



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ
ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Γαϊτάνης Μιχαήλ-Άγγελος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Τσιβιλής Σωτήριος

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2017

Στην οικογένειά μου,

Περίληψη

Τα απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα σε όγκο ρεύματα αποβλήτων. Η διαχείριση αυτών των αποβλήτων χαρακτηρίζεται ως μείζον θέμα της εποχής, καθώς γίνεται προσπάθεια να μην καταλήγουν σε ανεξέλεγκτους χώρους διάθεσης προκαλώντας αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αλλά να επαναπροωθούνται στον τομέα της δόμησης ως δομικά υλικά. Ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως μια υποσχόμενη τεχνολογία αξιοποίησης των αποβλήτων και τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται σε εργαστηριακό επίπεδο με σκοπό την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διαχείριση και αξιοποίηση των ΑΕΚΚ μέσω της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τούβλα και πλακάκια, τα οποία συλλέχθηκαν από κατεδαφισμένες οικοδομές και διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων, στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Οι παράγοντες που διερευνήθηκαν είναι η αλκαλικότητα, η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο ο λόγος μάζας των υγρών σε σχέση με τα στερεά καθώς και οι συνθήκες ωρίμανσης. Επίσης, διερευνήθηκε στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, με στόχο την αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίησή τους.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι στερεές πρώτες ύλες αναμίχθηκαν με το διάλυμα ενεργοποίησης και μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, η πάστα χυτεύτηκε σε κυβικές μήτρες ώστε να προκύψουν γεωπολυμερή σε διάφορες συνθήκες σύνθεσης, τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης και σε μεθόδους ανάλυσης με χρήση περίθλασης ακτίνων Χ και υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR.

Το πρώτο σκέλος του πειραματικού μέρους περιλαμβάνει την διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων με την μέθοδο της μεταβολής ενός παράγοντα τη φορά. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι ο μοριακός λόγος $[Si]/Na_2O$ που καθορίζει την ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης, ο

μοριακός λόγος Na/Al που σχετίζεται με την αλκαλικότητα του αρχικού διαλύματος και ο λόγος μαζών στερεά προς υγρά (solids/liquids) που επιδρά στην εργασιμότητα των μιγμάτων. Τα προκαταρκτικά πειράματα βοήθησαν στην επιλογή του εύρους τιμών των παραμέτρων σύνθεσης για την αριστοποίηση της γεωπολυμερικής σύνθεσης.

Το δεύτερο σκέλος του πειραματικού μέρους σχετίζεται με την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών τούβλου. Ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός με την μέθοδο Taguchi επιτρέπει την εξαγωγή της συνδυαστικής επίδρασης των προς εξέταση παραμέτρων με την διεξαγωγή του ελάχιστου αριθμού πειραμάτων. Τέλος έγινε προσπάθεια έυρεσης της βέλτιστης θερμοκρασίας και του βέλτιστου χρόνου ωρίμανσης. Η παραλαβή προϊόντων με πιο ενισχυμένες μηχανικές αντοχές (της τάξης των 41 MPa) επιτυγχάνεται με τον εξής συνδυασμό συνθετικών παραμέτρων: $[Si]/R_2O = 1$, $R/Al = 1.0$, $Na/Na+K = 0.5$, $T = 90^\circ C$ και $t = 72h$.

Abstract

Construction and demolition waste (CDW) is one of the largest volume waste streams. The management of such waste, in order to avoid ending up in uncontrolled disposal sites, causing negative environmental impacts, but to be reused in the construction sector as construction materials is a major challenge in recent years. Geopolymerization is an attractive, simple and alternative method of effective management of CDW for the production of high value-added components which is being developed for years in laboratories.

The present master thesis aims to investigate the geopolymerization potential of construction and demolition waste. The effect of various most of importance factors on the compressive strength of the final products is studied. The factors investigated are the alkalinity, the content of the soluble silicon activating solution, the mass ratio of the liquids in relation to the steady as well as the maturing conditions. It was also investigated on the resistance of geopolymers in grief, with the aim of exploiting and reusing them.

For the synthesis of the geopolymers the solid raw materials were mixed with the activating solution and after continuous mechanical agitation, the mash was molded into cubic matrices to produce geopolymers under different synthesis conditions, which were subjected to uniaxial compression tests and to diffraction analysis X-ray and FTIR infrared spectroscopy.

To begin with the experimental part involves preliminary experiments by the method of changing one factor at a time. The parameters studied are the molecular ratio $[\text{Si}] / \text{Na}_2\text{O}$ which determines the amount of soluble silicon in the activating solution, the molar ratio Na / Al related to the alkalinity of the initial solution and the ratio of solids to liquids (solids / liquids) affects the workability of blends. Preliminary experimental assays helped to select the values of the synthesis parameters to optimize the geopolymer composition.

The second experimental part relates to optimize the composition of the brick geopolymers. The multifactorial design with the Taguchi method allows to

examine the combined effect of the parameters by conducting the minimum number of experiments. Finally, an attempt was made to find the optimal temperature and the optimum maturing time. The receipt of products with more enhanced mechanical strengths (of the order of 41 MPa) is achieved by the following combination of synthetic parameters: [Si] / R₂O = 1, R / Al = 1.0, Na / Na + K = 0.5, T = 72h.

Περιεχόμενα

σελ.:

Εξώφυλλο	
Εσώφυλλο	
Περίληψη	ii
Abstract	iv
Περιεχόμενα	vi
Ευρετήριο Πινάκων	ix
Ευρετήριο Σχημάτων	xi
Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
Κεφάλαιο 2. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ	3
2.1 Ιστορικά στοιχεία	3
2.2 Δομή γεωπολυμερών	5
2.3 Μηχανισμός σύνθεσης γεωπολυμερών	7
2.4 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών	11
2.5 Ιδιότητες γεωπολυμερών	16
2.6 Εφαρμογές γεωπολυμερών	20
Κεφάλαιο 3. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΚΣΚΑΦΩΝ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ (ΑΕΚΚ)	25
3.1 Προέλευση των ΑΕΚΚ	25
3.2 Πρόγραμμα εναλλακτικής διαχείρισης	27
3.3 Μέθοδοι διαχείρισης ΑΕΚΚ	27
3.4 Διαχείριση ΑΕΚΚ στην Ελλάδα	28
3.5 Σύστημα ανακύκλωσης ΑΕΚΚ για την παραγωγή αδρανών από την εταιρία Ανακύκλωσης Αδρανών Μακεδονίας ΑΕ	30
3.6 Πιθανές χρήσεις αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις	37
Κεφάλαιο 4. Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ TAGUCHI	39
4.1 Η φιλοσοφία και η προσέγγιση στον κλασματικό πειραματικό σχεδιασμό	39
4.2 Ποιότητα, συνάρτηση απώλειας και αντικειμενικός στόχος της φιλοσοφίας TAGUCHI	40
4.3.1 Βασικοί υπολογισμοί της ANOVA	45

4.3.2 Υπολογισμός του ποσοστού συνεισφοράς των παραγόντων.....	48
4.3.3 Έλεγχος σημαντικότητας.....	49
4.3.4 Καθορισμός βέλτιστων τιμών - Υπολογισμός της απόδοσης στις βέλτιστες συνθήκες.....	50
4.3.5 Επαλήθευση.....	52
Κεφάλαιο 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	53
5.1 Πρώτες ύλες.....	53
5.2 Αλκαλική διαλυτοποίηση πρώτων υλών.....	59
5.3 Σύνθεση γεωπολυμερών.....	59
5.4 Δοκιμές εργασιμότητας.....	62
5.5 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	63
5.6 Αναλυτικές τεχνικές.....	64
5.6.1 Περίθλαση ακτίνων - X (XRD).....	64
5.6.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR).....	66
5.7 Σχεδιασμός πειραμάτων.....	67
Κεφάλαιο 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	71
6.1 Αλκαλική διαλυτοποίηση πρώτων υλών.....	71
6.2 Προκαταρκτική διερεύνηση παραμέτρων γεωπολυμερισμού ΑΕΚΚ.....	75
6.2.1 Λόγος Si/Al.....	77
6.2.2 Λόγος R/A.....	79
6.2.3 Λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	81
6.3 Επίδραση συνθηκών ωρίμανσης.....	83
6.4 Αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερισμού ΑΕΚΚ.....	85
6.4.1 Αξιολόγηση βασικών παραμέτρων σύνθεσης.....	86
6.4.2 Δοκιμές επιβεβαίωσης.....	87
6.5 Μορφολογία γεωπολυμερών.....	88
6.5.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	88
6.5.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR).....	89
Κεφάλαιο 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	93
Κεφάλαιο 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1 - Τιμές διαπερατότητας (cm/s).....	18
Πίνακας 3.1 - Χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή ΑΕΚΚ.....	26
Πίνακας 4.1 - Υπολογισμοί ANOVA.....	48
Πίνακας 5.1 – Χημική σύσταση των πρώτων υλών (% κ.β.).....	54
Πίνακας 5.2 – Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης για το πλακάκι.....	57
Πίνακας 5.3 – Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης για το τούβλο.....	58
Πίνακας 5.4 – Οι παράμετροι της σύνθεσης και το εύρος διακύμανσής τους κατά τα προκαταρκτικά πειράματα	68
Πίνακας 5.5 - Παράμετροι και επίπεδα τιμών για το πειραματικό μοντέλο Taguchi.....	69
Πίνακας 6.1 – Διαλυτό Si και Al. Μετρήσεις AAS.....	71
Πίνακας 6.2 – Θλιπτικές αντοχές παραχθέντων γεωπολυμερών με πρώτη ύλη το τούβλο.....	76
Πίνακας 6.3 – Θλιπτικές αντοχές παραχθέντων γεωπολυμερών με πρώτη ύλη το πλακάκι.....	76
Πίνακας 6.4 – Η θλιπτική αντοχή και η πυκνότητα ως συνάρτηση του λόγου Si/Al για γεωπολυμερή από τούβλο.....	77
Πίνακας 6.5 – Οι θλιπτικές αντοχές και οι πυκνότητες ως συνάρτηση του λόγου Si/Al.....	79
Πίνακας 6.6 – Οι θλιπτικές αντοχές και οι πυκνότητες ως συνάρτηση του λόγου Solid/Liquid για τούβλο.....	81
Πίνακας 6.7 – Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στις ιδιότητες γεωπολυμερούς από τούβλο.....	83

Πίνακας 6.8 – Θλιπτική αντοχή παραχθέντων γεωπολυμερών.....85

Πίνακας 6.9 – Βέλτιστες παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερούς για
μεγιστοποίηση της αντοχής του σε θλίψη.....87

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 2.1 – Εξέλιξη έρευνας στα γεωπολυμερή.....	4
Σχήμα 2.2 - Ηλεκτρικά ουδέτερη γεωπολυμερής μήτρα.....	6
Σχήμα 2.3 – Απεικόνιση όλων των δομών polysialate, ανάλογα με το μοριακό λόγο Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς.....	7
Σχήμα 2.4 – Πολυμερικοί δεσμοί Si-O-Al-O.....	8
Σχήμα 2.5 - Στάδια γεωπολυμερισμού.....	9
Σχήμα 2.6 - Πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al.....	24
Σχήμα 3.1 - Ποσοστιαία σύσταση των ΑΕΚΚ από κατεδαφίσεις στην Ελλάδα..	25
Σχήμα 3.2 - Προτεινόμενο Μοντέλο διαχείρισης Δομικών Απορριμμάτων.....	29
Σχήμα 3.3 - Μονάδα ανακύκλωσης αδρανών Θεσσαλονίκης.....	30
Σχήμα 3.4 - Είσοδος του υλικού στο θραυστήρα.....	31
Σχήμα 3.5 – Χειροδιαλογή.....	33
Σχήμα 3.6 - Θραυστήρας (με κίτρινο χρώμα) και μεταφορικές ταινίες.....	33
Σχήμα 3.7 - Υλικό πριν τη θραύση και τον κοκκομετρικό διαχωρισμό.....	34
Σχήμα 3.8 – Αεροδιαλογείς.....	35
Σχήμα 3.9 - Τελικό προϊόν.....	36
Σχήμα 3.10 - Διάγραμμα ροής των υλικών στις εγκαταστάσεις της ‘Ανακύκλωση Αδρανών Μακεδονίας Α.Ε.....	37
Σχήμα 4.1 - Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας της φιλοσοφίας Taguchi και της «παραδοσιακής» αντιμετώπισης.....	41

Σχήμα 5.1 - Ακτινογράφημα XRD για τούβλο. (1: Χαλαζίας, 2:Αλβίτης, 3:Ασβεστίτης, 4:Μοσχοβίτης, 5:Μικροκλίνης, 6:Διοψίδιος, 7: Ανθρακικό Κάλιο – Ασβέστιο, 8:Μαγκεμίτης).....	55
Σχήμα 5.2 - Ακτινογράφημα XRD για πλακάκι. (1: Χαλαζίας, 2:Αλβίτης, 3:Ασβεστίτης, 4:Μοσχοβίτης, 5:Μικροκλίνης, 6:Διοψίδιος, 7: Ανθρακικό Κάλιο – Ασβέστιο, 8:Μαγκεμίτης).....	55
Σχήμα 5.3 - Συγκριτικά φάσματα FTIR των δυο πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν.....	56
Σχήμα 5.4 – Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής για πλακάκι.....	57
Σχήμα 5.5 – Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής για τούβλο.....	58
Σχήμα 5.6 – Διάγραμμα ροής της σύνθεσης των γεωπολυρών.....	61
Σχήμα 5.7 – Δοκιμή εργασιμότητας γεωπολυμερούς.....	63
Σχήμα 5.8 – XRD.....	65
Σχήμα 5.9 - Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR.....	67
Σχήμα 5.10 – Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.....	70
Διάγραμμα 6.1 – Διαλυτοποίηση Si και Al ανάλογα με την πρώτη ύλη και το αλκαλικό μέσο.....	72
Διάγραμμα 6.2 – Συγκριτικό γράφημα XRD του τούβλου σε σχέση με το στερεό υπόλειμμα κατά τη διήθηση της πρώτης ύλης σε διάλυμα KOH και NaOH αντίστοιχα.....	73
Διάγραμμα 6.3 – Συγκριτικό γράφημα XRD του πλακιδίου σε σχέση με το στερεό υπόλειμμα κατά τη διήθηση της πρώτης ύλης σε διάλυμα KOH και NaOH αντίστοιχα.....	74
Διάγραμμα 6.4 – Συγκριτικό γράφημα FTIR για κάθε πρώτη ύλη με το αρχικό διάγραμμά της.....	74

Διάγραμμα 6.5 – Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλο σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al.....	78
Διάγραμμα 6.6 – Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλο σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al.....	80
Διάγραμμα 6.7 – Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλο σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al.....	82
Διάγραμμα 6.8 – Τρισδιάστατο γράφημα των αντοχών σε θλίψη συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας ωρίμανσης.....	84
Διάγραμμα 6.9 – Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερούς από τούβλο.....	86
Διάγραμμα 6.10 – Συγκριτικό διάγραμμα πρώτης ύλης με γεωπολυμερές στις ακραίες τιμές των υπό μελέτη λόγων.....	88
Διάγραμμα 6.11 - Φάσματα FTIR της πρώτης ύλης και ενός γεωπολυμερισμένου τούβλου.....	90
Διάγραμμα 6.12 - Φάσματα FTIR της πρώτης ύλης και του γεωπολυμερούς των συνθέσεων 4 και 9.....	91

Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εποχή μας παρατηρείται η ανάγκη διαχείρισης των υλικών, που προκύπτουν απο κατεδαφίσεις και ανακαινίσεις, με τέτοιο τρόπο ώστε να χρησιμοποιούνται εκ νέου οι πρώτες ύλες στο μεγαλύτερο ποσοστό τους. Αυτή η ανάγκη εξυπηρετεί μια κυκλική οικονομία, σύμφωνα με την οποία οι πρώτες ύλες επαναπροωθούνται στην αγορά του κατασκευαστικού τομέα και εξυπηρετούν τόσο τις ανάγκες για δόμηση όσο και για αειφόρο ανάπτυξη.

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας μελετάται μια εναλλακτική μέθοδος διαχείρισης των αργιλοπυριτικών υλικών, τα οποία αποτελούν μια μεγάλη μερίδα των στερεών αποβλήτων των κατεδαφίσεων. Συγκεκριμένα προτείνεται μέσω της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού τα υλικά αυτά να αποκτήσουν της επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν στην δόμηση.

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού εφαρμόζεται αξιόπιστα για τη χρησιμοποίηση στερεών παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας. Τα γεωπολυμερή είναι τα υλικά που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών στερεών υλικών με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα, υπό έντονες αλκαλικές συνθήκες. Προκαταρκτικές εργαστηριακές δοκιμές γεωπολυμερισμού ελληνικών ιπταμένων τεφρών από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έδειξαν ότι είναι εφικτό να αξιοποιηθούν για την παραγωγή δομικών υλικών [1].

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρήθηκε μια έντονη ερευνητική δραστηριότητα για τα πολυμερή υλικά, με κύρια πεδία την ανάπτυξη νέων προϊόντων (μερικά έχουν ήδη εμπορευματοποιηθεί), τη μέτρηση των ιδιοτήτων τους, την καταγραφή της συμπεριφοράς τους σε συγκεκριμένες συνθήκες και τη μελέτη της δομής τους. Η έρευνα που αφορά τη διαδικασία σύνθεσης και κυρίως τους παράγοντες που την επηρεάζουν και το εύρος της επίδρασής τους είναι σχετικά περιορισμένη.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η αριστοποίηση των παραμέτρων, που επηρεάζουν την σύνθεση γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά υλικά (τούβλα και πλακάκια). Σε πρώτο στάδιο αφού έγινε χαρακτηρισμός των πρώτων υλών από άποψη ορυκτολογικής και χημικής σύστασης έλαβαν χώρα προπαρασκευαστικά πειράματα σύνθεσης γεωπολυμερών με πρώτες ύλες το τούβλο και το πλακάκι, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της σύνθεσης. Ακολούθως έγινε αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών με τον πολυπαραγοντικό σχεδιασμό Taguchi. Και τέλος, μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στη σύνθεση γεωπολυμερών.

Πιο συγκεκριμένα η δομή της διπλωματικής εργασίας διαμορφώθηκε ως εξής:

- Κεφάλαιο 1. «Εισαγωγή»: Παρατίθενται εισαγωγικά στοιχεία για την εργασία.
- Κεφάλαιο 2. «Γεωπολυμερή»: Παρουσιάζονται ιστορικά στοιχεία, η δομή, οι ιδιότητες, ο μηχανισμός για τη σύνθεση, καθώς και εφαρμογές γεωπολυμερών.
- Κεφάλαιο 3. «Απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ)»: Αναφορά στην προέλευση, τους τρόπους διαχείρισης και τις πιθανές χρήσεις των αποβλήτων στην Ελλάδα.
- Κεφάλαιο 4. «Η μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού TAGUCHI»: Αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου πολυπαραγοντικού σχεδιασμού, που επιλέχθηκε στην παρούσα ΜΔΕ.
- Κεφάλαιο 5. «Πειραματικό Μέρος»: Περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε.
- Κεφάλαιο 6. «Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων»: Παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα των δοκιμών και των μετρήσεων, που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.
- Κεφάλαιο 7. «Συμπεράσματα»: Παρατίθενται τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας.

Τέλος, παρατίθεται η βιβλιογραφία, που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Κεφάλαιο 2. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1 Ιστορικά Στοιχεία

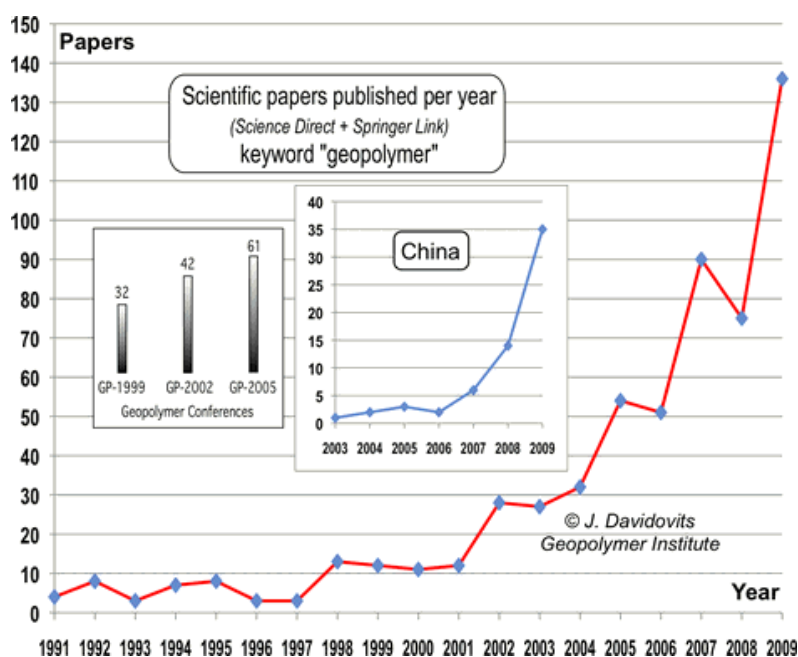
Ο κύριος μηχανισμός ενεργοποίησης που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού, πιθανολογείται να έχει χρησιμοποιηθεί στην αρχαία Μεσοποταμία, στην Αίγυπτο και στη Ρώμη. Ενώ στη σύγχρονη εποχή η ανάπτυξη του γεωπολυμερισμού ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940 με την εργασία του Purdon (Purdon 1940). Ο οποίος χρησιμοποίησε σκωρία υψικαμίνων και υδροξείδιο του νατρίου για τη σύνθεση γεωπολυμερών και η διεργασία περιλάμβανε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο έλαβε χώρα η απελευθέρωση των διαλυτοποιημένων Si, Al και Ca, ενώ στο επόμενο στάδιο η δράση του αλκαλικού διαλύματος, κατά την οποία σχηματίστηκαν ένυδρες αργιλο-πυριτικές φάσεις. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υδροξείδια των αλκαλίων δρουν ως καταλύτες [2].

Τη δεκαετία του 1950 στην Ουκρανία οι Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko ανέπτυξαν αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα, που περιείχαν αργιλοπυριτικές φάσεις. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν εξασφάλισαν εξαιρετική αντοχή και ανθεκτικότητα και χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή ενός πολυόροφου κτιρίου στη Ρωσία. Τα προαναφερθέντα αλκαλικά αργυλοπυριτικά συστήματα ονομάστηκαν «soil-cements».

Αργότερα το 1978 εισήχθει, στην επιστήμη, ο όρος «γεωπολυμερή» ή «ανόργανα πολυμερή» από τον J. Davidovits, σε μια προσπάθεια να περιγραφούν τα τρισδιάστατα, άμορφα έως ημικρυσταλλικά, αργιλοπυριτικά

προϊόντα της αντίδρασης έντονα αλκαλικών διαλυμάτων με αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες. Το πρώτο συνθετικό του όρου περιγράφει την ανόργανη προέλευση τους (και κυρίως την απουσία ενώσεων του άνθρακα), ενώ το δεύτερο συνθετικό περιγράφει κατ' αναλογία με τα οργανικά πολυμερή την μετατροπή και πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μια τρισδιάστατη, μεγάλου μήκους δομή [3].

Την ακόλουθη 25ετία, η έρευνα στον τομέα των γεωπολυμερών ήταν περιορισμένη και γινόταν για λογαριασμό συγκεκριμένων εταιριών και όχι για ακαδημαϊκό και ερευνητικό ενδιαφέρον. Ενώ, τα επόμενα χρόνια έως και σήμερα η έρευνα και η εξέλιξη στο χώρο των γεωπολυμερών προχωρά με ταχύτερους ρυθμούς. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 2.1 είναι ξεκάθαρο ότι μετά το 2003, η έρευνα στο χώρο των γεωπολυμερών εξελίσσεται με εκθετικό ρυθμό [4].



Σχήμα 2.1 – Εξέλιξη έρευνας στα γεωπολυμερή

2.2 Δομή Γεωπολυμερών

Για τη χημική ονομασία των πολυμερών που βασίζονται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά, προτάθηκε ο όρος polysialate, όπου sialate είναι μια σύντμηση για το silicon-oxo-aluminate (-Si-O-Al-O-). Ο J. Davidovits το 1986 απεικόνισε την κρυσταλλική δομή των πυριτικών ορυκτών βασιζόμενος στη θεωρία του ιοντικού δεσμού (κατά Pauling), με βάση την ερμηνεία των δεσμών κατά Bragg.

Τα γεωπολυμερή έχουν ως θεμελιώδη μονάδα ένα τετραεδρικό σύμπλεγμα, αποτελούμενο από ένα μικρό κατιόν, όπως το Si^{4+} σε τετραεδρικό προσανατολισμό (σύνταξη) με τέσσερα οξυγόνα (πρώτος κανόνας του Pauling). Με βάση αυτή τη θεμελιώδη μονάδα και τη διαδικασία της συμπύκνωσης ή και άλλων μηχανισμών παράγονται σύνθετα πυριτικά ανιόντα. Με απώτερο αποτέλεσμα, το πυριτικό ανιόν να συμπυκνώνεται σε μεγαλύτερες μονάδες, όπως το δι-πυριτικό ανιόν ή πυροπυριτικό ανιόν Si_2O_7 ή ακόμα και σε πιο σύνθετες μονάδες, που εν συνεχεία εξελίσσονται σε απλές ή διπλές αλυσίδες, σε δακτυλίους, φύλλα και τελικά σε συνεχή τρισδιάστατα πλέγματα.

Για την έρευνα των polysialate χρησιμοποιείται ο εμπειρικός τύπος που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.2:

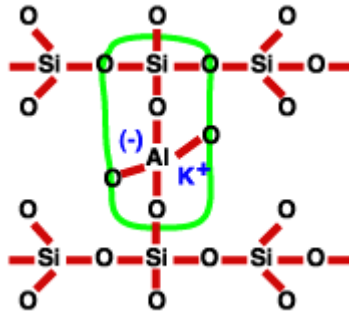


Όπου:

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

z: λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate

n: βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate.



Σχήμα 2.2 - Ηλεκτρικά ουδέτερη γεωπολυμερής μήτρα [5]

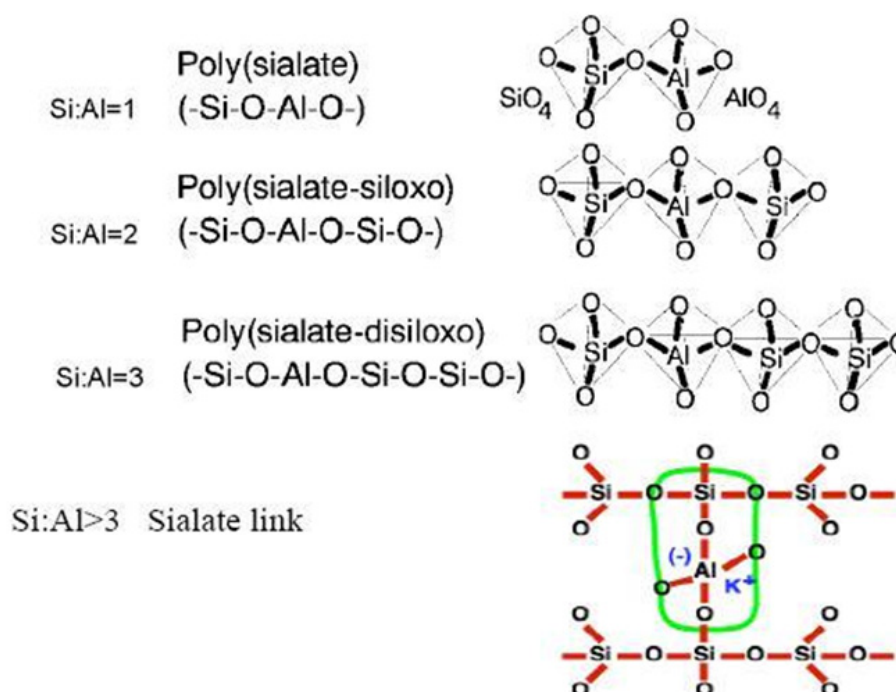
Η κατηγοριοποίηση των polysialates ανάλογα με το μοριακό λόγο Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς, περιλαμβάνει τις εξής ακόλουθες στοιχειώδεις δομές [4], [7]

1. **Poly(sialate), PS**: Αφορά τα γεωπολυμερή με μοριακό λόγο Si/Al= 1, που έχουν ως βασική δομική μονάδα το μονομερές sialate [-Si-O-Al-O]. Η κατηγορία αυτή αποτελείται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου, τα οποία είναι προϊόντα της πολυσυμπύκνωσης του μονομερούς ορθο-sialate (OH)₃-Si-O-Al-(OH)₃.

2. **poly(sialate-siloxo), PPS**: Αυτή η κατηγορία γεωπολυμερών έχει **μ** **οριακό** λόγο Si/Al που είναι ίσος με 2, ενώ βασική δομική μονάδα είναι το sialate siloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-]. Τα γεωπολυμερή αυτά θεωρούνται ότι είναι η έκβαση της συμπύκνωσης του ορθο-sialate με το ορθοπυριτικό οξύ Si(OH)₄, ενώ εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και τρία κυκλικά ισόμορφα.

3. **poly(sialate-disiloxo), PSDS**: Αυτών των γεωπολυμερών η βασική τους μονάδα είναι το sialate disiloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-], συνεπώς ο μοριακός λόγος Si/Al ισούται με 3. Μπορούν να θεωρηθούν ως συμπύκνωση του ορθο-sialate με δύο ορθο-πυριτικά οξέα Si(OH)₄. Η μονάδα του ορθο-sialate πρέπει να βρίσκεται στην αρχή, στη μέση ή στο τέλος της σειράς. Υπάρχουν τρία ισόμορφα: 2 γραμμικά, 2 διακλαδωμένα και 2 κυκλικά.

4. **Πυριτικός σύνδεσμος, poly(sialate-multisiloxo):** Ο πυριτικός σύνδεσμος περιγράφει την γέφυρα -Si-O-Al- μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Συνεπώς τα παραγόμενα πολυμερή έχουν λόγο Si/Al \gg 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]. Η σταυροσύνδεση αυτή μπορεί να είναι είτε διδιάστατη είτε τρισδιάστατη. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζονται οι στοιχειώδεις δομές αυτές.



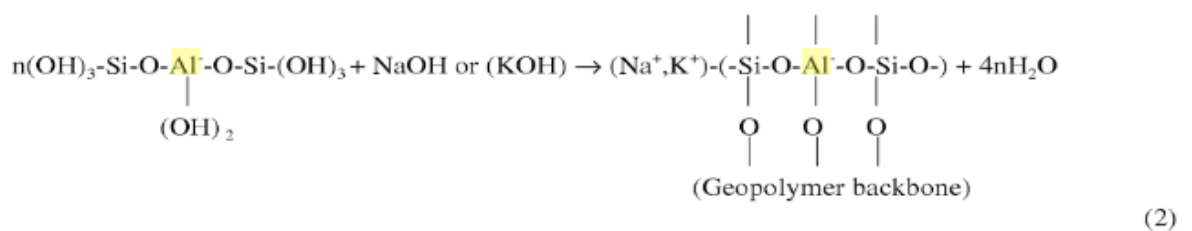
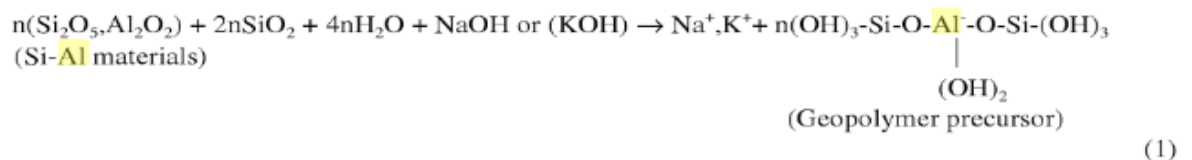
Σχήμα 2.3 – Απεικόνιση όλων των δομών polysialate, ανάλογα με το μοριακό λόγο Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς

2.3 Μηχανισμός σύνθεσης γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών πραγματοποιείται μέσω τριών συστατικών. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα αδρανή πληρωτικά υλικά και τα ρευστά,

που βοηθούν στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Οι πρώτες ύλες μπορεί να περιλαμβάνουν βιομηχανικά απόβλητα, όπως σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, απόβλητα υαλουργίας, καθώς και φυσικά ορυκτά και πετρώματα (Swaneroel and Strydom, 2002). Τα αδρανή πληρωτικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} , μπορεί να είναι ο καολινίτης ή μετακαολινίτης, και τα υγρά γεωπολυμερισμού περιλαμβάνουν διάλυμα πυριτικού νατρίου, που ενεργεί ως συνδετικό υλικό, και το διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (ή του καλίου), που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών. Ο καολινίτης αποτελεί ένα συνηθισμένο φυλλοπυριτικό ορυκτό και η δομή του αποτελείται από πυριτικά φύλλα (Si_2O_5), που είναι συνδεδεμένα με επίπεδα οξειδίου / υδροξειδίου του αργιλίου ($Al_2(OH)_4$). Επιπλέον, προέρχεται από την εξαλλοίωση των πλούσιων σε αργίλιο πυριτικών ορυκτών (αστρίων). Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χάρτου, κεραμικών και πορσελάνης και ως πληρωτικό κατά την παραγωγή χρωμάτων, ελαστικών και πλαστικών [5].

Ο γεωπολυμερισμός συμπεριλαμβάνει τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών οξειδίων και πυριτικών, υπό αλκαλικές συνθήκες, οδηγώντας στους πολυμερικούς δεσμούς Si-O-Al-O, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4:

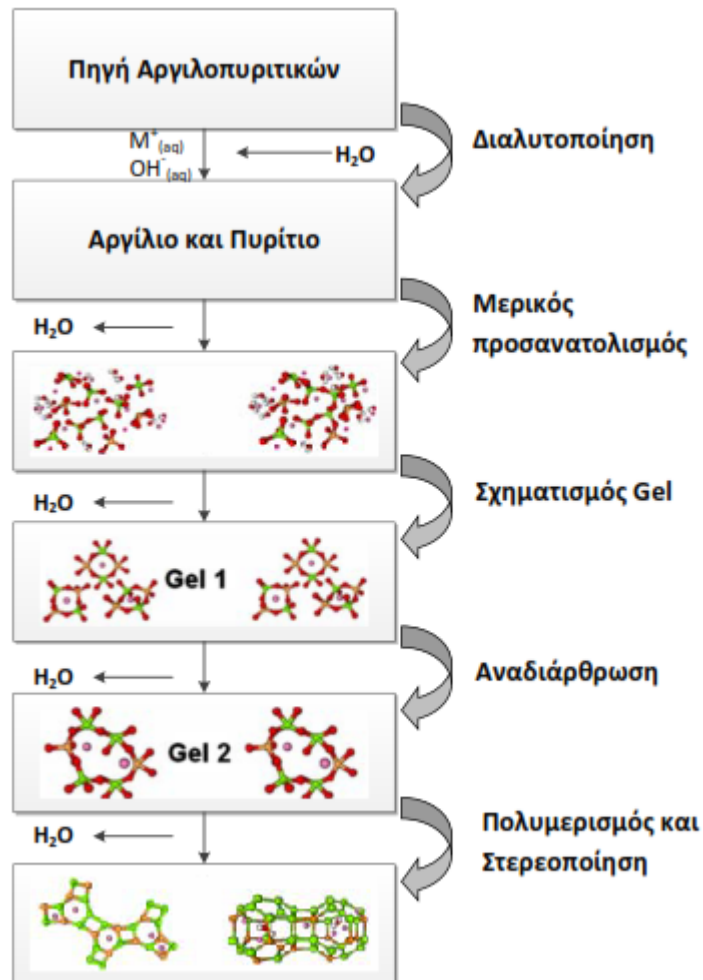


Σχήμα 2.4 – Πολυμερικοί δεσμοί Si-O-Al-O

Με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται, σύμφωνα με τον Van Jaarsveld, ότι οποιαδήποτε αργιλοπυριτικά υλικά μπορούν να λειτουργήσουν ως πηγές γεωπολυμερισμού. Ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης γεωπολυμερισμού δεν έχει διερευνηθεί πλήρως, ωστόσο οι περισσότεροι μηχανισμοί που προτείνονται, αναφέρουν τα στάδια της διαλυτοποίησης, του προσανατολισμού, της αναδιάρθρωσης και της πολυσυμπύκωσης.

Ακολούθως, παρουσιάζονται και απεικονίζονται πιο αναλυτικά στο Σχήμα 2.5, τα στάδια κατά τα οποία λαμβάνει χώρα ο γεωπολυμερισμός. Άξιο λόγου είναι ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, κάποιες από τις διεργασίες αυτές μπορούν να γίνονται και ταυτόχρονα (Van Jaarsveld et al., Duxson et al.)

1. Διαλυτοποίηση των στερεών, λόγω δράσης των αλκαλικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και συνεπώς το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
2. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων, καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
3. Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) 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 [8], [9].



Σχήμα 2.5 - Στάδια γεωπολυμερισμού

Σύμφωνα με τους Panias et al. (2007), η διαλυτοποίηση του Si και του Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών στα υδατικά διαλύματα ευνοείται τόσο στην όξινη, όσο και στην αλκαλική περιοχή των τιμών του pH. Όμως, στην ισχυρή αλκαλική περιοχή η ταχύτητα διαλυτοποίησής τους είναι εξαιρετικά υψηλή.

Εν συνεχεία, η μελέτη των Panagiotopoulou et al. (2007), για τη διαλυτοποίηση διαφορετικών αργιλοπυριτικών βιομηχανικών ορυκτών έδειξε ότι ο βαθμός της διαλυτοποίησης είναι υψηλότερος, όταν χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH αντί για διάλυμα KOH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δυνατότητα των κατιόντων νατρίου Na^{+} , με μικρό μέγεθος, να σταθεροποιούν καλύτερα τα

πυριτικά μονομερή και διμερή που βρίσκονται στο διάλυμα, ενισχύοντας έτσι το ρυθμό διαλυτοποίησης των ορυκτών (Xu and Van Deventer, 2000b; 2003). Επιπλέον, η ταχύτητα διαλυτοποίησης Si και Al των αργιλοπυριτικών στερεών υλικών, σε ισχυρά αλκαλικά υδατικά διαλύματα, εξαρτάται σημαντικά από την κοκκομετρία των πρώτων υλών και κατ' επέκταση την ειδική τους επιφάνεια, εφόσον πρόκειται για μια τυπική ετερογενή χημική αντίδραση (Xu and Van Deventer, 2000a).

Σύμφωνα με τους Williams et al. (2011), ο μοριακός λόγος Si/Al αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, καθώς συμβάλει στην ανάπτυξη της πολυμερικής δομής και των ιδιοτήτων (μηχανική αντοχή) του τελικού υλικού. Κατά την αλκαλική ενεργοποίηση των πρώτων υλών ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή, η οποία αποκτάται μετά από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων των πρώτων υλών και του διαλύματος ενεργοποίησης. Τα αδιάλυτα σωματίδια μετά το πέρας των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, παραμένουν συνδεδεμένα στη γεωπολυμερική μήτρα, με αποτέλεσμα η σκληρότητα των κόκκων να επιδρά θετικά στην αντοχή των τελικών προϊόντων (Xu and Van Deventer, 1999; 2000a; 2002b).

1.4 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτεί τρεις πηγές: πρώτες ύλες, πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Αρχικώς, οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με τα πληρωτικά υλικά και στη συνέχεια με τα διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλο-πυριτικά) ορυκτά, όπως ποζολάνες και κλάσματα μετακαολινίτη, ή βιομηχανικά παραπροϊόντα (μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα), όπως ιπτάμενες τέφρες και σκωρίες υψικαμίνων. Ο ρόλος των πληρωτικών υλικών, κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης, είναι η διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό

μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου), που απαιτείται για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, που δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης [9].

Τα πρώτα γεωπολυμερή είχαν ως πρώτη ύλη καολίνη ή θερμικά επεξεργασμένο καολίνη (μετακαολίνη). Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού βασίστηκε στο γεγονός ότι ο γεωπολυμερισμός είναι μια αντίδραση μεταξύ των ιόντων πυριτίου και αργιλίου και ο καολίνης αποτελεί μια πλούσια πηγή τέτοιων ιόντων. Παρολαυτά, δεν υπάρχει κανένας προφανής λόγος για τον αποκλεισμό άλλων αργιλοπυριτικών υλικών από τον γεωπολυμερισμό. Βέβαια, δεν αρκεί η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων αργιλίου και πυριτίου προκειμένου να ληφθούν γεωπολυμερή με βελτιωμένες ιδιότητες. Σημαντικό ρόλο παίζει και η φάση στην οποία είναι συνδεδεμένα μέσα στο αρχικό υλικό. Οι βελτιωμένες ιδιότητες των γεωπολυμερών μετακαολίνη έναντι των γεωπολυμερών καολίνη ενισχύουν την παρατήρηση αυτή. Η διερεύνηση της διαλυτοποίησης γεωπολυμερισμού διαφορετικών φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών απέδειξε, ότι φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά αποτελούν την πρώτη ύλη για τον γεωπολυμερισμό, αλλά ανάλογα με τη δομή, στην οποία είναι συνδεδεμένα (φύλλα, αλυσίδες κτλ) έχουν διαφορετικό βαθμό διαλυτοποίησης σε αλκαλικά διαλύματα. Παρα ταύτα, εξαιτίας της πολυπλοκότητας της αντίδρασης γεωπολυμερισμού δεν ήταν εφικτή η ποσοτική πρόβλεψη αν ένα συγκεκριμένο αργιλοπυριτικό ορυκτό θεωρείται κατάλληλο ή όχι για την σύνθεση γεωπολυμερών.

Μια άλλη έρευνα που είχε ως επίκεντρο την επίδραση των πρώτων υλών στο γεωπολυμερισμό αποκάλυψε, ότι τα δομικά και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των αρχικών υλικών είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνα για την «προδιάθεσή» τους να γεωπολυμεριστούν. Ενώ, το υλικό που διαθέτει την περισσότερο άμορφη δομή και τη μικρότερη ενέργεια συνοχής έχει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα.

Εκτός του γεγονότος, ότι η πρώτη ύλη προσφέρει τα απαραίτητα συστατικά σε ικανοποιητικές ποσότητες, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η ικανότητα του διαλύματος ενεργοποίησης να προκαλέσει την μεγαλύτερη δυνατή αντίδρασή της. Το αλκαλικό διάλυμα μπορεί να περιλαμβάνει εκτός από αλκάλια και διαλυτό πυρίτιο/ αργίλιο. Ο Davidovits προτείνει, ότι οι μοριακοί λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ή Si/Al), $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ είναι καθοριστικοί για τον γεωπολυμερισμό και περιγράφουν με σαφήνεια τους παράγοντες που επιδρούν στην γεωπολυμερική σύνθεση. Όλοι οι λόγοι σχετίζονται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό με την περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια, σε διαλυτό πυρίτιο/αργίλιο και σε νερό. Σύμφωνα με τον Davidovits, το εύρος των λόγων αυτών, προκειμένου το σύστημα να είναι κατάλληλο για την παρασκευή γεωπολυμερών, πρέπει να κυμαίνεται ως εξής:

$$0,2 < \text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,28$$

$$3,5 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4,5$$

$$15 < \text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O} < 17,5$$

$$M_{\text{solid}}/ m_{\text{liquid}} \approx 3$$

$$0,72 < [\text{Si}] < 3,96$$

Όπου:

M_2O : το οξείδιο του αλκαλίου, που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης

M_{liquid} : το σύνολο της μάζας νερού, που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης

M_{solid} : το σύνολο της μάζας όλων των στερεών που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλαδή την μάζα της πρώτης ύλης, την μάζα των καυστικών αλκαλίων και του πυριτικού ή αργιλικού άλατος που τυχόν υπάρχει.

$[\text{Si}]$: η συγκέντρωση του πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης [10].

Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο/αργίλιο έχει άμεση σχέση με τον λόγο Si/Al της ενδιάμεσης gel φάσης και συνεπώς με το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Εξού και ότι ο μοριακός λόγος Si/Al θεωρείται ένας από

τους σημαντικότερους λόγους, που επηρεάζουν την γεωπολυμερική σύνθεση. Αξίζει να τονισθεί, ότι ο λόγος αυτός περιλαμβάνει τις ποσότητες πυριτίου και αργιλίου, τόσο της πρώτης ύλης όσο και αυτές που περιέχονται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Άρα, πρόκειται για ένα συνολικό λόγο και όχι τον πραγματικό λόγο Si/Al, που περιέχεται στο αντιδρών gel, εφόσον είναι ανέφικτος ο ακριβής προσδιορισμός της ποσότητας πυριτίου και αργιλίου της πρώτης ύλης που περνά στο διάλυμα. Όμως, δεν παύει να αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της επίδρασης της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο/αργίλιο στον γεωπολυμερισμό ενός συγκεκριμένου υλικού. Φαίνεται, λοιπόν, πως ο λόγος αυτός είναι κρίσιμος για τα παραγόμενα πολυμερή, καθώς είναι υπεύθυνος για τις σημαντικές δομικές διαφορές μεταξύ γεωπολυμερών, της ίδιας πρώτης ύλης, ενώ, καθορίζει τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες τους [4, 11, 12]. Ένας μικρός λόγος Si/Al (1,2,3) στα τελικά προϊόντα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας τρισδιάστατης, συμπαγούς δομής με καλές μηχανικές ιδιότητες. Τα παραγόμενα προϊόντα του λόγου $3 < \text{Si}/\text{Al} < 20$ έχουν πολυμερικό χαρακτήρα και οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι αυξανόμενα ελαστικές. Για μεγαλύτερους λόγους τα γεωπολυμερή αναπτύσσουν δισδιάστατο δίκτυο και έχουν ένα εντελώς διαφορετικό πεδίο εφαρμογών [10,13].

Μεγάλης σημασίας είναι και ο λόγος $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, ο οποίος αφορά την αντίδραση μεταξύ των ιόντων $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ και του πυριτίου. Ένας μεγάλος λόγος $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων ολιγομερών πυριτίου στο διάλυμα. Αυτά τα μεγάλα ολιγομερή πυριτίου ξεκινούν τον πολυμερισμό με τα ιόντα $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, με αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης των ιόντων Al και Si στο διάλυμα. Αυτό σημαίνει ότι πραγματοποιείται μια επιπρόσθετη διαλυτοποίηση Al και Si από το αργιλοπυριτικό υλικό, εξαιτίας της μετατόπισης της ισορροπίας της αντίδρασης διαλυτοποίησης [9].

Ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ αφορά κυρίως το διάλυμα ενεργοποίησης και σχετίζεται με την περιεκτικότητά του σε αλκάλια και νερό. Ο ρόλος που διαδραματίζουν τα αλκάλια στο γεωπολυμερισμό είναι πολυσήμαντος. Αρχικά, επιδρούν στη

διαλυτοποίηση αργιλίου και πυριτίου της πρώτης ύλης και προσανατολίζουν τα ήδη διαλυτοποιημένα ιόντα, προκειμένου να πολυμεριστούν και στο τέλος συμμετέχουν στην τελική αργιλοπυριτική δομή, εξουδετερώνοντας το πλεόνασμα αρνητικού φορτίου.

Η περιεκτικότητα σε αλκάλια πρέπει να ισορροπεί επαρκώς τις απαιτήσεις πλήρωσης στη δομή του πολυμερούς, χωρίς όμως να υπάρχει σε περίσσεια. Η πλεονάζουσα ποσότητα αλκαλίου είναι δυνατόν να αντιδράσει με το CO₂ του ατμοσφαιρικού αέρα, σχηματίζοντας ανθρακικά αλκάλια. Όμως, η ενανθράκωση έχει αρνητική επίδραση στις τελικές ιδιότητες των γεωπολυμερών, υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους [10].

Από την άλλη, το νερό είναι αναγκαίο στη σύνθεση γεωπολυμερών προκειμένου να διευκολυνθεί η διαδικασία ανάμειξης και επιπλέον παρέχει ένα μηχανισμό μεταφοράς των ιόντων από την επιφάνεια των κόκκων της πρώτης ύλης στο σημείο, που πραγματοποιείται η αντίδραση. Με την παρουσία του νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης σχετίζονται τόσο ο λόγος H₂O/M₂O όσο και ο λόγος m_{στερεών} / m_{υγρών}. Η προσθήκη νερού αυξάνει την εργασιμότητα του μίγματος, αλλά μπορεί να προκαλέσει την εκχύλιση των περισσότερο διαλυτών συστατικών και τη μεταφορά τους μακριά από την περιοχή, που συμβαίνει η αντίδραση. Άλλωστε, έχει διαπιστωθεί, ότι η μείωση της ποσότητας του νερού στην γεωπολυμερική σύνθεση έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Συνεπώς, η γενική τάση σχετικά με το νερό στα γεωπολυμερή είναι «χρήση της μικρότερης δυνατής ποσότητας, ώστε να εξασφαλίζεται καλή ανάμειξη και ομογένεια του μίγματος».

Εκτός από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη και το διάλυμα ενεργοποίησης, για τη γεωπολυμερική σύνθεση απαιτείται και η επιβολή θερμότητας. Φαίνεται, πως η θερμότητα ενισχύει την αντίδραση γεωπολυμερισμού καταλύοντάς την, ενώ η θερμοκρασία, που απαιτείται είναι μικρότερη των 100°C. Σύμφωνα με τον Davidovits, σε χαμηλές θερμοκρασίες, δημιουργούνται άμορφες ή υαλώδεις δομές με φτωχές μηχανικές ιδιότητες. Σε μεσαίες θερμοκρασίες (35°C έως 85°C) δημιουργούνται άμορφες ή ημικρυσταλλικές δομές με καλές φυσικές, θερμικές

και μηχανικές ιδιότητες και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100°C σχηματίζονται ημικρυσταλλικές δομές με άριστες ιδιότητες. Παρ'όλα αυτά, η χρήση θερμοκρασιών μεγαλύτερων των 100°C μπορεί να προκαλέσει τη ρωγμάτωση των δοκιμίων και κατά συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Τέλος, αναφέρεται ότι η θερμοκρασία ωρίμανσης έχει σχέση και με το είδος του υλικού, που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη.

Η σύνθεση γεωπολυμερών αποτελεί μια διαδικασία, στην οποία συνεισφέρουν πολλοί και διαφορετικοί παράγοντες. Η μικροδομή και οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη, την ποσότητα του νερού που προστίθεται και την θερμοκρασία, στην οποία γίνεται η ωρίμανση του μίγματος. Συνεπώς, προκειμένου να ληφθούν προϊόντα, τα οποία θα διαθέτουν βελτιωμένες ιδιότητες είναι απαραίτητη η συνεκτίμηση όλων των παραγόντων που επηρεάζουν τον γεωπολυμερισμό, καθώς και η διερεύνηση του βαθμού της επίδρασής τους στην αντίδραση [6,10].

2.5 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Οι ιδιότητες των ανόργανωνπολυμερών υλικών καθορίζονται τόσο από την προέλευση και τα χαρακτηριστικά (χημικά, ορυκτολογικά) των πρώτων υλών όσο και από τις συνθήκες παρασκευής [14]. Η ποικιλία των πρώτων υλών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και το πλήθος των παραμέτρων της σύνθεσης, που μπορούν να ρυθμιστούν, οδηγεί στην παραλαβή προϊόντων που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, παρέχοντας τη δυνατότητα παρασκευής προϊόντων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που προορίζονται για εξειδικευμένες χρήσεις. [15].

Ο γεωπολυμερισμός συντελεί δραστικά στη διαχείριση στερεών παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης, τα οποία παράγονται από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία. Δοκιμές γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας που προέρχεται από τους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς

παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Μεγαλόπολης απέδειξαν ότι είναι εφικτό να παραχθούν δομικά υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες [1].

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως μια νέα, καινοτόμα και χαμηλού κόστους τεχνολογία και ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη σύνθεσή τους είναι απλοϊκός. Χαρακτηρίζονται από χαμηλό φαινόμενο πορώδες ή νανοπορώδες και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης - θέρμανσης και παρουσιάζουν σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1200 °C – 1400 °C), μεγάλη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, αμελητέα συρρίκνωση της μάζας τους και υψηλή αντιδιαβρωτική ικανότητα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [1].

Σημαντικά πλεονέκτηματα των γεωπολυμερών είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη σύνθεσή τους, καθώς και η ταχεία στερεοποίησή τους. Η θερμοκρασία που απαιτείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 25°C και 80°C, ενώ δεν απαιτείται η εφαρμογή πίεσης. Η δομική συνοχή και η βέλτιστη αντοχή τους σε θλίψη επιτυγχάνονται εντός ολίγων ωρών. Σύμφωνα με τον Davidovits τα γεωπολυμερή αποκτούν περίπου 15-20 Mpa αντοχή σε θλίψη μετά από 4 ώρες στερεοποίησης σε θερμοκρασία 20°C, ενώ μετά από 28 ημέρες μπορούν να φτάσουν αντοχές που ποικίλουν από 70-100 Mpa. Συνεπώς, η υψηλή μηχανική αντοχή που αποκτούν εξαιτίας του αργιλοπυριτικού άμορφου δικτύου που σχηματίζεται αποτελεί ένα εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα των γεωπολυμερών.

Επιπλέον, από τον Πίνακα 2.1, προκύπτει ότι τα γεωπολυμερή είναι κατάλληλα ως συστήματα αδρανοποίησης τοξικών μετάλλων, λόγω της χαμηλής διαπερατότητά τους.

Πίνακας 2.1 - Τιμές διαπερατότητας (cm/s) [5]

Υλικό	Διαπερατότητα (cm/s)
Άμμος	$10^{-1} - 10^{-3}$
Άργιλος	10^{-7}
Γρανίτης	10^{-10}
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10^{-6}
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Γεωπολυμερή	10

Ενδιαφέρον παρουσιάζει μία πρόσφατη μελέτη των Nazariand Sanjayan (2015) [16], οι οποίοι χρησιμοποίησαν την εξίσωση των Johnson, Mehl, Avrami, Κοιμογορον για να προβλέψουν την αντοχή σε θλίψη που θα αποκτήσουν τα παραγόμενα γεωπολυμερή. Η εξίσωση που χρησιμοποίησαν είναι η εξής:

$$f(t) = 1 - e^{-ktn}$$

όπου:

f(t): βαθμός αντίδρασης των πρώτων υλών

t: χρόνος αντίδρασης

k: μία σταθερά

n: εκθέτης

Ο βαθμός αντίδρασης σχετίζεται άμεσα με την αντοχή σε θλίψη και επομένως η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εξής:

$$f_c = \alpha [1 - e^{-ktn}]$$

όπου:

f_c : είναι η αντοχή σε θλίψη

α : σταθερά

Ο βαθμός αντίδρασης μπορεί να λάβει τιμές από 0 ως 1, ενώ στη δεύτερη εξίσωση το f_c λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες του 1, ανάλογα με την αντοχή των γεωπολυμερών (χωρίζονται ανά 100 MPa και η κανονικοποίηση συμπεριλαμβάνεται στη σταθερά). Για τη μελέτη τους χρησιμοποίησαν δύο ειδών τέφρες, με χαμηλή και με υψηλή περιεκτικότητα σε CaO. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η αντοχή των γεωπολυμερών μπορεί να προβλεφθεί με εξαιρετικά υψηλή ακρίβεια από την εξίσωση που χρησιμοποίησαν.

Εξίσου σημαντικό είναι ότι η συρρίκνωση που παρατηρείται κατά το σχηματισμό των γεωπολυμερών είναι πολύ μικρότερη από αυτή του τσιμέντου Portland. Εμφανίζουν, επίσης, πολύ χαμηλή υδροπερατότητα, κάτι που τα καθιστά κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων, ενώ χαρακτηρίζονται και από μικροπορώδη δομή η οποία αντικατοπτρίζεται από την μικρή φαινόμενη πυκνότητά τους συγκριτικά με την πραγματική.

Επίσης, τα γεωπολυμερή επιδεικνύουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε προσβολή από οξέα, σε νερό (πόσιμο ή απιονισμένο) και σε θαλασσινό νερό, όπως έχει προαναφερθεί. Οι μελέτες των Palomo et al. το 1999 ανέφεραν χαρακτηριστικά την ανθεκτικότητα δοκιμίων από μετακαολίνη, όταν αυτά τοποθετήθηκαν σε διάφορα «επιθετικά» περιβάλλοντα. Ενδελεχέστερα, μελέτησαν την αντοχή των γεωπολυμερών μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό, σε θαλασσινό νερό, σε διάλυμα θειϊκού νατρίου (4.4% κ.β.) και σε θειϊκό οξύ (0,001 M). Παρατήρησαν ότι τα διαλύματα είχαν μικρή αρνητική επίδραση στη μικροδομή και στην αντοχή των γεωπολυμερών. Διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν στην αντοχή σε εφελκυσμό μετά απο εμβάπτιση για διάστημα από 7 ημέρες έως 3 μήνες, κυρίως εξαιτίας του φαινομένου της

διαλυτοποίησης. Αρνητική ωστόσο ήταν η επίδραση στη μηχανική αντοχή των δοκιμών εξαιτίας της μετατροπής του άμορφου αργιλοπυριτικού δικτύου σε κρυσταλλικό. Μεταγενέστερες μελέτες των Song et al. μελέτησαν την επίδραση του θειϊκού οξέος στο γεωπολυμερικό τσιμέντο, εμβαπτίζοντας γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα σε διάλυμα θειϊκού οξέος (10% κ.β.) για 8 εβδομάδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν 3% απώλεια μάζας των τελικών προϊόντων και 35% μείωση στην αντοχή σε θλίψη.

Πολλοί ερευνητές παρουσίασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στις υψηλές θερμοκρασίες και στη φωτιά. Αυτή ήταν η κινητήρια δύναμη για την έναρξη ενός κύκλου μελέτης και ερευνών, από τις οποίες προέκυψε και το συμπέρασμα ότι τα γεωπολυμερή είναι πιο ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με το τσιμέντο Portland. Οι αρχικές μελέτες των Davidovits et al. (1991, 1994, 1999) απέδειξαν τη μεγάλη ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από μετακαολίνη, πυριτικό νάτριο και πυριτικό κάλλιο, έχοντας θερμική σταθερότητα 1200-1400 °C. Στη συνέχεια οι Barbosa and, MacKenzie (2003) ανέφεραν ότι αύξηση της ποσότητας του νερού και/ή πυριτικού νατρίου οδηγεί στη μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών όταν εκτεθούν σε φωτιά. Ανέφεραν, επίσης, την υψηλή θερμική σταθερότητα των γεωπολυμερών με K^+ (potassium sialate) με λόγο $Si/Al=1$ έως 1300–1400°C. Σε αυτή την περίπτωση τα γεωπολυμερή υπέστησαν ανακρυστάλλωση σε αστρίους, λευκίτη και καλσιλίτη στους 1000 °C.

2.6 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια καλπάζουσα τεχνολογική πρόοδος σχετικά με τη σύνθεση των γεωπολυμερών, συνεπώς και με τα πεδία εφαρμογής τους, έχοντας ισχυρό αντίκτυπο στη βιομηχανία, εξαιτίας των χαρακτηριστικών και των καλών ιδιοτήτων που επιδεικνύουν. Χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής, της τεχνολογίας των γεωπολυμερών, αποτελούν οι τομείς κατασκευών και παραγωγής δομικών υλικών [1]. Αυτή η καινοτόμα κατηγορία

υλικών βρίσκει εφαρμογές και στις βιομηχανίες αυτοκινήτων, αεροσκαφών, τσιμέντου, πλαστικών και κεραμικών υλικών, σε χυτήρια και μεταλλεία, στη μηχανική, στη διαχείριση απορριμμάτων και στη διακόσμηση.

Ενδελεχέστερα, οι σημαντικότερες εφαρμογές, στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα γεωπολυμερή, συνοψίζονται παρακάτω:

- Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, αποτρέποντας καθ' αυτόν τον τρόπο την επαφή τους με το νερό της βροχής και την πιθανή απορρόφηση των τοξικών αποβλήτων και των βαρέων μετάλλων από το έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα.
- Δημιουργία κατακόρυφων φραγμών σε κατασκευές συλλογής νερού και ασυνεχών οριζόντιων φραγμών σε μάζες αποβλήτων, για να επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των αποβλήτων και να αποφεύγεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων κατά την απόθεσή τους.
- Ως υπόβαθρα σε περιοχές εκχύλισης σε σωρούς για την εκχύλιση μεταλλευμάτων και τη συλλογή προς περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. ανάκτηση μετάλλου, όπως Cu).
- Στη χύτευση υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη ειδικές χρήσεις, όπως φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης (κυβόλιθοι) και σωλήνες χαμηλού κόστους.
- Δομικά υλικά όπως τούβλα, πλακάκια (απλά ή στιλβωμένα), υλικά οδόστρωσης, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο.
- Σταθεροποίηση τοξικών, ραδιενεργών και γενικότερα επικίνδυνων αποβλήτων, με εγκιβωτισμό μέσα σε αδιαπέραστο και υψηλής αντοχής υλικό. Τέτοια απόβλητα μπορεί να είναι υλικά που περιέχουν As, Hg, Pb, αμίαντο και οποιαδήποτε ραδιενεργά απόβλητα.
- Στη λιθογόμωση υπόγειων μεταλλευτικών χώρων, όπου επιβάλλεται γρήγορη στερεοποίηση και απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας. Η διαδικασία της λιθογόμωσης επιτυγχάνεται μέσω της μεγάλης διαθεσιμότητας των μεταλλευτικών αποβλήτων και των υψηλών

θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στα υπόγεια έργα, καθώς συμβάλουν θετικά στη σύνθεση των γεωπολυμερών.

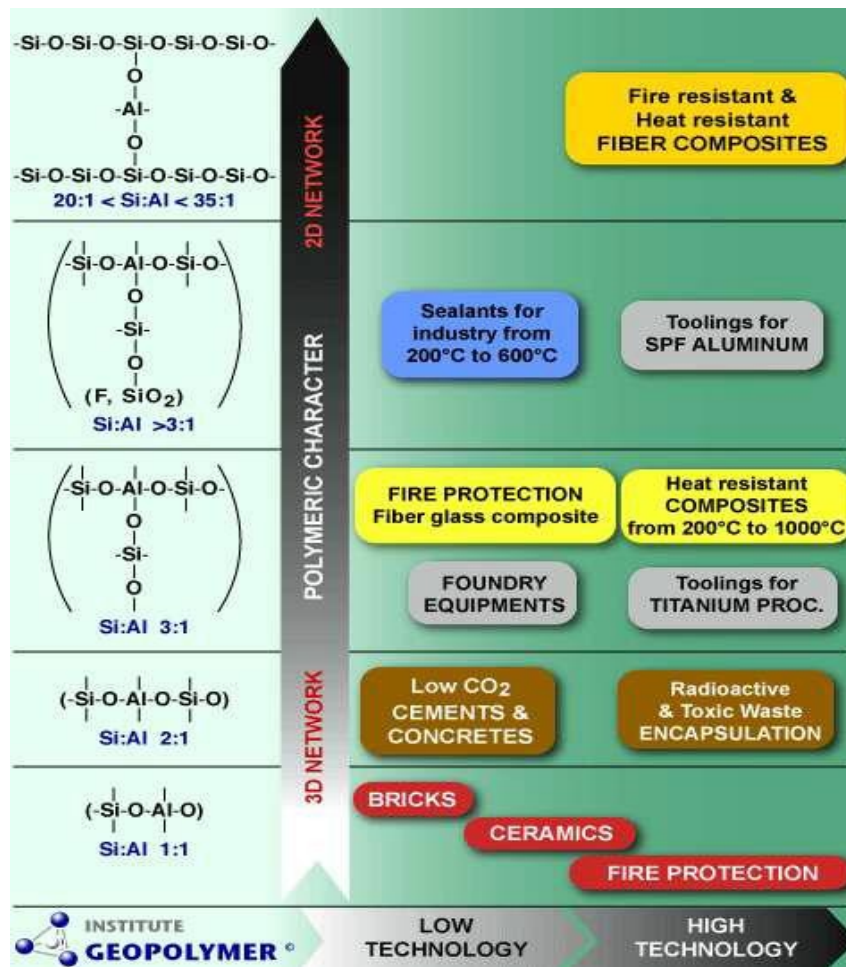
- Στην παραγωγή ανθεκτικών ανθρακικών σύνθετων ινών και ως προσθετικά για πυρίμαχα καλούπια χύτευσης, εξαιτίας της ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν στις υψηλές θερμοκρασίες
- Για εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών.
- Στην αναπαλαίωση και επιδιόρθωση αρχαιολογικών ευρημάτων.
- Στη τσιμεντοβιομηχανία ως ενισχυτικό για τη σταθεροποίηση του τσιμέντου, στην αεροναυπηγική και στην αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς και σε επενδύσεις πυροπροστασίας.
- Στις τέχνες, όπως τη ζωγραφική, τη γλυπτική και τη διακόσμηση.

Ο παράγοντας που καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών είναι ο λόγος Si/Al στις poly(sialate) δομές. Από πηγές προκύπτει, πως η τιμή αυτού του λόγου διακυμαίνεται από 1:1 έως και 3:1, προκύπτοντας ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας που σχετίζονται με την παραγωγή τούβλων, παραδοσιακών κεραμικών και πυρίμαχων συσκευών. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος με χαμηλή εκπομπή CO₂ και σε κάψουλες για τη σταθεροποίηση ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων. Τέλος, χρησιμοποιούνται σε χυτήρια, ως εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, συνθετικές ίνες υάλου και ως θερμομονωτικά σύνθετα υλικά για θερμοκρασίες 200-1000°C.

Όσον αφορά τις τιμές του λόγου που ξεπερνούν το 3:1, τότε στο γεωπολυμερές προσδίδεται πολυμερικός χαρακτήρας και προκύπτει δισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτή την περίπτωση, τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως η αεροναυπηγική, τα βιομηχανικά σφράγιστρα 200-600°C, εργαλεία για SPF αλουμινίου και για παραγωγή πυρίμαχων συνθετικών ινών κ.α. [10, 13]. Στο Σχήμα 2.6

αναγράφονται αναλυτικότερα τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών για
διάφορες τιμές του λόγου Si/Al.





Σχήμα 2.6 - Πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al

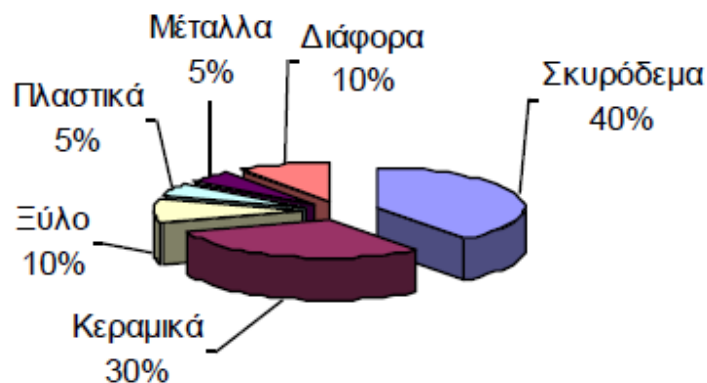
Επιπρόσθετα, πρόσφατες μελέτες [17], διερευνούν την εφαρμογή της τεχνολογίας των γεωπολυμερών στην κατασκευή “πράσινων κτιρίων” με μειωμένο “αποτύπωμα άνθρακα”. Έρευνα των Habert et al. (2010), έδειξε πως οι εκπομπές CO₂ στις ανεπτυγμένες χώρες είναι δυνατόν να ελαττωθούν κατά το ήμισυ, συγκρίνοντας με τα επίπεδα του 1999, εάν αξιοποιηθούν οι εναλλακτικές τεχνολογίες που υποκαθιστούν το τσιμέντο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΚΣΚΑΦΩΝ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ (ΑΕΚΚ)

3.1 Προέλευση των ΑΕΚΚ

Οι πιο συνηθισμένες πηγές παραγωγής Αποβλήτων από Εκσκαφές, Κατασκευές και Κατεδαφίσεις ΑΕΚΚ μπορούν να θεωρηθούν οι οικοδομικές εργασίες κάθε είδους, έργα τεχνικών υποδομών, όπως κατεδαφίσεις, κατασκευές ή και επιδιορθώσεις δρόμων κ.α. Καθώς και φυσικές ή τεχνολογικές καταστροφές, όπως σεισμοί, πλημμύρες ενώ τα δομικά απόβλητα από κατεδαφίσεις στην Ελλάδα εμφανίζουν την ποσοστιαία σύνθεση του Σχήματος 3.1.



Σχήμα 3.1 - Ποσοστιαία σύσταση των ΑΕΚΚ από κατεδαφίσεις στην Ελλάδα

Συγκεκριμένα ο όρος απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (Α.Ε.Κ.Κ.) αναφέρεται σε ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα υλικών, τα οποία χωρίζονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την ποιότητα, προέλευση και χαρακτηριστικά των υλικών από τα οποία αποτελούνται:

- **Υλικά Εκσκαφών:** Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι μητρικά χώματα εκσκαφών, άμμος, χαλίκι, πέτρες, άργιλος και οποιαδήποτε
- τε άλλα υλικά που μπορεί να προκύψουν από εκσκαφές.
- **Μπάζα- υλικά κατεδαφίσεων:** Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι χώματα, χαλίκι, κομμάτια ή στοιχεία από μπετόν (σκυροδέματα), επιχρίσματα, πλίνθοι (τούβλα), πλάκες επιστρώσεως, γύψος, άμμος, λαξευμένες πέτρες, θρίμματα ειδών υγιεινής κ.λπ. Τα υλικά κατεδαφίσεων χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανομοιογένεια και προκύπτουν από την εξολοκλήρου ή επιμέρους κατεδάφιση των κατασκευών.
- **Υλικά Οδοποιίας:** Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι άσφαλτος και οποιαδήποτε άλλα υλικά οδοστρώματος, υλικά βάσεων και υποβάσεων, δηλαδή χαλίκι, άμμος, σκύρα και γενικά υλικά που προκύπτουν από την αποξήλωση και ανακαίνιση οδών.
- **Εργοταξιακά απόβλητα:** Τα απόβλητα αυτά μπορεί να είναι ξύλο, πλαστικό, χαρτί, γυαλί, μέταλλα, καλώδια, χρώματα, βερνίκια, στοιχεία επικαλύψεων προσόψεων, κόλλες και γενικά όλα τα υλικά που προέρχονται από τη λειτουργία εργοταξίων κατασκευής, κατεδάφισης, επισκευής, ενίσχυσης, προσθήκης, επέκτασης και ανακαίνισης.

Στον Πίνακα 3.1 αναγράφονται οι χώρες και η παραγωγή ΑΕΚΚ τους

Πίνακας 3.1 - Χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή ΑΕΚΚ

Χώρα	2004	2006	2008
ΕU27	898,450,000	969,750,000	859,500,000
Γαλλία	342,614,270	358,878,312	252,979,840
Γερμανία	191,562,719	196,536,165	197,207,425
Ηνωμένο Βασίλειο	99,234,124	109,545,987	100,999,493
Ιταλία	49,150,771	52,315,620	69,731,942
Ολλανδία	49,611,801	56,624,437	59,476,831
Βέλγιο	11,037,080	13,089,651	15,441,861

3.2 Πρόγραμμα εναλλακτικής διαχείρισης

Οι βασικότερες αρχές που λαμβάνει υπόψη του αυτό, αναφορικά με την διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ., είναι οι ακόλουθες:

- η αρχή της πρόληψης δημιουργίας απορριμμάτων
- η αρχή ο «ρυπαίνων πληρώνει»
- η αρχή της ανάκτησης ενέργειας
- η αρχή της ανακύκλωσης
- η αρχή της επαναχρησιμοποίησης
- η αρχή της ευθύνης όλων όσων ασχολούνται με τη διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ.
- η αρχή της δημοσιότητας προς τους χρήστες και καταναλωτές απορριμμάτων, από το οποίο να ανακυκλώνεται τουλάχιστον το 50%.

Τα απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις περιλαμβάνουν ποικίλα υλικά, εκ των οποίων ένα μέρος μπορεί με κατάλληλη επεξεργασία και διαχωρισμό να επαναχρησιμοποιηθεί ή να ανακυκλωθεί, ενώ το μίγμα από αδρανή (τούβλα, πλακάκια κ.λ.π.) δύναται να οδηγηθεί σε ειδικούς θραυστήρες και να αξιοποιηθεί ως δευτερεύουσα ύλη. Κάποια άλλα υλικά όπως το ξύλο μπορούν να αποτεφρωθούν με παράλληλο ενεργειακό κέρδος, ενώ ένα μικρό ποσοστό δεν μπορεί να αξιοποιηθεί και πρέπει μετά από κατάλληλη επεξεργασία να οδηγηθεί προς απόθεση σε Χ.Υ.Τ.Α.

3.3 Μέθοδοι διαχείρισης Α.Ε.Κ.Κ

Οι κυριότερες μέθοδοι διαχείρισης των Α.Ε.Κ.Κ. περιλαμβάνουν την εδαφική διάθεση, την ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση και την καύση του ελαφρού κλάσματος αυτών. Από τα διαθέσιμα ιστορικά στοιχεία μέχρι σήμερα, η εδαφική εναπόθεση αποτελεί την κυριότερη μέθοδο διαχείρισης των αποβλήτων αυτών. Ωστόσο τα αντίστοιχα ποσοστά μειώνονται σταδιακά είτε λόγω κλεισίματος ορισμένων χώρων εναπόθεσης, είτε λόγω των αυξημένων φόρων εναπόθεσης,

αλλά κυρίως λόγω της θεσπιζόμενης σχετικής νομοθεσίας. Επίσης, σημαντική είναι η συνεισφορά των εθνικών και ευρωπαϊκών στόχων για την ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση του μέγιστου δυνατού ποσοστού υλικών που περιέχονται μέσα στα οικοδομικά απόβλητα.

Η ανάγκη για ανακύκλωση των υλικών αυτών υπαγορεύεται από το γεγονός ότι:

- Επιτρέπει την ορθολογική χρήση μεγάλων ποσοτήτων φυσικών πόρων, που διαφορετικά θα εξορύσσονταν
- Συμβάλλει στη μείωση της ποσότητας των απορριμμάτων που καταλήγουν στους Χ.Υ.Τ.Α. και παρατείνει το χρόνο ζωής τους

3.4 Διαχείριση ΑΕΚΚ στην Ελλάδα

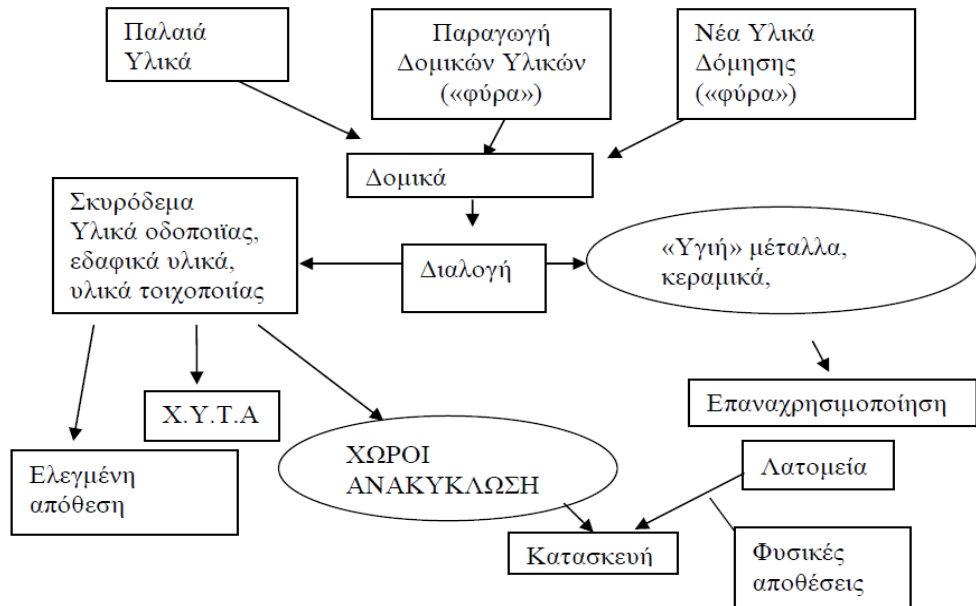
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν οι χώρες της Ε.Ε. για τη διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ. είναι η εδαφική διάθεση, η ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση και η καύση του ελαφρού κλάσματος αυτών. Η εδαφική εναπόθεση αποτελεί την κυριότερη μέθοδο διαχείρισης των Α.Ε.Κ.Κ., καθώς περίπου το 70% αυτών οδηγούνται σε χώρους ταφής ή απορρίπτονται ανεξέλεγκτα, χωρίς να τηρούνται πάντοτε οι απαραίτητες προδιαγραφές (διαχωρισμός επικίνδυνων αποβλήτων).

Σε χώρες όπως η Ελλάδα, η Πορτογαλία, η Ισπανία αλλά και η Ν.Ιταλία είναι περιορισμένες οι δραστηριότητες επαναξιοποίησης των οικοδομικών αποβλήτων. Αυτό οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

- το κόστος εναπόθεσης είναι μικρό και δεν υπάρχουν ουσιαστικά πρόστιμα για τις παράνομες εναποθέσεις
- το κόστος παραγωγής τσιμέντου είναι περιορισμένο ενώ και τα πρωτογενή υλικά παραμένουν φθηνά
- δεν υπάρχει ο κατάλληλος εξοπλισμός ανακύκλωσης

Η διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ. στη Ελλάδα εφαρμόζεται στη φάση της απλής εδαφικής εναπόθεσης. Βασικές αιτίες αυτής της πραγματικότητας είναι αφενός η μεγάλη ανάγκη για εδαφικό υλικό κάλυψης στους Χ.Υ.Τ.Α. και στις νόμιμες χωματερές με αποτέλεσμα τη δωρεάν εναπόθεση των Α.Ε.Κ.Κ., αφετέρου στην ύπαρξη μεγάλου αριθμού παράνομων χωματερών στις οποίες εναποτίθενται μεταξύ των άλλων και σημαντικές ποσότητες Α.Ε.Κ.Κ.. Επιπλέον, σε σύγκριση με το μέσο όρο της Ε.Ε, οι πρώτες ύλες παραμένουν ακόμα φθηνές, με αποτέλεσμα να εκλείπει και το οικονομικό κίνητρο της ανακύκλωσης των υλικών αυτών.

Η δυνατότητα ανακύκλωσης των ΑΕΚΚ είναι ιδιαίτερα μεγάλη και απόδειξη αποτελούν χώρες της ΕΕ όπως η Δανία και το Βέλγιο, που επιτυγχάνουν ποσοστό ανακύκλωσης από 80-90%. Δυστυχώς το χαμηλό ποσοστό αξιοποίησης στην Ελλάδα (<5%) απαιτεί άμεσες, σημαντικές και μεθοδικές προσπάθειες ώστε να επιτευχθεί ο ποσοτικός στόχος της ισχύουσας νομοθεσίας. Ακολουθώντας, στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται το προτεινόμενο μοντέλο διαχείρισης δομικών απορριμμάτων.



Σχήμα 3.2 - Προτεινόμενο Μοντέλο διαχείρισης Δομικών Απορριμμάτων

3.5 Σύστημα ανακύκλωσης ΑΕΚΚ για την παραγωγή αδρανών από την εταιρία Ανακύκλωσης Αδρανών Μακεδονίας ΑΕ

Οι εγκαταστάσεις της μονάδας 'Ανακύκλωση Αδρανών Μακεδονίας Α.Ε.' βρίσκονται στην περιοχή Γέφυρα, στη δυτική περιφέρεια του νομού Θεσσαλονίκης. Ο χώρος εγκατάστασης της μονάδας είναι πρώην χώρος αμμοληψίας αυτούσιου υλικού. Για τη δημιουργία της μονάδας, απαιτήθηκε μορφοποίηση μέσω χωματουργικές εργασίες διαμόρφωσης της μορφολογίας της περιοχής και φυτοκάλυψη μεγάλης κλίμακας. Έτσι, η όλη εγκατάσταση βρίσκεται 24 μέτρα κάτω από τον περιβάλλοντα χώρο ενώ το εμβαδόν της διαμορφωμένης έκτασης ξεπερνά τα 110.000 m². Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται η μονάδα ανακύκλωσης των αδρανών που βρίσκεται στη Θεσσαλονίκη.



Σχήμα 3.3 - Μονάδα ανακύκλωσης αδρανών Θεσσαλονίκης

Πρόκειται για εγκατάσταση σταθερού τύπου με τον εξοπλισμό της όπως αναφέρεται στη συνέχεια.

- Ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός (παροχή ρεύματος, κινητήρες, ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου, κ.α.)
- Εξοπλισμός προδιαλογής αδρανών (ραβδοκόσκινο, μαγνητικός διαχωριστής κ.α.)
- Εξοπλισμός διαλογής αδρανών (κόσκινα, μαγνητικός διαχωριστής κ.α.)

- Εξοπλισμός αεροδιαλογής
- Εξοπλισμός χειροδιαλογής (pick station)
- Εξοπλισμός επεξεργασίας (θραυστήρας)
- Τμήμα διαλογής έτοιμων προϊόντων
- Μεταφορικές ταινίες

Ενσωματώνεται δε στα παρακάτω τέσσερα στάδια παραγωγικής διαδικασίας:

Προδιαλογή

Η διαδικασία της ανακύκλωσης ξεκινά με την μεταφορά του υλικού από τους χώρους απόθεσης, όπου γίνεται μία αρχική διαδικασία οπτικής διαλογής αυτών, στη μονάδα επεξεργασίας. Στη συνέχεια ακολουθεί τοποθέτησή τους στον τροφοδότη, όπου και πραγματοποιείται προδιαλογή των επίμηκων και ογκωδών τεμαχίων, μέσω διαχωρισμού από ένα ραβδοκόσκινο.

Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζεται η είσοδος του υλικού στο θραυστήρα.



Σχήμα 3.4 - Είσοδος του υλικού στο θραυστήρα

Επεξεργασία

Το υλικό που παραμένει μεταφέρεται με ταινία μεταφοράς στο τύμπανο κοσκινίσματος όπου πραγματοποιείται η διαβάθμιση και κατηγοριοποίηση του υλικού κατά μέγεθος. Οι λεπτοί κόκκοι είναι συνήθως συστατικά όπως άμμος, μικρά τούβλα, χώμα κ.τ.λ. και αποτελούν την πρώτη φάση κοσκινίσματος. Στη συνέχεια, τα υλικά περνούν από μαγνήτη όπου διαχωρίζονται και αποθηκεύονται τα συρμάτινα κομμάτια ανάλογα με το μέγεθός τους. Τέλος πραγματοποιείται αεροδιαλογή όπου ξεχωρίζονται ανάλογα με το βάρος τους τα ελαφριά κομμάτια (ξύλα, πλαστικά) ενώ τα υπόλοιπα είναι κυρίως χώματα, χαλίκια και απομακρύνονται από τον κύριο όγκο των αδρανών που προορίζονται για θραύση. Οι τέσσερις γραμμές διαλογής καταλήγουν σε μία στεγασμένη καμπίνα το pick station - χειροδιαλογή όπου χειροκίνητα πλέον γίνεται ο διαχωρισμός των υλικών (σε χαρτί, πλαστικό, ξύλο, ασφαλικά τεμάχια και των υπολοίπων υλικών) και η απόθεσή τους σε κάδους.

Διαλογή

Το εξερχόμενο από το pick station (χειροδιαλογή) βαρύ και καθαρό υλικό, μεταφέρεται με ιμάντα μεταφοράς στον σπαστήρα. Εκεί διασπάται σε μικρότερα κομμάτια και με τη βοήθεια μαγνητών διαχωρίζονται και πάλι τα μεταλλικά κομμάτια ώστε να επεξεργαστεί περαιτέρω στο τελικό στάδιο της διαλογής. Ξεχωριστό ενδιαφέρον για τις ιδιότητες των παραγόμενων Ανακυκλωμένων Αδρανών Σκυροδέματος (Α.Α.Σ.) παρουσιάζει η τεχνολογία του θραυστήρα που αναφέρεται στη συνέχεια.

Στο Σχήμα 3.5 εικονίζεται το στάδιο της χειροδιαλογής, και στο Σχήμα 3.6 ο θραυστήρας και οι μεταφορικές ταινίες.



Σχήμα 3.5 – Χειροδιαλογή



Σχήμα 3.6 - Θραυστήρας (με κίτρινο χρώμα) και μεταφορικές ταινίες

Στο τελικό στάδιο της διαλογής το καθαρό υλικό εισέρχεται σ' ένα κόσκινο με τη βοήθεια του οποίου διαχωρίζεται σε κλάσματα σύμφωνα με το μέγεθός του. Αφού περάσει από τους αεροδιαλογείς, συσσωρεύεται στους χώρους κάτω από τις απολήξεις των ιμάντων.

Στο Σχήμα 3.7 φαίνεται το υλικό πριν τη θραύση και ο κοκκομετρικός διαχωρισμός και στο Σχήμα 3.8 οι αεροδιαλογείς.



Σχήμα 3.7 - Υλικό πριν τη θραύση και τον κοκκομετρικό διαχωρισμό



Σχήμα 3.8 - Αεροδιαλογείς

Τελικό προϊόν

Στο σημείο αυτό τελειώνει η παραγωγική διαδικασία με τελικό προϊόν πλέον (σχεδόν) καθαρό. Τα διάφορα κλάσματα όπως προκύπτουν από την κυρίως διαλογή και κοσκίνισμα είναι απαλλαγμένα από πρόσμικτα (γυαλί, πλαστικά, χαρτί, σίδηρο) χωρίς σχεδόν καθόλου χώμα. Τα υλικά εναποτίθενται στο χώρο έτοιμων προϊόντων. Αυτά μπορεί να είναι:

- 3A
- σκύρα
- άμμος
- υλικά επιχώσεων
- καθαρό χώμα
- τεμαχίδια ξύλου (ροκανίδια & ρινίσματα)

Ενώ τα διάφορα άλλα υλικά που συλλέγονται κατά την παραγωγική διαδικασία της ανακύκλωσης αδρανών είναι:

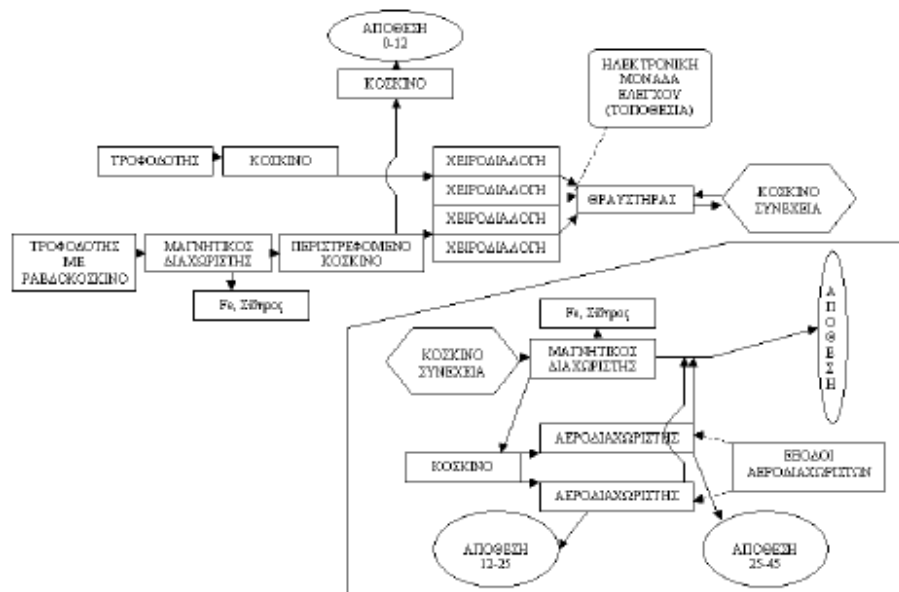
- Σίδηρος
- Γυαλί
- Καλώδια
- Πλαστικό – Μονωτικά υλικά
- Χαρτί

Στο Σχήμα 3.9 αναπαριστάται το τελικό προϊόν.



Σχήμα 3.9 - Τελικό προϊόν

Η δυνατότητα επεξεργασίας της μονάδας, είναι 350 t/h. Στο Σχήμα 3.10 δίνεται το διάγραμμα ροής των υλικών μέσα στις εγκαταστάσεις:



Σχήμα 3.10 - Διάγραμμα ροής των υλικών στις εγκαταστάσεις της 'Ανακύκλωση Αδρανών Μακεδονίας Α.Ε.'

3.6 Πιθανές χρήσεις αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις

Τα οικοδομικά και κατασκευαστικά απορρίμματα μπορούν να απορροφηθούν σε διάφορες κατηγορίες τεχνικών έργων, αφού υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία. Τέτοια τεχνικά έργα είναι:

- ανέγερση κτιρίων
- έργα οδοποιίας
- χωματουργικά έργα
- αντιπλημμυρικά έργα
- παραγωγή σκυροδέματος
- σιδηροδρομικά έργα

- προσωρινά έργα

Για τα υλικά κατασκευής σκυροδέματος στις πιο πάνω εφαρμογές μπορούν να χρησιμοποιηθούν γενικά τα ακόλουθα υλικά αδρανή από τούβλο, τσιμέντο, αδρανή ορυχείου, κατεδάφισης, τέφρα καμίνου. Επίσης, μεγάλες ποσότητες σκυροδέματος μπορούν να ανακτηθούν από την καταστροφή δρόμων, γεφυρών, θεμελίων και να υποστούν επεξεργασία ώστε να χρησιμοποιηθούν στην οδοποιία, στην κατασκευή πεζοδρομίων και στην αντικατάσταση αμμοχάλικου.

Κεφάλαιο 4. Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ TAGUCHI

4.1 Η φιλοσοφία και η προσέγγιση στον κλασματικό πειραματικό σχεδιασμό

Η μέθοδος ελέγχου ποιότητας του Taguchi είναι μια προσέγγιση της μηχανικής, για την οποία έχουν βαρύνουσα σημασία οι παράγοντες της έρευνας, της ανάπτυξης, του σχεδιασμού προϊόντων και της ανάπτυξης προϊόντων για τη μείωση του ποσοστού ελαττωμάτων και αποτυχιών στα προϊόντα. Σύμφωνα με τη μέθοδο Taguchi ο σχεδιασμός έχει πιο βαρύνουσα σημασία από τη διαδικασία κατασκευής και αποσκοπεί στην εξάλειψη των ελαττωμάτων παραγωγής πριν την εμφάνισή τους [18].

Η μέθοδος Taguchi στον πειραματικό σχεδιασμό είναι μία τυποποιημένη μέθοδος κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού, η οποία χρησιμοποιεί έτοιμες ως επί το πλείστον ορθογώνιες διατάξεις, για την κάλυψη μεγάλου αριθμού πειραματικών αναγκών. Παράλληλα, υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο τα πειραματικά αποτελέσματα πρέπει να αναλυθούν. Η διεξαγωγή της πειραματικής μελέτης πραγματοποιείται στα παρακάτω αναγραφόμενα στάδια:

1. **Ορισμός του προβλήματος:** Καθορισμός των στόχων που καλείται να δώσει λύση το πείραμα.
2. **Αντικειμενικός σκοπός:** Καθορισμός χαρακτηριστικών εκροής, που πρέπει να μελετηθούν και να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις.
3. **Ορισμός παραγόντων και επιπέδων:** Ο σκοπός αυτού του σταδίου είναι να υπάρξει ένας καταγισμός ιδεών σχετικά με τους πιθανούς παράγοντες που θα επηρεάσουν την απόκριση του συστήματος και με το εύρος των τιμών των παραγόντων αυτών που θα εξεταστεί και σε πόσα και σε ποια επίπεδα θα γίνει αυτή η εξέταση.
4. **Σχεδιασμός πειράματος:** Σχετίζεται με την επιλογή του ιδανικού σχεδιασμού για την διεξαγωγή του πειράματος και την τοποθέτηση των παραγόντων και αλληλεπιδράσεων προς μελέτη στις στήλες του.

5. **Διεξαγωγή δοκιμών:** Αφορά την πραγματοποίηση των δοκιμών και της συλλογής των μετρήσεων.
6. **Ανάλυση δεδομένων:** Βασίζεται στη χρήση κατάλληλων στατιστικών τεχνικών για την εξαγωγή συμπερασμάτων και στον υπολογισμό των μέτρων (NPM και TPM) κάθε δοκιμής.
7. **Ερμηνεία αποτελέσματος:** Αφορά τον προσδιορισμό των παραγόντων ελέγχου της μεταβλητότητας και του στόχου. Στο στάδιο αυτό γίνεται η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών και οι προβλέψεις της απόδοσης του συστήματος υπό τις βέλτιστες συνθήκες.
8. **Επαλήθευση συμπερασμάτων:** Στο στάδιο αυτό διεξάγονται ορισμένες επιπρόσθετες δοκιμές, προκειμένου να ελεγχθούν οι προβλέψεις του αμέσως προηγούμενου σταδίου και να επιβεβαιωθούν με αυτό τον τρόπο τα συμπεράσματα της μεθόδου.

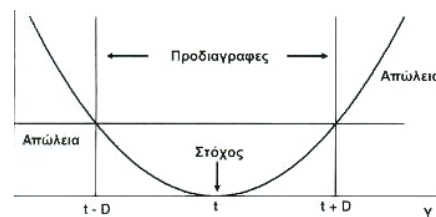
4.2 Ποιότητα, συνάρτηση απώλειας και αντικειμενικός στόχος της φιλοσοφίας TAGUCHI

Ο Genichi Taguchi χαρακτηρίζει την ποιότητα με αρνητικό τρόπο ως «την απώλεια που μεταβιβάζεται στην κοινωνία από τη στιγμή που της αποστέλλεται το προϊόν». Στη χαρακτηριζόμενη «απώλεια», πέραν του κόστους συντήρησης και εγγύησης, συμπεριλαμβάνονται το κόστος της αποτυχίας εκπλήρωσης των προσδοκιών του καταναλωτή (απώλεια καλής φήμης, καλής πίστης), το κόστος της αποτυχίας επίτευξης της επιθυμητής απόδοσης ή/και το κόστος της πρόκλησης επιβλαβών παρενεργειών κ.λπ. Ο Taguchi για να περιγράψει την «απώλεια» όρισε τη **συνάρτηση απώλειας** (lossfunction) και τη χρησιμοποίησε ως βάση αξιολόγησης για την ανάπτυξη προϊόντων και υπηρεσιών ποιότητας. Η συνάρτηση αυτή, ενοποιεί την οικονομική απώλεια με τις προδιαγραφές λειτουργίας μέσω της τετραγωνικής σχέσης 4.1:

$$L(y) \approx \frac{M}{D^2} (y - t)^2 \quad (4.1)$$

Η βασική ιδέα που περιγράφει η σχέση 4.1 είναι ότι η απώλεια για την κοινωνία, $L(y)$, αυξάνεται όσο η απόδοση, y , του προϊόντος αποκλίνει από την τιμή στόχο, t . Στη σχέση 4.1 ο όρος D εκφράζει την ανοχή του καταναλωτή (προδιαγραφές) και ο όρος M την απώλεια (σε οικονομικούς όρους) για τον παραγωγό, όταν η ανοχή του καταναλωτή παραβιάζεται.

Η προσέγγιση της ποιότητας, που ουσιαστικά είναι η αρχή της φιλοσοφίας του Taguchi έρχεται σε αντίθεση με την «παραδοσιακή» αντιμετώπιση, καθώς δεν υφίσταται απώλεια ποιότητας αν η απόδοση του προϊόντος είναι εντός των προδιαγραφών, D , (Σχήμα 4.1). Σύμφωνα με τη σχέση 4.1, όσο το προϊόν αποκλίνει από την τιμή στόχο (t) τόσο οι απώλειες, $L(y)$, αυξάνονται, κάτι που ισχύει ακόμα και αν το προϊόν είναι εντός των προδιαγραφών (D). Αντίθετα, η κλασική μέθοδος θεωρεί ότι απώλειες υπάρχουν μόνο όταν το προϊόν έχει απόδοση εκτός των προδιαγραφών.



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

Από όσα αναφέρθηκαν γίνεται αντιληπτό πως για τη μείωση της απώλειας απαιτείται η επίτευξη της τιμής στόχου και η ελάττωση της διασποράς της απόδοσης γύρω από την τιμή αυτή.

Η επίτευξη του σκοπού της φιλοσοφίας του Taguchi πραγματοποιήθηκε με την τεχνική κλασματικού πειραματικού σχεδιασμού, η οποία χαρακτηρίστηκε μέθοδος Taguchi, ώστε να διευκολυνθεί η πειραματική προσέγγιση της εύρεσης και ρύθμισης των παραγόντων εκείνων που επηρεάζουν την ποιότητα.

Επιπλέον προτάθηκε η χρήση δύο μέτρων απόδοσης για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας:

1. **Το μέτρο απόδοσης θορύβου** (Noise Performance Measure - NPM), το οποίο αντανάκλα τη διασπορά της επίδοσης σε κάθε συνδυασμό παραγόντων. Με την ανάλυσή του θα προσδιοριστούν οι ελεγχόμενοι παράγοντες, που επηρεάζουν τη διασπορά (παράγοντες ελέγχου μεταβλητότητας) [19]. Ακόμα, θα προσδιοριστούν οι βέλτιστες τιμές των παραγόντων για την ελαχιστοποίηση της μεταβλητότητας, ώστε να καταστεί το προϊόν πιο στιβαρό. Για τον υπολογισμό του μέτρου απόδοσης θορύβου χρησιμοποιείται ο **λόγος σήματος προς θόρυβο** (Signal to noise ratio, SNR), ο οποίος, ανάλογα με την περίπτωση, υπολογίζεται από τις ακόλουθες σχέσεις.

Όταν το χαρακτηριστικό της επίδοσης έχει συγκεκριμένη βέλτιστη τιμή

$$\eta = 10 \log \left(\frac{\bar{y}^2}{s^2} \right) \quad (4.2)$$

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

$$\eta = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (4.3)$$

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

$$\eta = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^{-2} \right) \quad (4.4)$$

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

$$\eta = 10 \log \left(\frac{p}{1-p} \right) \quad (4.5)$$

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

2. **Το μέτρο απόδοσης του στόχου** (Target Performance Measure - TPM), που αντικατοπτρίζει το μέσο όρο της απόδοσης της διεργασίας σε κάθε συνδυασμό παραγόντων [85]. Η ανάλυσή του θα προσδιορίσει τους παράγοντες που επηρεάζουν την επίτευξη του στόχου. Η ρύθμιση των παραγόντων αυτών θα φέρει τη μέση επίδοση στο ζητούμενο στόχο. Ως μέτρο απόδοσης στόχου χρησιμοποιείται ο μέσος όρος \bar{y} των αποκρίσεων κάθε δοκιμής. Η κλασική προσέγγιση, πριν τον Taguchi, επικεντρωνόταν στη στατιστική ανάλυση μόνο αυτού του μέτρου, γεγονός που οδηγούσε στη χρήση παραγόντων οι οποίοι, αν και ήταν σημαντικοί για το μέσο όρο, επηρέαζαν και τη μεταβλητότητα [20, 21, 22, 23, 24].

Σε μη κλασματικούς πειραματικούς σχεδιασμούς, όπου οι δοκιμές διαφέρουν μεταξύ τους σε ένα μόνο παράγοντα, η απλή σύγκριση των αποτελεσμάτων της μιας δοκιμής με αυτά της προηγούμενης αρκεί για να διεξαχθούν τα συμπεράσματα του πειράματος.

Όσον αφορά τον κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό, όπου μεταξύ των δοκιμών μεταβάλλονται περισσότεροι από ένα παράγοντα, η απλή αυτή σύγκριση δεν μπορεί να εφαρμοστεί. Συνεπώς, μόλις ολοκληρωθεί η συλλογή των μετρήσεων και των αποτελεσμάτων, απαιτείται μια τυποποιημένη μέθοδος για να τα αναλύσει στατιστικά [19]. Η **ανάλυση της διακύμανσης** (Analysis of Variance) ή εν συντομία **ANOVA** αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές και ισχυρές μεθόδους για την ανάλυση δεδομένων με αξιόπιστα αποτελέσματα [25]. Ο κύριος στόχος της ANOVA είναι να αναλύσει τη συνολική μεταβλητότητα, που παρατηρείται στα αποτελέσματα σε επιμέρους και ανεξάρτητες συνιστώσες. Οι συνιστώσες αποδίδονται στο ένα ή το άλλο αίτιο προκειμένου να μελετηθεί πόσο σημαντικό είναι το αίτιο αυτό [19,26,27]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι συνιστώσες αυτές αντιστοιχούν-αποδίδονται στις επιδράσεις των παραγόντων και στη χαρακτηριζόμενη ως «τυχαία διασπορά» [19,26,27].

Ο όρος τυχαία διασπορά ή **υπόλοιπο** ή **σφάλμα** ορίζει το μέγεθος της διασποράς, που θα υπήρχε στα αποτελέσματα, αν κανένας από τους εξεταζόμενους παράγοντες δεν τα επηρέαζε [19]. Απλούστερα, ο όρος αυτός αντιστοιχεί στην *ανεξήγητη διακύμανση* των αποτελεσμάτων, εν αντιθέσει με την *εξηγούμενη διακύμανση*, που δημιουργείται από τους εξεταζόμενους παράγοντες και τις αλληλεπιδράσεις [26]. Η ανεξήγητη διακύμανση συμπεριλαμβάνει το πειραματικό σφάλμα, την επίδραση έξω-πειραματικών παραγόντων και παραγόντων του πειράματος που θεωρήθηκαν ασήμαντοι. Επομένως, η βασική ιδέα της ANOVA συνοψίζεται στη σχέση 4.6:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Ολική} \\ \text{διασπορά} \end{array} \right) = \sum_k \left(\begin{array}{c} \text{Διασπορά λόγω της} \\ \text{επίδρασης του} \\ \text{παράγοντα " k" } \end{array} \right) + (\text{Υπόλοιπο})$$

Η σχέση 4.6 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του υπολοίπου, εφόσον έχουν υπολογιστεί η ολική διασπορά και η διασπορά που οφείλεται στους παράγοντες του πειράματος.

Ακολούθως, παρουσιάζονται οι βασικοί υπολογισμοί της ANOVA που θα χρησιμοποιηθούν στον έλεγχο σημαντικότητας κάθε παράγοντα, στον υπολογισμό του ποσοστού συνεισφοράς κάθε παράγοντα και στον υπολογισμό διαστήματος εμπιστοσύνης για την απόκριση του συστήματος στις βέλτιστες συνθήκες.

4.3.1 Βασικοί υπολογισμοί της ANOVA

Η ολική διασπορά εκτιμάται ως το ολικό άθροισμα των τετραγώνων, ST , των αποκρίσεων, y_i , που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα από τη μέση τιμή, \bar{y} . Για συνολικά N - αποκρίσεις το ολικό άθροισμα των τετραγώνων είναι:

$$S_T = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (4.7)$$

Ισοδύναμα , θέτοντας:

$$T = \sum_{i=1}^N y_i \quad (4.8)$$

Η σχέση 4.7 γράφεται:

$$S_T = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{T^2}{N} \quad (4.9)$$

Αντίστοιχα, η διασπορά λόγω της επίδρασης του παράγοντα k εκτιμάται

$$S_k = \sum_{j=1}^n \frac{(L_{kj})^2}{N_{kj}} - \frac{T^2}{N} \quad (4.10)$$

Όπου: S_k είναι το άθροισμα των τετραγώνων του παράγοντα k, N_{kj} είναι ο αριθμός των αποκρίσεων που περιλαμβάνουν τον παράγοντα k στο j-επίπεδο και τέλος, L_{kj} είναι το άθροισμα των αποκρίσεων των δοκιμών εκείνων στις οποίες ο παράγοντας k βρίσκεται στο j-επίπεδο.

Μέσω των σχέσεων 4.7-4.10 η σχέση 4.6 μετασχηματίζεται:

$$(Y \text{ πόλοιπο}) \equiv S_e = S_T - \sum_k S_k \quad (4.11)$$

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός παράγοντα k, που έχει n-επίπεδα, υπολογίζονται από τη σχέση:

$$f_k = n - 1 \quad (4.12)$$

Αντίστοιχα, οι βαθμοί ελευθερίας του πειράματος υπολογίζονται από τον αριθμό N των αποκρίσεων σύμφωνα με τη σχέση:

$$f_T = N - 1 \quad (4.13)$$

Οι βαθμοί ελευθερίας του υπολοίπου προκύπτουν από τη σχέση:

$$f_e = f_T - \sum_k f_k \quad (4.14)$$

η οποία είναι αντίστοιχη της 4.11.

Η διασπορά ενός παράγοντα και του υπολοίπου υπολογίζονται από τις σχέσεις 4.15 και 4.16 αντίστοιχα, οι οποίες αποτελούν εφαρμογή του ορισμού της διασποράς [19]:

$$V_k = \frac{S_k}{f_k} \quad (4.15)$$

$$V_e = \frac{S_e}{f_e} \quad (4.16)$$

Πρέπει να διευκρινιστεί, ότι στην περίπτωση που όλες οι στήλες της ορθογώνιας διάταξης έχουν αντιστοιχηθεί σε κάποιο παράγοντα και είναι διαθέσιμη μία μόνο απόκριση για κάθε δοκιμή, ο όρος V_e δεν μπορεί να υπολογιστεί. Όντως, σε αυτή την περίπτωση, από τις σχέσεις 4.11 και 4.14 προκύπτει $f_e = S_e = 0$. Όταν $f_e = 0$, η ορθογώνια διάταξη χαρακτηρίζεται ως «κορεσμένη» [25].

Τέλος, υπολογίζεται το καθαρό άθροισμα τετραγώνων, S'_k και το πηλίκο F_k για κάθε παράγοντα σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$S'_k = S_k - (V_e \cdot f_e) \quad (4.17)$$

$$F_k = \frac{V_k}{V_e} \quad (4.18)$$

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, στην περίπτωση κορεσμένης ορθογώνιας διάταξης, ο όρος V_e και κατά συνέπεια το πηλίκο F_k δε δύναται να υπολογιστούν. Οι υπολογισμοί της ANOVA συνήθως ανακεφαλαιώνονται συνοπτικά σε ένα πίνακα της μορφής του Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1 - Υπολογισμοί ANOVA

Συνιστώσα διασποράς	Άθροισμα τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Διακύμανση	Πηλίκο F
Παράγοντας A	S_A	f_A	V_A	F_A
Παράγοντας B	S_B	f_B	V_B	F_B
Παράγοντας Z	S_Z	f_Z	V_Z	F_Z
Υπόλοιπο	S_e	f_e	V_e	-
Σύνολο	S_T	f_T	-	-

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταβλητότητα των αποκρίσεων εφαρμόζεται η ANOVA, βασισμένη στο λόγο σήματος προς θόρυβο της κάθε δοκιμής. Ο τρόπος εφαρμογής της μεθόδου είναι ίδιος με αυτόν που περιγράφηκε στις σχέσεις 4.6-4.18 με τις εξής δύο διαφορές [26]:

- Αντί των αποκρίσεων y_i χρησιμοποιείται ο κατάλληλος για την περίπτωση (σχέσεις 4.2 -4.5) λόγω σήματος προς θόρυβο, η_i , για την κάθε δοκιμή.
- Κάθε δοκιμή έχει ένα μόνο «αποτέλεσμα» η_i , με συνέπεια η διάταξη να είναι κορεσμένη στην περίπτωση που όλες οι στήλες της έχουν αποδοθεί σε κάποιον παράγοντα ή αλληλεπίδραση.

4.3.2 Υπολογισμός του ποσοστού συνεισφοράς των παραγόντων

Το ποσοστό συνεισφοράς (contribution percentage) ενός παράγοντα αντιστοιχεί στο ποσοστό της συνολικής διασποράς των αποτελεσμάτων, που αποδίδεται στην επίδραση του συγκεκριμένου παράγοντα πάνω στο πειραματικό σύστημα [26]. Όσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση του παράγοντα τόσο μεγαλύτερη επίπτωση έχει στην απόκριση του συστήματος η μεταβολή του επιπέδου του παράγοντα αυτού.

Ο υπολογισμός του ποσοστού συνεισφοράς του παράγοντα k , όταν η ορθογώνια διάταξη δεν είναι κορεσμένη, γίνεται από την ακόλουθη σχέση [26]:

$$P_k = \frac{S'_k}{S_T} \cdot 100\% \quad (4.20)$$

ενώ στην περίπτωση της κορεσμένης ορθογώνιας διάταξης αντικαθίσταται ο όρος S'_k από τον όρο S_k .

Το ποσοστό συνεισφοράς συχνά περιλαμβάνεται στον πίνακα ANOVA και ως επί το πλείστον παρουσιάζεται σε διάγραμμα. Το ποσοστό συνεισφοράς αποτελεί μια εαν ένας παράγοντας είναι σημαντικός για το πειραματικό σύστημα ή όχι. Για να είναι όμως αξιόπιστος ο χαρακτηρισμός ενός παράγοντα ως σημαντικού ή όχι, πρέπει να γίνει χρησιμοποιώντας την κατάλληλη στατιστική μέθοδο, τον έλεγχο σημαντικότητας.

4.3.3 Έλεγχος σημαντικότητας

Ο σκοπός του ελέγχου σημαντικότητας είναι να διαχωρίσει τους παράγοντες που επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα από εκείνους που η επίδραση τους δεν είναι σημαντική. Η επίδραση ενός παράγοντα πάνω στο αποτέλεσμα θεωρείται σημαντική, όταν η διασπορά που προκαλείται από την αλλαγή της στάθμης του παράγοντα δεν μπορεί να αποδοθεί σε σύμπτωση ή στην τύχη [19, 27]. Ενδελεχέστερα, προκειμένου να ελεγχθεί η υπόθεση H_0 : «Η V_k δεν είναι ισοδύναμη της V_e » συγκρίνεται η πιθανότητα της πρότασης αυτής να είναι αληθής με την πιθανότητα που αυθαίρετα ορίζει ο ερευνητής ως όριο (**στάθμη σημαντικότητας ή βαθμός βεβαιότητας**). Αν η πιθανότητα της πρότασης αυτής να είναι αληθής είναι μεγαλύτερη από τη στάθμη σημαντικότητας, τότε ο παράγοντας θεωρείται σημαντικός. Αντιθέτως, όταν ο παράγοντας θεωρείται πως δεν έχει σημαντική επίδραση στα πειραματικά αποτελέσματα, αγνοείται, και οι υπολογισμοί της ANOVA επαναλαμβάνονται από την αρχή, χωρίς να περιλαμβάνουν τον ασήμαντο παράγοντα.

Η πιθανότητα να είναι η πρόταση αληθής (με άλλα λόγια η στήριξη που παρέχουν τα αποτελέσματα στην H_0) υπολογίζεται από την τιμή του πηλίκου F_k με τη βοήθεια των πινάκων της F -κατανομής [26, 27]. Αντιθέτως, όπως προαναφέρθηκε, η στάθμη σημαντικότητας ορίζεται αυθαίρετα από τον πειραματιστή. Ευκόλως αντιληπτό είναι ότι όσο μεγαλύτερη τιμή δίνεται στη στάθμη σημαντικότητας τόσο πιο σίγουρος είναι ο ερευνητής ότι δε θα θεωρήσει σημαντικό ένα ασήμαντο παράγοντα, αλλά παράλληλα, τόσο αυξάνεται ο κίνδυνος να αγνοήσει ένα σημαντικό παράγοντα. Ανάλογα με την περίπτωση και το στόχο του πειράματος καθορίζεται η στάθμη σημαντικότητας. Συνηθισμένες τιμές για το βαθμό βεβαιότητας είναι από 75% ως και 99,9%.

Όταν η ορθογώνια διάταξη είναι κορεσμένη, το πηλίκο F_k δεν μπορεί να υπολογιστεί. Στην περίπτωση αυτή ακολουθείται ο εξής εμπειρικός κανόνας [26]:
Αν ισχύει:

$$\frac{S_{(\text{ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΜΕ ΤΟ ΜΙΚΡΟΤΕΡΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ})}}{S_{(\text{ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΜΕ ΤΟ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ})}} \leq 0,1 \quad (4.21)$$

τότε ο παράγοντας με το μικρότερο ποσοστό συνεισφοράς θεωρείται ασήμαντος και αγνοείται.

Εν συνεχεία, επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί της ANOVA και ο έλεγχος σημαντικότητας για τους υπόλοιπους παράγοντες διεξάγεται κανονικά, αφού με την απομάκρυνση ενός παράγοντα η διάταξη παύει να είναι κορεσμένη ($f_e > 0$).

4.3.4 Καθορισμός βέλτιστων τιμών - Υπολογισμός της απόδοσης στις βέλτιστες συνθήκες

Ύστερα από τον προσδιορισμό των σημαντικών παραγόντων το επόμενο βήμα είναι να βρεθούν τα βέλτιστα επίπεδα των παραγόντων, γι' αυτό υπολογίζονται για

κάθε σημαντικό παράγοντα (k) και για κάθε επίπεδο (n), ο μέσος όρος (M.O._{|k,j}) των αποκρίσεων ή των λόγων σήματος προς θόρυβο:

$$M.O. |_{k,j} = \frac{L_{kj}}{N_{kj}} \quad (4.22)$$

Στη συνέχεια, για κάθε παράγοντα το επίπεδο του οποίου η τιμή του M.O._{|k,j} προσεγγίζει περισσότερο την επιθυμητή απόκριση (ή δίνει τη μέγιστη τιμή του λόγου σήματος προς θόρυβο) θεωρείται ως το βέλτιστο επίπεδο.

Θέτοντας τους σημαντικούς παράγοντες στο βέλτιστο επίπεδο η απόκριση μπορεί να προβλεφθεί χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$y_{EXP} = \bar{y} + \sum_k (y_{k.OPT} - \bar{y}) \quad (4.23)$$

ή στην περίπτωση της ανάλυσης με λόγους σήματος προς θόρυβο η σχέση 4.23 μετατρέπεται:

$$\eta_{EXP} = \bar{\eta} + \sum_k (\eta_{k.OPT} - \bar{\eta}) \quad (4.24)$$

όπου οι δείκτες «**EXP**» και «**OPT**» αντιστοιχούν στις αναμενόμενες (expected) και βέλτιστες (optimum) τιμές αντίστοιχα. Το διάστημα εμπιστοσύνης (Δ.Ε.) της πρόβλεψης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta.E. = \pm \sqrt{\frac{F(1, f_e) \cdot V_e}{N_e}} \quad (4.25)$$

όπου η τιμή της κατανομής F, $F(1, f_e)$ για δεδομένο βαθμό βεβαιότητας προσδιορίζεται από τους σχετικούς πίνακες. Ο όρος N_e , υπολογίζεται βάσει του αριθμού, N, των αποκρίσεων (ή του αριθμού των λόγων σήματος προς θόρυβο) και των βαθμών ελευθερίας των σημαντικών παραγόντων από τη σχέση:

$$N_e = \frac{N}{1 + \sum_k f_k} \quad (4.26)$$

4.3.5 Επαλήθευση

Η τελευταία φάση της μεθόδου που αφορά στη διεξαγωγή επιπρόσθετων επαληθευτικών δοκιμών είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς βάσει αυτών των δοκιμών κρίνεται το κατά πόσο πετυχημένο ήταν το πείραμα και το αν είναι σωστά τα συμπεράσματα που εξήχθησαν. Συνήθως, εξετάζονται οι 2-3 καλύτεροι συνδυασμοί και ελέγχονται αν τα αποτελέσματα τους συμφωνούν με τις προβλέψεις, δηλαδή αν η απόκριση ή ο λόγος σήματος προς θόρυβο, είναι εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης.

Εάν, τα αποτελέσματα των επαληθευτικών δοκιμών συμφωνούν με τα προβλεπόμενα, τότε αυτό αποτελεί απτή ένδειξη, ότι τα συμπεράσματα του πειράματος είναι σωστά, ότι βρέθηκε ο βέλτιστος συνδυασμός παραγόντων - επιπέδων και ότι ο τρόπος που οι εξεταζόμενοι παράγοντες επιδρούν στο αποτέλεσμα έχει ανιχνευτεί [28].

Αντιθέτως, όταν τα αποτελέσματα αντικρούουν τις προβλέψεις, είναι φανερό ότι ο σχεδιασμός απέτυχε να ανιχνεύσει τον τρόπο με τον οποίο οι εξεταζόμενοι παράγοντες επηρεάζουν το σύστημα. Η περίπτωση αυτή, προκύπτει όταν υπάρχουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων, οι οποίες δεν εξετάστηκαν [25, 26, 38]. Συνεπώς, απαιτείται η διεξαγωγή επιπρόσθετων πειραμάτων είτε χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη και περιορίζοντας το εύρος των τιμών των παραγόντων στην περιοχή που προβλέφθηκε το βέλτιστο είτε χρησιμοποιώντας μια διάταξη, που χειρίζεται καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις ή καταφεύγοντας σε άλλη μέθοδο στατιστικού σχεδιασμού [25, 28].

Κεφάλαιο 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια εναλλακτική μέθοδος διαχείρισης των ΑΕΚΚ, τα οποία περιέχουν αργιλοπυριτικές φάσεις, μέσω γεωπολυμερισμού. Προς τέρψην τούτου, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές συνθέσεις με πρώτες ύλες απόβλητα κατεδαφίσεων (τούβλα και πλακάκια) και έγινε προσπάθεια αριστοποίησης της σύνθεσης, με κριτήριο τη θλιπτική αντοχή και τη δυναμική γεωπολυμερισμού.

5.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διατάξεις της παρούσας εργασίας είναι το πλακάκι και τούβλο σε κοκκομετρίες κάτω των 20 μm.

Το πλακάκι (ή αλλιώς πλακίδιο) χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες, καθώς ευρήματά του κοσμούν τις πυραμίδες, την αρχαία Βαβυλώνα, τις ελληνικές και ρωμαϊκές πόλεις, αναπαριστώντας περίτεχνες παραστάσεις του βίου της εκάστοτε εποχής. Το πλακάκι είναι ένα τεχνητό υλικό, με πρώτες ύλες τον πηλό και την υγρή άργιλο, και χρησιμοποιείται στη διακόσμηση, την πλακόστρωση και επένδυση δαπέδων και τοίχων. Στη σημερινή εποχή, η διαδικασία της κατασκευής του έχει ως εξής: πρωτίστως, τα υλικά με υγρή μορφή χύνονται σε καλούπια και αποξηραίνονται, ύστερα πραγματοποιείται η επικάλυψη τους και τοποθετούνται σε κλιβάνους, όπου ψήνονται σε θερμοκρασίες άνω των 2.000 °C. [29]

Το τούβλο (ή αλλιώς πλίνθος) είναι ένας τεχνητός λίθος με διάφορες διαστάσεις και σχήματα, με ευρεία χρήση στους αρχαίους χρόνους και στο σήμερα, στον κλάδο της οικοδομικής. Η πρώτη ύλη του τούβλου είναι ο άργιλος και άλλα δευτερεύοντα υλικά. Η κατασκευή του πραγματοποιείται ως εξής: η πρώτη ύλη καθαρίζεται και ζυμώνεται με το νερό από ειδικούς κυλίνδρους. Εν συνεχεία, αυτό το μίγμα τοποθετείται σε καλούπια ή πρέσες και παίρνει το

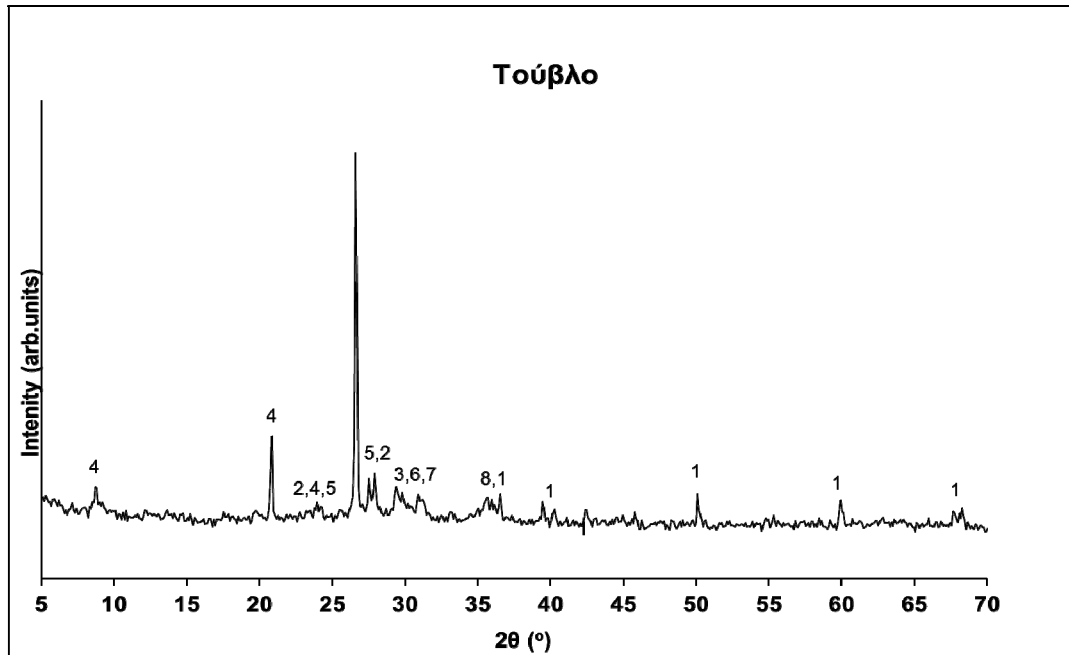
επιθυμητό σχήμα. Τέλος, ψήνεται στον ήλιο ή σε καμίνια ή σε θαλάμους ηλεκτρικούς [30].

Στην παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα, η λήψη των πρώτων υλών έγινε απο κατεδαφίσεις κτηρίων στο νομό Αττικής και η χημική τους σύσταση, όπως προέκυψε μέσω της φασματοσκοπίας XRF, παρατίθεται στον Πίνακα 5.1.

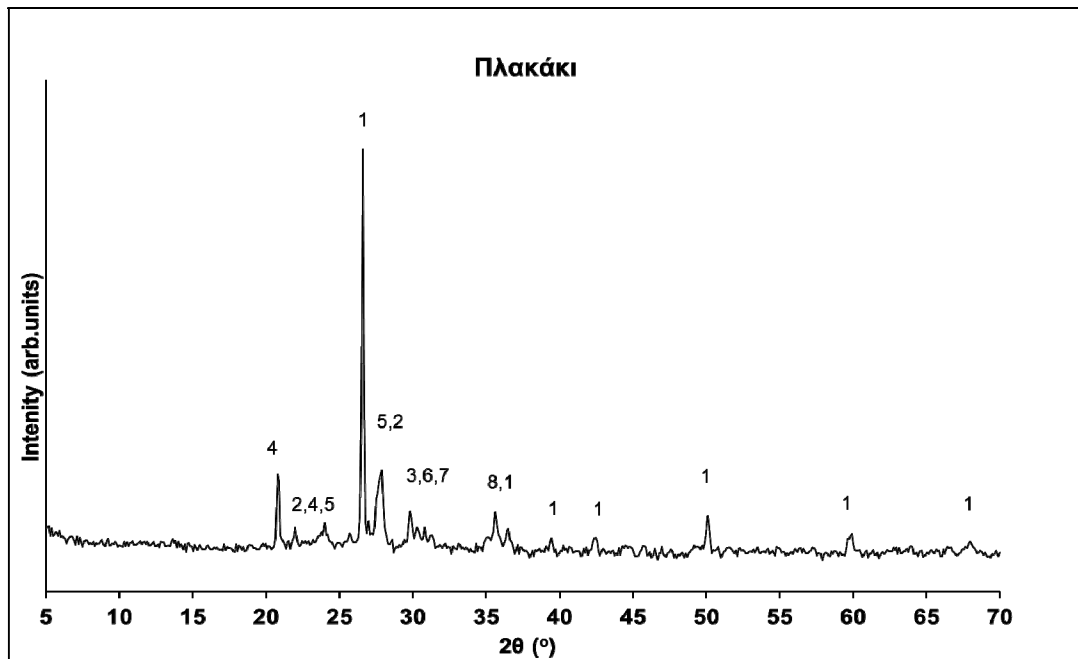
Πίνακας 5.1 – Χημική σύσταση των πρώτων υλών (% κ.β.)

Στοιχεία	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	
	ΤΟΥΒΛΑ	ΠΛΑΚΑΚΙΑ
SiO ₂	51.31	57.47
Al ₂ O ₃	14.62	15.93
Fe ₂ O ₃	8.45	5.96
CaO	6.33	7.43
MgO	8.1	3.22
K ₂ O	2.28	3.39
Na ₂ O	0.57	0.79
SO ₃	0.44	0.17
TiO ₂	0.66	0.67
P ₂ O ₅	0.08	0.13
Cl	0.04	0.03
L.O.I.	39.7	4.7

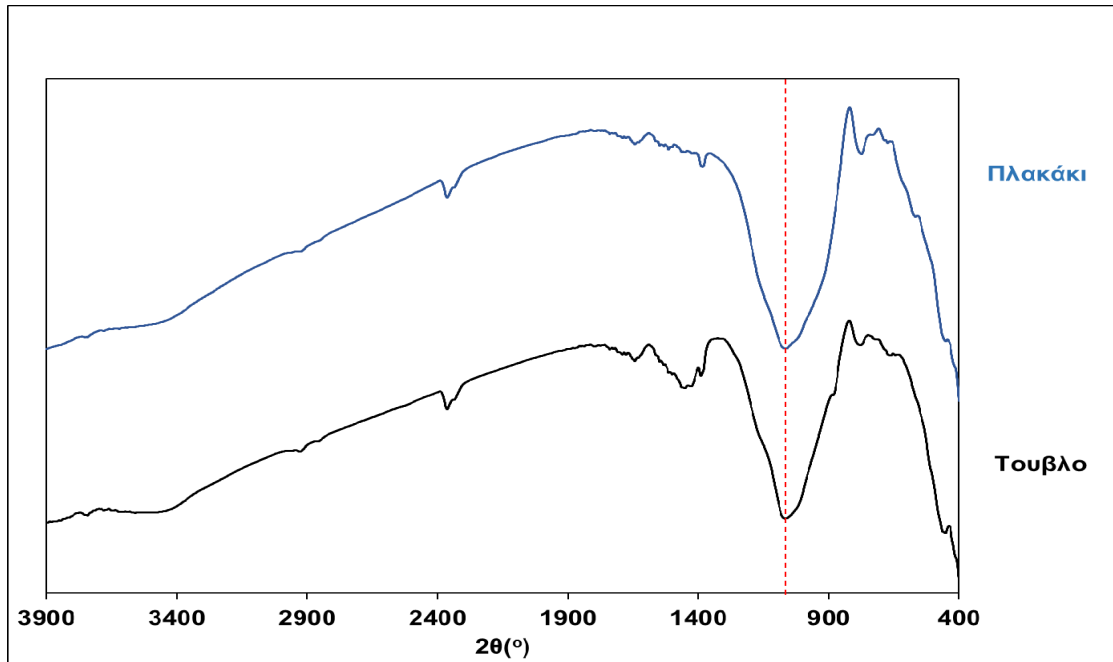
Αναφορικά με τις πρώτες ύλες αρχικά μελετήθηκαν ως προς τη χημική σύσταση, ακολούθως πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ και υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στους Πίνακες 5.2-5.3 και Σχήματα 5.1-5.5.



Σχήμα 5.1 - Ακτινογράφημα XRD για τούβλο. (1: Χαλαζίας, 2:Αλβίτης, 3:Ασβεστίτης, 4:Μοσχοβίτης, 5:Μικροκλίνης, 6:Διοψίδιος, 7: Ανθρακικό Κάλιο – Ασβέστιο, 8:Μαγκεμίτης)



Σχήμα 5.2 - Ακτινογράφημα XRD γιας πλακάκι. (1: Χαλαζίας, 2:Αλβίτης, 3:Ασβεστίτης, 4:Μοσχοβίτης, 5:Μικροκλίνης, 6:Διοψίδιος, 7: Ανθρακικό Κάλιο – Ασβέστιο, 8:Μαγκεμίτης)



Σχήμα 5.3 - Συγκριτικά φάσματα FTIR των δυο πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν.

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας περιελάμβανε την λεπτομερισμό των πρώτων υλών. Αρχικά, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε θραυστήρα ώστε να μειωθεί το μέγεθος τους σε θραύσματα της τάξης των 0.5 – 1 cm. Στην συνέχεια τα θραύσματα τοποθετήθηκαν σε ειδικού τύπου σφαιρόμυλο (δυναμικότητας 5kg) ώστε να παραληφθούν σε μορφή σκόνης επιθυμητής κοκκομετρίας ($d_{50} = 20\mu\text{m}$). Οι χρόνοι άλεσης που δοκιμάστηκαν ήταν 10 και 20 min για το πλακάκι και 5 και 10 min για το τούβλο. Τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν στα 20 και 5 min για το πλακάκι και το τούβλο αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της τελικής κοκκομετρίας παρατίθενται στους Πίνακες 5.2, 5.3 και στα Σχήματα 5.4, 5.5.

Πίνακας 5.2 – Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης για το πλακάκι

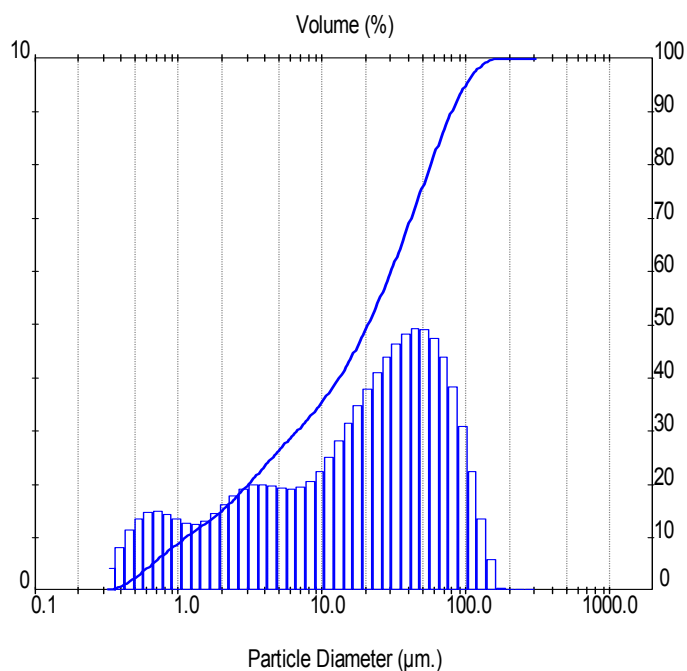
Result: Analysis Table

ID:	Run No: 1	Measured: 15/9/2016 11:18δ
File: P20	Rec. No: 1	Analysed: 15/9/2016 11:18δ
Path: C:\SIZERMUI\DATA\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analysis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 14.9 %
Presentation: 4OHD		Residual: 0.315 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0126 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A. = 1.6093 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 31.55 um	D[3, 2] = 3.73 um
D(v, 0.1) = 1.13 um	D(v, 0.5) = 20.85 um	D(v, 0.9) = 79.76 um
Span = 3.772E+00	Uniformity = 1.187E+00	

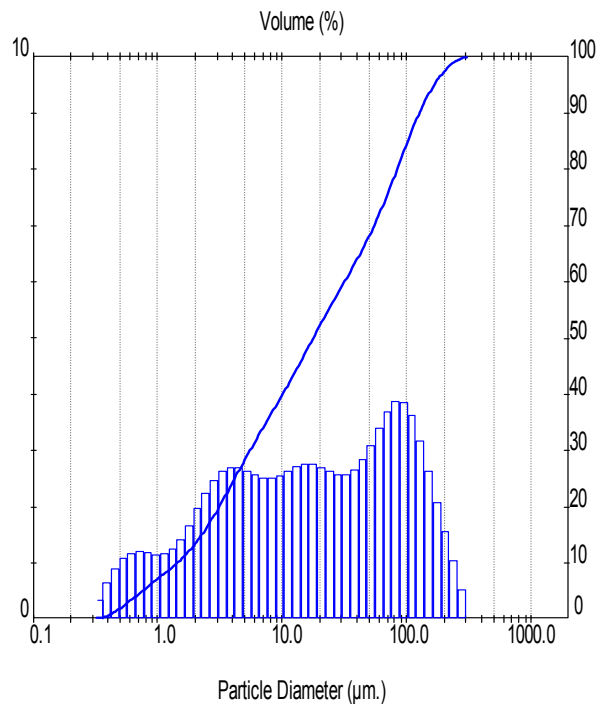
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	14.79	12.21	38.70	76.32	88.83
0.36	0.43	2.28	16.42	14.22	41.51	88.91	92.66
0.42	1.25	2.65	18.21	16.57	44.66	103.58	95.76
0.49	2.39	3.09	20.12	19.31	48.13	120.67	97.99
0.58	3.75	3.60	22.11	22.49	51.93	140.58	99.35
0.67	5.23	4.19	24.11	26.20	56.02	163.77	99.94
0.78	6.72	4.88	26.08	30.53	60.40	190.80	100.00
0.91	8.16	5.69	28.02	35.56	65.04	222.28	100.00
1.06	9.50	6.63	29.94	41.43	69.86	258.95	100.00
1.24	10.77	7.72	31.89	48.27	74.79	301.68	100.00
1.44	12.02	9.00	33.95	56.23	79.70		
1.68	13.33	10.48	36.19	65.51	84.44		



Σχήμα 5.4 – Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής για πλακάκι

Πίνακας 5.3 – Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης για το τούβλο

Result: Analysis Table							
ID:		Run No: 1		Measured: 19/9/2016 11:42:01			
File: T5		Rec. No: 1		Analysed: 19/9/2016 11:42:01			
Path: C:\SIZERMU\DATA\				Source: Analysed			
Sampler: Internal			Analy sis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 12.8 %		
Presentation: 4OHD					Residual: 0.554 %		
Modifications: None							
Conc. = 0.0109 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 1.4896 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 44.39 um		D[3, 2] = 4.03 um			
D(v, 0.1) = 1.43 um		D(v, 0.5) = 17.76 um		D(v, 0.9) = 126.35 um			
Span = 7.036E+00		Uniformity = 2.179E+00					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	13.17	12.21	43.28	76.32	77.64
0.36	0.34	2.28	15.13	14.22	45.99	88.91	81.51
0.42	0.99	2.65	17.37	16.57	48.75	103.58	85.37
0.49	1.88	3.09	19.85	19.31	51.51	120.67	88.99
0.58	2.96	3.60	22.47	22.49	54.21	140.58	92.17
0.67	4.13	4.19	25.17	26.20	56.84	163.77	94.79
0.78	5.33	4.88	27.87	30.53	59.40	190.80	96.87
0.91	6.52	5.69	30.51	35.56	61.97	222.28	98.42
1.06	7.67	6.63	33.08	41.43	64.62	258.95	99.47
1.24	8.83	7.72	35.59	48.27	67.45	301.68	100.00
1.44	10.08	9.00	38.10	56.23	70.54		
1.68	11.50	10.48	40.65	65.51	73.95		



Σχήμα 5.5 – Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής για τούβλο

5.2 Αλκαλική διαλυτοποίηση πρώτων υλών

Το εύρος της αλκαλικής διαλυτοποίησης των πρώτων υλών αποτελεί ένα μέτρο της δυνατότητάς τους να γεωπολυμεριστούν. Για την αλκαλική διαλυτοποίηση, 0.5 (\pm 0.0001) g του προς μελέτη υλικού, δηλαδή του τούβλου ή πλακακίου, αναμιγνύεται με 20 mL αλκαλικού διαλύματος (NaOH ή KOH) 10M και αναδεύεται συνεχώς επί 24h. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός της στερεής και της υγρής φάσης, με διήθηση υπό κενό. Το διήθημα αραιώθηκε αρχικά στα 250 mL (με προσθήκη πυκνού HCl για την ρύθμιση του pH έτσι ώστε $\text{pH} < 1$) και προσδιορίσθηκε η συγκέντρωση Al και Si με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Το φασματοφωτόμετρο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν Perkin Elmer 3300. Το στερεό υπόλειμμα, μετά την ξήρασή του, εξετάστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) και Φασματομετρία Υπερύθρου (FTIR).

5.3 Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών προκύπτει από την ανάμειξη ενός ισχυρά αλκαλικού διαλύματος με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Παρακάτω περιγράφονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης και η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών.

➤ Διαλύματα ενεργοποίησης

Για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Πηγή αλκαλικού ιόντος: NaOH ή/και KOH (pellets)
- Πηγή διαλυτού Si: Υδατικό κολλοειδές διάλυμα πυριτίας 50% w/w [Silicon (IV) oxide, 50% in H₂O]

Αρχικά, η επιθυμητή ποσότητα καυστικού αλκαλίου διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό, σύμφωνα με τις συνθήκες της εκάστοτε σύνθεσης. Εξαιτίας του ισχυρά εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης διαλυτοποίησης του καυστικού αλκαλίου, το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου η θερμοκρασία του να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, το διάλυμα είχε καλυφθεί από ύαλο ωρολογίου, για να αποφευχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η πιθανή ενανθράκωση από το CO₂ της ατμόσφαιρας. Ακολούθως, προστέθηκε σταδιακά, σε όσες περιπτώσεις υπήρξε η απαίτηση, η υπολογισμένη σύμφωνα με το κάθε πείραμα ποσότητα διαλύματος πυριτίας. Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε υπό διαρκή ανάδευση για 1 ώρα, μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση της πυριτίας. Το διάλυμα ενεργοποίησης τοποθετείται σε λουτρό ψυχρού νερού, μέχρι να επέλθει η ισορροπία. Το διάλυμα που προέκυψε από την ανωτέρω διαδικασία ήταν διαυγές και το ιξώδες του εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων που προστέθηκαν.

➤ **Διαδικασία Σύνθεσης**

Η σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνει δύο στάδια:

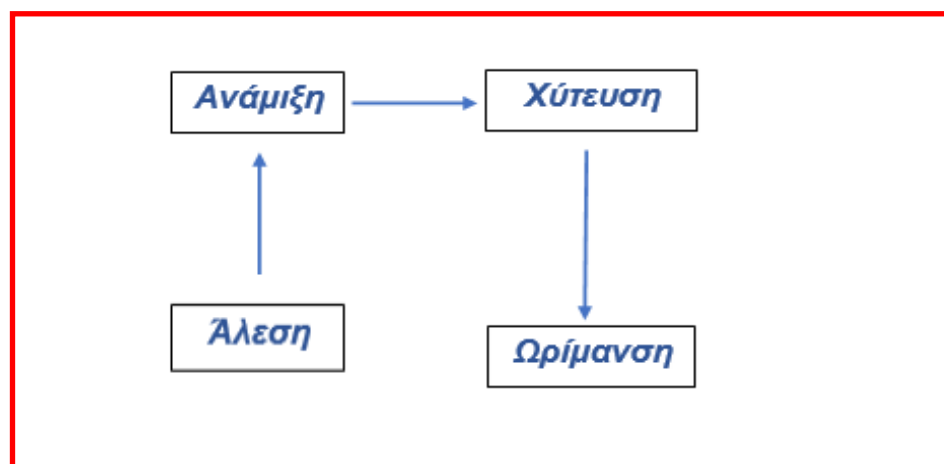
- την ανάμειξη πρώτης ύλης είτε απο τούβλα είτε απο πλακάκι και του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης και την χύτευση της παραγώμενης πάστας σε μεταλλικές μήτρες
- την ωρίμανση των δειγμάτων σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες για συγκεκριμένο χρόνο, σε ατμοσφαιρική πίεση.

Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα ενεργοποίησης τοποθετήθηκε σε ειδικό αναμικτήρα κονιαμάτων (Εικόνα 6.1), όπου προστέθηκε σταδιακά η πρώτη ύλη υπό συνεχή ανάδευση.

Η μηχανική ανάδευση βοηθάει την πλήρη διαβροχή της στερεής πρώτης ύλης από το υγρό και το σχηματισμό ενός ομοιογενούς πολτού. Η διάρκεια της μηχανικής ανάδευσης είναι συνάρτηση του αριθμού των υλικών, που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση. Το ομοιογενές μείγμα, τοποθετήθηκε σε

ανοξειδωτες μήτρες διαστάσεων 50X50X50mm και δονήθηκε ήπια με 16 χτύπους, ώστε να απομακρυνθεί τυχόν εγκλωβισμένος αέρας, ενώ είχε προηγηθεί η δοκιμή εργασιμότητας. Για κάθε σύνθεση παρασκευάστηκαν 3 κυβικά δοκίμια και στη συνέχεια, οι μήτρες με τα δείγματα καλύφθηκαν και παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2h. Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό πυριατήριο, ώστε να ολοκληρωθεί η διεργασία του γεωπολυμερισμού, αφού πρώτα καλύφθηκαν με πλακάκια, για να περιοριστεί η απομάκρυνση του νερού. Τα δοκίμια μπήκαν στο πυριατήριο ενώ είχε επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία ωρίμανσης των 25, 50,70 και 90°C και μετά από 24, 48 και 72h ακολούθησε η σταδιακή ψύξη των δοκιμίων. Κατά την έκβαση της διαδικασίας αυτής, τα τελικά προϊόντα απομακρύνθηκαν από τις μήτρες και φυλάχτηκαν αεροστεγώς σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες πριν πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις αντοχών σε θλίψη.

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της σύνθεσης των γεωπολυμερών.



Σχήμα 5.6 – Διάγραμμα ροής της σύνθεσης των γεωπολυμερών

5.4 Δοκιμές εργασιμότητας

Η εργασιμότητα είναι ένα μέγεθος που αφορά την ρεολογία του υλικού και μελετάται την χρονική στιγμή που αυτό εξέρχεται από τον αναδευτήρα, όπου γίνεται η ανάμειξη των πρώτων υλών και ο γεωπολυμερισμός. Οι δοκιμές εργασιμότητας των γεωπολυμερών έλαβαν χώρα επάνω σε κυκλική παλλόμενη πλάκα, μέσω αναπήδησης κατά την περιστροφή του ειδικά διαμορφωμένου άξονα που κατέληγε σε λαβή, ώστε να διευκολύνεται η χειροκίνητη περιστροφή. Στο Σχήμα 5.7, που ακολουθεί, αναπαριστάται η δοκιμή της εργασιμότητας.

Το υπό μελέτη μείγμα τοποθετήθηκε επάνω στη πλάκα και εσωτερικά στο κυκλικό δακτύλιο, συγκεκριμένων διαστάσεων βάση προτύπων και αφού με ειδική μεταλική ράβδο συμπιεζόταν ελαφρά για 10 φορές στη συνέχεια αφαιρούταν ο δακτύλιος.

Τέλος, αφού περιστράφηκε ο άξονας και αναπήδησε η πλάκα 15 φορές, μετρήθηκαν με χάρακα οι χαρακτηριστικές τιμές των διαστάσεων του κώνου, που σχηματίζονταν από την εξάπλωση του μείγματος επάνω στην πλάκα.

Το πρότυπο με βάση το οποίο έγινε η δοκιμή της εργασιμότητας είναι το ASTM C230.

Οι συγκεκριμένες τιμές είναι χαρακτηριστικές για την εργασιμότητα της σύνθεσης και ο στόχος ήταν η εργασιμότητα και η ρεολογία του μείγματος να μην έχει μεγάλες διακυμάνσεις από σύνθεση σε σύνθεση, ώστε να τηρηθεί σταθερή η ρεολογία.

Στο Σχήμα 5.7 αναπαριστάται η δοκιμή εργασιμότητας του γεωπολυμερούς.



Σχήμα 5.7 – Δοκιμή εργασιμότητας γεωπολυμερούς

5.5 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Η θλιπτική αντοχή ή αλλιώς μονοαξονική θλίψη των υλικών είναι μία από τις σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες. Το πείραμα της μονοαξονικής θλίψεως (compression test) αποτελεί μια δοκιμή σύμφωνα με την οποία το δοκίμιο φορτίζεται υπό την επίδραση δύο δυνάμεων, ίσου μέτρου, ίδιας διεύθυνσεως, αντίθετης φοράς, για να προκαλείται συμπίεση του υλικού [31]. Η μονοαξονική ή ανεμπόδιστη θλιπτική αντοχή αποτελεί ένα σύνθετο φαινόμενο, που χρησιμοποιείται ως παράμετρος για την ταξινόμηση των υλικών με βάση την αντοχής τους και εξαρτάται και από την κρυσταλλική δομή του υλικού, από

γεωμετρικές ιδιότητες του δοκιμίου, όπως το μέγεθος και το σχήμα του αλλά και από την ταχύτητα φόρτισης.

Για την πραγματοποίηση της θλίψης απαιτείται η προετοιμασία των δοκιμίων, όπως η επεξεργασία των επιφανειών έδρασης για την όσο το δυνατό πιο λεία και επίπεδη διαμόρφωση τους, η οποία οφείλει να διασφαλίζει την παραλληλία μεταξύ των επιφανειών έδρασης του δοκιμίου, την καθετότητά τους ως προς τον άξονα του και την επιπεδότητά τους. Επίσης, οι μετρήσεις έχουν σημαντική διασπορά και χρειάζεται μεγάλος αριθμός δοκιμών για να ληφθεί μία αντιπροσωπευτική μέση τιμή. Η επιπρόσθετη δυσκολία που έχουν τα δοκίμια είναι πως πρέπει να είναι μακροσκοπικά παρόμοια και να μην εμφανίζουν κατά το δυνατό μακροσκοπικές ατέλειες, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Η δοκιμή, τριών δοκιμίων γεωπολυμερών για κάθε σύνθεση, σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη πραγματοποιήθηκε σε ειδική πρέσα μέτρησης ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης. Η ταχύτητα αύξησης επιβολής δύναμης ήταν ίση με 1.5 KN/sec.

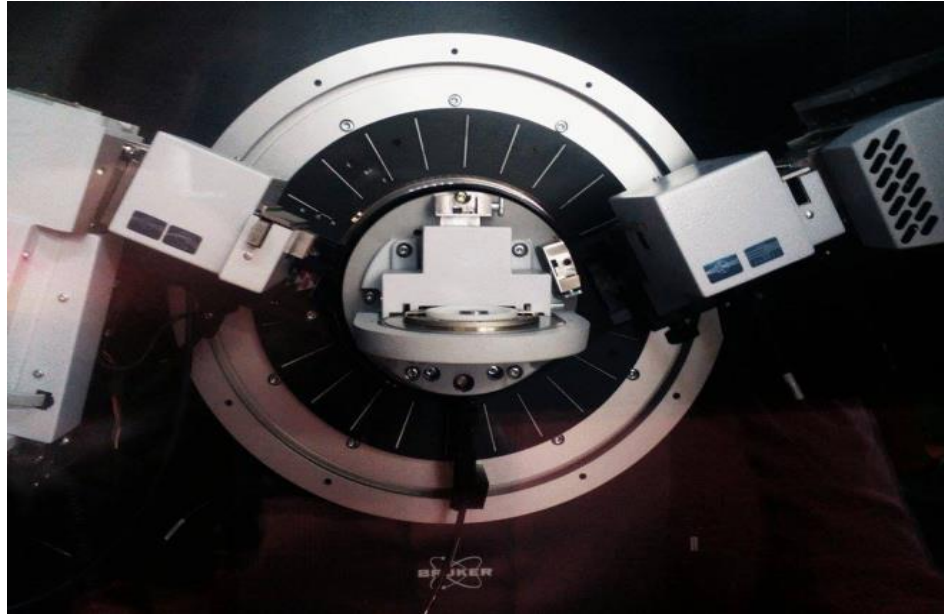
Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν σε συμμόρφωση με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1.

5.6 Αναλυτικές τεχνικές

5.6.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζεται το όργανο περίθλασης ακτίνων Χ, που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της εργασίας, ήταν της εταιρείας BRUKER με τύπο D8 ADVANCE, με τις εξής παραμέτρους:

- Scanning rate: 0.1 o/sec
- Tube: Cu tube with 1,5418 [Å]



Σχήμα 5.8 – XRD

Η περίθλαση ακτίνων Χ αποτελεί μια τεχνική χαρακτηρισμού, μέσω της οποίας προσδιορίζονται οι κρυσταλλικές φάσεις του εξεταζόμενου δείγματος.

Η ποιοτική ανάλυση, που παρέχει η μέθοδος XRD, ταυτοποιεί και συγκρίνει τις κρυσταλλικές φάσεις και τις εντάσεις των κορυφών του δείγματος με εκείνες των πρότυπων διαγραμμάτων. Ενώ, η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων περίθλασης προσδιορίζει την ακριβή κρυσταλλική δομή, το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων [32, 33].

Ο τρόπος αξιολόγησης των κορυφών και ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυστάλλων που έχει το υπό εξέταση δείγμα, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των ανοιγμένων εντάσεων. Ο λόγος των ανοιγμένων εντάσεων είναι ο παρακάτω:

$$R_{hkl} = I_{hkl} / I_{ohkl} \quad (3)$$

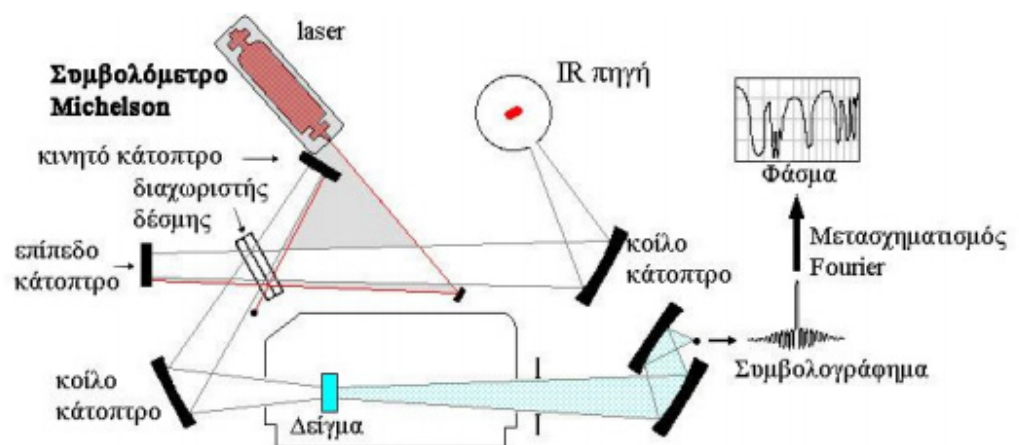
Όπου το $lhkl$ είναι οι προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων προς εξέταση δειγμάτων και το $I^{\circ}hkl$ οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης τυχαία προσανατολισμένο. Η ανώτερη εξίσωση επιτρέπει τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυστάλλων του υλικού. Για τη μελέτη δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συνεχής σάρωση σε εύρος γωνιών περίθλασης (2θ) $2-70^{\circ}$, με βήμα σάρωσης 0.01° και χρόνο βήματος 1 sec, ενώ η ταυτοποίηση των κρυσταλλογραφικών φάσεων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Diffrac.Eva v3.1.

5.6.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) έχει αναπτυχθεί από το 1959 και πλέον σήμερα είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος της FTIR φασματοσκοπίας. Η ATR μέθοδος επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων χωρίς να χρειάζεται κάποια περαιτέρω προετοιμασία.

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μέτρηση των αλλαγών που προκύπτουν λόγω της ολικής εσωτερικής ανάκλασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, όταν έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Η υπέρυθρη δέσμη κατευθύνεται προς έναν οπτικά πυκνό κρύσταλλο, με ορισμένο δείκτη διάθλασης, υπό συγκεκριμένη γωνία. Αυτή η εσωτερική ανάκλαση δημιουργεί ένα παροδικό κύμα, το οποίο εκτείνεται πέρα από την επιφάνεια του κρυστάλλου, προς το δείγμα, που βρίσκεται σε επαφή με τον κρύσταλλο. Συνεπώς, είναι πολύ σημαντικό να υπάρχει καλή επαφή του δείγματος με τον κρύσταλλο. Στις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος, όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το παροδικό κύμα θα είναι εξασθενημένο ή τροποποιημένο. Στη συνέχεια, το εξασθενημένο κύμα, κατευθύνεται πάλι προς τα πίσω, προς το αντίθετο μέρος του κρυστάλλου και διοχετεύεται στον ανιχνευτή του οργάνου, όπου δημιουργείται το φάσμα του υπέρυθρου.

Πρόκειται για μία μη-καταστρεπτική μέθοδο και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε κάθε είδους υλικό, εκτός από αέρια. Επιπλέον, μπορεί να δώσει σε σύντομο χρονικό διάστημα, υψηλής ποιότητας φάσμα, ακόμα και από δείγμα διαμέτρου μικρότερου του ενός χιλιοστού. Τα δείγματα μελετήθηκαν με Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) σε όργανο Jasco 4200 Type A. Τα φάσματα ελήφθησαν σε εύρος από $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ με χρήση της τεχνικής με παστίλια KBr. Οι παστίλιες παρασκευάστηκαν αναμειγνύοντας ποσότητα δείγματος με KBr (δείγμα: KBr = 1:200) και μορφοποιώντας τα μίγματα σε κατάλληλη μηχανική πρέσα. Στο Σχήμα 5.9 αναπαριστώνται τα λειτουργικά μέρη της υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR [34], [35].



Σχήμα 5.9 - Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

5.7 Σχεδιασμός πειραμάτων

Σε προκαταρκτικό στάδιο, και όπως περιγράφεται ανωτέρω, πραγματοποιήθηκε μελέτη ως προς την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών. Το ποσοστό αλκαλικής διαλυτοποίησης αποτελεί κριτήριο της δυναμικής γεωπολυμερισμού της πρώτης ύλης.

Το πρώτο στάδιο του πειραματικού μέρους περιλαμβάνει την διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων σύνθεσης με την μέθοδο της μεταβολής ενός παράγοντα τη φορά. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν, όπως καταγράφονται και στον Πίνακα 5.4, είναι ο μοριακός λόγος [Si]/Na₂O που καθορίζει την ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης, ο μοριακός λόγος Na/Al που σχετίζεται με την αλκαλικότητα του αρχικού διαλύματος και ο λόγος μαζών στερεά προς υγρά (solids/liquids) που επιδρά στην εργασιμότητα των μιγμάτων. Τα προκαταρκτικά πειράματα κατέδειξαν την επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων στις μηχανικές αντοχές των προϊόντων καθώς επίσης βοήθησαν στην επιλογή του εύρους τιμών των παραμέτρων σύνθεσης για την αριστοποίηση της γεωπολυμερικής σύνθεσης.

Πίνακας 5.4 – Οι παράμετροι της σύνθεσης και το εύρος διακύμανσής τους κατά τα προκαταρκτικά πειράματα

Παράμετρος	Εύρος διακύμανσης	
	Τούβλο	Πλακάκι
Si/Al	3.00-4.00	3.10-4.10
Na/Al	0.50-2.00	0.50-1.00
S/L	2.80-3.60	2.1-3.8
T(°C)	25-90	70
t(h)	24-72	48

Έπειτα από την διεξαγωγή των προκαταρκτικών πειραμάτων, έγινε προσπάθεια αριστοποίησης των συνθηκών ωρίμανσης του γεωπολυμερισμού αποβλήτων τοιχοποιίας. Για την ωρίμανση των δοκιμίων επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες των 50, 70 και 90°C, ενώ οι εξεταζόμενοι χρόνοι ήταν οι 24, 48 και 72h.

Το δεύτερο στάδιο του πειραματικού μέρους εμπεριέχει την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών από απόβλητα τοιχοποιίας μέσω του πολυπαραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. Ο πολυπαραγοντικός σχεδιασμός με την μέθοδο Taguchi επιτρέπει την εξαγωγή της συνδυαστικής επίδρασης των προς εξέταση παραμέτρων με την διεξαγωγή του ελάχιστου

αριθμού πειραμάτων. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν είναι οι ακόλουθοι:

α) ο μοριακός λόγος $[Si]/R_2O$, ο οποίος συσχετίζει την ποσότητα του διαλυτού πυριτίου με την ποσότητα αλκαλίου (R: Na ή K),

β) ο μοριακός λόγος R/Al , που συνδέει την ποσότητα αλκαλίων, που περιέχονται στο διάλυμα ενεργοποίησης με την ποσότητα Al της πρώτης ύλης και

γ) ο λόγος $Na/(Na + K)$, που αφορά το είδος του αλκαλίου, το οποίο συμμετέχει στο διάλυμα ενεργοποίησης.

Στον Πίνακα 5.5, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι εξεταζόμενες παράμετροι και τα εύρη τιμών του μοντέλου πειραμάτων Taguchi. Στόχος της αριστοποίησης ήταν η παραλαβή προϊόντων με ενισχυμένες θλιπτικές αντοχές. Ολοκληρώνοντας εξετάστηκαν τα δεδομένα με το σύστημα ANOVA και πραγματοποιήθηκε η σύνθεση επαλήθευσης.

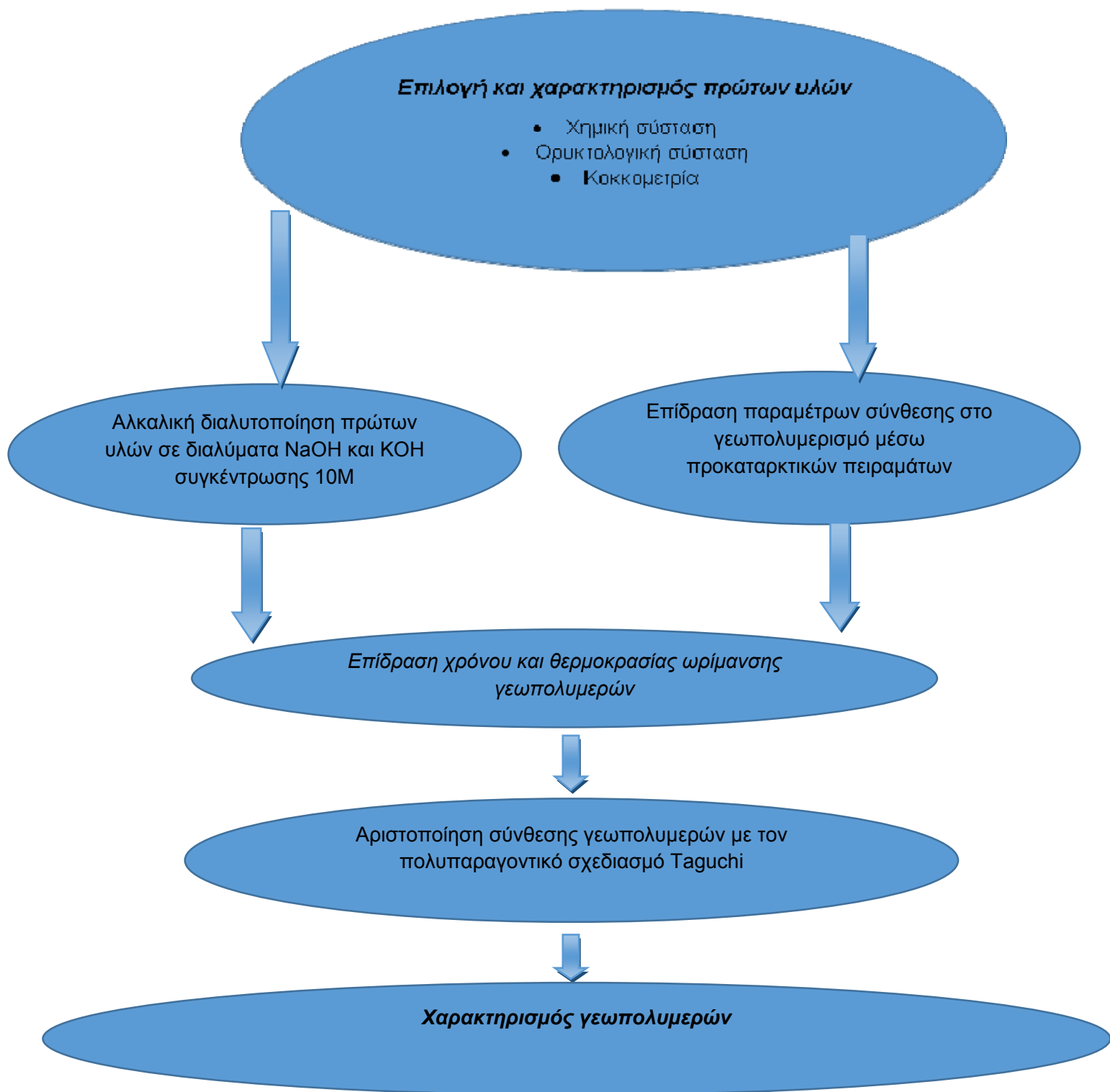
Πίνακας 5.5 - Παράμετροι και επίπεδα τιμών για το πειραματικό μοντέλο Taguchi

Παράμετροι	Στάθμη 1	Στάθμη 2	Στάθμη 3
$[Si]/R_2O$	0	1	2
(R/Al)	0.4	0.7	1.0
$Na/(Na + K)$	0.0	0.5	1.0

Η αξιολόγηση όλων των πειραμάτων σύνθεσης έγινε με την μέτρηση των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων ύστερα από 7 μέρες από την σύνθεση τους.

Τα τελικά προϊόντα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και με Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).

Τέλος, στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα ροής για την διαδικασία των πειραμάτων, που έλαβαν χώρα κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.



Σχήμα 5.10 – Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

Κεφάλαιο 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

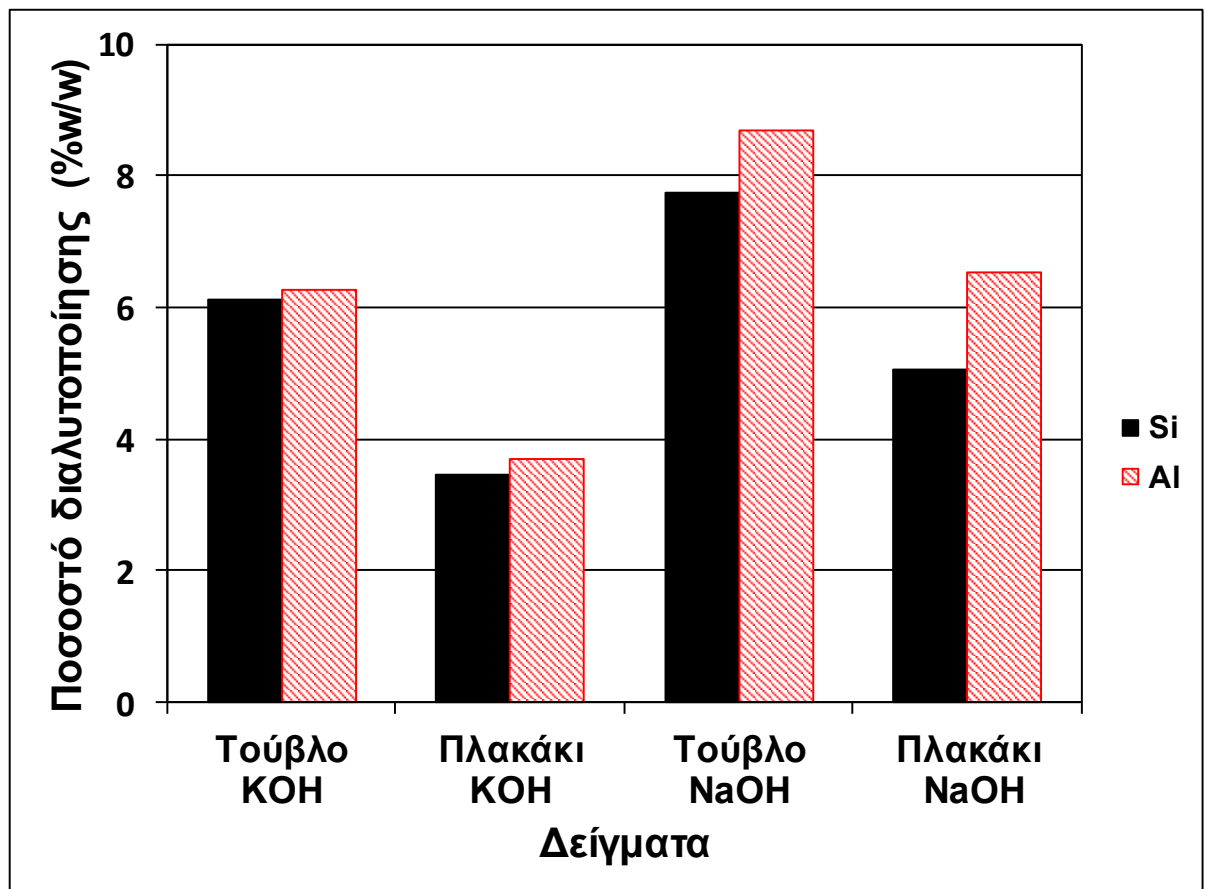
6.1 Αλκαλική διαλυτοποίηση πρώτων υλών

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την μελέτη της αλκαλικής διαλυτοποίησης των δειγμάτων και τον προσδιορισμό του διαλυτού πυριτίου και αργιλίου περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5. Στον Πίνακα 6.1 δίνονται και συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις (ppm) του Si και Al αντίστοιχα (AAS). Οι τιμές που περιλαμβάνονται στους δύο πίνακες είναι οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν (ppm) μετά την διαλυτοποίηση 0,5 g υλικού και την αραιώση του διηθήματος στα 250 ml.

Προς τέρψην της παρουσίασης των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι συμβολισμοί Bk, Bn, Tk και Tn όπου το B σημαίνει τούβλο (Brick), το T πλακάκι (Tile) και οι δείκτες η και κ δηλώνουν διάλυμα NaOH και KOH αντίστοιχα.

Πίνακας 6.1 – Διαλυτό Si και Al. Μετρήσεις AAS

	Si	Al
Bk	29.3	9.69
Tk	18.6	6.22
Bn	37.1	14.66
Tn	27.1	11.02



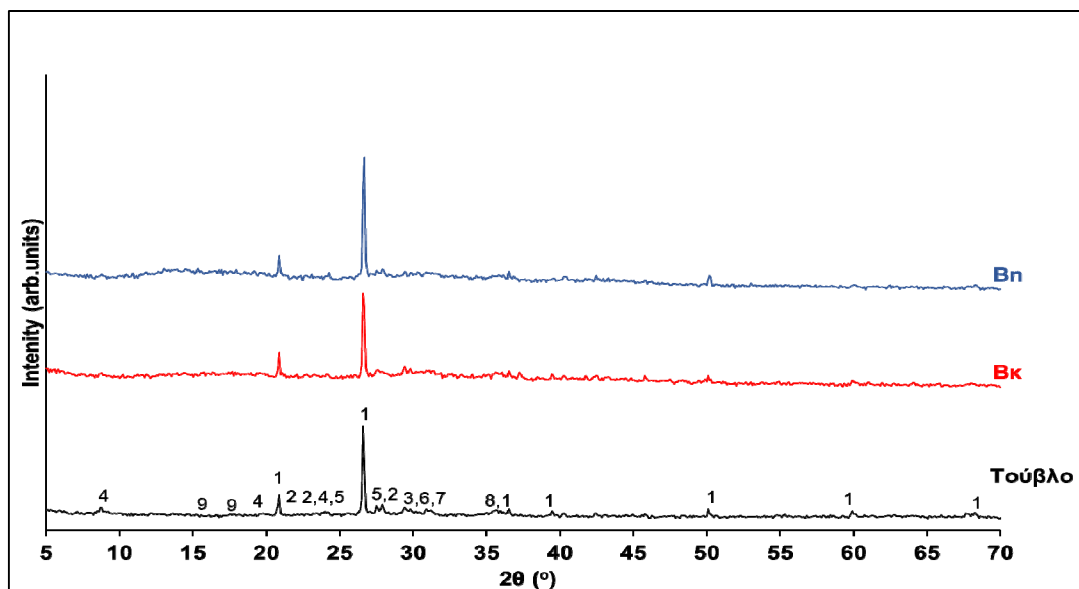
Διάγραμμα 6.1 – Διαλυτοποίηση Si και Al ανάλογα με την πρώτη ύλη και το αλκαλικό μέσο.

Για λόγους σύγκρισης τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.1 μετατράπηκαν ως τοις % ποσοστό του συνολικού Si και Al, που διαλυτοποιείται σε κάθε περίπτωση, καθώς τα αρχικά υλικά διαφοροποιούνται ως προς την περιεκτικότητά τους σε Si και Al. Με τον τρόπο αυτό είναι εφικτό να αξιολογηθεί η έκταση της προσβολής των πρώτων υλών από τα αλκαλικά διαλύματα και να γίνουν οι απαραίτητες συγκρίσεις. Το παραπάνω Διάγραμμα 6.1 παρουσιάζει τοις % διαλυτοποιημένο Si και Al μετά από παραμονή των υλικών για 24 ώρες σε διαλύματα NaOH και KOH 10 M αντίστοιχα.

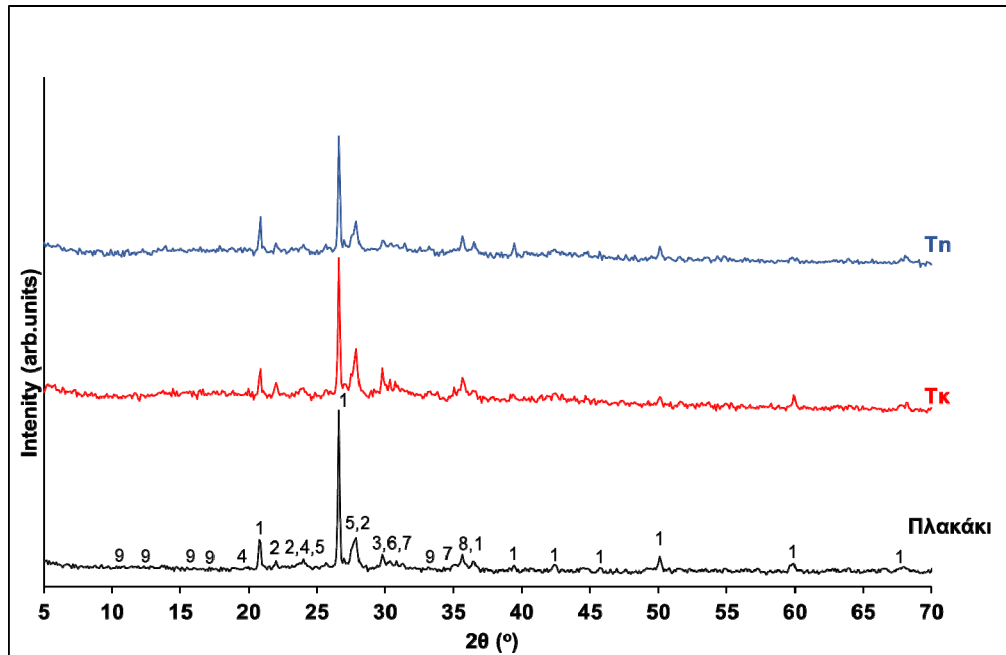
Ακόμα, στο Διάγραμμα 6.1 φαίνεται το υλικό που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαλυτοποίηση είναι το τούβλο σε κάθε περίπτωση και συγκριτικά με το αλκάλιο μικρή υπεροχή σε ποσοτό διαλυτοποίησης παρουσιάζει το NaOH.

Τα ποσοστά διαλυτού Si και Al κυμαίνονται από 4% έως 8%,ασχετα με το αλκαλιο γεγονός που δείχνει καλά κρυσταλομένη δομή των πρώτων υλών. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα υλικά που εμφανίζονται ως πιο δραστικά έχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Είναι γνωστό ότι η θερμική κατεργασία υλικών αυξάνει την δραστηκότητά τους, ειδικά στην περίπτωση που η κρυσταλλική δομή τους έχει τροποποιηθεί προκειμένου να αποθηκευτεί η απορροφούμενη ενέργεια [36].

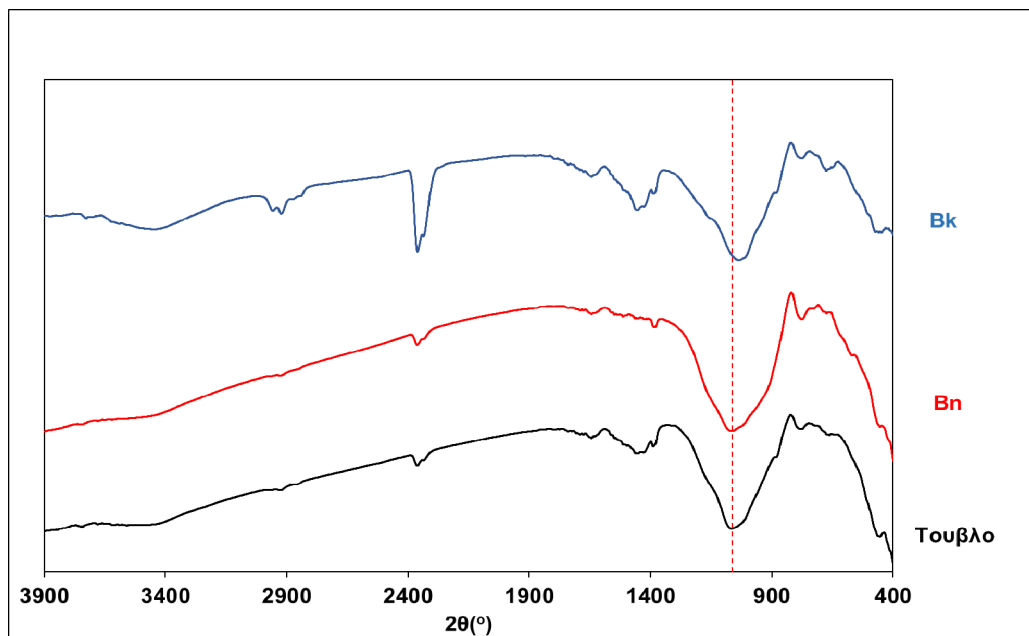
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του στερεού υπολείματος και για τις δύο πρώτες ύλες, όπως προέκυψε κατόπιν διαλυτοποίησης και διήθησης στα δύο διαλύματα των αλκαλίων. Στα Διαγράμματα 6.2 και 6.3 παρουσιάζεται η ανάλυση σε XRD και στο Διάγραμμα 6.4, σε FTIR για κάθε πρώτη ύλη συγκριτικά με το αρχικό διάγραμμά της.



Διάγραμμα 6.2 – Συγκριτικό γράφημα XRD του τούβλου σε σχέση με το στερεό υπόλειμμα κατά τη διήθηση της πρώτης ύλης σε διάλυμα KOH και NaOH αντίστοιχα



Διάγραμμα 6.3 – Συγκριτικό γράφημα XRD του πλακιδίου σε σχέση με το στερεό υπόλειμμα κατά τη διήθηση της πρώτης ύλης σε διάλυμα KOH και NaOH αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6.4 – Συγκριτικό γράφημα FTIR για κάθε πρώτη ύλη με το αρχικό διάγραμμά της

6.2 Προκαταρκτική διερεύνηση παραμέτρων γεωπολυμερισμού ΑΕΚΚ

Προκειμένου να αξιολογηθεί η δυναμική των αποβλήτων τοιχοποιίας στην παρασκευή γεωπολυμερών, διεξήχθησαν πειράματα όπου μεταβάλλονται οι παράμετροι της γεωπολυμερικής σύνθεσης και μετρώνται οι μηχανικές αντοχές των παραγόμενων δοκιμίων. Στους Πίνακες 6.2 και 6.3 παρατίθενται τα προκαταρκτικά πειράματα που διεξήχθησαν μαζί με τις τιμές θλιπτικών αντοχών για τα ΑΕΕΚ τούβλου και τα ΑΕΕΚ από πλακάκι, αντίστοιχα. Η ωρίμανση των δοκιμίων των προκαταρκτικών συνθέσεων έλαβε χώρα στους 70°C για 48h [15]. Για την κωδικοποίηση των πειραμάτων ορίζεται η ονοματολογία ΠΤ και ΠΠ η οποία προκύπτει ως συντομογραφία του Προπαρασκευαστικού πειράματος με Τούβλο και Πλακάκι, αντίστοιχα και ακολουθεί ο αύξων αριθμός.

Τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της αλκαλικής διαλυτοποίησης έδειξαν πως η περίπτωση των ΑΕΕΚ τούβλου παρουσιάζει μεγαλύτερη δυναμική γεωπολυμερισμού σε σχέση με τα ΑΕΚΚ από πλακάκι, η οποία αντικατοπτρίζεται τόσο στις τιμές θλιπτικών αντοχών όσο και στο ποσοστό διαλυτοποιημένου ιόντος της πρώτης ύλης. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών στην περίπτωση των αποβλήτων τούβλου έδειξαν ένα μέγιστο αντοχών (16.37 MPa) με την μεταβολή των παραμέτρων σύνθεσης ενώ στην περίπτωση των αποβλήτων από πλακάκι τα προϊόντα εμφάνισαν σχεδόν μηδενικές αντοχές για όλη την γκάμα των πειραματικών συνθέσεων.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω επισημάνσεις καθώς και το γεγονός πως το μεγαλύτερο ποσοστό των ΑΕΕΚ απαρτίζεται από τούβλα, προκρίθηκε η περίπτωση των ΑΕΕΚ τούβλου για περαιτέρω διερεύνηση και αριστοποίηση των παραμέτρων, που επιδρούν στο γεωπολυμερισμό.

Πίνακας 6.2 – Θλιπτικές αντοχές παραχθέντων γεωπολυμερών με πρώτη ύλη το τούβλο

Δείγμα	Si/Al	Na/Al	s/l	Θλιπτικές Αντοχές (Μρα)
ΠΤ1	3.5	1	2.8	11.36
ΠΤ2	3.5	1	3.4	15.28
ΠΤ3	3.5	1	3.6	16.37
ΠΤ4	3.0	1	3.4	10.77
ΠΤ5	4.0	0.5	3.6	12.23
ΠΤ6	3.5	2	3.5	7.15
ΠΤ7	3.5	1.5	3.0	0.53
ΠΤ8	3.5	1	2.8	1.92
ΠΤ9	4.47	1	3	5.62

Πίνακας 6.3 – Θλιπτικές αντοχές παραχθέντων γεωπολυμερών με πρώτη ύλη το πλακάκι

Δείγμα	Si/Al	Na/Al	s/l	Θλιπτικές Αντοχές (Μρα)
ΠΠ1	3.6	1	3.8	0.91
ΠΠ2	3.6	0.5	3.6	1.09
ΠΠ3	3.1	0.5	3.6	2.45
ΠΠ4	3.6	1	3.6	1.4
ΠΠ5	4.1	0.5	3.4	5.42

6.2.1 Λόγος Si/Al

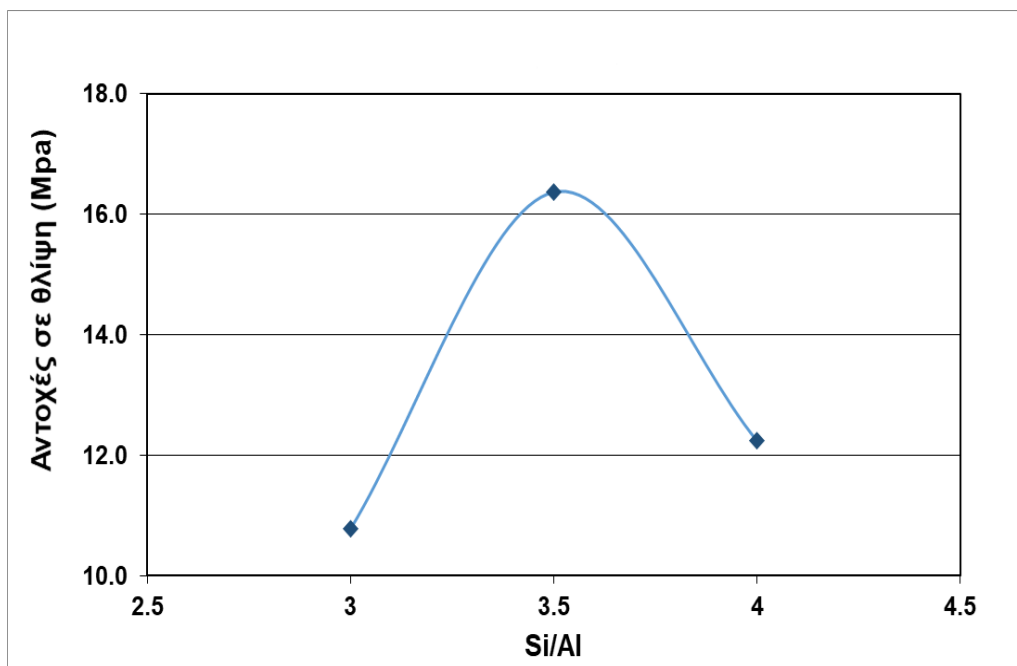
Ο λόγος Si/Al είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους του γεωπολυμερισμού, καθώς διαφοροποιεί σε μεγάλο βαθμό τη μικροδομή και κατά συνέπεια τις ιδιότητες που εμφανίζουν τα τελικά προϊόντα.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, με βάση το τούβλο ως πρώτη ύλη πραγματοποιήθηκε μια σειρά συνθέσεων, όπου μεταβάλλεται ο λόγος Si/Al, διατηρώντας ταυτόχρονα όλους τους υπόλοιπους χαρακτηριστικούς παράγοντες σταθερούς και με τιμές $Na/Al=1$, $s/l=3.6$ (με μικρές διακυμάνσεις, ώστε η εργασιμότητα να παραμείνει σταθερή) και $Na/Na+K=1$. Κριτήριο της απόδοσης κάθε σύνθεσης αποτέλεσε η επίδοση των τελικών προϊόντων κατά τη δοκιμή σε μονοαξονική, ανεμπόδιστη θλίψη.

Στον Πίνακα 6.4 καθώς και στο Διάγραμμα 6.5, παρατείνονται οι θλιπτικές αντοχές ως συνάρτηση του λόγου Si/Al σε μια σειρά από προκαταρκτικές συνθέσεις, που έγιναν για τούβλα και πλακάκια, διατηρώντας σταθερούς όλους τους παράγοντες εκτός από το λόγο Si/Al. Τα προκαταρκτικά πειράματα, των οποίων η σύνθεση φαίνεται στον Πίνακα 6.4 βοήθησαν στην επιλογή του εύρους τιμών των παραμέτρων σύνθεσης για την αριστοποίηση της γεωπολυμερικής σύνθεσης. Κριτήριο για την απόδοση κάθε σύνθεσης αποτέλεσε η επίδοση των τελικών προϊόντων κατά την δοκιμή σε μονοαξονική, ανεμπόδιστη θλίψη.

Πίνακας 6.4 – Η θλιπτική αντοχή και η πυκνότητα ως συνάρτηση του λόγου Si/Al για γεωπολυμερή από τούβλο

	Δείγμα	Si/Al	Αντοχές (Mpa)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Τούβλο	ΠΤ4	3.00	10.77	1.85
	ΠΤ3	3.50	16.37	1.94
	ΠΤ5	4.00	12.23	1.91



Διάγραμμα 6.5 – Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλο σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al

Με βάση τον Πίνακα 6.4 και το Διάγραμμα 6.5 φαίνεται πως η ύπαρξη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί την παραλαβή προϊόντων με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Το διαλυτό πυρίτιο αντιδρά με το Al της πρώτης ύλης, που εισέρχεται πρώτο στο διάλυμα κατά το στάδιο της διαλυτοποίησης, δημιουργώντας ολιγομερή, τα οποία πολυμερίζονται προς γεωπολυμερικές δομές [15]. Η θετική επίδραση του διαλυτού Si στις θλιπτικές αντοχές των δειγμάτων έχει ως ανώτατη τιμή ($Si/Al = 3,50$) που πέραν αυτής παρατηρείται μείωση των μηχανικών αντοχών. Επίσης, γίνεται αντιληπτό ότι η υψηλή περιεκτικότητα διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης μετατοπίζει την αντίδραση διαλυτοποίησης του Si της πρώτης ύλης προς τα αριστερά, επιβραδύνοντας τον γεωπολυμερισμό της.

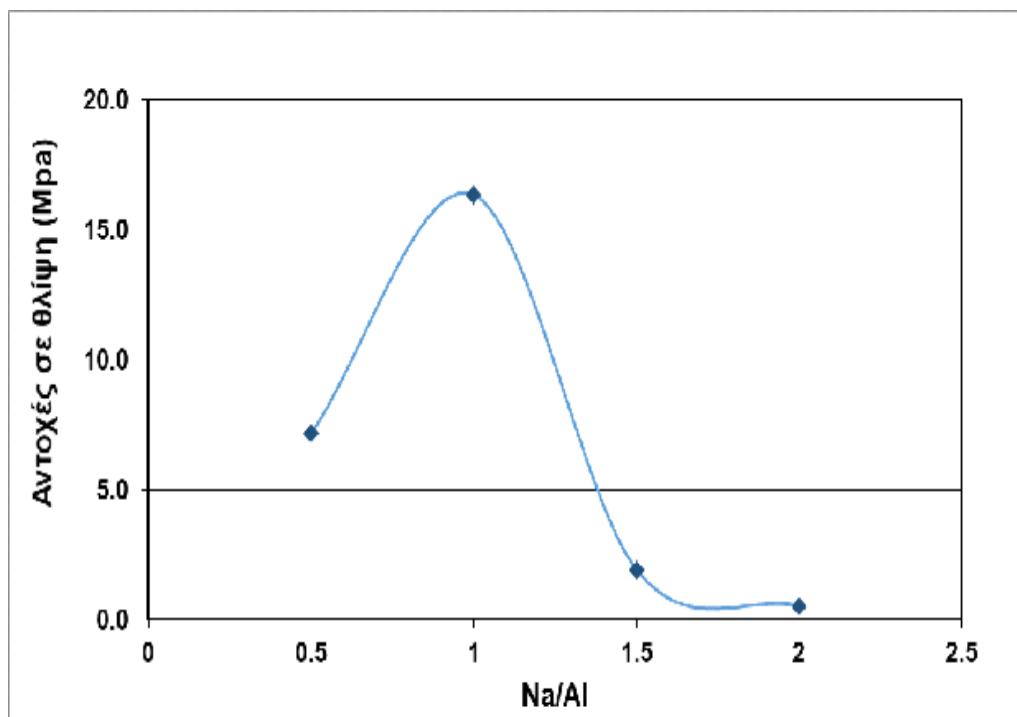
6.2.2 Λόγος Na/Al

Επιπλέον μια ακόμη πολύ σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την αντοχή, αλλά και την πυκνότητα των δοκιμίων, είναι ο λόγος Na/Al.

Για τον λόγο αυτό στα πλαίσια των προκαταρκτικών πειραμάτων, έγιναν συνθέσεις, όπου μεταβάλλεται ο λόγος Na/Al, διατηρώντας ταυτόχρονα όλους τους υπόλοιπους χαρακτηριστικούς παράγοντες σταθερούς και με τιμές Si/Al=3.5, s/l=3.4 (με μικρές διακυμάνσεις, ώστε η εργασιμότητα να παραμείνει σταθερή) και Na/Na+K=1. Κριτήριο της απόδοσης κάθε σύνθεσης αποτέλεσε η επίδοση των τελικών προϊόντων κατά τη δοκιμή σε μονοαξονική, ανεμπόδιστη θλίψη. Στον Πίνακα 6.5, καθώς και στο αντίστοιχο Διάγραμμα 6.6 παρατίθενται οι θλιπτικές αντοχές, ως συνάρτηση του λόγου Na/Al για τούβλο.

Πίνακας 6.5 – Οι θλιπτικές αντοχές και οι πυκνότητες ως συνάρτηση του λόγου Si/Al

	Δείγμα	Na/Al	Αντοχές (Mpa)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Τούβλο	ΠΤ5	0.5	7.15	1.94
	ΠΤ2	1	16.37	1.94
	ΠΤ7	1.5	1.92	1.64
	ΠΤ6	2	0.53	1.57



Διάγραμμα 6.6 – Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλο σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al

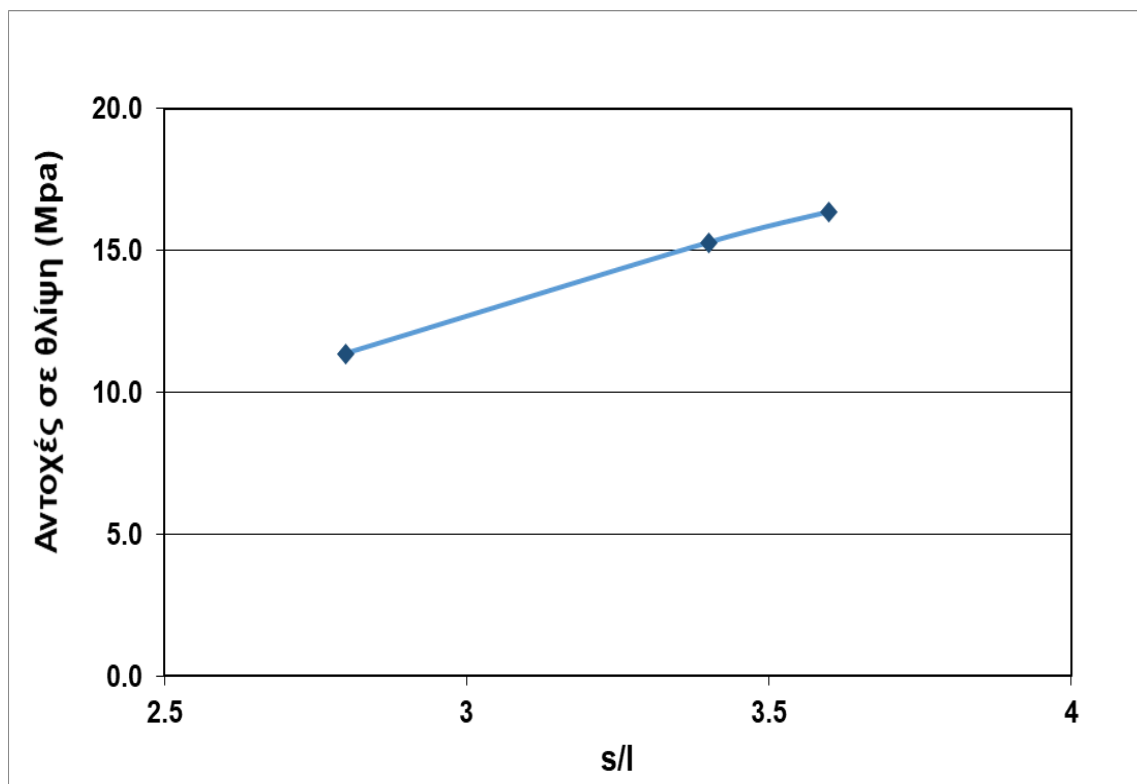
Με βάση τον Πίνακα 6.5 και το Διάγραμμα 6.6, σχετικά με την αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης, παρατηρείται μία άνοδο στις μηχανικές αντοχές μέχρι την τιμή $Na/Al=1$ και στη συνέχεια πτώση των αντοχών των παραγόμενων προϊόντων. Η υψηλή αλκαλικότητα των διαλυμάτων ενεργοποίησης είναι πρωτίστως ευεργετική για τον γεωπολυμερισμό, διότι τα αλκάλια συντελούν στην διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης και παρέχουν εξισορρόπηση φορτίου στο γεωπολυμερικό πλέγμα [15]. Παραταύτα οι υψηλές τιμές της αλκαλικότητας δεν επιφέρουν περαιτέρω διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, αντίθετα η περίσσεια αλκαλίων ενανθρακώνεται και δημιουργεί δευτερεύουσες φάσεις, προκαλώντας υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων.

6.2.3 Λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, με βάση και την βιβλιογραφία ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας είναι ο λόγος μαζώντων στεραιών προς τα υγρά ή αλλιώς Solid/Liquid. Για το λόγο αυτό έγιναν προπαρασκευαστικά πειράματα, στα οποία διατηρήθηκαν όλες οι παράμετροι σταθερές και συγκεκριμένα με τιμές $Si/Al=3.5$, $Na/Al=1$ και $Na/Na+K=1$ εκτός του λόγου αυτού. Στον Πίνακα 6.6 και στο Διάγραμμα 6.7 παρατίθενται οι θλιπτικές αντοχές και οι πυκνότητες, ως συνάρτηση του λόγου στεραιών προς υγρά για τούβλο.

Πίνακας 6.6 – Οι θλιπτικές αντοχές και οι πυκνότητες ως συνάρτηση του λόγου Solid/Liquid για τούβλο

Δείγμα		Solid/Liquid	Αντοχές (Mpa)	Πυκνότητα (g/cm^3)
Τούβλο	ΠΤ1	2.8	11.36	1.74
	ΠΤ2	3.4	15.28	1.91
	ΠΤ3	3.6	16.37	1.94



Διάγραμμα 6.7 – Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από τούβλο σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al

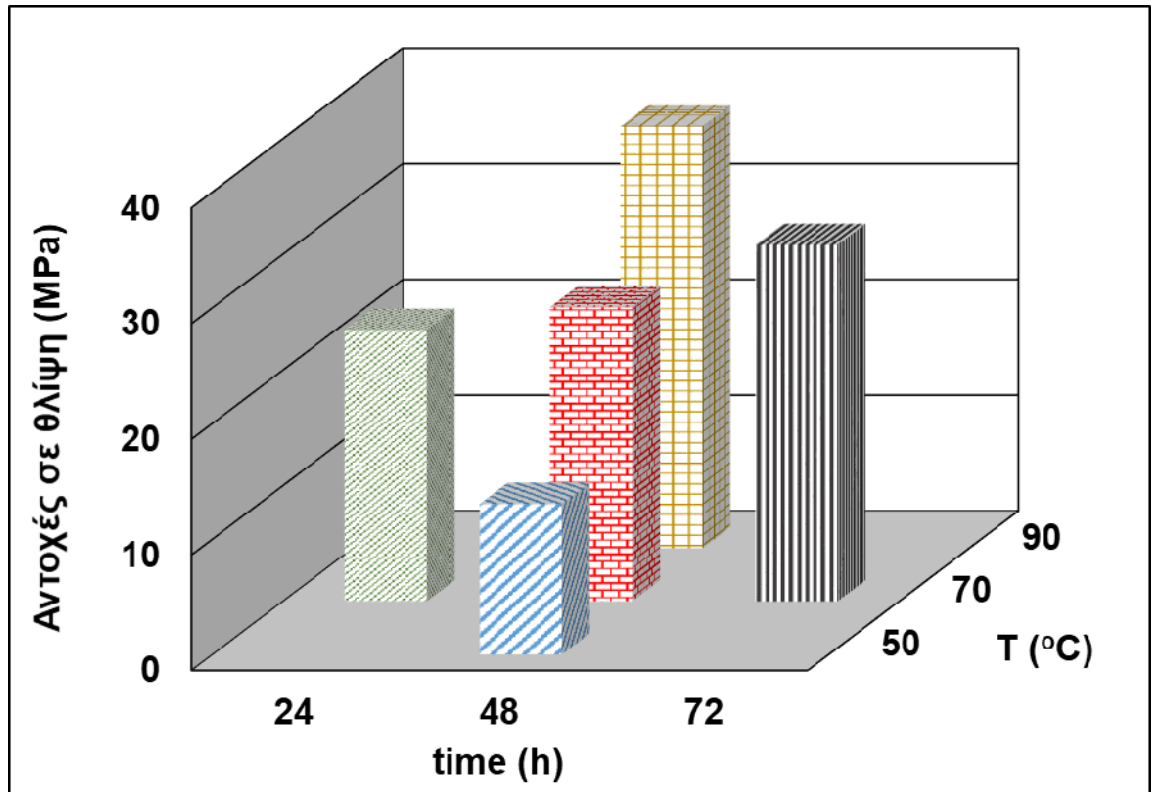
Με βάση τον Πίνακα 6.6 και το Διάγραμμα 6.7 οι υψηλότερες θλιπτικές αντοχές επιτεύχθηκαν για λόγο solids/liquids= 3.6 (16.4MPa). Αύξηση της ποσότητας νερού άρα και ταυτόχρονη μείωση του λόγου solids/liquids οδήγησε σε τελικά προϊόντα με υποβαθμισμένες μηχανικές αντοχές. Η αύξηση της ποσότητας του νερού μειώνει το pH του διαλύματος ενεργοποίησης έχοντας ως αποτέλεσμα την μειωμένη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης η οποία είναι απαραίτητη για τον γεωπολυμερισμό. Αύξηση του λόγου solids/liquids άνω του 3.6 οδήγησε σε προβλήματα ανάμιξης των πρώτων υλών και κακή εργασιμότητα του μίγματος με αποτέλεσμα να καταστεί αδύνατη η παραλαβή τελικών προϊόντων.

6.3 Επίδραση συνθηκών ωρίμανσης

Στα πλαίσια μελέτης των συνθηκών ωρίμανσης έλαβαν χώρα πειράματα στην προπαρασκευαστική σύνθεση με κωδικό ΠΤ2, με τις βέλτιστες αντοχές, μεταβάλλοντας την θερμοκρασία αλλά και τον χρόνο ωρίμανσης διατηρώντας τους υπόλοιπους παράγοντες της σύνθεσης σταθερούς κάθε φορά. Οι παράμετροι της χαρακτηριστικής σύνθεσης αυτής είναι $Si/Al=3.5$, $Na/Al=1$ και $s/l=3.4$ και μελετήθηκε σε εύρος θερμοκρασίας από 50 έως 90°C για παραμονή στο πυριαντήριο από 24 έως 72h. Δεν εξετάστηκαν εντονότερες συνθήκες επειδή θεωρήθηκαν ενεργειακά και οικονομικά ασύμφωρες. Τα αποτελέσματα γίνονται εμφανή στον Πίνακα 6.7 και στο Διάγραμμα 6.8.

Πίνακας 6.7 – Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στις ιδιότητες γεωπολυμερούς από τούβλο

Δείγμα		t(h)	T(°C)	Αντοχές (Mpa)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Τούβλο	ΠΤ2 (50)	48	50	18.36	1.91
	ΠΤ2 (70)	48	70	16.37	1.94
	ΠΤ2 (90)	48	90	29.79	1.88
	ΠΤ2 (24)	24	70	11.13	1.90
	ΠΤ2 (72)	72	70	17.81	1.90



Διάγραμμα 6.8 – Τρισδιάστατο γράφημα των αντοχών σε θλίψη συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας ωρίμανσης

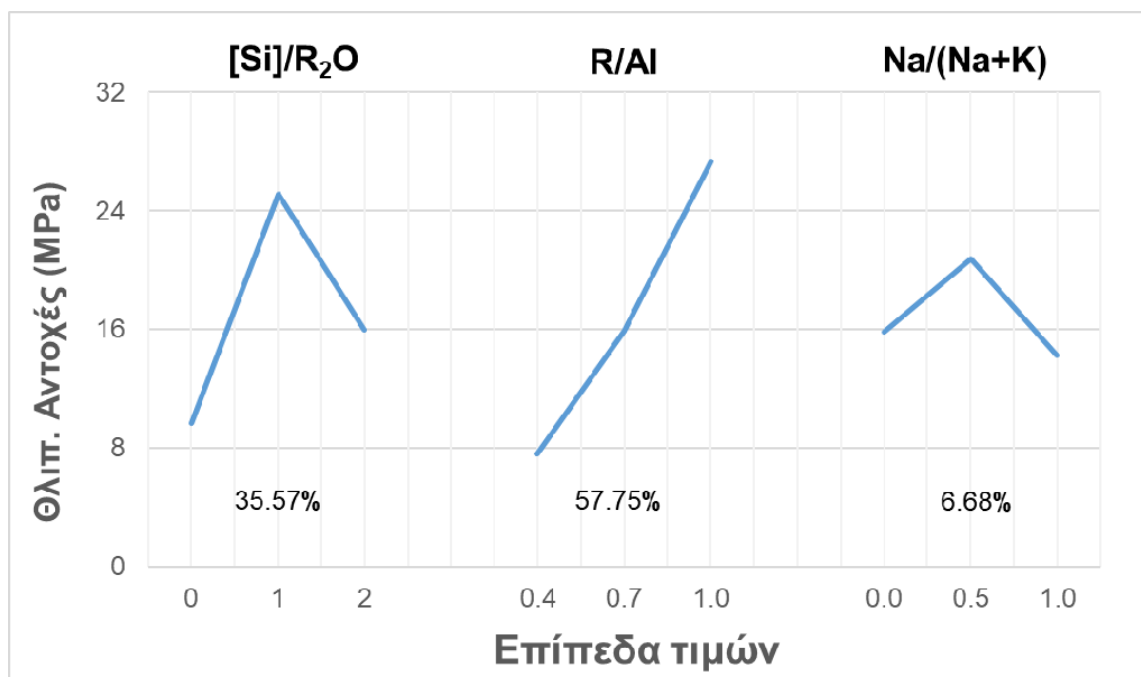
Όπως είναι αντιληπτό, η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 50 στους 90°C επιφέρει αύξηση των αντοχών κατά 65%. Συνεπώς, ως βέλτιστη θερμοκρασία ωρίμανσης επιλέχθηκε εκείνη των 90°C. Κατά αντίστοιχο τρόπο, η ωρίμανση των δοκιμίων για 72h παρουσιάζει τις μέγιστες αντοχές. Έτσι, ως βέλτιστος χρόνος ωρίμανσης των δοκιμίων θεωρήθηκε αυτός των 72h.

6.4 Αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερισμού τούβλου

Όπως αναφέρθηκε και κατά την ανάλυση της πειραματικής μεθοδολογίας η αριστοποίηση της σύθεσης γεωπολυμερισμού με πρώτη ύλη τα τούβλα έγινε με τον πειραματικό σχεδιασμό Taguchi. Στον Πίνακα 6.8 και στο Διάγραμμα 6.9 παρουσιάζονται οι σύνθέσεις που παρασκευάστηκαν με βάση τον πολυπαραγοντικό σχεδιασμό αυτό.

Πίνακας 6.8 – Θλιπτική αντοχή παραχθέντων γεωπολυμερών

Πείραμα	[Si]/R ₂ O	R/Al	Na/Na+K	Θλιπτική Αντοχή (MPa)			
				Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3	Μέση Τιμή (Μ.Τ.)
1	0	0.4	0	2.46	2.25	2.26	2.32
2	0	0.7	0.5	15.36	12.9	14.9	14.39
3	0	1	1	12.3	12	12.59	12.29
4	1	0.4	0.5	14.48	14.05	14.94	14.49
5	1	0.7	1	25.71	23.07	24.86	24.54
6	1	1	0	36.04	36.81	36.44	36.43
7	2	0.4	1	6.62	4.91	6.36	5.96
8	2	0.7	0	8.32	8.29	9.51	8.71
9	2	1	0.5	32.49	29.8	37.68	33.32



Διάγραμμα 6.9 – Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερούς από τούβλο

6.4.1 Αξιολόγηση βασικών παραμέτρων σύνθεσης

Με βάση τη μέθοδο Ανονα το R/Al έχει τη μεγαλύτερη σημασία κατά 57,75%. Σε δεύτερη θέση ανήκει ο λόγος [Si]/R₂O με ποσοστό 35,57% και στην τρίτη το Na/(Na+K) με τιμή 6,68%.

Αντιστοίχως την ίδια σειρά παρουσιάζει και η σύγκριση των τιμών της θλιπτικής αντοχής. Ο λόγος R/Al έχει τη μεγαλύτερη αντοχή (περίπου 28 MPa), ακολουθεί το [Si]/R₂O με 25 MPa και τέλος ο λόγος Na/(Na+K) με 20 MPa.

6.4.2 Δοκιμές επιβεβαίωσης

Για να επαληθευτούν τα αποτελέσματα της αριστοποίησης πραγματοποιήθηκε σύνθεση δοκιμών σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες όπως αυτές προβλέπονται από τη μέθοδο Taguchi (Πίνακας 6.9).

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή μηχανικών αντοχών για την βέλτιστη σύνθεση υπολογίστηκε 40.98 MPa ενώ η προβλεπόμενη τιμή θλιπτικών αντοχών σύμφωνα με την ανάλυση ANOVA για 95% στάθμη σημαντικότητας είναι 39.35 ± 4.75 MPa.

Πίνακας 6.9 – Βέλτιστες παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερούς για μεγιστοποίηση της αντοχής του σε θλίψη

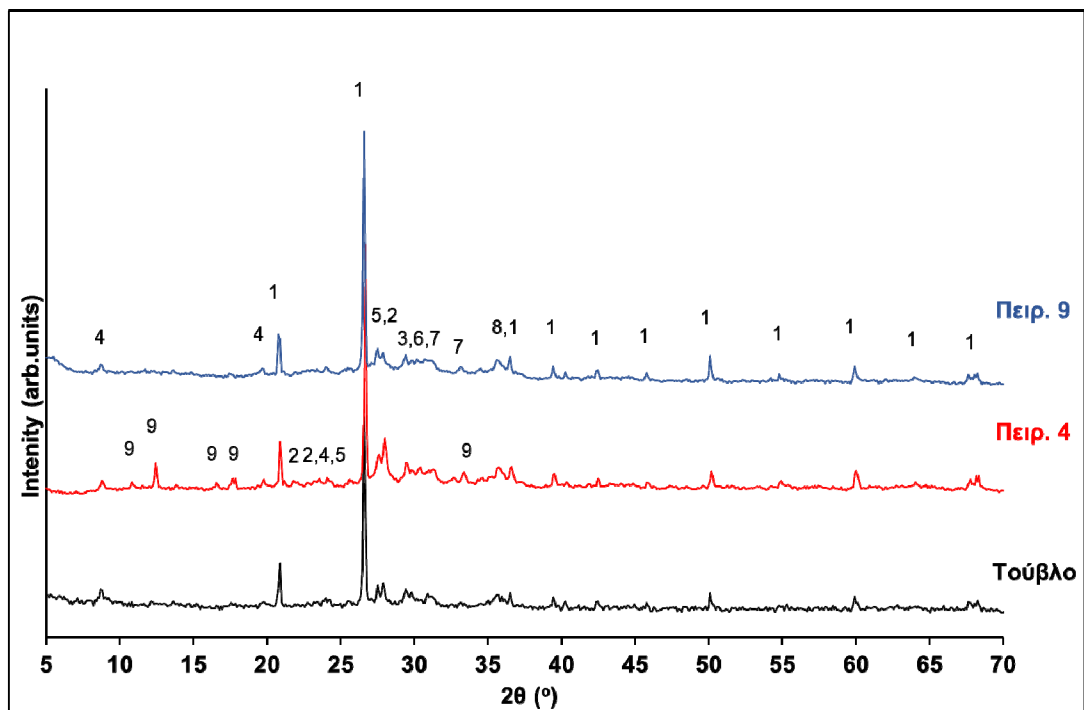
Παράμετρος	Τιμές
[Si]/R ₂ O	1
R/Al	1
Na/Na+K	0.5
Θλιπτική Αντοχή	40.98

Όπως γίνεται φανερό η πειραματική τιμή θλιπτικών αντοχών συμφωνεί με την προβλεπόμενη εμπιπτοντας εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ορθότητα των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από την μαθηματική επεξεργασία με βάση την ANOVA.

6.5 Μορφολογία γεωπολυμερών

6.5.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική μεθοδολογία για όλες τις πραγματοποιηθείσες συνθέσεις έγινε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD). Παρακάτω παρατίθεται συγκριτικό Διάγραμμα 6.10 με τις ακραίες τιμές των λόγων του Taguchi ([Si]/Na₂O, Na/Al) μαζί με το XRD της πρώτης ύλης.



Διάγραμμα 6.10 – Συγκριτικό διάγραμμα πρώτης ύλης με γεωπολυμερές στις ακραίες τιμές των υπό μελέτη λόγων

Στα Διαγράμματα 6.11 - 6.12 εμφανίζονται περίπου δεκατέσσερις κύριες κορυφές, που αντιστοιχούν στις κορυφές των πρώτων υλών, όπως τριοξείδιο του σιδήρου (FeO₃), διοξείδιο και (SiO₂), (AlSi₃O₈) και του καστικού νατρίου (NaOH) και καλίου (KOH). Όλες οι κορυφές των δειγμάτων, που απεικονίζονται,

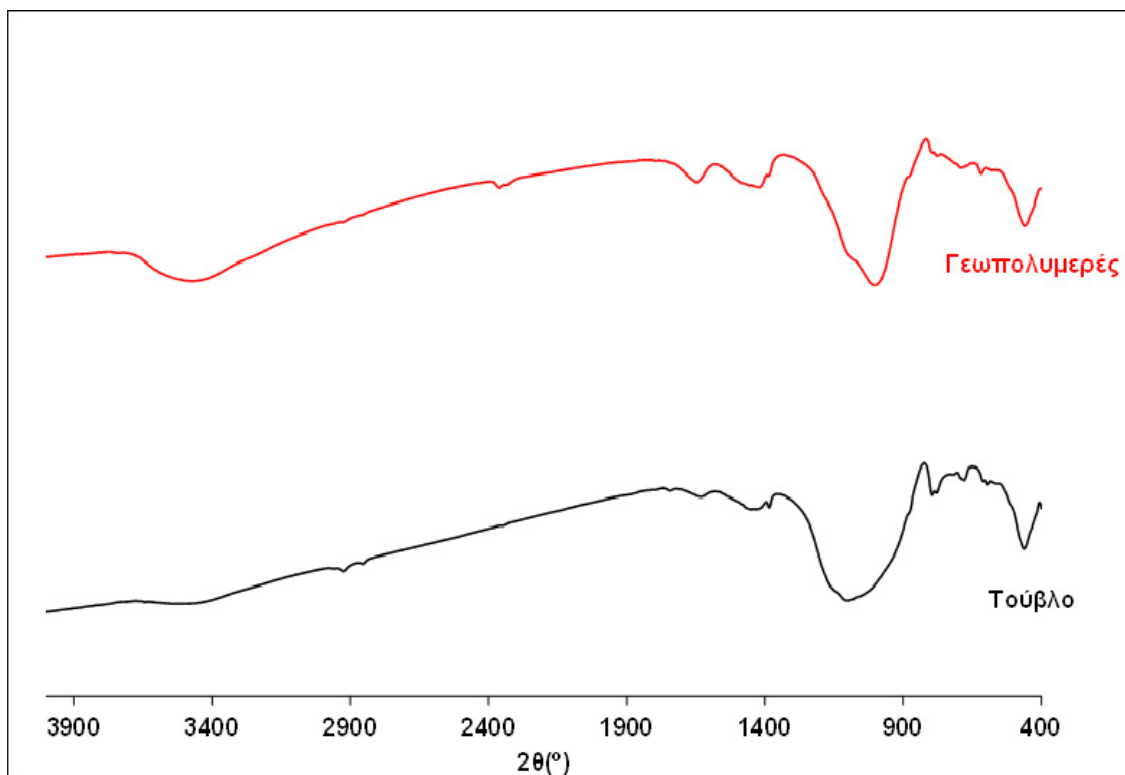
παρουσίασαν ταύτιση μεταξύ τους, γεγονός που μας οδήγησαν στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

- Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ομοιότητες στις κορυφές τους στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ επιβεβαιώνουν την ύπαρξη παρόμοιων φάσεων των αργιλοπυριτικών αδρανών πετρωμάτων.
- Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στα ΑΕΕΚ των τούβλων είναι ο χαλαζίας, ο αλβίτης, ο διοψίδιος, ο μοσχοβίτης, ο μικροκλίνης, ο αιματίτης και διάφορες ανθρακικές ενώσεις του καλίου και του ασβεστίου. Τα ακτινογραφήματα των παραγόμενων γεωπολυμερών περιέχουν όλες τις κρυσταλλογραφικές φάσεις της πρώτης ύλης [35].
- Συγκρίνοντας τα δείγματα μεταξύ τους διαπιστώθηκε η ύπαρξη ορισμένων διαφοροποιήσεων. Αυτές οι διαφορές έγκεινται στο γεγονός ότι αλλάζουν κάποια δεδομένα στο γεωπολυμερισμό και πιθανόν να χάνονται κάποιες φάσεις. Ενδελεχέστερα, μία διαφοροποίηση που παρατηρείται, εντοπίζεται στην περιοχή των 20-40° και σχετίζεται με την αύξηση της άμορφης φάσης στην περίπτωση των τελικών προϊόντων. Επιπλέον, τα προϊόντα που έχουν παρασκευαστεί με χαμηλές περιεκτικότητες σε διαλυτό πυρίτιο ($[Si]/R_2O \leq 1$) και περιέχουν νάτριο ως πηγή αλκαλίου, εμφανίζουν νέες κορυφές στα ακτινογραφήματά τους, οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη ζεολιθικών δομών (Φιλιψίτης). Η δημιουργία ζεολίθων εντός της γεωπολυμερικής μήτρας έχει αρνητική επίδραση στις μηχανικές αντοχές των παραγόμενων προϊόντων [9]. Η αύξηση του διαλυτού πυριτίου ($[Si]/R_2O > 1$) ή οι έντονες αλκαλικές συνθήκες ($R/Al = 1.0$) οδηγούν στην εξαφάνιση αυτών των φάσεων.

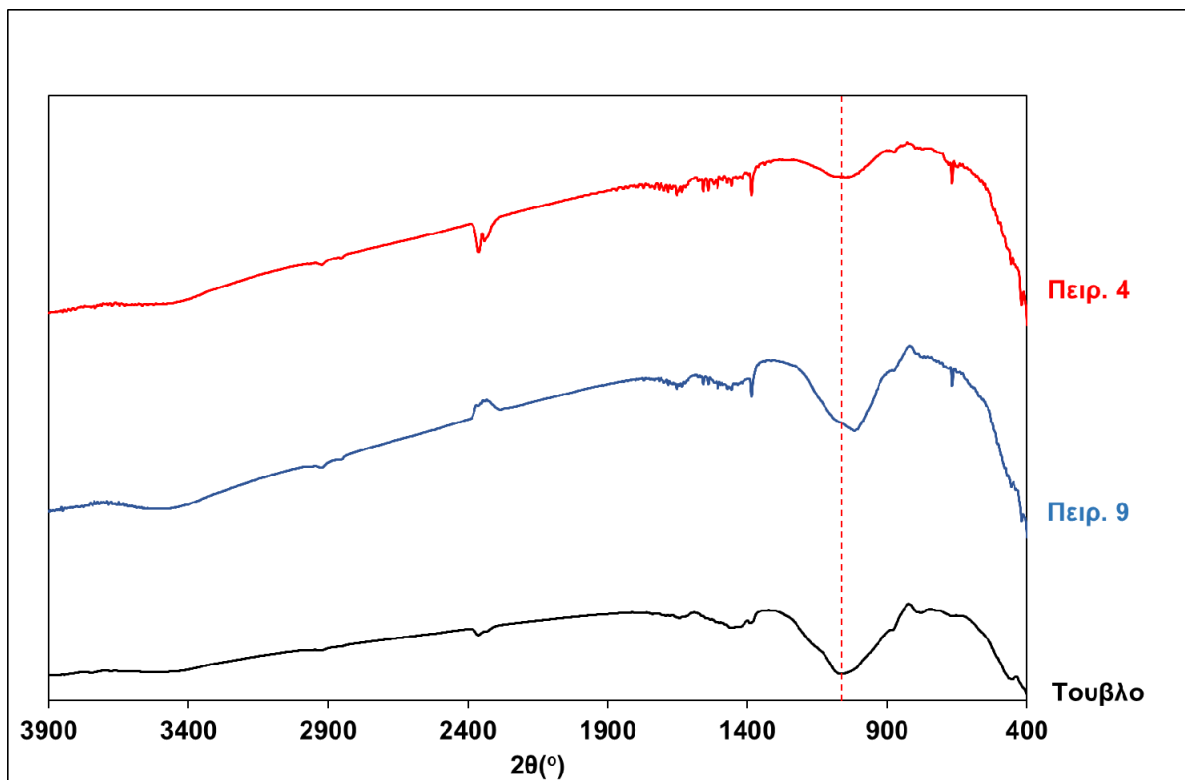
6.5.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική μεθοδολογία για όλες τις πραγματοποιηθείσες συνθέσεις έγινε ανάλυση σε φασματογράφο με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Παρακάτω παρατίθεται συγκριτικό

φασματογράφημα με τις ακραίες τιμές των λόγων του Taguchi ([Si]/Na₂O, Na/Al) μαζί με το XRD της πρώτης ύλης. Αρχικά, στο Διάγραμμα 6.12 παρουσιάζεται σύγκριση γεωπολυμερούς με τούβλο και εν συνεχεία στο Διάγραμμα 6.13 ενδεικτικά με βάση τους ακραίους λόγους τα πειράματα 4 και 9 σε σύγκριση με το αρχικό φασματογράφημα του τούβλου.



Διάγραμμα 6.11 - Φάσματα FTIR της πρώτης ύλης και ενός γεωπολυμερισμένου τούβλου [14]



Διάγραμμα 6.12 - Φάσματα FTIR της πρώτης ύλης και του γεωπολυμερούς των συνθέσεων 4 και 9

Η βασική διαφορά μεταξύ του φάσματος FTIR της πρώτης ύλης και των φασμάτων των γεωπολυμερών, που παρατηρείται στα Διαγράμματα 6.11 και 6.12 αφορά στην απορρόφηση, η οποία σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al.

Όσον αφορά την απορρόφηση των γεωπολυμερών, γίνεται οξύτερη και μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματάρθμους. Η μετατόπιση αυτή είναι ενδεικτική της υποκατάστασης του Si από Al και χαρακτηριστική του γεωπολυμερισμού. Ο δεσμός Al-O είναι ασθενέστερος συγκριτικά με το δεσμό Si-O και οι ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού αυτού απορροφούν στην περιοχή μεταξύ 950 και 1080 cm^{-1} . Η περιοχή μεταξύ των 1080 και 1250 cm^{-1} σχετίζεται με τις απορροφήσεις του δεσμού Si-O.

Σχετικά με το φάσμα της πρώτης ύλης παρατηρούμε αυξημένη παρουσία των δεσμών Si-O, ενώ στα γεωπολυμερή, η μετατόπιση του μεγίστου της

απορρόφησης αυτής υποδεικνύει την αύξηση δεσμών Al-O. Οι δονήσεις κάμψης Si-O-Si και Si-O-Al στους $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ είναι λιγότερο ευαίσθητες στην υποκατάσταση του Si από Al. Όλες οι ανωτέρω μεταβολές συνάδουν με τον σχηματισμό του αργιλοπυριτικού δικτύου σε μία πολυμερική δομή [15].

Κεφάλαιο 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών ανεμπόδιστης θλίψης παρατηρείται ότι τα πλακάκια δεν έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την διαχείριση μέσω του γεωπολυμερισμού, καθώς εμφάνισαν χαμηλές τιμές θλιπτικής αντοχής σε όλες τις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν.
2. Το τούβλο, το οποίο αποτελεί και το μεγαλύτερο ποσοστό των ΑΕΚΚ στις κατεδαφίσεις παρουσίασε ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, γεγονός που αναδεικνύει μεγάλο ενδιαφέρον για επαναφορά ως ένα νέο δομικό στοιχείο κατόπιν μετατροπής του σε γεωπολυμερές.
3. Ως γενικό συμπέρασμα τα ΑΕΚΚ δεν μπορούν να έχουν όλα την ίδια αντιμετώπιση ως προς τους τρόπους διαχείρισής τους κατόπιν διαλογής.
4. Αναφορικά με τη σημαντικότητα των παραμέτρων, η αλκαλικότητα του αρχικού διαλύματος έχει τη μεγαλύτερη σημασία (57,75%). Σε δεύτερη θέση ανήκει η ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης (35.57%), ενώ μικρή σημαντικότητα έχει το είδος του αλκαλίου που χρησιμοποιήσαμε (6.68%).
5. Η αποτελεσματικότητα του πειραματικού σχεδιασμού Tanguchi είναι εμφανής από την δοκιμή επαλήθευσης με βέλτιστες τιμές παραμέτρων σύνθεσης [Si]/ R_2O = 1, R/Al = 1.0 και $Na/Na+K$ = 0.5, οι οποίες έδωσαν τιμή θλιπτικής αντοχής 40,98 Μpa εντός των προβλεπόμενων ορίων 95% σημαντικότητας σύμφωνα με την ανάλυση ANOVA.
6. Ακόμη βέλτιστη θερμοκρασία ωρίμανσης επιλέχθηκε εκείνη των 90°C και βέλτιστος χρόνος ωρίμανσης των δοκιμών θεωρήθηκε αυτός των 72h.

Για περαιτέρω έρευνα και διερεύνηση πάνω στο θέμα της εφαρμογής του γεωπολυμερισμού ως μέθοδο διαχείρισης αργιλοπυριτικών ΑΕΕΚ θα πρότινα να γίνουν πειραματικές δοκιμές σε πλακάκια με βάση τις προδιαγραφές του

πλακιδίου να εξεταστεί δηλαδή το ενδεχόμενο: διαφορετικές προδιαγραφές πλακιδίων (με διαφορετική συνθεση και θερμοκρασία έψησης κλπ) να έχουν μεγαλύτερη δυναμική να γεωπολυμεριστούν και άρα τα νέα προϊόντα να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων. Ένα δεύτερο θέμα που θα μπορούσε να διερευνηθεί είναι το κόστος παραγωγής και χρήσης γεωπολυμερών απο ΑΕΚΚ είτε ως συμπαγές δομικό στοιχείο είτε ως έτοιμο κονίαμα συγκριτικά με τα κόστη των αντίστοιχων σε προδιαγραφές υλικών που υπάρχουν στην ελληνική αγορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Δ. Πάνιας, Ι. Π. Γιαννοπούλου και Α. Κοεμτζοπούλου, Θ. Περράκη *Γεωπολυμερισμός – ένας άλλος δρόμος για την αξιοποίηση στερεών παραπροϊόντων*, 2008
- [2] Ανδρέας Νικολαΐδης, *Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοκυρίτη Κύπρου*, Διπλωματική εργασία, Χανιά 2015
- [3] Αλέξανδρος Τσιπούρας, *Αξιοποίηση ελληνικών καολινών στην τεχνολογία των γεωπολυμερών*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2013
- [4] <https://geopolymerhouses.wordpress.com/category/uncategorized>
- [5] Ζαχαράκη, *Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου*, 2004
- [6] Χ. Παναγιωτοπούλου, *Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
- [7] Masih Belajar, *Geopolymers*, July 2008
- [8] Van Jaarsveld et al, *Geopolymer International Conference Proceedings*, 1999
- [9] Αντιγόνη Βλάχου, *Δυνατότητα γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σεπτέμβριος 2015
- [10] J. Davidovits, *Geopolymer, Chemistry & Applications, 2nd Edition*, Institut Geopolymere, France 2008
- [11] M.W. Weiser, K.B. Fong, *Experimental design for improved ceramic processing, emphasizing the Taguchi method*, Am. Ceram. Soc. Bul, 72 (12), pp 87-92, 1993
- [12] G. Taguchi, *System of experimental design (Engineering Methods to optimize quality and minimize costs)*, Vol 1&2, Edited by D. Clausing, UNIPUB/ Kraus Int, Publications, New York 1987
- [13] www.geopolymer.org
- [14] Komljenovic M., Bascarevic Z., Bradic V., J. Haz.. Mat., **181**:35 2010
- [15] Γ. Κακάλη, Σ. Τσιβιλής, Χ. Παναγιωτοπούλου, Α. Ασπρογέρακας, *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες γεωπολυμερών από ελληνικές ιπτάμενες τέφρες*, 9^ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2013

- [16] Ali Nazari, Jay G. Sanjayan, *Chemically graded geopolymer under flexural loading: experimental modelling*, 2015
- [17] Habertetal., 2011;Komnitsas, 2011
- [18] <http://www.investopedia.com/terms/t/taguchi-method-of-quality-control.asp>
- [19] Ν. Λογοθέτης, *Μάνατζμεντ ολικής ποιότητας (από τον Deming στον Taguchi και το SPC)*. TQM HELLAS LTD, INTERBOOKS, Αθήνα 1993
- [20] Hua Xu, J.S.J. Van Deventer, *Effect of Source Materials on Geopolymerisation*, Ind. Eng. Chem. Res.,42, 2003, pp 1698-1706
- [21] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan, Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash as Source Material: *Effect of Mixture Composition*, *Seventh CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, May 26-29, 2004, Las Vegas, USA
- [22] J. Davidovits, *Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectrometry*, Proceedings, Geopolymer 88, 1988, pp 149-166
- [23] Ross. A. Fletcher, L. Nicholson, Shiro Shimada, *The composition range of aluminosilicate geopolymers*, Journal of the European Ceramic Society 25, 2005, pp 1471-1477
- [24] H.Xu, J.S.J. van Deventer, G.C. Luchey, *Effect of alkali metals on the preferential geopolymerisation of Stilbite/ Kaolinite mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2001, pp 3749-3756
- [25] M.W. Weiser, K.B. Fong, *Experimental design for improved ceramic processing,emphasizing the Taguchi method*, Am. Ceram. Soc. Bul, 72 (12), pp 87-92, 1993
- [26] R.K. Roy, *Design of experiments using the Taguchi approach*, John Wiley& sons, New York, pp 172-225, 2001
- [27] Κ. Αθ. Μασαβέτας, *Σχεδιασμός πειραμάτων και μαθηματική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων- θεωρία σφαλμάτων (Εισαγωγή στη χημειομετρική)*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1990
- [28] M.W. Weiser, K.B. Fong, *Application of the Taguchi method of Experimental design to improving ceramic processing*, Am. Ceram. Soc. Bul. 73 (1), pp 83-86, 1994
- [29] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CE%BF%CF%8D%CE%B2%CE%BB%CE%B5>
Ε

- [30] https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%B5%CF%81%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AC_%CF%80%CE%BB%CE%B1%CE%BA%CE%AC%CE%BA%CE%B9%CE%B1
- [31] Κ. Γιαννακόπουλος, *Πειραματική αντοχή υλικών*, Μονοαξονική Θλίψη, Τ.Ε.Ι Πειραιά
- [32] Κιούπης Δ., (2013), *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες υποκατεστημένων ενώσεων πυριτικού λανθανίου με δομή απατίτη*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [33] General Chemistry, D.D. Ebbing & S.D. Gammon 6th edition, 1999, Houghton Mifflin Company Απόδοση στα ελληνικά : Ν.Δ. Κλούρας Εκδοτικός οίκος Τραυλός, 2002
- [34] Frank Padera, PerkinElmer, Inc. Shelton, CT USA, *Measuring Absorptance (k) and Refractive Index (n) of Thin Films with the PerkinElmer Lambda 950/1050 High Performance UV-Vis/NIR Spectrometers*, 2005
- [35] Δ. Κιούπης, Α. Γαϊτάνης, Α. Σκαροπούλου, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη, *Σύνθεση και χαρακτηρισμός δομικών υλικών από απόβλητα τοιχοποιίας*, 11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 2017
- [36] J. Ganor, A.C. Lasaga, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62/8, 1295, 1998