

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΕΩΝ. ΕΠΙΔΡΑΣΗ
ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΩΡΙΜΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΑΝΤΟΧΩΝ**

ΚΑΡΜΠΑΔΑΚΗ ΙΩΑΝΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Γ.ΚΑΚΑΛΗ
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ
Φεβρουάριος 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών μέσω της αντίδρασης γεωπολυμερισμού. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη τούβλο από απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων και διερευνήθηκε η επίδραση διαφορών παραγόντων στις θλιπτικές και καμπτικές αντοχές του.

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

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

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

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

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μία προσπάθεια διερεύνησης της αξιοποίησης αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία των δομικών υλικών μέσω της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού.

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα των κατασκευών, λόγω της ικανότητάς τους να βελτιώνουν κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με σύσταση των πρώτων υλών και τις συνθήκες που επικρατούν κατά την αντίδραση γεωπολυμερισμού. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της χρήσης γεωπολυμερών έναντι των άλλων δομικών υλικών είναι η δυνατότητα αξιοποίησης αργιλοπυριτικών αποβλήτων, όπως βιομηχανικά παραπροϊόντα και απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) ως πρώτες ύλες και η απαίτηση χαμηλών θερμοκρασιών για τη σύνθεσή τους. Έτσι, επιτυγχάνεται μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας και φυσικών πόρων, ανακύκλωση αποβλήτων τα οποία διαφορετικά θα κατέληγαν στο περιβάλλον δημιουργώντας σωρεία προβλημάτων και σημαντική μείωση των εκπομπών CO₂.

Η σύνθεσή τους είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και ενός αλκαλικού διαλύματος, που ονομάζεται διάλυμα ενεργοποίησης. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε συγκεκριμένη πρώτη ύλη, από αποδεκτά για κατασκευές τούβλα. Αρχικά, λαμβάνοντας υπόψη τα αριστοποιημένα αποτελέσματα για τις βέλτιστες αναλογίες σύνθεσης γεωπολυμερών, παρασκευάστηκαν τα δείγματα και διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στις μηχανικές αντοχές και την πυκνότητά τους. Οι συνθήκες που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος (24h, 48h & 72h) η θερμοκρασία (80°C και θερμοκρασία περιβάλλοντος) και η σχετική υγρασία κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, η ανάπτυξη αντοχών σε βάθος χρόνου (7, 28 και 90 ημέρες). Επίσης μελετήθηκε η ανάπτυξη των αντοχών σε ελαφροβαρή δοκίμια που περιέχουν απόβλητο διογκωμένης πολυστερίνης (ERS) και ίνες από απόβλητα πολυαιθυλενίου (PE). Τέλος, έγινε παρουσίαση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.

Από τη διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα :

- Τα ΑΕΚΚ τούβλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως πρώτες ύλες στον γεωπολυμερισμό.
- Οι μηχανικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ τούβλου επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία και το χρόνο ωρίμανσης. Συγκεκριμένα, η αύξηση του χρόνου ή / και της θερμοκρασίας ωρίμανσης οδηγεί σε τελικά προϊόντα με ενισχυμένες μηχανικές αντοχές.

- Η ηλικία γήρανσης φαίνεται να μην επηρεάζει την ανάπτυξη αντοχών οι οποίες επιτυγχάνονται πολύ γρήγορα, μόλις στις 7 ημέρες μετά την ωρίμανση.
- Η υγρασία κατά την ωρίμανση μειώνει σημαντικά τις αντοχές των γεωπολυμερών.
- Οι μέγιστες μηχανικές αντοχές για τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ τούβλου, θλιπτική αντοχή = 42.5 MPa και καμπτική αντοχή = 4.0 MPa, επιτυγχάνονται ύστερα από ωρίμανση απουσία υγρασίας στους 80°C για 72h, επτά ημέρες μετά την σύνθεσή τους.
- Η χρήση προσθέτων από απόβλητα διογκωμένης πολυστερίνης και πολυαιθυλενίου δεν επηρεάζει την ηλικία επίτευξης μέγιστων μηχανικών αντοχών.

ABSTRACT

In this work, an attempt was made to investigate the exploitation of aluminosilicate demolition materials in construction materials technology through the reaction of geopolymerization.

Geopolymers are of particular interest in the field of construction because of their ability to improve certain properties depending on the composition of the raw materials and the conditions during the reaction of geopolymerization. The main advantages of using geopolymers over other building materials are the ability to utilize aluminosilicate wastes, such as industrial by-products and construction and demolition waste (CDW) as raw materials and the low temperature requirement for their composition. This results in high energy and natural resources savings, recycling of waste that would otherwise end up in the environment, creating a lot of problems and a significant reduction in CO₂ emissions.

Their composition is the result of the reaction between an aluminosilicate raw material and an alkaline solution, called activating solution. In the present paper a specific raw material, acceptable for brick construction, was studied. Initially, taking into account the optimized results for optimum geopolymer composition ratios, the samples were prepared and the effect of various factors on their mechanical strength and density was investigated. The conditions studied were the time (24h, 48h and 72h) and the ripening temperature (80 °C and ambient temperature), the aging period (7, 28 and 90 days) and the presence or absence of moisture during ripening. The influence of the aging period on mechanical strengths and lightweight specimens containing expanded polystyrene waste (ERS) and polyethylene waste (PE) fibers was also studied. Finally, the results were evaluated and presented in the conclusion.

The conclusions were drawn from this investigation are the following :

- Construction and demolition waste bricks can be successfully used as raw materials in geopolymerization.
- The mechanical strengths of geopolymer produced from brick AEKK are significantly influenced by temperature and curing time. In particular, an increase in curing time and / or temperature results in end products with enhanced mechanical strength.
- Aging age does not seem to affect the development of resistance that is achieved very quickly, just 7 days after ripening.
- Moisture during ripening significantly reduces the strengths of geopolymers.

- The maximum mechanical strengths for geopolymers of brick AEKK, compressive strength = 42.5 MPa and flexural strength = 4.0 MPa, are obtained after ripening in the absence of moisture at 80 ° C for 72h, seven days after their composition.
- The use of additives from expanded polystyrene and polyethylene waste does not affect the age of achieving maximum mechanical strength

Περιεχόμενα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	0
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	4
Περιεχόμενα	6
1. Γεωπολυμερή	14
1.1 Σύνθεση γεωπολυμερών	15
1.2 Πρώτες ύλες για γεωπολυμερή	18
1.2.1 Ιπτάμενη τέφρα	18
1.2.2 Σκωρία υψικαμίνων	20
1.2.3 Μετακαολίνης	20
1.3 Ιδιότητες γεωπολυμερών	21
2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών	23
2.1. Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης (θερμοκρασία-χρόνος ωρίμανσης)	23
2.2 Επίδραση λόγου νερού / συνδετικού υλικού.	26
2.3. Επίδραση της περιόδου γήρανσης	27
2.4. Επίδραση της παρουσίας υγρασίας κατά την ωρίμανση	28
2.5. Επίδραση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης.	28
3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	31
4. Τοποθέτηση θέματος	33
5. Πειραματικό Μέρος	35
5.1. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	35
5.2. Σύνθεση γεωπολυμερών	39
5.2.1 Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης	39
5.2.2 Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη	40
5.2.3 Ωρίμανση γεωπολυμερών	40
5.3 Αναλυτικές τεχνικές	42

5.3.1 Αντοχή σε κάμψη	42
5.3.2 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης	42
5.4. Σχεδιασμός Πειραμάτων	43
6.Συζήτηση αποτελεσμάτων	45
6.1.Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών.	45
6.2. Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών.	47
6.3. Επίδραση της υγρασίας στην ανάπτυξη των αντοχών.	49
6.4. Επίδραση της ηλικίας ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών.	51
7. Συμπεράσματα	58
8. Βιβλιογραφία	59

Ευρετήριο Σχημάτων

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

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

Σχήμα 2.1.1 : Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης του φούρνου επί της συμπιεστικής ισχύος της 7ης ημέρας για μια δεδομένη θερμοκρασία ωρίμανσης του φούρνου.

Σχήμα 2.1.2 : Η εξέλιξη της αντοχής σε θλίψη σκυροδέματος (C), τούβλων (B) και κεραμιδιών (T) μετά από θερμική έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία και σε θερμοκρασία 60-90°C (Control).

Σχήμα 2.3.1 : Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών από τούβλα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH και τη θερμοκρασία θέρμανσης

Σχήμα 2.5 : Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που παράγονται από τούβλο.

Σχήμα 2.6 : Εξέλιξη της συμπιεστικής αντοχής των γεωπολυμερών που παράγονται από τούβλο, συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης και της συγκέντρωσης NaOH.

Σχήμα 4.1 : Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

Σχήμα 5.1.1 : Διάγραμμα XRD για CDW 1.Χαλαζίας, 2.Μοσχοβίτης, 3.Μικροκλίνης, 4.Αιματίτης.

Σχήμα 5.1.2 : Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής CDW.

Σχήμα 5.2 : Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών.

Σχήμα 6.1.1 : Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες , στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.1.2 : Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες , στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.2.1 : Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80°C παρουσία υγρασίας , στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.2.2 : Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80°C παρουσία υγρασίας , στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.4.1 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.4.2 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες παρουσία υγρασίας, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.4.3 : Επίδραση της ηλικίας, ενισχυμένων δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.4.5 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.4.6 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες παρουσία υγρασίας, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Σχήμα 6.4.7 : Επίδραση της ηλικίας, ενισχυμένων δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 5.1 : Χημική ανάλυση αποβλήτου τούβλου

Πίνακας 5.2.1: Κοκκομετρική κατανομή CDW

Πίνακας 5.4: Αναλογίες πρώτων υλών για κάθε σύνθεση.

Ευρετήριο Εικόνων

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

Εισαγωγή

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

- Ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.
- Η διερεύνηση της επίδρασης συγκεκριμένων παραμέτρων της σύνθεσης στον γεωπολυμερισμό και την ανάπτυξη των αντοχών των υλικών.

Οι ενότητες της εργασίας έχουν διαμορφωθεί ως εξής:

➤ **Θεωρητικό Μέρος** (Κεφάλαια 1-3):

Γίνεται ανάπτυξη της θεωρίας που έχει διαμορφωθεί γύρω από τα γεωπολυμερή (σύνθεση, πρώτες ύλες, ιδιότητες και εφαρμογές). Αναφορά στα ΑΕΚΚ σχετικά με την σύσταση αυτών, τις ποσότητες που παράγονται και την νομοθεσία που ισχύει. Συνοπτική παρουσίαση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας όσον αφορά τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ.

➤ **Τοποθέτηση του Θέματος** (Κεφάλαιο 4).

➤ **Πειραματικό Μέρος** (Κεφάλαιο 5):

Επιτυγχάνεται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των γεωπολυμερών, καθώς και η

παρουσίαση των αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων.

➤ **Συζήτηση Αποτελεσμάτων** (Κεφάλαιο 6):

Περιλαμβάνεται η παρουσίαση του πειραματικού σχεδιασμού και τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής.

➤ **Συμπεράσματα** (Κεφάλαιο 7)

➤ **Βιβλιογραφία** (Κεφάλαιο 8)

1.Γεωπολυμερή

Τα γεωπολυμερή προέκυψαν ως αποτέλεσμα προσπαθειών για την ανάπτυξη εναλλακτικών δομικών υλικών[1].

Η πιο ολοκληρωμένη έρευνα στον τομέα αυτό διεξήχθη από τον J Davidovits, το 1978, ο οποίος πρώτος εφάρμοσε τον όρο «γεωπολυμερές» περιγράφοντας μία ολόκληρη οικογένεια συνδετικών υλικών, των οποίων η δομή είναι παρόμοια με αυτή που συναντάται στους ζεόλιθους, καθώς έχουν περίπου τον ίδιο λόγο αργιλίου προς πυρίτιο. [2,3,19] Οποιαδήποτε πηγή διοξειδίου του πυριτίου και αλούμινας που μπορεί να διαλυθεί σε αλκαλικό διάλυμα, μπορεί να λειτουργήσει ως πρόδρομο γεωπολυμερούς.[6]

Τα γεωπολυμερή παράγονται με πολυμερισμό ομάδων πυριτίου και αλουμινίου προς σχηματισμό άμορφης τρισδιάστατης δομής . [1,2,7,8]

Ο γεωπολυμερισμός είναι μια διαδικασία στην οποία άτομα πυριτίου, αλουμινίου και οξυγόνου δημιουργούν μια αλυσίδα τετράεδρων SiO_4 και AlO_4 συνδεδεμένα εναλλάξ με κοινά άτομα οξυγόνου. Ο λόγος νερού προς στερεό σε αυτή τη διαδικασία, κυμαίνεται από 3 έως 4. Τα προϊόντα είναι άμορφα έως ημι-κρυσταλλικά υλικά. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό συμβατικών γεωπολυμερών είναι συνήθως μετακαολίνης, ιπτάμενη τέφρα ή σκωρία, ως πηγή Al-Si και ένα διάλυμα ενεργοποίησης που περιέχει πυριτικά ανιόντα και κατιόντα αλκαλίων. Τα κύρια αποτελέσματα της έρευνας σε αυτόν τον τομέα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:[1]

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

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

Γ. γεωπολυμερισμός: Ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν έχει ακόμα κατανοηθεί πλήρως· οι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία, η αναδιάταξη της μικροδομής της πρώτης ύλης και τα στάδια της αντίδρασης έχουν μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση διαφόρων αναλυτικών μεθόδων.

Οι μοναδικές ιδιότητες των γεωπολυμερών - υψηλές αρχικές αντοχές, εξαιρετική ανθεκτικότητα, αντίσταση στην προσβολή από χημικά, ακινητοποίηση τοξικών ουσιών και περιβαλλοντικά οφέλη, όπως χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια παραγωγής τους - τα καθιστούν υλικά με βιώσιμη ανάπτυξη και ενδεχομένως υποκατάστατα τουτσιμέντου Portland. [16]

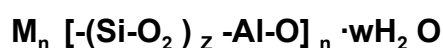
1.1 Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών προκύπτει από την αλκαλική ενεργοποίηση μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης ερμηνεύτηκε πρώτη φορά από τον Glukhovsky [3] το 1950-1970 και από τότε έχει εμπλουτιστεί και

αριστοποιηθεί από πολλούς ερευνητές. Ο τελικός μηχανισμός αποτελείται από 4 στάδια: διαλυτοποίηση, αναδιάταξη, συμπύκνωση και επαναστερεοποίηση.

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

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



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

Polysialate (PS) : SiO₂ /Al₂O₃ =2, (Si-O-Al-O-)

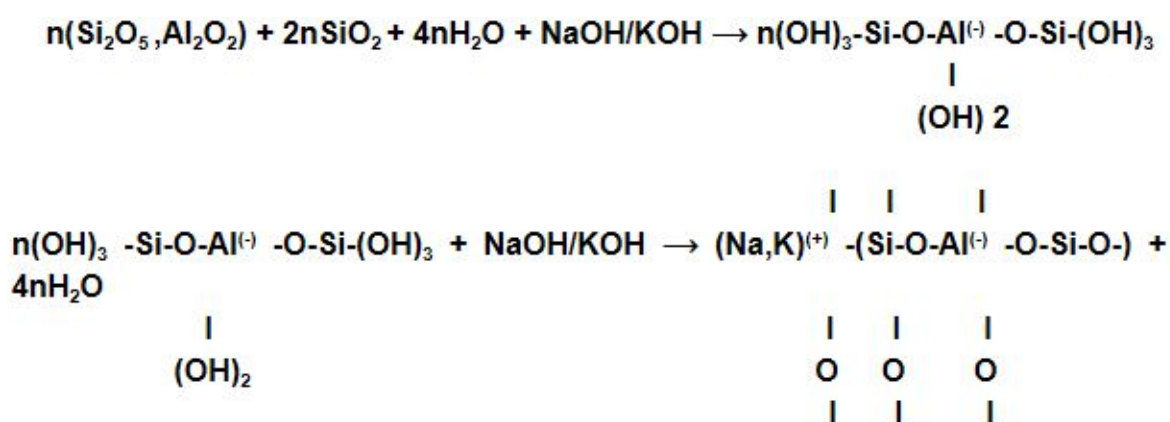
Polysialatesiloxo (PSS) : SiO₂ /Al₂O₃ =4, (Si-O-Al-O-Si-O-)

Polysialatedisiloxo (PSDS) : SiO₂ /Al₂O₃ =6, (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-).

Αυτές οι δομές απαρτίζονται από τα τετράεδρα AlO₄⁻ και SiO₄⁻, ενώ αλκαλικά κατιόντα (Na⁺, K⁺, Ca₂⁺) απαιτούνται για την αντιστάθμιση του αρνητικού φορτίου. Μέσω της διαλυτοποίησης της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης σε αλκαλικό διάλυμα όπως το NaOH, προκύπτουν αρχικά τα προαναφερθέντα τετράεδρα και έπειτα ανάλογα με τη συγκέντρωση πυριτίου στο διάλυμα σχηματίζεται ένα από τα παραπάνω μονομερή.

Ένας μηχανισμός αντίδρασης για τον γεωπολυμερισμό, που προτάθηκε από τον Davidovits, περιλαμβάνει την χημική αντίδραση των πρόδρομων γεωπολυμερών, όπως είναι τα αργιλοπυριτικά οξείδια (Al³⁺ σε τετραεδρική διάταξη), με τα πολυπυριτικά αλκαλικά διαλύματα, που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυμερικών δεσμών Si-O-Al.

Μηχανισμός αντίδρασης γεωπολυμερισμού



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

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

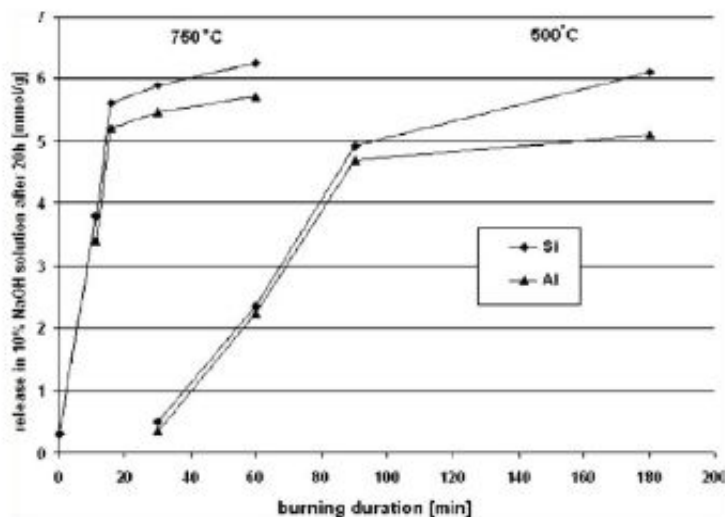
Για την σύνθεση γεωπολυμερών από καολίνη ή άλλα αργιλώδη υλικά, είναι απαραίτητα τρία βασικά στάδια :

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

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

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

Για την σύνθεση ενός καλά δομημένου γεωπολυμερούς με αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες, είναι απαραίτητο να βελτιωθούν η δραστηριότητα και η διαλυτότητα των αργιλοπυριτικών υλικών στο αλκαλικό διάλυμα. Η θερμική ενεργοποίηση των πρώτων υλών είναι ένας τρόπος για την επίτευξη αυτών των συνθηκών, ενώ αρκετές έρευνες έχουν μελετήσει την επίδρασή της στις τελικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά, η διάρκεια και η θερμοκρασία της θερμικής ενεργοποίησης επηρεάζουν άμεσα την διαλυτότητα του πυροχώματος στο αλκαλικό διάλυμα. Έχει αποδειχθεί, πως αυξάνοντας την θερμοκρασία πύρωσης, αυξάνεται η απελευθέρωση πυριτικών και αργιλικών μονομερών στο αλκαλικό διάλυμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1 .[12]



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

1.2 Πρώτες ύλες για γεωπολυμερή

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

1.2.1 Ιπτάμενη τέφρα

Ο άνθρακας είναι ένα ευρέως διαδεδομένο ορυκτό καύσιμο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με σχετικά χαμηλό κόστος και μεγάλες αποδόσεις στην παραγωγή της ενέργειας. Χρησιμοποιούνται περίπου 7.1 δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα σε παγκόσμιο επίπεδο κάθε χρόνο. Τα κύρια απόβλητα καύσης άνθρακα είναι ιπτάμενη τέφρα, προϊόντα αποθείωσης καυσαερίων, και σκωρία από τους λέβητες. Αυτά τα απόβλητα χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρώτες ύλες για την κατασκευαστική βιομηχανία στην παραγωγή κλίνκερ ή ως προϊόντα ανάμειξης σε τσιμέντα και σκυροδέματα. Ωστόσο, η πλειοψηφία από αυτά τα υλικά αποστέλλονται τελικά σε χώρους υγειονομικής ταφής. [11]

Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης. Η πυριτική (Low calcium fly ash-LCFA) προέρχεται από την καύση ανθρακινών ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και έχει ποζολανικές ιδιότητες, ενώ η ασβεστούχα (High calcium fly ash-HCFA) προέρχεται από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών και έχει ποζολανικές καθώς και υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO που περιέχει. [12]

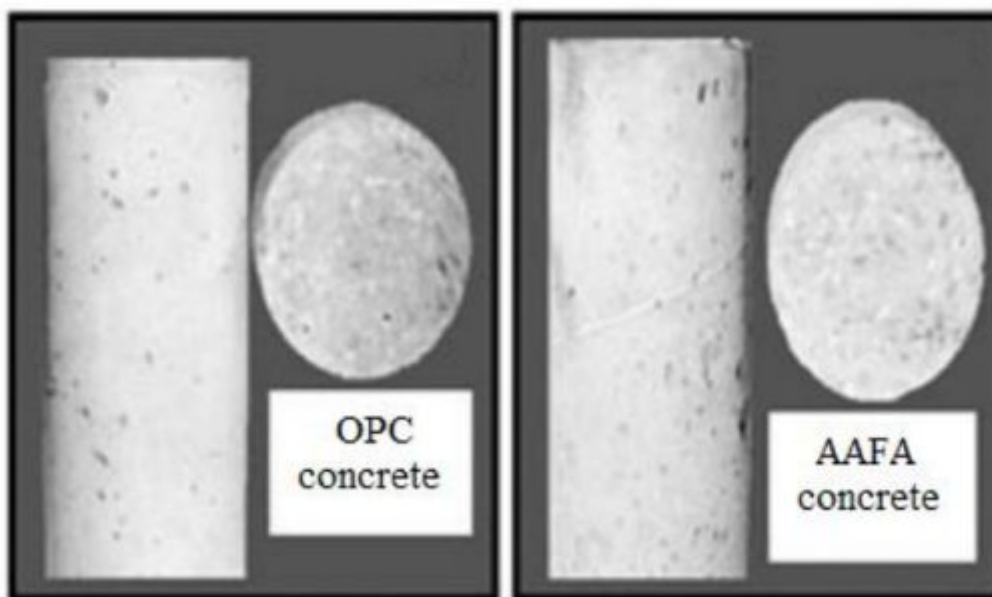
Η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (FA) διαδραματίζει επί του παρόντος σημαντικό ρόλο στην αγορά του σκυροδέματος και τσιμέντου λόγω του χαμηλού κόστους και της ικανότητας να συμμετέχει στην ποζολανική αντίδραση και γι αυτό και έχει μπει και στο επίκεντρο της συζήτησης για να αποτελέσει την πρώτη ύλη για τα γεωπολυμερή.[11]

Τα κύρια συστατικά της είναι SiO_2 και Al_2O_3 , ενώ δευτερεύοντα συστατικά της μπορεί να είναι το CaO, Fe_2O_3 , MgO κ.α. Η ΙΤ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως πρώτη ύλη για την σύνθεση των γεωπολυμερών λόγω της αργιλοπυριτικής της σύστασης, της χαμηλής απαίτησης σε νερό, της υψηλής εργασιμότητας και της μεγάλης διαθεσιμότητας της.[11]

Η ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα βρέθηκε να έχει σημαντική επίδραση στο προκύπτον γεωπολυμερές, σχηματίζοντας ενυδατωμένα προϊόντα όπως ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH), μαζί με το πυριτικό αργιλικό άλας. Ακόμα και τέφρες τύπου F σύμφωνα με την ASTM C -618, δηλαδή χαμηλού ασβεστίου, μπορεί να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο προκύπτον γεωπολυμερές. [11]

Η ΙΤ παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στην σύσταση της οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Επιπλέον, υπόψιν πρέπει να ληφθεί και η χαμηλή δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των μορίων της και τα δραστικά μόρια SiO_2 και Al_2O_3 . [11]

Προηγούμενες μελέτες απέδειξαν πως η μηχανική ενεργοποίηση και η προσθήκη μετακαολίνη ή άλλων αποβλήτων είναι κατάλληλες μέθοδοι για την προεπεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας, έτσι ώστε να αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές μηχανικές αντοχές και βελτιωμένη ανθεκτικότητα. Έτσι λοιπόν, πέρα από τα περιβαλλοντικά οφέλη, τα γεωπολυμερή με πρώτη ύλη ΙΤ μπορούν να συγκριθούν με το κοινό τσιμέντο Portland τόσο στην επίδοσή τους ως δομικά υλικά, όσο και στην τελική τους εμφάνισή [13].



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

1.2.2 Σκωρία υψικαμίνων

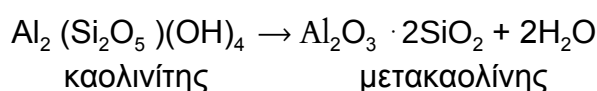
Η σκωρία υψικαμίνου είναι ένα παραπροϊόν της παραγωγής σιδήρου. Μετά από ταχεία ψύξη και άλεση, μπορεί να παραχθεί ένα υαλώδες, κοκκώδες υλικό με υψηλότερη αντιδραστικότητα το οποίο ονομάζεται κοκκώδης σκωρία υψικαμίνου (GBFS). Το GBFS αποτελείται από SiO_2 , CaO , Al_2O_3 και MgO . Παρόλο που οι σκωρίες από συγκεκριμένους υψικαμίνους είναι σταθερές στις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες, οι συνθέσεις σκωρίας ποικίλλουν μεταξύ συγκεκριμένων καμίνων και μεταλλευμάτων. Οι αλκαλικές σκωρίες υψικαμίνου έχουν χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό υλικό για την παραγωγή τσιμέντου για πάνω από 75 χρόνια και σκωρίες χρησιμοποιούνται συχνά και ως συστατικό των γεωπολυμερών συστημάτων. Καθώς οι αντιδράσεις της σκωρίας κυριαρχούν από τα μικρά σωματίδια της, η ανάπτυξη αντοχής των γεωπολυμερών με βάση τη σκωρία μπορεί να ελεγχθεί με προσεκτικό έλεγχο της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων. Επιπλέον, η προσθήκη GBFS σε άλλες πρώτες ύλες μπορεί επίσης να έχει ευεργετικές επιδράσεις στην ανάπτυξη αντοχής των γεωπολυμερών [13].

Καθώς τα γεωπολυμερή είναι αποτελεσματικά συνδετικά μέσα για τη σταθεροποίηση τοξικών υλικών, η τεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ελαχιστοποίηση της έκλυσης μετάλλων από άλλα βιομηχανικά απόβλητα όπως η κόκκινη λάσπη. [13]

1.2.3 Μετακαολίνης

Ο μετακαολίνης είναι ένα άνυδρο στερεό το οποίο παράγεται με θερμική επεξεργασία του καολίνη στη θερμοκρασιακή περιοχή των 470-700 °C. Η θερμική αυτή επεξεργασία οδηγεί στην καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του καολινίτη και

στο σχηματισμό του άμορφου μετακαολίνη, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση διάσπασης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η ορυκτολογική σύνθεση του καολίνη είναι αυτή η οποία προσδιορίζει τις συνθήκες της θερμικής του επεξεργασίας και τελικά βέβαια την ποζολανική δραστικότητα του παραγόμενου μετακαολίνη.



Ο μετακαολίνης είναι ποζολανικό υλικό καθώς η θερμική επεξεργασία που υφίσταται, οδηγεί στην ενεργοποίηση του Al και Si και τον καθιστά ένα δραστικό αργιλοπυριτικό υλικό. Η δραστικότητα του μετακαολίνη (MK) εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ενδεικτικά την ορυκτολογική του σύσταση, την κρυσταλλικότητα του καολινίτη (καολινίτης με μεγάλη κρυσταλλικότητα μετατρέπεται σε μετακαολίνη μικρότερης δραστικότητας) και την κοκκομετρία του (χαρακτηριστικό μέσο μέγεθος κόκκων μετακαολίνη: 5 μm) [14]. Η δραστικότητα του καολίνη μπορεί να βελτιωθεί τόσο με θερμική όσο και με μηχανική επεξεργασία. Με παρατεταμένη άλεση του καολίνη, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται, ενώ η χημική δραστικότητα αυξάνεται. Η μηχανική επεξεργασία του καολίνη φαίνεται να είναι προτιμότερη από την θερμική, καθώς στην τελευταία εκπέμπονται αέρια του θερμοκηπίου και άλλοι ατμοσφαιρικοί ρύποι, όπως CO₂, NO_x και SO_x. Εξαιτίας της σταθερής χημικής σύστασης και των προβλεπόμενων ιδιοτήτων του μετακαολίνη, τα γεωπολυμερή με πρώτη ύλη αυτόν χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο για βιομηχανικούς όσο και για ερευνητικούς σκοπούς. Από την άλλη, τα γεωπολυμερή αυτά απαιτούν αρκετό νερό και δεν είναι αρκετά σκληρά για την χρήση τους σε κατασκευαστικές εφαρμογές [13].

1.3 Ιδιότητες γεωπολυμερών

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των γεωπολυμερών και η χρήση τους ως εναλλακτική του OPC, μπορεί να εξασφαλίσει πολλά πλεονεκτήματα για το περιβάλλον. [1,7,23,29,31] Έχουν μελετηθεί και αποδειχθεί ως επιτυχείς ποικίλες μέθοδοι ανακύκλωσης και αξιοποίησης βιομηχανικών υποπροϊόντων και μετατροπής τους σε πολύτιμα γεωπολυμερικά προϊόντα. Αυτές οι διαδικασίες, εκτός των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων (π.χ. μείωση της χρήσης των φυσικών πόρων), μπορούν να αποφέρουν και οικονομικά οφέλη στον τομέα των δομικών υλικών -αφού η παραγωγή τους είναι λιγότερο κοστοβόρα[8], λόγω της χρήσης εναλλακτικών πρώτων υλών για την παραγωγή του γεωπολυμερούς. [7,26,31] Η τεχνολογία των γεωπολυμερών θεωρείται μία νέα τεχνολογία, κατάλληλη για τη διαδικασία διάθεσης αποβλήτων [1,8,17,18,21] και για την πλήρη σταθεροποίηση ενώσεων, οι οποίες σε διαφορετικές συνθήκες θα προκαλούσαν πολύ περισσότερη μόλυνση, π.χ. βαρέα μέταλλα. [18,21] Ταυτόχρονα, δίνουν τη δυνατότητα να παραχθούν υλικά με βελτιωμένες συγκεκριμένες, επιθυμητές ιδιότητες.[1,7,23,26,28]

Τα γεωπολυμερή είναι αρκετά ενδιαφέροντα υλικά και έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνών, καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν υψηλές πρώιμες, αλλά και τελικές θλιπτικές αντοχές, οι οποίες δεν φθίνουν με την πάροδο του χρόνου, καθώς, επίσης, και ικανοποιητική αντοχή σε τριβή, ιδιαίτερα όταν γίνεται ανάμιξη με φίλερ PTFE . [24,25] Όσον αφορά στις φυσικές τους ιδιότητες, παρουσιάζουν ταχεία ελεγχόμενη πήξη και σκλήρυνση, μικρή συρρίκνωση, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, χαμηλή αλκαλική ανάπτυξη και η διαπερατότητά του είναι όμοια με αυτή του τσιμέντου Portland.[23] Η ελεγχόμενη πήξη και σκλήρυνση εξασφαλίζουν τη δυνατότητα ακριβούς καλουπώματός τους. [1,2,6,24-26]

Σημαντικό πλεονέκτημα των γεωπολυμερών, είναι η εξαιρετική ανθεκτικότητά τους σε φωτιά έως τους 1000°C, καθώς επίσης και η μη εκπομπή τοξικών αναθυμιάσεων κατά τη θερμική τους καταπόνηση σε τέτοιες θερμοκρασίες. Η ικανοποιητική αυτή συμπεριφορά συναντάται τόσο σε σύνθετα υλικά από ίνες άνθρακα με γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό, όσο και σε αμιγή γεωπολυμερή (π.χ. γεωπολυμερική επικάλυψη πάνω σε μια εκτιθέμενη επιφάνεια). Πιό συγκεκριμένα, ενώ τα περισσότερα οργανικά πολυμερή αναφλέγονται στους 400-600°C, και το τσιμέντο Portland υφίσταται αποσύνθεση του περιεχόμενου του Ca(OH)_2 στους περίπου 500°C, τα γεωπολυμερή είναι ανθεκτικά και μη εύφλεκτα για υψηλές θερμοκρασίες έως και τους 1000°C. [24,25,27,28]

Όσον αφορά στη χημική προσβολή των γεωπολυμερών, αυτά παρουσιάζουν υψηλό επίπεδο αντοχής σε ένα εύρος διαφορετικών διαβρωτικών διαλυμάτων οξέων ή/και αλάτων , ενώ δεν υφίστανται τις επιβλαβείς αντιδράσεις αλκαλίων – αδρανών. Κάποια, ακόμα, αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών είναι η καλή συνάφεια, που παρουσιάζουν, με υποστρώματα φρέσκου και σκληρυμένου σκυροδέματος, με το χάλυβα, με το γυαλί και με τα κεραμικά. Επίσης, προσφέρουν

προστασία στο χαλύβδινο οπλισμό εξαιτίας του υψηλού pH, καθώς, επίσης, και των χαμηλών ρυθμών διάχυσης των χλωριόντων σε αυτά. Αρκετά ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι το γεωπολυμερικό άμορφο πλέγμα επιτρέπει τη δέσμευση διαφόρων ραδιενεργών αποβλήτων, όπως του κεσίου και του στροντίου. [6,19,25]

Ακόμα, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν πολύ καλή ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την εφαρμογή τους σε αυτοκινητόδρομους σε κρύες περιοχές, όπου λαμβάνουν χώρα κύκλοι ψύξης – απόψυξης, οι οποίοι σε συνδυασμό με τη ρίψη άλατος έναντι του πάγου συχνά οδηγούν σε φθορά του τσιμέντου Portland. [2,4,6,25,26]

Τέλος, η χρήση των γεωπολυμερών είναι σημαντική, αν αναλογιστούμε ότι η υψηλή θερμότητα ενυδάτωσης των συμβατικών σκυροδεμάτων από τσιμέντο Portland έχει ενοχοποιηθεί για την πρόκληση ρωγμών σε μεγάλα κατασκευαστικά έργα (π.χ. φράγματα). Η αντίδραση γεωπολυμερισμού, αν και είναι εξώθερμη, δεν εκλύει τόση θερμότητα, όσο η αντίδραση ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland και, επιπλέον, δεν απαιτείται συνεχής ενυδάτωση του γεωπολυμερικού σκυροδέματος, όπως στο συμβατικό. Ο λόγος είναι ότι το νερό ανάμιξης δεν είναι χημικά δεσμευμένο στη γεωπολυμερική μήτρα (σε αντίθεση με το ρόλο του ως αναπόσπαστο συστατικό των δομών C-S-H του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού), και, επομένως, η όποια απώλεια νερού, που λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο της σκλήρυνσης, δεν προκαλεί φθορά στη δομή της γεωπολυμερικής μήτρας. [25]

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι δεν κατέχουν όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα αυτές τις ιδιότητες, δηλαδή δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη φόρμουλα που να μπορεί να παράγει υλικά που να ικανοποιούν ταυτόχρονα όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Ωστόσο, με επαρκή γνώση και κατανόηση της δραστηριότητας των πρώτων υλών και της χημείας της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι δυνατή η βελτιστοποίηση της σύνθεσης, ώστε να παράγονται γεωπολυμερή τα οποία να ικανοποιούν συνδυασμό των παραπάνω ιδιοτήτων με το μικρότερο δυνατό κόστος. Αρκετές ιδιότητες, γενικά όχι αυτές που σχετίζονται με δομικές εφαρμογές, επιτυγχάνονται σε μεγαλύτερο βαθμό με τη χρήση μετακαολίνη ή συνθετικών αργιλοπυριτικών πρώτων υλών ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού, παρά με ιπτάμενη τέφρα. [15]

2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών

Το τούβλο αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά των αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων, που αντιπροσωπεύουν κατά μέσο όρο στο 30% του συνολικού

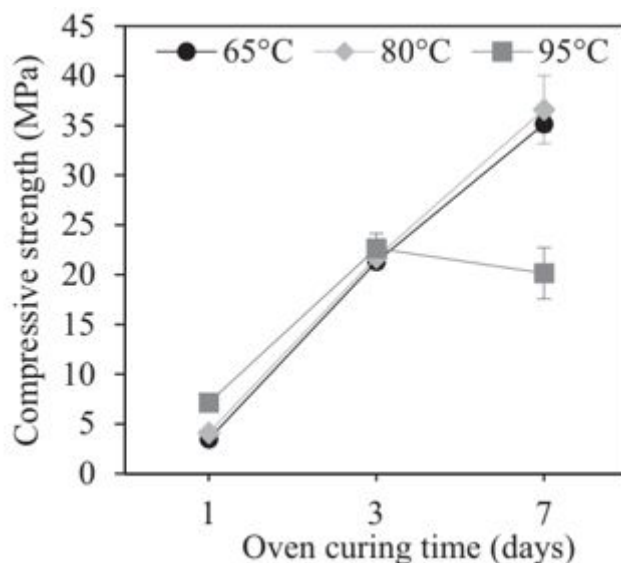
ποσού αυτών των αποβλήτων στην ΕΕ και αγγίζουν ακόμα και το 54 σε ορισμένες χώρες όπως η Ισπανία . Είναι, λοιπόν, επείγουσα ανάγκη να αξιολογηθούν εναλλακτικές εφαρμογές των αποβλήτων αυτών, λαμβάνοντας υπόψη τις μεγάλες ποσότητες που παράγονται ανά έτος. Έχουν αρχίσει έτσι να αναπτύσσονται και να χρησιμοποιούνται νέου τύπου οικοδομικά υλικά από ανακυκλωμένο τούβλο στα οποία γίνονται μελέτες για την βελτιστοποίηση των αντοχών τους.

2.1. Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης (θερμοκρασία-χρόνος ωρίμανσης)

Αυτές οι δύο συνθήκες, η θερμοκρασία ωρίμανσης και ο χρόνος ωρίμανσης, επηρεάζουν μερικές από τις διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού: ρυθμοί διάχυσης και αντίδρασης (ευνοούμενοι από υψηλότερες θερμοκρασίες) και νερό που εξατμίζεται (που προέρχεται όχι μόνο από το διάλυμα ενεργοποίησης αλλά παράγεται επίσης κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων). Ως εκ τούτου, μια ισορροπία μεταξύ αυτών των δύο προϋποθέσεων πρέπει να επιτευχθεί προκειμένου να επιτραπεί η δημιουργία γεωπολυμερών με τις κατάλληλες αντοχές.[16,37]

Όσον αφορά την πυκνότητα, σύμφωνα με έρευνες που διεξήχθησαν, για δεδομένη θερμοκρασία, η πυκνότητα μειώθηκε όσο αυξανόταν ο χρόνος ωρίμανσης του φούρνου. Μια παρόμοια συμπεριφορά στην πυκνότητα παρατηρήθηκε όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε για ένα σταθερό χρόνο σκλήρυνσης. Η μείωση της πυκνότητας μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη απώλεια νερού με εξάτμιση λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας σε συνδυασμό και με τον μεγαλύτερο χρόνο ωρίμανσης στο φούρνο.[16]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα πειραμάτων (Σχήμα 2.1.1) που διεξήχθησαν για χρόνους ωρίμανσης, 1, 3 και 7 ημέρες και θερμοκρασίες 65 °C, 80 °C and 95 °C διαφαίνεται ότι στους 95°C, οι αντιδράσεις πολυμερισμού σταματούν μετά από 3 ημέρες πιθανώς ως αποτέλεσμα της ταχείας απώλειας της υγρής φάσης λόγω της γρήγορης εξάτμισης του νερού. Αυτό επηρεάζει αρνητικά τον γεωπολυμερισμό, αφού τα αντιδρώντα δεν μπορούν να αντιδράσουν εάν δεν υπάρχει διάχυση στο μείγμα. Για χαμηλότερες θερμοκρασίες, είναι σαφές ότι οι χρόνοι σκλήρυνσης είναι μεγαλύτεροι και τα δείγματα καταλήγουν σε υψηλότερες θλιπτικές αντοχές. Συμπερασματικά, ορίζεται ως βέλτιστη συνθήκη σκλήρυνσης για την παραγωγή υψηλής αντοχής FCB γεωπολυμερούς, η ωρίμανση στους 65 °C και 80 °C για 7 ημέρες.[16,17]



Σχήμα 2.1.1 : Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης του φούρνου επί της συμπιεστικής ισχύος της 7ης ημέρας για μια δεδομένη θερμοκρασία ωρίμανσης του φούρνου

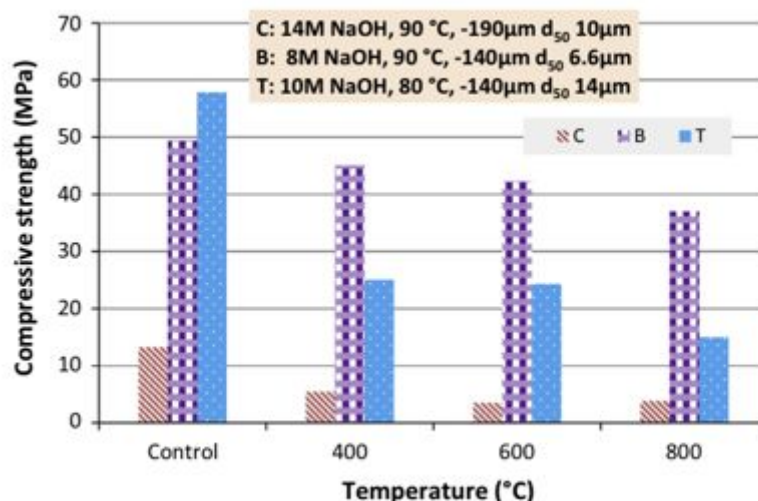
Ενδεικτικά σε άλλες έρευνες χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες ωρίμανσης 80°C για 24 ώρες [38] και για 48 ώρες στην ίδια θερμοκρασία [39]. Σε άλλη έρευνα οι Burciaga et al. [40] παρατήρησαν ότι η θερμοκρασία των 80°C για 24 ώρες είχε ως αποτέλεσμα γρήγορη ανάπτυξη αντοχών αλλά οι υψηλότερες τιμές αντοχών επιτεύχθηκαν μετά από 28 ημέρες σε ωρίμανση 20°C σε αντίθεση με τον Ronnanc [41] έχοντας υψηλότερες αντοχές σε θερμοκρασίες πάνω από τους 20°C.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα παραπάνω αποτελέσματα, συμπεραίνουμε ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης επιταχύνει τη διάλυση των σωματιδίων και την αντίδραση πολυμερισμού στην αρχική αντίδραση γεωπολυμερισμού του συστήματος. Ωστόσο, η σκλήρυνση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (άνω των 90 °C) έχει αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του γεωπολυμερούς, διότι η πολύ γρήγορη ταχύτητα γεωπολυμερισμού περιορίζει τη μετατροπή της δομής των δοκιμίων σε συμπαγή και σκληρή.[16,33]

Γενικότερα, οι περισσότερες βιβλιογραφικές συνθήκες ωρίμανσης για όλα τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι στο εύρος μεταξύ 30-90°C για την ανάπτυξη αντοχών [42] ή 50-80°C [43] όπου πέραν των 48 ωρών σε θερμοκρασίες ωρίμανσης δε βελτιώνονται ιδιαίτερα οι μηχανικές αντοχές [42].

Σε συνέχεια των παραπάνω, πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί και για τη μελέτη του κατά πόσο οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης μπορούν να επηρεάσουν την αντοχή των τούβλων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα οποία απεικονίζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 2.1.2, μετά από θέρμανση στους 400, 600

και 800 °C για μία ώρα η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών μειώνεται σταδιακά με τη θερμοκρασία και δεν ξεπερνά την αντοχή αυτών που ωρίμασαν στο 60-90°C. [10]



Σχήμα 2.1.2 : Η εξέλιξη της αντοχής σε θλίψη σκυροδέματος (C), τούβλων (B) και κεραμιδιών (T) μετά από θερμική έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία και σε θερμοκρασία 60-90°C (Control).

Περαιτέρω μελέτη του πορώδους των δειγμάτων αυτών αποδεικνύει ότι η θέρμανση στους 800 °C έχει ως αποτέλεσμα μια αξιοσημείωτη πτώση του πορώδους των γεωπολυμερών. Έτσι λοιπόν συμπεραίνεται ότι η αντοχή γεωπολυμερών που ωρίμασαν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται αισθητά εξαιτίας της μείωσης του πορώδους, της αύξησης της απώλειας βάρους λόγω εξάτμισης, της συρρίκνωσης, της αναδιοργάνωσης των δεσμών Si-Al και της ανάπτυξης μικρο-ρωγμών. [10]

2.2 Επίδραση λόγου νερού / συνδετικού υλικού.

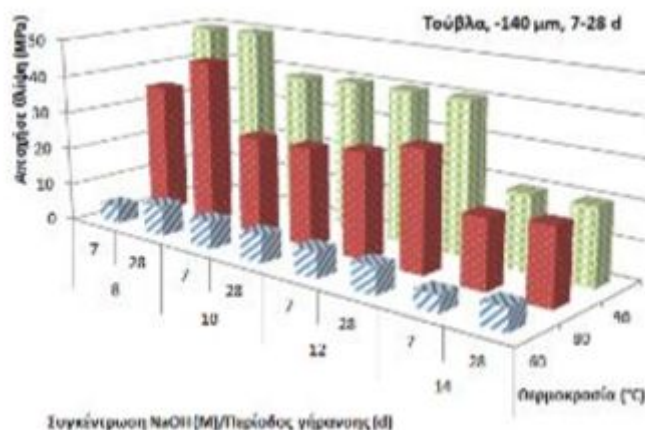
Αρκετοί συγγραφείς αναφέρουν τη σημασία του περιεχόμενου νερού για την παραγωγή γεωπολυμερών. Σύμφωνα με τον Reigi, η περιεκτικότητα σε νερό ήταν βασική παράμετρος για την επίτευξη υψηλών συμπιεστικών αντοχών. Ο Allahverdi

είχε παρατηρήσει ότι όταν το περιεγχόμενο νερό μειώνεται, ο συνολικός όγκος των πόρων και οι ρωγμές που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης μειώνονται επίσης, με αποτέλεσμα το γεωπολυμερές που σχηματίζεται να έχει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο, χαμηλότερα επίπεδα περιεχόμενα νερού από το βέλτιστο έχει ως αποτέλεσμα μείωση στην αντοχή σε θλίψη που οφείλεται πιθανώς στην παρουσία σωματιδίων που δεν έχουν αντιδράσει και στην κακή συνεκτικότητα του γεωπολυμερούς, καθώς δεν υπάρχει αρκετή υγρή φάση για να διαβρέξει όλα τα σωματίδια.[16]

Η περιεκτικότητα σε νερό, που εδώ ονομάζεται ως λόγος νερού / συνδετικό υλικό, εκφράζεται ως η αναλογία βάρους μεταξύ νερού στο αλκαλικό διάλυμα πυριτικού νατρίου και στην ξηρή πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στο μείγμα. Τα αποτελέσματα σειράς δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε γεωπολυμερή με σταθερή περιεκτικότητα Na_2O στα 8% και σταθερή Ms στα 0.6 δείχνουν ότι ο βέλτιστος λόγος νερού / συνδετικού υλικού είναι 0.27. Επιπλέον, ο σχηματισμός ρωγμών λόγω συρρίκνωσης κατά την διάρκεια της ξήρανσης μειώθηκε έντονα όταν χρησιμοποιήθηκαν βέλτιστες τιμές λόγου νερού / συνδετικού.[16]

2.3. Επίδραση της περιόδου γήρανσης

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν διεξαχθεί, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της περιόδου γήρανσης δεν έχει κάποια θετική επίδραση στις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών. Στο Σχήμα 2.3.1 παρουσιάζονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα σειράς πειραμάτων που διεξήχθη για τη μελέτη της επιρροής του χρόνου γήρανσης στην θλιπτική αντοχή. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία ωρίμανσης και της συγκέντρωσης NaOH , δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μεταβολή στη θλιπτική αντοχή μεταξύ των τούβλων ηλικίας 7 και 28 ημερών.[10, 33]



Σχήμα 2.3.1 : Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών από τούβλα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH και τη θερμοκρασία θέρμανσης

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι η αύξηση της περιόδου γήρανσης δεν έχει κάποιο ευεργετικό αποτέλεσμα και δεν αυξάνει τις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών, οι οποίες επιτυγχάνονται πολύ γρήγορα, μόλις στις 7 ημέρες μετά την ωρίμανση.[10,30,33]

2.4. Επίδραση της παρουσίας υγρασίας κατά την ωρίμανση

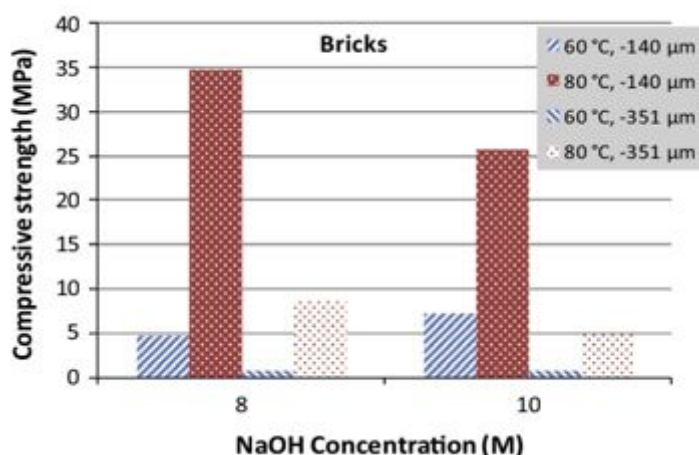
Οι συνθήκες της υγρασίας επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών καθώς από αυτές εξαρτάται η πιθανότητα ενανθράκωσής τους.

Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της διαδικασίας γεωπολυμερισμού, όταν το υλικό έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, η ενανθράκωση συμβαίνει πολύ γρήγορα, αλλά καθώς το υλικό γίνεται πιο συμπαγές γίνεται ολοένα και πιο δύσκολο για το διοξείδιο του άνθρακα να διεισδύσει στη μήτρα. Συνεπώς, ο ρυθμός εξουδετέρωσης μειώνεται σημαντικά. Ο ρυθμός ενανθράκωσης έχει αποδειχθεί ότι είναι υψηλότερος με σχετική υγρασία που κυμαίνεται από 45 έως 75%. Υπό αυτές τις συνθήκες, το CO₂ διαλύεται και απλώνεται σχετικά εύκολα μέσω του υλικού. Με τιμές σχετικής υγρασίας πάνω από 80%, οι πόροι καθίστανται υγραμένοι και εμποδίζουν την εξάπλωση του αερίου. Εάν, αντίθετα, η ατμόσφαιρα είναι υπερβολικά ξηρή - σχετική υγρασία κάτω από 25% - η μικρή ποσότητα νερού που διατίθεται για τη διάλυση του CO₂ εμποδίζει την είσοδό του στο σύστημα.[44]

Ως αποτέλεσμα του σχηματισμού όξινου ανθρακικού νατρίου, το pH του συστήματος μειώνεται, καθιστώντας την αλκαλική ενεργοποίηση λιγότερο αποτελεσματική και συνεπώς μειώνοντας ουσιαστικά τον ρυθμό σχηματισμού αλκαλικού αργιλοπυριτικού πηκτώματος.[44]

2.5. Επίδραση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης.

Το μέγεθος σωματιδίων της πρώτης ύλης είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών. Τα λεπτά κλάσματα έχουν πολύ υψηλότερη επιφάνεια και οι αντιδράσεις γεωπολυμερισμού προχωρούν πολύ πιο γρήγορα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρότεροι δεσμοί. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5, όταν η συγκέντρωση του NaOH είναι 8 M και η θερμοκρασία σκλήρυνσης είναι 80 °C, η αντοχή σε θλίψη του κλάσματος των 140 μm αυξάνεται στα 35 MPa. Παρόμοια συμπεριφορά, με μειωμένες τιμές όμως, παρατηρείται όταν η συγκέντρωση του NaOH είναι 10 M.[10]



Σχήμα 2.5 : Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών που παράγονται από τούβλο.

2.6 Επίδραση της σύστασης του διαλύματος ενεργοποίησης.

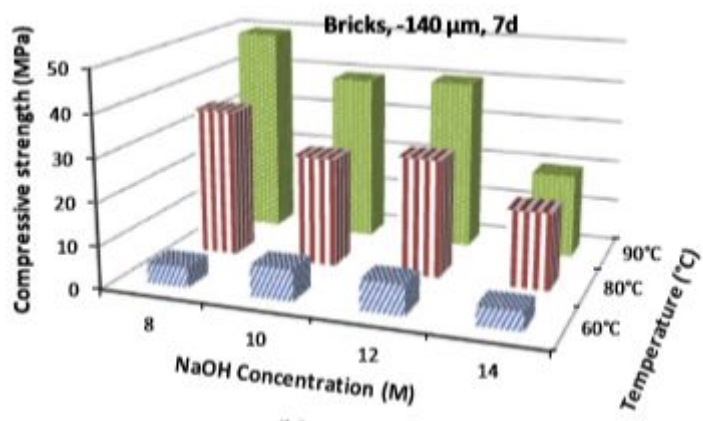
Οι σημαντικοί παράγοντες που σχετίζονται με τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης είναι ο λόγος $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ (silica modulus Ms) και η αλκαλικότητα του διαλύματος.

Μετά από δοκιμές θλιπτικής αντοχής, που πραγματοποιήθηκαν σε γεωπολυμερή με βάση το FCB (fired clay bricks), διατηρώντας σταθερή την περιεκτικότητα Na_2O , τον λόγο ύδατος / συνδετικού υλικού, τη θερμοκρασία ωρίμανσης του φούρνου και τον χρόνο ωρίμανσης σε 8%, 0.3, 65°C και 1 ημέρα αντίστοιχα, έδειξαν ως βέλτιστη τιμή Ms περίπου 0.5, για τον συγκεκριμένο τύπο γεωπολυμερούς.

Αρκετοί συγγραφείς διαπίστωσαν ότι υπάρχει μία βέλτιστη τιμή περιεκτικότητας σε Na_2O για γεωπολυμερή με βάση το FCB. Σύμφωνα με έρευνες που διεξήχθησαν από τους Komnitsas και Allavardhi, η βέλτιστη συγκέντρωση Na_2O είναι αυτή που είναι σε θέση να εξισορροπήσει τα ηλεκτρικά φορτία και στις τετραεδρικές χημικές δομές Si και Al, να επιταχύνει την αντίδραση γεωπολυμερισμού και να δώσει υψηλότερες αντοχές. Πρέπει να σημειωθεί ότι υψηλότερη περιεκτικότητα Na_2O , ενδέχεται να οδηγήσει στην παρουσία αλκαλίων που δεν έχουν αντιδράσει και τα οποία συνήθως μειώνουν τις μηχανικές αντοχές.

Για να αξιολογηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας Na_2O και να προσδιοριστεί η βέλτιστη τιμή της Ms μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη δειγμάτων με σταθερή αναλογία ύδατος / συνδετικού υλικού 0.29, σταθερή θερμοκρασία 65°C και μεταβαλλόμενου Ms (0.5, 0.55, 0.6) περιεκτικότητας Na_2O 6, 8 και 10%. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι στα δείγματα με περιεκτικότητα Na_2O 8% και Ms 0.6 παρατηρείται η μέγιστη θλιπτική αντοχή.[1,10]

Περαιτέρω έρευνες που έχουν διεξαχθεί και εξετάζουν την σχέση της θλιπτικής αντοχής με τη συγκέντρωση του NaOH και τη θερμοκρασία σκλήρυνσης, αποδεικνύουν ότι η μέγιστη θλιπτική αντοχή επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση 8M NaOH (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) και θερμοκρασία 90°C (Σχήμα 2.6). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις NaOH η θλιπτική αντοχή μειώνεται, το ίδιο συμβαίνει και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (2.1).[10]



Σχήμα 2.6 : Εξέλιξη της συμπίεστικής αντοχής των γεωπολυμερών που παράγονται από τούβλο, συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης και της συγκέντρωσης NaOH.

3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η δημιουργία κατασκευών είναι μία από τις πιο απαιτητικές δραστηριότητες παγκοσμίως και για να μπορέσει να καλυφθεί η πολύ μεγάλη ετήσια ζήτηση, οι επιπτώσεις στην οικονομία είναι τεράστιες. Ωστόσο, συνέπεια της δραστηριότητας αυτής είναι και η δημιουργία σημαντικών όγκων συντριμμίων, τα οποία επιβαρύνουν δραματικά και το περιβάλλον.[18]

Οι μεγάλοι αυτοί όγκοι, λοιπόν, αποβλήτων εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ), έχουν παρακινήσει την αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων με σκοπό την εκμετάλλευση υλικών από συντρίμια, όπως τούβλα, πλακάκια, τσιμέντο και κεραμικά.[1,18] Τα νέα αυτά δομικά υλικά ονομάζονται γεωπολυμερή ή αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά. Τα γεωπολυμερή είναι άμορφα - ημικρυσταλλικά υλικά με τρισδιάστατες δομές που σχηματίζονται από το συνδυασμό τετράεδρων $[SiO_4]_4$ και $[AlO_4]_5$. Ο σχηματισμός τους προκύπτει από την αντίδραση ενός αλκαλικού διαλύματος με μία αργιλοπυριτική πρώτη ύλη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ελάχιστα υψηλότερη. [5]

Τα γεωπολυμερή έχουν χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, της τάξεως του 40-80% λιγότερο σε σχέση με τα κοινά δομικά υλικά. Επιπλέον, αναπτύσσουν πολύ γρήγορα μηχανικές αντοχές και έχουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Το πιο σημαντικό όμως πλεονέκτημά τους είναι η σύνθεση γεωπολυμερών με βελτιωμένες κάποιες συγκεκριμένες κατ' επιλογήν ιδιότητες, ανάλογα με την πρώτη ύλη που επιλέγεται και τη διαδικασία που ακολουθείται. [5,18,20]

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει διαπιστωθεί πως τα περισσότερα ΑΕΚΚ (τούβλα, πλακάκια, τσιμέντο κ.α.) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία στον γεωπολυμερισμό, με τα απόβλητα από τούβλα και πλακάκια να επιδεικνύουν καλύτερη μηχανική συμπεριφορά από τα απόβλητα τσιμέντου, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε SiO_2 και Al_2O_3 . [2,21] Επιπροσθέτως, έρευνες έχουν διεξαχθεί και για την παρασκευή σύνθετων γεωπολυμερών συνδυάζοντας ΑΕΚΚ (τούβλα, πλακάκια ή τσιμέντο) με άλλα αργιλοπυριτικά υλικά όπως ιπτάμενη τέφρα, μετακαολίνη ή σκωρία υψικαμίνων σε διάφορες αναλογίες. [2,10,22]

Το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών που διεξάγονται, εστιάζουν στην βελτιστοποίηση των συνθέσεων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ, διερευνώντας την επίδραση διαφόρων παραμέτρων της σύνθεσης όπως είναι το είδος και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, οι συνθήκες ωρίμανσης, καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης. Ο Κορνίτσας κ.α. μελέτησαν το δυναμικό γεωπολυμερισμού των ΑΕΚΚ, καθώς επίσης και τις επιδράσεις της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, της θερμοκρασίας σκλήρυνσης, της

περιόδου γήρανσης και του μεγέθους των σωματιδίων των πρώτων υλών στη θλιπτική αντοχή των τελικών προϊόντων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, κατέληξε, ότι τα κεραμίδια και τα τούβλα ήταν καλά γεωπολυμερισμένα, φθάνοντας σε αντοχή σε θλίψη 49,5 και 57,8 MPa, αντίστοιχα, ενώ το σκυρόδεμα παρουσιάζει περιορισμένο δυναμικό γεωπολυμερισμού, αφού φθάνει σε θλιπτική αντοχή μόνο 13 MPa. Οι βέλτιστες συνθήκες της σύνθεσης ήταν συγκέντρωση NaOH 8-10M, θερμοκρασία συμπύκνωσης 80-90 °C και χρόνος ωρίμανσης 7 μέρες. Όταν η κοκκομετρική κατανομή ήταν μικρότερη από 15 μm ($d_{50} < 15 \mu\text{m}$), η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών αυξήθηκε σημαντικά. Ο Guido Silva κ.α. σε πειράματα που διεξήγαγαν κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ωρίμανση στους 64-80°C για 7 ημέρες συνιστά την βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή γεωπολυμερών με αυξημένες μηχανικές αντοχές, φθάνοντας την τιμή των 35MPa θλιπτικής αντοχής. Ο Reig κ.α. σε έρευνά τους βελτιστοποίησαν τον τύπο και τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης για την παραγωγή δείγματος κονιάματος με αντοχές σε θλίψη μέχρι 50 MPa μετά από σκλήρυνση 7 ημερών στους 65°C και χρησιμοποιώντας ως βέλτιστες συνθήκες, την αναλογία νερού / τούβλου 0.3, τη συγκέντρωση Na^+ 7M, την αναλογία τούβλου/άμμου 0.5 και $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 2. Ο Ahmari κ.α. συνέθεσαν σύνθετο γεωπολυμερές από ΑΕΚΚ, το οποίο έφτασε την τιμή 34 MPa σε θλιπτική αντοχή μετά από 7 ημέρες ωρίμανσης. Το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης περιείχε 10M NaOH και λόγο πυριτικού νατρίου / NaOH ίσο με 2.

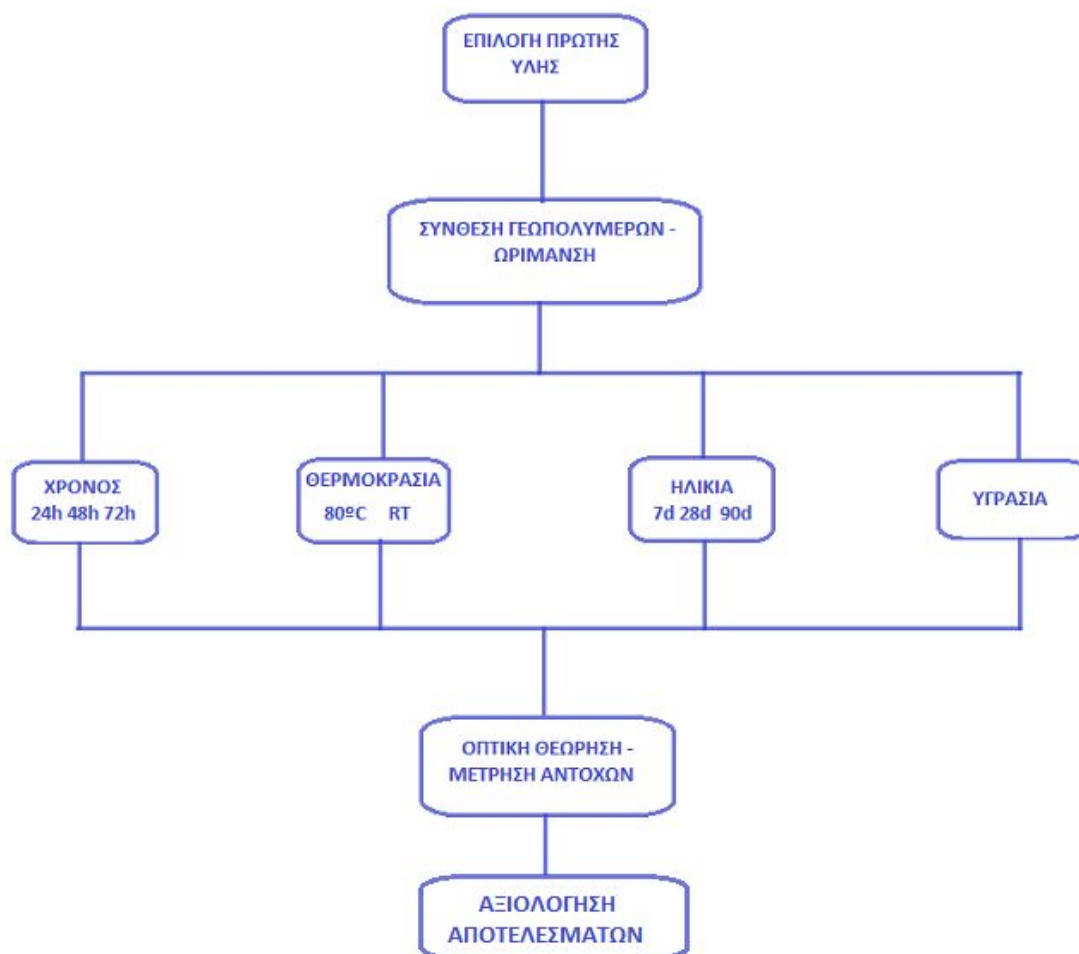
4. Τοποθέτηση θέματος

Όπως επιβάλλουν πλέον τα περιβαλλοντικά πρότυπα της εποχής, ο περιορισμός των αποβλήτων και των ρύπων που είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον, η δημιουργία νέων τεχνικών ανακύκλωσης καθώς και η αξιοποίηση των αποβλήτων για την παραγωγή νέων πολύτιμων προϊόντων, αποτελούν απαραίτητες ενέργειες που πρέπει σύντομα να υλοποιηθούν. Οι όλο και περισσότερες φυσικές καταστροφές και οι συνεχόμενες κατεδαφίσεις παλαιότερων κτιρίων, έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση τεράστιων όγκων αποβλήτων, ειδικά στις μεγάλες αστικές πόλεις. Επιπλέον, η ολοένα αυξανόμενη χρήση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται σε κατασκευές, έχει οδηγήσει στον κορεσμό τους, κινητοποιώντας έτσι την κατασκευαστική βιομηχανία στην εύρεση νέων ανακυκλώσιμων υλικών προς χρήση.[7,34]

Τα γεωπολυμερή, αποτελούν εναλλακτικό υλικό του τσιμέντου, με δύο σημαντικά για το περιβάλλον πλεονεκτήματα, την μείωση εκπομπών CO₂ και καταναλισκόμενης ενέργειας για την παραγωγή τους. Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιούνται συνεχής έλεγχοι για παραγωγή προϊόντων με απόδοση τουλάχιστον συγκρίσιμη με αυτή του συμβατικού τσιμέντου και με το ελάχιστο δυνατό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.[35,36]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης ΑΕΚΚ στην τεχνολογία γεωπολυμερισμού. Από τα ΑΕΚΚ επιλέχθηκαν τα τούβλα επειδή είναι αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που αναμένεται να αυξάνει την δραστικότητά τους κατά το γεωπολυμερισμό. Τα τούβλα των ΑΕΚΚ παρουσιάζουν εξαιρετική ανομοιογένεια και η σύστασή τους ποικίλει ανάλογα με το είδος, την ηλικία, τη μορφή του κτιρίου, αλλά κυρίως τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία που έχει χρησιμοποιηθεί. Στα πλαίσια της εργασίας παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή, από αποδεκτή πρώτη ύλη, η σύσταση των οποίων προέκυψε μετά από αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ με την χρήση του πολυπαραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων (Μέθοδος Taguchi). Η σύσταση αυτή προσδιορίστηκε σε προηγούμενη διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στο εργαστήριο.[12] Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν διέφεραν ως προς την παραγωγική τους διαδικασία σε συγκεκριμένους παράγοντες με σκοπό τη μελέτη της επιρροής των παραγόντων αυτών στη θλιπτική και καμπτική αντοχή τους. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η θερμοκρασία ωρίμανσης (80°C κ' θερμοκρασία περιβάλλοντος), ο χρόνος ωρίμανσης (24h, 48h κ 72h) η ηλικία γήρανσης (7d, 28d κ' 90d) και η παρουσία ή μη υγρασίας κατά την ωρίμανση. Επιπλέον μελετήθηκε και η ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών σε ενισχυμένα γεωπολυμερή, τα οποία παρασκευάστηκαν με την προσθήκη αποβλήτου διογκωμένης πολυστερίνης (EPS) και ινών από

απόβλητα πολυαιθυλενίου (PE). Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία της διπλωματικής εργασίας.



Σχήμα 4.1 : Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

5. Πειραματικό Μέρος

5.1. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Όπως αναφέραμε, στην παρούσα εργασία, για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε αλεσμένο τούβλο μίας συγκεκριμένης παρτίδα από ΑΚΚ. Η συγκεκριμένη πρώτη ύλη αποτελείται από προϊόντα που έχουν απορριφθεί από την διαδικασία παραγωγής τούβλων καθώς δεν πληρούσαν τις προδιαγραφές. Πριν την χρήση των υλικών απαιτείται ο πλήρης χαρακτηρισμός τους, ο οποίος αφορά τόσο την χημική τους σύσταση όσο και τις ορυκτολογικές τους φάσεις.

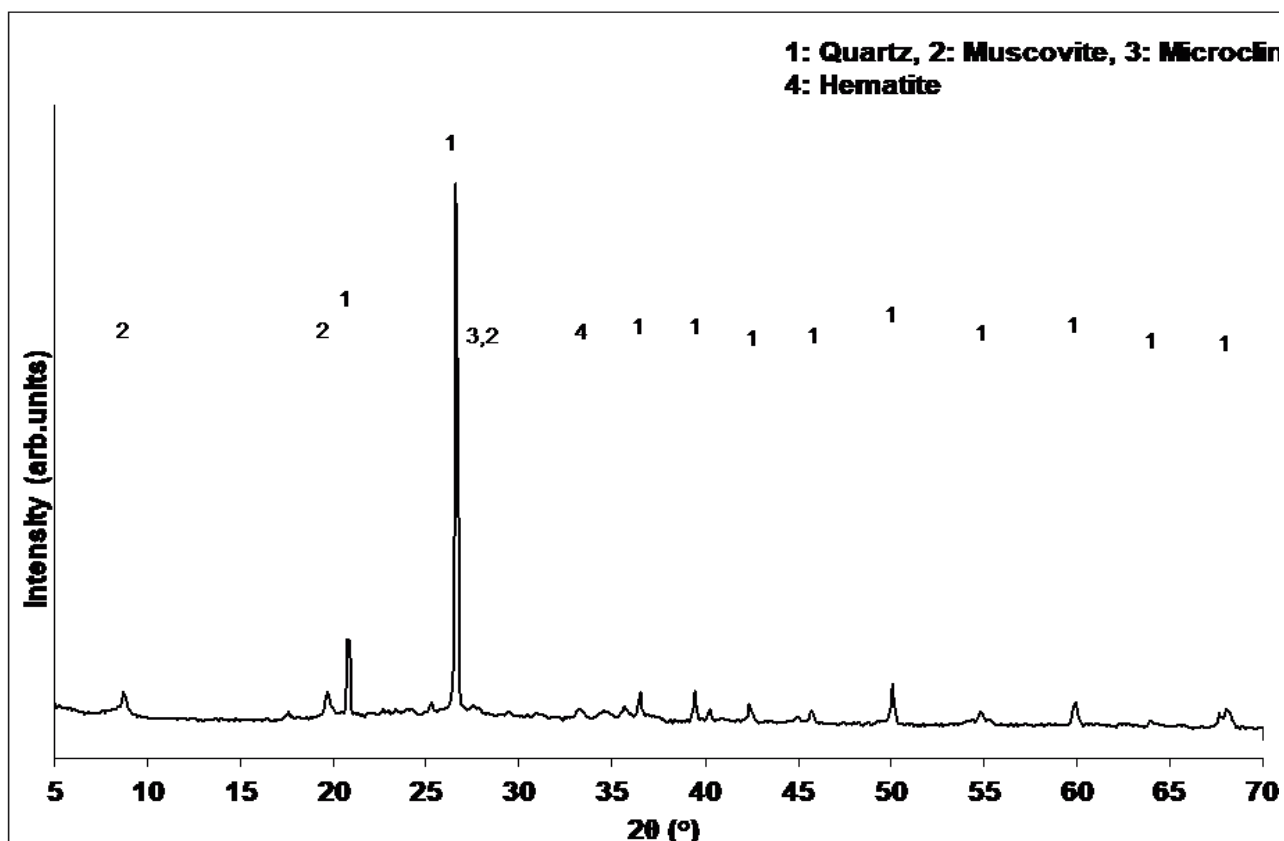
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΟΥΒΛΟΥ

Η χημική ανάλυση του αποβλήτου τούβλου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του γεωπολυμερούς προέκυψε από ανάλυση XRF, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον πίνακα 6.1. Βλέπουμε ότι τα ποσοστά σε Al_2O_3 και SiO_2 είναι 18.85 % και 61.02 % αντίστοιχα, συνεπώς αυτά είναι τα κύρια συστατικά, ενώ άλλες χημικές ενώσεις ενυπάρχουν σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Τα υψηλά αυτά ποσοστά Al_2O_3 και SiO_2 που υπάρχουν στην πρώτη ύλη αποτελούν ένδειξη ότι μπορεί να γεωπολυμεριστεί.

Πίνακας 5.1 : Χημική ανάλυση αποβλήτου τούβλου

Οξείδιο	% περιεκτικότητα
SiO ₂	61.02
Al ₂ O ₃	18.85
Na ₂ O	1.30
MgO	3.00
K ₂ O	3.50
CaO	1.80
Άλλα	7.13
Απώλεια πύρωσης (LOI)	3.40

Στο Σχήμα 5.1.1 φαίνονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στην συγκεκριμένη παρτίδα τούβλου (CDW) που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα οι φάσεις αυτές είναι ο χαλαζίας, ο μωσχοβίτης, μικροκλίνης και ο αιματίτης.

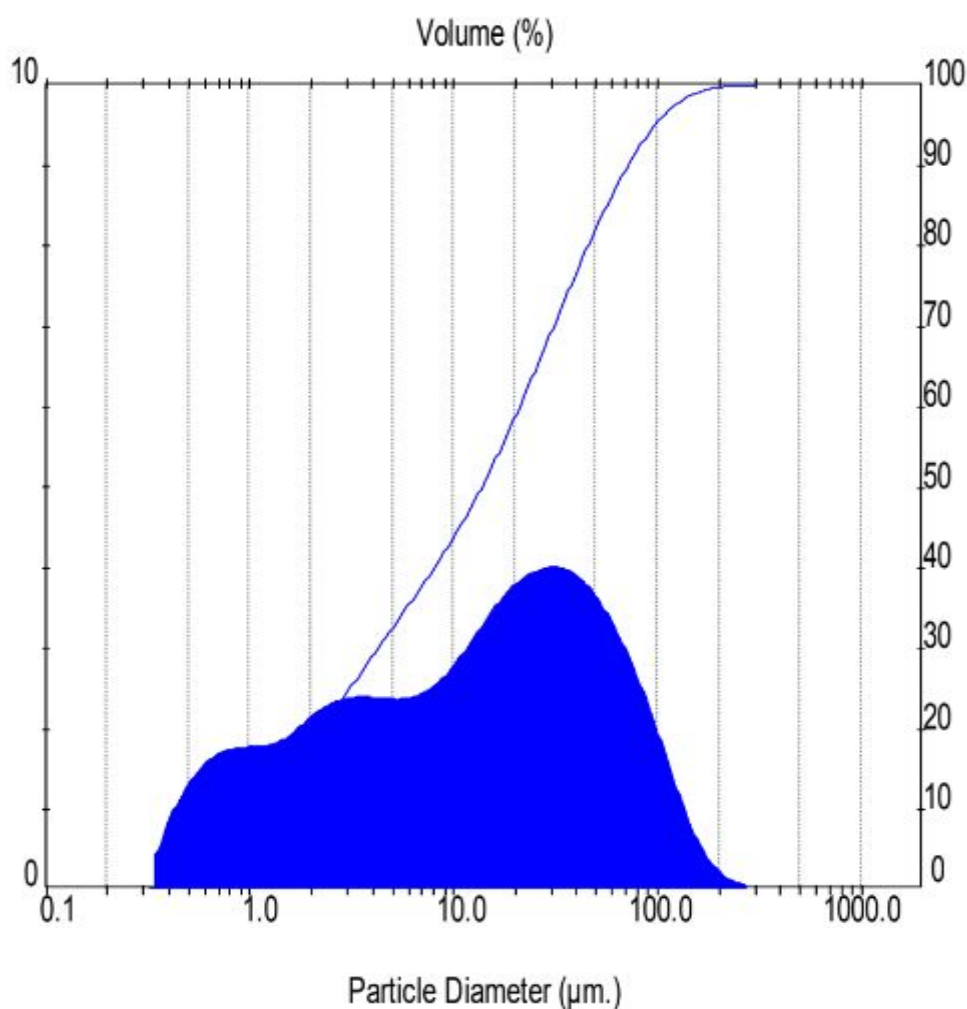


Σχήμα 5.1.1 : Διάγραμμα XRD για απόβλητα τούβλου
1.Χαλαζίας, 2.Μωσχοβίτης, 3.Μικροκλίνης, 4.Αιματίτης

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ήδη αλεσμένη, ώστε να έχει την κατάλληλη λεπτότητα που απαιτείται για τον γεωπολυμερισμό. Η κοκκομετρική κατανομή δίνεται στον Πίνακα 5.2.1 Με βάση τα στοιχεία του πίνακα προκύπτει ότι το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 13.97 μm. Παρακάτω (βλέπε Σχήμα 5.1.2) δίνεται και το διάγραμμα της κοκκομετρικής κατανομής, η οποία αποτελεί μία τυπική κοκκομετρία για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία δόμησης.

Πίνακας 5.2.1: Κοκκομετρική κατανομή CDW

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



Σχήμα 5.1.2 : Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής CDW

Πρόσθετα

Για την παρασκευή και μελέτη ενισχυμένων δειγμάτων γεωπολυμερούς, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πρόσθετα.

➤ Διογκωμένη πολυστερίνη (EPS)

Πρόκειται για απόβλητο με αυστηρούς όρους διάθεσης στο περιβάλλον. Το EPS που χρησιμοποιήθηκε, προήλθε από την ανακύκλωση θερμομονωτικών πάνελ, τα οποία αποσπάστηκαν από κτίρια που προορίζονταν για κατεδάφιση και τεμαχίστηκαν, έως ότου το μέγεθος των σωματιδίων να είναι μέσα στο εύρος 1-4mm.

➤ Ίνες πολυαιθυλενίου (PE)

Οι ίνες PE έχουν μέση διάμετρο 212.8 μm , μέγιστη διάμετρο 331 μm , ελάχιστη διάμετρο 114 μm και μήκος 6 έως 12 mm. Προήλθαν από ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων, μέσω της διαδικασίας εξώθησης αποβλήτων πολυαιθυλενίου. Αυτές οι ίνες καλύπτουν τις απαιτήσεις της τεχνολογίας γεωπολυμερών, καθώς είναι υδροφοβικές και εμφανίζουν αντίσταση στα αλκάλια.

5.2.Σύνθεση γεωπολυμερών

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνει τα παρακάτω τρία στάδια:

- I. Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης.
- II. Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη.
- III. Ωρίμανση γεωπολυμερών (σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορους χρόνους ωρίμανσης).

5.2.1 Παρασκευή αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης

Αντιδραστήρια:

- Απιονισμένο νερό
- Πηγή αλκαλικού ιόντος:

KOH μοριακού βάρους 56,11 > 85% (cas: 1310-58-3)

NaOH puriss p.a. > 98% (cas: 1310-73-2)

- Πηγή διαλυτού Si: διάλυμα SiO_2 σε κολλοειδή διασπορά 50% σε H_2O , 0.02 micron particles, 180m²/g.

Αρχικά, ζυγίζονται οι επιθυμητές ποσότητες νερού δικτύου και καυστικού αλκαλίου, χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες αναλογίες Si/Al, R/Al και Na/(Na+K) όπως αυτές προέκυψαν σε πρότερη έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο [12]. Έπειτα, το καυστικό αλκάλιο διαλυτοποιείται στο νερό δικτύου, το οποίο ήδη αναδεύεται στον αναδευτήρα. Στη συνέχεια, αφού ζυγιστεί, προστίθεται σταδιακά η επιθυμητή ποσότητα διαλυτού πυριτίου. Το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς για μία ώρα από τη στιγμή που προστίθεται το τελευταίο αντιδραστήριο έως ότου να γίνει διαυγές. Η αντίδραση μεταξύ του απιονισμένου νερού και του καυστικού αλκαλίου είναι ισχυρά εξώθερμη, γι' αυτό μετά το πέρας της ανάδευσης, το διάλυμα

τοποθετείται σε λουτρό ψυχρού νερού έως ότου η θερμοκρασία του επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Καθ' όλη τη διάρκεια το διάλυμα είναι καλυμμένο από υάλο ωρολογίου, για να αποφευχθεί όσο γίνεται η ενανθράκωση από το CO₂ της ατμόσφαιρας.

5.2.2 Ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική

πρώτη ύλη

Τη στιγμή που το διάλυμα ενεργοποίησης έχει επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναμιγνύεται με την ήδη προζυγισμένη και καθορισμένη ποσότητα αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Για την ανάμειξη χρησιμοποιείται ειδικός αναδευτήρας κονιαμάτων και το μίγμα αναμιγνύεται αρχικά για 90 sec σε χαμηλή ταχύτητα και έπειτα άλλα 90 sec σε υψηλή ταχύτητα. Η ανάμειξη διακόπτεται όταν το μίγμα ομογενοποιηθεί πλήρως. Για την παρασκευή ενισχυμένων γεωπολυμερών χαμηλής πυκνότητας έγινε προσθήκη ινών από απόβλητα πολυαιθυλενίου (PE) και διογκωμένης πολυστερίνης (EPS). Στη συνέχεια, η πάστα χυτεύεται σε ανοξείδωτες μήτρες διαστάσεων 40x40x160 mm, οι οποίες έχουν προηγουμένως λαδωθεί με κοινό λάδι μηχανής.

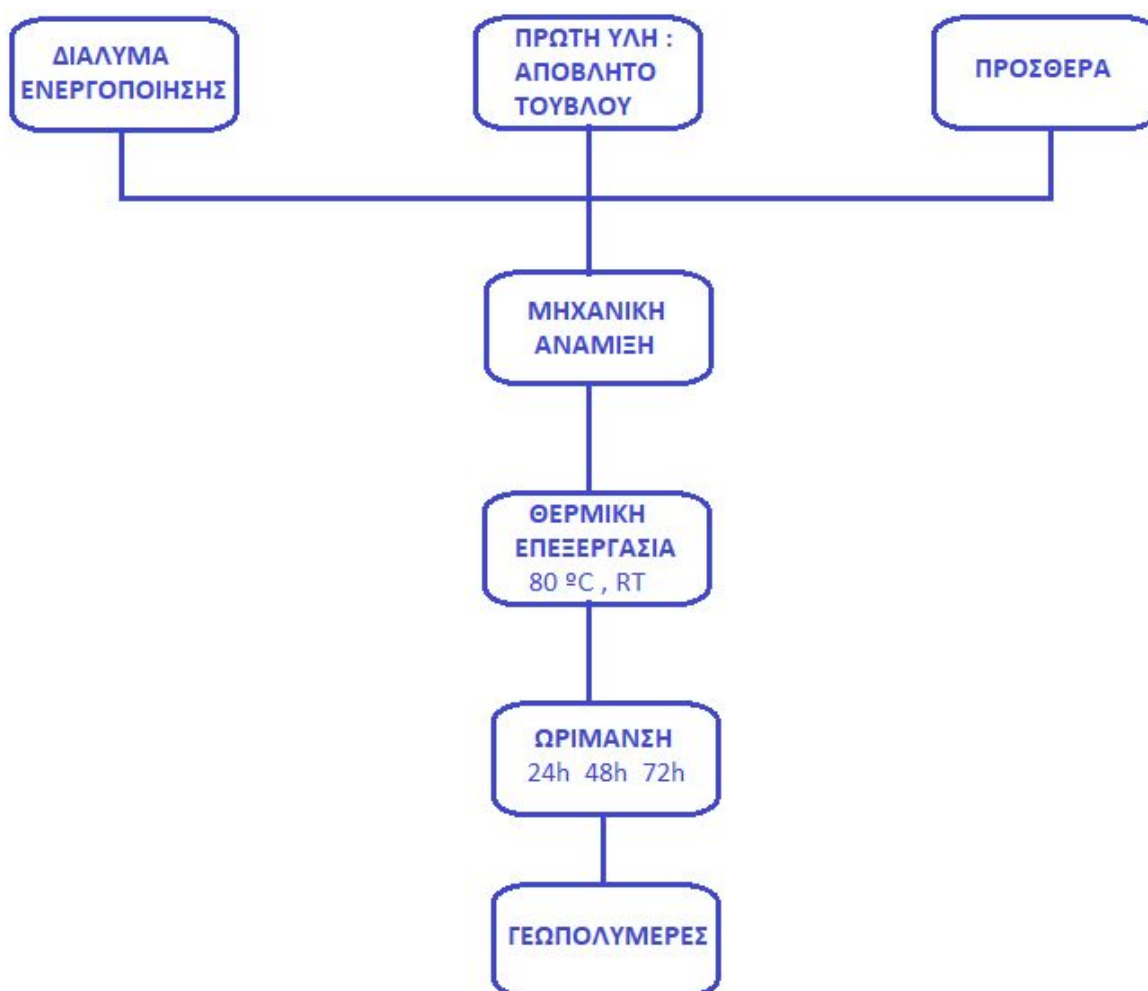
Τέλος, γίνεται η συμπύκνωση των δοκιμών ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσαλίδες αέρα που περιέχονται στο εσωτερικό της πάστας. Για την Παρασκευή των παστών γεωπολυμερούς ακολουθήθηκε το πρότυπο EN196-1 που σχετίζεται με την προετοιμασία δειγμάτων πάστας και κονιάματος κλασικού τσιμέντου.

5.2.3 Ωρίμανση γεωπολυμερών

Μετά την χύτευση της πάστας στις μήτρες, ακολουθεί η τελική διαδικασία της ωρίμανσης, το κυριότερο ουσιαστικά κομμάτι της παρούσας εργασίας. Αρχικά, οι μήτρες αφήνονται για 2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια οι περισσότερες μήτρες τοποθετούνται σε προθερμασμένο πυριατήριο στους 80 °C για 24 h, 48 h ή 72 h και οι υπόλοιπες αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σκεπασμένα με υγρή πετσέτα(η οποία χρησιμοποιείται σαν πηγή υγρασίας) για 96h.

Αφού περάσει το απαραίτητο χρονικό διάστημα, οι μήτρες παραμένουν στο πυριατήριο για 24 h ακόμα, ώστε να γίνει σταδιακή ψύξη των δοκιμών. Έπειτα, τα δοκίμια αφαιρούνται από τις μήτρες και φυλάσσονται αεροστεγώς σε συνθήκες περιβάλλοντος, για να γίνει τελικά μέτρηση αντοχών σε κάμψη και θλίψη. Για να

μπορέσει να μελετηθεί το κατά πόσο επηρεάζονται οι αντοχές από τον χρόνο ωρίμανσης, η κάμψη και στη συνέχεια η θλίψη των δοκιμίων γίνεται σε τρεις διαφορετικούς χρόνους μετά την σύνθεση, 7d, 28d και 90d. Παρακάτω (Σχήμα 5.2) παρουσιάζεται συνοπτικά το διάγραμμα ροής της σύνθεσης των γεωπολυμερών.



Σχήμα 5.2 : Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών.

5.3 Αναλυτικές τεχνικές

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

5.3.1 Αντοχή σε κάμψη

Η μηχανική δοκιμή της καθαρής κάμψης αποτελεί μία εκ των βασικότερων μηχανικών δοκιμών για τον χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε τόσο για τη δοκιμή σε κάμψη όσο και για τη δοκιμή σε θλίψη, που αναφέρεται παρακάτω, είναι βάση του προτύπου EN196-1. Για την διεξαγωγή της συγκεκριμένης μέτρησης χρησιμοποιήθηκε ειδική πρέσα, η οποία αποτελείται από μία ορθογωνική ράβδο στην οποία βρίσκονται πάνω δύο κυλινδρικά έδρανα σταθερά. Πάνω στα δύο έδρανα στηρίζονται τα δοκίμια του πειράματος. Με τη λειτουργία της υδραυλικής πρέσας ένα έμβολο ενεργοποιείται στο οποίο βρίσκεται ένα τρίτο κυλινδρικό έδρανο το οποίο κατεβαίνει κατακόρυφα σε τέτοιο σημείο ώστε να ασκήσει δύναμη στο κέντρο του δοκίμιου μέχρι αυτό να σπάσει. Μετά την αστοχία του δοκίμιου καταγράφεται το φορτίο αστοχίας όπως αυτό φαίνεται στη συσκευή. Για την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων, τα δοκίμια πρέπει να είναι ειδικά προετοιμασμένα. Οι επιφάνειές τους πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο λείες και επίπεδες, ώστε να εφάπτονται κατάλληλα με τις αντίστοιχες επιφάνειες της πρέσας, που προκαλούν την φόρτιση των δοκιμίων. Επιπλέον, πρέπει όλα τα δοκίμια να έχουν το ίδιο γεωμετρικό σχήμα και να τοποθετούνται κάθετα ως προς τον άξονα της πρέσας. Να σημειωθεί πως για να ελέγξουμε την επαναληψιμότητα των μετρήσεων, σε κάθε σύνθεση παρασκευάζονται και ελέγχονται τρία ορθογώνια δοκίμια.

5.3.2 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μία ακόμα μηχανική ιδιότητα των γεωπολυμερών, υψηλής σημασίας για τον χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών και η οποία μελετήθηκε σ' αυτήν την εργασία, είναι η θλιπτική αντοχή. Η μέτρηση της πραγματοποιήθηκε σε ειδική πρέσα μέτρησης ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης. Η ταχύτητα αύξησης επιβολής δύναμης ήταν ίση με 1.5 k N/sec. Όπως αναφέρθηκε στη δοκιμή σε κάμψη, έτσι και εδώ τα δοκίμια θα πρέπει να έχουν όσο το δυνατόν πιο λείες και επίπεδες επιφάνειες, καθώς και τις ίδιες διαστάσεις για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα. Για κάθε δοκίμιο που έχει

παρασκευαστεί αρχικά λαμβάνεται μέτρηση για 2 κυβικά δοκίμια, τα οποία έχουν προκύψει μετά από τη δοκιμή σε κάμψη.

5.4. Σχεδιασμός Πειραμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η σύσταση των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν για τους σκοπούς της συγκεκριμένης εργασίας, προέκυψε μετά από αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ με τη χρήση πολυπαραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων (μέθοδος Taguchi) που προσδιορίστηκε σε προηγούμενη διπλωματική εργασία στο χώρο του εργαστηρίου.[12] Πιο συγκεκριμένα, η σύσταση των γεωπολυμερών είχε ως εξής: ο λόγος Si/Al=3.75, ο λόγος Si/R₂O=0.8, ο λόγος Na/R=0.35 (R:αλκάλια στο διάλυμα ενεργοποίησης), ο λόγος R/Al=0.75 και ο λόγος στερεού/υγρό=5 για όλες τις συνθέσεις. Συνολικά έγιναν 6 διαφορετικές συνθέσεις, η σύσταση των οποίων φαίνεται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Αναλογίες πρώτων υλών για κάθε σύνθεση.

A/A	ΚΩΔ	Brick (gr)	NaOH (gr)	KOH (gr)	sol 50%	water (added) (gr)	EPS (gr)	FIBERS (gr)	T(οC)	t(d)	ΥΓΡΑΣΙΑ (%)
1	ΓΕΩ_ΘΠ	5000,00	194,13	505,76	563,28	868,66			25	96	
2	ΓΕΩ_80/72	4120,00	159,96	416,75	464,14	715,77			80	72	
3	ΓΕΩ_80/24	3760,00	145,98	380,33	423,58	653,23			80	24	
4	ΓΕΩ_80/48	3760,00	145,98	380,33	423,58	653,23			80	48	
5	ΓΕΩ_ΥΓΡ_80/72	2505,00	97,26	253,39	282,20	435,21			80	72	90
6	ΓΕΩ_EPS_FIB_80/72	2490,00	96,68	251,87	280,51	432,59	37,35	42,39	80	72	

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι οι εξής: ο χρόνος ωρίμανσης (24h, 48h και 72h), η θερμοκρασία ωρίμανσης (80°C και θερμοκρασία περιβάλλοντος), η παρουσία ή όχι υγρασίας κατά τη σύνθεση και η επίδραση της προσθήκη διογκωμένης πολυστερίνης (EPS) και ινών πολυαιθυλενίου (PE). Τα δοκίμια όλων των συνθέσεων εξετάστηκαν στην καμπτική και θλιπτική αντοχή 7, 28 και 90 ημέρες μετά το πέρας της ωρίμανσης για να διαπιστωθεί η επίδραση της ηλικίας γήρανσης στην ανάπτυξη των αντοχών αυτών.

6. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας αφορά, όπως ήδη έχει αναφερθεί, τη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών ωρίμανσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε σε γεωπολυμερή που παράχθηκαν από απόβλητα κατεδαφίσεων και πιο συγκεκριμένα από τούβλο. Στόχος είναι η σύνθεση γεωπολυμερών με υψηλές καμπτικές και θλιπτικές αντοχές.

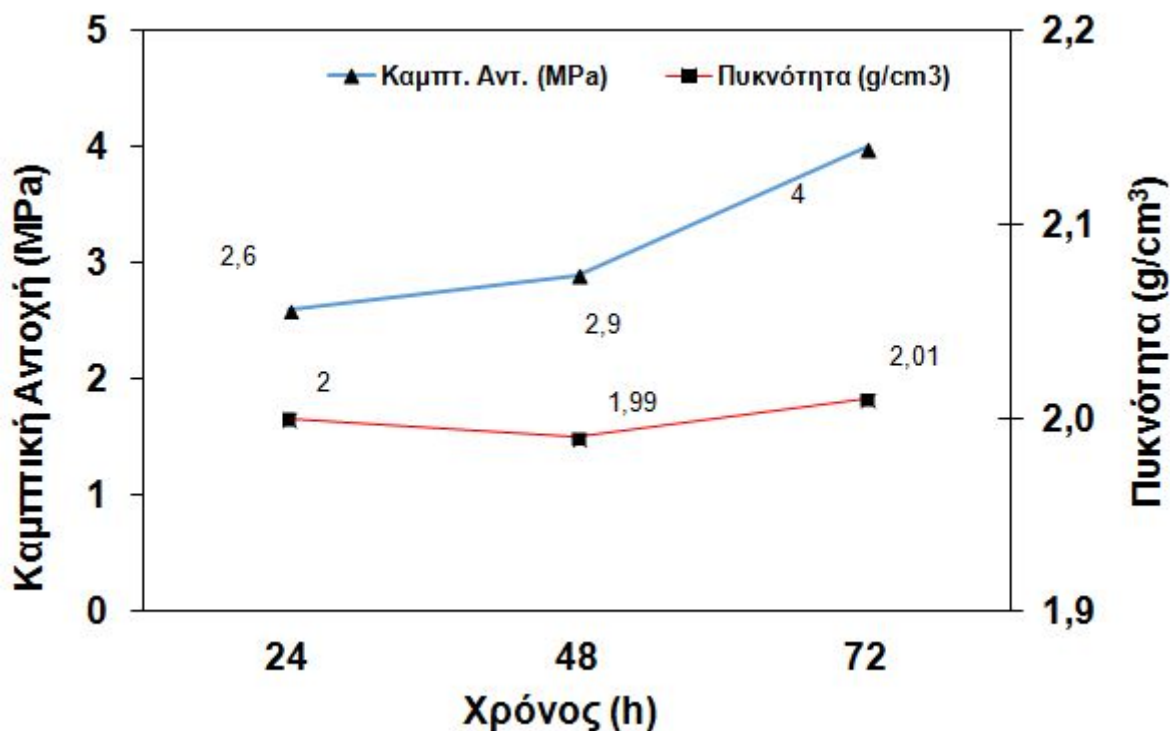
6.1. Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών.

A) Καμπτικές αντοχές

Στο Σχήμα 6.1.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της καμπτικής αντοχής τριών διαφορετικών γεωπολυμερών, τα οποία είχαν ωριμάσει σε θερμοκρασία 80°C για 24, 48 και 72 ώρες, συναρτήσει και της πυκνότητάς τους. Η δοκιμή σε κάμψη πραγματοποιήθηκε 7 μέρες μετά το πέρας της διαδικασίας ωρίμανσης και για τις 3 συνθέσεις, όπου κάθε σύνθεση αποτελούνταν από 3 δοκίμια.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, με αύξηση του χρόνου ωρίμανσης από 24 σε 48 ώρες παρατηρείται μικρή αύξηση στη καμπτική αντοχή, από 2,6 MPa σε 2,94 MPa. Ενώ περαιτέρω αύξηση του χρόνου ωρίμανσης στις 72 ώρες, έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση της καμπτικής αντοχής του γεωπολυμερούς σε 3,97 MPa. Όταν το γεωπολυμερές ωριμάζει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στην κατάλληλη θερμοκρασία, ο σχηματισμός μορίων νερού με μεγαλύτερη σταθερότητα είναι εφικτός καθώς υπάρχει ο χρόνος για να ολοκληρωθούν όλες οι αντιδράσεις πολυμερισμού. Συνεπώς, σε μία δεδομένη θερμοκρασία, η αύξηση του χρόνου ωρίμανσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της καμπτικής αντοχής.

Όσον αφορά την πυκνότητα, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά ανάμεσα στους τρεις διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η αλλαγή στη μάζα επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία ωρίμανσης και όχι τόσο από τον χρόνο.



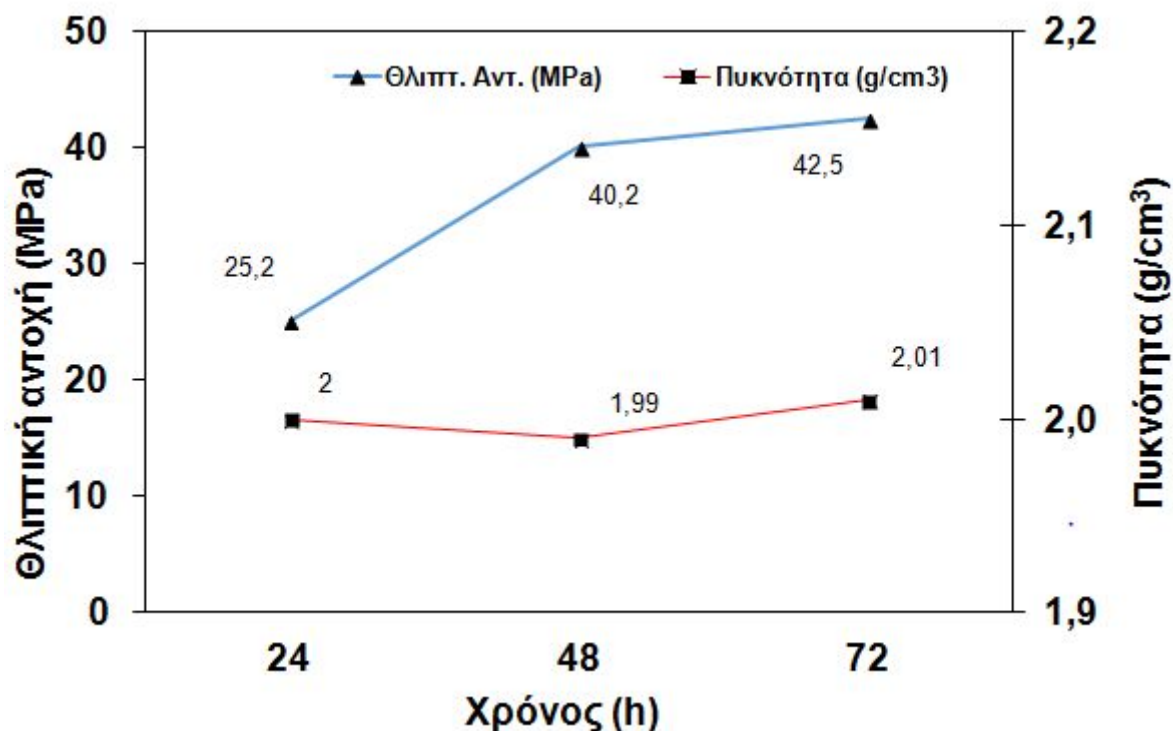
Σχήμα 6.1.1 : Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Β) Θλιπτικές αντοχές

Στο Σχήμα 6.1.2 παρουσιάζονται διαγραμματικά οι θλιπτικές αντοχές τριών δοκιμίων, τα οποία είχαν ωριμάσει σε θερμοκρασία 80°C για 24, 48 και 72 ώρες, συναρτήσει και της πυκνότητάς τους. Η δοκιμή σε θλίψη πραγματοποιήθηκε 7 μέρες μετά το πέρας της διαδικασίας ωρίμανσης και για τα 3 δοκίμια.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, το δοκίμιο που ωρίμασε για 24 ώρες στους 80°C έχει εμφανώς μικρότερη θλιπτική αντοχή (25,19 MPa) από αυτή του δοκιμίου που ωρίμασε για 48 ώρες (40,17 MPa). Ενώ ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της αντοχής σε θλίψη παρατηρείται στο δοκίμιο που ωρίμασε για 72 ώρες στο φούρνο σε 42,52 MPa. Συμπερασματικά, όπως προέκυψε και από τη δοκιμή σε κάμψη, έτσι και στη θλίψη, με αύξηση του χρόνου ωρίμανσης παρατηρείται εμφανής αύξηση και στην θλιπτική αντοχή του.

Όσον αφορά την πυκνότητα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική αλλαγή.



Σχήμα 6.1.2 : Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Όσον αφορά λοιπόν την επίδραση του χρόνου ωρίμανσης, συμπεραίνουμε ότι οι θλιπτικές αντοχές φτάνουν σχεδόν το μέγιστό τους ήδη από τον χρόνο των 48h, ενώ οι καμπτικές αντοχές αυξάνονται κατά ένα 25% από τις 48h στις 72.

6.2. Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών.

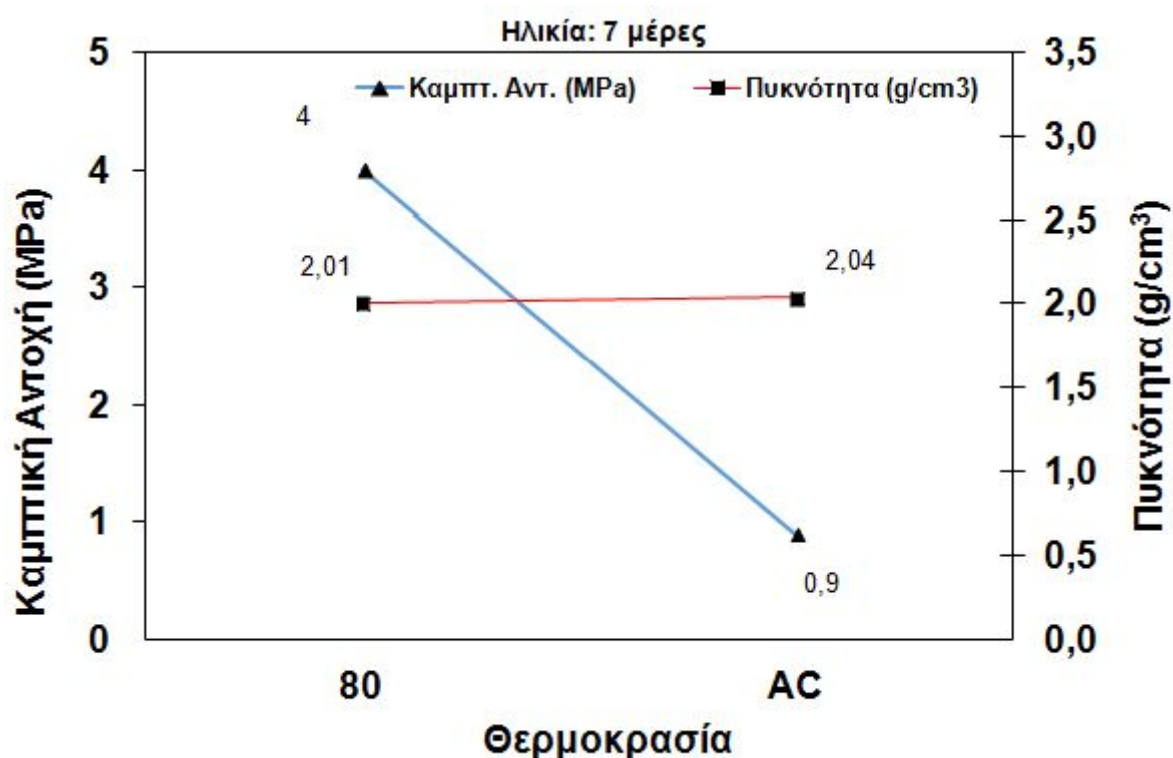
A) Αντοχή σε κάμψη

Στο Σχήμα 6.2.1 παρουσιάζεται διαγραμματικά η μεταβολή της καμπτικής αντοχής συναρτήσει της πυκνότητας και της θερμοκρασίας ωρίμανσης. Τα δοκίμια που συμμετείχαν στις μετρήσεις αυτές είχαν ωριμάσει στους 80°C για 72 ώρες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όλες οι μετρήσεις των αντοχών έγιναν 7 μέρες μετά το πέρας της ωρίμανσης των δοκιμίων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα λοιπόν, τα δοκίμια που ωρίμασαν στους 80°C έχουν καμπτική αντοχή 3,97 MPa, εμφανώς μεγαλύτερη από αυτά που ωρίμασαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 0,87 MPa. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τα

βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρουν ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης δεν ευνοείται το φαινόμενο της διάχυσης, δεν επιταχύνονται οι διάφορες αντιδράσεις και δεν εξατμίζεται η απαραίτητη ποσότητα υγρασίας, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται γεωπολυμερή με χαμηλές μηχανικές αντοχές.

Όσον αφορά την πυκνότητα, και στα δύο δοκίμια, δεν έχει κάποια ουσιαστική μεταβολή, λαμβάνοντας τις τιμές 2.01 και 2.04.

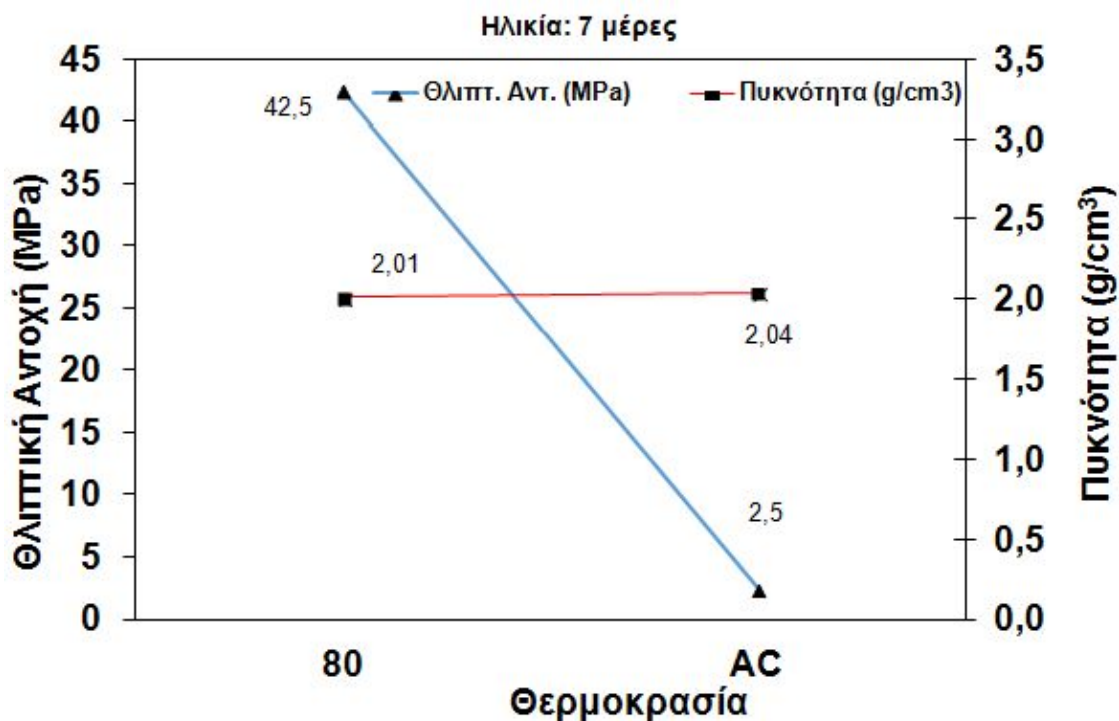


Σχήμα 6.2.1 : Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80°C παρουσία υγρασίας, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Β) Αντοχή σε θλίψη

Στο Σχήμα 6.2.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής σε θλίψη των δειγμάτων που μελετήθηκαν παραπάνω (Σχήμα 6.2.1). Σύμφωνα με τις μετρήσεις, και εδώ όπως και στην δοκιμή σε κάμψη, όπως ήταν αναμενόμενο η θλιπτική αντοχή στους 80°C είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, λαμβάνοντας τις τιμές 42.52 MPa και 2.49 MPa αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και

στις παραπάνω μετρήσεις η πυκνότητα των συγκεκριμένων δοκιμών δεν παρουσιάζει κάποια ουσιαστική μεταβολή.



Σχήμα 6.2.2 : Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης, δοκιμών που ωρίμασαν στους 80°C, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80°C παρουσία υγρασίας, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

6.3. Επίδραση της υγρασίας στην ανάπτυξη των αντοχών.

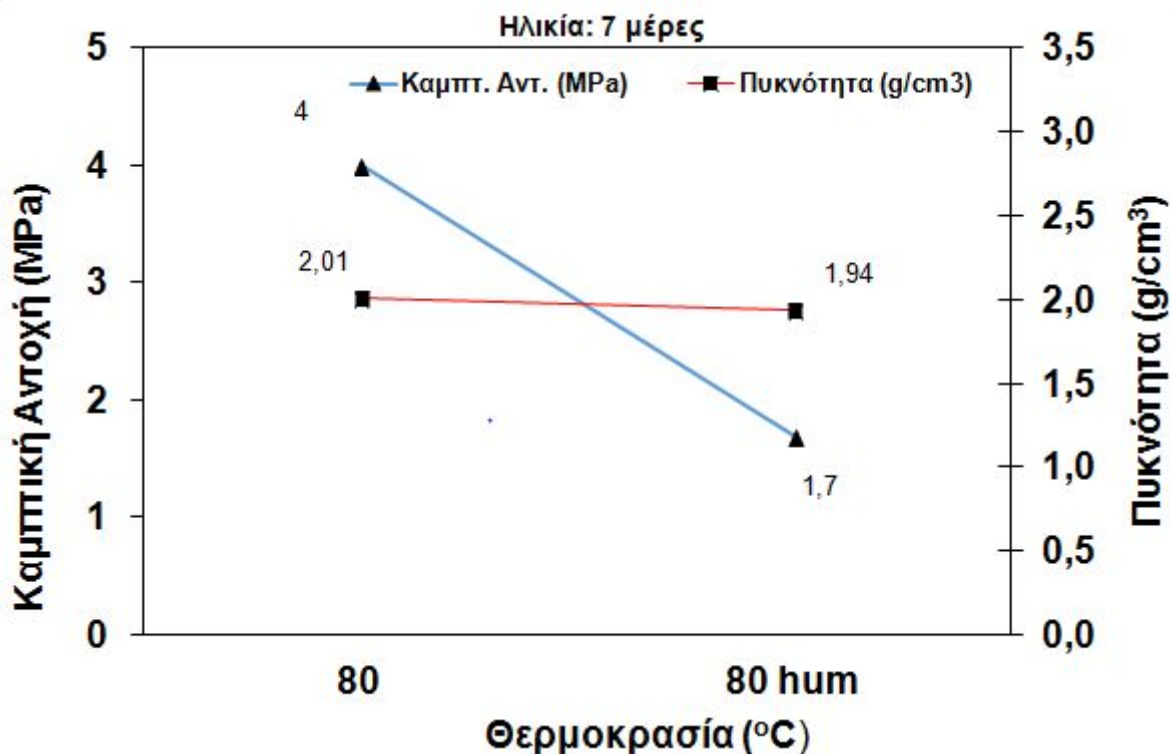
A) Καμπτικές Αντοχές

Στο διάγραμμα του Σχήματος 6.3.1. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της καμπτικής αντοχής δοκιμών που ωρίμασαν στους 80 °C για 24 ώρες, τα μισά απουσία και τα άλλα μισά παρουσία υγρασίας. Οι μετρήσεις όλων των δοκιμών έγιναν 7 ημέρες μετά το πέρας της ωρίμανσής τους.

Σύμφωνα με το διάγραμμα, η αντοχή σε κάμψη των δοκιμών που ωρίμασαν απουσία υγρασίας είναι κατά 2.24 MPa μεγαλύτερη από αυτή των δοκιμών που

ωρίμασαν παρουσία υγρασίας. Απόρροια των αποτελεσμάτων αυτών είναι ότι η παρουσία υγρασίας δεν επηρεάζει θετικά την ανάπτυξη καμπτικών αντοχών.

Η πυκνότητα δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία υγρασίας κατά την ωρίμανση, καθώς δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.

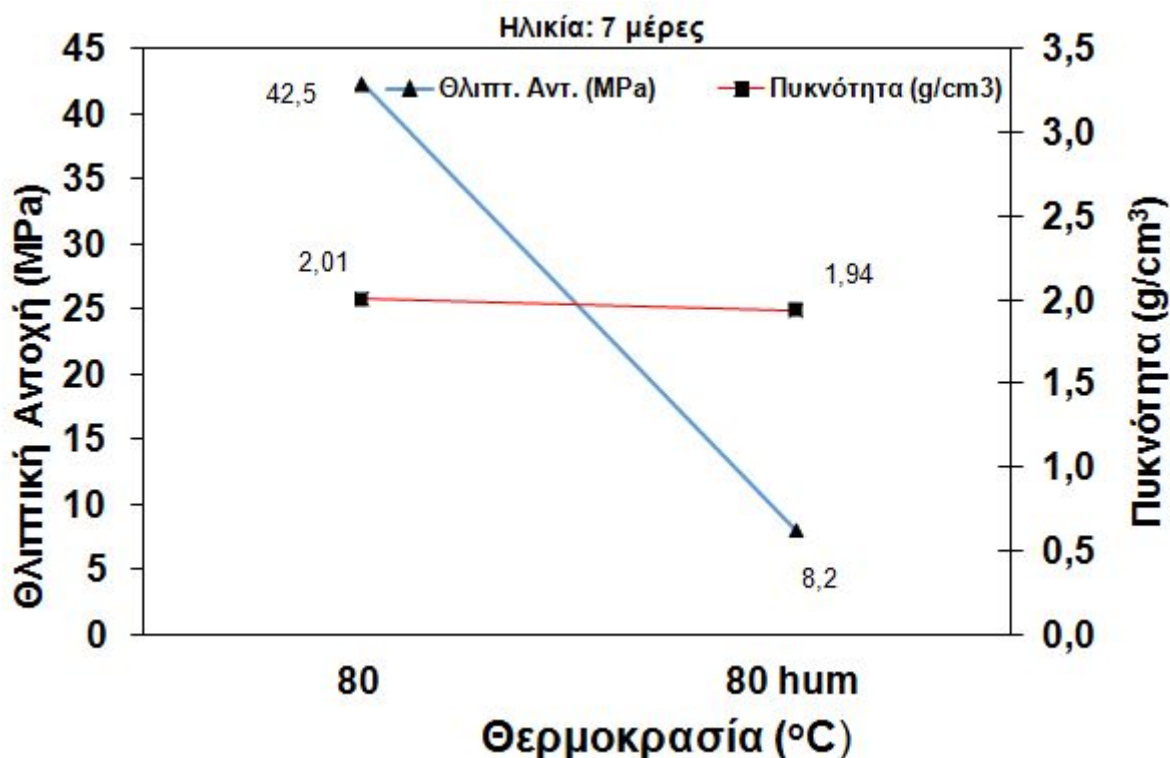


Σχήμα 6.3.1: Επίδραση της υγρασίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24 ώρες, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Β) Θλιπτικές Αντοχές

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, Σχήμα 6.3.2., παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Και εδώ η δοκιμή σε θλίψη έγινε 7 ημέρες μετά την ωρίμανση των γεωπολυμερών.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων που ωρίμασαν απουσία υγρασίας είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των δοκιμίων που ωρίμασαν σε περιβάλλον υγρασίας.



Σχήμα 6.3.2: Επίδραση της υγρασίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24 ώρες, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

6.4. Επίδραση της ηλικίας ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών.

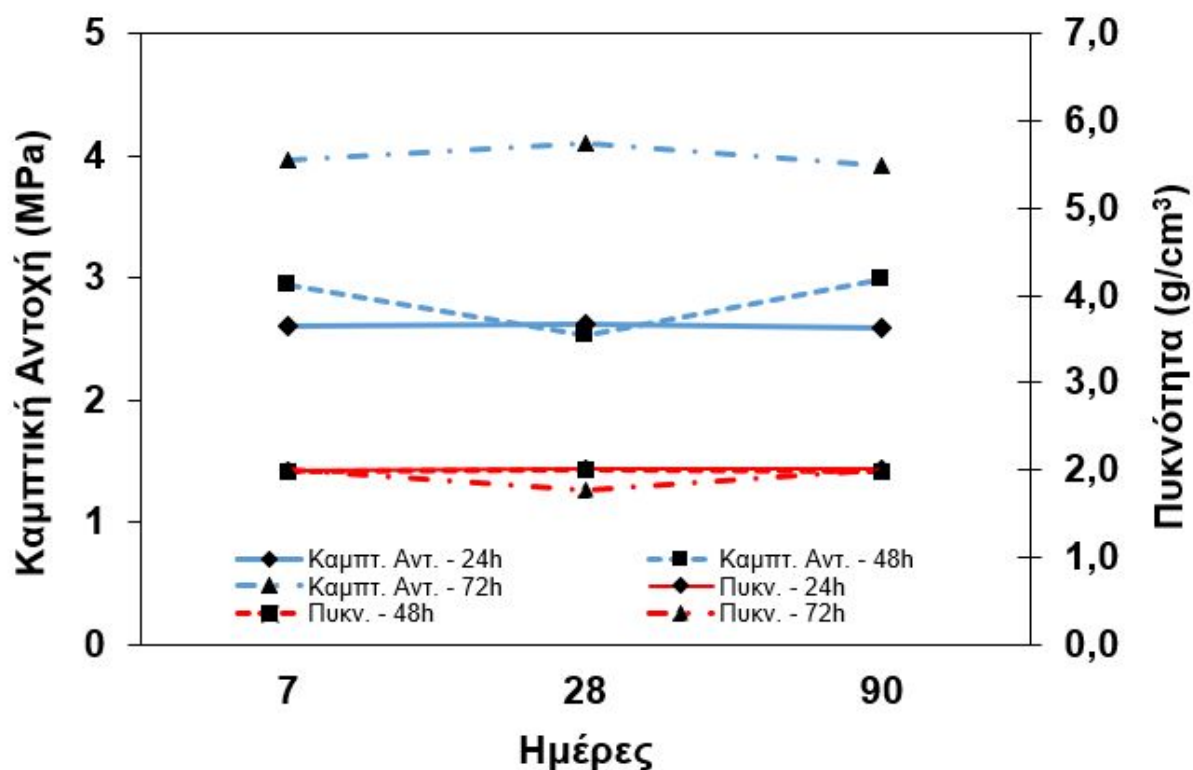
A) Καμπτικές Αντοχές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη διπλωματική αυτή, για να εξεταστεί η επίδραση της ηλικίας των γεωπολυμερών στην ανάπτυξη των αντοχών, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, τα δοκίμια ωρίμασαν στους 80°C για 24 ώρες, στη δεύτερη σειρά, στους 80°C για 48 ώρες και στην τρίτη σειρά στους 80°C για 72 ώρες. Η δοκιμή σε κάμψη για όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε για τρεις διαφορετικές ηλικίες: 7, 28 και 90 ημέρες μετά την ωρίμανσή τους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, απεικονίζονται στο Σχήμα 6.4.1.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, συμπεραίνουμε ότι η ηλικία των δοκιμίων δεν αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη αντοχών καθώς και στις τρεις

σειρές πειραμάτων η μεγαλύτερη μεταβολή που παρατηρήθηκε μεταξύ των τριών διαφορετικών ηλικιών είναι της τάξεως του 0.8 MPa (για τα δοκίμια που ωρίμασαν για 72 ώρες). Έτσι, λοιπόν, επιβεβαιώνεται το μεγάλο πλεονέκτημα των γεωπολυμερών να φτάνουν τις μηχανικές αντοχές σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, μόλις 7 ημερών.

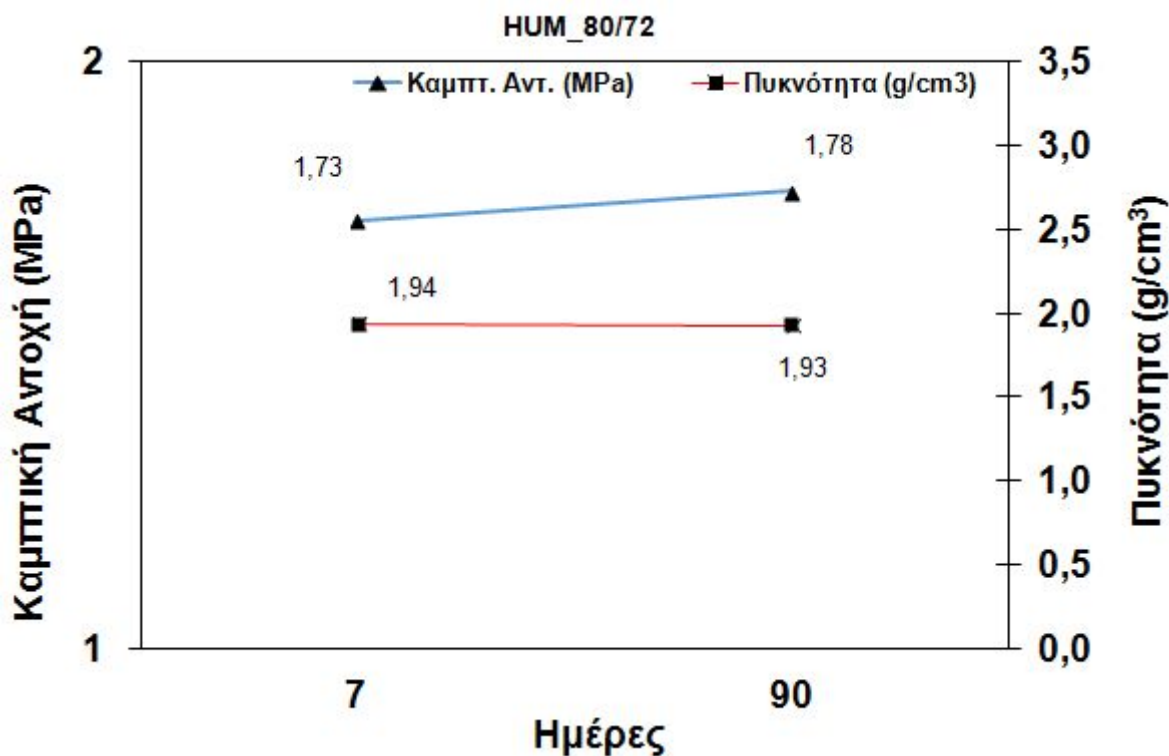
Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για την μεταβολή της πυκνότητας συναρτήσει της ηλικίας των δοκιμίων. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη μεταβολή που παρατηρήθηκε στην πυκνότητα είναι της τάξεως των 0,46 g/cm³ (για τα δοκίμια που ωρίμασαν για 48 ώρες)



Σχήμα 6.4.1 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

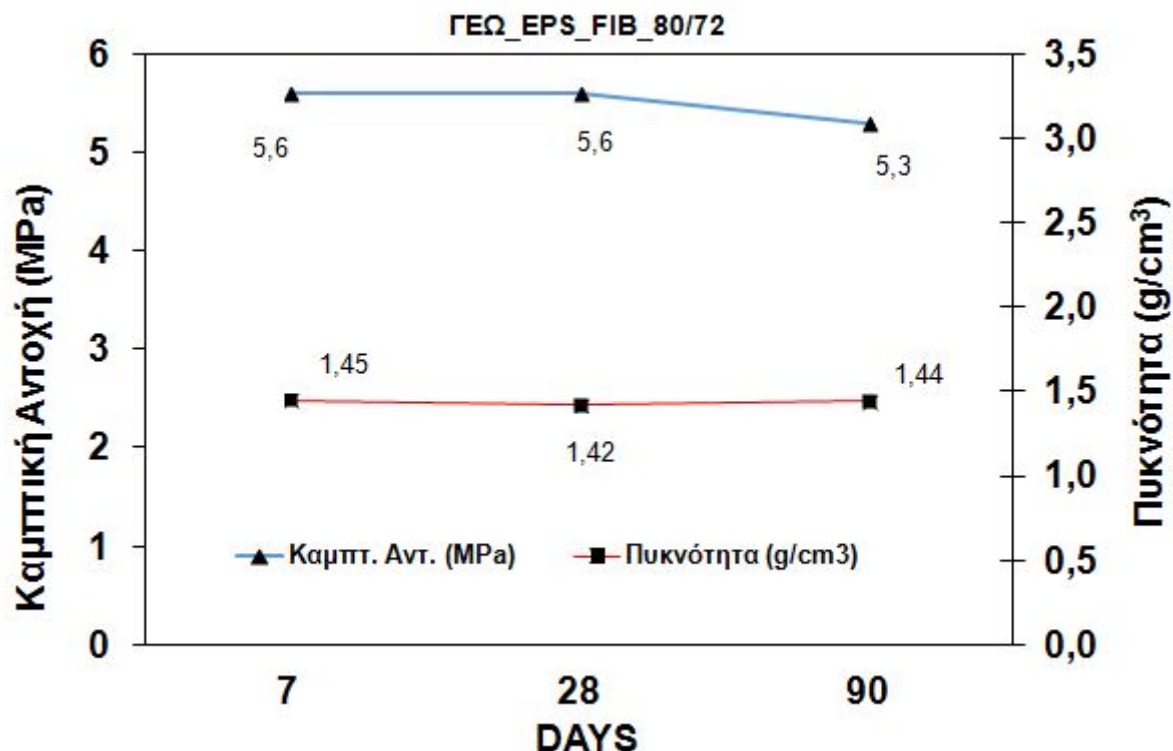
Στο Σχήμα 6.4.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της καμπτικής αντοχής αλλά και της πυκνότητας στα δοκίμια που ωρίμασαν παρουσία υγρασίας. Τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν στη δοκιμή σε κάμψη 7 και 90 ημέρες μετά το πέρας της ωρίμανσής

τους. Σύμφωνα λοιπόν με το διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι ανάμεσα στις δύο ηλικίες τούβλων, η πυκνότητα δεν μεταβλήθηκε σχεδόν καθόλου, όπως και η αντοχή σε κάμψη.



Σχήμα 6.4.2 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες παρουσία υγρασίας, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μελετήθηκε και η επίδραση της ηλικίας στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητα σε δοκίμια που περιείχαν EPS και PE. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε ενισχυμένα δοκίμια ηλικίας 7, 28 και 90 ημερών, τα αποτελέσματα των οποίων απεικονίζονται στο σχήμα 6.4.3, σύμφωνα με το οποίο και εδώ η καμπτική αντοχή μένει πρακτικά σταθερή, με μία ανεπαίσθητη μείωση στις 90 ημέρες, της τάξεως των 0.3 MPa. Παρομοίως, στην πυκνότητα δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή.



Σχήμα 6.4.3 : Επίδραση της ηλικίας, ενισχυμένων δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες, στην καμπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

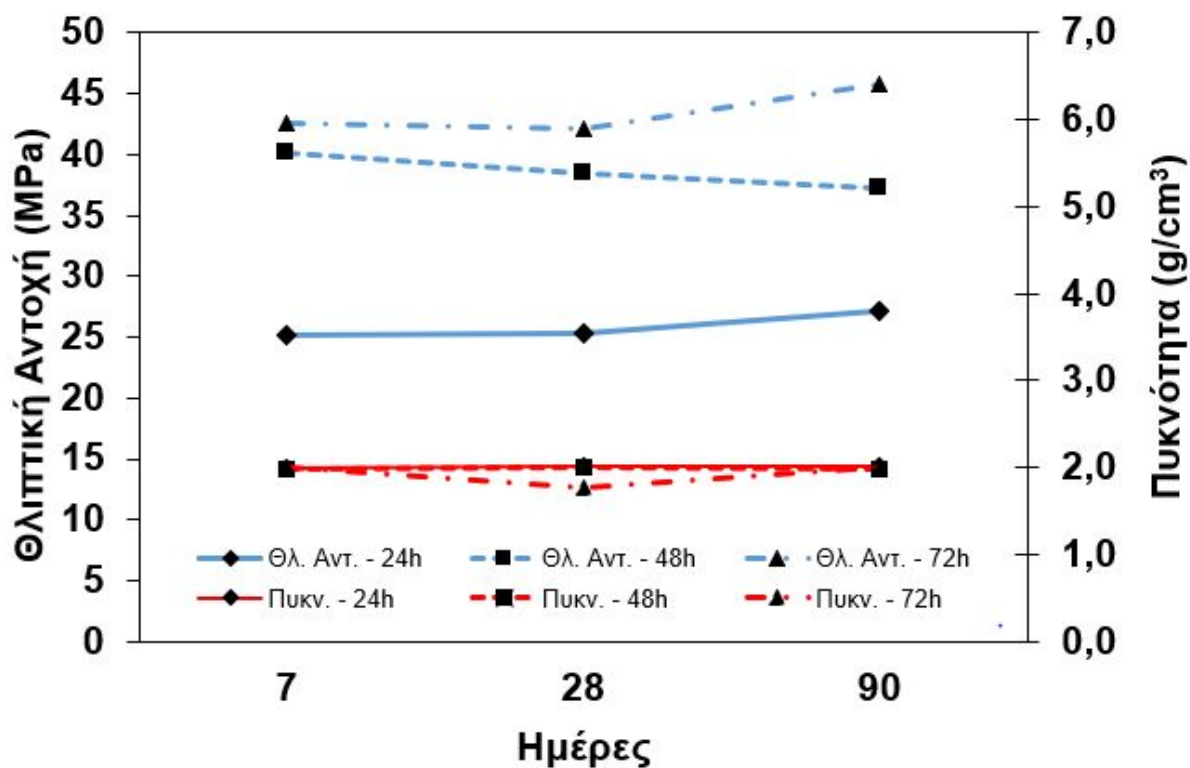
Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψη τις πέντε διαφορετικές σειρές μετρήσεων που μόλις αναφέρθηκαν, διαπιστώνεται ότι η ηλικία του τούβλου δεν επηρεάζει ουσιαστικά την καμπτική του αντοχή, ούτε και την πυκνότητά του. Όπως είναι εμφανές, η επίτευξη των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών γίνεται πολύ γρήγορα, μόλις στις 7 ημέρες μετά την ωρίμανση.

Β) Θλιπτικές Αντοχές

Όλα τα δοκίμια που αναφέρθηκαν παραπάνω, μετά τη δοκιμή σε κάμψη και τη διχοτόμηση τους, υποβλήθηκαν και σε δοκιμή σε θλίψη, ούτως ώστε να μελετηθεί και η επίδραση της ηλικίας στην θλιπτική τους αντοχή.

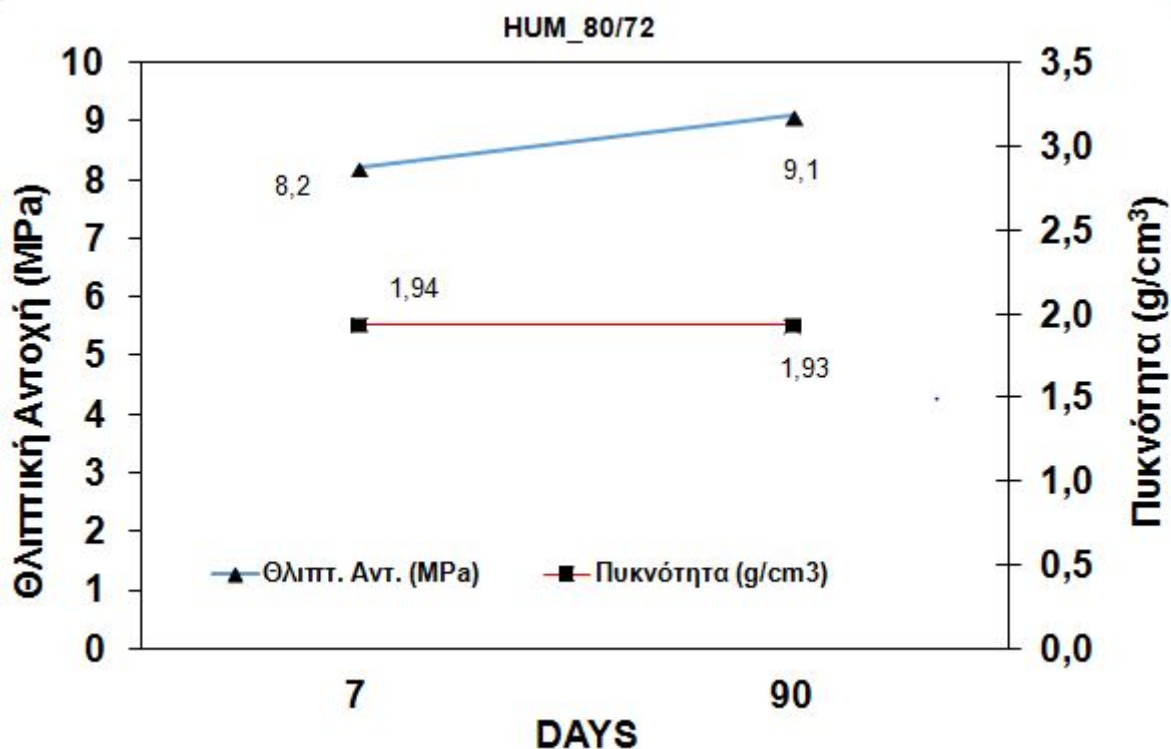
Στο Σχήμα 6.4.4 που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα των τριών πρώτων σειρών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Σύμφωνα με το διάγραμμα, όπως ήταν αναμενόμενο και λόγω των αποτελεσμάτων της καμπτικής αντοχής, διαφαίνεται πως και εδώ ότι η ηλικία των γεωπολυμερών δεν έχει σημαντικό ρόλο

στην ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής, καθώς και στις τρεις σειρές πειραμάτων τα δοκίμια έχουν φτάσει τις επιθυμητές αντοχές ήδη από τις 7 ημέρες.



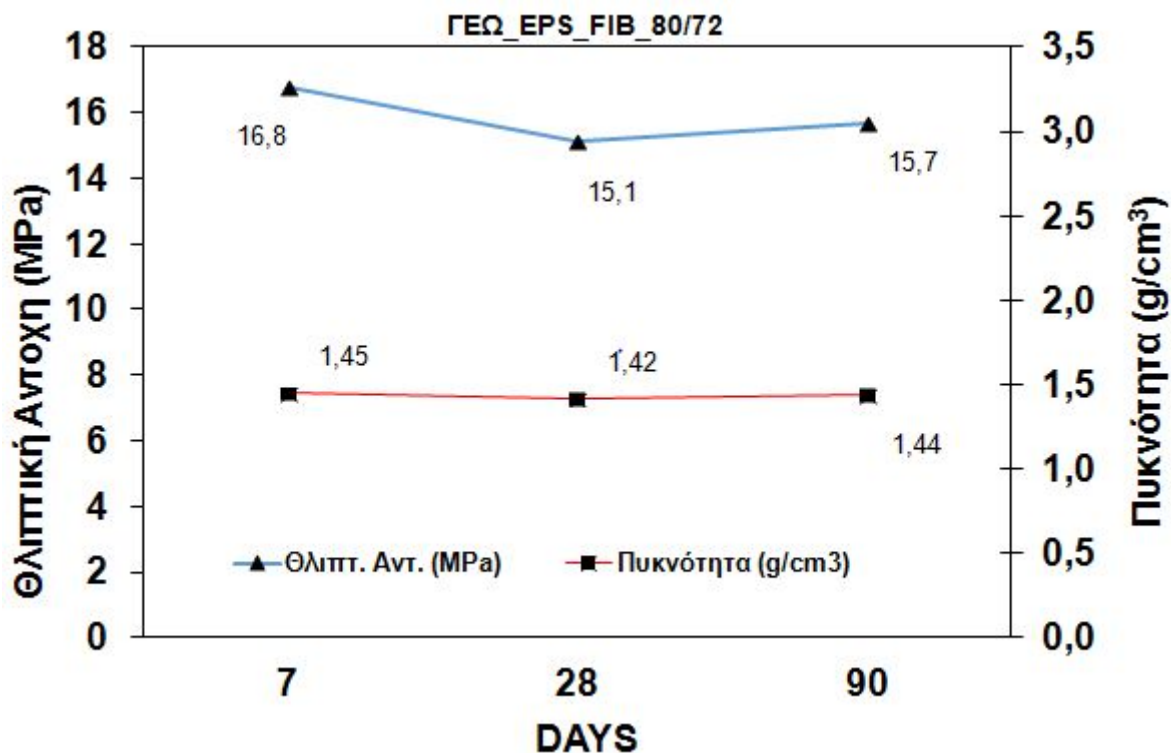
Σχήμα 6.4.4 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμίων που ωρίμασαν στους 80°C για 24, 48 και 72 ώρες, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαγραμματική απεικόνιση και των δοκιμίων που ωρίμασαν παρουσία υγρασίας και υποβλήθηκαν σε δοκιμή σε θραύση 7 και 90 ημέρες μετά την ωρίμανση. Όπως παρατηρούμε λοιπόν στο Σχήμα 6.4.5 η αντοχή σε θραύση αυξάνεται από τα 8.22 MPa που είναι στις 7 ημέρες στα 9.12 MPa, στις 90 ημέρες, μεταβολή που δεν θεωρείται σημαντική. Η πυκνότητα και σε αυτή τη περίπτωση παραμένει ουσιαστικά σταθερή λαμβάνοντας τις τιμές 1.94 και 1.93 g/cm³.



Σχήμα 6.4.5 : Επίδραση της ηλικίας, δοκιμών που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες παρουσία υγρασίας, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Τέλος, ακολουθεί η διαγραμματική απεικόνιση της θλιπτικής αντοχής των ενισχυμένων με FIB και PE δοκιμών (Σχήμα 6.4.6). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η αντοχή σε θλίψη έχει τη μέγιστη τιμή των 16.81 MPa σε ηλικία 7 ημερών, στη συνέχεια μειώνεται στα 15.12 MPa σε ηλικία 28 ημερών και τέλος στις 90 ημέρες αυξάνεται ελάχιστα μέχρι τα 15.66 MPa. Η πυκνότητα και σε αυτή τη σειρά μετρήσεων, δεν έχει κάποια ουσιαστική αλλαγή στις 3 διαφορετικές ηλικίες των τούβλων, λαμβάνοντας τις τιμές 1.45 , 1.42 και 1.44 g/cm³.



Σχήμα 6.4.6 : Επίδραση της ηλικίας, ενισχυμένων δοκιμών που ωρίμασαν στους 80°C για 72 ώρες, στην θλιπτική αντοχή και την πυκνότητά τους.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα και των 5 διαφορετικών σειρών πειραμάτων, διαπιστώνεται ότι η ηλικία ωρίμανσης δεν έχει σημαντική επιρροή στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών στα γεωπολυμερή, καθώς αυτές επιτυγχάνονται ήδη από την ηλικία των 7 ημερών.

7. Συμπεράσματα

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

- Τα ΑΕΚΚ τούβλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως πρώτες ύλες στον γεωπολυμερισμό.
- Οι μηχανικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών από ΑΕΚΚ τούβλου επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία και το χρόνο ωρίμανσης. Συγκεκριμένα, η αύξηση του χρόνου ή / και της θερμοκρασίας ωρίμανσης οδηγεί σε τελικά προϊόντα με ενισχυμένες μηχανικές αντοχές.
- Η ηλικία γήρανσης φαίνεται να μην επηρεάζει την ανάπτυξη αντοχών οι οποίες επιτυγχάνονται πολύ γρήγορα, μόλις στις 7 ημέρες μετά την ωρίμανση.
- Η υγρασία κατά την ωρίμανση μειώνει σημαντικά τις αντοχές των γεωπολυμερών.
- Οι μέγιστες μηχανικές αντοχές για τα γεωπολυμερή από ΑΕΚΚ τούβλου, θλιπτική αντοχή = 42.5 MPa και καμπτική αντοχή = 4.0 MPa, επιτυγχάνονται ύστερα από ωρίμανση απουσία υγρασίας στους 80°C για 72h, επτά ημέρες μετά την σύνθεσή τους.
- Η χρήση προσθέτων από απόβλητα διογκωμένης πολυστερίνης και πολυαιθυλενίου δεν επηρεάζει την ηλικία επίτευξης μέγιστων μηχανικών αντοχών.

8. Βιβλιογραφία

1. Geopolymer Technology from fundamentals to advanced applications: A review. Behzad Majidi Materials Technol (2019)
2. A. Allahverdi, E.N. Kani: Use of construction and demolition waste (CDW) for alkali-activated or geopolymer cements, Iran University of Science and Technology, Iran - Semnan University, Iran, DOI: 10.1533/9780857096906.3.439
3. Vinay Kumar Jha and Anupama Tuladhar: An Attempt of Geopolymer Synthesis from Construction Waste, Central Department of Chemistry, Tribhuvan University, Kirtipur, Kathmandu, Nepal
4. L. Reig, M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzó, C.R. Cheeseman, J. Payá: Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste, EMC, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana,
5. N.B.Singh, B.Middendorf: Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. Department of Chemistry and Biochemistry, SBSR, Research and Technology Development Center, Sharda University, Greater Noida Dept of Structural Materials and Construction Chemistry, university of Kassel, Germany (2019)
6. Konstantinos A. Komnitsas: 2011 International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities, Technical University Crete, Dpt. Mineral Resources Eng., 73100 Chania, Greece
7. M.F. Zawraha, R.A. Gadoa*, N. Feltnb, S. Ducourtieusb, L. Devoilleba: Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production, National Research Center, Ceramics Department, 12311 Dokki, Cairo, Egypt Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), 78197 Trappes, France
8. J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, M.M. Tashima: A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement, Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Edificio 4G, 46022 Valencia, Spain

9. L.Reig, M.M.Tashima, M.V.Borrachero, J.Monzo, C.R.Cheeseman, J.Paya: Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. EMC, Universitat Jaume I, Av.Sos Baynat Castello de la Plana, Spain, Instituto de Ciencia y Tecnologia del Hormigon (ICITECH) Univeritat Politecnica de Valencia Spain, Department of Civil and Environmental Engineering, imperial College London, UK (2013)

10.Kostas Komnitsas, Dimitra Zaharaki, Antigoni Vlachou, Georgios Bartzas, Michalis Galetakis: Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece. School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Zografos Campus, 15780 Athens, Greece(2014)

11. Διπλωματική Ευάγγελος Παπαϊωάννου: Σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και απόβλητα τούβλων (2019)

12. Isufaj Lorena, Επιβλέπων καθηγητής: Κακάλη Γλυκερία: Αξιοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

13. Musci G, Ambrus M. : Raw materials for geopolymerisation. MicroCad international scientific conference, Miskolc (2017)

14.Τσίμας Σ &Τσιβιλής Σ.,Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντων, Αθήνα, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.,σελ. 28, 222,247-248 (2010)

15. Διδακτορική Διατριβή : Συγκριτική αξιολόγηση ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων. (Ιδιότητες) Ασπρογέρακας Α.(2013)

16.Guido Silva, David Castañeda, Suyeon Kim, Alvaro Castañeda, Bruno Bertolotti, Luis Ortega-San-Martin, Javier Nakamatsu, Rafael Aguilar: Analysis of the production conditions of geopolymer matrices from natural pozzolana and fired clay brick wastes. Engineering Department, Pontificia Universidad Catolica del Peru PUCP, Lima, Peru Science Department, Chemistry Section, Pontificia Universidad Catolica del Peru PUCP, Lima, Peru. Research and Development Department, Compañia Minera Agregados Calcareos S.A (COMACSA), Lima, Peru.(2019)

17.M. Zribi, B. Samet, S. Baklouti: Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers.Laboratoire

de Chimie Industrielle, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, BP.W3038, Tunisie (2019)

18. Alexander Vasquez, Venus Cardenas, Rafael A.Robayo, Rudy Majia de Cutierez: Geopolymer based on concrete demolition waste. Composite materials Group (CENM) Univeridad del Valle, Cali, Colombia (2016)

19. Zengqing Sun, Hao Cui, Hao An, Dejing Tao, Yan Xu, Jianping Zhai, Qin Li: Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, and School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, PR China

20.John L.Provis: Alkali- activated materials. Department of Materials science and Engineering University of Sheffield, UK (2016)

21.Pathak A., Kumar S., Vinay Kumar Jh.: Development of Building Material from Geopolymerization of Construction and Demolition Waste (CDW). Trans. Ind. Ceram. Soc. 7(3): 133-137 (2014)

22.Saeed Ahmari, Xin Ren, Vahad Toufigh, Lianyang Zhang: Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash.

23. Part Wei Ken, Mahyuddin Ramli, Cheah Chee Ban: An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products

24. Xu H., Li Q., Shen L., Wang W., Zhai J., Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes, J Hazard Mater., 175, 198-204 (2010)

25. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete", Cem Concr Res., 37, 1590-1597 (2007)

26.Linlin Chong, , Xiang Hu: Geopolymer: Current status and research needs (Article in Indian Concrete Journal), Hunan University, Ghent University, February 2015

27.A. Allahverdi, E. Najafi Kani: Construction Wastes as Raw Materials for Geopolymer Binders, Received: October 2008 Accepted: June 2009

28.Joana Gonçalves Rapazote, Cristovão Laginhas, Amândio Teixeira-Pinto: Development of Building Materials through Alkaline Activation of Construction and Demolition Waste (CDW)– Resistance to High Temperatures

29. Susan A. Bernal, Erich D. Rodríguez, Ana Paula Kirchheimc, JohnLProvisa: Management and valorization of wastes through use in producing alkali-activated cement materials, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

30.Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, Cem Concr Res., (2010)

31. Sayieda R. Zedan, Maha R. Mohamed, Doaa A. Ahmed, Aya H. Mohammed: Effect of demolition/construction wastes on the properties of alkali activated slag cement, Housing and Building National Research Center, Giza, Egypt, Faculty of Women of Arts, Science and Education, Ain Shams University, Cairo, Egypt, Faculty of Engineering and Technology, Future University, Cairo, Egypt, Received 4 November 2015; revised 30 November 2015; accepted 1 December 2015

32. Mo, B., Zhu, H., Cui, X., He, Y., & Gong, S. *Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. Applied Clay Science, 99, 144–148. doi:10.1016/j.clay.2014.06.024 (2014).*

33.Αντιγόνη Βλάχου: Μεταπτυχιακή εργασία ‘Δυνατότητα γεωπολυμερισμού αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ)’ Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων .Χανιά, Σεπτέμβριος 2015

34.Fatih Özalp, Halit Dilsad Yılmaz, Mustafa Kara, Ömer Kaya, Aylin Sahin: Effects of recycled aggregates from construction and demolition wastes on mechanical and permeability properties of paving stone, kerb and concrete pipes, ISTON, Istanbul Concrete Elements and Ready Mixed Concrete Factories, _Istanbul, Turkey, TÜB_ITAK Marmara Research Centre, Materials Institute, Gebze, Kocaeli, Turkey

35.Alexander Vásquez, Venus Cárdenas, Rafael A. Robayo, Ruby Mejía de Gutiérrez: Geopolymer based on concrete demolition waste, Composite Materials Group (CENM), Universidad del Valle, Cali, Colombia

36.Kwesi Kurensir Sagoe-Crentsil, Shiqin Yan, Leigh Gesthuizen: Patente WO2013044325A1 - Geopolymer product - Google Patentes, Inventores

37.W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites, Advances in Ceramic Matrix Composites IX, Volume 153, John Wiley & Sons, Inc., NJ, USA, (2006)

38.D.S. Perera, R.L. Trautman, Geopolymers with the Potential for Use as Refractory Castables, Advances in technology of materials and materials processing, (2005)

39.V. Medri, S. Fabbri, A. Ruffini, J. Dedecek, A. Vaccari, SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders, Journal of the European Ceramic Society (2011)

40 O. Burciaga-Diaz, J.I. Escalante-Garcia, A. Gorokhovsky, Geopolymers based on a coarse lowpurity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature, Cement and Concrete Composites, (2012),

41.P. Rovnaníc, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolinbased geopolymer, Construction and Building Materials, (2010)

42.D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, Journal of Materials Science, (2007)

43.J.C. Petermann, A. Saeed, Alkali-Activated Geopolymers: A Literature Review, Air Force Research Laboratory Materials and Manufacturing Directorate, Panama City, (2012)

44. Criado M., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, Fuel, (2005)

45.