



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΕΡΓ.
ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΩΣ ΠΗΓΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ
ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΤΗΣ
ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ**

ΚΡΟΜΜΥΔΑΣ ΘΩΜΑΣ - ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Γ.ΚΑΚΑΛΗ

Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ/ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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 χρήση στερεών παραπροϊόντων και αποβλήτων ως πηγή διαλυτού πυριτίου για το γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας. Συγκεκριμένα ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε τέφρα φλοιού ρυζιού, η οποία αναμείχτηκε με στερεό υδροξείδιο του νατρίου. Το παραπάνω μείγμα εξετάστηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης, χρόνους θέρμανσης και αναλογίες ποσοτήτων για να εκτιμηθεί ποιες είναι οι ιδανικές συνθήκες για την σύνθεση one-part γεωπολυμερούς που είχε ως πρώτη ύλη την ιπταμένη τέφρα. Στα δοκίμια που συντέθηκαν, μελετήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές και η πυκνότητα και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες των γεωπολυμερών που έχουν συντεθεί με εμπορικούς ενεργοποιητές.

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, την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και την προσπάθεια που έκανε για να εκπονηθεί αυτή ομαλά και με επιτυχία κατά την απρόσμενη περίοδο της πανδημίας.

Την κ. Πανίτσα Ολιγιάνα, Υποψήφια Δρ. Ε.Μ.Π. , η οποία ήταν στο πλευρό μου σε καθημερινή βάση καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου, τόσο όσον αφορά το πειραματικό κομμάτι και την διαρκή παρουσία της δίπλα μου κατά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας, όσο και στην βοήθεια της για την βιβλιογραφική έρευνα που χρειάστηκε καθώς και την επεξήγηση όλων των αποριών μου στις όποιες ήταν πάντοτε εκεί να μου προσφέρει απλόχερα τις γνώσεις της.

Τον κ. Κιούπη Δημήτρη, Δρ. Ε.Μ.Π., ο οποίος με την αγάπη και αφοσίωσή του για το αντικείμενο, μου έδωσε κίνητρο να ασχοληθώ εντατικότερα από ότι ίσως θα έκανα. Επίσης

με το αστείρευτο χιούμορ του, έκανε ευχάριστο τον χρόνο παραμονής στο εργαστήριο.

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

Τον κ. Λύτρα Χρήστο, ο οποίος έθεσε την πρότερη εμπειρία του καθώς και πολύτιμο χρόνο στην διάθεση μου προκειμένου να επιτευχθεί ένα άρτιο αποτέλεσμα.

Τους δυο μου γονείς, Χρήστο και Λία, οι οποίοι καθ' όλη την διάρκεια των μαθητικών και φοιτητικών μου χρόνων, ήταν στο πλάι μου παρά τις ιδιοτροπίες του χαρακτήρα μου, πάντα προσπαθούσαν με γνώμονα το καλύτερο για μένα και με στήριξαν για να μου δώσουν όσο το δυνατό περισσότερα εφόδια για να κυνηγήσω τα όνειρά μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα αντικατάστασης των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών για τα One-part γεωπολυμερή με αντίστοιχους που δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση φυσικών απόβλητων και συγκεκριμένα τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA) για τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας. Αρχικά, εκτιμήθηκε το πρόβλημα της χρήσης των παραδοσιακών γεωπολυμερών (Two-Part) σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της έντονης καυστικότητας του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης.

Εφαρμόζοντας το πολυπαραγοντικό μοντέλο σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, εκτελέστηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας στερεό μίγμα υδροξειδίων των αλκαλίων και RHA έτσι ώστε να δημιουργηθούν στερεοί ενεργοποιητές μέσω αποβλήτων σε εργαστηριακή κλίμακα.

Οι παράγοντες που εξεταστήκαν ήταν: Ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, (1/1, 2/1, 3/1) οι θερμοκρασίες έψησης (150 °C, 250 °C, 330 °C, 450 °C) καθώς και η χρονική διάρκεια των εψήσεων (0.5h, 1h, 2h, 3h). Στη συνέχεια διερευνήθηκαν με την χρήση περιθλασιομετρίας ακτινών Χ (XRD) οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν στα παραπάνω δείγματα και μετρήθηκε ποσοτικά με την χρήση του λογισμικού Topas το ποσοστό τους. Μετά από την ανάλυση των παραπάνω επιλέχθηκαν 3 από τα παραπάνω δείγματα ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1, 1 ώρα έψησης στους 150 °C, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2/1, 1 ώρα έψησης στους 150 °C, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1, 1 ώρα έψησης στους 330 °C) και χρησιμοποιήθηκαν σε συνθέσεις για τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας για να εξεταστεί αν οι εργαστηριακοί στερεοί ενεργοποιητές μπορούν να αντικαταστήσουν τους αντίστοιχους εμπορικούς καθώς και κατά πόσο ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ και η κρυσταλλικότητα επηρεάζουν τις αντοχές του τελικού γεωπολυμερούς.

Η εκτίμηση της καταλληλότητας των στερεών ενεργοποιητών, έγινε με κριτήριο την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη στις 7 ημέρες. Όπως προέκυψε, το γεωπολυμερές με ενεργοποιητή $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1, 1 ώρα έψησης στους 150 °C μπορεί να αντικαταστήσει το αντίστοιχο εμπορικό, χωρίς να υποβαθμίζεται η θλιπτική αντοχή των τελικών προϊόντων (63,2 MPa-62,25 MPa). Στο γεωπολυμερές με ενεργοποιητή $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1, 1 ώρα έψησης στους 330 °C φάνηκε ότι η άνοδος της κρυσταλλικότητας του πυριτικού νατρίου λόγω της μεγαλύτερης θερμοκρασίας έψησης μειώνει τις αντοχές του τελικού γεωπολυμερούς (50,43 MPa-62,25 MPa). Τέλος η σύνθεση με ενεργοποιητή με $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2/1, 1 ώρα έψησης στους 150 °C φαίνεται ότι δεν παρουσιάζει καθόλου ικανοποιητικές αντοχές λόγω της άμορφης φάσης που υπάρχει στον στερεό ενεργοποιητή. (4,18 MPa – 62,25 MPa)

ABSTRACT

In the present work, the possibility of replacing the commercial solid activators for the One-part geopolymers with corresponding ones created in the laboratory using natural waste and specifically rice husk ash (RHA) for the geopolymerization of the fly ash was investigated. Initially, the problem of using traditional geopolymers (Two-Part) on an industrial scale was assessed due to the intense causticity of the alkaline activation solution. Applying the Taguchi multifactorial design model, experiments were performed using a solid mixture of alkali hydroxides and RHA to generate solid activators via laboratory-scale waste. The factors examined were: The $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio (1/1, 2/1, 3/1), the firing temperatures (150 °C, 250 °C, 330 °C, 450 °C) as well as the heating time (0.5 h, 1h, 2h, 3h). The crystal phases generated in the above samples were then investigated using X-ray diffraction (XRD) and their percentage was quantified using Topas software.

After the analysis, 3 of the above samples were selected ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1, 1 hour of baking at 150 °C, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2/1, 1 hour of baking at 150 °C, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1, 1 hour 330 °C) and were used in fly ash geopolymerisation compositions to test whether laboratory solid activators could replace the corresponding commercial ones and whether $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and crystallinity affect the strengths of the final geopolymer. The evaluation of the suitability of the solid actuators was based on the resistance to uniaxial compression at 7 days. As it turned out, the geopolymer with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1 activator, 1 hour of baking at 150 °C can replace the corresponding commercial one, without degrading the compressive strength of the final products (63.2 MPa-62.25 MPa). In the geopolymer with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1 activator, 1 hour of baking at 330 °C it was seen that the increase in the crystallinity of sodium silicate due to the higher firing temperature reduces the strength of the final geopolymer (50.43 MPa-62.25 MPa). In the geopolymer with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1/1 activator, 1 hour of firing at 330 °C it was seen that the increase in the crystallinity of sodium silicate due to the higher firing temperature reduces the strength of the final geopolymer (50.43 MPa-62.25 MPa). Finally, the composition with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2/1 activator, 1 hour of baking at 150 °C does not seem to show any satisfactory strength due to the amorphous phase present in the solid activator. (4.18 MPa - 62.25 MPa)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	8
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	10
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
1.1 Γενικά	13
1.2 Ιστορικά στοιχεία	14
1.3 Μηχανισμός γεωπολυμερισμού	15
1.4 Δομή γεωπολυμερισμού	17
1.5 Εφαρμογές γεωπολυμερών	18
1.5.1 Δομικά υλικά – Κατασκευές	18
1.5.2 Στερεοποίηση τοξικών αποβλήτων	20
1.5.3 Συμβολή στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου	21
1.6 Η ανάγκη σχεδιασμού νέων one-part γεωπολυμερών	21
1.6.1 Τσιμέντο και αλκαλικά υλικά	21
1.6.2 Two-part γεωπολυμερή και η ανάγκη δημιουργίας των one-part γεωπολυμερών	23
1.7 Πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού	24
1.8 Πρώτες ύλες ενεργοποιητών	27
1.8.1 Αγροκτηνοτροφικά υπολείμματα	27
1.8.2 Φλοιός ρυζιού	29
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	39
2.1 Τοποθέτηση Θέματος	39
2.2 Πρώτες ύλες	40
2.3 Σύνθεση στερεών ενεργοποιητών	42
2.4 Σύνθεση γεωπολυμερών	43
2.5 Τεχνικές ανάλυσης	44
2.5.1 Περίθλαση ακτινών Χ	44
2.5.2 Ποσοτικοποίηση δειγμάτων με χρήση λογισμικού TOPAS	45
2.5.3 Διαλυτοποιήσεις	46
2.5.4 Μέτρηση θλιπτικών αντοχών	46

3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	47
3.1 Χαρακτηρισμός στερεών ενεργοποιητών	47
3.1.1 Φάσεις με περίθλαση ακτινών Χ	47
3.1.2 Ποσοτικοποίηση % κρυσταλλικών φάσεων	49
3.1.3 Αποτελέσματα διαλυτοποιήσεων	51
3.2 Χαρακτηρισμός συνθέσεων γεωπολυμερών	52
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	57
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

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

Σχήμα 2. Απεικόνιση των σταδίων του γεωπολυμερισμού

Σχήμα 3. Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al

Σχήμα 4: Η Ελληνική παραγωγή ΤΦΡ υπολογισμένη ως 18% επί της παραγωγής ρυζιού

Σχήμα 5: Διάγραμμα φάσεων των πολυμόρφων του διοξειδίου του πυριτίου

Σχήμα 6. Διάγραμμα XRD για την RHA και των πυριτικών νατρίων με λόγο $SiO_2/Na_2O = 1/1$

Σχήμα 7. Διάγραμμα XRD για την RHA και των πυριτικών νατρίων με λόγο $SiO_2/Na_2O = 2/1$

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Χρόνος ανάφλεξης γεωπολυμερών σε σύγκριση με άλλα υλικά

Διάγραμμα 2. Απεικόνιση της διόγκωσης δοκιμίων γεωπολυμερών-τσιμέντου Portland

Διάγραμμα 3 . Η επίδραση του χρόνου έψησης στην κρυσταλλικότητα

Διάγραμμα 4. Η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στην κρυσταλλικότητα

Διάγραμμα 5. Σύγκριση θλιπτικών αντοχών συνθέσεων με 2-part NaOH+sol Si και εμπορικών 1-part με λόγους Si/Al=1/1 και Si/Al=2/1.

Διάγραμμα 6. Η επίδραση της κρυσταλλικότητας στις αντοχές του γεωπολυμερούς

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Παρουσίαση υδροπερατότητας διαφόρων υλικών

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

Πίνακας 3: Η παραγωγή ρυζιού στην Ευρωπαϊκή Ένωση, 2000-2010 (χιλιάδες τόνοι), FAOSTAT 2011

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά Ελληνικής βιομάζας

Πίνακας 5: Τυπική χημική σύσταση ΤΦΡ (% κ.β.)

Πίνακας 6. Χημική σύσταση πρώτων υλών όπως προέκυψε με την μέθοδο ανάλυσης XRF (% w/w).

Πίνακας 7. Πίνακας που παρουσιάζει τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της ιπτάμενης τέφρας.

Πίνακας 8. Χημική Σύσταση ιπτάμενης τέφρας (%κ.β.)

Πίνακας 9. Χημική Σύσταση τέφρας φλοιού Ρυζιού (RHA) (%κ.β.)

Πίνακας 10. Πίνακας ορισμού δειγμάτων

Πίνακας 11. Πίνακας ποσοτήτων πρώτων υλών συνθέσεων γεωπολυμερών

Πίνακας 12. Κρυσταλλικότητα δειγμάτων

Πίνακας 13. Αποτελέσματα Διαλυτοποιήσεων δειγμάτων RHA/NaOH

Πίνακας 14. Οι μετρήσεις διαστάσεων, επιφάνειας, βάρους και πυκνότητας των δοκιμίων των συνθέσεων και οι τιμές θλιπτικών αντοχών των τελικών γεωπολυμερών

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Φυτία Παραγωγής Ρυζιού

Εικόνα 2: Η παγκόσμια παραγωγή (σε τόνους) ρυζιού για το έτος 2009 (FAO Statistical Database on crops)

Εικόνα 3: Η Ευρωπαϊκή παραγωγή (σε 1000 τόνους) ρυζιού για το έτος 2010 (FAO Statistical Database on crops)

Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του ρυζιού.

Εικόνα 5: Οι κρύσταλλοι και τα σκαριφήματα της δομής των α) χαλαζία, β) τριδυμίτη και γ) χριστοβαλίτη (κάθετα στον άξονα c). Κάθε τετράεδρο μοιράζεται τα οξυγόνα του με γειτονικά τετράεδρα. Τα παραλληλόγραμμα αντιστοιχούν στις μοναδιαίες κυψελίδες.

Εικόνα 6. Η κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας

Εικόνα 7. Η κοκκομετρία της τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA)

Εικόνα 8 . Περιθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE

Εικόνα 9. Απεικόνιση της πρέσας MATEST, E181N

Εικόνα 10. Σύνθεση 1P_1SS_1H_150C

Εικόνα 11. Σύνθεση 1P_1SS_1H_330C

Εικόνα 12. Σύνθεση 1P_2SS_NH_1H_150C

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου απαιτεί σημαντική κατανάλωση μη ανανεώσιμων πόρων (πρώτες ύλες, καύσιμα), καταλήγοντας σε ένα προϊόν με υψηλή ενσωματωμένη ενέργεια, σε υψηλές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και υψηλό κόστος. Εξαιτίας αυτού, η παραγωγή του τσιμέντου Portland κατέχει σημαντικό ποσοστό των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου. Συγκεκριμένα το 2016, το 8% του συνολικού ανθρωπογενούς CO₂ προέρχεται από την παραγωγή τσιμέντου^[1-3]. Ταυτόχρονα, η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με το περιβάλλον και την βιώσιμη ανάπτυξη γίνεται όλο και πιο αυστηρή. Η ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής COM(2014)0015 ορίζει ως στόχο την μείωση των εκπομπών θερμοκηπίου και της καταναλισκόμενης ενέργειας κατά τουλάχιστον 40%^[4]. Παρ' όλες τις προσπάθειες της τσιμεντοβιομηχανίας να βελτιώσει την ενεργειακή της απόδοση, η ανάπτυξη εναλλακτικών συνδετικών υλικών με χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, όχι μόνον δεν μπορεί να αποφευχθεί αλλά αποτελεί μια δυναμική επιλογή.

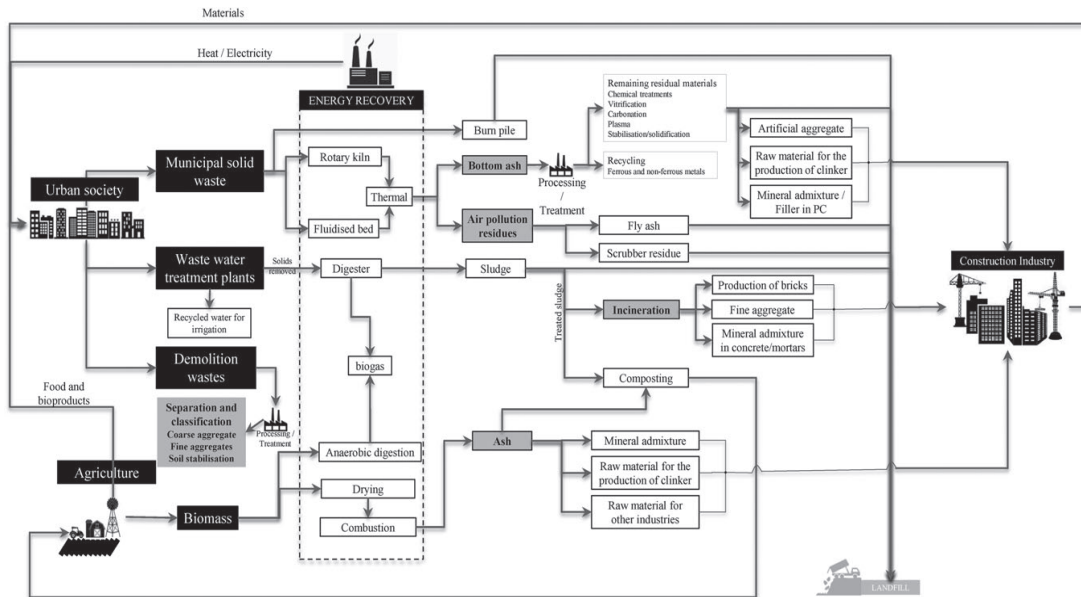
Τα γεωπολυμερή ή ανόργανα πολυμερή, αποτελούν μια νέα κατηγορία δομικών υλικών τα οποία παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες, συγκρινόμενα με τα συμβατικά δομικά υλικά, όπως ταχεία ανάπτυξη αντοχών και ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως είναι η αξιοποίηση παραπροϊόντων της βιομηχανίας και η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, ενέργειας και τη μείωση των εκπομπών CO₂. Η παραγωγή τους βασίζεται στη μετατροπή βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων, με πλούσιο αργιλοπυριτικό περιεχόμενο, σε ανόργανα πολυμερικά υλικά, τα γεωπολυμερή, κάτω από εξαιρετικά ήπιες συνθήκες^[5].

1. Θεωρητικό μέρος

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα στον τομέα των γεωπολυμερών κατευθύνεται όλο και περισσότερο στην ανάπτυξη σύνθετων, καινοτόμων υλικών για περίπλοκες και εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως θερμομονωτικά και πυρίμαχα υλικά, ροφητές επικίνδυνων ουσιών από υγρά απόβλητα, φίλτρα για τον καθαρισμό αέριων ρύπων, καταλυτικά επιστρώματα, κλπ.

Η ανάπτυξη τέτοιων υλικών βασίζεται στις μοναδικές ιδιότητες που προσδίδει στα γεωπολυμερή το χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο τους, το γεωπολυμερικό πλέγμα. Αποτελεί δε, τεράστια πρόκληση για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, καθώς τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν σημαντικά και μοναδικά πλεονεκτήματα που συνδέονται με τις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή τους και τον φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα τους. Τα γεωπολυμερή, βασίζονται σε ένα ευρύ φάσμα αργιλοπυριτικών στερεών πρώτων υλών χαμηλού κόστους, όπως είναι πολλά φυσικά ορυκτά, βιομηχανικά απορρίμματα/ παραπροϊόντα, αλλά και γεωργικά υπολείμματα και μορφοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, περιβάλλοντος ή ελαφρά υψηλότερες και σε ατμοσφαιρική πίεση.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) απεικονίζονται υλικά που μπορούν να ανακυκλωθούν, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν έπειτα από επεξεργασία, όπως και υλικά που μπορούν να ενεργοποιηθούν από αλκαλικό διάλυμα, δηλαδή μπορούν να πραγματοποιήσουν γεωπολυμερισμό.



Σχήμα 1. Απεικόνιση της ροής διαφόρων υλικών που σχετίζονται με τη βιομηχανία των κατασκευαστικών υλικών. Σε γκρι πλαίσιο είναι τα υλικά που μπορούν να οδηγήσουν σε γεωπολυμερισμό.^[6]

1.1 Γενικά

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

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

Συμπερασματικά, τα γεωπολυμερή αποτελούν μια νέα κατηγορία υλικών, τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να δώσουν προϊόντα με πολύ βελτιωμένες ιδιότητες. Παρόλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να διερευνηθεί πλήρως ο συσχετισμός των συνθηκών σύνθεσης τους με την μικροδομή και τις ιδιότητες τους. Πρόκειται για υλικά που μπορούν να παρασκευαστούν επιλέγοντας τις πρώτες ύλες και τις

συνθήκες σύνθεσης με τέτοιο τρόπο ώστε τα τελικά προϊόντα να εξυπηρετούν τις ανάγκες μιας συγκεκριμένης εφαρμογής. Η δυνατότητα τους να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία εξαρτάται από την ικανότητά τους να διαθέτουν ιδιότητες οι οποίες να ικανοποιούν τις προδιαγραφές που τίθενται ανεξάρτητα με το αν διαθέτουν μεμονωμένα ιδιαίτερα βελτιωμένα κάποια ιδιότητα^[7].

1.2 Ιστορικά στοιχεία

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

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

Στα μέσα της δεκαετίας του 1970, διατυπώθηκε μια αμφιλεγόμενη θεωρία (Davidovits, 1987 και 1988) η οποία για την εποχή εκείνη αλλά και για αρκετά έτη στη συνέχεια βρήκε σημαντική αποδοχή. Υποστηρίχθηκε ότι οι πυραμίδες της Αιγύπτου δεν χτίστηκαν με τον τρόπο που πιστευόταν μέχρι τότε, αλλά οι ογκόλιθοί τους χυτεύτηκαν επί τόπου και αφέθηκαν να στερεοποιηθούν δημιουργώντας έτσι ένα τεχνητό ζεολιθικό πέτρωμα. Ερευνητικά προγράμματα που εκπονήθηκαν στη συνέχεια ώστε να αποδειχθεί η παραπάνω θεωρία, οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας ορυκτών με συνδυαστικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται «γεωπολυμερή» λόγω των ομοιοτήτων τους με τα οργανικά πολυμερή^[8].

Πρόσφατα μάλιστα δημοσιεύθηκε μία νέα έρευνα πάνω στα μνημεία της **Tiahuanaco, στη Βολιβία**. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι τεχνίτες πήραν φρέσκο και διαβρωμένο βράχο όπως ο κόκκινος ψαμμίτης από το κοντινό βουνό και μη στερεοποιημένο ηφαιστειακό πορώλιθο από το κοντινό ηφαίστειο, Cerro Karia στο Περού για να σχηματιστεί ανδρείτης. Δημιουργούσαν το συνδυαστικό αυτό υλικό από άλατα ανθρακικού νατρίου από την Laguna Cachi στην έρημο Altiplano, σχηματίζοντας κόκκινο ψαμμίτη. Για τον γκρίζο ανδρείτη, εφευρέθηκαν ένα οργανο-ανόργανο συνδυαστικό υλικό βασισμένο σε φυσικά οργανικά οξέα που εξάγονται από τοπικά φυτά και άλλα φυσικά αντιδραστήρια. Το τσιμέντο αυτό στη συνέχεια χύθηκε σε καλούπια και σκληρύνθηκε για μερικούς μήνες^[9].

Από το 1979 έως το 1995, δημοσιεύτηκαν από τον Davidovits και την ομάδα του πολλές ανακοινώσεις και πατέντες όσον αφορά σε θέματα γεωπολυμερισμού. Οι πατέντες αυτές περιλαμβάνουν τη σύνθεση άργιλο-πυριτικών πολυμερικών ενώσεων σε μορφή στερεού διαλύματος σε θερμοκρασίες έως 120 °C, μεθόδους σύνθεσης γεωπολυμερικού συνδυαστικού υλικού και μεθόδους σύνθεσης άργιλο-πυριτικού γεωπολυμερούς σε ένυδρη μορφή. Από

το 1996 και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά άργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα άργιλο-πυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Στη συνέχεια οι έρευνες εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς. Οι δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τις παραπάνω έρευνες καλύπτουν ερευνητικά αντικείμενα που αφορούν στον γεωπολυμερισμό φυσικών ορυκτών και ιπτάμενης τέφρας καθώς και στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας[10,11,12]

1.3 Μηχανισμός γεωπολυμερισμού

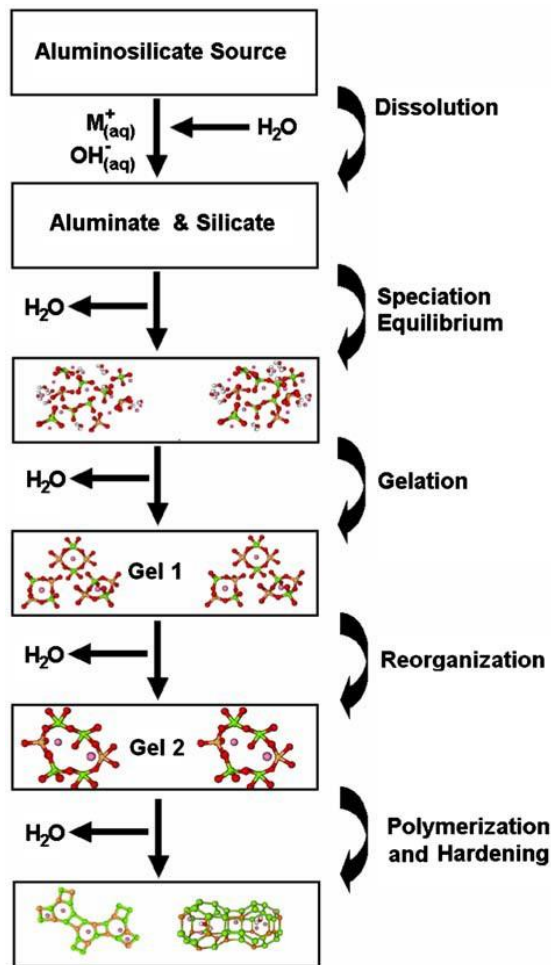
Στον γεωπολυμερισμό, αρχικά τα αργιλοπυριτικά οξείδια διαλυτοποιούνται στο αλκαλικό διάλυμα και έπειτα τα διαλυτοποιημένα ιόντα Al και Si διαχέονται από την επιφάνεια των σωματιδίων στον εσωτερικό χώρο αυτών. Τελικά, σχηματίζεται μια gel φάση από τον πολυμερισμό του πρόσθετου πυριτικού διαλύματος και των ιόντων Al και Si.[13]

Ανάλογα με τη θερμοκρασία συμπύκνωσης τα γεωπολυμερή μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Τα άμορφα γεωπολυμερή λαμβάνονται στους 20-90°C, ενώ τα ημικρυσταλλικά στους 150-1200°C.[13]

Για την σύνθεση γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά υλικά είναι απαραίτητα δύο βασικά στάδια:[13,14-19]

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

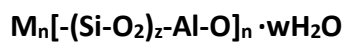
2. δραστική σκλήρυνση ή πολυσυμπύκνωση: σε αυτό το στάδιο τα πυριτικά και αργιλικά μονομερή συμπυκνώνονται σε ένα δίκτυο Si-O-Si και Si-O-Al αλυσίδων, που συνθέτουν το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο.



Σχήμα 2. Απεικόνιση των σταδίων του γεωπολυμερισμού

1.4. Δομή γεωπολυμερών

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

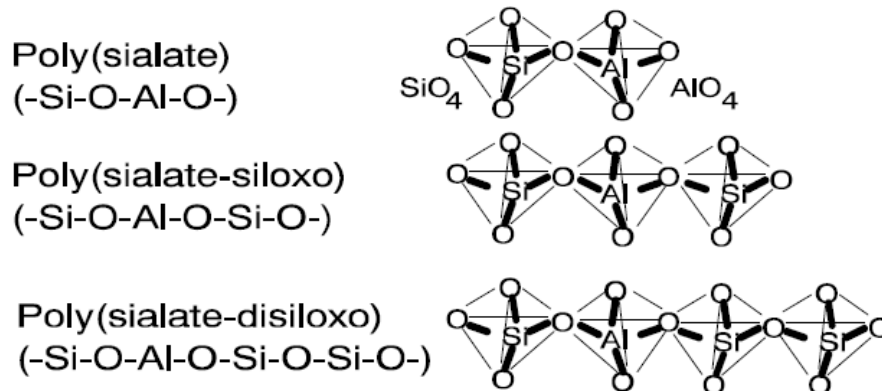


όπου το M είναι ένα αλκάλιο, το z είναι ο λόγος Si/Al και έχει τιμές 1, 2 ή 3 και το n είναι ο βαθμός πολυμερισμού. Με βάση τον λόγο Si/Al μπορεί να οριστούν τρεις μονομερείς μονάδες[22,23-28]:

Polysialate (PS): Si/Al=1, τα οποία βασίζονται στο μονομερές sialate [-Si-O-Al- O]. Αποτελούνται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου[7]

Polysialatesiloxo (PSS): Si/Al=2, , στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το sialate siloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-]. Αναφέρεται ότι εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και 3 κυκλικά ισόμορφα.[7]

Polysialatedisiloxo (PSDS): Si/Al=3, βασική μονάδα των οποίων είναι το sialate disiloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]. Υπάρχουν τρία ισόμορφα, 2 γραμμικά, 2 διακλαδωμένα και 2 κυκλικά [7].



Σχήμα 3. Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al

1.5. Εφαρμογές γεωπολυμερών

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

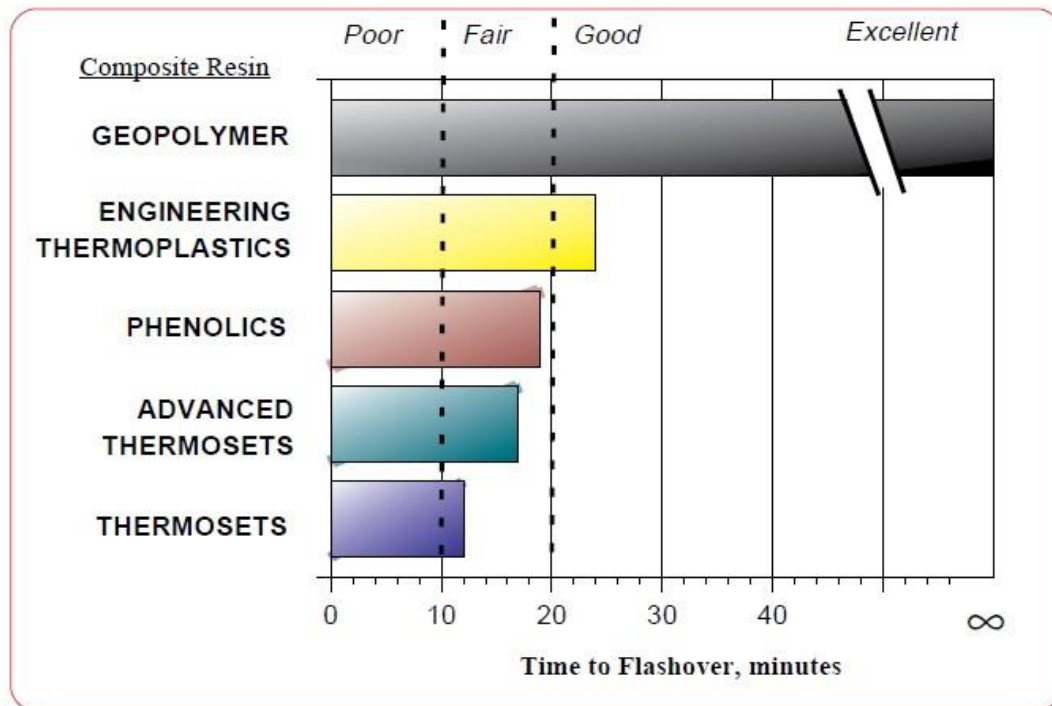
Παρακάτω γίνεται μία προσπάθεια να αναφερθούν ορισμένες εφαρμογές των γεωπολυμερών.

1.5.1 Δομικά υλικά-κατασκευές

Η ταχεία πήξη των γεωπολυμερών δημιουργεί τις πρώτες 4 ώρες αντοχές 15-20MPa στους 20°C. Μετά από 28 μέρες αναπτύσσονται αντοχές της τάξης των 70-100MPa. Αυτή τους η ιδιότητα τα κάνει ιδανικά για κατασκευές που είναι αναγκαία η ταχεία ανάπτυξη αντοχών όπως αποκατάσταση αυτοκινητόδρομων, διαδρόμων προσγείωσης και απογείωσης[22].

Η ταχεία ανάπτυξη αντοχών και το γρήγορο σετάρισμα του υλικού δίνει τη δυνατότητα στο να μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα γεωπολυμερή σε έργα στήριξης και υποσύλωσης σε ορυχεία[29].

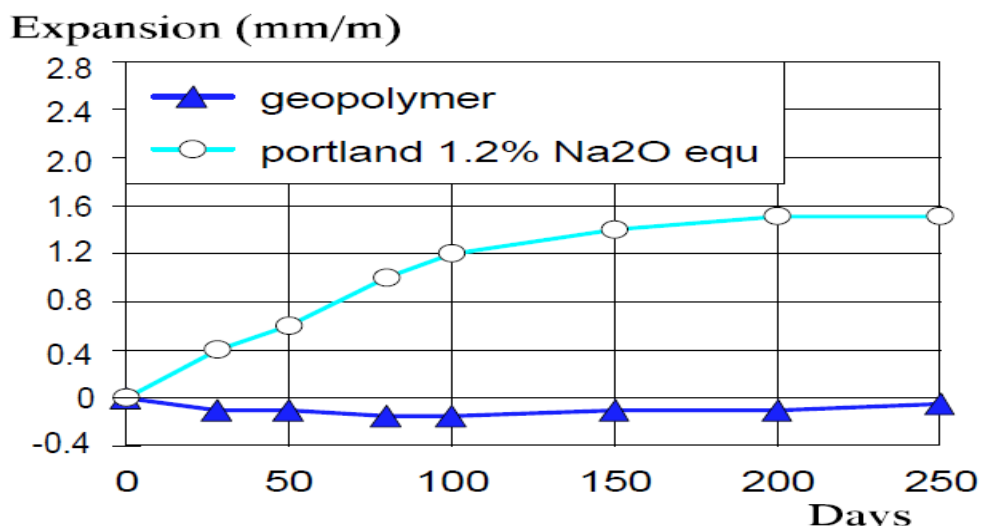
Μία ακόμη ιδιότητα των γεωπολυμερών είναι η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω της ιδιότητάς τους να αντέχουν σε θερμοκρασίες έως 1200°C, τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υλικών που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι άλλα υλικά όπως τα θερμοπλαστικά αντέχουν σε πολύ μικρότερες. Μάλιστα στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται και ο χρόνος μέχρι την ανάφλεξη των γεωπολυμερών σε σύγκριση με άλλα υλικά[30].



Διάγραμμα 1. Χρόνος ανάφλεξης γεωπολυμερών σε σύγκριση με άλλα υλικά

Λόγω, λοιπόν αυτής τους της ιδιότητας έχουν αξιοποιηθεί από την αεροπορία για την κατασκευή διαφόρων μερών των αεροπλάνων με κυριότερα το ταβάνι, τους τοίχους, τα χωρίσματα, μέρη δηλαδή που η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες σε περίπτωση βλάβης ή φωτιάς είναι αναγκαία[31].

Επίσης, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ανθεκτικότητα στα αλκάλια. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε Al αποτρέπεται η διόγκωση λόγω της αλκαλικής αντίδρασης. Στο διάγραμμα φαίνεται η διόγκωση που υπέστησαν δοκίμια τσιμέντου Portland και δοκίμια γεωπολυμερών[22].



Διάγραμμα 2. Απεικόνιση της διόγκωσης δοκιμών γεωπολυμερών-τσιμέντου Portland

1.5.2. Στερεοποίηση τοξικών αποβλήτων

Το γεωπολυμερές έχει την ικανότητα να απορροφά τοξικά χημικά απόβλητα. Μπορούν να "ακίνητοποιούν" επικίνδυνα απόβλητα εντός της γεωπολυμερούς μήτρας. Τα επικίνδυνα στοιχεία που υπάρχουν στα απόβλητα υλικά που αναμιγνύονται με τις ενώσεις του γεωπολυμερούς "κλειδώνονται" στο τρισδιάστατο πλαίσιο της γεωπολυμερούς μήτρας. Αυτό τα κάνει ιδανικά για συστήματα διαχείρισης τοξικών αποβλήτων καθώς δεν είναι αναγκαίος ο έλεγχος της διαδικασίας λόγω της χαμηλής τους υδροπερατότητας[22].

Πίνακας 1. Παρουσίαση υδροπερατότητας διαφόρων υλικών

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

Λόγω της χαμηλής υδροπερατότητας τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιφανειακή κάλυψη των χώρων εναπόθεσης αποβλήτων και χώρων υγειονομικής ταφής, δημιουργώντας μία επιφάνεια στην οποία δύσκολα θα περνά νερό και η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ανοικοδόμηση[17].

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

στραγγισμάτων[29]

1.5.3. Συμβολή στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου

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

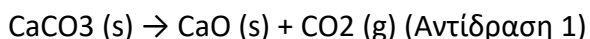


Πιο αναλυτικά η παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου ισούται με την απελευθέρωση 1 τόνου CO₂. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού σε αντίθεση με την αντίδραση του τσιμέντου δεν οδηγεί σε εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα δημιουργώντας υλικά με παρόμοιες ή και καλύτερες ιδιότητες[22].

1.6 Η ανάγκη σχεδιασμού νέων one-part γεωπολυμερών

1.6.1 Τσιμέντο και αλκαλικά υλικά

Το τσιμέντο Portland (OPC) συμβάλλει σημαντικά στις παγκόσμιες εκπομπές CO₂: το 2016, η εκτιμώμενη τιμή ήταν $1,45 \pm 0,20$ Gt CO₂, δηλαδή περίπου το 8% της συνολικής απελευθέρωσης ανθρωπογενών CO₂. Αν και η βιομηχανία τσιμέντου μπόρεσε να βελτιώσει σημαντικά την ενεργειακή κατανάλωση, η αύξηση της ζήτησης τσιμέντου (εκτιμάται ως 3,36–3,48 Gt το 2015 και 3,68–4,38 Gt ετησίως έως το 2050) έχει αντισταθμίσει μεγάλο μέρος του θετικού αντίκτυπου. Επιπλέον, περίπου 50-60% των εκπομπών CO₂ που σχετίζονται με την παραγωγή OPC απελευθερώνονται από την απανθράκωση (decarbonation) του ασβεστόλιθου στους 1400-1450°C (Αντίδραση 1), η οποία δεν μπορεί να επηρεαστεί από τη βελτίωση της ενεργειακής κατανάλωσης.



Η ελαχιστοποίηση της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα η οποία προκύπτει από την χρήση καυσίμων, μπορεί να επιτευχθεί αν χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές πηγές καυσίμων όπως φυσικό αέριο/οργανικά απόβλητα ή μειώνοντας τη θερμοκρασία έψησης του clinker. Όσον αφορά στη μείωση του εκπεμπόμενου CO₂ που απελευθερώνεται λόγω της διάσπασης του CaCO₃, κατά τη διαδικασία της παραγωγής του τσιμέντου, ο μόνος τρόπος είναι η μείωσή του ανθρακικού ασβεστίου στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα) και κατά συνέπεια η αλλαγή της χημικής σύστασης του παραγόμενου τσιμέντου. Επιπρόσθετα η αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, απαλλαγμένων (ή μειωμένων) ανθρακικών ενώσεων και με χημική σύσταση ικανή να υποκαταστήσει μέρος των πρώτων υλών της φαρίνας, ενδέχεται να μειώσει περαιτέρω τις εκπομπές του CO₂ καθώς και να δώσει μερική λύση στο κόστος και κυρίως στη αειφορία των φυσικών πρώτων υλών.

Τα γεωπολυμερή, τα οποία μερικές φορές θεωρούνται υπο-ομάδα υλικών ενεργοποιημένων με αλκάλια είναι πολλά υποσχόμενα υλικά από την άποψη αυτή. Αν και είναι απίθανο να αντικαταστήσουν πλήρως το OPC, μπορεί να χρησιμεύσουν ως εναλλακτικό και συμπληρωματικό συνδετικό υλικό ανάλογα με την διαθεσιμότητα πρώτων υλών. Τα ενεργοποιημένα με αλκαλικά υλικά θα μπορούσαν να σχεδιαστούν για να έχουν ανώτερες ιδιότητες σε σύγκριση με συνδετικά που παρασκευάζονται από OPC, δηλαδή καλύτερη αντοχή στα οξέα και το θειικό άλας, καλύτερη αντοχή στη θερμότητα, χαμηλότερη συρρίκνωση και ερπυσμό και υψηλότερη αντοχή. Όσον αφορά τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις αλκαλικών συσσωματωμάτων, τα ενεργοποιημένα με αλκάλια υλικά έχουν συχνά δείξει καλύτερη απόδοση από την OPC, όπως τεκμηριώνεται, για παράδειγμα, από τους García-Lodeiro et al. αλλά πρέπει να δοθεί προσοχή για τη σωστή επιλογή του τύπου και της δόσης του ενεργοποιητή, του τύπου συνδετικού και του τύπου των αδρανών.

Η τεχνολογία επιτρέπει την δυνατότητα αξιοποίησης αποβλήτων ή πολλών βιομηχανικών παραπροϊόντων. Επιπλέον, πολλά από τα πρότυπα για τσιμεντοειδή υλικά δεν αναγνωρίζουν τη χρήση υλικών ενεργοποιημένων με αλκάλια. Ωστόσο, σε ορισμένες χώρες, όπως στην Ουκρανία, η χρήση τσιμέντων ενεργοποιημένων με αλκάλια επιτρέπεται από την νομοθεσία. Επίσης, η εφοδιαστική αλυσίδα για τις πρώτες ύλες, τα κατάλληλα μείγματα για ενεργοποίηση από αλκάλια και πρωτόκολλα δοκιμών εξακολουθούν να είναι ανεπαρκή.

Τα συνδετικά που παρασκευάστηκαν από την αντίδραση μιας αλκαλικής πηγής και ενός αργιλοπυριτικού στερεού, κατοχυρώθηκαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ήδη από το 1908. Αργότερα, πραγματοποιήθηκαν σημαντικές πρωτοποριακές εργασίες από τους Glukhovsky, Krivenko, Davidovits και Palomo et al. μεταξύ πολλών άλλων. Μια πλήρης ιστορική επισκόπηση των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών είναι διαθέσιμη σε αρκετές κριτικές.

Το 1940, ο Purdon πρότεινε ξηρή ανάμιξη σκωρίας και στερεού υδροξειδίου του νατρίου και στη συνέχεια προσθήκη νερού για την παρασκευή ενός μίγματος κονιάματος. Τη δεκαετία του 1980, οι Heitzmann et al. κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ένα ξηρό μείγμα μετακαολίνη, σκωρίας υψικαμίνου, άμορφου πυριτίου, υδροξειδίου του καλίου και πυριτικού άλατος και ένα από τα ακόλουθα συστατικά: ιπτάμενη τέφρα, ασβεστοποιημένο σχιστόλιθο ή ασβεστοποιημένο άργιλο που θα μπορούσε να αναμιχθεί με OPC πριν από την προσθήκη νερού. Οι Schwarz και Andre [44] κατοχύρωσαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ένα ξηρό μείγμα γεωπολυμερούς στο οποίο το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου παρασκευάστηκε από ιπτάμενη τέφρα ή μετακαολίνη επεξεργασμένα με υδροχλωρικό ή θειικό οξύ. Ο Davidovits κατοχύρωσε επίσης ένα one-part γεωπολυμερές που αποτελείται από οξείδιο αργιλίου-πυριτικού άλατος με Al σε IV-V δομή (πχ. μετακαολίνη), νάτριο ή από πυριτικό κάλιο και σκωρία. Αργότερα, ο Davidovits επεσήμανε ότι το στερεό υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου και το πυριτικό άλας πρέπει να αντικατασταθούν εν μέρει με «synthetic lavas» λόγω μεγάλων διαθεσιμότητας και προβλημάτων παραγωγής. Η συνθετική λάβα θα μπορούσε να είναι παρασκευάζεται με ανάμιξη ηφαιστειακής Τόφφου

και ανθρακικού ασβεστίου, τήξη στους 1200–1350 ° C, απόσβεση σε νερό, ξήρανση και άλεση. Οι Duxson και Provis περιέγραψαν ορισμένες γενικές ανάγκες και προσεγγίσεις για μίγματα γεωπολυμερών. Πρότειναν ότι ο στερεός πρόδρομος θα παρασκευαζόταν είτε προσθέτοντας, για παράδειγμα, άστριο που περιέχει ασβέστιο άνθρακα πριν από την καύση · τήξη των προηγούμενων υλικών ξεχωριστά και άλεση. ή προετοιμασία ενός two parts γεωπολυμερούς ως προδρόμου ενός one part γεωπολυμερούς. Επί του παρόντος, τα γεωπολυμερή ενός μέρους θεωρούνται ιδιαίτερα ελπιδοφόρα για εφαρμογές επί τόπου όπου ο χειρισμός διαλυμάτων αλκαλίων μπορεί να είναι δύσκολος, ενώ τα μείγματα δύο μερών φαίνονται κατάλληλα για προκατασκευασμένες εργασίες. Ωστόσο, τα πρώτα παραδείγματα one-part γεωπολυμερών που περιγράφονται παραπάνω έχουν επιτύχει μικρή εμπορική χρήση. Αντίθετα, τα two-parts γεωπολυμερή έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε πολλές χρήσεις πλήρους κλίμακας, όπως το αεροδρόμιο Brisbane West Wellcamp στην Αυστραλία.

1.6.2 Two-part γεωπολυμερή και η ανάγκη δημιουργίας των One-part γεωπολυμερών

Τα συμβατικά (two-parts) γεωπολυμερή σχηματίζονται από μια αντίδραση μεταξύ ενός συμπυκνωμένου υδατικού αλκαλικού διαλύματος, πυριτικού, ανθρακικού ή θειικού, για παράδειγμα, και στερεού προδρόμου αργιλοπυριτικού, δηλαδή, δύο μέρη επιπλέον του νερού. Ωστόσο, οι πρακτικές που σχετίζονται με τον χειρισμό μεγάλων ποσοτήτων παχύρρευστων, διαβρωτικών και επικίνδυνων λύσεων ενεργοποιητών αλκαλίων άσκησαν πίεση στην ανάπτυξη one-part ή "just add water" γεωπολυμερών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιούνται παρόμοια με το OPC [41]. Στα μίγματα one-part, απαιτείται μόνο ένα ξηρό μείγμα εκτός από το νερό. Το ξηρό μίγμα παρασκευάζεται με ανάμιξη ενός στερεού αλκαλικού-ενεργοποιητή με ένα στερεό πρόδρομο αργιλοπυριτικό με ή χωρίς ένα στάδιο πύρωσης.

Η ανάπτυξη one-part ή "just add water" αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών είναι ένα σημαντικό βήμα προόδου στην εμπορευματοποίηση αυτών των εναλλακτικών συνδετικών με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Η συμβατική, αλκαλική ενεργοποίηση δύο μερών (στην οποία ένας στερεός πρόδρομος ενεργοποιείται με διάλυμα αλκαλίων) έχει πολλά μειονεκτήματα: το διάλυμα ενεργοποίησης έχει υψηλό ιξώδες, δύσκολο και μη φιλικό προς το χρήστη στο χειρισμό, και η μεταφορά υδατικών λύσεων είναι ακριβότερη από τη μεταφορά ξηρών ενεργοποιητών. Ωστόσο, ένα μέρος με ενεργοποιημένα αλκαλικά υλικά θα μπορούσε να ταιριάζει καλύτερα στην επί τόπου χύτευση ενώ τα αντίστοιχα δύο μέρη τους μπορεί να βρουν εφαρμογές σε προκατασκευασμένες εργασίες.

Οι πηγές αργιλοπυριτικών και οι πρόσθετες πηγές πυριτίας ή αλούμινας που είναι κατάλληλες για υλικά με ενεργοποίηση αλκαλίων one parts είναι σε μεγάλο βαθμό οι ίδιες με αυτές για συμβατικά υλικά ενεργοποιημένα με αλκάλια: κλάση F ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνου, καολίνη / μετακαολίνη, albite, μπεντονίτη, γεωθερμική πυριτία, κατάλοιπα πυριτίας από την παραγωγή χλωροσιλανίου, αναθυμιάσεις πυριτίου και αρκετά

ακόμα υλικά. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι ενεργοποιητές σε μελέτες one-part γεωπολυμερή είναι το συνθετικό στερεό υδροξείδιο του νατρίου και το πυριτικό νάτριο. Ωστόσο, αυτές οι συνθετικές χημικές ουσίες, ειδικά το συνθετικό πυριτικό νάτριο, δεν αντιπροσωπεύουν εμπορικά ή οικολογικά βελτιστοποιημένο διάλυμα όταν χρησιμοποιούνται ως οι μοναδικοί ενεργοποιητές.

Κατά συνέπεια, υπήρξαν καινοτόμες προσπάθειες αντικατάστασης υδροξειδίου του νατρίου με κόκκινη λάσπη, ανθρακικό νάτριο ή οξείδιο του ασβεστίου, για παράδειγμα, και πυριτικό νάτριο με αναθυμιάσεις πυριτίου, τέφρα φλοιού ρυζιού ή στάχτη καλαμποκιού. Η επιλογή των καταλληλότερων πρώτων υλών εξαρτάται από την τοπική διαθεσιμότητα. Επιπλέον, επιλέγοντας προσεκτικά τις πηγές διοξειδίου του πυριτίου και αλουμίνιας, είναι δυνατή η προσαρμογή του ρυθμού απελευθέρωσης αυτών των στοιχείων και συνεπώς η τροποποίηση της αντοχής, για παράδειγμα.

Η μηχανοχημική ενεργοποίηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (π.χ., άλεση με σφαιρίδια) του προδρόμου αργιλοπυριτικού με τον στερεό ενεργοποιητή φαίνεται να είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για να ξεπεραστεί η ανάγκη χρήσης υψηλής θερμοκρασίας κατά την παρασκευή τσιμέντου γεωπολυμερούς. Ωστόσο, πρέπει να γίνει σύγκριση των ενεργειακών απαιτήσεων θερμικής και μηχανο-χημικής ενεργοποίησης. Πολλά παραδείγματα δείχνουν ότι επιλέγοντας προσεκτικά τις στερεές πηγές αργιλοπυριτικού, αλκαλίου και συμπληρωματικού πυριτικού και / ή αργιλίου, είναι δυνατή η παρασκευή μιγμάτων one-part που σκληραίνουν εύκολα σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς πύρωση των πρώτων υλών.

Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών με ενεργοποίηση αλκαλίων one-part είναι πολλά υποσχόμενες όσον αφορά την αντοχή σε θλίψη: έχουν αναφερθεί έως και 80 MPa τιμές στην ηλικία των 28 ημερών. Ωστόσο, άλλες ιδιότητες, όπως η ανθεκτικότητα, η άνθηση και η συρρίκνωση, δεν έχουν ακόμη τεκμηριωθεί καλά.

Οι υπάρχουσες μελέτες επισημαίνουν που τα ενεργοποιημένα αλκαλικά υλικά μπορούν να ενισχυθούν με ίνες όπως πολυβινυλική αλκοόλη ή πολυαιθυλένιο, παρόμοια με τα ισοδύναμα two-parts.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υλικών one-part είναι χαμηλότερες από εκείνες των ισοδύναμων two-parts ή του σκυροδέματος OPC. Ο σχεδιασμός του μείγματος παίζει καθοριστικό ρόλο και συγκεκριμένα η ποσότητα του ενεργοποιητή είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Είναι επίσης σημαντικό να επιλέξετε τη σωστή εφαρμογή για συγκεκριμένους συνδυασμούς γεωπολυμερών. Η παραγωγή επεξεργασία και οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι βιώσιμες όσον αφορά το περιβάλλον, αλλά και οικονομικά.

1.7 Πρώτες Ύλες Γεωπολυμερισμού

Ιπτάμενη τέφρα

Ο άνθρακας είναι ένα ευρέως διαδεδομένο ορυκτό καύσιμο που χρησιμοποιείται για

την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με σχετικά χαμηλό κόστος και οι μεγάλες αποδόσεις στην παραγωγή της ενέργειας. Χρησιμοποιούνται περίπου 7.1 δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα σε παγκόσμιο επίπεδο κάθε χρόνο. Τα κύρια απόβλητα καύσης άνθρακα είναι ιπτάμενη τέφρα, προϊόντα αποθείωσης καυσαερίων, και σκωρία από τους λέβητες. Αυτά τα απόβλητα χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρώτες ύλες για την κατασκευαστική βιομηχανία στην παραγωγή κλίνκερ ή ως προϊόντα ανάμειξης σε τσιμέντα και σκυροδέματα. Ωστόσο, η πλειοψηφία από αυτά τα υλικά αποστέλλονται τελικά σε χώρους υγειονομικής ταφής[6].

Η ιπτάμενη τέφρα (FA) διαδραματίζει επί του παρόντος σημαντικό ρόλο στην αγορά του σκυροδέματος και του τσιμέντου λόγω του χαμηλού κόστους και της ικανότητας να συμμετέχει στην ποζολανική αντίδραση. Εξ αυτού του λόγου, έχει μπει και στο επίκεντρο της συζήτησης για να αποτελέσει την πρώτη ύλη για τα γεωπολυμερή.[6]

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 ιπτάμενη τέφρα 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[32].

Η ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα βρέθηκε να έχει σημαντική επίδραση στο γεωπολυμερισμό, 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[33].

Ιπτάμενη τέφρα στην Ελλάδα

Αρχικά, είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι η βασικότερη διάκριση λόγω της χημικής σύστασης είναι αυτή που προκύπτει από την τιμή του λόγου CaO/SiO_2 που κατατάσσει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

α) Τέφρες βασικές ή υψηλής ασβέστου (HA) ή Calcareous fly ashes β) Τέφρες όξινες ή χαμηλής ασβέστου (LA) ή Siliceous fly ash

Τέφρες που χαρακτηρίζονται βασικές, έχουν συντελεστή $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$ ενώ τέφρες με $\text{CaO/SiO}_2 < 0.3$ χαρακτηρίζονται ως όξινες.[34]

Στην χώρα μας, στους ενεργειακούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας παράγονται κατά κανόνα βασικές τέφρες ($\text{CaO/SiO}_2 = 0.86-1.40$), ενώ στους σταθμούς της Μεγαλόπολης όξινες ($\text{CaO/SiO}_2 = 0.25-0.38$). Παρακάτω παρουσιάζεται πίνακας με τη χημική σύσταση του τσιμέντου Portland και των Ιπταμένων Τεφρών της Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας[34].

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

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

Οι κυριότερες από τις εφαρμογές της τέφρας στην Ελλάδα είναι[34]:

- Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- Σαν υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα
- Σαν υδραυλικό συνδετικό υλικό σε μίγμα με CaO
- Στην κατασκευή ελαφροβαρών τσιμεντόλιθων και αδρανών
- Στο αεριομετόν και ασφαλομετόν
- Στην κεραμική και πλινθοποιία
- Στην γεωργία και εξουδετέρωση όξινων εδαφών
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην ανάκτηση ιχνοστοιχείων
- Στη χημεία για προσροφητικές και καταλυτικές δράσεις
- Στη βιομηχανία πλαστικών (υλικό πλήρωσης PVC, πολυστυρολίου και αφρωδών υλικών)
- Στη βιομηχανία χρωμάτων
- Στην κατασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος
- Στην απορρύπανση
- Στον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία

Από όσα αναφέρθηκαν φαίνεται ότι έχει διαπιστωθεί μεγάλο εύρος τεχνικών δυνατοτήτων αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, και έτσι σήμερα οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται περισσότερο προς την αξιοποίηση των ήδη γνωστών και λιγότερο στην εξεύρεση νέων εφαρμογών[34].

Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας υπολογίζεται (2001) σε 13 εκατ. τόνους και σε σύγκριση με την μέση παραγωγή της δεκαετίας του 80 (περ. 5-6 εκατ. τόνους)

και του 90 (περ. 7-10 εκατ τόνους), παρουσιάζει μεγάλη αύξηση[34].

Οι προσπάθειες για την αξιοποίηση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών και των δύο πεδίων ξεκίνησαν την δεκαετία του '70 . Οι ερευνητικές προσπάθειες από τότε μέχρι σήμερα σε μεγάλο βαθμό αφορούν την αξιοποίηση των ιπτάμενων τεφρών των ενεργειακών σταθμών της Δυτικής Μακεδονίας η ποσότητα των οποίων ανήλθε σε $9.5 \cdot 10^6$ τόνους ετησίως (2001). Οι προτάσεις για την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας αφορούν στη χρησιμοποίηση της σαν υδραυλικό υλικό σε πρόσμιξη με κλίνκερ τσιμέντου εφ' όσον έχει λόγο $\text{CaO} / \text{SiO}_2 \geq 1$ και συνεπώς παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες[34].

Επίσης χρησιμοποιήθηκε (1995-1997) σαν κυλινδρούμενο σκυρόδεμα στην κατασκευή από τη Δ.Ε.Η. του φράγματος της Πλατανόβρυσης (Δράμα)[34].

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν ανακοινωθεί προτάσεις χωρίς να έχουν ακόμα εφαρμοστεί και οποίες αφορούν στην αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας σαν[34]:

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

Η ιπτάμενη τέφρα 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 [20].

1.8 Πρώτες ύλες ενεργοποιητών

1.8.1 Αγροκτηνοτροφικά υπολείμματα

Ως «βιομάζα» ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (ΟΔΗΓΙΑ 2009/28/ΕΚ).

Ουσιαστικά, η βιομάζα είναι βιολογικής (οργανικής) προέλευσης ύλη, η οποία περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από ζωντανούς οργανισμούς. Σύμφωνα με το ΦΕΚ 1450/2013 κάθε ένα από τα παρακάτω αποτελεί "βιομάζα".

Α) προϊόντα που αποτελούνται από οποιαδήποτε φυτική ύλη, που προέρχεται από τη γεωργία ή τη δασοκομία, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο προς ανάκτηση του ενεργειακού της περιεχομένου

Β) τα παρακάτω απόβλητα:

Φυτικά απόβλητα της γεωργίας και της δασοκομίας

Φυτικά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων, εφόσον ανακτάται η εκλυόμενη θερμότητα

Ινώδη φυτικά απόβλητα από την παραγωγή παρθένου χαρτοπολτού και χαρτιού από χαρτοπολτό, εφόσον για τα απόβλητα αυτά εφαρμόζεται διαδικασία συν-αποτέφρωσης στον τόπο παραγωγής και ανακτάται η εκλυόμενη θερμότητα Απόβλητα φελλού Απόβλητα ξύλου, εκτός από αυτά περιέχουν αλογονούχες οργανικές ενώσεις ή βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα επεξεργασίας με συντηρητικά ξύλου ή επίστρωσης, και τα οποία περιλαμβάνουν ιδίως απόβλητα ξύλου προερχόμενα από οικοδομές και κατεδαφίσεις.

Ένας τρόπος διάκρισης της βιομάζας, αποτελεί ο διαχωρισμός της σε παραδοσιακή και σύγχρονη βιομάζα. Η παραδοσιακή βιομάζα: Οι πόροι της παραδοσιακής βιομάζας είναι τα καυσόξυλα, το κάρβουνο, ο φλοιός του ρυζιού, φυτικά υπολείμματα και η κοπριά των ζώων. Η χρήση της περιορίζεται στις αναπτυσσόμενες χώρες και έχει μικρής κλίμακας εφαρμογές. Χρησιμοποιείται ευρέως στη χώρα μας κυρίως για οικιακή χρήση (θέρμανση και μαγείρεμα). Η σύγχρονη βιομάζα: Εδώ ανήκουν τα ξερά κλαδιά των δασικών εκτάσεων, γεωργικά υπολείμματα, τα οικιακά απόβλητα, τα βιοαέρια και τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες. Έχει εφαρμογή μεγάλης κλίμακας και η χρήση της στοχεύει στην υποκατάσταση των συμβατικών πηγών ενέργειας[35]. Άλλον ένα τρόπο κατηγοριοποίησης της βιομάζας αποτελεί η διαφοροποίησή της σε υπολειμματικές μορφές και σε ενεργειακές καλλιέργειες. Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας: Περιλαμβάνουν κάθε είδους φυτά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και απορρίμματα. Διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: Τα υπολείμματα του παραμένουν στον αγρό μετά τη συγκομιδή του κύριου προϊόντος, τα υπολείμματα γεωργικών και δασικών βιομηχανιών και τα βιομηχανικά απορρίμματα και αστικά απόβλητα. Ενεργειακές καλλιέργειες: Περιλαμβάνουν καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά με σκοπό την εκμετάλλευση της βιομάζας τους που αποτελεί και το κύριο προϊόν τους (ΚΑΠΕ).

Πριονίδι και λοιπά αστικά υπολείμματα: Τα ξύλινα υπολείμματα από τις βιομηχανίες ξύλου, χαρτιού, πολτού αλλά από τα; ξυλουργεία, είναι αρκετά καθαρά και χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας, που δεν ξεπερνά το 5%. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν την εκμετάλλευσή τους και τη χρήση τους σε πολλά συστήματα καύσης. Ακόμα, δεν είναι λίγες οι φορές, που τα υπολείμματα αυτά χρησιμοποιούνται από τις ίδιες τις βιομηχανίες από τις οποίες παράγονται, για την κάλυψη των δικών τους ενεργειακών αναγκών. Επιπλέον τα ξύλινα προϊόντα που δεν χρησιμοποιούνται σε πολλές αποθήκες αλλά οι οικοδομές, προωθούνται σε ειδικές μονάδες ανάκτησης, όπου διαχωρίζεται το καθαρό ξύλο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας.

Δασικά υπολείμματα: Τα μη χρησιμοποιούμενα υπολείμματα υλοτομίας, τα μη εμπορεύσιμα δένδρα αλλά και τα νεκρά ξύλα που κόβονται στα πλαίσια προστασίας των δασών, αποτελούν σημαντικές πρώτες ύλες για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα. Ωστόσο, η μεγάλη χωρική διασπορά τους, αποτελεί μέχρι στιγμής παράγοντα που δυσκολεύει την αξιοποίησή τους και αυξάνει το κόστος της. Σε αυτή την κατηγορία βέβαια ανήκουν και τα κλαδέματα δρόμων, δημόσιων χώρων και κήπων. Όμως, τα φυτικά αυτά υπολείμματα χρησιμοποιούνται σπάνια καθώς τις περισσότερες φορές καταλήγουν σε κάποια χωματερή. Σπάνια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λιπασμάτων (compost) σε πολύ μικρή κλίμακα.

Γεωργικά υπολείμματα: Είναι γεγονός πως οι ποσότητες των υπολειμμάτων συγκομιδής

που παράγονται ετησίως και μένουν ανεκμετάλλευτες είναι μεγάλες. Σε αυτές τις ποσότητες ανήκουν τα κλαδέματα από σπυρώνες, τα άχυρα από τις καλλιέργειες σιτηρών, τα στελέχη καλαμποκιού, η βαγάσση και τέλος ο φλοιός του ρυζιού. Δυστυχώς, το μεγαλύτερο ποσοστό των υπολειμμάτων αυτών δεν αξιοποιείται για παραγωγή ενέργειας, αλλά αντίθετα καταλήγει στο έδαφος και είτε προορίζεται για βοσκή ζώων είτε αφήνεται να αποσυντεθεί. Τα συγκεκριμένα υπολείμματα είναι πολλά υποσχόμενα για την παραγωγή βιοενέργειας, καθώς είναι κατάλληλα για μετατροπή σε υγρά καύσιμα. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την θερμοχημική παραγωγή ενέργειας. Έτσι είναι απαραίτητη η ανάπτυξη εγκαταστάσεων και υποδομών για την αξιοποίησή τους.

Βαγάσση: Η βαγάσση αποτελεί παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, που προκύπτει μετά το θρυμματισμό για την εκχύμωσή του. Χρησιμοποιείται ήδη σε σημαντικό ποσοστό από τη βιομηχανία ζάχαρης, για τη συμπαραγωγή ατμού και ηλεκτρισμού. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως σε ορισμένες χώρες των ΗΠΑ, η βαγάσση χρησιμοποιείται για αύξηση της παραγωγής ηλεκτρισμού. Ακόμα, αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας σε χώρες όπως η Ινδία, η Ταϊλάνδη κ.α.

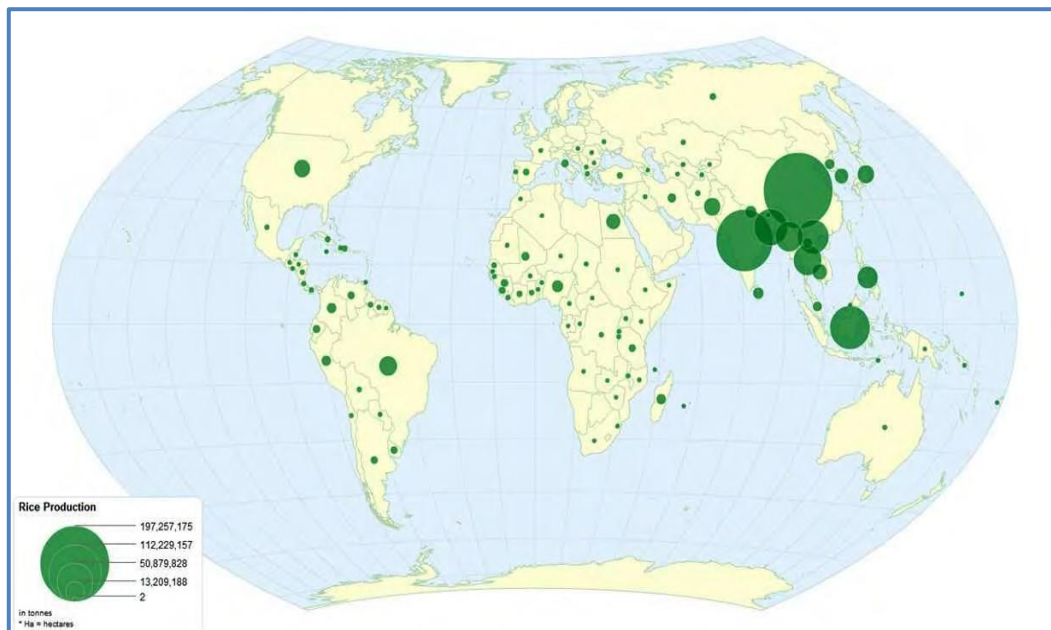
1.8.2 Φλοιός ρυζιού



Εικόνα 1: Φυτρία Παραγωγής Ρυζιού

Το ρύζι ανήκει στην συνομοταξία των μονοκοτυλήδων φυτών της οικογένειας των Ποσειδών (Poaceae) και απαντάται σε δύο είδη: *Oryza sativa* (Όρυζα η ήμερη) και *Oryza glaberrima*[36] (Όρυζα η λειοτάτη), με καταγωγή από την τροπική και υποτροπική Νότια Ασία και την Αφρική αντίστοιχα, με πιο διαδεδομένο το πρώτο. Το ρύζι είναι ένα από τα βασικότερα διατροφικά είδη της ανθρωπότητας: τα δυο είδη του αποτελούν το ένα πέμπτο των συνολικά καταναλισκόμενων τροφών παγκοσμίως. Το ρύζι

συνήθως αναπτύσσεται σε ύψος 1-1,8 μέτρα, με μακριά λεία φύλλα 50-100 εκατοστά σε μήκος και 2-2,5 εκατοστά πλάτος. Τα μικρά του άνθη βγαίνουν σε κλαδιά 30-50 εκατοστών. Ο σπόρος του είναι κοκκώδης (caryopsis) με μήκος 5-12 χιλιοστά και 2-3 χιλιοστά διατομή. Ευδοκίμει σε τροπικό και υποτροπικό κλίμα ενώ φύεται σε προσχωσιγενή, παράκτια εδάφη εξαιτίας των υψηλών απαιτήσεων σε νερό - περίπου 700 κιλιά νερού ανά κιλό ξηράς ουσίας². Οι ποικιλίες ρυζιού διακρίνονται στους τύπους Japonica, Indica και Javanica όπου στην Ελλάδα καλλιεργούνται μόνο οι δύο πρώτες σε ποσοστά ~70% και ~30%. Τέλος κατηγοριοποιούνται ανάλογα το μήκος του κόκκου σε: στρογγυλόσπερμες (μήκος κόκκου <5.5 mm), μεσόσπερμες (μήκος κόκκου 5.5 –6.6 mm) και μακρόσπερμες Α (μήκος κόκκου >6.6mm) ποικιλίες για τον τύπο Japonica, ενώ σε μακρόσπερμες Β (μήκος κόκκου >6.6 mm, και μήκος/πλάτος >3) ποικιλίες για τον τύπο Indica.

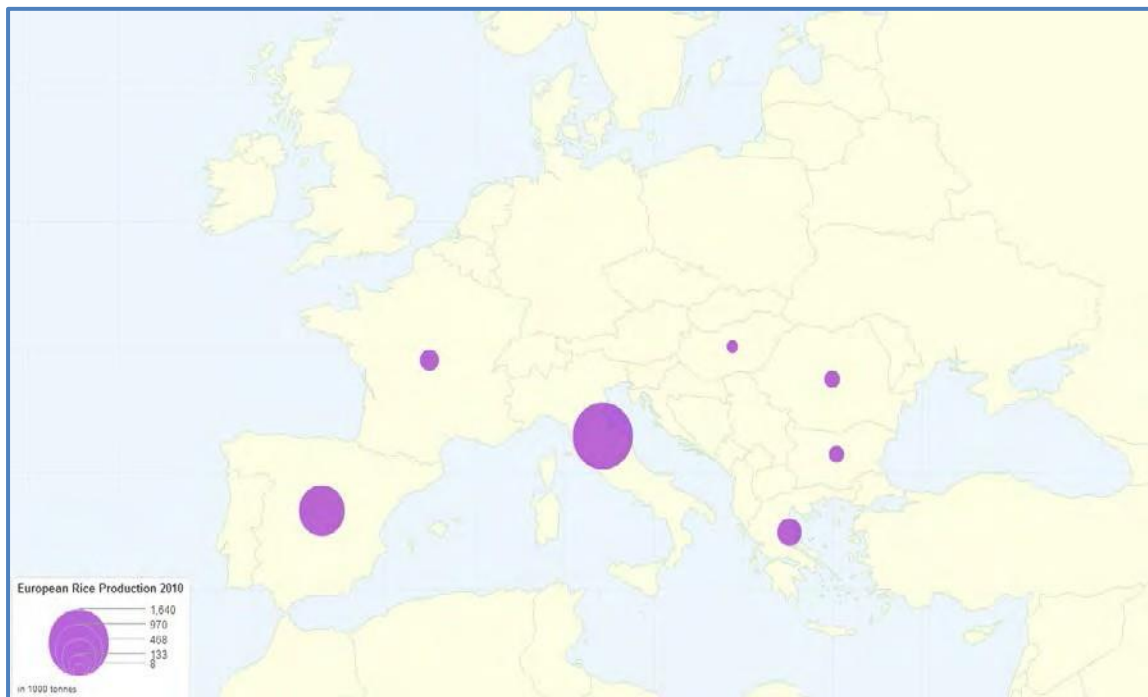


Εικόνα 2: Η παγκόσμια παραγωγή (σε τόνους) ρυζιού για το έτος 2009 (FAO Statistical Database on crops)

Το ρύζι καλύπτει περίπου το 1% της επιφάνειας της γης ενώ αποτελεί σημαντική τροφή για δισεκατομμύρια ανθρώπους και κατατάσσεται στην δεύτερη³ θέση μετά τα σιτάρι όσον αφορά στον όγκο της παραγωγής του και στην έκταση των καλλιεργειών. Η σοδειά του ακατέργαστου ρυζιού ήταν περίπου 700.000.000 τόνοι για το 2010[37] και αποτελεί την κυρίαρχη τροφή για 2.7 δις ανθρώπους με περισσότερο από το 90% της παγκόσμιας ποσότητας παράγεται και καταναλώνεται στην Ασιατική ήπειρο, (Εικόνα 2) όπου κατοικεί πάνω από το 50% του πληθυσμού της γης, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό παραγωγής μοιράζεται σε περιοχές της Ευρώπης, της Αμερικής, της Αφρικής και της Αυστραλίας που έχουν κυρίως μεσογειακό, υποτροπικό και τροπικό κλίμα[38]. Η καλλιέργειά του είναι η μεγαλύτερη απ' οποιοδήποτε άλλο γεωργικό προϊόν αν

αναλογιστούμε ότι είναι η βασική τροφή για τα 3/5 του πλανήτη.

Στην Ευρώπη, το ρύζι καλλιεργείται κυρίως στις χώρες της Μεσογείου λόγω του ότι απαιτείται θερμό κλίμα και αφθονία νερού, επομένως γίνεται σε υφάλμυρα εδάφη, όπου μόνο αυτό το είδος μπορεί να ευδοκιμήσει. Οι ορυζώνες συναντώνται σε υγρότοπους, στο δέλτα των ποταμών, σε παράκτιες περιοχές και περιοχές κοντά σε λίμνες γιατί οι ορυζώνες έχουν τεράστιες απαιτήσεις σε νερό. Σημαντικοί ορυζώνες, όπως φαίνονται και στην Εικόνα 3, υπάρχουν στο Δέλτα του ποταμού Έμπρου στη Ναβάρρα της Ισπανίας, του Πάδου στην Ιταλία, του Ροδανού στη Γαλλία ενώ στη χώρα μας εντοπίζονται στο Δέλτα του Αξιού στη Μακεδονία και κυρίως στους νομούς Θεσσαλονίκης (51%) και Σερρών (16%) ενώ τα τελευταία χρόνια έχει διαδοθεί η καλλιέργεια και στους Νομούς Καβάλας (8%), Ημαθίας (7%), Αιτωλοακαρνανίας (6%), Πιερίας (6%) και Φθιώτιδας(5%)⁶.



Εικόνα 3: Η Ευρωπαϊκή παραγωγή (σε 1000 τόνους) ρυζιού για το έτος 2010 (FAO Statistical Database on crops)

Σύμφωνα με το Διεθνές Ινστιτούτο Έρευνας Ρυζιού (International Rice Research Institute, IRRI), κατά το έτος 2000[42], η συνολική έκταση των ορυζώνων στην Ευρωπαϊκή Ένωση ήταν περίπου 401.5x103 εκτάρια (ha), με τις πιο σημαντικές χώρες στη καλλιέργεια του ρυζιού να είναι η Ιταλία, η Ισπανία, η Ελλάδα, η Πορτογαλία και η Γαλλία, με αντίστοιχες εκτάσεις 220.8, 115.2, 23.0, 24 και 18.5 x103 ha. Κατά την περίοδο 1985 - 2000, τόσο η απόδοση των καλλιεργειών όσο και οι εκτάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την καλλιέργεια του ρυζιού στις παραπάνω Ευρωπαϊκές χώρες, παρουσίασαν αύξηση. Αξίζει

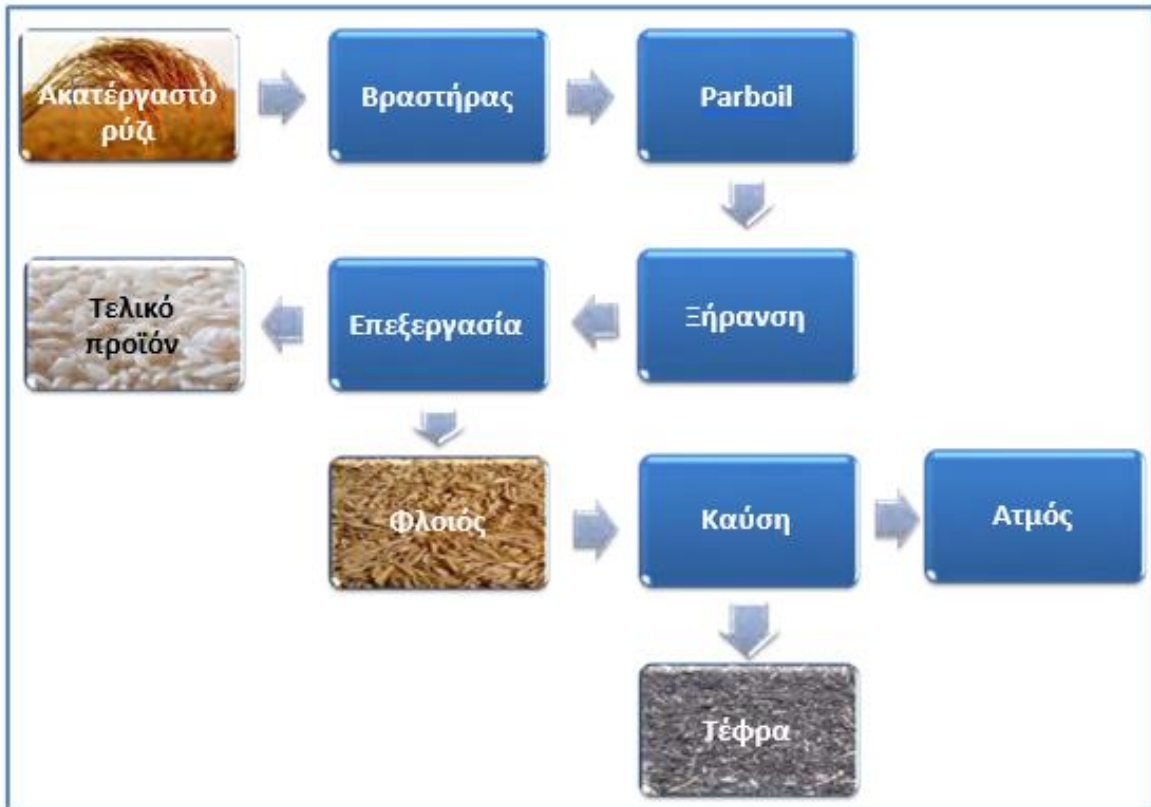
να τονιστεί ότι η μέση απόδοση των *ελληνικών* ορυζώνων ήταν κατά *15.7% υψηλότερη* από τη συνολική μέση απόδοση στην Ευρώπη[43] μιας και η χώρα μας κατατάσσεται τέταρτη στις χώρες με την υψηλότερη απόδοση στον κόσμο μετά την Αυστραλία, Η.Π.Α. και Αίγυπτο. Λίγο διαφορετική εικόνα παρουσιάστηκε κατά την δεκαετία 2000-2010, όπου παρατηρήθηκαν μικρότερες αυξητικές τάσεις στην Ευρωπαϊκή παραγωγή, με μέσο ρυθμό αύξησης 2,78% ανά έτος, όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Η παραγωγή ρυζιού στην Ευρωπαϊκή Ένωση, 2000-2010 (χιλιάδες τόνοι), FAOSTAT 2011

Χώρα	2000	2002	2004	2006	2008	2010
Ιταλία	1230	1371	1523	1419	1400	1640
Ισπανία	827	819	883	724	750	926
Ελλάδα	140	166	188	179	185	229
Πορτογαλία	143	146	149	147	155	170
Γαλλία	116	105	115	95	89	118
Ρουμανία	3,6	0,6	5	18	49	62
Βουλγαρία	17	18	28	20	39	56
Ουγγαρία	11	9,8	9,6	7,8	13	8,2
Σύνολο	2487	2636	2901	2610	2679	3209

Ο Φλοιός και η Τέφρα Φλοιού Ρυζιού: Παραγωγή και χρήσεις

Κατά την διαδικασία παραγωγής του ρυζιού, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4, μετά την επεξεργασία του και την αποφλοιώσή του, συλλέγονται σημαντικές ποσότητες Φλοιού Ρυζιού (ΦΡ), σαν στερεό παραπροϊόν. Ο φλοιός του ρυζιού αποτελεί συνήθως το **20%** του ακατέργαστου ρυζιού και είναι από τις πιο άμεσα διαθέσιμες και λιγότερο αξιοποιημένες πηγές βιομάζας. Η σύστασή του αποτελείται κυρίως από λιγνίνη(~22%), κυτταρίνη (~38%) και ένυδρο πυρίτιο(~19%) εξαρτώμενη κυρίως από την ποικιλία του ρυζιού, τη γεωγραφική θέση, τη χρήση λιπασμάτων και το κλίμα[45]. Εξαιτίας του μεγάλου όγκου ετήσιας παραγωγής και την απουσία αποτελεσματικού τρόπου αξιοποίησης, σημαντικά προβλήματα διάθεσης και αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων είχαν συνδεθεί με τον φλοιό ρυζιού τις προηγούμενες δεκαετίες. Η δυσκολία στην αξιοποίηση του ΦΡ κυρίως οφείλεται στην σκληρή, ξυλώδη φύση του, στη χαμηλή διατροφική του αξία, στο υψηλό ποσοστό τέφρας, την μεγάλη αντίσταση στην αποικοδόμηση και στον μεγάλο όγκο του[48]. Εφόσον η παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται στους 700.000.000 τόνους ακατέργαστου ρυζιού ετησίως, η παραγωγή σε ΦΡ ανέρχεται σε περίπου *140.000.000 τόνους*, επιβάλλοντας την ανάγκη για ικανοποιητική και αποτελεσματική εκμετάλλευση ή διάθεσή του.



Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του ρυζιού

Σαν αποτέλεσμα τόσο της τεχνολογικής ανάπτυξης όσο και της ολοένα αυξανόμενης απαίτησης για πιο «πράσινες» τεχνολογίες, ο φλοιός του ρυζιού πλέον συχνά χρησιμοποιείται σαν λίπασμα στη γεωργία ή, εξαιτίας της υψηλής του περιεκτικότητας σε πυρίτιο, ως πηγή για την προετοιμασία καρβιδίου (silicon carbide) και νιτριδίου (silicon nitride) του πυριτίου. Η πιο διαδεδομένη χρήση του όμως, είναι ως *καύσιμη βιομάζα* σε ειδικούς κλιβάνους για την παραγωγή ατμού, θερμότητας (για την ξήρανση του ρυζιού) ή ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της υψηλής θερμιδικής (θερμογόνου) του δύναμης όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.2. Οι τυπικές τιμές της θερμιδικής του δύναμης κυμαίνονται μεταξύ 15-16.7 MJ/kg ανάλογα την ποικιλία του ρυζιού, την υγρασία και την περιεκτικότητα σε πίτουρο¹¹. Επιπλέον, το ασυνήθιστα υψηλό ποσοστό για φυτά, του ΦΡ σε πυρίτιο σε συνδυασμό με την κυτταρίνη προσδίδουν στο ΦΡ εξαιρετική αντίσταση στην καύση, σε συνήθεις θερμοκρασίες, ενώ ο συνδυασμός πυριτίου-λιγνίνης προσδίδει αντίσταση στην υγρασία και αντιμυκητικές ιδιότητες, ώστε να χρησιμοποιηθεί σαν επιβραδυντής φωτιάς ή μονωτικό υλικό.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά Ελληνικής βιομάζας [47]

Καύσιμο	Υγρασία	Θερμογόνος Ισχύς (Kcal/kg)	Τέφρα
Εύλο υγρό	37%	2500	0-1,5%
Εύλο (φυσική ξήρανση)	15%	3700	0-1,5%
Χαρτί	6%	3500	6%
Φλοιός βαμβακόσπορων	9%	3300	12%
Φλοιός ξηρών καρπών	11-24%	3200-4400	1-4%
Άχυρο	8%	3400	2%
Ορυζοφλοιός	9%	2900	18-20%
Απορρίμματα	13%	3500	16%
<u>εκκοκκιστηρίου βάμβακος</u>			

Από αυτήν την καύση, παράγεται Τέφρα Φλοιού Ρυζιού (ΤΦΡ – Rice Husk Ash, RHA) η οποία αποτελεί περίπου το **18%-20%** του φλοιού ρυζιού και περιέχει το σύνολο των ανόργανων συστατικών του φλοιού του ρυζιού, καθώς και μέρος των οργανικών συστατικών του, εξαιτίας της ατελούς καύσης. Κατά την ανάπτυξή του, το ρύζι απορροφά πυρίτιο από το έδαφος και το ενσωματώνει στην εξωτερική δομή του φλοιού. Κατά την αποτέφρωση του φλοιού του ρυζιού σε υψηλές θερμοκρασίες και την απομάκρυνση μέρους των οργανικών συστατικών του, η συγκέντρωση σε πυρίτιο αυξάνεται και κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 85-98%. Οι σημαντικότεροι παράγοντες [48] που επηρεάζουν την σύσταση και τη δομή της ΤΦΡ είναι η θερμοκρασία, η διάρκεια, η ανάδευση, ο τρόπος καύσης ή αεριοποίησης του φλοιού καθώς και ο ρυθμός ψύξης. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί πως το άμορφο πυρίτιο του ΦΡ αρχίζει να μετατρέπεται σε κρυσταλλικό γύρω τους 700°C, ενώ η πλήρης μετατροπή του ολοκληρώνεται στους 900°C¹⁴. Τυπικές τιμές της χημικής σύστασης της ΤΦΡ δίνονται στον Πίνακα 5¹³.

Πίνακας 5: Τυπική χημική σύσταση ΤΦΡ (% κ.β.)

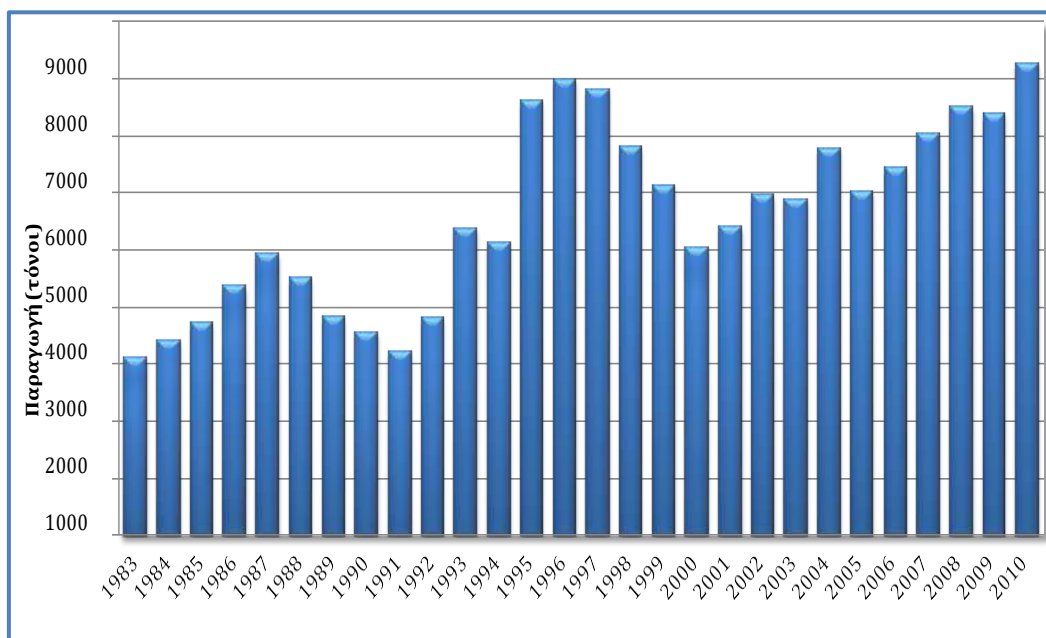
Στοιχείο	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cl
Σύσταση	56.9-97.3	0.58-2.5	0.0-1.75	0.2-1.5	0.12-1.96	Ιχνη-0.54	0.2-2.85	Ιχνη-0.42

Με δεδομένο ότι η παγκόσμια παραγωγή σε ΦΡ ανέρχεται περίπου στους 140.000.000 τόνους ετησίως, η παραγωγή της ΤΦΡ από την καύση του ΦΡ μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 28.000.000 τόνους δημιουργώντας σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα και επιπλέον μειώνει το κέρδος των ορυζοβιομηχανιών καθώς η ταφή της ΤΦΡ είναι δαπανηρή. Για αυτούς τους λόγους, τα τελευταία χρόνια έχουν ενταθεί οι έρευνες για την εξεύρεση πιθανών χρήσεων τόσο του ΦΡ όσο και της ΤΦΡ. Οι κυριότερες χρήσεις που έχουν προταθεί είναι [50]:

- Στην χαλυβουργία για την παρασκευή υψηλής ποιότητας επίπεδου χάλυβα μέσω συνεχούς χύτευσης

- Στην τσιμεντοβιομηχανία ως πρόσθετο στο σκυρόδεμα ή στα (σύνθετα) δομικά υλικά βελτιώνοντας τις ιδιότητές τους
- Σαν υποκατάστατο της ατμισμένης πυριτίας (fumed silica) στο τσιμέντο υψηλής αντοχής
- Στην κατασκευή πυρίμαχων πλίνθων εξαιτίας των μονωτικών ιδιοτήτων και της ανθεκτικότητας στη φωτιά της ΤΦΡ
- Στην παραγωγή υψηλής καθαρότητας διοξειδίου του πυριτίου για κατασκευή τσιπ πυριτίου
- Απομάκρυνση επιβλαβών εντόμων από αποθηκευμένα τρόφιμα
- Πηγή πυριτίου για την παραγωγή ζεολίθων [51]

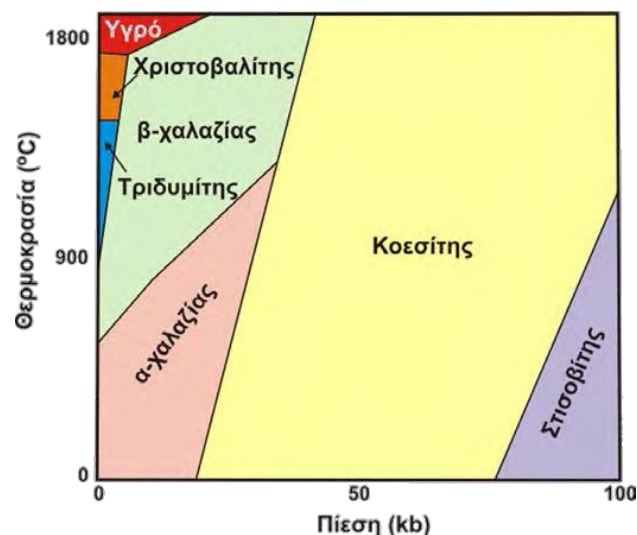
Στην Ελλάδα το 2010 καλλιεργήθηκαν 340.000 στρέμματα ρύζι και παρήχθησαν ~680kg ανά στρέμμα ρύζι, δηλαδή 229.500 τόνοι. Από την επεξεργασία του ρυζιού προέκυψαν περίπου 45.900 τόνοι ΦΡ και από την καύση τους παρήχθησαν περίπου 8.200 τόνοι ΤΦΡ. Υποθέτοντας μέση απόδοση 18% του ΦΡ σε ΤΦΡ κατά την καύση του, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες της ΤΦΡ που παρήχθησαν τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 από το 1983 έως και το 2010. Η αυξητική τάση είναι προφανής όσο και η, πρωτίστως περιβαλλοντική, ανάγκη για αποτελεσματική εκμετάλλευση και αξιοποίηση της ΤΦΡ.



Σχήμα 5: Η Ελληνική παραγωγή ΤΦΡ υπολογισμένη ως 18% επί της παραγωγής ρυζιού

Το κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου της ΤΦΡ

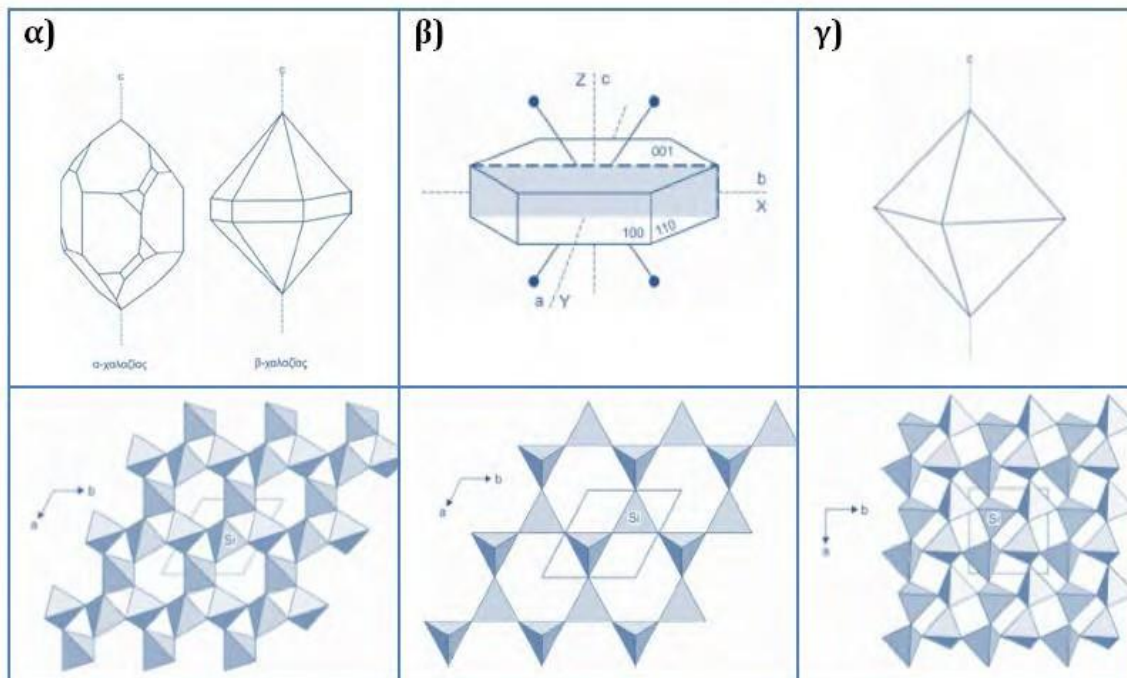
Η ΤΦΡ που λαμβάνεται από τις περισσότερες ορυζοβιομηχανίες από το ανεξέλεγκτο κάψιμο (αποτέφρωση) του φλοιού ρυζιού σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C, αποτελείται συνήθως από μικρό ποσοστό (5-20%) άμορφου διοξειδίου του πυριτίου και κυρίως από **κρυσταλλικό** διοξείδιο του πυριτίου σε ένα μείγμα *χριστοβαλίτη, τριδυμίτη* και περιστασιακά από φάσεις *χαλαζία* για παρατεταμένη διάρκεια καύσης ενώ δεν έχουν αναφερθεί άλλα πολύμορφα του SiO₂ (κοεσίτης, στισοβίτης κ.α.)[52]. Το καθένα από αυτά τα πολύμορφα έχει διακριτή δομή και είναι σταθερό σε ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και χαρακτηρίζεται από μια μορφή υψηλής θερμοκρασίας (β-μορφή) και μια μορφή χαμηλής θερμοκρασίας (α-μορφή), όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 5[53].



Σχήμα 5: Διάγραμμα φάσεων των πολυμόρφων του διοξειδίου του πυριτίου[53]

Όλες οι δομές του διοξειδίου του πυριτίου αποτελούνται από πυριτικά τετράεδρα συνδεδεμένα μεταξύ τους με όλες τις κορυφές, ώστε να σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο κρυστάλλο, όπου κάθε ιόν πυριτίου βρίσκεται σε τετραεδρική διάταξη σε σχέση με το οξυγόνο και κάθε οξυγόνο συντάσσεται μεταξύ δύο πυριτίων. Η αναλογία πυριτίου-οξυγόνου που προκύπτει από αυτή τη διάταξη είναι Si:O=1:2[54]. Ο *χαλαζίας* (*quartz*) είναι από τα πιο σταθερά, ως προς τη σύσταση, ορυκτά και αποτελείται σχεδόν από καθαρό SiO₂, αν και πάντοτε βρίσκονται ίχνη Ti, Fe, Mn, Al και άλλων στοιχείων. Η μορφή του α-χαλαζία (τριγωνικό, χαμηλής θερμοκρασίας) και του β-χαλαζία (εξαγωνικό, υψηλής θερμοκρασίας) δίνεται στην Εικόνα 5α μαζί με το σκαρίφημα της δομής του κρυστάλλου. Ο *τριδυμίτης* (*trydimitite*) αποτελείται βασικά από SiO₂ όμως ποικίλα ποσά Na⁺, K⁺ και Ca²⁺ μπορεί να ενσωματώνονται στα διάκενα του πλέγματος του τριδυμίτη, αφού η δομή του είναι πιο ανοιχτή από τη δομή του χαλαζία, ενώ η αντιστάθμιση του

πλεονάζοντος θετικού φορτίου των κατιόντων επιτυγχάνεται με αντικατάσταση Si από Al. Στην Εικόνα 5β δίνονται η ρομβική (ψευδοεξαγωνική) μορφή του τριδυμίτη μαζί με το σκαρίφημα της δομής του. Η σύσταση του **χριστοβαλίτη** (*crystalobalite*) είναι όμοια με εκείνη του τριδυμίτη αν και η πιο ανοιχτή δομή του χριστοβαλίτη επιτρέπει μεγαλύτερα ποσά Na^+ , K^+ ή Ca^{2+} να καταλαμβάνουν τα διάκενα του πλέγματος με αντίστοιχη αντικατάσταση Si από Al για να διατηρηθεί η ουδετερότητα. Ο χριστοβαλίτης κρυσταλλώνεται ως κυβικός β- χριστοβαλίτης και με τη ψύξη μετατρέπεται σε τετραγωνικό (ψευδοκυβικό) α- χριστοβαλίτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 5γ.



Εικόνα 5: Οι κρύσταλλοι και τα σκαριφήματα της δομής των **α)** χαλαζία, **β)** τριδυμίτη και **γ)** χριστοβαλίτη (κάθετα στον άξονα c). Κάθε τετράεδρο μοιράζεται τα οξυγόνα του με γειτονικά τετράεδρα. Τα παραλληλόγραμμα αντιστοιχούν στις μοναδιαίες κυψελίδες[55].

Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι η σκόνη του κρυσταλλικού πυριτίου στην εργασιακή ατμόσφαιρα (κυρίως ως χαλαζίας ή χριστοβαλίτης), έχει ταξινομηθεί από το Διεθνή Οργανισμό Καρκινικής Έρευνας, IARC (International Agency for Research on Cancer) ως επιβεβαιωμένη *καρκινογόνος* ουσία (κατηγορία 1) για τον ανθρώπινο πνεύμονα[56]. Εφόσον η σκόνη περιέχει ελεύθερο κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου παύει να θεωρείται αδρανής και κατατάσσεται στις ινογόνες, οι οποίες είναι τοξικές και μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των εργαζομένων, όπως την *πυριτίαση* μια από τις πιο συνηθισμένες πνευμονοκονιάσεις του αναπνευστικού συστήματος[57]. Στο τελευταία στάδια της θανατηφόρου πυριτίασης, αναπτύσσονται εμφύσημα, πνευμονική ίνωση, αναπνευστική και καρδιακή ανεπάρκεια ενώ τα κυριότερα συμπτώματα είναι η έντονη δύσπνοια, ο βήχας με πτύελα, τα ακροαστικά, η εύκολη κόπωση και η σοβαρή

απώλεια βάρους. Η αναπνεύσιμη σκόνη κρυσταλλικού πυριτίου μπορεί να είναι αόρατη στο γυμνό μάτι και τόσο ελαφριά ώστε να παραμένει στον αέρα για πολλές ώρες, ταξιδεύοντας μακρινές αποστάσεις και επηρεάζοντας ακόμη και τις γειτονικές περιοχές. Για τον ακριβή προσδιορισμό της επικινδυνότητας, πρέπει να πραγματοποιούνται αναλύσεις και μετρήσεις τόσο για το εισπνεύσιμο όσο και για το αναπνεύσιμο κλάσμα της αιωρούμενης σκόνης[58]. Το εισπνεύσιμο κλάσμα αποτελείται από όλα τα αιωρούμενα σωματίδια που μπορούν να εισπνευσθούν από τη μύτη και το στόμα ενώ το αναπνεύσιμο κλάσμα απαρτίζεται από σωματίδια μικρής διαμέτρου, που μπορούν να εναποτεθούν στην περιοχή των πνευμονικών κυψελίδων. Η κλάση αυτή περιλαμβάνει τις σκόνες που κυρίως ευθύνονται για πνευμονοκονίαση. Η οριακή τιμή έκθεσης σύμφωνα με TLV (ACGIH/2009) είναι 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για το ελεύθερο κρυσταλλικό οξείδιο του πυριτίου στην αναπνεύσιμη σκόνη και 3 mg/m^3 για αδρανή ή απλά ενοχλητική αναπνεύσιμη σκόνη.

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Τοποθέτηση Θέματος

Τα γεωπολυμερή είναι εναλλακτικά υλικά του τσιμέντου, τα οποία έχουν τη δυνατότητα μείωσης των εκπομπών CO₂ και της καταναλισκόμενης ενέργειας για την παραγωγή δομικών υλικών. Στο πλαίσιο αυτό, η βιομηχανία επιδιώκει συνεχώς την παραγωγή προϊόντων με απόδοση τουλάχιστον συγκρίσιμη με αυτή του συμβατικού τσιμέντου και με το ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Τα παραδοσιακά γεωπολυμερή γνωστά και ως two-part γεωπολυμερή δημιουργούνται από μια Αργυλοπυριτική πρώτη ύλη και ένα αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης.

Συνήθως το διάλυμα αυτό είναι είτε διάλυμα NaOH είτε διάλυμα KOH. Τα two-part γεωπολυμερή παρουσιάζουν ικανοποιητικές αντοχές συγκριτικά με το Τσιμέντο (clinker).

Παρ' όλα αυτά η χρησιμοποίησή τους στη βιομηχανία καθίσταται δύσκολη έως αδύνατη λόγω του καυστικού διαλύματος ενεργοποίησης του οποίου η μεταφορά, αποθήκευση και η γενικότερη διαχείρισή τους, μπορεί να προκαλέσει κινδύνους λόγω των μεγάλων όγκων καυστικών διαλυμάτων.

Για αυτό το λόγο, δημιουργήθηκε η ανάγκη για μια εξέλιξη των γεωπολυμερών με γεωπολυμερή ακίνδυνα και φιλικά στη χρήση τους.

Έτσι δημιουργήθηκαν τα one-part γεωπολυμερή (just-add-water) στα οποία η Αργυλοπυριτική πρώτη ύλη, η οποία μπορεί να είναι Ιπτάμενη Τέφρα (FA), Καολίνης κ.α αναμειγνύεται με στερεούς ενεργοποιητές και μια ακόμα πηγή πυριτίου που επιταχύνει την ταχύτητα αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Τα παραπάνω συνθέτουν ένα dry mix το οποίο με την προσθήκη H₂O δημιουργούν το τελικό γεωπολυμερές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζεται η δυνατότητα αντικατάστασης των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των one-part γεωπολυμερών, με κάποια φυσική ουσία που προκύπτει από εκμετάλλευση κάποιου αποβλήτου και συγκεκριμένα την τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA).

Εξετάζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες η τέφρα φλοιού ρυζιού αναμειγμένη με στερεό NaOH, μπορεί να λειτουργήσει ως εναλλακτικός στέρεος ενεργοποιητής για τη σύνθεση one-part γεωπολυμερούς το οποίο έχει ως αργυλοπυριτική πρώτη ύλη την ιπταμένη τέφρα.

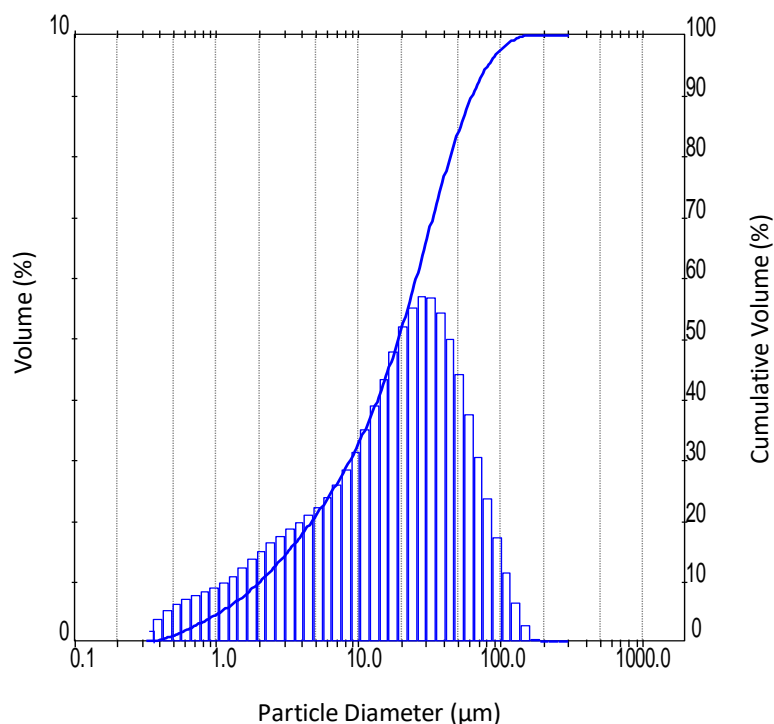
Τέλος, εξετάζονται οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών των συνθέσεων και συγκρίνονται με εκείνες τόσο των εμπορικών one-part γεωπολυμερών όσο και με εκείνες των two-part γεωπολυμερών.

2.2 Πρώτες Ύλες

Ως πρώτη ύλη για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα (FA) προερχόμενη από την μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΔΕΗ στη Μεγαλόπολη. Αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη στους ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς και έχει πλούσιο αργιλοπυριτικό περιεχόμενο. Για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι στερεοί ενεργοποιητές και μίγματα αυτών: NaOH, Na₂SiO₃, και τέφρα από φλοιό Ρυζιού. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας φαίνεται στον Πίνακα 8 ενώ η κοκκομετρία της στην εικόνα 6.

Πίνακας 8. Χημική Σύσταση ιπτάμενης τέφρας (%κ.β.)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI
40,60	20,58	3,33	11,61	1,19	0,72	0,23	0,90	1,10	0,85	0,06	16,70

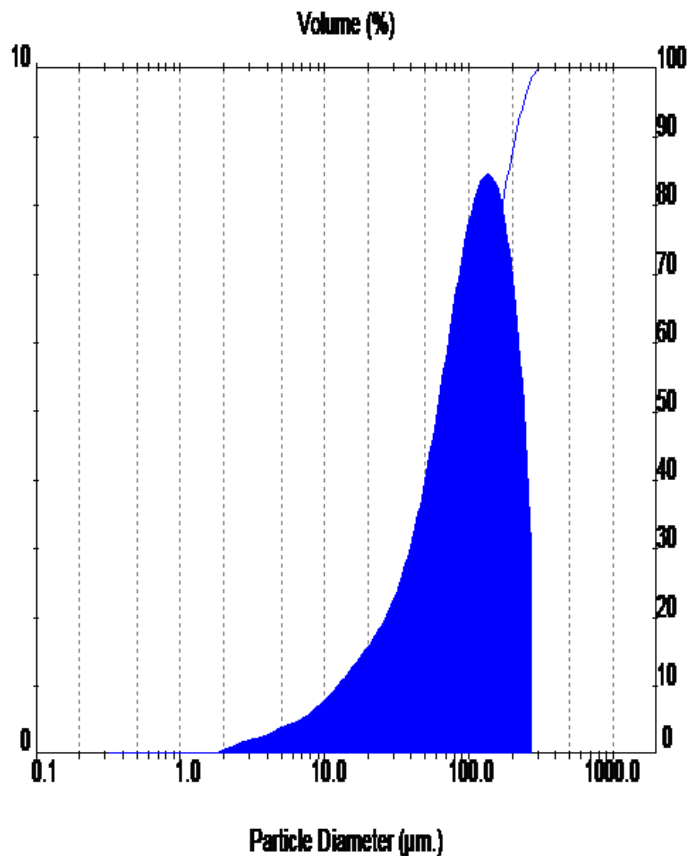


Εικόνα 6. Η Κοκκομετρία της Ιπτάμενης Τέφρας(FA)

Για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι στερεοί ενεργοποιητές και μίγματα αυτών: NaOH, Na₂SiO₃, και τέφρα από φλοιό Ρυζιού (RHA). Ο φλοιός ρυζιού συλλέχτηκε από αποθήκες αργοκτηνοτροφικών αποβλήτων. Η χημική σύσταση της τέφρας φλοιού ρυζιού φαίνεται στον Πίνακα 9 ενώ η κοκκομετρία της στην εικόνα 7.

Πίνακας 9. Χημική Σύσταση τέφρας φλοιού Ρυζιού (RHA) (%κ.β.)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI
90,406	0,000	0,059	1,037	0,523	2,247	0,000	0,325	0,003	1,070	0,148	4,200



Εικόνα 7. Η Κοκκομετρία της Τέφρας Φλοιού Ρυζιού (RHA)

2.3 Σύνθεση στερεών ενεργοποιητών

Για τη σύνθεση των στερεών ενεργοποιητών χρησιμοποιήθηκε μείγμα RHA με στερεό NaOH. Για αυτό το μείγμα, διεξήχθησαν πειράματα έτσι ώστε να εξεταστούν ορισμένοι παράγοντες.

Οι παράγοντες που εξεταστήκαν ήταν: Οι λόγοι $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, (1/1, 2/1, 3/1), οι θερμοκρασίες έψησης (150°C, 250°C, 330°C, 450°C) καθώς και η χρονική διάρκεια των εψήσεων (0.5h, 1h, 2h, 3h).

Οι λόγοι που αναφέρονται παραπάνω αντιστοιχούν σε μοριακούς λόγους και έχουν προκύψει με την χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε σε προηγούμενη εργασία για να παραληφθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα γεωπολυμερών της Ιπτάμενης Τέφρας, κάνοντας χρήση διαλύματος ενεργοποίησης (2-part).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστοι λόγοι που πήραμε από την παραπάνω διαδικασία, για να ελεγχθεί η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων. Η βέλτιστη σύνθεση απαιτούσε ο μοριακός λόγος του πυριτίου συνολικά στο στερεό μίγμα προς το αργίλιο της πρώτης ύλης $\text{Si}/\text{Al}=2,18$ ή ο μοριακός λόγος των αλκαλίων που περιέχεται στο στερεό μίγμα ενεργοποίησης σε σχέση με το αργίλιο της πρώτης ύλης $\text{Na}/\text{Al}=1$. Οι λόγοι αυτοί διατηρήθηκαν σταθεροί και στις one-part συνθέσεις για λόγους σύγκρισης.

Τα παραπάνω δείγματα αφού ψηθήκαν, συλλέχτηκαν και λειοτριβήθηκαν σε αχάτη έτσι ώστε να βρεθούν σε μορφή πούδρας.

Πίνακας 10. Πίνακας ορισμού δειγμάτων

MIX ID	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Μοριακός λόγος	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Έψησης
1SS_0.5H_330C	1	330	0.5h
1SS_1H_330C	1	330	1h
1SS_2H_330C	1	330	2h
1SS_3H_330C	1	330	3h
1SS_1H_150C	1	150	1h
1SS_1H_250C	1	250	1h
1SS_1H_450C	1	450	1h
2SS_NH_1H_330C	2	330	1h
3SS_NH_1H_330C	3	330	1h

Σύντμηση: "1SS": Μοριακός λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$, "2SS": Μοριακός λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$, "3SS": Μοριακός λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$, "NH": NaOH, "H": Διάρκεια έψησης σε ώρες, "C": Θερμοκρασία έψησης σε °C

2.4 Σύνθεση γεωπολυμερών

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών, η ιπτάμενη τέφρα ζυγίστηκε και αναμίχθηκε με τους στερεούς ενεργοποιητές για 3 λεπτά. Ακολούθησε προσθήκη νερού με συνεχή ανάδευση του μίγματος για περίπου 6 λεπτά. Ο λόγος στερεά/νερό ρυθμίστηκε έτσι ώστε όλες οι πάστες να έχουν παρόμοια εργασιμότητα. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τις 3 συνθέσεις των γεωπολυμερών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11). Το μίγμα μεταφέρθηκε σε κυβικές μήτρες διαστάσεων 50mmx50mmx50mm και η ωρίμανση των δοκιμών ολοκληρώθηκε μετά από 48 ώρες στους 70°C. Τα δοκίμια αποθηκεύτηκαν αεροστεγώς σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την ημέρα μέτρησης των μηχανικών αντοχών σε μονοαξονική θλίψη (την 7^η ημέρα από την ημέρα σύνθεσης).

Πίνακας 11. Πίνακας ποσοτήτων πρώτων υλών συνθέσεων γεωπολυμερών

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ				
	ΙΠΤΑΜ ΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (g)	NaOH (g)	ΝΕΡΟ (g)
1P_1SS_1H_150C	500	124,8			163,94
1P_2SS_NH_1H_150C	500		92,11	41,12	232,31
1P_1SS_1H_330C	500	124,8			166,94

Σύντμηση: “1P”: One-part γεωπολυμερή

2.5 Τεχνικές Ανάλυσης

2.5.1 Περίθλαση ακτινών Χ

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

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

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

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτινών Χ Bruker D8 ADVANCE. Είναι ένα όργανο, το οποίο χρησιμοποιεί έναν σωλήνα ακτινών Χ με άνοδο Cu ως κύρια πηγή δέσμης ακτινών Χ. Εκπέμπει 8 kV με αντίστοιχο μήκος κύματος 1,54 Å και λειτουργεί στα 40 kV και 40 mA. Ο ανιχνευτής κινείται τόσο γρήγορα όσο η πηγή, ενώ το δείγμα παραμένει ακίνητο.

Οι συνθήκες μέτρησης για τα δείγματα του πειράματος ήταν: γωνία 2θ με εύρος 10° - 70° και βήμα μέτρησης $0,1^\circ/\text{sec}$. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν αξιολογήθηκαν με λογισμικό Diffrac.Eva v3.1.



Εικόνα 8. Περιθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE

2.5.2 Ποσοτικοποίηση δειγμάτων με χρήση λογισμικού Topas

Στη συνέχεια των μετρήσεων XRD που είχαν ως σκοπό να απεικονίσουν ποιοτικά τις κρυσταλλικές φάσεις των πυριτικών αλκαλιών, τα δείγματα υπέστησαν και ποσοτική ανάλυση με σκοπό να προσδιοριστεί το ποσοστό της κρυσταλλικής και της αμορφής φάσης σε κάθε περίπτωση.

Επιλέχθηκε η ανάλυση αυτή να γίνει σε όλα τα δείγματα εκτός από τα 2SS_NH_1H_330C και 3SS_NH_1H_330C διότι σε αυτά είχε προσδιοριστεί εξ αρχής μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ ότι δεν δημιουργούν καμία κρυσταλλική φάση.

Συνεπώς δεν ήταν δυνατή οποιαδήποτε ποσοτικοποίηση της κρυσταλλικότητας τους διότι στην ποιοτική ανάλυση εμφανίστηκαν πλήρως άμορφα.

Για την ποσοτική ανάλυση ζυγίστηκε εκ νέου συγκεκριμένη ποσότητα από το κάθε δείγμα (1,4000 g) και σε αυτό προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα από γνωστή ένωση, ZnO (0,1540g). Τα δείγματα οδηγήθηκαν εκ νέου σε μέτρηση XRD με συνθήκες μέτρησης, γωνία 2θ με εύρος 10°-70°, βήμα 0,02°/sec και προστέθηκε περιστροφή με ρυθμό 15 (1/min). Στη συνέχεια τα αποτελέσματα αυτής επεξεργαστήκαν με χρήση του λογισμικού TOPAS.

2.5.3 Διαλυτοποιήσεις

Τα πυριτικά αλκάλια είναι γενικά ευδιάλυτα στο νερό. Συγκεκριμένα όσο χαμηλότερος ο μοριακός λόγος του νατρίου προς το πυρίτιο, τόσο πιο ευδιάλυτα είναι ενώ όσο αυτός αυξάνεται γίνονται πιο δυσδιάλυτα. Έτσι, για κάθε ένα από τα δείγματα ζυγίστηκε συγκεκριμένη ποσότητα και προσδιορίστηκε η διαλυτότητά του στο νερό.

Οι διαλυτοποιήσεις αυτές έγιναν με σκοπό να προσδιοριστεί τί ποσοστό του δείγματος είναι διαλυτό στο νερό και να εκτιμηθεί κατά πόσο τα πυριτικά αλκάλια εμπεριέχονται εκτός από την κρυσταλλική και στην άμορφη φάση του κάθε δείγματος.

2.5.4 Μέτρηση θλιπτικών αντοχών

Μια από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών, την οποία ελέγχουμε και στην παρούσα εργασία είναι η αντοχή σε θλίψη. Για τις δοκιμές αντοχών σε θλίψη χρησιμοποιήθηκε η πρέσα MATEST, E181N με μέγιστο φορτίο τα 3000 kN. Η πρέσα ασκούσε σταθερά αυξανόμενο φορτίο πάνω στο δοκίμιο με ρυθμό φόρτωσης 1.5 kN/s μέχρι το σημείο της αστοχίας, δηλαδή μέχρι τη θραύση του δοκιμίου. Τα δοκίμια έπρεπε να έχουν όσο το δυνατόν λιγότερες επιφάνειες για να έχουμε ομοιόμορφη κατανομή του φορτίου αλλά και ίδιες διαστάσεις. Επομένως παρασκευάζονταν τρία δοκίμια για να προκύψει καλύτερη μέση τιμή.



Εικόνα 9. Απεικόνιση της πρέσας MATEST, E181N

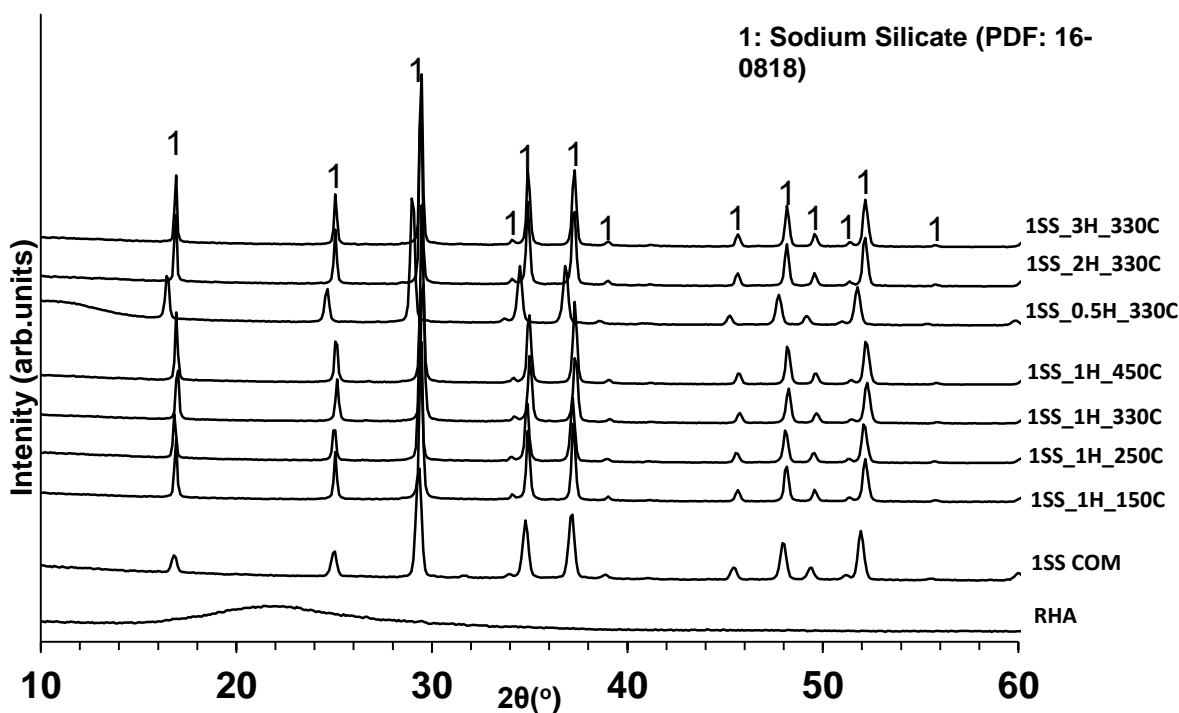
3. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

3.1 Χαρακτηρισμός στερεών ενεργοποιητών

3.1.1 Φάσεις με περίθλαση ακτίνων Χ

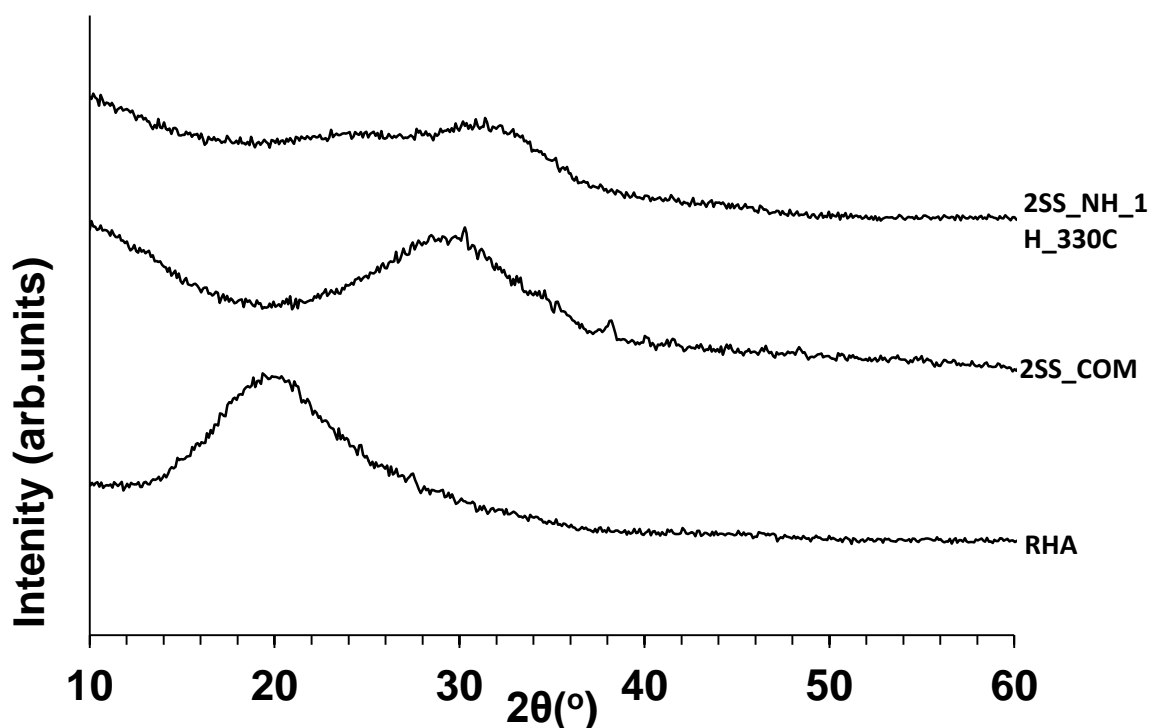
Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων του XRD με χρήση του λογισμικού Diffrac.Eva v3.1 πρόέκυψαν τα παρακάτω σχήματα.

Το πρώτο αφορά τα δείγματα με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$ (Σχήμα 6) ενώ το δεύτερο αναφέρεται στο δείγμα με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2/1$ (Σχήμα 7)



Σύντμηση: "COM": εμπορικό δείγμα

Σχήμα 6. Διάγραμμα XRD για την RHA και των πυριτικών νατρίων με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$



Σχήμα 7. Διάγραμμα XRD για την RHA και των πυριτικών νατρίων με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2/1$

Φαίνεται ότι τα δείγματα με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$, εμφανίζουν κοινές κορυφές με τον εμπορικό στερεό ενεργοποιητή και δημιουργούν κοινές κρυσταλλικές φάσεις με εκείνον.

Αντίθετα, το δείγμα 1P_2SS_NH_1H_330C δεν εμφανίζει καμία κρυσταλλικότητα όπως συμβαίνει και με τον αντίστοιχο εμπορικό ενεργοποιητή. Είναι δηλαδή πλήρως άμορφο. Συνεπώς δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί τι ενώσεις περιέχονται σε αυτό. Το ίδιο συμβαίνει και με το δείγμα 1P_3SS_NH_1H_330C και για αυτό δεν συμπεριλήφθηκε στο παραπάνω σχήμα.

3.1.2 Ποσοτικοποίηση % Κρυσταλλικών φάσεων

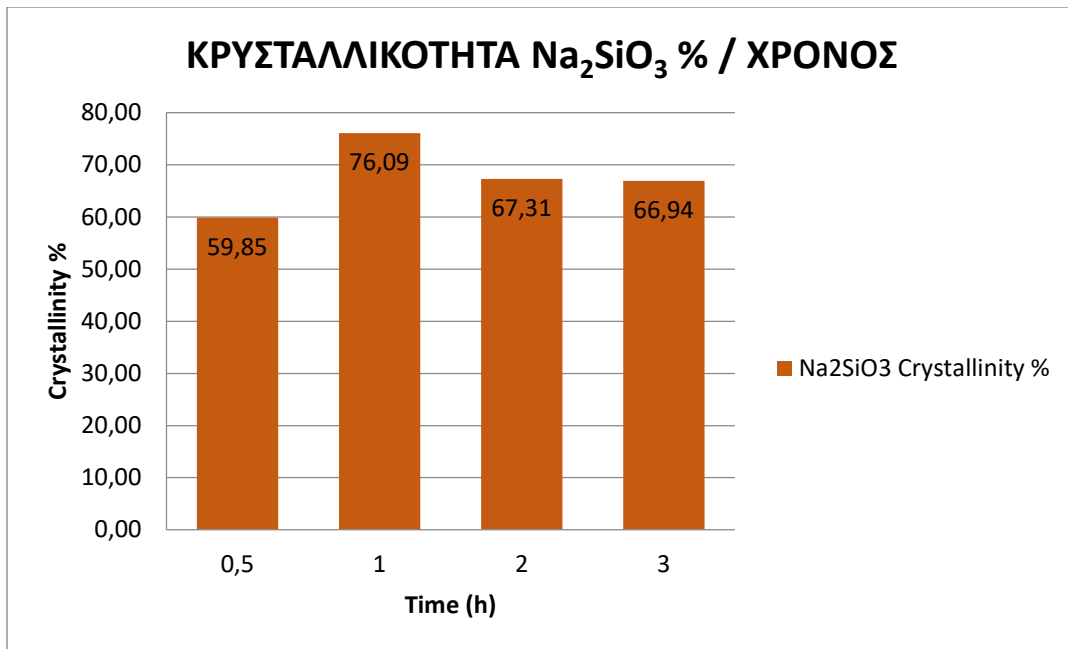
Τα αποτελέσματα της ποσοτικοποίησης των κρυσταλλικών φάσεων με τη χρήση του λογισμικού Topas παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12)

Πίνακας 12: Κρυσταλλικότητα δειγμάτων

Exp id	Na ₂ SiO ₃ %	Amorphus %
1SS_1H_150C	66,80	33,20
1SS_1H_250C	68,93	31,07
1SS_1H_330C	76,09	23,91
1SS_1H_450C	75,50	24,50
1SS_0.5H_330C	59,85	40,00
1SS_2H_330C	67,31	32,70
1SS_3H_330C	66,94	33,06

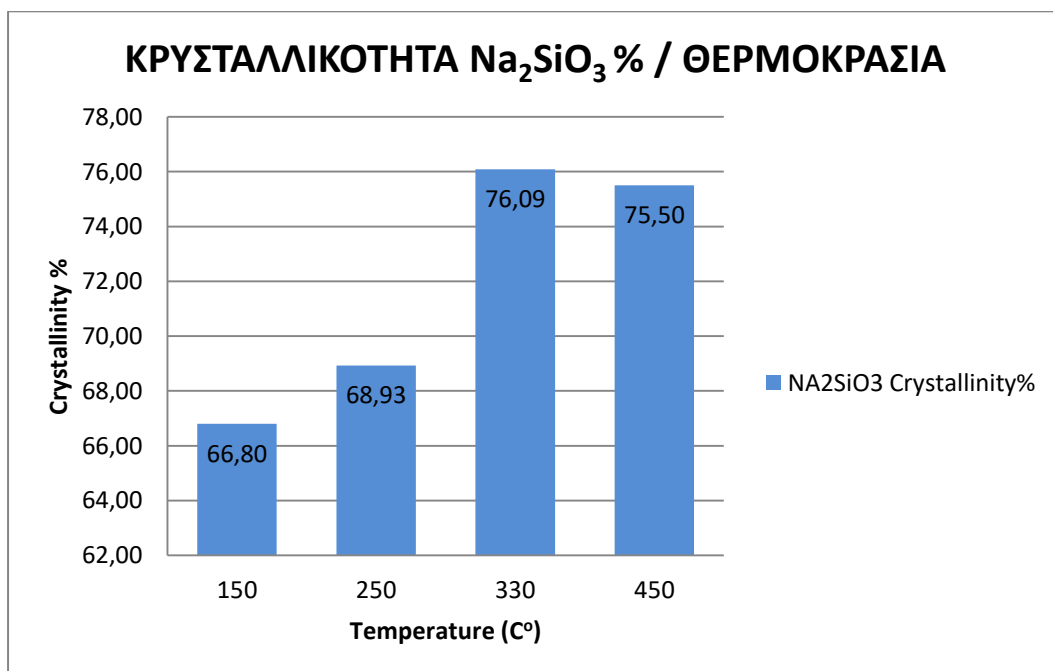
Από τα παραπάνω φαίνεται πως η αύξηση της χρόνου έψησης των δειγμάτων από 0.5 σε 1 ώρα, δημιουργεί σημαντική αύξηση στην κρυσταλλικότητα των πυριτικών αλκαλίων ενώ από εκεί και πέρα, όσο αυξάνεται ο χρόνος έψησης, η κρυσταλλικότητα μειώνεται ελαφρά και πααμένει σταθερή.

Αυτό απεικονίζεται στο διάγραμμα 3.



Διάγραμμα 3. Η επίδραση του χρόνου έψησης στην κρυσταλλικότητα

Όσον αφορά τη θερμοκρασία φαίνεται ότι η αύξηση στην θερμοκρασία έψησης παρουσιάζει αύξηση στην κρυσταλλικότητα των πυριτικών αλκαλίων έως ότου φτάσει να δημιουργήσει ένα πλατό όπου εκεί παραμένει σταθερή. Αυτά απεικονίζονται στο διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4. Η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στην κρυσταλλικότητα

3.1.3 Αποτελέσματα Διαλυτοποιήσεων

Τα αποτελέσματα των διαλυτοποιήσεων των δειγμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 13):

Πίνακας 13. Αποτελέσματα Διαλυτοποιήσεων δειγμάτων RHA/NaOH

Δείγμα	Δείγμα (g)	ΐζημα (g)	Διαλυτοποίηση(%)
1SS_0.5H_330C	1,0004	0,0172	98,28069
1SS_1H_330C	1,0001	0,0287	97,13029
1SS_2H_330C	1,0003	0,0213	97,87064
1SS_3H_330C	1,0004	0,0157	98,43063
1SS_1H_150C	1,0002	0,0177	98,23035
1SS_1H_250C	1,0001	0,0185	98,15018
1SS_1H_450C	1,0004	0,0354	96,46142
2SS_NH_1H_330C	1,0002	0,8990	10,11798
3SS_NH_1H_330C	1,0001	0,9695	3,059694

Από τις διαλυτοποιήσεις φαίνεται ότι για όλα τα δείγματα με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$ η ποσότητα που διαλυτοποιείται στο νερό προσεγγίζει το 100%. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι όλη η ποσότητα της πρώτης ύλης (RHA) έχει αντιδράσει πλήρως. Γνωρίζοντας ότι το οξείδιο του πυριτίου από το οποίο αποτελείται το RHA είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, σε περίπτωση που είχε παραμείνει πρώτη ύλη στο τελικό μίγμα, θα φαινόταν στο βάρος του ιζήματος.

Για αυτό το λόγο γίνεται η παραδοχή ότι πυριτικά αλκάλια υπάρχουν και στην άμορφη φάση των δειγμάτων αυτών και όχι μόνο στην κρυσταλλική γιατί είναι γνωστό ότι τα πυριτικά αλκάλια διαλύονται πλήρως στο νερό. Αντίθετα, όσο αυξάνεται ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ σε 2/1 και 3/1, η διαλυτότητα πέφτει κατακόρυφα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η έλλειψη νατρίου εμποδίζει την πλήρη μετατροπή της πρώτης ύλης σε πυριτικό νάτριο.

Τέλος, συγκρίνοντας τις τιμές διαλυτότητας των παρασκευασμένων στο εργαστήριο δειγμάτων με τα αντίστοιχα εμπορικά πυριτικά αλκάλια, διαπιστώνεται ότι το RHA/NaOH παρουσιάζει παρόμοιες τιμές διαλυτότητας για λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$ όπου η διαλυτότητα του εμπορικού είναι 99,1 %, ενώ για λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2/1$ απέχει σημαντικά, αφού η διαλυτότητα του εμπορικού είναι 99,2%.

3.2 Χαρακτηρισμός Συνθέσεων Γεωπολυμερών

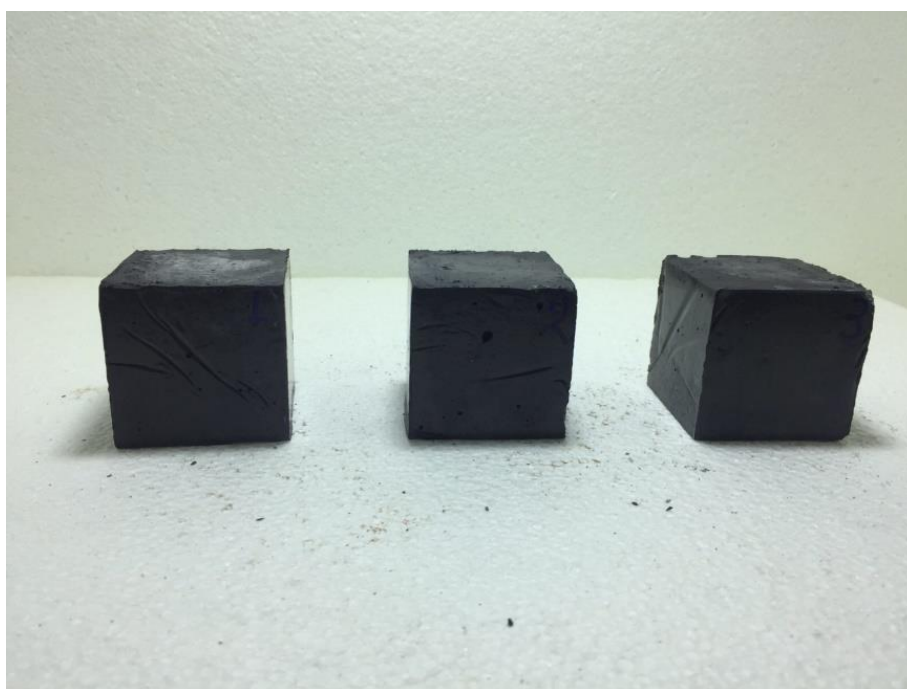
Από τον έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων (Έλεγχος Κρυσταλλικότητας Δειγμάτων, Ποσοτικοποίηση δειγμάτων, Διαλυτοποιήσεις δειγμάτων), έγινε επιλογή τριών δειγμάτων από τα αρχικά 9 για να χρησιμοποιηθούν ως στερεοί ενεργοποιητές για την σύνθεση γεωπολυμερών με ιπτάμενη τέφρα των οποίων οι αντοχές θα εξετασθούν.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως στερεοί ενεργοποιητές ήταν τα 1SS_1H_150C, 1SS_1H_330C, και 2SS_NH_1H_330C. Η επιλογή τους έγινε για να εξεταστεί το κατά πόσο η αύξηση της κρυσταλλικότητας του RHA/NaOH επηρεάζει τις τελικές αντοχές του γεωπολυμερούς καθώς επίσης και για να διερευνηθεί η πιθανότητα ικανότητας του πλήρως άμορφου 2SS_NH_1H_150C να δίνει ικανοποιητικές αντοχές.

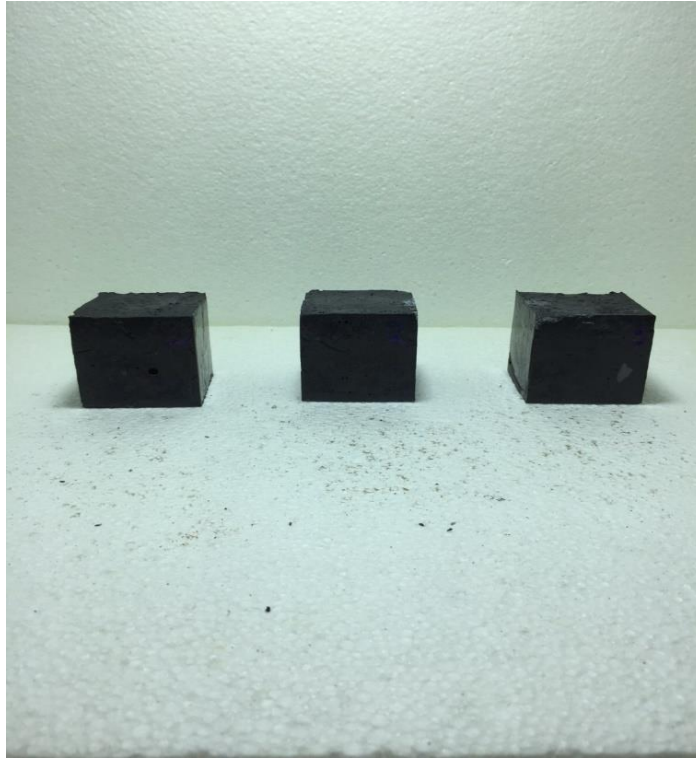
Τα δοκίμια 7 μέρες μετά την σύνθεση τους αφαιρέθηκαν από τις μήτρες σύνθεσης, μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους, ζυγίστηκαν και στη συνέχεια μετρήθηκαν οι αντοχές τους. Προκειμένου να διασφαλιστεί η επαναληψιμότητα των πειραμάτων, για την κάθε σύνθεση φτιάχτηκαν 3 δοκίμια.

Παρακάτω απεικονίζονται τα δοκίμια όπως ήταν όταν ξεκαλουπώθηκαν.

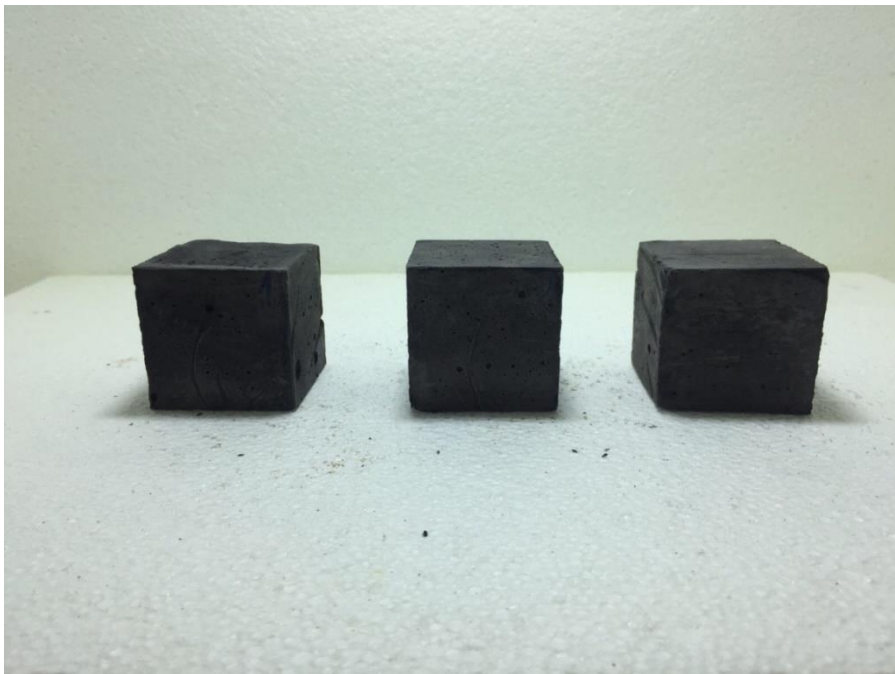
Σύντμηση: “2P”: Two-part γεωπολυμερή



Εικόνα 10. Σύνθεση 1P_1SS_1H_150C



Εικόνα 11. Σύνθεση 1P_1SS_1H_330C



Εικόνα 12. Σύνθεση 1P_2SS_NH_1H_150C

Στον Πίνακα 13 φαίνονται τα αποτελέσματα των προαναφερομένων μετρήσεων διαστάσεων, βάρους και πυκνότητας που έγιναν στα δοκίμια καθώς και οι μέσες αντοχές θλίψης των δοκιμίων σύνθεσης όπως αυτές προέκυψαν από τις μετρήσεις που έγιναν στην πρέσα μέχρι την θραύση τους.

*Για τον υπολογισμό της αντοχής θλίψης της σύνθεσης 1P_1SS_1H_330C δεν λήφθηκε υπόψη η αντοχή του 3^{ου} δοκιμίου διότι θεωρήθηκε ότι υπήρξε αστοχία στην μέτρηση.

Πίνακας 14. Οι μετρήσεις διαστάσεων, επιφάνειας, βάρους και πυκνότητας των δοκιμίων των συνθέσεων και οι τιμές θλιπτικών αντοχών των τελικών γεωπολυμερών

ΔΕΙΓΜΑ	ΛΟΓΟΣ s/l	ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm ³)	ΘΛΙΠΤΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ (MPa)	Μ.Ο. (MPa)
2P	3,47	1	1,73	66,03	62,25
		2	1,72	58,67	
		3	1,72	62,04	
1P_1SS_1H_150C	3,81	1	1,84	62,08	63,20
		2	1,85	60,53	
		3	1,80	65,87	
1P_2SS_NH_1H_150C	2,72	1	1,62	4,88	4,18
		2	1,62	4,43	
		3	1,61	3,24	
1P_1SS_1H_330C	3,740	1	1,81	49,31	50,43
		2	1,79	51,56	
		3	1,75	32,14	

Από τον παραπάνω πίνακα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι συνθέσεις που είχαν ως στερεό ενεργοποιητή, πυριτικά αλκάλια με λόγο Si/Al = 1/1, (1P_1SS_1H_150C , 1P_1SS_1H_330C), εμφανίζουν δοκίμια με μεγαλύτερο βάρος και μεγαλύτερη πυκνότητα, δηλαδή πιο συμπαγή.

Αντίθετα, η σύνθεση 1P_2SS_NH_1H_150C εμφανίζει λιγότερο πυκνά δοκίμια ή διαφορετικά δοκίμια με μικρότερο βάρος.

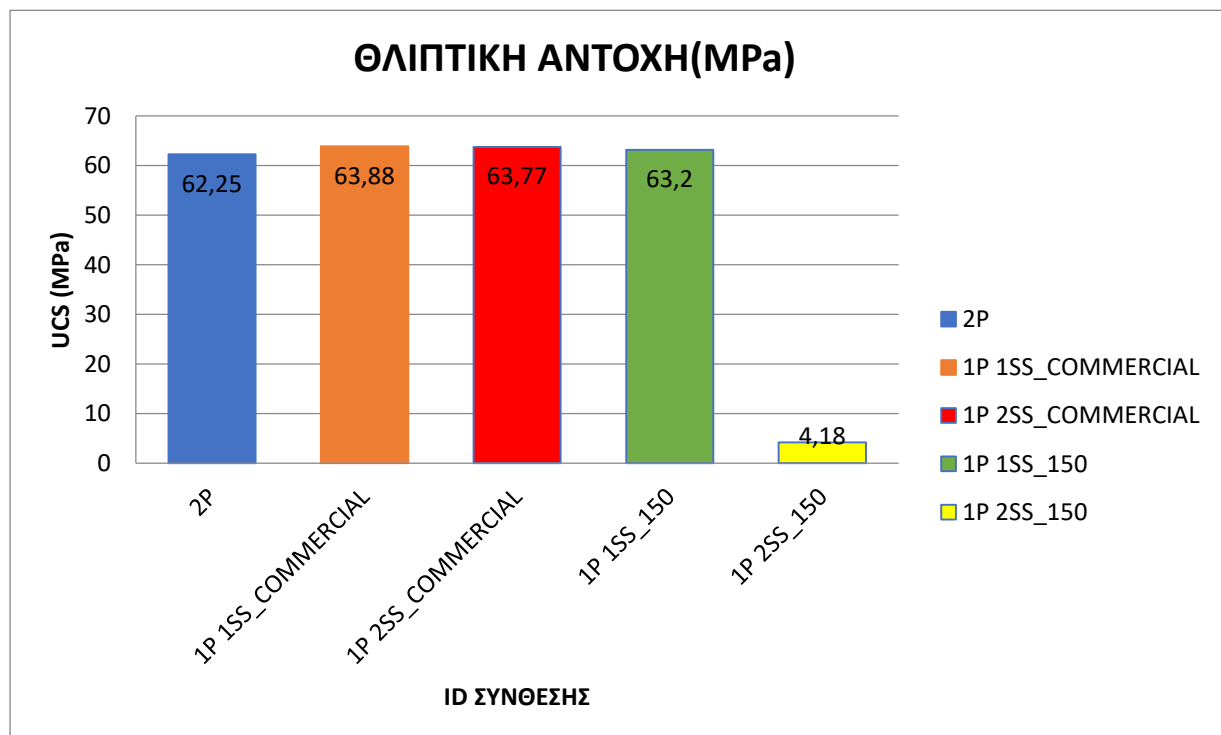
Αυτό εξηγείται και από τους λόγους υγρών/στερεών (s/l) όπου για τις συνθέσεις με λόγο Si/Al=1/1 ο λόγος s/l είναι σημαντικά μεγαλύτερος δηλαδή τα στερεά είναι περισσότερα από τα υγρά.

Όσον αφορά τις αντοχές θλίψης, φαίνεται ότι με την αντικατάσταση των καυστικών στερεών ενεργοποιητών με άνυδρο πυριτικό νάτριο Na₂SiO₃ διατηρώντας ως πηγή

πρόσθετου διαλυτού πυριτίου το RHA, οι θλιπτικές αντοχές έμειναν στα ίδια επίπεδα(1P_1SS_150C).

Αντίθετα, με την χρήση διπλάσιας ποσότητα άνυδρου πυριτικού νατρίου Na_2SiO_3 , ως ταυτόχρονη πηγή νατρίου και πυριτίου, τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά (1P_2SS_150C).

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 6) φαίνονται οι θλιπτικές αντοχές όλων των εργαστηριακών συνθέσεων, του 2-part $\text{NaOH}+\text{sol Si}$, καθώς και των εμπορικών 1-part με λόγους $\text{Si}/\text{Al}=1/1$ και $\text{Si}/\text{Al}=2/1$.



Διάγραμμα 5. Θλιπτική αντοχή δειγμάτων σε σχέση με τους χρησιμοποιούμενους ενεργοποιητές

Από το διάγραμμα 6, προκύπτει ότι η σύνθεση 1P_1SS_1H_150C δίνει πολύ ικανοποιητικές αντοχές, ισάξιες με τα αντίστοιχα εμπορικά one-part γεωπολυμερή αλλά και με το 2-part $\text{NaOH}+\text{sol Si}$. Φαίνεται ότι η πλήρως άμορφη φάση (1P_2SS_150) δεν εμπεριέχει την ποσότητα πυριτικού νατρίου που χρειάζεται για να επιτευχθούν ικανοποιητικές αντοχές και αδυνατεί να προσεγγίσει τις αντοχές του αντίστοιχου εμπορικού.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα (Διάγραμμα 6) της επίδρασης της κρυσταλλικότητας των εψήσεων του RHA/NaOH στους 150 °C και στους στις 330 °C αντίστοιχα. Η σύνθεση 1P_1SS_330C , εμφανίζει ικανοποιητικές αντοχές, ελαφρώς μειωμένες σε σχέση με την 1P_1SS_150C η οποία έχει και χαμηλότερη κρυσταλλικότητα. Επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της κρυσταλλικότητας του RHA/NaOH που επέρχεται με την έψηση σε μεγαλύτερη θερμοκρασία μειώνει τις αντοχές του τελικού γεωπολυμερούς.



Διάγραμμα 6. Η επίδραση της κρυσταλλικότητας στις αντοχές του γεωπολυμερούς

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κύριο πρόβλημα της χρήσης των γεωπολυμερών έγκειται στα καυστικά διαλύματα ενεργοποίησής τους. Έτσι δημιουργείται πρόβλημα στην χρήση και την εμπορευματοποίησή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Τα one-part γεωπολυμερή (just add-water) επιλύουν αυτό το πρόβλημα αφού αποτελούν στερεά μίγματα μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και ενεργοποιητών που χρησιμοποιούνται όπως και το τσιμέντο, με απλή προσθήκη νερού.

Από την εργασία προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

- Η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA) είναι ένα αγροκτηνοτροφικό απόβλητο που διατίθεται σε αφθονία και αποτελείται κυρίως από άμορφο διοξείδιο του Si. Μίγματα τέφρας φλοιού ρυζιού και NaOH, μπορούν να μετατραπούν σε πυριτικό νάτριο μετά από ήπια θερμική επεξεργασία. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε κατά πόσο το προϊόν αυτής της θερμικής επεξεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενεργοποιητής για το γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας.
- Το είδος των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας εξαρτώνται από την αναλογία τέφρας φλοιού ρυζιού και NaOH, τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης. Τα μίγματα RHA και NaOH, με λόγο $SiO_2/Na_2O=1$, κατά την έψηση, μετατρέπονται σε κρυσταλλικό και άμορφο Na_2SiO_3 . Η αύξηση του λόγου $SiO_2/Na_2O=1$ στο μίγμα πρώτων υλών οδηγεί στην παραλαβή άμορφου προϊόντος.
- Η αύξηση του χρόνου έψησης και η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης αυξάνουν την κρυσταλλικότητα των στερεών ενεργοποιητών και μειώνουν τις αντοχές των αντίστοιχων γεωπολυμερών.
- Μίγμα τέφρας φλοιού ρυζιού και NaOH, με λόγο $SiO_2/Na_2O=1$, μετά από έψηση σε $150\text{ }^\circ\text{C}$ επί 1 ώρα, μπορεί να αντικαταστήσει τους κλασικούς υγρούς ενεργοποιητές χωρίς να υποβαθμιστεί καθόλου η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών.

5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R.J. Flatt, N. Roussel, C.R. Cheeseman, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 2787–2798.
2. E. Gartner, H. Hirao, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 126–142.
3. R.M. Andrew, Earth Syst. Sci. Data. Discuss. (2017) In review <https://doi.org/10.5194/essd-2017-77>.
4. Ο. Πανίτσα, Δ. Κιούπης, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ,, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 12ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής 2019
5. EC Policy framework for climate and energy from 2020 to 2030-COM(2014) 0015 (2014) Brussels.
6. Erich D. Rodríguez, Article in Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials, February 2016, , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Journal of Chemical Technology and biotechnology, Feb. 2016
7. Αντωνοπούλου Σοφία: Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης γεωπολυμερών ως επισκευαστικών υλικών δομικών στοιχείων , μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2012
8. Νικολαΐδης Ανδρέας: Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοκυρίτη Κύπρου, διπλωματική εργασία, πολυτεχνείο Κρήτης, 2015
9. <https://www.geopolymer.org/archaeology/tiahuanaco-monuments-tiwanaku-pumapunku-bolivia/>
10. Davidovits J., Geopolymer Chemistry and Properties, Proceedings, Geopolymer 88, 25- 48, 1988
11. Davidovits J., Geopolymer, green chemistry and sustainable development, Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2005
12. Davidovits J., Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectrometry, Proceedings, Geopolymer 88, 149-166, 1988
13. Behzad Majidi, Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. Materials Technology 24(2), 79-87 (2009)
14. Panagiotopoulou Ch., Asprogerakas A., Kakali G., Tsvilis S., Synthesis and thermal properties of fly-ash based geopolymer pastes and mortars, Ceramic Engineering and Science Proceedings 32, 17-28, 2011.
15. Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th., Kakali G., Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, Journal of Materials Science 42 (9), 2967- 2973, 2007
16. Temuujin J., Van Riessen A., MacKenzie K.J.D., Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars, Construction and Building Materials 24, 1906– 1910, 2011
17. Tsitouras A., Perraki T., Perraki M., Tsvilis S., Kakali G., The effect of synthesis parameters on the structure and properties of metakaolin based geopolymers, Materials Science Forum, 636-637, 149-154, 2010
18. Xu H., Van Devener J.S.J, The geopolymerisation of alumino-silicate materials, Int. J. Miner, Process., 59, 247-266, 2000
19. Μπατής Γ., Φθορά και διάβρωση σκυροδέματος, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004
20. ISUFAJ LORENA: Αξιοποίηση αργιλοκυρτιτικών υλικών κατεδάφισης στην τεχνολογία δομικών υλικών, διπλωματική εργασία, Αθήνα 2018
21. P. Duxson Z A. Fernández-Jime´nez Z J. L. Provis Z, G. C. Lukey Z A. Palomo Z J. S.J. van Deventer :Geopolymer technology: the current state of the art, Advances in geopolymer science and technology, Dec. 2006
22. J. Davidovits: Properties of geopolymer cements, Proc. 1st Int. Conf. on Alkaline Cements

- and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine :131–149 (1994).
23. J. Davidovits: 'Soft mineralurgy and geopolymers', Proc. 1st Int. Conf. on Geopolymers, Compiègne, France, June 1988, Vol. 1, 19–23.
 24. A. Palomo, M. W. Grutzeck and M. T. Blanco: Cement Concrete Res., 1999, 29, 1323.
 25. V. D. Glukhovskiy, G. S. Rostovskaja and G. V. Rumyna: 'High strength slag-alkaline cements', Proc. 7th Int. Conf. on Chemical Cement, Paris, France, 1980, Vol. 3, 164–168.
 26. P. V. Krivenko: 'Alkaline cements', Proc Int. Conf. on Alkaline Cement and Concrete, 1994, Vol. 1, 11–130.
 27. Hongling Wang, Haihong Li and Fengyuan Yan: 'Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer', Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 268, 1–6.
 28. J. Davidovits: 'Geopolymers: man-made rocks, geosynthesis and the resulting development of very early high strength cements', J. Mater. Educ., 1994, 16, 91–139.
 29. J.G.S van Jaarsvelt and J.S.J van Deventer: The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals, Mineral Engineering, pp 659-669,1996
 30. R.E Lion, Federal Aviation Administration Technical center, fire research section,USA, U.Sorathia, Corderock division, naval surface warfare center, USA, PN Balaguru and A.Foden, Dept of civil engineering, Rutgers the state university of new Jersey, J.Davidovits, geopolymers at saint Quentin, France : Fire -resistant geopolymer composites, ICCI, 1996
 31. www.geopolymer.org
 32. Mucsi G., Ambrus M.: Raw materials for geopolymerisation, MicroCad International Scientific Conference, Miskolc (2017)
 33. E.I. Diaz , E.N. Allouche , S. Eklund, Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, Article, Fuel 89(5):992-996 , May 2010
 34. Βίκτωρ Ε. Στιβανάκης : Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης, Διδακτορική Διατριβή, εργαστήριο μεταλλογνωσίας ,τμήμα Χημικών Μηχανικών,Πανεπιστήμιο Πατρων, Πάτρα ,2003
 35. Τσαγγάρης Η. (2013). Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας: Βιομάζα. Μεταπτυχιακή διατριβή. Οικονομικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα Οικονομικής Επιστήμης. Αθήνα: 2013.
 36. Φώτης Κουρμούσης, Υποψήφιος Διδάκτορας: Ανάπτυξη μονάδων διαχείρισης αποβλήτων από κατασκευές και κατεδαφίσεις , Δημιουργία μοντέλου υπολογισμού των παραγόμενων ποσοτήτων αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις, διδακτορική διατριβή, σχολή Χημικών Μηχανικών,μονάδα περιβαλλοντικής επιστήμης & τεχνολογίας, Αθήνα,2013
 37. Shyam Kumar Karna, Dr. Ran Vijay Singh, Dr. Rajeshwar Sahai: Application of Taguchi Method in Indian Industry,Ph.D. Scholar (MRIU, Faridabad), A.P. & HOD (ME, JBKP, FARIDABAD),Professor & Head (Mech), MRIU, Faridabad , Professor (Mech), BSAITM, Faridabad, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, November 2012
 38. Λογοθέτης Ν.: Μάνατζμεντ ολικής ποιότητας (από τον Deming στον Taguchi και το SPC). TQM HELLAS LTD, INTERBOOKS, Αθήνα (1993)
 39. Weiser M.W., Fong K.B.: Experimental design for improved ceramic processing the Taguchi method, Am. Ceram. Soc. Bul 72(12): 87-92 (1993)
 40. Evans J.R., Lindsay W.M.: The management and control of quality, South-Western College Publishing, Cincinnati (1999)
 41. P. S. Singh, T. Bastow and M. Trigg: 'Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material', Cement Concrete Res., 2004, 34, 1943–1947.
 42. K. Komnitsas, D. Zaharaki and V. Perdikatsis: 'Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers', J. Haz. Mater.,

- 2009, 161, 760–768.
43. D. Kioupi*, S. Tsvilis, G. Kakali: Development of green building materials through alkali activation of industrial wastes and by-products, PSCCE_2017,2017
 44. J. Temuujin, A. van Riessen and R. Williams: 'Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes', J. Haz. Mater., in press.
 45. C. K. Yip, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. van Deventer: 'Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers', Cement Concrete Compos., in press.
 46. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven and J. S. J. Van Deventer: 'Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties', Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 269, (1–3), 47–58.
 47. **Γαβαλάς Ν., 1999**, Φυσιολογία φυτών - Βασικές Γνώσεις Αρχών & Μεθόδων, Πανεπιστήμιο Πατρών.
 48. Παπακώστα - Τασσοπούλου Δ., 1996, Σημειώσεις Ειδικής Γεωργίας Ι: σιτηρά, ψυχανθή, χορτοδοτικά φυτά. Τμήμα Εκδόσεων ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη
 49. Mikkelsen D.S and DeDatta S.K., 1991. Rice culture. Rice production, vol. 1, 2nd edition, B.S. Luh, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, pp.103-186.
 50. FAO, Rice Market Monitor, Trade and Markets Division, Food and Agriculture Organization of the United Nations, June 2010, Volume XIII - Issue No. 2
 51. Chataigner J., The rice situation in the South and East Mediterranean, Cahiers Options Méditerranéennes,15(2), 1996, 11-12
 52. Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και τροφίμων, Γενική Διεύθυνση Αγροτικής Έρευνας-Ινστιτούτο σιτηρών, Ελληνικός Γεωργικός Οργανισμός «Δήμητρα»
 53. International Rice Research Institute, Statistics for rice production, IRRI website: www.irri.org
 54. Ntanos D., Evolution of rice research and production in Greece, International Rice Commission Newsletter, 50, 2001, 43-48
 55. Youngquist A., English B.E., Spelter H., Chow Π., Agricultural fibers in composition panels, Proceedings of the 27th International Particleboard/Composite materials symposium, W.S.U. Pullman, Washington, 1993, pp. 133–152
 56. Hsu, Wen-Hwei and Luh, Bor S. Rice Hulls, 1995, Chapter 22, 736 -761
 57. Mahin, D. B., 1990, Energy from Rice Residues, Biomass Energy and Technology Report, Winrock International Institute for Agricultural Development, Arlington, USA
 58. C. Koroneos, A. Boura, N. Moussiopoulos, A. Zambaniotou and N. Filippopoulos Technical, Environmental, Economical and Energy Analysis of Alternative Methods for the Exploitation of Agricultural Wastes in Greece. Proc. of the 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain. June 2000
 59. Houston, D.F., 1972, Rice Chemistry and Technology, American Association of Cereal Chemists, St Paul, MN, USA pp689-695
 60. Nehdi M., Duquette E., Damatty A., Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete, Cement and Concrete Research, Volume 33 (8), 2003, 1203-1211
 61. Confidential Report, 1998, Rice Husk Ash Market Assessment, Bangkok, Thailand
 62. Bajpai P. K., Rao M. S., Gokhale K. V. G. K., Synthesis of Mordenite type zeolite using silica from rice husk ash, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, 20, 721
 63. Genieva S.D., Turmanova S. Ch., Dimitrova A.S., Vlaev L.T., Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere, J. Therm. Analysis and Calorimetry, 93, (2), 2008, 387-396
 64. Heaney P.J., Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs in: Reviews in Mineralogy, Vol.29, Silica - Physical behavior, geochemistry and materials applications Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1994
 65. Grimshaw R. W., The Chemistry and Physics of Clays, Ernest Benn Limited, 1971, London

66. Οπτική Ορυκτολογία, Τόμος Β, Πετρογενετικά ορυκτά, Γ. Χριστοφίδης, Τ. Σολδάτος, 2011, Θεσσαλονίκη
67. European Network for Silica, "Workers Health Protection Through the Good Handling and Use of Crystalline Silica", www.nepsi.eu
68. Aw T.C., Gardiner K., Harrington J.M., Occupational Health, Blackwell Publishing Ltd, 2007
69. Fred N. Kissell, "IC 9465: Handbook of dust control in mining", NIOSH, 2003