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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΟΥΒΛΩΝ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Γ.ΚΑΚΑΛΗ
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών απο βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πρώτες ύλες, απόβλητα τούβλου και ιπτάμενη τέφρα μεγαλόπολης και διερευνήθηκε η επίδραση συγκεκριμένων παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την επιβλέποντα Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Κακάλη Γλυκερία, για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και τις πολύτιμες συμβουλές της όπου χρειάστηκαν.

Τον Δρ. ΕΜΠ κ. Κιούπη Δημήτριο για την άψογη συνεργασία μας. Αναλυτικότερα, η βοήθειά του ήταν πολύτιμη, λόγω της ενεργούς συμβολής του στη διεξαγωγή όλων των πειραμάτων, της άμεσης επίλυσης οποιουδήποτε τεχνικού προβλήματος, τις επιστημονικές του επισημάνσεις και της αποτίμησης των αποτελεσμάτων.

Όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για τις συμβουλές τους αλλά και την έμπρακτη βοήθεια που παρείχαν.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για τη στήριξή τους και την ενθάρρυνσή τους, που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και καθ’ όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μια προσπάθεια αριστοποίησης της σύθεσης γεωπολυμερών από βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα. Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον τομέα των κατασκευών και όχι μόνο, λόγω της ικανότητάς τους να διαμορφώσουν βελτιωμένες κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με την σύσταση των πρώτων υλών και τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών έναντι των άλλων δομικών υλικών είναι η δυνατότητα αξιοποίησης παραπροϊόντων της βιομηχανίας, όπως η ιπτάμενη τέφρα ή η σκωρία και αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) ως πρώτες ύλες, η απαίτηση χαμηλών θερμοκρασιών για την σύνθεσή τους και το μηδαμινό αντίκτυπό τους στο περιβάλλον. Έτσι, επιτυγχάνεται μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας και σημαντική μείωση των εκπομπών CO_2 . Η σύνθεσή τους είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και ενός αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης. Στη συγκεκριμένη εργασία, μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο, διαφορετικών πρώτων υλών, συγκεκριμένα, ιπτάμενης τέφρας και απορρίμματα τούβλων στον γεωπολυμερισμό.
Αρχικά, έγινε χαρακτηρισμός των πρώτων υλών όσον αφορά την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Στη συνέχεια, με χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, πραγματοποιήθηκε αριστοποίηση των δύο πρώτων υλών και διερευνήθηκε η επίδραση των παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό. Επίσης, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο πρώτων υλών και παρουσίαση των συμπερασμάτων που προέκυψαν. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύνθεση γεωπολυμερών με συνδυασμό των πρώτων υλών σε συγκεκριμένες ποσοστιαίες αναλογίες και έγινε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων.
Όπως αποδείχθηκε, τα απορρίμματα τούβλου και η ιπτάμενη τέφρα αποτελούν καλές πρώτες ύλες για τον γεωπολυμερισμό. Επιπλέον, η αριστοποίηση της σύνθεσης για τις δύο πρώτες ύλες απέδειξε πως η παράμετρος με την μεγαλύτερη επιρροή στην ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών στα απορρίμματα τούβλου είναι ο λόγος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προς το αργίλιο της πρώτης ύλης (R/Al) ενώ στην ιπτάμενη τέφρα η μεγαλύτερη επίδραση είναι από το λόγο πυριτίου προς αργίλιο (Si/Al). Στα απορριπτόμενα τούβλα με φθίνουσα σειρά ακολουθούν ο λόγος πυρίτιο προς αργίλιο της πρώτης ύλης (Si/Al) και ο λόγος που σχετίζεται με το είδος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης (Na/R), ενώ στην ιπτάμενη τέφρα με φθίνουσα σειρά ακολουθούν ο λόγος αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προς το αργίλιο της πρώτης ύλης (R/Al) και ο λόγος που σχετίζεται με το είδος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης (Na/R). Οι βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν για τα γεωπολυμερή από απορριπτόμενα τούβλα είναι Si/Al=3.80 , R/Al=1.25 και Na/R=0.00, ενώ για την ιπτάμενη τέφρα είναι Si/Al=2.2 , R/Al=1.25 και Na/R=0.35. Οι θλιπτικές αντοχές που απέκτησαν είναι 65.1 MPa και 53.2 MPa, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα γεωπολυμερή μίγματος ιπτάμενης τέφρας και τούβλων, η προσθήκη της μίας ή της άλλης πρώτης ύλης στη σύνθεση μετέβάλλε τους συνθετικούς λόγους (Si/Al και R/Al) απομακρύνοντας τους από τις βέλτιστες τιμές, δίνοντας θλιπτικές αντοχές χαμηλότερες από τις βέλτιστες των δύο πρώτων υλών.

ABSTRACT

In this thesis an attempt was made to optimize the composition of geopolymers from industrial waste and by-products. Geopolymers are of particular interest to the construction sector and not only, because of their ability to formulate certain specific properties depending on the composition of the raw materials and the reaction conditions. The main advantages of geopolymers over other building materials are the ability to utilize industry by-products, such as fly ash or slag, and waste excavation, construction and demolition raw materials, low temperature requirements for their composition and zero impact on the environment.
This results in high energy savings and a significant reduction in CO2 emissions. Their composition is the result of the reaction between an aluminosilicate raw material and an alkaline activating solution. In this work, the behavior of two different raw materials, namely, fly ash and waste bricks in geopolymerization, was studied.

Initially, the raw materials were characterized in terms of their chemical and mineralogical composition. Then, using the multi-factor Taguchi experiment design model, the optimization of the two raw materials was performed and the effect of the parameters on the geopolymerization was investigated. The results were compared between the two raw materials and the conclusions were presented. Finally, geopolymers were synthesized by combining the raw materials in specific proportions and presenting the results and conclusions.
As it turned out, brick scrap and fly ash are good raw materials for geopolymerization. In addition, optimization of the composition for the two raw materials has shown that the most influential parameter in the development of compressive strengths in brick scrap is the ratio of alkali to activated solution to aluminum (R / Al) while in fly ash the greatest effect is from the ratio of silicon to aluminum (Si / Al). The discarded bricks are followed by the ratio of silicon to aluminum of the raw material (Si / Al) and the ratio of the alkali species to the activated solution (Na / R), while the fly ash follows the ratio of alkali in the activating solution to the aluminum of the starting material (R / Al) and the ratio associated with the kind of alkali in the activating solution (Na / R). The optimum conditions for the discarded brick geopolymers are Si / Al = 3.80, R / Al = 1.25 and Na / R = 0.00, while for fly ash are Si / Al = 2.2, R / Al = 1.25 and Na / R = 0.35. The compressive strengths obtained are 65.1 MPa and 53.2 MPa, respectively. For the geopolymers of a mixture of fly ash and bricks, the addition of one or the other raw material to the composition altered the synthetic ratios (Si / Al and R / Al) by removing them from the optimum values, yielding compressive strengths lower than the optimum of both.

Περιεχόμενα

1. Θεωρητικό μέρος 11

1.1. Γενικά 11

13

1.2. Ιστορικά στοιχεία 12

14

1.3. Μηχανισμός γεωπολυμερισμού 13

15

1.4. Δομή γεωπολυμερών 15

17

1.5. Εφαρμογές γεωπολυμερών 16

18

1.5.1 Δομικά υλικά-κατασκευές 16

18

1.5.2. Στερεοποίηση τοξικών αποβλήτων 18

20

1.5.3. Συμβολή στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου 19

1.6. Πρώτες ύλες 19
1.6.1 Ιπτάμενη τέφρα 19
1.6.2 Απόβλητα κατασκευών 22
1.7. Σχεδιασμός πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi 25
1.7.1. Βελτιστοποίηση διαδικασίας 26
1.7.2.Τρόπος σχεδιασμού πειραμάτων 27
1.7.3. Ανάλυση και εξέταση αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Taguchi 27
2. Τοποθέτηση θέματος 28
3. Πειραματικό μέρος 29
3.1. Σχεδιασμός πειραμάτων 29
3.2. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών 30
3.2.1. Κοκκομετρική κατανομή ιπτάμενης τέφρας 30
3.2.2 Κοκκομετρική κατανομή απορριπτόμενων τούβλων 31
3.2.3 Ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών 32
3.3. Σύνθεση γεωπολυμερών 33
3.4. Αναλυτικές τεχνικές 35
3.4.1.Μέτρηση θλιπτικών αντοχών 35
3.4.2 Μέθοδος XRD 36
4. Συζήτηση αποτελεσμάτων 38
4.1. Γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας 39
Μεταβλητές – επίπεδα τιμών. Πίνακας με αντοχές. Διάγραμμα Taguchi. Οπτική θεώρηση. Σχολιασμός
4.2. Γεωπολυμερή απορριπτόμενων τούβλων 43
Μεταβλητές – επίπεδα τιμών. Πίνακας με αντοχές. Διάγραμμα Taguchi. Οπτική θεώρηση. Σχολιασμός
4.3. Σύγκριση γεωπολυμερών 47
Γιατί επιλέγονται διαφορετικά επίπεδα τιμών. Ποια και γιατί έχουν καλύτερες αντοχές.

4.4. Γεωπολυμερή μίγματος ιπτάμενης τέφρας και τούβλων 48

5. Συμπεράσματα 51

6. Βιβλιογραφία 52

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Απεικόνιση της πρέσας TONI TECHNIK 3000 37

Εικόνα 2. Περιθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE 36

40
Εικόνα 3.Παραγόμενα γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα. Αριστερά πάνω απεικονίζεται το δοκίμιο του πειράματος 14, δεξιά πάνω το δοκίμιο του πειράματος 16 και κάτω το δοκίμιο του πειράματος 2. 42

Εικόνα 4.Παραγόμενα γεωπολυμερή από απορριπτόμενα τούβλα. Πάνω αριστερά απεικονίζεται το δοκίμιο του πειράματος 14, πάνω δεξιά το δοκίμιο του πειράματος 16 και κάτω το δοκίμιο του πειράματος 6. 46

Εικόνα 5.Δοκίμια που ανέπτυξαν τις βέλτιστες αντοχές για κάθε πρώτη ύλη. Αριστερά φαίνεται το δοκίμιο με πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και δεξιά το δοκίμιο με πρώτη ύλη απορριπτόμενα τούβλα. 48

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Απεικόνιση της ροής διαφόρων υλικών που σχετίζονται με τη βιομηχανία των κατασκευαστικών υλικών. Σε γκρι πλαίσιο είναι τα υλικά που μπορούν να οδηγήσουν σε γεωπολυμερισμό. 11

Σχήμα 2. Απεικόνιση των σταδίων του γεωπολυμερισμού 15

Σχήμα 3. Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al 16

Σχήμα 4. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας από την επιλογή των πρώτων υλών έως την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. 29

Σχήμα 5. Διάγραμμα XRD για την ιπτάμενη τέφρα και τα απορριπτόμενα τούβλα : 1:Χαλαζίας, 2:Αλβίτης, 3:Ανυδρίτης,4:Αιματίτης,5:Γελενίτης,6:Χριστοβαλίτης, 7:Μικροκλίνης, 8:Διοψίδιος, 9:Ασβεστίτης, 10:Ανθρακικά άλατα, 11:Μοσχοβίτης 33

Σχήμα 6.Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών 35

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Παρουσίαση υδροπερατότητας διαφόρων υλικών 18

Πίνακας 2. Χημική σύσταση του τσιμέντου Portland και των Ιπταμ. Τεφρών της Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας 20

Πίνακας 3. Στοιχεία οικοδομών και κατεδαφίσεων της ΕΛΣΤΑΤ, 1997-2012 23

Πίνακας 4. Χημική σύσταση πρώτων υλών όπως προέκυψε με την μέθοδο ανάλυσης XRF (% w/w). 30

Πίνακας 5. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της ιπτάμενης τέφρας. 31

Πίνακας 6. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των απορριπτόμενων τούβλων. 32

Πίνακας 7. Παράμετροι και επίπεδα τιμών για την αριστοποίηση της ιπτάμενης τέφρας 39

Πίνακας 8. Πίνακας που παρουσιάζει τα επίπεδα των παραμέτρων αλλά και τη μέση τιμή των μετρήσεων των αντοχών 40

Πίνακας 9. Παράμετροι και επίπεδα τιμών για την αριστοποίηση των απορριπτόμενων τούβλων(Α.Τ) 43

Πίνακας 10. Πίνακας που παρουσιάζει τα επίπεδα των παραμέτρων αλλά και τη μέση τιμή των μετρήσεων των αντοχών 44

Πινακας 11. Οι βέλτιστες συνθήκες των δύο πρώτων υλών, καθώς και τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών 47

Πίνακας 12. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα θλιπτικών αντοχων και της πυκνότητας σε σχέση με τις ποσοστιαίες αναλογίες Ι.Τ-Α.Τ. 49

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Χρόνος ανάφλεξης γεωπολυμερών σε σύγκριση με άλλα υλικά 17

Διάγραμμα 2. Απεικόνιση της διόγκωσης δοκιμίων γεωπολυμερων-τσιμεντου Portland 18

Διάγραμμα 3. Στατιστικά στοιχεία συνολικής επιφάνειας οικοδομών (νέων και προσθηκών) σε τετραγωνικά μέτρα, ΕΛΣΤΑΤ, 1997-2012 24

Διάγραμμα 4. Στατιστικά στοιχεία αριθμού κατεδαφίσεων, ΕΛΣΤΑΤ, 1997-2012 24

Διάγραμμα 5.Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας της φιλοσοφίας Taguchi και της «παραδοσιακής» αντιμετώπισης. 26

Διάγραμμα 6. Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής ιπτάμενης τέφρας 31

Διάγραμμα 7. Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής απορριπτόμενων τούβλων(Α.Τ.) 32

Διάγραμμα 8. Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών από Ι.Τ 41

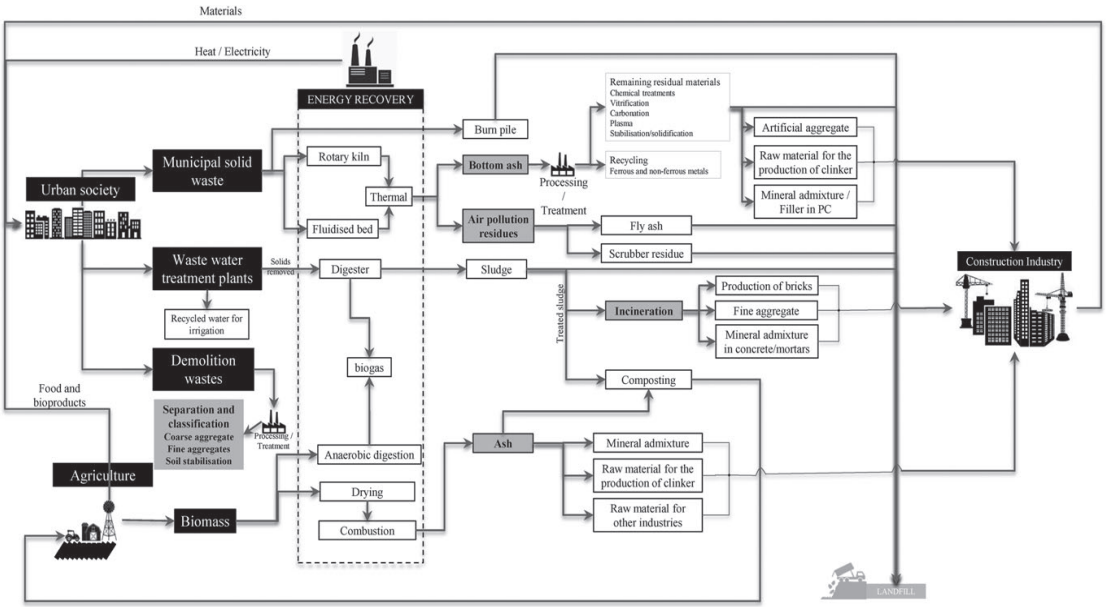
Διάγραμμα 9. Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών από Α.Τ 45

Διάγραμμα 10. Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή των αντοχών και της πυκνότητας, καθώς μεταβάλλεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας. Με μπλέ απεικονίζεται η μεταβολή των αντοχών και με πορτοκαλί η μεταβολή της πυκνότητας. 49

1.Θεωρητικό μέρος

Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο ανοίγεται η κουβέντα γύρω από την κλιματική αλλαγή, την καταστροφή του περιβάλλοντος και άρα την ανάγκη αξιοποίησης νέων πόρων, μορφών ενέργειας και υλικών. Ενώ λοιπόν εξελίσσεται αυτή η κουβέντα, μια νέα τεχνολογία, αυτή δηλαδή που μελετάται και σε αυτή τη διπλωματική εργασία, η τεχνολογία των γεωπολυμερών, βγαίνει όλο και περισσότερο στο προσκήνιο.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται υλικά που μπορούν να ανακυκλωθούν, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν έπειτα από επεξεργασία , όπως και υλικά που μπορούν να ενεργοποιηθούν από αλκαλικό διάλυμα, δηλαδή μπορούν να πραγματοποιήσουν γεωπολυμερισμό.



Σχήμα 1. Απεικόνιση της ροής διαφόρων υλικών που σχετίζονται με τη βιομηχανία των κατασκευαστικών υλικών. Σε γκρι πλαίσιο είναι τα υλικά που μπορούν να οδηγήσουν σε γεωπολυμερισμό.[1]

1.1 Γενικά

Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα πολυμερή υλικά που προκύπτουν από την γεωσύνθεση. Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση μεταξύ διαφόρων αργιλοπυριτικών υλικών με αλκαλικά πυριτικά μέταλλα κάτω από ισχυρές αλκαλικές συνθήκες και τον σχηματισμό πολυμερικών δεσμών -Si-O-Al-O-. Ο χρόνος αντίδρασης είναι σύντομος έχοντας ως αποτέλεσμα τη μετατροπή σε άμορφες ή ημικρυσταλλικές τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία συμπύκνωσης. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της γεωσύνθεσης είναι η χρήση βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροιόντων ως πρώτες ύλες.

Ο Joseph Davidovits ήταν ο πρώτος που ανέπτυξε αυτά τα υλικά και καθιέρωσε τον όρο «γεωπολυμερές». Η δημιουργία των γεωπολυμερών υλικών ήταν αποτέλεσμα έρευνας για την ανάπτυξη πυριάντοχων, μη αναφλέξιμων και ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες υλικών για χρήση τους στην παραγωγή δομικών στοιχείων κτιρίων και σηράγγων.

Συμπερασματικά, τα γεωπολυμερή αποτελούν μια νέα κατηγορία υλικών, τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να δώσουν προϊόντα με πολύ βελτιωμένες ιδιότητες. Παρόλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να διερευνηθεί πλήρως ο συσχετισμός των συνθηκών σύνθεσης τους με την μικροδομή και τις ιδιότητες τους. Πρόκειται για υλικά που μπορούν να παρασκευαστούν επιλέγοντας τις πρώτες ύλες και τις συνθήκες σύνθεσης με τέτοιο τρόπο ώστε τα τελικά προϊόντα να εξυπηρετούν τις ανάγκες μιας συγκεκριμένης εφαρμογής. Η δυνατότητα τους να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία εξαρτάται από την ικανότητά τους να διαθέτουν ιδιότητες οι οποίες να ικανοποιούν τις προδιαγραφές που τίθενται ανεξάρτητα με το αν διαθέτουν μεμονωμένα ιδιαίτερα βελτιωμένη κάποια ιδιότητα [2].

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Ο βασικός μηχανισμός ενεργοποίησης που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού πιθανώς να έχει χρησιμοποιηθεί ήδη στην αρχαία Μεσοποταμία, στην Αίγυπτο και στη Ρώμη, ενώ στη σύγχρονη εποχή η ανάπτυξη του ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940 με την εργασία του Purdon (Purdon 1940).

Σύμφωνα με τον Purdon (1940), ο οποίος χρησιμοποίησε σκωρία υψικαμίνων και υδροξείδιο του νατρίου για τη σύνθεση γεωπολυμερών, η διεργασία περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα απελευθέρωση των διαλυτοποιημένων Si, Al και Ca, ενώ στο επόμενο στάδιο με τη δράση του αλκαλικού διαλύματος σχηματίζονται ένυδρες αργιλο-πυριτικές φάσεις. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υδροξείδια των αλκαλίων δρουν ως καταλύτες.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1970, διατυπώθηκε μια αμφιλεγόμενη θεωρία (Davidovits, 1987 και 1988) η οποία για την εποχή εκείνη αλλά και για αρκετά έτη στη συνέχεια βρήκε σημαντική αποδοχή. Υποστηρίχθηκε ότι οι πυραμίδες της Αιγύπτου δεν χτίστηκαν με τον τρόπο που πιστευόταν μέχρι τότε, αλλά οι ογκόλιθοί τους χυτεύτηκαν επί τόπου και αφέθηκαν να στερεοποιηθούν δημιουργώντας έτσι ένα τεχνητό ζεολιθικό πέτρωμα. Ερευνητικά προγράμματα που εκπονήθηκαν στη συνέχεια ώστε να αποδειχθεί η παραπάνω θεωρία, οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας ορυκτών με συνδετικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται «γεωπολυμερή» λόγω των ομοιοτήτων τους με τα οργανικά πολυμερή (Davidovits, 1994).[3]

Πρόσφατα μάλιστα δημοσιεύθηκε μία νέα έρευνα πάνω στα μνημεία της **Tiahuanaco,στη Βολιβία.** Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι τεχνίτες πήραν φυσικά

φρεσκό και διαβρωμένο βράχο όπως ο κόκκινος ψαμμίτης από το κοντινό βουνό και μη στερεοποιημένο ηφαιστειακό πορώλιθο από το κοντινό ηφαίστειο ,Cerro Kapia στο Περού για να σχηματιστεί ανδεσίτης. Δημιουργούσαν το συνδετικό αυτό υλικό από άλατα ανθρακικού νατρίου από την Laguna Cachi στην έρημο Altiplano, σχηματίζοντας κόκκινο ψαμμίτη. Για τον γκρίζο ανδεσίτη, εφευρέθηκαν ένα οργανο-ανόργανο συνδετικό υλικό βασισμένο σε φυσικά οργανικά οξέα που εξάγονται από τοπικά φυτά και άλλα φυσικά αντιδραστήρια. Το τσιμέντο αυτό στη συνέχεια χύθηκε σε καλούπια και σκληρύνθηκε για μερικούς μήνες.[4]

Από το 1979 έως το 1995, δημοσιεύτηκαν από τον Davidovits και την ομάδα του πολλές ανακοινώσεις και πατέντες όσον αφορά σε θέματα γεωπολυμερισμού. Οι πατέντες αυτές περιλαμβάνουν τη σύνθεση άργιλο-πυριτικών πολυμερικών ενώσεων σε μορφή στερεού διαλύματος σε θερμοκρασίες έως 120 °C, μεθόδους σύνθεσης γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού και μεθόδους σύνθεσης άργιλο-πυριτικού γεωπολυμερούς σε ένυδρη μορφή. Από το 1996 και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά άργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα άργιλο-πυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Στη συνέχεια οι έρευνες εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς. Οι δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τις παραπάνω έρευνες καλύπτουν ερευνητικά αντικείμενα που αφορούν στον γεωπολυμερισμό φυσικών ορυκτών και ιπτάμενης τέφρας καθώς και στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας [5, 6, 7]

1.3 Μηχανισμός γεωπολυμερισμού

Στον γεωπολυμερισμό, αρχικά τα αργιλοπυριτικά οξείδια διαλυτοποιούνται στο αλκαλικό διάλυμα και έπειτα τα διαλυτοποιημένα ιόντα Al και Si διαχέονται από την επιφάνεια των σωματιδίων στον εσωτερικό χώρο αυτών. Τελικά, σχηματίζεται μια gel φάση από τον πολυμερισμό του πρόσθετου πυριτικού διαλύματος και των ιόντων Al και Si.[8]
Ανάλογα με τη θερμοκρασία συμπύκνωσης τα γεωπολυμερή μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Τα άμορφα γεωπολυμερή λαμβάνονται στους 20-90°C, ενώ τα ημικρυσταλλικά στους 150-1200°C.[8]

Για την σύνθεση γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά υλικά είναι απαραίτητα δύο βασικά στάδια[8,9-14]:

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

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

Ο μηχανισμός της αντίδρασης του γεωπολυμερούς φαίνεται παρακάτω:

$$n(Si_2O_5,Al_2O_2) + 2nSiO_2 + 4nH_2O + NaOH/KOH \rightarrow n(OH)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)_3$$

$$|$$

$$(OH)_2$$

$$|\qquad |\qquad |$$

$$n(OH)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)_3 + NaOH/KOH \rightarrow (Na,K)^{(+)}\text{-}(Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}\text{-}O\text{-}Si\text{-}O\text{-}) + 4nH_2O$$

$$|\qquad\qquad\qquad\qquad |\qquad |\qquad |$$

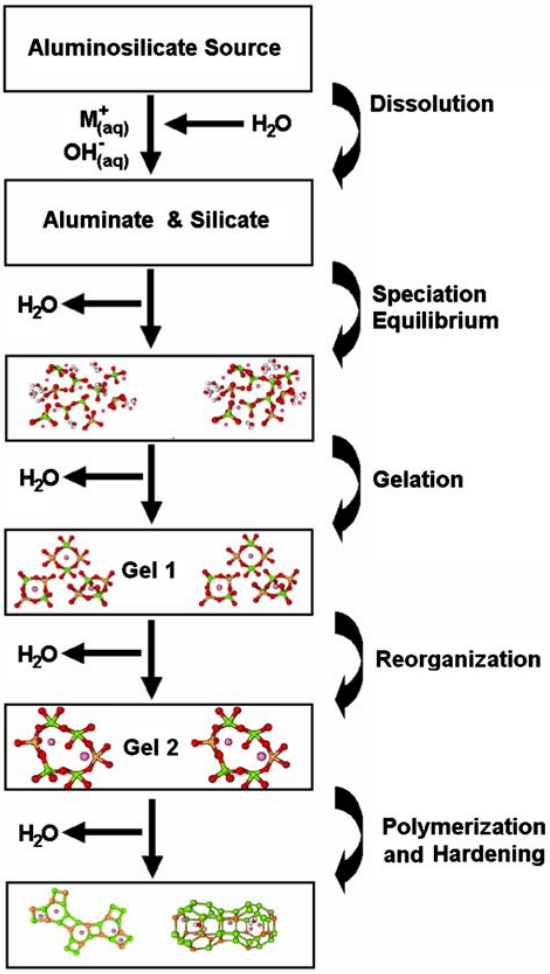
$$(OH)_2 \qquad\qquad\qquad\qquad O\quad O\qquad O$$

$$|\qquad |\qquad |$$

Συνοπτικά, ο γεωπολυμερισμός πραγματοποιείται στα εξής στάδια[15]:

1. Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
2. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
3. Πολυμερισμός μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
4. Σχηματισμός άμορφων έως ημι-κρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.
5. Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλο-πυριτικές ενώσεις
6. Στερεοποίηση του αργιλο-πυριτικού gel

Σχηματικά απεικονίζονται τα στάδια παρακάτω(Σχήμα 2)[16]:



Σχήμα 2. Απεικόνιση των σταδίων του γεωπολυμερισμού

1.4. Δομή γεωπολυμερών

Όσον αφορά τη δομή των γεωπολυμερών ο Davidovits πρότεινε τον παρακάτω εμπειρικό τύπο:

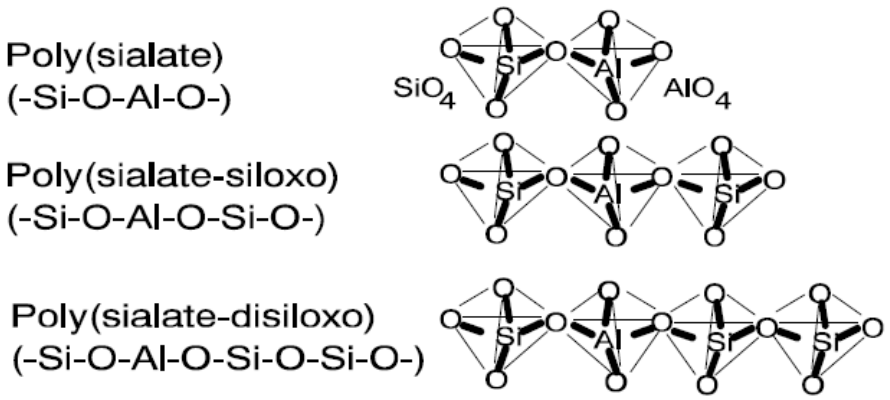
$$M_n[-(Si\text{-}O_2)_z\text{-}Al\text{-}O]_n \cdot wH_2O$$

όπου το **M** είναι ένα αλκάλιο, το **z** είναι ο λόγος Si/Al και έχει τιμές 1, 2 ή 3 και το **n** είναι ο βαθμός πολυμερισμού. Με βάση τον λόγο Si/Al μπορεί να οριστούν τρείς μονομερείς μονάδες[17,18-23]:

Polysialate (PS): Si/Al= 1, τα οποία βασίζονται στο μονομερές sialate [-Si-O-Al-O-]. Αποτελούνται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου[2]

Polysialatesiloxo (PSS): 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.[2]

Polysialatedisiloxo (PSDS): Si/Al=3, βασική μονάδα των οποίων είναι το sialate disiloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]. Υπάρχουν τρία ισόμορφα, 2 γραμμικά, 2 διακλαδωμένα και 2 κυκλικά.[2]



Σχήμα 3. Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al

1.5. Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν αρκετές εφαρμογές στη σύγχρονη βιομηχανία και ειδικότερα σε αυτή των κατασκευών ενώ βρίσκει εφαρμογή και σε άλλους τομείς , όπως η διαχείρηση-στερεοποίηση τοξικών αποβλήτων. Τα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών όπως η ταχεία ανάπτυξη αντοχών, η ικανότητα να ''ακινητοποιούν'' τοξικά απόβλητα, η μηδαμινή συμβολή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες τα μετατρέπουν σε υλικά τα οποία αποκτούν μεγάλο ενδιαφέρον. Όπως προαναφέρθηκε εφαρμογές των γεωπολυμερών εμφανίζονται από την αρχαιότητα, ενώ τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο τα γεωπολυμερή εμφανίζονται σε διάφορες εφαρμογές.

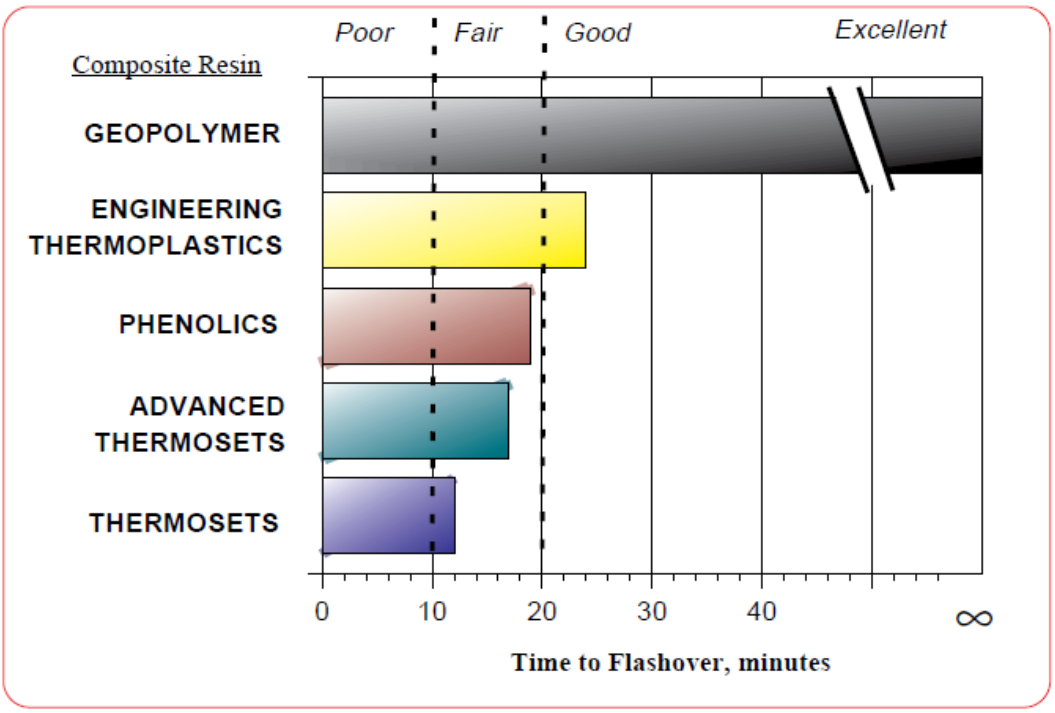
Παρακατω γίνεται μία προσπάθεια να αναφερθούν ορισμένες εφαρμογές των γεωπολυμερών.

1.5.1 Δομικά υλικά-κατασκευές

Η ταχεία πήξη των γεωπολυμερών δημιουργεί τις πρώτες 4 ώρες αντοχές 15-20MPa στους 20°C. Μετά από 28 μέρες αναπτυσσονται αντοχές της τάξης των 70-100MPa. Αυτή τους η ιδιότητα τα κάνει ιδανικά για κατασκευές που είναι αναγκαία η ταχεία ανάπτυξη αντοχών όπως αποκατάσταση αυτοκινητόδρομων, διαδρόμων προσγείωσης και απογείωσης[17].

Η ταχεία ανάπτυξη αντοχών και το γρήγορο σετάρισμα του υλικού δίνει τη δυνατότητα στο να μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα γεωπολυμερή σε έργα στήριξης και υποστήλωσης σε ορυχεία[24].

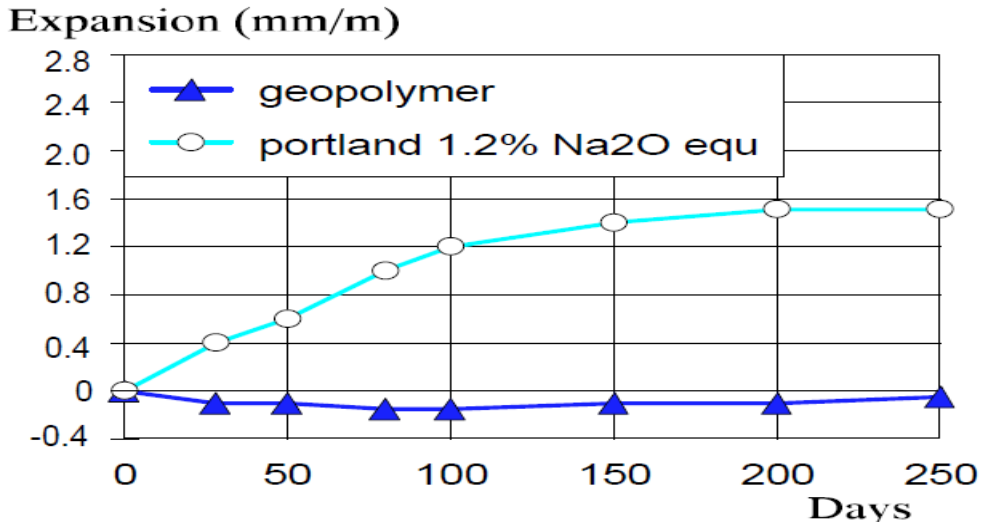
Μία ακόμη ίδιότητα των γεπολυμερών είναι η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω της ιδιότητάς τους να αντέχουν σε θερμοκρασίες εως 1200°C, τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υλικών που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι άλλα υλικά όπως τα θερμοπλαστικά αντέχουν σε πολύ μικρότερες. Μάλιστα στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται και ο χρόνος μέχρι την ανάφλεξη των γεωπολυμερών σε σύγκριση με άλλα υλικά[25].



Διάγραμμα 1. Χρόνος ανάφλεξης γεωπολυμερών σε σύγκριση με άλλα υλικά

Λόγω, λοιπόν αυτής τους της ιδιότητας έχουν αξιοποιηθεί από την αεροπορία για την κατασκευή διαφόρων μερών των αεροπλάνων με κυριότερα το ταβάνι, τους τοίχους, τα χωρίσματα, μέρη δηλαδή που η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες σε περίπτωση βλάβης ή φωτιάς είναι αναγκαία[26].

Επίσης, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ανθεκτικότητα στα αλκάλια. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε Al αποτρέπεται η διόγκωση λόγω της αλκαλικής αντίδρασης. Στο διάγραμμα φαίνεται η διόγκωση που υπέστησαν δοκίμια τσιμέντου Portland και δοκίμια γεωπολυμερών[17].



Διάγραμμα 2. Απεικόνιση της διόγκωσης δοκιμίων γεωπολυμερων-τσιμεντου Portland

1.5.2. Στερεοποίηση τοξικών αποβλήτων

Το γεωπολυμερές έχει την ικανότητα να απορροφά τοξικά χημικά απόβλητα. Μπορούν να ''ακινητοποιούν'' επικίνδυνα απόβλητα εντός της γεωπολυμερούς μήτρας. Τα επικίνδυνα στοιχεία που υπάρχουν στα απόβλητα υλικά που αναμιγνύονται με τις ενώσεις του γεωπολυμερούς "κλειδώνονται" στο τρισδιάστατο πλαίσιο της γεωπολυμερούς μήτρας. Αυτό τα κάνει ιδανικά για συστήματα διαχείρησης τοξικών αποβλήτων καθώς δεν είναι αναγκαίος ο έλεγχος της διαδικασίας λόγω της χαμηλής τους υδροπερατότητας[17].

Πίνακας 1. Παρουσίαση υδροπερατότητας διαφόρων υλικών

ΥΛΙΚΟ	ΥΔΡΟΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ(cm/s)
ΑΜΜΟΣ	**10^{-1} με 10^{-3}**
ΑΡΓΙΛΟΣ	**10^{-7}**
ΓΡΑΝΙΤΗΣ	**10^{-10}**
ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΑΠΟ ΙΤ	**10^{-6}**
ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND	**10^{-10}**
ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ	**10^{-9}**

Λόγω της χαμηλής υδροπερατότητας τα γεωπολυμερή μπορούν ανα χρησιμοποιηθούν για την πιφανειακή κάλυψη των χώρων εναπόθεσης αποβλήτων και χώρων υγειονομικής ταφής, δημιουργώντας μία επιφάνεια στην οποία δύσκολα θα περνά νερό και η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ανοικοδόμηση[12].

Επίσης λόγω της χαμηλής υδροπερατότητας , της ταχείας ανάπτυξης αντοχών , του γρήγορου σεταρίσματος αλλά και της δυνατότητας του να μην αντιδρούν με άλλα υλικά , τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατασκευή κατακόρυφων φραγμάτων και δομών ελέγχου του νερού αλλά και για σωληνωτές κατασκευές συλλογής στραγγισμάτων[24].

1.5.3. Συμβολή στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου

Η παραγωγή του τσιμέντου συμβάλλει στη διόγκωση του φαινομένου του θερμοκηπιου. Η παραγωγή του τσιμέντου ακολουθεί την παρακάτω αντίδραση:

$$5CaCO_3 + 2SiO_2 \Rightarrow (3CaO,SiO_2)(2CaO,SiO_2) + 5CO_2$$

Πιο αναλυτικά η παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου ισούται με την απελευθέρωση 1 τόνου CO2. Η αντιδραση του γεωπολυμερισμού σε αντίθεση με την αντίδραση του τσιμέντου δεν οδηγεί σε εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα δημιουργώντας υλικά με παρόμοιες ή και καλύτερες ιδιότητες[17].

1.6 Πρώτες ύλες

1.6.1 Ιπτάμενη τέφρα

Ο άνθρακας είναι ένα ευρέως διαδεδομένο ορυκτό καύσιμο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με σχετικά χαμηλό κόστος και οι μεγάλες αποδόσεις στην παραγωγή της ενέργειας. Χρησιμοποιούνται περίπου 7.1 δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα σε παγκόσμιο επίπεδο κάθε χρόνο.Τα κύρια απόβλητα καύσης άνθρακα είναι ιπτάμενη τέφρα, προϊόντα αποθείωσης καυσαερίων, και σκωρία από τους λέβητες. Αυτά τα απόβλητα χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρώτες ύλες για την κατασκευαστική βιομηχανία στην παραγωγή κλίνκερ ή ως προϊόντα ανάμειξης σε τσιμέντα και σκυροδέματα.Ωστόσο, η πλειοψηφία από αυτά τα υλικά αποστέλλονται τελικά σε χώρους υγειονομικής ταφής.[1]

Η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (FA) διαδραματίζει επί του παρόντος σημαντικό ρόλο στην αγορά του σκυροδέματος και τσιμέντου λόγω του χαμηλού κόστους και της ικανότητας να συμμετέχει στην ποζολανική αντίδραση και γι αυτό και έχει μπει και στο επίκενρο της συζήτησης για να αποτελέσει την πρώτη ύλη για τα γεωπολυμερή.[1]

Τα κύρια συστατικά της είναι SiO_2 και Al_2O_3 , ενώ δευτερεύοντα συστατικά της μπορεί να είναι το CaO, Fe_2O_3 , MgO κ.α. Η ΙΤ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως πρώτη ύλη για την σύνθεση των γεωπολυμερών λόγω της αργιλοπυριτικής της σύστασης, της χαμηλής απαίτησης σε νερό, της υψηλής εργασιμότητας και της μεγάλης διαθεσιμότητας της.[27]

Η ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα βρέθηκε να έχει σημαντική επίδραση στο προκύπτον γεωπολυμερές, σχηματίζοντας ενυδατωμένα προϊόντα όπως ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH), μαζί με το πυριτικό αργιλικό άλας. Ακόμα και τέφρες τύπου F σύμφωνα με την ASTM C-618, δηλαδή χαμηλού ασβεστίου, μπορεί να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο προκύπτον γεωπολυμερές. [28]

Η ΙΤ παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στην σύσταση της οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Επιπλέον, υπόψιν πρέπει να ληφθεί και η χαμηλή δραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των μορίων της και τα δραστικά μόρια SiO_2 και Al_2O_3 [15].

Ιπτάμενη τέφρα στην Ελλάδα

Αρχικά, είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι η βασικότερη διάκριση λόγω της χημικής σύστασης είναι αυτή που προκύπτει από την τιμή του λόγου *CaO/SiO2* που κατατάσσει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

α) Τέφρες βασικές ή υψηλής ασβέστου (HA) ή Calcareous fly ashes

β) Τέφρες όξινες ή χαμηλής ασβέστου (LA) ή Siliceous fly ash

Τέφρες που χαρακτηρίζονται βασικές, έχουν συντελεστή *CaO/SiO2 >= 1* ενώ τέφρες με *CaO/SiO2 < 0.3* χαρακτηρίζονται ως όξινες.[29]

Στην χώρα μας, στους ενεργειακούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας παράγονται κατά κανόνα βασικές τέφρες *(CaO/SiO2 = 0.86-1.40)*, ενώ στους σταθμούς της Μεγαλόπολης όξινες *(CaO/SiO2 = 0.25-0.38)*.Παρακάτω παρουσιάζεται πίνακας με τη χημική σύσταση του τσιμέντου Portland και των Ιπταμ. Τεφρών της Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας[29].

Πίνακας 2. Χημική σύσταση του τσιμέντου Portland και των Ιπταμ. Τεφρών της Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας

Οξείδια	***Κλίνκερ Τσιμέντου Portland (%)***	***Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης (%)***	***Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας (%)***
SiO_2	22,5	40 – 45	25 – 35
Al_2O_3	5,5	15 – 20	15 – 20
Fe_2O_3	2,5	7 – 8	5 – 7
CaO	66	12 – 15 (ελευθ. 0)	30 – 35 (ελ.10 –15)
MgO	1,35	≅ 2	≅ 3
SO_3	0,6	1,5 – 2,5	4 – 8
K_2O	0,75	1,5 – 2,0	1,0
Na_2O	0,40	≅ 0,5	0,6 – 0,8
TiO_2	≅ 0,25	≅ 0,8	≅ 0,5
Απώλεια πύρωσης	0,15	2	5
Αδιαλ. υπόλειμμα	0,10	45	20

Οι κυριότερες από τις εφαρμογες της τέφρας στην Ελλάδα είναι[29]:

- Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- Σαν υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα
- Σαν υδραυλικό συνδετικό υλικό σε μίγμα με CaO
- Στην κατασκευή ελαφροβαρών τσιμεντολίθων και αδρανών
- Στο αεριομπετόν και ασφαλτομπετόν

- Στην κεραμική και πλινθοποιία
- Στην γεωργία και εξουδετέρωση όξινων εδαφών
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην ανάκτηση ιχνοστοιχείων
- Στη χημεία για προσροφητικές και καταλυτικές δράσεις
- Στη βιομηχανία πλαστικών (υλικό πλήρωσης PVC, πολυστυρολίου και αφρωδών υλικών)
- Στη βιομηχανία χρωμάτων
- Στην κατασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος
- Στην απορρύπανση
- Στον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία

Από όσα αναφέρθηκαν φαίνεται ότι έχει διαπιστωθεί μεγάλο εύρος τεχνικών δυνατοτήτων αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, και έτσι σήμερα οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται περισσότερο προς την αξιοποίηση των ήδη γνωστών και λιγότερο στην εξεύρεση νέων εφαρμογών[29].

Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας υπολογίζεται (2001) σε 13 εκατ. τόννους και σε σύγκριση με την μέση παραγωγή της δεκαετίας του 80 (περ. 5-6 εκατ. τόννους) και του 90 (περ. 7-10 εκατ τόννους), παρουσιάζει μεγάλη αύξηση[29].

Οι προσπάθειες για την αξιοποίηση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών και των δύο πεδίων ξεκίνησαν την δεκαετία του ΄70 . Οι ερευνητικές προσπάθειες από τότε μέχρι σήμερα σε μεγάλο βαθμό αφορούν την αξιοποίηση των ιπτάμενων τεφρών των ενεργειακών σταθμών της Δυτικής Μακεδονίας η ποσότητα των οποίων ανήλθε σε 9.5*106 τόννους ετησίως (2001). Οι προτάσεις για την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαίδας αφορούν στη χρησιμοποιησή της σαν υδραυλικό υλικό σε πρόσμιξη με κλίνκερ τσιμέντου εφ’ όσον έχει λόγο CaO / SiO2 >= 1 και συνεπώς παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες[29] .

Επίσης χρησιμοποίηθηκε (1995-1997) σαν κυλινδρούμενο σκυρόδεμα στην κατασκευή από τη Δ.Ε.Η. του φράγματος της Πλατανόβρυσης (Δράμα) [29].

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν ανακοινωθεί προτάσεις χωρίς να έχουν ακόμα εφαρμοστεί και οποίες αφορούν στην αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαίδας σαν[29]:

- Υλικό εμποτισμού εδαφών
- Υλικό οδοστρωσίας
- Υλικό εξυγίανσης υδατικών βιομηχανικών αποβλήτων.

1.6.2 Απόβλητα κατασκευών

Περίπου το 45% των συνολικών αποβλήτων που προκύπτουν από κατασκευαστικές διεργασίες είναι απόβλητα κεραμικού τύπου,τα οποία παράγονται από δύο κύριες πηγές:

- Απόβλητα που παράγονται από κατεδαφίσεις και κατασκευαστικές δραστηριότητες: συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων: σκυρόδεμα, τούβλα, κεραμίδια και κεραμικά υλικά.
- Απόβλητα που παράγονται από τη βιομηχανία κεραμικών: συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων από θερμικές διεργασίες ή από την κατασκευή τούβλων, πλακάκια και δομικά υλικά.

Αυτά τα απόβλητα ταξινομούνται γενικά ως μη επικίνδυνα, εφόσον δεν υπάρχει σε αυτά αμίαντος. Σύμφωνα με τους Dahlbo et al., το σύστημα διαχείρησης απορριμμάτων κατασκευών και κατεδαφίσεων της ΕΕ πρέπει να ενημερωθεί και να τροποποιηθεί σημαντικά προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος της ανακύκλωσης τουλάχιστον 70% το 2020, όπως προτείνεται δηλαδή και από την οδηγία για τα απόβλητα της ΕΕ (2008/98 / ΕΚ). Ωστόσο, τα βασικά προβλήματα στη χρήση των αποβλήτων που παράγονται από τις κατεδαφίσεις σχετίζονται με την έλλειψη του ελέγχου της σύνθεσης (που είναι πολύ ετερογενής) και την δυσκολία απομάκρυνσης ορισμένων προσμείξεων, π.χ. ξύλο, χαρτί,γύψο, γυαλί, καουτσούκ, μεταξύ άλλων[1]. Η Ευρωπαϊκή Ένωση ορίζει με την κοινοτική νομοθεσία το γενικό πλαίσιο διαχείρισης των αποβλήτων και τις προθεσμίες εντός των οποίων οι χώρες μέλη θα πρέπει να συμμορφωθούν και να εναρμονίσουν την εθνική τους νομοθεσία. Η κάθε χώρα, ανάλογα με τις ιδιαιτερότητές της, αναπτύσσει την εθνική νομοθεσία σε συμφωνία με τις βασικές αρχές της κοινοτικής νομοθεσίας[30].

Ωστόσο σε Ευρωπαϊκό επίπεδο η διαχείριση των ΑΕΚΚ βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, έναντι άλλων αποβλήτων, κυρίως εξαιτίας της έλλειψης εξειδικευμένου Ευρωπαϊκού θεσμικού πλαισίου και συγκεκριμένων στόχων, μέχρι το 2008 που τέθηκαν με την Οδηγία Πλαίσιο για τα Απόβλητα 2008/98/ΕΚ[30].

Η έλλειψη συγκεκριμένου θεσμικού πλαισίου και στόχων σε Ευρωπαϊκό επίπεδο έως το 2008 οδήγησε σε σημαντικές διαφορές ανά Κράτος – Μέλος της Ε.Ε., όπου κάποιες χώρες έχουν πρόσφατα ξεκινήσει και δεν ξεπερνούν βαθμό ανακύκλωσης του 10% (π.χ. Ελλάδα), ενώ άλλες χώρες επιτυγχάνουν βαθμό ανακύκλωσης άνω του 90% (π.χ. Δανία)[30].

Εντωμεταξύ κάποιες αναπτυγμένες χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης ανέπτυξαν ήδη ένα πλαίσιο υποστήριξης / προώθησης της στρατηγικής διαχείρισης των ΑΕΚΚ με τη χρήση διαφόρων εργαλείων και πρακτικών. Η στήριξη της στρατηγικής αυτής εκφράζεται με την ενθάρρυνση εθελοντικών συμφωνιών και παροχή κινήτρων για την πρόληψη και ελαχιστοποίηση της παραγωγής των αποβλήτων, με την εφαρμογή ειδικών διαδικασιών για δανειοδοτήσεις, με τη θέσπιση απαιτήσεων για αναφορές και εγγραφές, καθώς και με τη χρήση δημοσιονομικών εργαλείων[30].

Οι χώρες που έχουν προχωρήσει και αξιοποιούν τα ΑΕΚΚ, έχουν παράλληλα δημιουργήσει μια αγορά δευτερογενών υλικών, που στηρίζει την αειφόρο ανάπτυξη

της οικονομίας. Στις χώρες αυτές λειτουργούν εδώ και άνω των 10 ετών ειδικές Μονάδες διαχείρισης των ΑΕΚΚ, οι οποίες παραλαμβάνουν τα απόβλητα αυτά και κατόπιν επεξεργασίας τα αξιοποιούν, με σκοπό την παραγωγή δευτερογενών υλικών. Ειδικότερα τα ΑΕΚΚ μπορούν να επαναχρησιμοποιούνται κατόπιν επεξεργασίας, όπως καταδεικνύουν οι σχετικές έρευνες, για παραγωγή τσιμέντου , για άσφαλτο, για άμμο, για σκυρόδεμα, καθώς και για λοιπά οικοδομικά υλικά[30] .

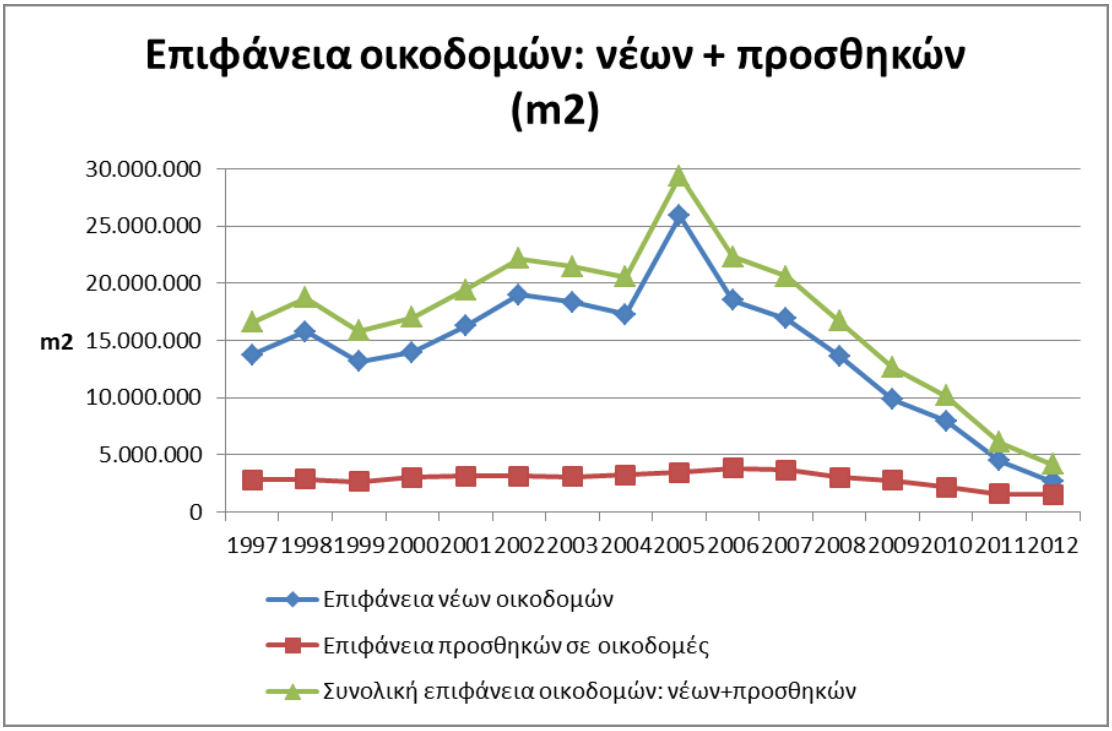
Σε κάθε περίπτωση απαιτείται[30]:

- τόσο ένα σχέδιο αξιοποίησης τους, με συγκεκριμένες πολιτικές, μέτρα, όρους, προδιαγραφές και ανάλυση κόστους – οφέλους
- όσο και η επεξεργασία τους, με σκοπό την απομάκρυνση των τυχόν επικινδύνων αποβλήτων που περιέχονται μέσα τους. Διεθνώς υλοποιούνται εκτενείς έρευνες στο αντικείμενο αυτό, ώστε να μειωθεί ο επικίνδυνος χαρακτήρας των ΑΕΚΚ πριν την τελική τους διάθεση.

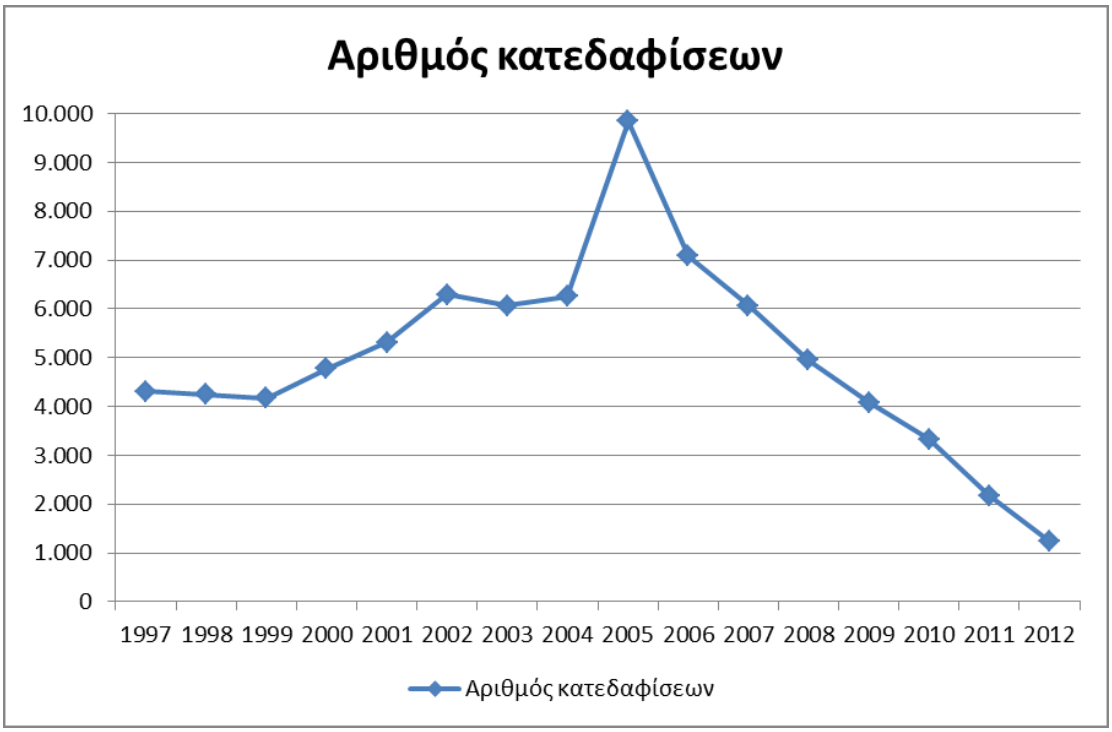
Ορισμένα στατιστικά στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ σε σχέση με τις κατεδαφίσεις στην Ελλάδα.

Πίνακας 3. Στοιχεία οικοδομών και κατεδαφίσεων της ΕΛΣΤΑΤ, 1997-2012[30]

Έτος	Επιφάνεια (m^2) νέων οικοδομών	Επιφάνεια (m^2) προσθηκών σε οικοδομές	Συνολική επιφάνεια(m^2) οικοδομών: νέων + προσθηκών	Αριθμός κατεδαφίσεων
1997	13.725.235	2.833.717	16.558.952	4.305
1998	15.804.099	2.903.118	18.707.217	4.253
1999	13.147.974	2.673.249	15.821.223	4.168
2000	13.975.463	3.052.585	17.028.048	4.770
2001	16.269.724	3.162.856	19.432.580	5.312
2002	18.969.174	3.166.781	22.135.955	6.291
2003	18.361.150	3.116.793	21.477.943	6.067
2004	17.293.633	3.241.423	20.535.056	6.254
2005	25.876.755	3.478.957	29.355.712	9.852
2006	18.494.123	3.837.492	22.331.615	7.085
2007	16.910.545	3.672.416	20.582.961	6.066
2008	13.664.965	3.016.455	16.681.420	4.954
2009	9.833.690	2.776.810	12.610.500	4.088
2010	7.987.904	2.180.627	10.168.531	3.330
2011	4.464.072	1.615.167	6.079.239	2.172
2012	2.641.200	1.526.130	4.167.330	1.238



Διάγραμμα 3. Στατιστικά στοιχεία συνολικής επιφάνειας οικοδομών (νέων και προσθηκών) σε τετραγωνικά μέτρα, ΕΛΣΤΑΤ, 1997-2012[30]



Διάγραμμα 4. Στατιστικά στοιχεία αριθμού κατεδαφίσεων, ΕΛΣΤΑΤ, 1997-2012[30]

Από τα παραπάνω γραφήματα γίνεται εμφανής η επίδραση της οικονομικής ύφεσης στην οικοδομική δραστηριότητα, αφού παρατηρούνται πτωτικές τάσεις στα

καταγραφόμενα στοιχεία οικοδομών και κατεδαφίσεων, ιδιαίτερα μετά το 2009. Αξιοσημείωτη αποτελεί η «κορύφωση» των οικοδομήσεων και αντίστοιχων κατεδαφίσεων κατά το διάστημα της μετα-ολυμπιακής εποχής, ήτοι το 2005, που η χώρα κατέγραφε υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης[30]. Παρ`όλη τη μείωση φαίνεται να υπάρχουν ικανοποιητικές ποσότητες που θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, και ως πρώτη ύλη για τα γεωπολυμερή.
Η χρήση αποβλήτων κατεδάφισης για την παραγωγή ή την ανάπτυξη γεωπολυμερών αποτελεί μία πρόκληση, λαμβάνοντας υπόψη την ποικιλία στη φύση αυτών των αποβλήτων και την επακόλουθη έλλειψη συνοχής σε χημικές και φυσικές ιδιότητες σε απόβλητα από διαφορετικά πηγές. Υπάρχει επίσης υψηλό ενεργειακό και οικονομικό κόστος καθώς απαιτείται μείωση του μεγέθους σωματιδίων ώστε να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη στον γεωπολυμερισμό[1].

Η χρήση ανακυκλωμένων θρυμματισμένων υλικών από τούβλα και άλλα προϊόντα αργίλου ως πρώτες ύλες για την ανάπτυξη γεωπολυμερών είναι επί του παρόντος αρκετά περιορισμένη, αν και μελέτες ,συμπεριλαμβανομένης και της παρούσας διπλωματικής εργασίας, υποδεικνύουν ότι μπορεί να είναι τεχνικά κατορθωτή. Ένας από τους βασικούς περιορισμούς με πρακτική έννοια είναι ο χαμηλός όγκος παραγωγής αποβλήτων κατεδάφισης με βάση άργιλο σε συγκεκριμένη τοποθεσία, καθώς οι περισσότερες δραστηριότητες που δημιουργούν τέτοια απόβλητα είναι μικρού μεγέθους. Ομοίως, η αυξανόμενη ζήτηση για χαμηλού κόστους στέγαση σε πολλές περιοχές του κόσμου έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη των αυτοσχέδιων εργοστασίων τούβλου, των οποίων ο έλεγχος του προϊόντος είναι ελάχιστος, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την πιθανή ποιότητα της πρώτης ύλης μετά το θρυμματισμό.[1]

1.7. Σχεδιασμός πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi

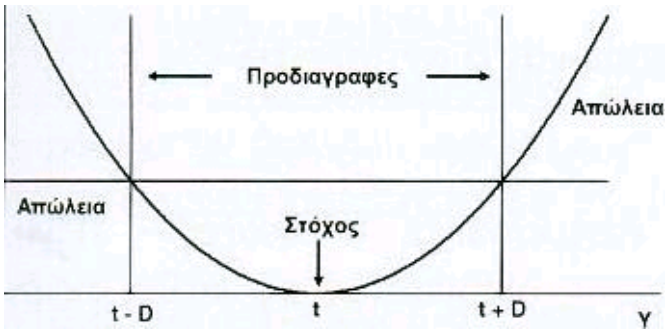
Η μέθοδος Taguchi είναι στατιστική μέθοδος που προτάθηκε από τον Genichi προκειμένου να βελτιώσει την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων και εφαρμόζεται στη μηχανική, τη βιοτεχνολογία, το μάρκετινγκ και τη διαφήμιση.

Στη δεκαετία του 1980, ο Genichi Taguchi έλαβε διεθνή προσοχή για τις ιδέες του ,η οποία άρχισε με τη μετάφραση του έργου του που δημοσιεύτηκε στο Taguchi και Wu (1979). Ο κύριος στόχος της μεθόδου Taguchi είναι ο σχεδιασμός αξιόπιστων συστημάτων που επηρεάζονται από παράγοντες που είναι δύσκολο να ελεγθούν. Η μέθοδος στοχεύει στην προσαρμογή των σχεδιαστικών παραμέτρων (γνωστές ως παράγοντες ελέγχου) προς το βέλτιστο επίπεδο τους, έτσι ώστε η απόκριση του συστήματος να είναι ισχυρή - δηλαδή, να μην είναι ευαίσθητοι σε παράγοντες θορύβου, οι οποίοι είναι αδύνατοι για έλεγχο[31,32,33].

Ο Taguchi έχει πολύ μεγάλη επιρροή στη βιομηχανία. Βασικές εφαρμογές της φιλοσοφίας του περιλαμβάνουν τα εξής[31]:

- Απώλειες λειτουργίας , που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση οικονομικών απωλειών για την κοινωνία λόγω κακής ποιότητας ·
- Η φιλοσοφία του ελέγχου ποιότητας off-line, δηλαδή ο σχεδιασμός προϊόντων και διαδικασιών ώστε να μην είναι ευαίσθητες σε παραμέτρους εκτός του ελέγχου του μηχανικού.

- Καινοτομίες στη στατιστική μελέτη των πειραμάτων Atkinson, Donev, και Tobias, (2007), ιδίως η χρήση μιας συστοιχίας παραγόντων που είναι ανεξέλεγκτοι στην πραγματικότητα αλλά διαφέρουν συστηματικά στο πείραμα.



Διάγραμμα 5.Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας της φιλοσοφίας Taguchi και της «παραδοσιακής» αντιμετώπισης[34].

Οι τεχνικές του Taguchi έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη μηχανική. Το βασικότερο επίπεδο της μεθόδου Taguchi είναι η ο σχεδιασμός των παραμέτρων ,ο οποίος εστιάζει στον καθορισμό των παραμέτρων που οδηγούν στα καλύτερα επίπεδα ποιότητας. Η μέθοδος Taguchi είναι μία ισχυρή και αποτελεσματική μέθοδος σχεδιασμού των διαδικασιών, στις οποίες επιδρούν μια ποικιλία συνθηκών. Για να καθοριστεί ο καλύτερος σχεδιασμός, απαιτείται η χρήση ενός στρατηγικά σχεδιασμένου πειραμάτος, το οποίο εκθέτει το διαδικασία σε διάφορα επίπεδα παραμέτρων σχεδιασμού.Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε και τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία[31-33].

1.7.1.Βελτιστοποίηση διαδικασίας

Αναφέρεται στη διαδικασία ή τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενός συστήματος αποτελεσματικού και λειτουργικού. Η βελτιστοποίηση της διαδικασίας είναι η προσαρμογή της διαδικασίας για τη βελτιστοποίηση ορισμένου συνόλου παραμέτρων χωρίς να παραβιάζονται κάποιοι περιορισμοί. Η πιο κοινοί στόχοι είναι η ελαχιστοποίηση του κόστους, και / ή αποτελεσματικότητα. Αυτό

είναι ένα από τα σημαντικότερα ποσοτικά εργαλεία στη βιομηχανική λήψη αποφάσεων[31].

1.7.2.Τρόπος σχεδιασμού πειραμάτων

Η μέθοδος Taguchi χρησιμοποιεί συνήθως έτοιμες ορθογώνιες διατάξεις και έχουν δυνατότητα να καλύψουν μεγάλο εύρος πειραμάτων. Επίσης, υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο θα αναλυθούν εν συνεχεία τα πειραματικά αποτελέσματα. Τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν για την διεξαγωγή της πειραματικής μελέτης είναι τα εξής[31-33]:

Βήμα 1: Προσδιορισμός της κύριας λειτουργίας, των παρενεργειών και της αποτυχίας

Βήμα 2: Προσδιορισμός του παράγοντα του θορύβου, των συνθηκών της δοκιμής και των ποιοτικών χαρακτηριστικών

Βήμα 3: Προσδιορισμός της λειτουργίας που πρέπει να βελτιστοποιηθεί

Βήμα 4: Προσδιορισμός των παραγόντων ελέγχου και των επιπέδων τους

Βήμα 5: Επιλογή της ορθογώνιας διάταξης

Βήμα 6: Διεξαγωγή του πειράματος

Βήμα 7: Ανάλυση των δεδομένων, πρόβλεψη των βέλτιστων επιπέδων

και της απόδοσης

Βήμα 8: Εκτέλεση του πειράματος επαλήθευσης και σχεδιασμός μελλοντικών δράσεων

1.7.3. Ανάλυση και εξέταση αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Taguchi

Για την ανάλυση και την εξέταση των αποτελεσμάτων ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα[31]:

1. Προσδιορισμός των παραμέτρων με την ANOVA
2. Διεξαγωγή ανάλυσης για τον προσδιορισμό του βέλτιστου επιπέδου των παραγόντων ελέγχου.
3. Εκτέλεση ανάλυσης του ποσοστού επίδρασης των παραγόντων.
4. Επιβεβαίωση των πειραμάτων και σχεδιασμός μελλοντικών εφαρμογών

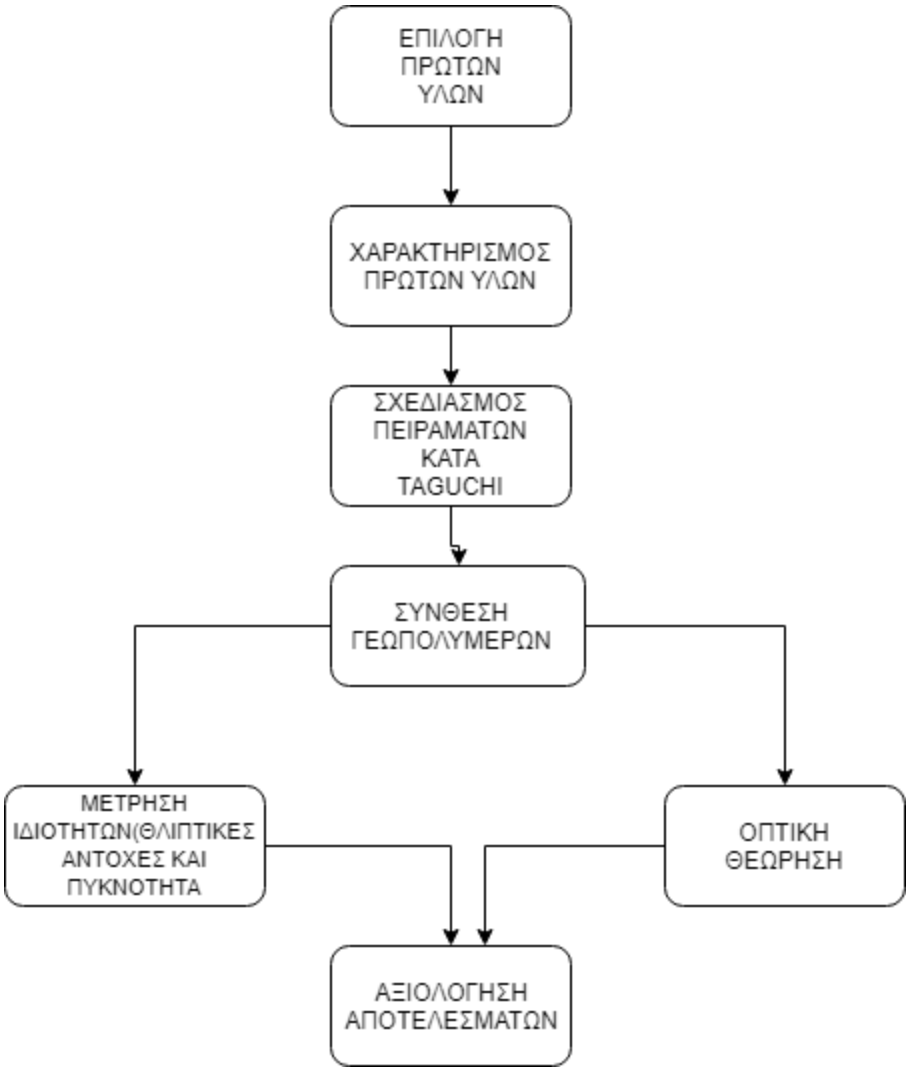
2. Τοποθέτηση θέματος

Την τελευταία δεκαετία ανοίγει όλο και πιο έντονα η συζήτηση γύρω από την κλιματική αλλαγή, την καταστροφή του περιβάλλοντος και άρα την ανάγκη αξιοποίησης νέων πόρων, μορφών ενέργειας και υλικών. Η πραγματικότητα είναι ότι υπάρχει μεγάλη ποσότητα αποβλήτων, τα οποία, σύμφωνα με οδηγίες της ΕΕ προς τα κράτη μέλη(Οδηγία Πλαίσιο για τα Απόβλητα 2008/98/ΕΚ) , αλλά και με βάση τις αυξανόμενες ανάγκες για κατασκευστικά υλικά είναι κάτι παραπάνω από αναγκαίο να αξιοποιηθούν. Ενώ λοιπόν εξελίσσεται αυτή η κουβέντα, μια νέα τεχνολογία, αυτή δηλαδή που μελετάται και σε αυτή τη διπλωματική εργασία, η τεχνολογία των γεωπολυμερών, βγαίνει όλο και περισσότερο στο προσκήνιο. Αυτή η τεχνολογία, όπως θα παρουσιαστεί και στην παρούσα εργασία δίνει τη δυνατότητα αξιοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία, και παραπροϊόντων ,όπως απορρίματα τούβλων από κατασκευαστικά έργα, οικοδομές κτλ.,ώστε αυτά να μετατραπούν έπειτα από συγκεκριμένη διαδικασία , η οποία έχει μηδενικό αντίκτυπο στο περιβάλλον, σε κατασκευαστικά υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες, με αντοχές, μάλιστα παρόμοιες με τα συμβατικά δομικά υλικά.

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Σχεδιασμός πειραμάτων

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι συμπεριφορές δύο πρώτων υλών, ιπτάμενης τέφρας από το εργοστάσιο της ΔΕΗ στη Μεγαλόπολη και απόβλητα ελληνικού τούβλου προκειμένου να γίνει σύνθεση γεωπολυμερών. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να παρουσιάσει τις δυο πρώτες ύλες, τα χαρακτηριστικά τους και τη συμπεριφορά τους, να παρουσιάσει τις διαφορές τους, με τελικό στόχο τη δημιουργία γεωπολυμερών με μέγιστες θλιπτικές αντοχές. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με αριστοποίηση των συνθέσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας από την επιλογή των πρώτων υλών έως την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας από την επιλογή των πρώτων υλών έως την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

3.2. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Προτού γίνει αναφορά στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης των πρώτων υλών είναι αναγκαίο να διεξαχθεί χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, να γίνει αναφορά δηλαδη στη χημική και ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Αρχικά με τη χρήση φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων. Η χημική σύσταση των πρώτων υλών φαίνεται στον παρακάτω πίνακα(Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Χημική σύσταση πρώτων υλών όπως προέκυψε με την μέθοδο ανάλυσης XRF (% w/w).

	ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΑ ΤΟΥΒΛΑ(Α.Τ)	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (Ι.Τ)
SiO2	**43.02**	**44.15**
Al2O3	**10.9**	**16.99**
Fe2O3	**5.9**	**9.36**
CaO	**20.73**	**15.15**
MgO	**3.8**	**2.89**
SO3	**0.2**	**4.6**
K2O	**1.89**	**2**
Na2O	**1.26**	**0.57**
TiO2	**0.61**	**0.75**
P2O5	**0.1**	**0.25**
MnO	**0.13**	**0.07**
Cl	**0.08**	**-**
Cr2O3	**0.06**	**-**
ZrO2	**-**	**-**
SrO	**0,05**	**-**

Παρατηρείται ότι και στις δύο πρώτες ύλες έχουμε ικανοποιητικές ποσότητες SiO_2 και Al_2O_3 κάτι που υποδεικνύει ότι μπορούν και οι δύο να χρησιμοποιηθούν για το γεωπολυμερισμό.

3.2.1 Κοκκομετρική κατανομή ιπτάμενης τέφρας

Η τέφρα αρχικά ήταν και εκείνη όπως και το τούβλο χονδρόκοκκη. Γι αυτό το λόγο αλέστηκε στο μύλο άλεσης για 25 λεπτά έτσι ώστε να έρθει στην κατάλληλη κοκκομετρία, στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί ο γεωπολυμερισμός Η κοκκομετρική κατανομή για την τέφρα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα και από τις τιμές του προκύπτει ότι το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 21.81 μm. Παρακάτω φαίνεται και το αντίστοιχο διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής.

Πίνακας 5. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της ιπτάμενης τέφρας.

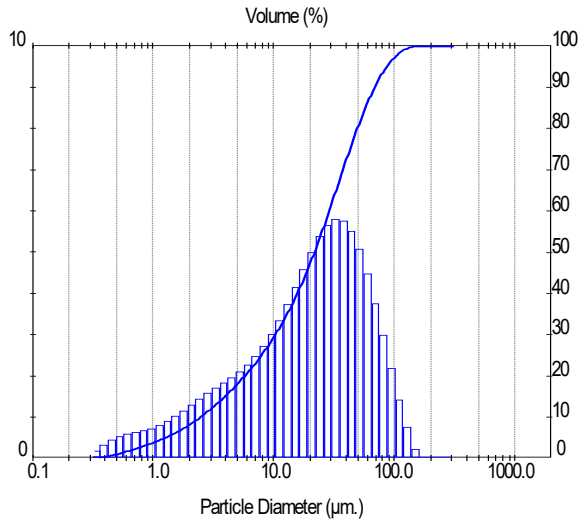
Result: Analysis Table

ID:	Run No: 4	Measured: 30/9/2014 9:24δι
File: ITMA	Rec. No: 2	Analysed: 30/9/2014 9:24δι
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed

Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 17.5 %
Presentation: 4OJD	Analysis: Polydisperse	Residual: 0.284 %
Modifications: -	Killed Data Channels: Low 1; High 0	

Conc. = 0.0167 %Vol	Density = 1.000 g/cm^3	S.S.A.= 1.0019 m^2/g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 29.67 um	D[3, 2] = 5.99 um
D(v, 0.1) = 2.48 um	D(v, 0.5) = 21.81 um	D(v, 0.9) = 68.86 um
Span = 3.043E+00	Uniformity = 9.483E-01	

Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	7.92	12.21	33.60	76.32	92.45
0.36	0.17	2.28	9.22	14.22	37.32	88.91	95.43
0.42	0.49	2.65	10.66	16.57	41.46	103.58	97.61
0.49	0.93	3.09	12.23	19.31	46.03	120.67	99.04
0.58	1.46	3.60	13.92	22.49	51.03	140.58	99.78
0.67	2.05	4.19	15.75	26.20	56.41	163.77	100.00
0.78	2.68	4.88	17.71	30.53	62.06	190.80	100.00
0.91	3.35	5.69	19.81	35.56	67.87	222.28	100.00
1.06	4.07	6.63	22.08	41.43	73.63	258.95	100.00
1.24	4.86	7.72	24.55	48.27	79.15	301.68	100.00
1.44	5.75	9.00	27.26	56.23	84.22		
1.68	6.76	10.48	30.26	65.51	88.69		



Διάγραμμα 6. Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής ιπτάμενης τέφρας

3.2.2 Κοκκομετρική κατανομή απορριπτόμενων τούβλων

Η πρώτη ύλη αρχικά ήταν χονδρόκοκκη. Γι αυτό το λόγο αλέστηκε στο μύλο άλεσης για 25 λεπτά έτσι ώστε να έρθει στην τυπική κοκκομετρία που έχουν τα τσιμεντοειδή υλικά. Η κοκκομετρική κατανομή του τούβλου δίνεται στον ακόλουθο πίνακα. Με βάση τα στοιχεία του πίνακα προκύπτει ότι το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 22.03 μm. Στο παρακάτω σχήμα δίνεται και το διάγραμμα της κοκκομετρικής κατανομής.

Πίνακας 6. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των απορριπτόμενων τούβλων.

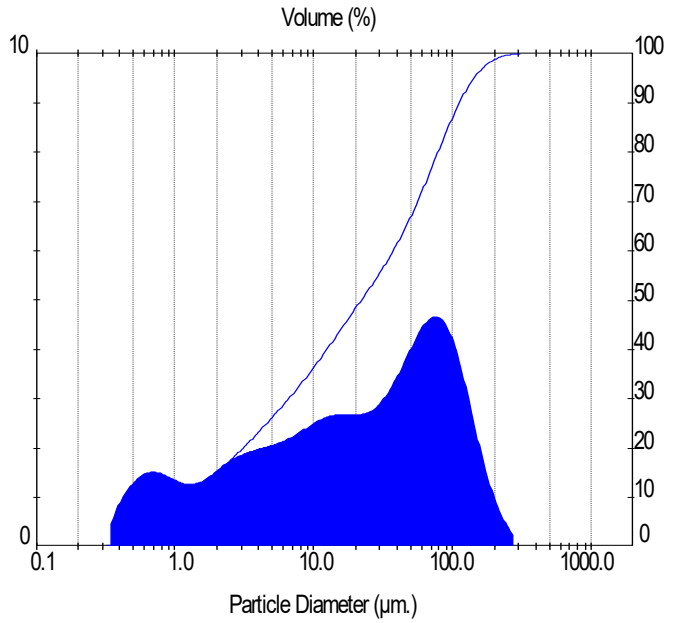
Result: Analysis Table

ID:	Run No: 1	Measured: 22/2/2019 9:37δì
File: B4-15	Rec. No: 1	Analysed: 22/2/2019 9:37δì
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed

Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 19.3 %
Presentation: 4OHD	Analysis: Polydisperse	Residual: 0.331 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0170 %Vol	Density = 1.000 g/cm^3	S.S.A.= 1.6016 m^2/g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 42.37 um	D[3, 2] = 3.75 um
D(v, 0.1) = 1.11 um	D(v, 0.5) = 22.03 um	D(v, 0.9) = 111.76 um
Span = 5.023E+00	Uniformity = 1.621E+00	

Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	14.87	12.21	39.71	76.32	79.13
0.36	0.43	2.28	16.45	14.22	42.35	88.91	83.74
0.42	1.26	2.65	18.17	16.57	45.03	103.58	88.05
0.49	2.41	3.09	19.99	19.31	47.70	120.67	91.80
0.58	3.78	3.60	21.89	22.49	50.37	140.58	94.79
0.67	5.26	4.19	23.86	26.20	53.07	163.77	96.97
0.78	6.77	4.88	25.87	30.53	55.89	190.80	98.42
0.91	8.22	5.69	27.94	35.56	58.93	222.28	99.31
1.06	9.58	6.63	30.08	41.43	62.27	258.95	99.79
1.24	10.86	7.72	32.32	48.27	65.98	301.68	100.00
1.44	12.12	9.00	34.67	56.23	70.07		
1.68	13.43	10.48	37.14	65.51	74.50		



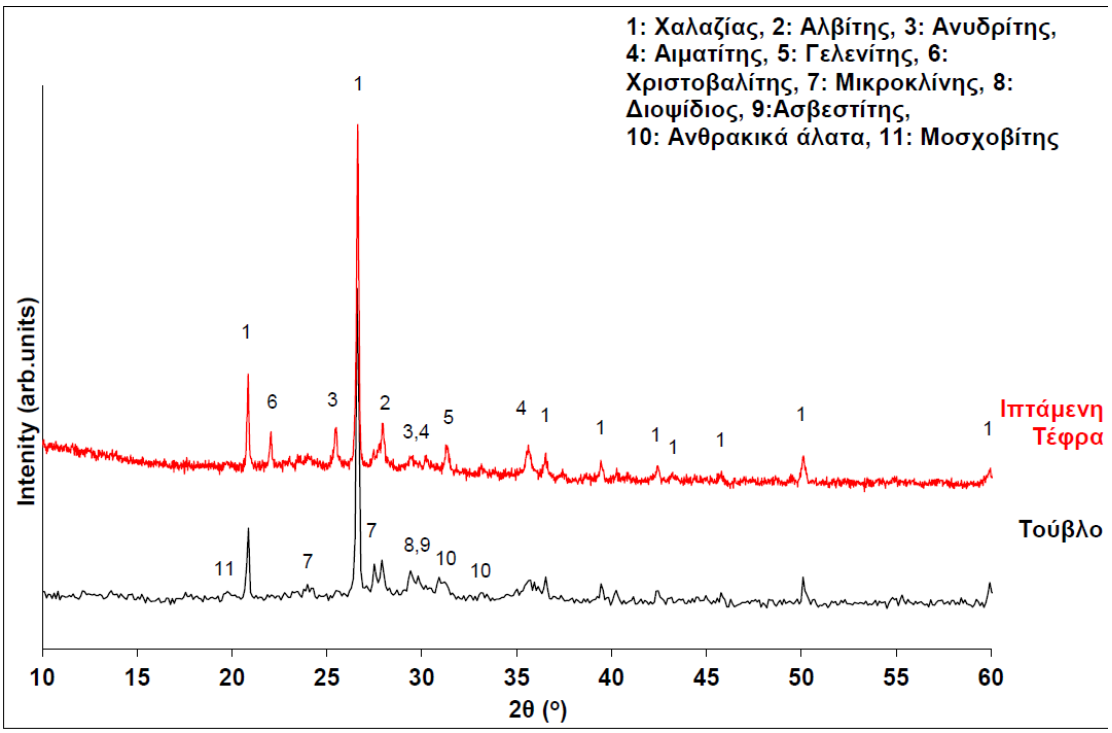
Διάγραμμα 7. Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής απορριπτόμενων τούβλων

3.2.3. Ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών

Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Πριν την διεξαγωγή της συγκεκριμένης μεθόδου ανάλυσης τα δείγματα αλέστηκαν προκειμένου να αποκτήσουν ικανοποιητική λεπτότητα.

Στο Σχήμα 5 φαίνονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα και τα απορριπτόμενα ελληνικά τούβλα που χρησιμοποιήθηκαν.

Συγκεκριμένα στην ιπτάμενη τέφρα οι φάσεις αυτές είναι ο χαλαζίας, ο αλβίτης, ο ανυδρίτης,ο αιματίτης, ο γελενίτης και ο χριστοβαλίτης, ενώ στα απορριπτόμενα τούβλα οι φάσεις αυτές είναι ο χαλαζίας, ο μικροκλίνης, ο διοψίδιος, ο ασβεστίτης, τα ανθρακικά άλατα και ο μοσχοβίτης.



Σχήμα 5. Διάγραμμα XRD για την ιπτάμενη τέφρα και τα απορριπτόμενα τούβλα : 1: Χαλαζίας, 2: Αλβίτης, 3:Ανυδρίτης,4: Αιματίτης, 5:Γελενίτης, 6:Χριστοβαλίτης, 7:Μικροκλίνης, 8:Διοψίδιος, 9:Ασβεστίτης, 10:Ανθρακικά άλατα, 11:Μοσχοβίτης

3.3. Σύνθεση γεωπολυμερών

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα χωριζεται σε τρείς βασικούς άξονες:

1	Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης.
2	Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη
3	Ωρίμανση γεωπολυμερών

Για την παρασκευή του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης χρησιμοποιούνται τα εξής:

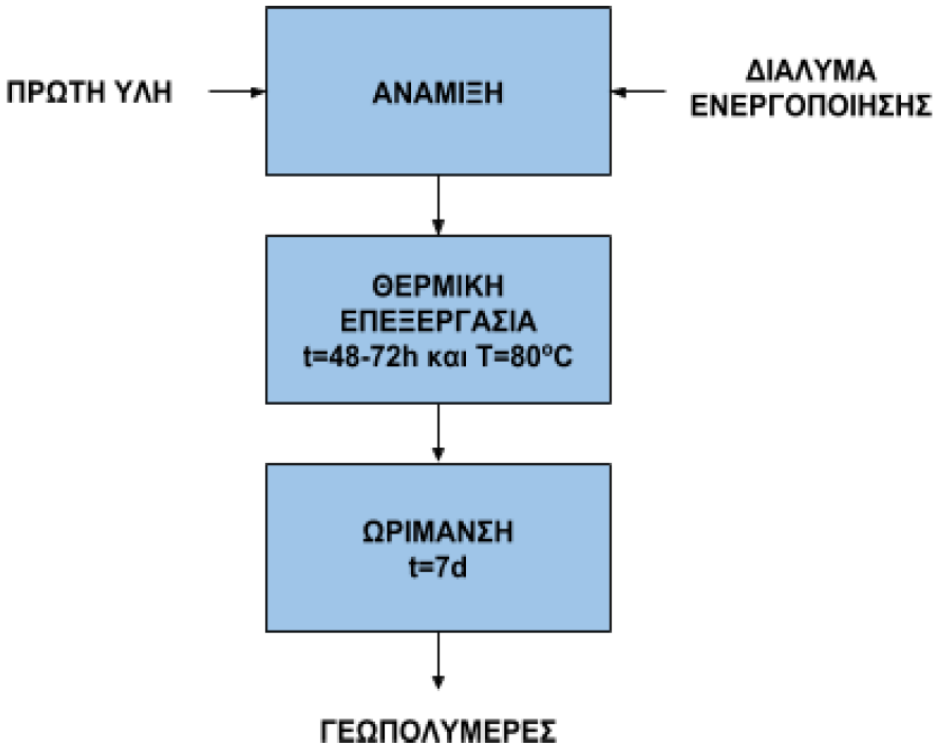
- απιονισμένο νερό
- πηγή αλκαλικού ιόντος(NaOH και KOH[35,36])
- πηγή διαλυτού πυριτίου(Silicon Oxide, 50% in H_2O

Αρχικά με βάση το σχεδιασμό Taguchi, από τον οποίο προκύπτουν οι λόγοι Si/Al, R/Al και Na/R υπολογίζουμε τις απαιτούμενες ποσότητες νερού, NaOH, KOH και διαλυτού πυριτίου. Στη συνέχεια ζυγίζουμε τις ποσότητες αυτές. Ενώ το νερό αναδεύεται προσθέτουμε το καυστικό αλκάλιο και στη συνέχεια σταδιακά προσθέτουμε και την επιθυμητή ποσότητα διαλυτού πυριτίου εφόσον απαιτείται. Μετά, αφήνουμε το διάλυμα να αναδεύεται για μία ώρα έως ότου γίνει διαυγές. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι επειδή είναι εξώθερμη η αντίδραση αμέσως μετά την ανάδευση τοποθετούμε το διάλυμα μέσα σε λουτρό ψυχρού νερού για να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε όλη τη διάρκεια της ανάδευσης τοποθετούμε πανω από το διάλυμα ύαλο ορολογίου για να αποφευχθεί η ενανθράκωση από το CO_2 της ατμόσφαιρας και οι απώλειες νερού.

Αφού το διάλυμα ψυχθεί αναμιγνύεται με την πρώτη ύλη, που επιλέγεται σε κάθε σειρά πειραμάτων του σχεδιασμού του Taguchi , και έχει ζυγιστεί μέσα σε αναδευτήρα. Το μίγμα αναμιγνύεται αρχικά για 90 sec σε χαμηλή ταχύτητα και και μετά άλλα 90 sec σε υψηλή ταχύτητα. Η ανάμειξη σταματάει όταν το μίγμα ομογενοποιηθεί πλήρως.Σε περίπτωση που το μίγμα δεν έχει ομογενοποιηθεί μετά το πέρασμα των 3 min, γίνεται σταδιακή προσθήκη απιονισμένου νερού, η οποία θα υποβοηθήσει τη διαδικασία.
Όταν το μίγμα ομογενοποιηθεί χυτεύεται σε μήτρες 50x50x50, οι οποίες έχουν περαστεί με λάδι. Αρχικά, χυτεύεται η μισή ποσότητα και οι μήτρες δονούνται ήπια με 16 χτύπους. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για την υπόλοιπη ποσότητα. Οι δονήσεις πραγματοποιούνται προκειμένου να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες που περιέχονται στο εσωτερικό της πάστας και για να πετύχουμε έτσι όσο το δυνατό μεγαλύτερη ομοιογένεια στο δοκίμιο.

Όταν ολοκληρωθεί η χύτευση στις μήτρες ακολουθεί η διαδικασία της ωρίμανσης. Αρχικά αφήνουμε για 2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα τις μήτρες και στη συνέχεια τις εισάγουμε σε προθερμασμένο πυριατήριο στους 70oC για 48 ώρες. Αφού περάσουν οι 48 ώρες αφήνουμε τις μήτρες για άλλες 24 ώρες για να γίνει σταδιακή ψύξη των δοκιμίων.Εν συνεχεία,τα δοκίμια αφαιρούνται από τις μήτρες, και φυλάσσονται αεροστεγώς για 4 ημέρες μέχρι τη δοκιμή της αντοχής σε θλίψη.

Το παρακάτω διάγραμμα συνοψίζει τη διαδικασία:



Σχήμα 6.Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών

3.4. Αναλυτικές τεχνικές

3.4.1.Μέτρηση θλιπτικών αντοχών

Μια από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών , την οποία ελέγχουμεκαι στην παρούσα εργασία είναι η αντοχή σε θλιψη. Για τις δοκιμές αντοχών σε θλίψη χρησιμοποιήθηκε η πρέσα TONI TECHNIK 3000 με μέγιστο φορτίο τα 3000 kN. Η πρέσα ασκούσε σταθερά αυξανόμενο φορτίο πάνω στο δοκίμιο μέχρι το σημείο της αστοχίας, δηλαδή μέχρι τη θραύση του δοκιμίου. Τα δοκίμια έπρεπε να έχουν όσο το δυνατό λείες επιφάνειες για να έχουμε ομοιόμορφη κατανομή του φορτίου αλλά και ίδιες διαστάσεις. Λόγω όμως διάφορων αστοχιών κατα τη σύνθεση της πάστας ή αστοχιών κατα τη χύτευση και δονηση της πάστας δεν προέκυπταν όμοια δοκίμια, επομένως παρασκευάζονταν τρία δοκίμια για να προκύψει καλύτερη μέση τιμή.

Εικόνα 1. Απεικόνιση της πρέσας TONI TECHNIK 3000

3.4.2 Μέθοδος XRD

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

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

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

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 ADVANCE. Είναι ένα όργανο, το οποίο χρησιμοποιεί έναν σωλήνα ακτίνων X με άνοδο Cu ως κύρια πηγή δέσμης ακτίνων X. Εκπέμπει 8 kV με αντίστοιχο μήκος κύματος 1,54 A και λειτουργεί στα 40 kV και 40 mA. Ο ανιχνευτής κινείται τόσο γρήγορα όσο η πηγή, ενώ το δείγμα παραμένει ακίνητο. Τα δεδομένα που συλλέγονται αξιολογούνται με λογισμικό Diffrac.Eva v3.1.

Εικόνα 2. Περιθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE

4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η παρούσα εργασία όπως έχει ήδη αναφερθεί αφορά την αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών δομικών υλικών από βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα, δηλαδή, συγκεκριμένα ιπτάμενη τέφρα και τούβλο. Σκοπός είναι να δούμε αν αυτές οι πρώτες ύλες μπορούν να γεωπολυμεριστούν και μετά να συγκριθούν οι δύο πρώτες ύλες. Επίσης, με την ανάμειξη των δύο πρώτων υλών να δούμε αν επιτυγχάνουμε βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών προιόντων.

Η αριστοποίηση των συνθέσεων πραγματοποιείται με τη χρήση ενός πολυπαραγοντικού σχεδιασμού με την μέθοδο Taguchi. Η επιλογή του συγκεκριμένου σχεδιασμού βασίζεται στην ικανότητά του να αποδίδει τις αλληλεπιδράσεις συγκεκριμένων παραμέτρων σε συνδυασμό με μικρό αριθμό πειραμάτων. Ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός Taguchi στην περίπτωση της συγκεκριμένης έρευνας μελετάει την επίδραση 3 παραμέτρων με 4 επίπεδα η καθεμία.Για να γίνει αυτό χρησιμοποιήθηκε η ορθογωνική διάταξη L16(4^3). Οι παράμετροι αυτές είναι:

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

4.1 Γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων που επιλέχθηκαν αλλά και τα επίπεδα των τιμών τους. Είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι για την επιλογή των παραμέτρων και των επιπέδων έχει βοηθήσει η πρότερη έρευνα που έχει γίνει στο εργαστήριο, η οποία φαίνεται και στη βιβλιογραφία[15,37].

Πίνακας 7. Παράμετροι και επίπεδα τιμών για την αριστοποίηση της ιπτάμενης τέφρας

Παράμετροι	Επίπεδα			
	1	2	3	4
Si/Al	2.20	2.60	3.00	3.40
R/Al	0.50	0.75	1.00	1.25
Na/R	0.00	0.35	0.70	1.00

Με βάση το σχεδιασμό των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν 16 πειράματα και μετρήθηκαν οι αντοχές στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Έχοντας ως δεδομένα και τα επίπεδα τιμών που παρουσιάζονται παραπάνω προκύπτει ο παρακάτω πίνακας. Σε αυτόν φαίνονται τα επίπεδα των παραμέτρων αλλά και η μέση τιμή των μετρήσεων των αντοχών για κάθε πείραμα του σχεδιασμού Taguchi.

Πίνακας 8. Πίνακας που παρουσιάζει τα επίπεδα των παραμέτρων αλλά και τη μέση τιμή των μετρήσεων των αντοχών σε γεωπολυμερή από Ι.Τ

ΠΕΙΡΑΜΑ	Si/Al	R/Al	Na/Na+K	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ(MPa)
1	2.200	0.50	0.00	**29.9**
2	2.200	0.75	0.35	**52.1**
3	2.200	1.00	0.70	**48.7**
4	2.200	1.25	1.00	**36.9**
5	2.600	0.50	0.35	**2.2**
6	2.600	0.75	0.00	**7.9**
7	2.600	1.00	1.00	**24.3**
8	2.600	1.25	0.70	**27.3**
9	3.000	0.50	0.70	**0.2**
10	3.000	0.75	1.00	**0.3**
11	3.000	1.00	0.00	**6.9**
12	3.000	1.25	0.35	**40.9**
13	3.400	0.50	1.00	**0.1**
14	3.400	0.75	0.70	**0.2**
15	3.400	1.00	0.35	**1.4**
16	3.400	1.25	0.00	**26.1**

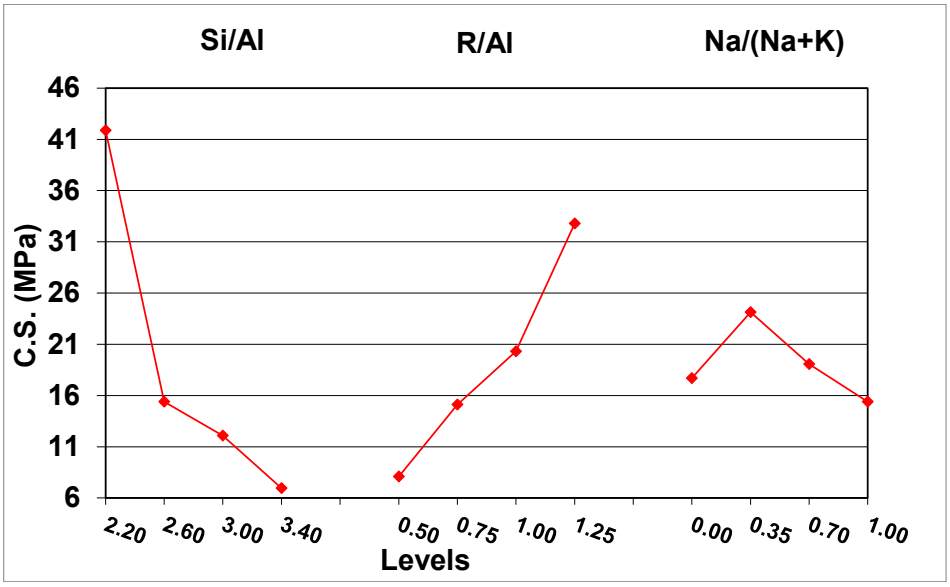
Στο διαγραμμα φαίνεται η σχέση των θλιπτικών αντοχών έπειτα από 7 ημέρες με τους λόγους Si/Al, R/Al και Na/R. Για τη μέτρηση της επίδρασης του κάθε λόγου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ANOVA. Με βάση το διάγραμμα παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη επίδραση είναι από το λόγο Si/Al,σε ποσοστό 54.87%, σε σχέση με τους υπόλοιπους δηλαδή R/Al που επιδρά σε ποσοστό 24.52% και Na/R που επιδρά σε ποσοστό 3.09%.

Στην περίπτωση του λόγου Si/Al παρατηρείται ότι οι αντοχές μειώνονται όσο αυξάνεται ο λόγος. Μάλιστα χωρίς την προσθήκη διαλυτού πυριτίου οι αντοχές έφτασαν τα 41.9 MPa σε λόγο ίσο με 2.20. Από εκεί και πέρα όσο προστίθενται διαλυτό πυρίτιο , δηλαδη μέχρι την επίτευξη λόγου ίσου με 3.40 οι αντοχές μειώνονται, μάλιστα έως τα 6.9 MPa. Επειδή η συγκεκριμένη τέφρα είχε υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, παραλληλα με την αλκαλική ενεργοποίηση δημιουργείται ένα δίκτυο C-S-H και αναπτύσσονται υψηλές αντοχές χωρίς την προσθήκη διαλυτού πυριτίου[38,39].

Όσον αφορά το λόγο R/Al, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα όσο αυξάνεται ο λόγος τόσο αυξάνονται οι θλιπτικές αντοχές. Πιο συγκεκριμένα, αρχίζοντας από λόγο

ίσο με 0.5 επιτυγχάνονται αντοχές ίσες με 8.1 MPa φτάνοντας σε λόγο ίσο με 1.25 στον οποίο επιτυγχάνονται θλιπτικές αντοχές ίσες με 32.8MPa. Για να εξηγηθεί αυτό,αρχικά είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι το αλκάλιο στο διάλυμα ενεργοποίησης χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίηση των ενώσεων Al, Si δημιουργώντας ένα αλκαλικό περιβάλλον και για την εξισορρόπηση του φορτίου στο πλέγμα, δηλαδή τη σταθεροποίησή του. Επομένως, μεγαλύτερη ποσότητα αλκαλίου δημιουργεί αλκαλικό περιβάλλον, βοηθώντας στη καλύτερη διάσπαση πρώτα του πυριτίου και μετά του αργιλίου, ενώ στη συνέχεια βοηθά και στη μεγαλύτερη σταθερότητα του πλέγματος. Παρόλο που δεν φαίνεται στο διάγραμμα(διότι οι επιθυμητές αντοχές έχουν επιτευχθεί), από ένα σημείο και έπειτα η περαιτέρω άυξηση οδηγεί σε μείωση των θλιπτικών αντοχών.

Τη μικρότερη επίδραση την έχει ο λόγος Na/R. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι ενώ στην αρχή με μκρρή αύξηση του λόγου από 0.0 σε 0.35 γίνεται μία άυξηση των αντοχών, από εκει και πέρα όσο αυξάνεται ο λόγος μέχρι την τιμή 1 οι αντοχές μειώνονται κάτι που αποδεικνύει και τη βιβλιογραφία, στην οποία αναφέρεται ότι το καυστικό κάλιο αποδίδει μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές. Πιο συγκεκριμένα, σε τιμή 0.0 επιτυγχάνονται αντοχές 17.7MPa και στην τιμή 0.35 επιτυγχάνονται αντοχές 24,1 MPa , ωστόσο από εκείκαι πέρα με αύξηση του λόγου μειώνεται έως τα 15.4MPa.



Διάγραμμα 8. Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών από Ι.Τ

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η αντοχή της βέλτιστης σύνθεσης είναι 53.2 MPa. Η θλιπτική αντοχή στην ANOVA για 95% στάθμη σημαντικότητας είναι 60.7± 7.9 MPa. Επομένως φαίνεται ότι η πειραματική τιμή συμφωνεί με την προβλεπόμενη, εφόσον εμπίπτει εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης, αποδεικνύοντας έτσι και την ορθότητα των αποτελεσμάτων.

Οπτική θεώρηση

Συνήθως, η δυνατότητα των δοκιμίων να αποδώσουν υψηλές θλιπτικές αντοχές αντικατοπτρίζεται στην εμφάνισή τους. Μακροσκοπικά, η ύπαρξη μεγάλων πόρων, η

εμφάνιση πολλών ρωγμών, η αλλαγή στο χρώμα καθώς και η διάλυση του δοκιμίου κατά το ξεκαλούπωμα είναι ενδεικτικά της απόδοσης χαμηλών μηχανικών αντοχών. Χαρακτηριστικά, όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες, το δοκίμιο του πειράματος 16 (λόγος Si/Al=3.4 και R/Al=1.25) εμφανίζει μόνο κάποιους μικρούς πόρους, σε αντίθεση με το δοκίμιο του πειράματος 14 (λόγος Si/Al=3.4 και R/Al=0.75) που εμφανίζει αρκετούς πόρους, μεγάλες ρωγμές, γύρω στα τοιχώματα και έχει διαλυθεί κατά το ξεκαλούπωμα. Παρόλα αυτά το δοκίμιο του πειράματος 16 λόγο του υψηλού λόγου R/Al εμφανίζει άσπρες περιοχές. Το πρώτο απέδωσε θλιπτική αντοχή 26.1 MPa, ενώ το δεύτερο έφτασε μόλις τα 0.2 MPa. Τέλος, το δοκίμιο του πειράματος 2 (λόγος Si/Al=2.2 , R/Al=0.75, Na/R=0.35) εμφανίζει τις μεγαλύτερες αντοχές (52.1 MPa) ενώ μακροσκοπικά φαίνεται να είναι πιο κοντά στο δοκίμιο της βέλτιστης σύνθεσης.

Εικόνα 3.Παραγόμενα γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα. Αριστερά πάνω απεικονίζεται το δοκίμιο του πειράματος 14, δεξιά πάνω το δοκίμιο του πειράματος 16 και κάτω το δοκίμιο του πειράματος 2.

Σχολιασμός-Βασικά συμπεράσματα

- ✓ Πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση γεωπολυμερών με της χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως πρώτης ύλης.
- ✓ Οι βέλτιστες συνθήκες γεωπολυμερισμού εμφανίζονται σε λογους Si/Al=2.2, R/Al=1.25 και Na/R=0.35.
- ✓ Ο λόγος που συνδέει το πυρίτιο με το αργίλιο της πρώτης ύλης είναι αυτός που έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη μηχανικών αντοχών. Μάλιστα, χωρίς προσθήκη διαλυτού πυριτίου αναπτύσσονται οι μέγιστες θλιπτικές αντοχές, ενώ αυτές μειώνονται με την προσθήκη αυτού.
- ✓ Αν και όπως παρατηρήθηκε η συμβολή του λόγου Na/R είναι μικρή επιβεβαιώνεται ότι το K οδηγεί σε δοκίμια με μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές.

4.2 Γεωπολυμερή απορριπτόμενων τούβλων

Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων που επιλέχθηκαν αλλά και τα επίπεδα των τιμών τους. Είναι αναγκαίο και εδώ να αναφερθεί ότι για την επιλογή των παραμέτρων και των επιπέδων έχει βοηθήσει η πρότερη έρευνα που έχει γίνει στο εργαστήριο, η οποία φαίνεται και στη βιβλιογραφία[15,37].

Πίνακας 9. Παράμετροι και επίπεδα τιμών για την αριστοποίηση των απορριπτόμενων τούβλων(Α.Τ)

Παραμέτροι	Επίπεδα			
	1	2	3	4
Si/Al	3.35	3.80	4.20	4.60
R/Al	0.50	0.75	1.00	1.25
Na/R	0.00	0.35	0.70	1.00

Με βάση το σχεδιασμό των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν 16 πειράματα και μετρήθηκαν οι αντοχές στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Έχοντας ως δεδομένα και τα επίπεδα τιμών που παρουσιάζονται παραπάνω προκύπτει ο παρακάτω πίνακας. Σε αυτόν φαίνονται τα επίπεδα των παραμέτρων αλλά και η μέση τιμή των μετρήσεων των αντοχών για κάθε πείραμα του σχεδιασμού Taguchi.

Πίνακας 10. Πίνακας που παρουσιάζει τα επίπεδα των παραμέτρων αλλά και τη μέση τιμή των μετρήσεων των αντοχών

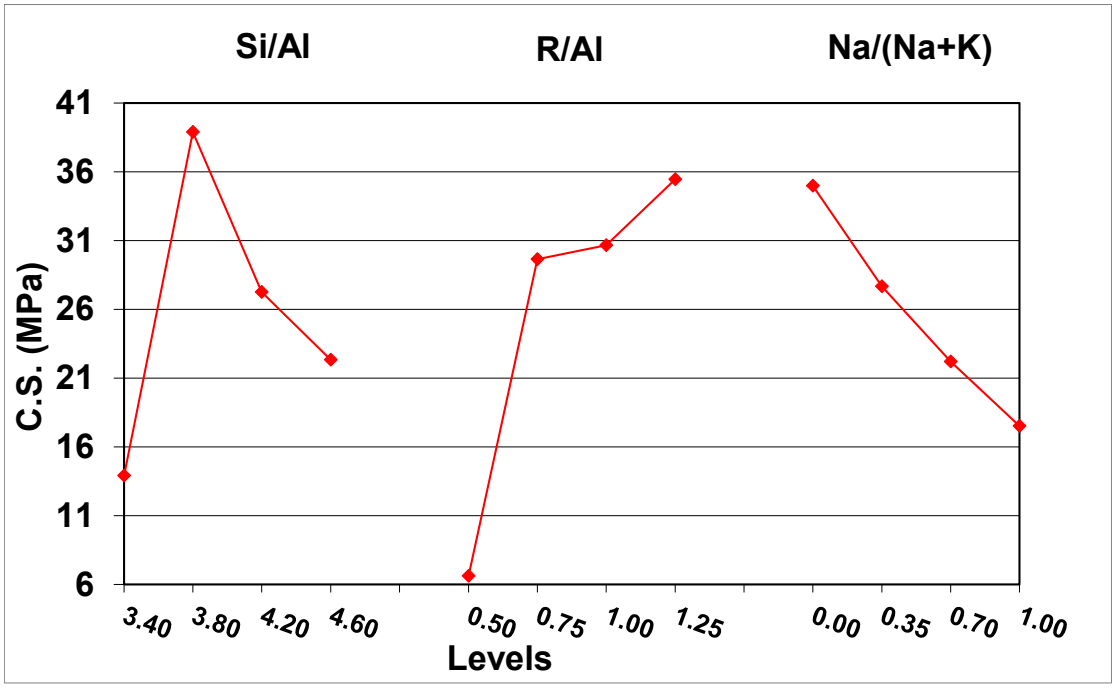
ΠΕΙΡΑΜΑ	**ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ 1**	**ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ 2**	**ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ 3**	**ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ(MPa)**
	Si/Al	**R/Al**	**Na/Na+K**	**Mpa**
1	3.350	0.50	0.00	**13.8**
2	3.350	0.75	0.35	**14.6**
3	3.350	1.00	0.70	**14.7**
4	3.350	1.25	1.00	**12.6**
5	3.800	0.50	0.35	**9.7**
6	3.800	0.75	0.00	**60.7**
7	3.800	1.00	1.00	**33.7**
8	3.800	1.25	0.70	**51.5**
9	4.200	0.50	0.70	**2.5**
10	4.200	0.75	1.00	**23.2**
11	4.200	1.00	0.00	**35.6**
12	4.200	1.25	0.35	**47.8**
13	4.600	0.50	1.00	**0.6**
14	4.600	0.75	0.70	**20.2**
15	4.600	1.00	0.35	**38.7**
16	4.600	1.25	0.00	**29.9**

Στο διαγραμμα φαίνεται η σχέση των θλιπτικών αντοχών έπειτα από 7 ημέρες με τους λόγους Si/Al, R/Al και Na/R. Για τη μέτρηση της επίδρασης του κάθε λόγου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ANOVA. Με βάση το διάγραμμα παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη επίδραση είναι από το λόγο R/Al ,σε ποσοστό 42.1%, σε σχέση με τους υπόλοιπους δηλαδή Si/Al που επιδρά σε ποσοστό 27.5% και Na/R που επιδρά σε ποσοστό 14.3%.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα όσο αυξάνεται ο λόγος R/Al τόσο αυξάνονται οι θλιπτικές αντοχές. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο λόγος είναι ισος με 1.25 τότε η θλιπτική αντοχή είναι ίση με 35.5 MPa.Για να εξηγηθεί αυτό, αρχικά είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι το αλκάλιο στο διάλυμα ενεργοποίησης χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίηση των ενώσεων Al, Si δημιουργώντας ένα αλκαλικό περιβάλλον και για

την εξισορρόπηση του φορτίου στο πλέγμα, δηλαδή τη σταθεροποίησή του. Επομένως, μεγαλύτερη ποσότητα αλκαλίου δημιουργεί αλκαλικό περιβάλλον, βοηθώντας στη καλύτερη διάσπαση πρώτα του πυριτίου και μετά του αργιλίου, ενώ στη συνέχεια βοηθά και στη μεγαλύτερη σταθερότητα του πλέγματος.
Στην περίπτωση του λόγου Si/Al παρατηρείται ότι οι αντοχές μεγιστοποιούνται σε λόγο ίσο με 3.8, με αντοχή ίση με 38.9 MPa αλλά οι αντοχές για τους υπόλοιπους λόγους φαίνονται να είναι μικρότερες των 27.3 MPa κάτι που φανερώνει και την μικρή επίδραση του λόγου. Για λόγο ίσο με 3.4 δεν έγινε προσθήκη διαλυτού πυριτίου. Προκειμένου να επιτευχθούν οι υπόλοιπες τιμές έγινε προσθήκη διαλυτού πυριτίου. Συνεπώς, η προσθήκη διαλυτού πυριτίου ευνοεί τον γεωπολυμερισμό μέχρι ένα βαθμό, ενώ μπορεί να αποδειχθεί καταστροφική εάν ξεπεραστούν συγκεκριμένα όρια[40]. Για να γίνει κατανοητό αυτό, είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι, το διαλυτό πυρίτιο δημιουργεί ενεργά κέντρα-σημεία πυρήνωσης από τα οποία ξεκινά πιο γρήγορα ο γεωπολυμερισμός, ξεκινούν να φτιάχνονται δομικές μονάδες γεωπολυμερούς. Μάλιστα, αξίζει να αναφερθεί ότι χωρίς το διαλυτό πυρίτιο θα παρασκευαζόταν ένα διαφορετικό γεωπολυμερές. Μετά από ένα σημείο, πολύ μεγαλύτερη ποσότητα διαλυτού πυριτίου επιβραδύνει την αντίδραση, επιδρώντας ανασταλτικά στο γεωπολυμερισμό.

Τη μικρότερη επίδραση την έχει ο λόγος Na/R. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται ο λόγος μέχρι την τιμή 1 οι αντοχές μειώνονται κάτι που αποδεικνύει και τη βιβλιογραφία, στην οποία αναφέρεται ότι το καυστικό κάλιο αποδίδει μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές. Πιο συγκεκριμένα, σε τιμή 0.0 επιτυγχάνονται αντοχές 34.9 MPa ενώ με αύξηση του λόγου μειώνεται έως τα 17.5 MPa

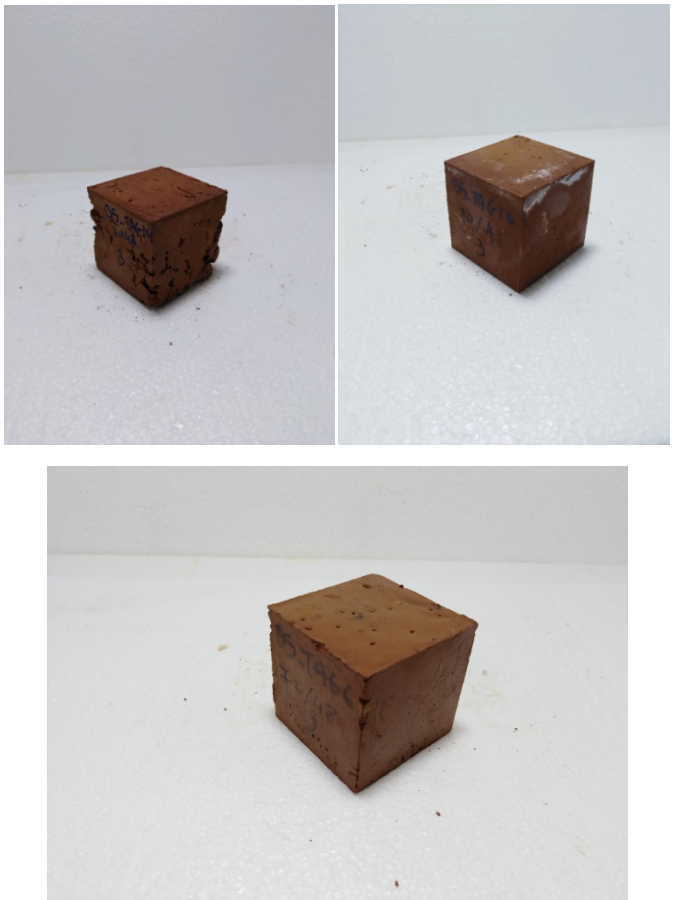


Διάγραμμα 9. Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των γεωπολυμερών από Α.Τ

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η αντοχή της βέλτιστης σύνθεσης είναι 65.1 MPa. Η θλιπτική αντοχή στην ANOVA για 95% στάθμη σημαντικότητας είναι 58.1± 7.4MPa. Επομένως φαίνεται ότι η πειραματική τιμή συμφωνεί με την προβλεπόμενη, εφόσον εμπίπτει εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης, αποδεικνύοντας έτσι και την ορθότητα των αποτελεσμάτων.

Οπτική θεώρηση

Όπως ακριβώς παρατηρήσαμε μακροσκοπικά τα δοκίμια της ιπτάμενης τέφρας, έτσι θα σχολιάσουμε και τα δοκίμια των απορριπτόμενων τούβλων. Χαρακτηριστικά, όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες, το δοκίμιο του πειράματος 16(λόγος Si/Al=4.6 και R/Al=1.25)εμφανίζει μόνο κάποιους πολύ μικρούς πόρους, σε αντίθεση με το δοκίμιο του πειράματος 14 (λόγος Si/Al=4.6 και R/Al=0.75) που εμφανίζει αρκετούς πόρους, μεγάλες ρωγμές, άσπρες περιοχές γύρω στα τοιχώματα(λόγω περίσσειας αλκαλίου) και έχει διαλυθεί κατά το ξεκαλούπωμα.Το δοκίμιο του πειράματος 16 ανέπτυξε αντοχή 29.9 MPa ενώ το αυτό του πειράματος 14 20.2 MPa. Τέλος, το δοκίμιο του πειράματος 6 (λόγος Si/Al=3.8 και R/Al=0.75 Na/R=0.0) εμφανίζει τις μεγαλύτερες αντοχές (60.7MPa) ενώ μακροσκοπικά φαίνεται να είναι πιο κοντά στο δοκίμιο της βέλτιστης σύνθεσης.



Εικόνα 4.Παραγόμενα γεωπολυμερή από απορριπτόμενα τούβλα. Πάνω αριστερά απεικονίζεται το δοκίμιο του πειράματος 14, πάνω δεξιά το δοκίμιο του πειράματος 16 και κάτω το δοκίμιο του πειράματος 6.

Σχολιασμός- Βασικά συμπεράσματα

- ✓ Το απόβλητο τούβλου μπορεί να γεωπολυμεριστεί επιτυχώς δίνοντας πράσινα δομικά υλικά με υψηλές μηχανικές αντοχές. Το γεγονός αυτό ανοίγει ένα νέο τεχνολογικό πεδίο για την αποδοτική εκμετάλλευση ενός σημαντικού απόβλητου όπως τα απορριπτόμενα τούβλα.
- ✓ Οι βέλτιστες συνθήκες γεωπολυμερισμού εμφανίζονται σε λογους Si/Al=3,8, R/Al=1,25 και Na/R=0,0.
- ✓ Ο λόγος που συνδέει το αργίλιο της πρώτης ύλης με το συνολικό αλκάλιο του διαλύματος ενεργοποίησης έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη μηχανικών αντοχών. Μικρότερες τιμές από 1.25 οδηγούν σε γεωπολυμερή με μικρότερες αντοχές.
- ✓ Αν και όπως παρατηρήθηκε η συμβολή του λόγου Na/R είναι μικρή επιβεβαιώνεται ότι το K οδηγεί σε δοκίμια με μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές.

4.3 Σύγκριση γεωπολυμερών

Όπως έχει αναφερθεί χρησιμοποιήθηκαν δύο πρώτες ύλες, ιπτάμενη τέφρα από το εργοστάσιο της ΔΕΗ στη Μεγαλόπολη και απόβλητα κατεδαφίσεων και πιο συγκεκριμένα, τούβλα. Και οι δύο πρώτες ύλες έδειξαν ότι μπορούν να γεωπολυμεριστούν και να αναπτύξουν, μάλιστα, αντοχές συγκρίσιμες με τα συμβατικά δομικά υλικά.

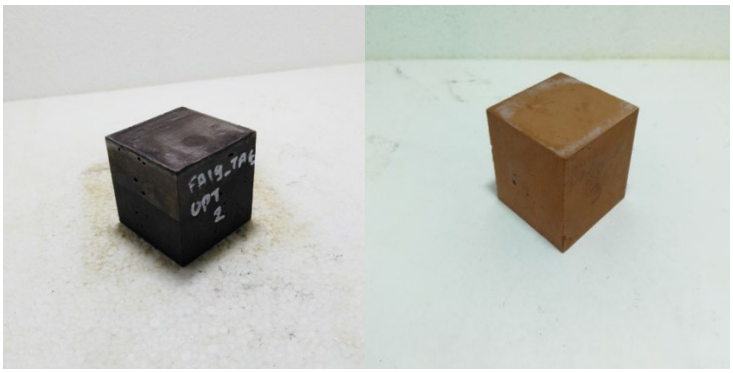
Οι βέλτιστες συνθήκες των δύο πρώτων υλών, καθώς και τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών τους μετά από χρόνο παραμονής στο πυριατήριο 48h, στους 72°C παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα.

Πινακας 11. Οι βέλτιστες συνθήκες των δύο πρώτων υλών, καθώς και τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών τους

	Si/Al	R/Al	Na/R	Θ.Α(48h)
I.T. _OPT	2.2	1.25	0.35	53.2 MPa
A.T. _OPT	3.8	1.25	0	65.1 MPa

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα , φαίνεται πως το A.T._OPT έχει αναπτύξει πολύ καλύτερες αντοχές από το I.T. _OPT. Παρατηρούμε μάλιστα απόκλιση της τάξης των 12MPa. Επομένως, ανάλογα με τις αντοχές που χρειάζονται για μία εφαρμογή μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αντίστοιχη πρώτη ύλη.

Στην παρακάτω Εικόνα (Εικόνα 5) , απεικονίζονται τα δοκίμια από κάθε πρώτη ύλη, που ανέπτυξαν τις υψηλότερες αντοχές.



Εικόνα 5. Δοκίμια που ανέπτυξαν τις βέλτιστες αντοχές για κάθε πρώτη ύλη.Αριστερά φαίνεται το δοκίμιο με πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και δεξιά το δοκίμιο με πρώτη ύλη απορριπτόμενα τούβλα.

4.4. Γεωπολυμερή μίγματος ιπτάμενης τέφρας και τούβλων

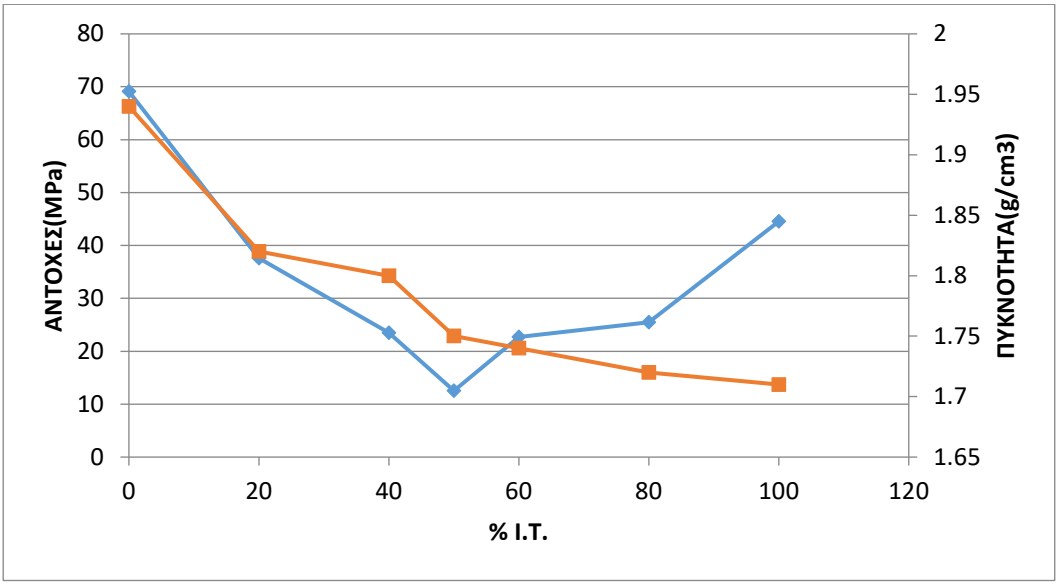
Αφού έγινε η σύνθεση των βέλτιστων συνθέσεων από τις δύο πρώτες ύλες, έγινε μία προσπάθεια ανάμειξης αυτών των δύο πρώτων υλών σε συγκεκριμένες ποσοστιαίες αναλογίες ,ώστε να παρατηρηθεί πως επηρεάζονται οι βασικές ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών (πυκνότητα, αντοχές). Πιο συγκεκριμένα, οι ποσοστιαίες αναλογίες ήταν οι εξής: 20%-80%,40%-60%,50%-50%. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες και για τα δύο υλικά, ενώ παρομοίως με τα υπόλοιπα πειράματα, τα δοκίμια παρέμειναν στο πυριατήριο για 48 ώρες στους 70°C. Ακολουθήθηκε σε όλα τα πειράματα η ίδια πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση των δοκιμίων ενώ στο τέλος μετρήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές και η πυκνότητα αυτών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα και το παρακάτω διάγραμμα.

Πίνακας 12. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών και της πυκνότητας σε σχέση με τις ποσοστιαίες αναλογίες Ι.Τ-Α.Τ.

Ι.Τ(%)	**Α.Τ(%)**	**ΑΝΤΟΧΕΣ(MPa)**	**ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ(g/cm^3)**
100	0	53.2	1.71
80	20	25.5	1.72
60	40	22.7	1.74
50	50	12.5	1.75
40	60	23.5	1.8

20	80	37.6	1.82
0	100	65.1	1.94

Με βάση τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 10. Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή των αντοχών και της πυκνότητας, καθώς μεταβάλλεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας.Με μπλέ απεικονίζεται η μεταβολή των αντοχών και με πορτοκαλί η μεταβολή της πυκνότητας.

<u>Σχολιασμός-Βασικά συμπεράσματα</u>

Η προσθήκη της μίας ή της άλλης πρώτης ύλης στη σύνθεση μεταβάλλει τους συνθετικούς λόγους (Si/Al και R/Al) απομακρύνοντας τους από τις βέλτιστες τιμές. Χαρακτηριστικά, παρατηρείται μέσω του διαγράμματος 10 ότι με αύξηση του ποσοστού σε ιπτάμενη τέφρα έως 50% οι αντοχές μειώνοται συνεχώς ενώ φαίνεται μία μικρή αύξηση με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού έως τη βέλτιστη σύνθεση της I.T. . Για παράδειγμα ένας παράγοντας που επήρρεάζει είναι και το γεγονός ότι στα πειράματα χρησιμοποιείται διαλυτό πυρίτιο για το τούβλο το οποίο όμως με βάση την προηγούμενη διερεύνηση επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη αντοχών στην ιπτάμενη τέφρα.

Αυτό έχει σημαντική επίδραση και στις ιδιότητες. Η μεγαλύτερη απόσταση των λόγων από τις βέλτιστες τιμές των αμιγών συνθέσεων παρατηρείται στην σύνθεση 50% τούβλο – 50% τέφρα. Αυτή η σύνθεση έχει και τις χειρότερες μηχανικές ιδιότητες.

Όσον αφορά την πυκνότητα, η σταδιακή προσθήκη τέφρας στις συνθέσεις οδηγεί σε σταδιακή μείωση της πυκνότητας μέχρι αυτή να φτάσει στην τιμή πυκνότητας του αμιγούς γεωπολυμερούς από τέφρα

Επίσης, το γεγονός ότι δεν αναπτύσσονται αντοχές παρόμοιες με τις βέλτιστες των δύο πρώτων υλών πιθανότατα να οφείλεται και στο ότι επιδρούν διαφορετικοί

παράγοντες στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Πιο συγκεκριμένα, υπενθυμίζεται ότι στο τούβλο επιδρα ,σε ποσοστό 42.1%, ο λόγος R/Al ,και στην ιπταμενη τέφρα ,σε ποσοστό 54.9%, ο λόγος Si/Al.

5. Συμπεράσματα

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

- ✓ Το απόβλητο τούβλου και η ιπτάμενη τέφρα μπορούν να γεωπολυμεριστούν επιτυχώς δίνοντας πράσινα δομικά υλικά με υψηλές μηχανικές αντοχές, που φτάνουν τα συμβατικά δομικά υλικά. Το γεγονός αυτό ανοίγει ένα νέο τεχνολογικό πεδίο για την αποδοτική εκμετάλλευση αυτών των σημαντικών αποβλήτων.
- ✓ Τα απορριπτόμενα τούβλα καθώς και η ιπτάμενη τέφρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως πρώτες ύλες στον γεωπολυμερισμό.
- ✓ Ο γεωπολυμερισμός επηρεάζεται από την χημική και ορυκτολογική σύσταση των απορριπτόμενων τούβλων και της ιπτάμενης τέφρας ,η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την διαδικασία παραγωγής.
- ✓ Η μέθοδος Taguchi αποτελεί έναν αξιόπιστο και απλό στην εφαρμογή εργαλείο για την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών.
- ✓ Κατά τον γεωπολυμερισμό των απορριπτόμενων τούβλων, η πλέον καθοριστική παράμετρος για την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών είναι ο μοριακός λόγος αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προς αργίλιο στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη (R/Al). Αμέσως μετά, καθοριστικό ρόλο έχει ο μοριακός λόγος πυρίτιο προς αργίλιο της πρώτης ύλης (Si/Al). Το είδος του αλκαλίου (Na ή K) έχει οριακή επίδραση.
- ✓ Κατά τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας, η πλέον καθοριστική παράμετρος για την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών είναι ο μοριακός λόγος πυρίτιο προς αργίλιο της πρώτης ύλης (Si/Al). Αμέσως μετά, ο μοριακός λόγος αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προς αργίλιο στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη (R/Al)καθοριστικό ρόλο έχει. Το είδος του αλκαλίου (Na ή K) έχει οριακή επίδραση.
- ✓ Οι βέλτιστες συνθήκες για τον γεωπολυμερισμό των τούβλων είναι Si/Al=3.80 , R/Al=1.25 και Na/R=0.00, ενώ για την ιπτάμενη τέφρα είναι Si/Al=2.2 , R/Al=1.25 και Na/R=0.35 . Οι θλιπτικές αντοχές είναι 65.1 MPa και 53.2 MPa, αντίστοιχα.
- ✓ Η σύνθεση γεωπολυμερών με ανάμειξη σε συγκεκριμένες αναλογίες(80%-20%, 60%-40% και 50%-50%) οδηγεί σε δοκίμια με υποβαθμισμένες θλιπτικές αντοχές σε σχέση με τα αμιγή γεωπολυμερικά υλικά.

6. Βιβλιογραφία

1. Erich D. Rodríguez, Article in Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials, February 2016, , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Journal of Chemical Technology and biotechnology, Feb. 2016

2. Αντωνοπούλου Σοφία: Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης γεωπολυμερών ως επισκευαστικών υλικών δομικών στοιχείων , μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2012

3. Νικολαΐδης Ανδρέας: Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη Κύπρου, διπλωματική εργασία,πολυτεχνείο Κρήτης, 2015

4.https://www.geopolymer.org/archaeology/tiahuanaco-monuments-tiwanaku-pumapunku-bolivia/

5. Davidovits J., Geopolymer Chemistry and Properties, Proceedings, Geopolymer 88, 25- 48, 1988

6. Davidovits J., Geopolymer, green chemistry and sustainable development, Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2005

7. Davidovits J., Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractomery and MAS-NMR Spectometry, Proceedings, Geopolymer 88, 149-166, 1988

8. Behzad Majidi, Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. Materials Technology 24(2), 79-87 (2009)

9. Panagiotopoulou Ch., Asprogerakas A., Kakali G., Tsivilis S., Synthesis and thermal

properties of fly-ash based geopolymer pastes and mortars, Ceramic Engineering and

Science Proceedings 32, 17-28, 2011.

10. Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th., Kakali G., Dissolution of aluminosilicateminerals and by-products in alkaline media, Journal of Materials Science 42 (9), 2967- 2973, 2007

11. Temuujin J., Van Riessen A., MacKenzie K.J.D., Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars, Construction and Building Materials 24, 1906–1910, 2011

12. 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

13. Xu H., Van Devener J.S.J, The geopolymerisation of alumino-silicate materials, Int. J. Miner, Process., 59, 247-266, 2000

14. Μπατής Γ., Φθορά και διάβρωση σκυροδέματος, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004

15. ISUFAJ LORENA: Αξιοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών, διπλωματική εργασία, Αθήνα 2018

16. P. Duxson Z A. Ferna´ndez-Jime´nez Z J. L. Provis Z, G. C. Lukey Z A. Palomo Z J. S. J. van Deventer :Geopolymer technology: the current state of the art, Advances in geopolymer science and technology, Dec. 2006

17. J. Davidovits: Properties of geopolymer cements, Proc. 1st Int. Conf. on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine :131–149 (1994).

18. J. Davidovits: 'Soft mineralurgy and geopolymers', Proc. 1st Int. Conf. on Geopolymers, Compiegne, France, June 1988, Vol. 1, 19–23.

19. A. Palomo, M. W. Grutzeck and M. T. Blanco: Cement Concrete Res., 1999, 29, 1323.

20. V. D. Glukhovsky, G. S. Rostovskaja and G. V. Rumyna: 'High strength slag-alkaline cements', Proc. 7th Int. Conf. on Chemical Cement, Paris, France, 1980, Vol. 3, 164–168.

21. P. V. Krivenko: 'Alkaline cements', Proc Int. Conf. on Alkaline Cement and Concrete, 1994, Vol. 1, 11–130.

22. Hongling Wang, Haihong Li and Fengyuan Yan: 'Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer', Colloids Surf. A: Physiocochem. Eng. Aspects, 2005, 268, 1–6.

23. J. Davidovits: 'Geopolymers: man-made rocks, geosynthesis and the resulting development of very early high strength cements', J. Mater. Educ., 1994, 16, 91–139.

24. J.G.S van Jaarsvelt and J.S.J van Deventer: The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals, Mineral Engineering, pp 659-669,1996

25. R.E lion, Federal Aviation Administration Technical center, fire research section,USA, U.Sorathia, Corderock divison, naval surface warfare center, USA, PN Balaguru and A.Foden, Dept of civil engineering, rutgers the state university of new Jersey, J.Davidovits, geopolymers at saint Quentin, France : Fire -resistant geopolymer composites, ICCI, 1996

26. www.geopolymer.org

27. Mucsi G., Ambrus M.: Raw materials for geopolymerisation, MicroCad International Scientific Conference, Miskolc (2017)

28. E.I. Diaz , E.N. Allouche , S. Eklund, Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, Article, Fuel 89(5):992-996 , May 2010

29. Βίκτωρ Ε. Στιβανάκης : Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών απο στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης, Διδακτορική Διατριβή, εργαστήριο μεταλλογνωσίας ,τμημα Χημικών Μηχανικών,Πανεπιστήμιο Πατρων, Πάτρα ,2003

30. Φώτης Κουρμούσης, Υποψήφιος Διδάκτορας: Ανάπτυξη μονάδων διαχείρισης αποβλήτων από κατασκευές και κατεδαφίσεις , Δημιουργία μοντέλου υπολογισμού των παραγόμενων ποσοτήτων αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις, διδακτορικη διατριβη, σχολή Χημικών Μηχανικών,μονάδα περιβαλλοντικής επιστήμης & τεχνολογίας, Αθήνα,2013

31. Shyam Kumar Karna, Dr. Ran Vijay Singh, Dr. Rajeshwar Sahai: Application of Taguchi Method in Indian Industry,Ph.D. Scholar (MRIU, Faridabad), A.P. & HOD (ME, JBKP, FARIDABAD),Professor & Head (Mech), MRIU, Faridabad , Professor (Mech), BSAITM, Faridabad, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, November 2012

32. Λογοθέτης Ν.: Μάνατζμεντ ολικής ποιότητας (από τον Deming στον Taguchi και το SPC). TQM HELLAS LTD, INTERBOOKS, Αθήνα (1993)

33. Weiser M.W., Fong K.B.: Experimental design for improved ceramic processing the Taguchi method, Am. Ceram. Soc. Bul 72(12): 87-92 (1993)

34.Evans J.R., Lindsay W.M.: The management and control of quality, South-Western College Publishing, Cincinatti (1999)

35. P. S. Singh, T. Bastow and M. Trigg: 'Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material', Cement Concrete Res., 2004, 34, 1943– 1947.

36. K. Komnitsas, D. Zaharaki and V. Perdikatsis: 'Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers', J. Haz. Mater., 2009, 161, 760–768.

37. D. Kioupis*, S. Tsivilis, G. Kakali: Development of green building materials through alkali activation of industrial wastes and by-products, PSCCE_2017,2017

38. J. Temuujin, A. van Riessen and R. Williams: 'Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes', J. Haz. Mater., in press.

39. C. K. Yip, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. van Deventer: 'Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers', Cement Concrete Compos., in press.

40. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven and J. S. J. Van Deventer: 'Understanding the relationship between geopolymer composition,

microstructure and mechanical properties', Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 269, (1–3), 47–58.