’, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα,2012

[42] Panias D., Giannopoulou I., Perraki T., Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 301 (1-3), 246-254, 2007

[43] Γιαννόπουλου Ι., Πάνιας Δ., Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα, 1ο Πανελ. Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 2008

[44] Τσαούση Γ.Μ.Σ, ‘Ανάπτυξη αφρωδών θερμομονωτικών ανόργανων πολυμερών υλικών από βιομηχανικά ορυκτά’, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π, Αθήνα (2018)

[45] www.larco.gr

[46] Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, Δ. Βελισσαρίου, Ν. Κατσιώτης, Χ. Ρισκάκης, «Προοπτικές αξιοποίησης της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ στην παραγωγή τσιμέντων» Συνέδριο του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας: “Περιβάλλον & Ανάπτυξη” , Αθήνα, Ίδρυμα Ευγενίδου,2012.

[47] Vassilev, V., Fidancevska, E., Milosevski, M., Parvanov, S. Milosevski, D., Hristova-Vasileva, T., 2007. Composites based on industrial wastes IV. Production of porous composites from Fe-Ni slag and waste glass. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 42 (4), 369-376.

[48] Giannopoulou I., Dimas D., Maragos I., Panias D., 2008. Utilization of metallurgical solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorization WasteEng’08, Patras, Greece, 3-5 June 2008, 77-84.

[49] Komnitsas K., Zaharaki D., Perdikatsis V., 2008. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. Journal of Hazardous Materials, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.055.

[50] Malolepszy J., Deja J., 1994. Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials. Studies in Environmental Science

60, 519-524.

[51] Ipatti A., 1992. Solidification of ion-exchange resins with alkali-activated blast-furnace slag. Cement and Concrete Research 22 (2-3), 281-286.

[52] S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers, Construction and Building Materials, Vol. 24, (2010), pp. 208-214

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

[54] D. Zaharaki, K. Komnitsas, Effect of additives on the compressive strength of slag based inorganic polymers, Global Nest Journal , Vol. 11, (2009), pp. 137-146

[55] I. Maragkos, I.P. Giannopoulou, D. Panias, Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, Minerals Engineering, Vol. 22, (2009), pp. 196-203

[56] Masi G., LesVickers W., Bignozzi M. C. & Riessen A. (2014) A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers Ceramics International 40, 9, Part A, 13891–13902, doi.10.1016 /j.ceramint.2014.05.108

[57] Vaou V., Panias D. (2010) Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, Minerals Engineering 23, 14, 1146–1151, doi.10.1016/j.mineng. 2010.07.015

[58] Tsaousi G.M., Douni I., Taxiarchou M., Panias D. and Paspaliaris I. (2014) Development of foamed Inorganic Polymeric Materials based on Perlite, Hungary is-icm1, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 123, doi.org/10.1088/1757-899X/123/1/012062

[59] Panias D., Giannopoulou I. and Perraki Th. (2007) Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301, 1–3, 246–254, doi.10.1016/j.colsurfa.2006.12.064

[60] Nambiar E.K. & Ramamurthy K. (2007) Air-void characterisation of foam concrete, Cement Concrete Research 37, 221–230