

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΤΑ RIETVELD ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΡΩΤΩΝ
ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

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



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΤΑ RIETVELD ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

ΜΑΡΙΤΣΑ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

Επιβλέπουσα

Γ. ΚΑΚΑΛΗ

Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα,
Σεπτέμβριος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η εφαρμογή της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld στην αξιολόγηση πρώτων υλών και προϊόντων γεωπολυμερισμού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν εννέα διαφορετικές πρώτες ύλες. Οι πέντε πρώτες ύλες είναι ιπτάμενη τέφρα από ηλεκτροπαραγωγικά εργοστάσια και οι υπόλοιπες τέσσερεις είναι τούβλα από απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στην κ. Κακάλη Γλυκερία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και για όλες τις πολύτιμες συμβουλές της στη διαδικασία συγγραφής της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον κ. Κιούπη Δημήτρη, Δρ. Ε.Μ.Π, για την καθοριστική του βοήθεια σε όλο αυτό το μακρύ ταξίδι της πειραματικής δουλειάς και συγγραφής. Χωρίς την παρουσία του, η παρούσα διπλωματική θα ήταν ημιτελής. Ήταν ο καλύτερος επιστημονικός συνεργάτης που θα μπορούσα να έχω και τον ευχαριστώ που μου σύστησε τα χαρακτηριστικά του επαγγελματισμού και της ακεραιότητας που απαιτούνται στην επιστημονική έρευνα και που δεν μου επέτρεψε να εφησυχαστώ στις παρούσες γνώσεις μου.

Ευχαριστώ θερμά την Υ.Δ. Πανίτσα Ολγιάνα, για την αμέριστη υποστήριξή της και για τη καθοριστική συνδρομή της στην επίλυση όλων των δυσκολιών που προέκυπταν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής.

Επίσης ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, τον Υ.Δ. Κώστα Ασπιώτη και την Δρ. Αγγελική Σκαροπούλου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τον πατέρα μου, Ιωάννη, καθώς σε αυτόν οφείλω την εισαγωγή μου στη σχολή και την ολοκλήρωση των σπουδών μου. Η υποστήριξη του και η αγάπη του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής μου εργασίας συνέβαλαν στο παρόν αποτέλεσμα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η εφαρμογή της μεθόδου της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld ως ένα εργαλείο αξιολόγησης των πρώτων υλών και των τελικών παραγόμενων προϊόντων γεωπολυμερισμού.

Ο γεωπολυμερισμός αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη καινοτόμο τεχνολογία. Η σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνει την αντίδραση ανάμεσα σε ένα αργιλοπυριτικό υλικό και ένα πυριτικό διάλυμα σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον. Τα γεωπολυμερή έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ως εναλλακτικά υλικά κατασκευών λόγω της δυνατότητας αξιοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες, της χαμηλής ενεργειακής τους κατανάλωσης, της υψηλής τους πυραντίστασης και των σημαντικά μικρών εκπομπών CO₂ που τα χαρακτηρίζει.

Οι πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή γεωπολυμερικών προϊόντων εντάσσονται σε τελείως διαφορετικές κατηγορίες υλικών, όπως φυσικά ορυκτά, απόβλητα εκσκαφών και κατεδαφίσεων, βιομηχανικά απόβλητα κλπ. Οι τεράστιες διαφοροποιήσεις στη χημική σύνθεση των πρώτων υλών οδηγούν σε γεωπολυμερικά προϊόντα διαφορετικών ιδιοτήτων και μηχανικών αντοχών και το γεγονός αυτό αποτελεί εμπόδιο στη βιομηχανοποίηση της γεωπολυμερικής τεχνολογίας. Μέχρι σήμερα, υπάρχει έντονη ανάγκη καθιέρωσης αποτελεσματικών μεθόδων αξιολόγησης των πρώτων υλών και των προϊόντων γεωπολυμερισμού και συστηματοποίησης της διαδικασίας παρασκευής γεωπολυμερικών υλικών.

Σε αυτή την εργασία, διερευνήθηκε εάν η μέθοδος της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld - που αποτελεί ένα σχετικά νέο εργαλείο αξιολόγησης στο κομμάτι των γεωπολυμερών - μπορεί να αξιολογήσει επιτυχώς το γεωπολυμερικό δυναμικό των πρώτων υλών και την συμπεριφορά των προϊόντων και πιθανώς να καλύψει μερικώς το κενό στη βιομηχανοποίηση της γεωπολυμερικής διαδικασίας. Η μέθοδος συγκρίθηκε με άλλες τυπικές μεθόδους αξιολόγησης στον τομέα των γεωπολυμερών. Η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld μπορεί και ποσοτικοποιεί το περιεχόμενο των εξεταζόμενων υλικών σε άμορφη φάση και σε άμορφο Si και Al, τα οποία θεωρούνται πως συνδράμουν σημαντικά στο γεωπολυμερισμό.

Χρησιμοποιήθηκαν εννέα πρώτες ύλες, πέντε πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας και τέσσερις πρώτες ύλες τούβλων. Αρχικά, έγινε χαρακτηρισμός των πρώτων υλών όσον αφορά την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση, καθώς και την κοκκομετρία τους. Στη συνέχεια, στις πρώτες ύλες εφαρμόστηκε η μέθοδος της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης- Ατομικής Απορρόφησης και μέθοδος της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld. Στα προϊόντα γεωπολυμερισμού εφαρμόστηκε η μέθοδος της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld και η μέθοδος του Βαθμού της Αντίδρασης. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων των προαναφερθέντων τεχνικών και συσχέτισή των δεδομένων με τις θλιπτικές αντοχές των προϊόντων γεωπολυμερισμού.

Όπως αποδείχθηκε, η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld μπορεί να αξιολογήσει επιτυχώς τις πρώτες ύλες και τα τελικά προϊόντα. Αποτελεί μια αξιόπιστη, άμεση και απλή μέθοδο που εξοικονομεί χρόνο στην αξιολόγηση των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά των υπαρχόντων παραδοσιακών μεθόδων αξιολόγησης. Παρατηρήθηκε αναλογικότητα των αποτελεσμάτων της με τα αποτελέσματα των μεθόδων της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης, του Βαθμού της Αντίδρασης καθώς και με τις θλιπτικές αντοχές. Επιπλέον, μέσω της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld επιβεβαιώθηκε η σημαντική συνδρομή του Si και Al σε άμορφη φάση στον γεωπολυμερισμό και διαπιστώθηκε ο εμπλουτισμός των τελικών προϊόντων σε άμορφο Si και Al. Τέλος, παρατηρήθηκε καλύτερη γεωπολυμερική απόδοση στις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας από ότι στις πρώτες ύλες τούβλων.

ABSTRACT

This work investigates the application of the method of Quantitative Phase Analysis by Rietveld as an assessment tool of raw materials and final geopolymer products.

Geopolymerization is considered as a promising innovative technology. The formation of geopolymers involves a chemical reaction between an aluminosilicate material and a sodium silicate solution in a highly alkaline environment. Geopolymers have attracted attention as suitable alternative materials for constructions, due to their ability of reusing industrial waste and by-products as raw materials, their low energy consumption, their high fire resistance and their significantly low CO₂ emissions.

The raw materials that are used for the geopolymer production belong to completely different classes of materials, such as natural minerals, construction and demolition waste, industrial waste, etc. The differences in the chemical composition of raw materials lead to geopolymer products with different properties and mechanical strength and this is an obstacle to the industrialization of geopolymer technology. To date, there is an urgent need to establish effective evaluation methods of raw materials and geopolymer products and systemize the manufacturing process of geopolymer materials.

In this paper, it was investigated whether the method of Quantitative Analysis according to Rietveld - which is a relatively new evaluation tool in the field of geopolymers - can successfully predict the geopolymeric potential of raw materials and their final products and possibly partially fill the gap in the industrialization of the geopolymer technology. This method was compared with other standard geopolymer evaluation methods. Rietveld Quantitative Analysis has the ability of quantifying the amorphous phase content and the amorphous content in Si and Al of the tested materials, both of which are considered as contributing factors to the geopolymerization.

Nine raw materials, five fly ash samples and four brick samples, were used. To begin with, the raw materials were characterized in terms of their chemical and mineralogical composition, as well as their granulometry. Then, the methods of Alkaline Dissolution-Atomic Absorption and Rietveld Quantitative Analysis were applied to the raw materials. The Rietveld Quantitative Analysis method and the Degree of Reaction method were applied to the geopolymer products. The results of the above-mentioned techniques were compared and their data were correlated with the compressive strength of the geopolymers.

As it turned out, Rietveld Quantitative Analysis can successfully evaluate raw materials and final geopolymer products. It is a reliable, direct and simple method that saves time in the evaluation of raw materials and final products and can be used as an alternative to existing traditional geopolymer evaluation methods. Proportionality of its results was observed with the results of the methods of Alkaline Dissolution, the

Degree of Reaction as well as with the compressive strengths. In addition, the Rietveld Quantitative Analysis confirmed the significant contribution of amorphous Si and Al to geopolymerization and detected the enrichment of the final products in amorphous Si and Al. Finally, better performance was observed in fly ash raw materials than in brick raw materials.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	4
1. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ	11
1.1. Ιστορική Αναδρομή	11
1.2. Ορισμός Γεωπολυμερούς - Γεωπολυμερισμός	13
1.3. Ιδιότητες Γεωπολυμερών	17
1.4. Χημικός Ενεργοποιητής.....	18
1.5. Θερμική Επεξεργασία.....	19
1.6. Εφαρμογές Γεωπολυμερών.....	20
2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	24
2.1. Πρωτογενείς Πρώτες Ύλες.....	24
2.1.1. Φυσικά Ορυκτά	24
2.2. Δευτερογενείς Πρώτες Ύλες.....	25
2.2.1. Ιπτάμενη Τέφρα.....	26
2.2.2. Σκωρία	29
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ.....	34
3.1. Αξιολόγηση πρώτης ύλης	34
3.2. Αξιολόγηση τελικού προϊόντος	38
4. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΤΑ RIETVELD	42
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	45
5.1. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	45
5.2. Αλκαλική Διαλυτοποίηση πρώτων υλών.....	48
5.3. Σύνθεση και Ωρίμανση Γεωπολυμερών	49
5.4. Εκτίμηση Απόδοσης Γεωπολυμερισμού.....	52
5.5. Χαρακτηρισμός μέσω περίθλασης ακτινών X (XRD).....	53
5.6. Ποσοτική Ανάλυση μέσω XRD.....	53
5.7. Μέτρηση ιδιοτήτων.....	53
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	54
6.1. Θλιπτικές Αντοχές Γεωπολυμερών	54
6.2. Αξιολόγηση γεωπολυμερισμού των πρώτων υλών	56

6.2.1 Αλκαλική Διαλυτοποίηση πρώτων υλών	56
6.2.1.1. Προσδιορισμός διαλυτού Si και Al.....	56
6.2.2. Ποσοτική Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld	59
6.2.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων (Πρώτες Ύλες).....	62
6.3. Αξιολόγηση γεωπολυμερισμού των τελικών προϊόντων.....	67
6.3.1. Βαθμός της Αντίδρασης	67
6.3.2. Ποσοτική Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld.....	70
6.3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων (τελικά προϊόντα).....	72
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	79

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Διαδικασία παρασκευής γεωπολυμερούς.....	13
Σχήμα 2. Αντιδράσεις Γεωπολυμερισμού	15
Σχήμα 3. Διαδικασία αλκαλικής ενεργοποίησης ιπτάμενης τέφρας ή πρώτης ύλης χαμηλής περιεκτικότητας σε Ca (Μοντέλο Provis-van Deventer).....	16
Σχήμα 4. Ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα για το έτος 2000 σε σχέση με την αντίστοιχη αξιοποίηση της. [42]	28
Σχήμα 5. Ετήσια παραγωγή σκωρίας στην Ελλάδα για το έτος 2000 σε σχέση με την αντίστοιχη αξιοποίηση της. [42].....	30
Σχήμα 6. Σύσταση των ΑΕΚΚ στην Ε.Ε. [49].....	31
Σχήμα 7. Διαγραμματική απεικόνιση ποσότητας παραγόμενων ΑΕΚΚ (Mt) σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα ανακυκλωμένων ΑΕΚΚ (Mt) ανά χώρα στην Ε.Ε.	33
Σχήμα 8. Ορυκτολογική Σύσταση πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας.....	45
Σχήμα 9. Ορυκτολογική Σύσταση πρώτων υλών τούβλων.	46
Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής αλκαλικής διαλυτοποίησης πρώτων υλών.	49
Σχήμα 11. Διάγραμμα ροής σύνθεσης και ωρίμανσης γεωπολυμερών.....	51
Σχήμα 12. Διάγραμμα ροής για την εκτίμηση της απόδοσης γεωπολυμερισμού	52
Σχήμα 13. Διαγραμματική απεικόνιση θλιπτικών αντοχών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.....	54
Σχήμα 14. Διαγραμματική απεικόνιση θλιπτικών αντοχών γεωπολυμερών τούβλων.	55
Σχήμα 15. Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al (% w/w) των πρώτων υλών τέφρας έπειτα από την αλκαλική διαλυτοποίηση.	57
Σχήμα 16. Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al (% w/w) των πρώτων υλών τούβλου έπειτα από την αλκαλική διαλυτοποίηση.	57
Σχήμα 17. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.	61
Σχήμα 18. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των πρώτων υλών τούβλων σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.	61
Σχήμα 19. Σύγκριση % Ποσοστού άμορφου Si ή Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) με το % Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si ή Al (AAS) για τις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας.....	63
Σχήμα 20. Σύγκριση % Ποσοστού άμορφου Si ή Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) με το % Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si ή Al (AAS) για τις πρώτες ύλες τούβλων.	63
Σχήμα 21. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό του αθροίσματος διαλυτοποιημένων Si και Al (AAS) για τις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας.	65
Σχήμα 22. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό του αθροίσματος διαλυτοποιημένων Si και Al (AAS) για τις πρώτες ύλες τούβλων.....	65

Σχήμα 23. % Απόδοση της αντίδρασης σε σχέση με τις Θλιπτικές Αντοχές (MPa) για τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας.....	68
Σχήμα 24. % Απόδοση της αντίδρασης σε σχέση με τις Θλιπτικές Αντοχές (MPa) για τα τελικά προϊόντα τούβλων.....	68
Σχήμα 25. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των τελικών προϊόντων ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.	70
Σχήμα 26. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των τελικών προϊόντων τούβλων σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.	71
Σχήμα 27. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό απόδοσης για τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας.....	72
Σχήμα 28. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό απόδοσης για τα τελικά προϊόντα τούβλων.	73
Σχήμα 29. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας IT1, IT2.	74
Σχήμα 30. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας IT3, IT4.	75
Σχήμα 31. Ορυκτολογική σύσταση πρώτης ύλης και τελικού προϊόντος (spiked sample) του δείγματος ιπτάμενης τέφρας IT5.	75
Σχήμα 32. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων τούβλων AT1, AT2.	76
Σχήμα 33. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων τούβλων AT1, AT2.	76

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κυριότερες εφαρμογές γεωπολυμερών. [26], [34]	23
Πίνακας 2. Είδος, βιομηχανία, τοποθεσία, παραγωγή και τρόπος αξιοποίησης της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας. [46]	28
Πίνακας 3. Είδος, βιομηχανία, τοποθεσία, παραγωγή και τρόπος αξιοποίησης της ελληνικής σκωρίας. [46]	30
Πίνακας 4. Παραγωγή ΑΕΕΚ (Mt) και ποσοστό ανακύκλωσης (%) ανά χώρα στην Ε.Ε.	33
Πίνακας 5. Μέθοδοι και κριτήρια αξιολόγησης των πρώτων υλών ως προς τον γεωπολυμερισμό.	38
Πίνακας 6. Μέθοδοι και κριτήρια αξιολόγησης των τελικών προϊόντων ως προς τον γεωπολυμερισμό.	41
Πίνακας 7. Χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (% w/w) και απώλεια πύρωσης (LOI).	46
Πίνακας 8. Χημική σύσταση των τούβλων (% w/w) και απώλεια πύρωσης (LOI).	47
Πίνακας 9. Δείκτες κοκκομετρίας των ιπτάμενων τεφρών και τούβλων d50 (μm) και d90 (μm).....	48
Πίνακας 10. Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας.	51
Πίνακας 11. Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης των δειγμάτων τούβλου.	51
Πίνακας 12. Αντοχές σε Θλίψη και Φαινόμενη Πυκνότητα των γεωπολυμερών.	54
Πίνακας 13. Συγκέντρωση διαλυτού Si (ppm) και Al (ppm) των πρώτων υλών.	56
Πίνακας 14. Ποσοστό % επιμέρους κρυσταλλικών φάσεων και άμορφης φάσης των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας.	59
Πίνακας 15. Ποσοστό % επιμέρους κρυσταλλικών φάσεων και άμορφης φάσης των πρώτων υλών τούβλων.....	60
Πίνακας 16. Απόδοση αντίδρασης.....	67

1. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1. Ιστορική Αναδρομή

Το 1934 ο Niels Olsen στην Ολλανδία, πρόσθεσε αλκάλια, όπως υδροξείδιο του νατρίου και υδροξείδιο του καλίου, σε σκωρία υψικαμίνου προκειμένου να προσδιορίσει εάν κατ' αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται το πήξιμο της σκωρίας, για να προστεθεί στο τσιμέντο Portland. Το παραπάνω πείραμα αποτελεί την πρώτη εφαρμογή της μεθόδου της αλκαλικής ενεργοποίησης [1]. Από τότε και μέχρι την επόμενη δεκαετία, η έρευνα συνεχίστηκε στο σύστημα της σκωρίας και το 1940 ο Βέλγος επιστήμονας Purdon συμπέρανε ότι η προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου σε σκωρία υψικαμίνου οδηγεί στην δημιουργία ενός νέου συνδετικού υλικού, το οποίο αναπτύσσει σε πολύ σύντομο χρόνο υψηλές αρχικές αντοχές [2]. Η διαδικασία που ακολούθησε για την παρασκευή του κονιάματος ήταν ξηρή ανάμιξη σκωρίας και στερεού υδροξειδίου του νατρίου και στη συνέχεια προσθήκη νερού [3]. Ο Purdon πρότεινε πως ο μηχανισμός που διέπει την παραπάνω διεργασία αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η απελευθέρωση Si, Al και Ca, ενώ στο δεύτερο στάδιο δημιουργούνται ένυδρα αργιλοπυριτικά υλικά. Μετά την ανακάλυψη του Purdon, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα τσιμέντα σκωρίας (Trief Cements) άρχισαν να χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό κλάδο τη δεκαετία του 1950.

Το 1959 ο Victor Glukhovsky, ένας Ουκρανός επιστήμονας στο KICE (Kiev Institute of Civil Engineering in the USSR) ανέπτυξε αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά σκωρίας, τα οποία αποκάλεσε ως 'soil silicates'. Συνεχίζοντας την έρευνα τις δεκαετίες 1960 και 1970, συνέβαλε στην ταυτοποίηση των ένυδρων πυριτικών ασβεστίων και των ένυδρων αργιλοπυριτικών ασβεστίων και νατρίων ως προϊόντων στερεοποίησης και απέδειξε πως τα πετρώματα και τα ορυκτά αργίλου αντιδρούν με την προσθήκη αλκαλίων, σχηματίζοντας ένυδρα αργιλοπυριτικά άλατα. Ο Glukhovsky ήταν ο πρώτος που υπέθεσε ότι η φυσική γεωλογική διαδικασία μετασχηματισμού ηφαιστειακών πετρωμάτων σε ζεόλιθους, που λαμβάνει χώρα σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης, θα μπορούσε να ακολουθηθεί σε συστήματα τσιμέντου. [2]

Το 1969 ο Besson, Caillere και ο Henin στο γαλλικό μουσείο φυσικής ιστορίας στο Παρίσι, συνέθεσαν τον υδροσοδαλίτη, που ανήκει στην οικογένεια των ζεολιθικών υλικών, από διάφορα φυλλοπυριτικά ορυκτά (καολινίτη, αλλοϋσίτη) στους 100 °C παρουσία πυκνού διαλύματος NaOH.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970 ο Michel Davidovits έστρεψε το ενδιαφέρον του στην ανάπτυξη μη εύφλεκτων πολυμερικών υλικών, αξιοποιώντας τις αρχές που διέπουν τη γεωχημεία, ορμώμενος από μια σειρά πυρκαγιών που έπλητταν τη Γαλλία. Το 1972 απέδειξε πως τα ανθεκτικά στο νερό κεραμικά πλακίδια μπορούν να κατασκευαστούν και σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 450 °C. Ένα συστατικό του πυλού, ο καολινίτης αντέδρασε με τη καυστική σόδα στους 150 °C. Ο Davidovits

αξιοποίησε αυτή την παρατήρηση για τον καολινίτη και την ίδια χρονιά κατάφερε να μετατρέψει άμορφα αργιλοπυριτικά πολυμερή σε τρισδιάστατα ημικρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά, σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας [4]. Η τεχνική που ακολούθησε ήταν ανάμιξη στερεού υδροξειδίου του νατρίου σε φυσικό μείγμα καολινίτη-χαλαζία (αναλογία 1:1), στη συνέχεια προσθήκη νερού, ψυχρή συμπίεση του κονιάματος στα 15 MPa και τέλος θερμή συμπίεση του σε καλούπι με πορώδες στρώμα που επέτρεπε την εξάτμιση του νερού [1]. Πρόκειται ουσιαστικά για τη δημιουργία του πρώτου γεωπολυμερούς, όρο που εισήγαγε ο ίδιος προκειμένου να τονίσει την ομοιότητα που παρουσιάζει η τεχνολογία αυτή με τη φυσική διεργασία της γεωσύνθεσης και με τα οργανικά πολυμερή. Οι προηγούμενες ανακαλύψεις δεν ονοματίζονται ως γεωπολυμερή αλλά ως αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (AAMs), καθώς δεν είναι πολυμερή αλλά ένυδρα άλατα του τύπου KASH και NASH [1]. Συχνά παρατηρείται μια σύγχυση στην επιστημονική κοινότητα και μια αυθαίρετη θεώρηση πως οι ζεόλιθοι, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (AAMs) και τα γεωπολυμερή αποτελούν την ίδια ομάδα υλικών, ωστόσο η εξομίωση αυτών των κατηγοριών θεωρείται αδόκιμη καθώς ουσιαστικά πρόκειται για εντελώς διαφορετικά χημικά συστήματα με διαφορετικούς μηχανισμούς.

Την περίοδο 1973 έως σήμερα, ο Davidovits καταχώρισε αρκετές πατέντες πάνω στην τεχνολογία των γεωπολυμερών, όπως την εφεύρεση της πρώτης ανθεκτικής στη φωτιά ρητίνης, η οποία αποτελείται από μετακαολίνη και διαλυτό αλκαλικό πυριτικό άλας, και την ανάπτυξη του πρώτου γεωπολυμερικού τσιμέντου στις ΗΠΑ με την ονομασία 'Early High Strength Mineral Polymer' [3]. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποίησε για τις πρώτες γεωπολυμερικές του συνθέσεις ήταν ο καολίνης ή ο μετακαολίνης, λόγω του συγκριτικά υψηλότερου ποσοστού αργιλίου που περιέχουν, της ομοιογενούς σύστασής τους καθώς και της διαθεσιμότητάς τους σε μεγάλες ποσότητες [2]. Επίσης, υποστήριξε πως οι πυραμίδες της Αιγύπτου, χτίστηκαν από τους αρχαίους με διαδικασία παρόμοια με αυτή του γεωπολυμερισμού. Υποστηρίζει πως οι πυραμίδες αποτελούνται από τεχνητά κομμάτια πέτρας, που προέκυψαν έπειτα από ανάδευση μαλακού ασβεστόλιθου με οργανικό συνδετικό υλικό, ενσωμάτωση σε ξύλινα καλούπια και σκλήρυνση σε χαμηλή θερμοκρασία και όχι από μεγάλους λαξευμένους λίθους φυσικού ασβεστόλιθου, οι οποίοι μεταφερόντουσαν και ενσωματώνονταν στην ακριβή τους θέση [5]. Ωστόσο, αυτή θεωρία βρίσκει ενάντια το μεγαλύτερο τμήμα της επιστημονικής κοινότητας καθώς η μέθοδος του αδυνατεί να εξηγήσει τις πέτρες γρανίτη των πυραμίδων που ζυγίζουν πάνω από δέκα τόνους.

Έκτοτε, τα γεωπολυμερικά οικοδομικά υλικά έχουν αποκτήσει σημαντικό έδαφος κυρίως στον τομέα των υποδομών. Παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, θερμική αντοχή, αντοχή στη διάβρωση από τα οξέα, χαμηλή θερμοχωρητικότητα καθώς και χαμηλότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με το τσιμέντο. Ωστόσο, η περιπλοκότητα της διεργασίας και η ανομοιογένεια των πρώτων υλών δημιουργούν προβλήματα που απαιτούν περαιτέρω έρευνα επί του αντικειμένου για την επίλυση τους.

1.2. Ορισμός Γεωπολυμερούς - Γεωπολυμερισμός

Τα γεωπολυμερή θεωρούνται εναλλακτικά υλικά των τσιμεντοειδών και όρος καθιερώθηκε το 1978 από τον Davidovits. Προκύπτουν από την ανάμειξη πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο, με ισχυρό αλκαλικό διάλυμα και με διαλυτά πυριτικά άλατα (Σχήμα 1) [6].

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των γεωπολυμερών ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες υλικών και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πρωτογενείς και δευτερογενείς πρώτες ύλες. Στις πρωτογενείς ανήκουν τα φυσικά ορυκτά, όπως ο καολίνης και ο μετακαολίνης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή του πρώτου γεωπολυμερούς, ενώ στις δευτερογενείς πρώτες ύλες ανήκουν η ιπτάμενη τέφρα, η ερυθρά ιλύς, τα απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων, τα απορρίμματα γυαλιού, τα κεραμικά παραπροϊόντα, η κοκκώδης σκωρία υψικαμίνου, οι στάχτες γεωργικών αποβλήτων, τα βιομηχανικά απόβλητα λάσπης. Η σύγχρονη έρευνα στο κομμάτι των γεωπολυμερών εστιάζει στην αξιοποίηση των δευτερογενών πρώτων υλών λόγω των περιβαλλοντικών οφελών και των μικρότερων εκπομπών CO₂ προς το περιβάλλον [7].

Τα ισχυρά αλκαλικά διαλύματα που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH), και από πυριτικά άλατα χρησιμοποιούνται το πυριτικό άλας νατρίου (Na₂SiO₃) ή το πυριτικό άλας καλίου (K₂SiO₃).



Σχήμα 1. Διαδικασία παρασκευής γεωπολυμερούς

Ο γεωπολυμερισμός είναι μια σύνθετη διεργασία για το σχηματισμό του γεωπολυμερούς που περιλαμβάνει έκπλυση, διάχυση, αναπροσανατολισμό, συμπύκνωση και ωρίμανση. Πρόκειται για μια μέθοδο που παραπέμπει σε αυτή της φυσικής σύνθεσης ζεολίθων, λόγω του σχηματισμού του τετραεδρικού πυριτίου (Si(OH)₄) και του τετραεδρικού αργιλίου (Al(OH)₄), ωστόσο παρουσιάζει αρκετές διαφορές. Αφενός διαφέρει στο γεγονός ότι δε παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα, καθώς δεν υπάρχει αρκετός χρόνος και χώρος μεταξύ των μορίων για τη μετατροπή του γεωπολυμερικού gel σε πλήρη ανεπτυγμένη κρυσταλλική δομή και αφετέρου απαιτεί αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης και παρουσιάζει μικρό χρόνο αντίδρασης. Είναι μια εξώθερμη διαδικασία που πραγματοποιείται ανάμεσα στα

ολιγομερή, τα οποία αποτελούν τις δομικές μονάδες για τη σύνθεση της τρισδιάστατης μακρομοριακής δομής [8].

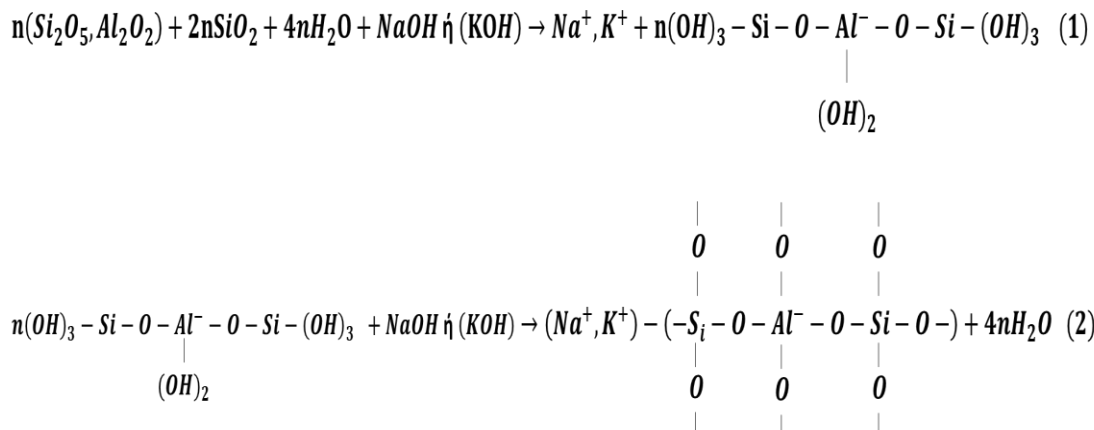
Δεν έχει ακόμα καταστεί εφικτή η πλήρης περιγραφή και ερμηνεία των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού, λόγω της χημικής περιπλοκότητας των προϊόντων. Ο Davidovits πρότεινε πως το γεωπολυμερές είναι ένα δίκτυο πυριτίου-οξυγόνου-αργιλίου που αποτελείται από τετραεδρικά SiO_4 και AlO_4 τα οποία διασταυρώνονται εναλλάξ, διαθέτοντας από κοινού όλα τα άτομα οξυγόνου. Γενικά, θεωρείται ότι ο γεωπολυμερισμός αποτελείται από τρία στάδια, τα οποία μπορούν να αναλυθούν με τον ακόλουθο τρόπο: [6], [9], [10]

- 1. Διαλυτοποίηση σε υψηλές αλκαλικές συνθήκες.** Τα αργιλοπυριτικά οξείδια που βρίσκονται στην επιφάνεια της πρώτης ύλης συντονίζουν τα μόρια H_2O και σχηματίζουν υδροξυλιωμένες επιφάνειες που είναι γνωστές ως ομάδες σιλανόλης ($> \text{Si-OH}$) και αλουμινόλης ($> \text{Al-OH}$). Αυτές οι ομάδες περιέχουν τις επιφανειακά ενεργές θέσεις, στις οποίες τα ιόντα υδροξειδίου του αλκαλικού διαλύματος θα επικαθίσουν για να σχηματίσουν επιφανειακά χημικά είδη. Στη συνέχεια, τα ιόντα πυριτίου και αργιλίου απελευθερώνονται από τα επιφανειακά είδη στο διάλυμα, όπου σχηματίζουν υδατικά είδη μέσω της συμπλοκοποιητικής δράσης των ιόντων υδροξειδίου.
- 2. Σχηματισμός ολιγομερών Si ή Si-Al και πολυσυμπύκνωση.** Καθώς οι συγκεντρώσεις Si και Al στην υδάτινη φάση αυξάνονται σταδιακά, χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μεταξύ των σχηματισμένων υδροξο-συμπλόκων. Οι αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό των ολιγομερών (πολυπυρηνικά υδροξο-σύμπλοκα) που αποτελούνται από πολυμερικούς δεσμούς τύπου Si-O-Si και Si-O-Al . Πραγματοποιείται επομένως μια περαιτέρω διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης κατά τέτοιο τρόπο που το διάλυμα καταλήγει να είναι ένα κορεσμένο μείγμα από πυριτικά, αργιλικά και αργιλοπυριτικά είδη. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια συνεχόμενη διεργασία μεταφοράς και επαναπροσανατολισμού των ολιγομερών που οδηγεί στη πολυσυμπύκνωση και στη μετατροπή του μίγματος σε γέλη.
- 3. Πολυμερισμός.** Μέσω πολυμερισμού σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο αργιλοπυριτικό δίκτυο, με παράλληλη δέσμευση των αδιάλυτων κόκκων του αρχικού στερεού υλικού στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Το πλέγμα αποτελείται από τετραεδρικά SiO_4 και AlO_4 που συνδέονται εναλλάξ και διαμοιράζονται όλα τα άτομα οξυγόνου. Τα κατιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Li^+ , B_2^{+2} , NH_4^{+4} , H_3O^+ είναι παρόντα στις κοιλότητες για την εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου του SiO_4 και AlO_4 .

Τα παραπάνω στάδια είναι αλληλοσυνδεδεμένα και πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Η διαλυτοποίηση των στερεών σωματιδίων της επιφάνειας, που επιφέρει την απελευθέρωση των αργιλικών και πυριτικών μονομερών (1^ο στάδιο), εκλαμβάνεται ως ο κύριος μηχανισμός του γεωπολυμερισμού. Ωστόσο, αυτό αποτελεί μια απλή θεώρηση χωρίς ιδιαίτερη επιστημονική αξία, καθώς η πραγματική διαδικασία μετατροπής των σωματιδίων σε γέλη δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί στις υψηλές αλκαλικές συνθήκες που επικρατούν κατά την γεωπολυμερική σύνθεση. [11]

Επιπλέον, το νερό διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στη σύνθεση των γεωπολυμερών και επηρεάζει το βαθμό γεωπολυμερισμού. Η παρουσία του στην αρχική σύνθεση του γεωπολυμερικού συστήματος διευκολύνει τη διαδικασία της ανάμιξης και δρα ως μέσο εναλλαγής των ιόντων Si^{4+} και Al^{3+} από την επιφάνεια των κόκκων της πρώτης ύλης. [2]

Η διαδικασία πολυμερισμού παρουσιάζεται παρακάτω (όπου n: ο βαθμός πολυσυμπυκύνωσης) : [12]



Σχήμα 2. Αντιδράσεις Γεωπολυμερισμού

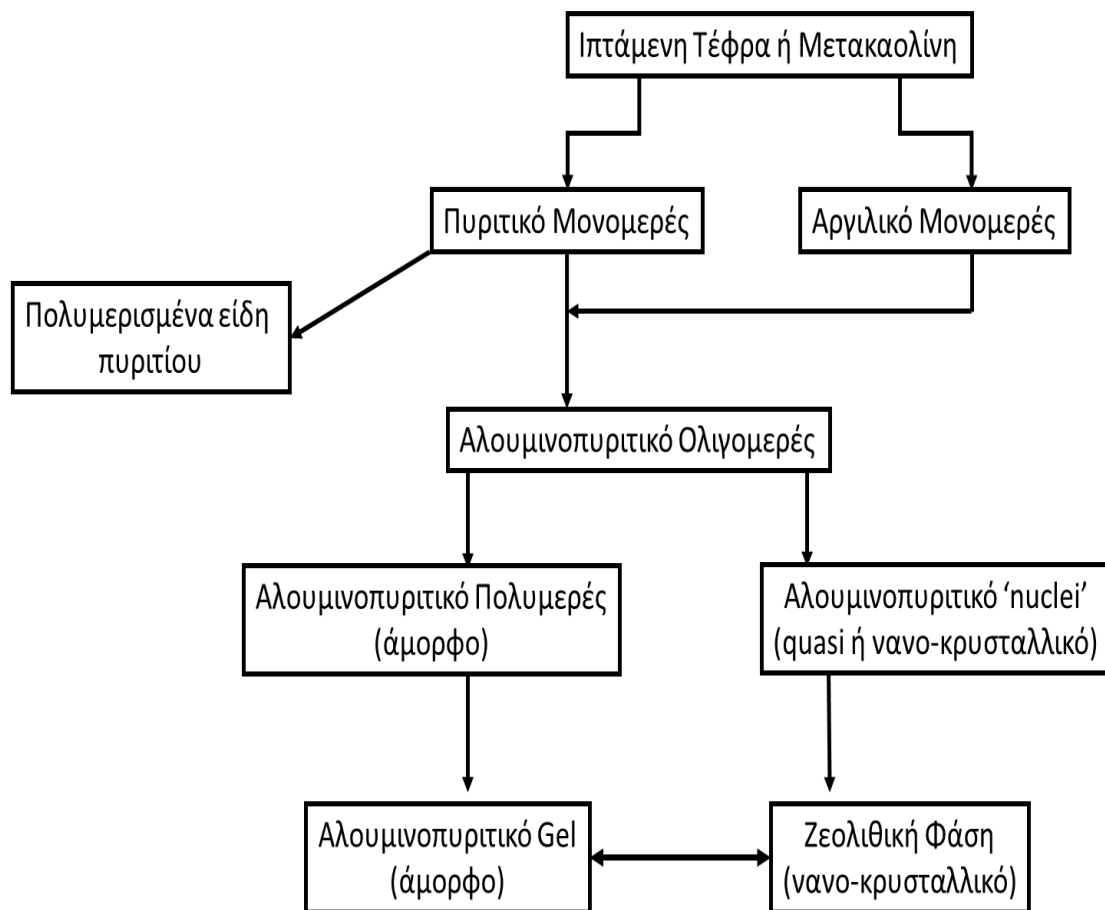
Η προτεινόμενη ορολογία κατηγοριοποιεί τα γεωπολυμερή σε τρεις στοιχειώδεις μορφές βάσει της αναλογίας Si / Al. Οι τρεις δομές είναι: [2], [9]

- i. **Poly(sialate).** Τα γεωπολυμερή με αναλογία Si/Al=1 και με βασική δομική μονάδα το μονομερές [-Si-O-Al-O-]
- ii. **Poly(sialates-siloxo).** Τα γεωπολυμερή με αναλογία Si/Al=2 και με βασική δομική μονάδα το μονομερές [-Si-O-Al-O-Si-O-]. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται πολυμερή απλής αλυσίδας και 3 κυκλικά ισόμορφα.
- iii. **Poly(sialates-disiloxo).** Τα γεωπολυμερή με αναλογία Si/Al=3 και με βασική δομική μονάδα το μονομερές [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται 2 γραμμικά, 2 διακλαδωμένα και 2 κυκλικά ισόμορφα.

Η εμπειρική φόρμουλα του πολυμερικού δεσμού Si-O-Al-O γράφεται ως: $M_n(-(SiO_2)_z - AlO_2)_n \cdot wH_2O$, όπου M το αλκαλικό στοιχείο, z παίρνει τις τιμές 1,2, ή 3 αντιπροσωπεύοντας τις δομές polysialate, polysialate-siloxo και polysialate-disiloxo αντίστοιχα, n ο βαθμός γεωπολυμερισμού, w ο αριθμός γραμμομορίων νερού. [9]

Οι Provis και οι Van Deventer ανέπτυξαν, παραμετροποίησαν και επικύρωσαν το πρώτο λεπτομερές μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης της υπτάμενης τέφρας ή πρώτης ύλης χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβεστίο. Το μοντέλο βασίστηκε στο μοντέλο του Glukhovsky, με τη διαφορά ότι

συμπεριλαμβάνει τον σχηματισμό διαφορετικών αργιλοπυριτικών προϊόντων με διαφορετικούς βαθμούς σταυροειδούς διασταύρωσης καθώς και τον ολιγομερισμό που λαμβάνει χώρα στο διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης. Αυτή η μοντελοποίηση παρέχει πληροφορίες για την επίδραση διαφόρων χημικών και φυσικών παραμέτρων στις αντιδράσεις της αλκαλικής διαλυτοποίησης, αλλά δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε αλκαλικά διαλύματα ενεργοποίησης που περιλαμβάνουν ασβέστιο (Ca) σε υψηλή περιεκτικότητα, λόγω της κρυσταλλοχημικής περιπλοκότητας των προϊόντων με Ca. Τα προϊόντα της αλκαλικής ενεργοποίησης αυτών των πρώτων υλών έχουν περιγραφεί μέχρι στιγμής από θερμοδυναμικά και στοιχειομετρικά μοντέλα, αλλά δεν υπάρχει ακόμα λεπτομερής περιγραφή των διαδρομών της αντίδρασης. Παρακάτω παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου. [13]



Σχήμα 3. Διαδικασία αλκαλικής ενεργοποίησης ιπτάμενης τέφρας ή πρώτης ύλης χαμηλής περιεκτικότητας σε Ca (Μοντέλο Provis-van Deventer)

1.3. Ιδιότητες Γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών, το οποίο εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και από τη διαδικασία, τις συνθήκες και τις τεχνικές που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή του υλικού. Το περιεχόμενο άμορφης φάσης της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, η κοκκομετρία της, ο βαθμός αλκαλικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης, το είδος του χημικού ενεργοποιητή, ο χρόνος και η θερμοκρασία ωρίμανσης είναι μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του γεωπολυμερούς και οδηγούν σε ένα τελείως διαφορετικό τελικό προϊόν [2]. Λόγω αυτής της ποικιλίας και της διαφορετικότητας των ιδιοτήτων που εμφανίζουν τα γεωπολυμερή, παρέχεται το μοναδικό πλεονέκτημα να μπορούν κάθε φορά να προσαρμόζονται και να χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές οικοδομικές εφαρμογές [14].

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές αντοχής σε θλίψη και εφελκυσμό ενώ παράλληλα αποκτούν υψηλές πρώιμες αντοχές. Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί από τη σύνθεση γεωπολυμερών με θλιπτική αντοχή μεγαλύτερη από 100 MPa [6], [15]. Ορισμένοι από τους παράγοντες που σχετίζονται με τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών είναι ο τύπος και οι γραμμομοριακές αναλογίες των οξειδίων στην αργιλοπυριτική πηγή, το είδος και το pH του αλκαλικού διαλύματος, η διαλυτότητα των πρώτων υλών στο διάλυμα ενεργοποιητή [16].

Παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στη φωτιά καθώς αποτελούνται από έναν ανόργανο σκελετό και επομένως δεν καίγονται σαν τα οργανικά πολυμερή. Η εκδίωξη του νερού από τη μήτρα του γεωπολυμερούς κατά τη διάρκεια της περιόδου σκλήρυνσης και της περαιτέρω ξήρανσης, δημιουργεί ασυνεχείς νανο-πόρους στη μήτρα που είναι υπεύθυνοι για την υψηλή πυραντίσταση του γεωπολυμερούς [17], [18]. Είναι μη τοξικά και απαιτούν χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας σε σύγκριση με τα κεραμικά σύνθετα υλικά. Οι θερμικές παραμορφώσεις του γεωπολυμερούς κατά την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία, εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε νερό, τη σύνθεση του αλκαλικού ενεργοποιητή και τον τύπο των κατιόντων αλκαλίων [16].

Τα γεωπολυμερή έχουν τη δυνατότητα να εκτίθενται σε επιθετικά περιβάλλοντα, όπως το θαλάσσιο οικοσύστημα, παρουσιάζοντας ελάχιστη απώλεια αντοχής [6], [19]. Διαθέτουν υψηλή αντίσταση στις επιθέσεις των θεικών αλάτων και των οξέων του υδάτινου περιβάλλοντος και χαρακτηρίζονται από μικρότερη απώλεια μάζας σε σχέση με το κοινό τσιμέντο, κατά την έκθεση σε θεικό οξύ [6], [20]. Ωστόσο, χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη μακροπρόθεσμη αντοχή στο χλώριο από ότι το κοινό τσιμέντο, εμφανίζοντας το φαινόμενο της διάβρωσης [6]. Επιπρόσθετα, διακρίνονται για τις καλές τους φυσικές ιδιότητες, τις χαμηλές ενεργειακές τους απαιτήσεις, την ικανοποιητική τους ρεολογική συμπεριφορά και κυρίως για τις μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με το κοινό τσιμέντο.

1.4. Χημικός Ενεργοποιητής

Η έννοια του γεωπολυμερισμού δεν υφίσταται απουσία του σταδίου της αλκαλικής ενεργοποίησης και προκειμένου να επιτευχθεί η έναρξη αυτού του σταδίου, χρησιμοποιούνται διάφορες ουσίες που ονομάζονται «χημικοί ενεργοποιητές». Ο χημικός ενεργοποιητής (διαφορετικά αποκαλούμενος και ως διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης) επηρεάζει τη γεωπολυμερική διεργασία, το βαθμό γεωπολυμερισμού, τη ρεολογική συμπεριφορά και τις μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος.

Πρόκειται για ένα διάλυμα υψηλής αλκαλικότητας, που προκύπτει από την ανάμιξη αλκαλικής ουσίας, πυριτικού άλατος και νερού, το οποίο στη συνέχεια αναμιγνύεται με τη γεωπολυμερική πρώτη ύλη και επιφέρει την αύξηση της επιφανειακής υδρόλυσης των αργιλοπυριτικών σωματιδίων της πρώτης ύλης. Η συγκέντρωση και το είδος του αλκαλικού διαλύματος επηρεάζουν τη διαλυτοποίηση των ειδών Si και Al κατά τη σύνθεση του γεωπολυμερούς, όπου η ποσότητα έκπλυσης του Si και του Al διέπεται κυρίως από το βαθμό αλκαλικότητας του χημικού ενεργοποιητή και από το χρόνο έκπλυσης (leaching time) [6].

Λαμβάνοντας υπόψη, το γεγονός ότι τα συνδεδεμένα υλικά γεωπολυμερούς κατασκευάζονται κυρίως από απορρίμματα ή παραπροϊόντα από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες [21] - τα οποία χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια, διαφορετική χημική σύνθεση και ποικίλες ιδιότητες - η επιλογή του κατάλληλου ενεργοποιητή και η προσαρμογή του στην εκάστοτε πρώτη ύλη είναι ένα στάδιο ύψιστης σημασίας, ώστε να παραχθεί το γεωπολυμερικό προϊόν με τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες. Επομένως, η σύνθεση του κατάλληλου χημικού ενεργοποιητή είναι ένα αποτέλεσμα αξιοποίησης βιβλιογραφικών πηγών, διεξαγωγής ερευνών και πειραμάτων και η περιπλοκότητα αυτής της διαδικασίας έγκειται στην ποικιλομορφία των πρώτων υλών. Ενδεικτικά, μερικοί από τους χημικούς ενεργοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι διαλύματα NaOH, KOH, Na₂SiO₃, Ca(OH)₂, NaOH, Na₂CO₃ [6]. Τα διαλύματα NaOH και KOH θεωρούνται οι πιο διαδεδομένοι χημικοί ενεργοποιητές.

Το διάλυμα KOH γενικά χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο δυναμικό ενεργοποίησης της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, σε σχέση με το διάλυμα NaOH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα και στη χαμηλότερη κινητικότητα των ιόντων K σε σύγκριση με τα ιόντα Na, και επομένως στη μικρότερη ικανότητά τους να διεισδύουν στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. [6], [14]

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού ενεργοποιητή αυξάνεται και η αντοχή του γεωπολυμερούς στις θλιπτικές δυνάμεις, λόγω της διάλυσης μεγαλύτερου αριθμού ιόντων Si⁺⁴ και Al⁺³, και της ενίσχυσης σχηματισμού αργιλοπυριτικού νατρίου και καλίου [21]. Στις περιπτώσεις διαλύματος NaOH, η αυξημένη αντοχή οφείλεται και στην ιδιότητα του Na⁺ να δρα ως ιόν εξισορρόπησης φορτίου. Ωστόσο, η υπέρμετρη αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού ενεργοποιητή επιφέρει μείωση της αντοχής του γεωπολυμερούς, καθώς παρατηρείται το φαινόμενο της πρόωρης καθίζησης των διαλυμένων Si και Al, πριν

την έναρξη του γεωπολυμερισμού, και της πρόωρης πήξης της γεωπολυμερικής γέλης. Παρεμποδίζεται έτσι ο ομαλός σχηματισμός τρισδιάστατων δικτύων και σχηματίζονται ρωγμές στο τελικό προϊόν. [6]

Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτικού άλατος επιβραδύνει την κρυστάλλωση των ζεολίθων και οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερου ποσοστού άμορφων φάσεων, που έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη αντοχή του γεωπολυμερούς [6]. Η αύξηση της αναλογίας πυριτικού άλατος ως προς αλκαλική ουσία βελτιώνει την αντοχή του σκυροδέματος. [22]

1.5. Θερμική Επεξεργασία

Η επίτευξη παρόμοιας ή υψηλότερης θλιπτικής αντοχής, με αυτή του κοινού τσιμέντου, στο γεωπολυμερικό σκυρόδεμα, πραγματοποιείται μέσω του σταδίου της θερμικής επεξεργασίας [6]. Η θερμική επεξεργασία (διαφορετικά αποκαλούμενη και ως θερμική σκλήρυνση) εφαρμόζεται μετά το στάδιο της σύνθεσης του γεωπολυμερούς, προκειμένου να επιταχύνει το ρυθμό της αντίδρασης και να οδηγήσει σε υψηλή πρώιμη αντοχή. Αυξάνει τη διαλυτοποίηση των ειδών πυριτίου και αργιλίου από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία πολυσυμπύκνωσης και σκλήρυνσης της γεωπολυμερικής μήτρας. Με άλλα λόγια, παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για να ξεπεραστεί η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης και να ξεκινήσει η αντίδραση γεωπολυμερισμού [23].

Διαφορετικοί τύποι θερμικής σκλήρυνσης έχουν εφαρμοστεί όπως η σκλήρυνση με χρήση ατμού (steam curing), με αυτόκλειστο κλίβανο (autoclave curing), με αλατούχο νερό (saline water curing) ακόμα και σκλήρυνση υποβοηθούμενη με μικροκύματα (microwave-assisted curing), προκειμένου να μεγιστοποιηθεί το δυναμικό και η ικανότητα γεωπολυμερισμού. Λόγω της διαφορετικότητας των γεωπολυμερικών πρώτων υλών, το είδος, ο χρόνος και οι συνθήκες θερμικής επεξεργασίας πρέπει να συνδυάζονται κάθε φορά ιδανικά, για την παραγωγή του καλύτερου δυνατού προϊόντος. Γενικά, η εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας με ατμό επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στα γεωπολυμερή από ότι στο κοινό τσιμέντο και προτιμάται σε κονιάματα με χημικό ενεργοποιητή υψηλής αναλογίας $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (υψηλή αναλογία Ms). Η χρήση κλιβάνου παράγει καλύτερα αποτελέσματα σε γεωπολυμερή με χημικό ενεργοποιητή χαμηλής αναλογίας $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (χαμηλή αναλογία Ms) καθώς επιφέρει τη μείωση του φαινομένου της συρρίκνωσης. Η χρήση μικροκυμάτων αυξάνει την αντοχή του γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας στο θειικό άλας και στα οξέα. Η ταχεία και ομοιόμορφη θέρμανση του υδατικού αλκαλικού διαλύματος, που επιτυγχάνεται μέσω των μικροκυμάτων, επιταχύνει το ρυθμό διάλυσης των σωματιδίων του Si και του Al και δημιουργεί έτσι ένα πυκνότερο και ισχυρότερο πλέγμα σε σχέση με τη συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. [6]

Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου σκλήρυνσης οδηγεί σε περιορισμό της ανάπτυξης κρυσταλλικών φάσεων και επομένως επιφέρει την αύξηση της αντοχής του παραγόμενου γεωπολυμερούς [6], [24]. Ωστόσο, η θετική αυτή επίδραση δεν είναι αναλογική επ'άοριστον και εμφανίζεται ένα ανώτατο όριο, το οποίο αν ξεπεραστεί δημιουργούνται τα αντίθετα από τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η υποβολή του γεωπολυμερούς σε θέρμανση για παρατεταμένο χρονικό διάστημα ή θέρμανση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία προξενεί ταχύτατο γεωπολυμερισμό και πρόωρο σχηματισμό του αργιλοπυριτικού τζελ, παρεμποδίζοντας τη περαιτέρω διαλυτοποίηση των σωματιδίων του Si και Al που δεν αντέδρασαν. Επίσης, καταστρέφεται η κοκκώδης δομή του γεωπολυμερούς, προκαλείται αφυδάτωση και συρρίκνωση του και εμφανίζονται μικρο-ρωγμές [6]. Η θέρμανση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία μπορεί να συμβάλλει σε υψηλή πρώιμη αντοχή, η οποία όμως δεν διαρκεί σε βάθος χρόνου. [23]

1.6. Εφαρμογές Γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερικά προϊόντα βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως στη γεωλογία, την ορυκτολογία, την επιστήμη κολλοειδών μιγμάτων, τη φυσικοχημεία, τη σύγχρονη ανόργανη χημεία. Οι εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες σε συνδυασμό με το θετικό περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα, καθιστά τον κλάδο των γεωπολυμερών αντικείμενο ευρείας έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες, έχοντας ως αποτέλεσμα την εμπορευματοποίηση αρκετών προϊόντων που ενθυλακώνουν τη γεωπολυμερική τεχνολογία. Παρακάτω αναφέρονται οι πιο διαδεδομένες εφαρμογές των γεωπολυμερών:

i. ΒΙΩΣΙΜΟ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Η κύρια εφαρμογή των γεωπολυμερών βρίσκεται στο κλάδο των κατασκευών, όπου το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό υλικό του τσιμέντου. Η συμβολή του τσιμέντου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (εκπομπή 1 t CO₂ /1 t τσιμέντου), οι τεράστιες ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή του (3630 MJ/t), και η χαμηλή αντίστασή του στη διάβρωση και τις ρωγμές [25] οδηγούν στην ολοένα και περαιτέρω αξιοποίηση του γεωπολυμερικού σκυροδέματος. Το γεωπολυμερές αποκαλείται και ως «πράσινο τσιμέντο» καθώς επαναχρησιμοποιεί και ουσιαστικά ανακυκλώνει μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών παραπροϊόντων και αποβλήτων, οδηγώντας στην αποφυγή ενεργειακά δαπανηρών διεργασιών που θα απαιτούνταν για τη διαχείριση τους και επιπλέον χαρακτηρίζεται από χαμηλές εκπομπές CO₂. Επίσης, το γεωπολυμερές παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά συρρίκνωσης, υψηλή πρώιμη μηχανική αντοχή, αντοχή στις εναλλαγές θερμότητας, αντίσταση στα θειικά άλατα και μικρό χρόνο σκλήρυνσης [26], χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την αξιοποίηση του ως εναλλακτικό κατασκευαστικό υλικό. Ωστόσο, το γεγονός πως

η βιομηχανία παραγωγής οικοδομικών υλικών χαρακτηρίζεται από την απαίτηση επένδυσης τεράστιων κεφαλαίων για την ανάπτυξη μιας νέας εγκατάστασης, από την πραγματοποίηση μικρού κέρδους έναντι πωλούμενης ποσότητας υλικού, και από ένα συντηρητικό κανονιστικό πλαίσιο λειτουργίας και συμμόρφωσης με τις εκάστοτε νομοθεσίες, εμποδίζει τη βιομηχανοποίηση νέων τεχνολογιών στον κλάδο των υλικών, όπως των γεωπολυμερών [6]. Ένα ακόμα εμπόδιο αποτελεί η άγνοια της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών σε βάθος χρόνου, καθώς, όπως προαναφέρθηκε, τα γεωπολυμερή αποτελούν μια σχετικά νέα κατηγορία υλικών και η επιστημονική κοινότητα δεν διαθέτει ακόμα δεδομένα για την μακροπρόθεσμη ανθεκτικότητά τους. [25]

ii. ΕΠΙΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Οι κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα υφίστανται σοβαρά προβλήματα αντοχής με το πέρασμα των χρόνων, όπως επιφανειακή αποφλοιώση, αποσάθρωση, ξεθώριασμα, ρωγμές, διάβρωση κ.λπ. [27]. Η επισκευή του κατεστραμμένου σκυροδέματος είναι σημαντική για την αποφυγή επιπρόσθετων κοστών από την εξ ολοκλήρου αντικατάσταση του υλικού, αλλά και για να μπορεί το υλικό να συμμορφώνεται στα πρότυπα ασφάλειας και ποιότητας. Τα εμπορικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την επισκευή του σκυροδέματος έχουν καλές μηχανικές και συγκολλητικές ιδιότητες αλλά θεωρούνται ιδιαίτερα ακριβά. Γι' αυτό το λόγο παρατηρείται μια στροφή στη χρήση των γεωπολυμερών ως επισκευαστικό υλικό. Η μεγάλη διεπιφανειακή αντοχή και η υψηλή ισχύς συγκόλλησης, εντάσσει τα γεωπολυμερή στα υλικά ταχείας επισκευής [26]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η επισκευή αεροδιαδρόμου, ο οποίος μπορούσε να εκπληρώνει τις λειτουργίες του έπειτα από έξι ώρες από την αρχική επισκευή του [28]. Επιπλέον, λόγω της χημικής και ορυκτολογικής τους ομοιότητας με το κεραμικά υλικά, τα γεωπολυμερή μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την πλήρωση κεραμικών πλακιδίων. [26]

iii. ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΑ

Οι επιφάνειες των κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα, και ιδιαίτερα των θαλασίων οικοδομημάτων, υπόκεινται σε εκτεταμένη φθορά λόγω των καιρικών συνθηκών, των χημικών επιθέσεων, της διάβρωσης και των εναλλαγών των θερμοκρασιών [26]. Με σκοπό την παράταση της διάρκειας ζωής των κατασκευών, προτιμάται η στεγανοποίηση της εκτεθειμένης επιφάνειας του σκυροδέματος χρησιμοποιώντας προστατευτικά επιχρίσματα [29]. Το γεωπολυμερές μπορεί να συνδεθεί στο δίκτυο του πρωτεύοντος υλικού, μέσω των τετραεδρικών αργιλίων και πυριτίων, ως ένα είδος ανόργανης επικάλυψης, που παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε θειικά οξέα και σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιρετική ανθεκτικότητα, και είναι σχετικά φθηνό και μη τοξικό [26].

iv. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η γεωπολυμερική τεχνολογία διαθέτει το πλεονέκτημα αδρανοποίησης επικίνδυνων τοξικών ουσιών και πυρηνικών αποβλήτων. Μέταλλα όπως Cu, Co, Cd, Pb, Zn, Pd και As μπορούν να απορροφηθούν και να ενσωματωθούν στην τρισδιάστατη δομή του γεωπολυμερικού πλέγματος μέσω της ανταλλαγής ιόντων, της καταβύθισης μεταλλικών υδροξειδίων ή μέσω της φυσικής ενθυλάκωσης [26]. Έχει κατασκευαστεί συνθετικό γεωπολυμερές που αφαιρεί τα κατιόντα Ca^{+2} , Mg^{+2} από το υδάτινο μέσο που έρχεται σε επαφή, μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη σκληρότητα του νερού. Αξιοποιώντας αυτή τη λειτουργία, το συγκεκριμένο γεωπολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απορρυπαντικό ή ως προσροφητικό μέσο σε διεργασίες επεξεργασίας υδάτινων λυμάτων [30]. Επιπρόσθετα, τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για τον εγκλεισμό ραδιενεργών αποβλήτων σε μορφή κάψουλας. Τα παραγόμενα κοκκώδη αργιλοπυριτικά ορυκτά αναμιγνύονται με τις ραδιενεργές ουσίες και υπό τις κατάλληλες συνθήκες επεξεργασίας αδρανοποιούν τους ραδιενεργούς ρύπους. [26], [31]

v. ΘΕΡΜΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Χάρη στη χαμηλή θερμική τους αγωγιμότητα και τις βελτιωμένες μηχανικές του ιδιότητες, τα γεωπολυμερή βρίσκουν εξαιρετική εφαρμογή σε εργασίες που είναι επιθυμητές πυρίμαχες ιδιότητες ή αδιαβατική μόνωση, όπως στα πυρίμαχα σύνθετα υλικά, σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων, αεροπλάνων και διαστημικών λεωφορείων, σε πόρτες πυρασφάλειας, και σε αφρώδεις πλάκες που χρησιμοποιούνται για θερμομόνωση στον κατασκευαστικό τομέα [26]. Για την βελτίωση της θερμοπροστατευτικής τους δράσης, τα ανόργανα γεωπολυμερή αναμιγνύονται με σκόνη αργιλίου ή πυριτίου, με χημικό ενεργοποιητή και με διογκωτικό παράγοντα, προκειμένου να παραχθεί ένα μείγμα με αφρώδεις πόρους που μονώνουν αποτελεσματικά τη θερμότητα [26], [32].

Πέρα από τις παραπάνω εφαρμογές, το γεωπολυμερές χρησιμοποιείται και ως κεραμικό υλικό χαμηλού κόστους, ως αυτοσυμπυκνωμένο σκυρόδεμα, υλικό επιφανειακής κάλυψης χωματερών, τρισδιάστατο υλικό εκτύπωσης, αντιβακτηριακό μέσο ακόμη και ως βιοϋλικό [26]. Έχουν κατασκευαστεί βιοδραστικά γεωπολυμερή που χρησιμεύουν ως υλικό μοσχεύματος οστού [33]. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ευρέως διαδεδομένες εφαρμογές των γεωπολυμερών.

Πίνακας 1. Κυριότερες εφαρμογές γεωπολυμερών. [26], [34]

Εφαρμογές Γεωπολυμερών	
Τσιμέντο /Σκυρόδεμα	Μήτρα εγκλωβισμού αποβλήτων
Συστήματα ρητίνης υψηλής τεχνολογίας	Υλικό ακινητοποίησης τοξικών ουσιών
Σύνθετο σε αεροσκάφη, αυτοκίνητα	Κεραμικό χαμηλού κόστους
Θερμοπροστατευτικό Υλικό	Βιομηχανικές Εφαρμογές
Προστατευτικό Επίχρισμα	Επισκευαστικό Υλικό
Εφαρμογές σε χυτήριο	Πυρίμαχο Υλικό
Διακοσμητικό	Βιοϋλικό

2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

2.1. Πρωτογενείς Πρώτες Ύλες

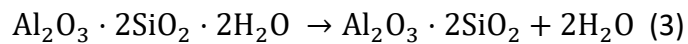
Υπάρχει μια τεράστια ποικιλία πρώτων υλών, με διαφορετική χημική σύσταση και διαφορετικές ιδιότητες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πραγματοποίηση της γεωπολυμερικής σύνθεσης [35]. Ουσιαστικά, οποιοδήποτε πρώτη ύλη πλούσια σε πυρίτιο και αργίλιο (αργιλοπυριτικό υλικό), παρουσιάζει ικανοποιητικό γεωπολυμερικό δυναμικό. Η κατηγορία υλικών που πρώτο-χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών είναι τα φυσικά ορυκτά, που ανήκουν στη κατηγορία των πρωτογενών πρώτων υλών. Στην πραγματικότητα παρέχεται μια πρακτικά ανεξάντλητη ποσότητα πρωτογενών πρώτων υλών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γεωπολυμερική διαδικασία, καθώς περισσότερο από το 65% του φλοιού της γης αποτελείται από φυσικά ορυκτά πλούσια σε πυρίτιο και αργίλιο [36]. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ορυκτά για γεωπολυμερισμό είναι ο καολινίτης, ο μετακαολίνης, ο διατομίτης και από αργιλικά ορυκτά η λασπώδης άργιλος και η ερυθρά ιλύς [37].

2.1.1. Φυσικά Ορυκτά

i. Καολινίτης - Μετακαολίνης

Ο καολινίτης είναι ένα φυλλοπυριτικό αργιλικό ορυκτό, που εμφανίζεται έπειτα από τη διάβρωση πετρωμάτων ως ένα μαλακός, ελαφρύς, γκριζωπός λίθος με χωμάτινη οσμή [38]. Αποτελείται από εναλλασσόμενες στιβάδες πυριτίου και αργιλίου σε τετραεδρικό και οκταεδρικό συντονισμό αντίστοιχα [35], που ενώνονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου, ενώ οι γειτονικές στιβάδες ενώνονται από δεσμούς υδρογόνου [39]. Ο καολινίτης χαρακτηρίζεται από ηλεκτρικά ουδέτερη κρυσταλλική δομή και λεπτόκοκκα σωματίδια με σχετικά μεγάλη ελευθερία κινήσεων [35]. Είναι ένα από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην ιστορία των αλκαλικών ενεργοποιήσεων και το υλικό που οδήγησε στην πρώτη επιτυχημένη σύνθεση γεωπολυμερούς από τον Davidovits.

Ωστόσο, για τη βελτίωση της γεωπολυμερικής δραστηριότητας του καολινίτη [39], απαιτείται η θερμική επεξεργασία του στο θερμοκρασιακό εύρος των 600 -800°C, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του στο μετακαολίνη [7]. Πρόκειται για μια αντίδραση διάσπασης των αρχικών κρυστάλλων του καολινίτη σε μια μερικώς διαταραγμένη δομή, συνοδευόμενη από μια αύξηση του πορώδους του δείγματος [38]. Η αντίδραση μετατροπής του καολινίτη σε μετακαολίνη παρουσιάζεται στην εξίσωση (3).



Αν και ο καολινίτης διαθέτει την κατάλληλη χημική σύσταση για τη σύνθεση γεωπολυμερούς, εμφανίζει 50 % μικρότερη θλιπτική αντοχή σε σύγκριση με το μετακαολίνη [37]. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την υψηλή καθαρότητα, τη σταθερή χημική σύσταση και τις προβλέψιμες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το μετακαολίνη, τον καθιστούν ελκυστική πρώτη ύλη σε βιομηχανικές και ερευνητικές εφαρμογές. Επίσης, τα γεωπολυμερή που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη το μετακαολίνη παρέχουν τη δυνατότητα πρόβλεψης των ιδιοτήτων του παραγόμενου προϊόντος [35]. Στην αρνητική πλευρά, τα συγκεκριμένα γεωπολυμερή απαιτούν μεγάλες ποσότητες νερού και αυξημένες ανάγκες θερμικής και μηχανικής επεξεργασίας [36], γεγονός που τα καθιστά ως υλικά μη φιλικά προς το περιβάλλον και επομένως δεν παρουσιάζουν κάποιο ισχυρό πλεονέκτημα για την αντικατάσταση του κοινού τσιμέντου.

ii. Διατομίτης - Ηφαιστειακά Υλικά

Ο διατομίτης είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα που προκύπτει από πυριτικούς απολιθωμένους σκελετούς διατόμων, οι οποίοι είναι μονοκύτταροι οργανισμοί που παράγουν κυτταροσκελετούς πολύπλοκων σχηματισμών από πυρίτιο [40]. Έχει πολλές ιδιότητες που χρησιμεύουν για τη σύνθεση των γεωπολυμερών όπως λεπτόκοκκα σωματίδια, υψηλό πορώδες, μεγάλη επιφάνεια, υψηλό ποσοστό άμορφης φάσης, σχετικά αδρανή πυριτική σύνθεση και είναι αρκετά φτηνό [40], [41]. Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί, ως εναλλακτική πρώτη ύλη της ιπτάμενης τέφρας και του μετακαολίνη, σε αρκετές γεωπολυμερικές εφαρμογές και ως πρόσθετο σε αλκαλικά ενεργοποιημένα τσιμέντα ιπτάμενης τέφρας. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε ελαφρύ σκυρόδεμα, σε βιομηχανική παραγωγή γεωπολυμερών και ως πρόσθετο τσιμέντου σε διάφορες συνθέσεις [41].

Η ηφαιστειακή λάσπη είναι ένα από τα φυσικά ποζολανικά υλικά που χρησιμεύουν στην παραγωγή του γεωπολυμερικού τσιμέντου [37]. Το περιεχόμενο της λάσπης είναι κυρίως SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 σε κρυσταλλική μορφή [42], γεγονός που επιτρέπει τη χρήση της για την παρασκευή γεωπολυμερικού κονιάματος. Ακόμη, η ελαφρόπετρα, ένα από τα πιο συνηθισμένα ηφαιστειακά πετρώματα, είναι ένα αργιλοπυριτικό υλικό που μπορεί να αντιδράσει με αλκαλικό ενεργοποιητή για να παράγει φυσικό γεωπολυμερές με βάση τη ποζολάνη [37].

2.2. Δευτερογενείς Πρώτες Ύλες

Ως δευτερογενείς πρώτες ύλες χαρακτηρίζονται τα βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα που διαθέτουν περιεχόμενο πλούσιο σε πυρίτιο και αργίλιο και επομένως μπορούν να χρησιμεύσουν στη γεωπολυμερική διαδικασία. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η ιπτάμενη τέφρα, η ερυθρά ιλύς, τα

απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων, τα απορρίμματα γυαλιού, τα κεραμικά παραπροϊόντα, η κοκκώδης σκωρία υψικαμίνου, οι στάχτες γεωργικών αποβλήτων και τα βιομηχανικά απόβλητα λάσπης.

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια αυξανόμενη τάση αξιοποίησης και ενσωμάτωσης των δευτερογενών πρώτων υλών στις γεωπολυμερικές συνθέσεις, επιφέροντας οριακά τον παραγκωνισμό των φυσικών ορυκτών ως χρησιμοποιούμενη γεωπολυμερική πρώτη ύλη. Η διαδικασία εξόρυξης των φυσικών ορυκτών αποτελεί μια διεργασία ιδιαίτερα ζημιογόνα προς το περιβάλλον, έχοντας ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση του εδάφους, την επιμόλυνση του νερού, την απώλεια της βιοποικιλότητας, την εκπομπή θορύβων και κυρίως την απελευθέρωση αερίων ρύπων προς το περιβάλλον, όπως διοξείδιο του άνθρακα, συμβάλλοντας στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [43]. Αυτές οι συνέπειες δεν καθιστούν τα φυσικά ορυκτά ως ελκυστική πρώτη ύλη, καθώς τα παραγόμενα γεωπολυμερικά προϊόντα τους δεν παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο ανταγωνιστικό πλεονέκτημα ώστε να μπορέσουν να αντικαταστήσουν το ευρέως χρησιμοποιούμενο τσιμέντο. Η αξιοποίηση των δευτερογενών πρώτων υλών έρχεται σε συμφωνία με την πράσινη προσέγγιση που χαρακτηρίζει τα γεωπολυμερή, καθώς προφυλάσσονται οι ορυκτοί φυσικοί πόροι, ανακυκλώνονται επικίνδυνα παραπροϊόντα και απόβλητα, εξοικονομούνται ποσοστά ενέργειας που θα απαιτούνταν για διεργασίες απόρριψης αυτών των αποβλήτων και δεν παράγονται εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η χρησιμοποίηση των αποβλήτων ως πρώτη ύλη προσδίδει στα γεωπολυμερή τον χαρακτηρισμό του «πράσινου υλικού», και με την επερχόμενη βιομηχανοποίηση της γεωπολυμερικής διεργασίας είναι εφικτή η εν μέρει αντικατάσταση του τσιμέντου. Ωστόσο, οι δευτερογενείς πρώτες ύλες είναι αναπόφευκτα ετερογενείς και διαθέτουν προσμίξεις, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες διαφορές στην αντοχή, στις ιδιότητες και στο χρόνο σκλήρυνσης των παραγόμενων προϊόντων [7].

2.2.1. Ιπτάμενη Τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα βιομηχανικό απόβλητο που παράγεται από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα. Πρόκειται για τα στερεά υαλώδη σωματίδια των καυσαερίων που αιχμαλωτίζονται και στερεοποιούνται από ειδικό εξοπλισμό φιλτραρίσματος αέρα, κατά τη διάρκεια εισόδου των καυσαερίων στην καμινάδα [35], [44]. Ανάλογα με την πηγή του άνθρακα που καίγεται, τα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας διαφέρουν σημαντικά [44]. Τα κύρια συστατικά της είναι τα SiO_2 , Al_2O_3 ενώ τα δευτερεύοντα συστατικά της μπορεί να είναι τα CaO , Fe_2O_3 , MgO κ.λπ. [7]. Η ιπτάμενη τέφρα έχει την κατάλληλη χημική σύνθεση που απαιτείται για το σχηματισμό του γεωπολυμερικού πλέγματος και σε συνδυασμό με τα λεπτόκοκκα και σφαιρικά σωματίδια που διαθέτει, παράγει γεωπολυμερή υψηλής θλιπτικής αντοχής [37]. Επίσης, χαρακτηρίζεται από υψηλό αργιλοπηριτικό περιεχόμενο, υψηλή επεξεργασιμότητα, χαμηλή απαίτηση σε νερό και από ευκολία διάθεσης [36].

Ανάλογα τα κριτήρια που εξετάζονται κάθε φορά, οι ιπτάμενες τέφρες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διαφορετικές ομάδες. Βάσει της προέλευσης και της σύνθεσης του, χωρίζονται ως εξής [35]:

- **CLASS F**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ιπτάμενες τέφρες που λαμβάνονται από την καύση ασφαλτούχου άνθρακα ή ανθρακίτη και ανταποκρίνονται στην εξής χημική σύνθεση: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$. Αποτελούνται κυρίως από αλουμίνα και σίλικα και χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα CaO μικρότερη από 10 wt %. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε CaO και επομένως και σε Ca, χαρακτηρίζονται και ως Low calcium fly ash (LCF).

- **CLASS C**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι τέφρες που παράγονται από την καύση υποασφαλτούχου ή λιγνίτη και έχουν την ακόλουθη χημική σύνθεση: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$. Αποτελούνται κυρίως από ασβέστιο, αλουμίνα και σίλικα, χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε CaO άνω του 20 wt % και διαθέτουν χαμηλότερη απώλεια μάζας κατά την καύση (LOI) από τις ιπτάμενες τέφρες κατηγορίας F. Χαρακτηρίζονται και ως High calcium fly ash (HCF), λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε CaO.

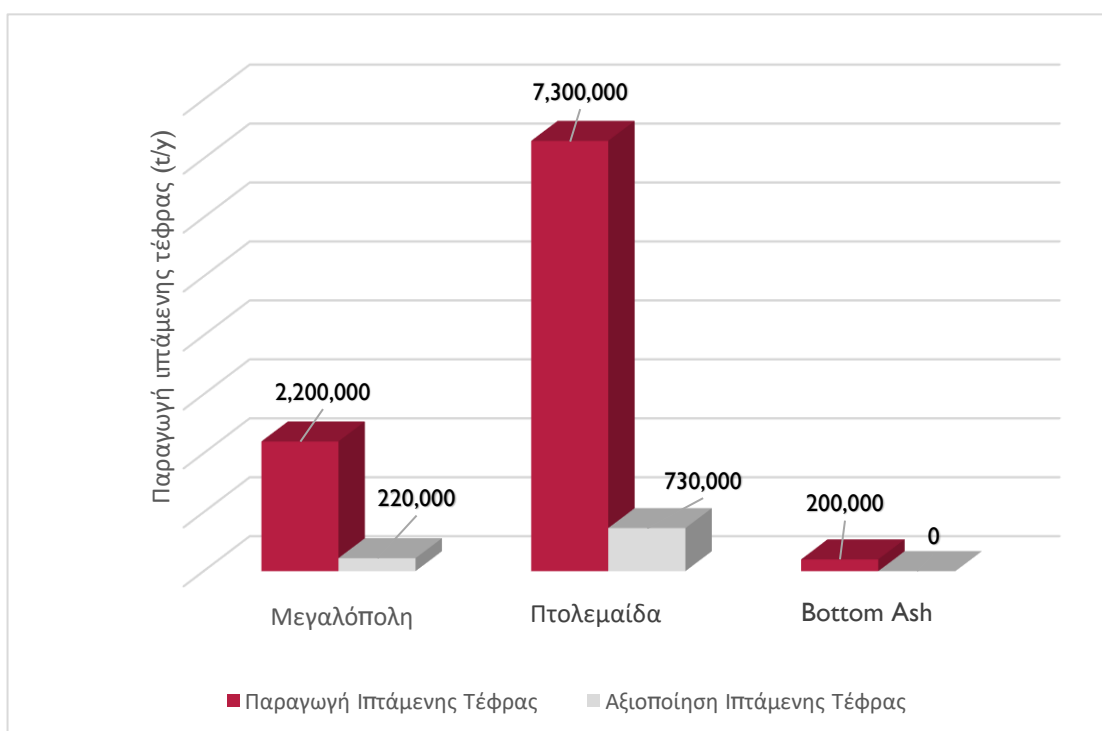
Οι Class F ή αλλιώς LCF ιπτάμενες τέφρες είναι αυτές που προτιμώνται για την παρασκευή των γεωπολυμερών, καθώς η χαμηλή περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο οδηγεί στην παρασκευή γεωπολυμερών με καλύτερες ιδιότητες, μικρότερο απαιτούμενο χρόνο σκλήρυνσης και μεγαλύτερη αντίσταση στις χημικές επιθέσεις [45].

Στην Ελλάδα για το έτος 2000 η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας καταγράφηκε στους 9,5 εκατομμύρια τόνους. Πρόκειται για μια τεράστια ποσότητα που οφείλεται κυρίως στην καύση λιγνίτη στους δημόσιους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, μόλις το 10% της ετήσιας παραγωγής λιγνίτη αξιοποιείται στον κατασκευαστικό κλάδο, καθώς το υπόλοιπο 90% επανατοποθετείται πίσω στα λατομεία λιγνίτη [46]. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την άμεση ανάγκη ανάπτυξης μιας πολιτικής αξιοποίησης της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας, αφενός μεν για την ανάσχεση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλεί και αφετέρου για την περαιτέρω ανάπτυξη του κλάδου των γεωπολυμερών στην Ελλάδα.

Οι τέφρες της Μακεδονίας χαρακτηρίζονται ως HCF ενώ οι τέφρες της Μεγαλόπολης ως LCF [2]. Στον Πίνακα 2 παρέχονται πληροφορίες για το είδος, την τοποθεσία παραγωγής, τη βιομηχανία, το ρυθμό παραγωγής και τον τρόπο αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στην Ελλάδα. Στο Σχήμα 4 γίνεται σύγκριση της ετήσιας εγχώριας παραγωγής σε σχέση με την αξιοποίηση της.

Πίνακας 2. Είδος, βιομηχανία, τοποθεσία, παραγωγή και τρόπος αξιοποίησης της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας. [46]

Είδος Ιπτάμενης Τέφρας	Βιομηχανία-Τοποθεσία	Παραγωγή (t/y)	Διάθεση/ Χρήση
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	Δ.Ε.Η. – Εργοστάσιο Μεγαλόπολης Πελοπόννησος	2,200,000	10% στον κατασκευαστικό κλάδο
Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας	Δ.Ε.Η. – Εργοστάσιο Βόρειας Ελλάδος Μακεδονία	7,300,000	10% στον κατασκευαστικό κλάδο
Καθιζάνουσα Τέφρα (Bottom Ash)	Δ.Ε.Η.	200,000	Αναξιοποίητη



Σχήμα 4. Ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα για το έτος 2000 σε σχέση με την αντίστοιχη αξιοποίηση της. [42]

2.2.2. Σκωρία

Η σκωρία αποτελεί το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη προσπάθεια αλκαλικής ενεργοποίησης το 1934 και συνεχίζεται η χρήση της μέχρι σήμερα για την παρασκευή των γεωπολυμερών, χάρη στο υψηλό αργιλοπυριτικό της περιεχόμενο. Είναι ένα παραπροϊόν που λαμβάνεται κατά την κατασκευή χυτοσιδήρου και χάλυβα και περιέχει πυριτικά άλατα ασβεστίου, μαγνησίου, μαγγανίου και αργιλίου σε διάφορους συνδυασμούς με οξείδιο του σιδήρου. Ανάλογα τη διεργασία διαχωρίζεται σε σκωρία υψικαμίνου (BFS), σε κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου (GGBFS) και σε σκωρία χάλυβα (SS) [47].

Το BFS είναι ένα μη μεταλλικό οξειδωτικό παραπροϊόν, το οποίο προκύπτει από τη διαδικασία παραγωγής χυτοσιδήρου σε κλίβανο. Στο χωνευτήριο του κλιβάνου, ο χυτοσίδηρος λαμβάνεται στο κάτω μέρος και το BFS στην κορυφή. Το GGBFS είναι ένα λεπτό κοκκώδες παραπροϊόν με καλές υδραυλικές ιδιότητες [47], που αποτελείται κυρίως από πυριτικά και αργιλοπυριτικά λιωμένου ασβεστίου. Προκύπτει από την ταχεία ψύξη της υψικαμίνου παραγωγής σιδήρου ή χάλυβα με εκτόξευση νερού υψηλής πίεσης ή εκτόξευση νερού σε συνδυασμό με αέρα, έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό άμορφων υαλωδών κοκκοποιημένων σωματιδίων [48]. Το SS προκύπτει από τη διαδικασία παρασκευής χάλυβα, ύστερα από τη κατεργασία αυτού σε φούρνο, μετατροπέα, ηλεκτρικό κλίβανο. Η κύρια διαφορά μεταξύ του BFS και του SS είναι η περιεκτικότητα σε σίδηρο, με το BFS να περιέχει 0,5 % FeO ενώ στο SS η συνολική περιεκτικότητα σε σίδηρο κυμαίνεται από 16 έως 23% [47].

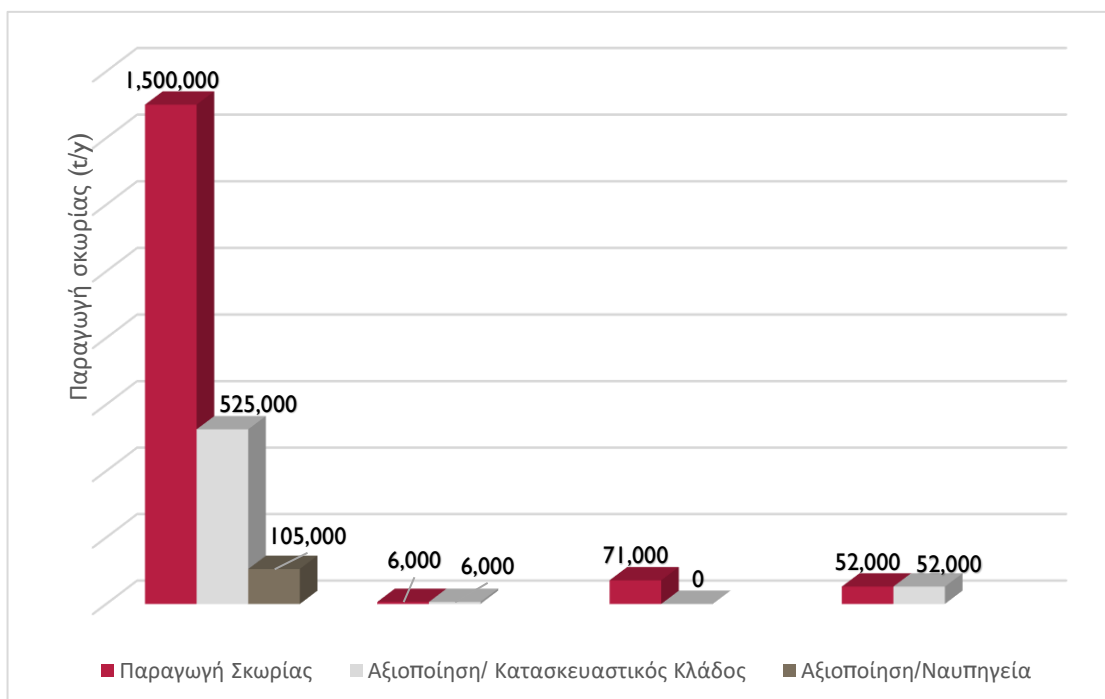
Η σκωρία συνήθως δεν χρησιμοποιείται ως μεμονωμένη πρώτη ύλη για την παρασκευή κάποιου γεωπολυμερικού προϊόντος, αλλά αναμειγνύεται με κάποιο άλλο βιομηχανικό απόβλητο - κυρίως ιπτάμενη τέφρα - και στη συνέχεια πραγματοποιείται σταθεροποίηση και στερεοποίηση με χημικό ενεργοποιητή. Τα γεωπολυμερή που προκύπτουν χρησιμοποιώντας αναμειγμένο σύστημα πρώτων υλών με βάση τη σκωρία, χαρακτηρίζονται από βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά λόγω της αύξησης της ποσότητας της άμορφης φάσης του Si και της Al και της ποσότητας του CaO, με την προσθήκη της σκωρίας [6].

Στην Ελλάδα για το έτος 2000 η ετήσια παραγωγή σκωρίας καταγράφηκε στους 1,7 εκατομμύρια τόνους και αν και αποτελεί αρκετά μικρότερο νούμερο σε σύγκριση με την εγχώρια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας, εξακολουθεί να αποτελεί μια μεγάλη ποσότητα βιομηχανικού αποβλήτου που δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα και προβλήματα διαχείρισης. Ωστόσο, το 42% της συνολικά παραγόμενης σκωρίας επαναχρησιμοποιείται στη βιομηχανία τσιμέντου και στα ναυπηγεία [46], ποσοστό αρκετά ικανοποιητικό με δυνατότητα βελτίωσης.

Στον Πίνακα 3 παρέχονται πληροφορίες για το είδος, την τοποθεσία παραγωγής, τη βιομηχανία, το ρυθμό παραγωγής και τον τρόπο αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στην Ελλάδα. Στο Σχήμα 5 γίνεται σύγκριση της ετήσιας εγχώριας παραγωγής σε σχέση με την αξιοποίηση της.

Πίνακας 3. Είδος, βιομηχανία, τοποθεσία, παραγωγή και τρόπος αξιοποίησης της ελληνικής σκωρίας. [46]

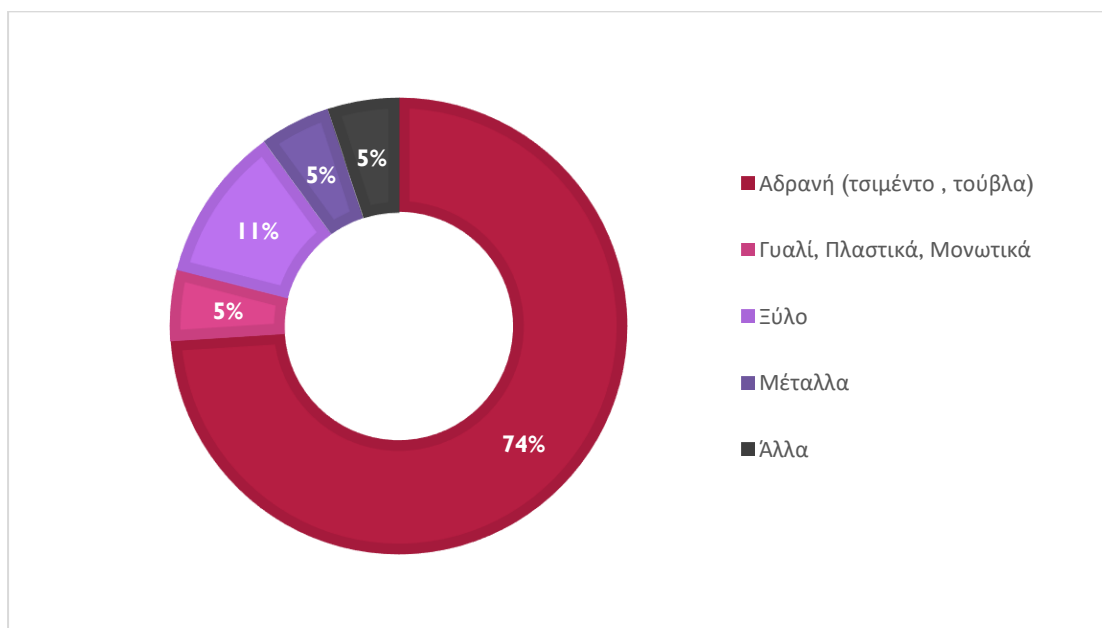
Είδος Σκωρίας	Βιομηχανία-Τοποθεσία	Παραγωγή (t/y)	Διάθεση/ Χρήση
Σκωρία Νικελίου LARKO	LARKO, Λάρυμνα	1,500,000	35% στον κατασκευαστικό κλάδο, 7% στα ναυπηγεία
Σκωρία Χάλυβα	Χαλυβουργική, Ελευσίνα	6,000	100% στη βιομηχανία τσιμέντου
Σκωρία Σιδήρου SIDENOR	SIDENOR, Θεσσαλονίκη	71,000	Αναξιοποίητη
Σκωρία Υψικαμίνου	Ελληνική Χαλυβουργία, Ασπρόπυργος	52,000	100% στον κατασκευαστικό κλάδο



Σχήμα 5. Ετήσια παραγωγή σκωρίας στην Ελλάδα για το έτος 2000 σε σχέση με την αντίστοιχη αξιοποίηση της. [42]

2.2.3. Απόβλητα Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ)

Ως Απόβλητα Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που προκύπτουν από την ολική ή μερική κατεδάφιση κτιρίων ή άλλων δομικών κατασκευών, από την κατασκευή και ανακαίνιση οικοδομημάτων, από εκσκαφές, εκχερσώσεις εκτάσεων, ισοπεδώσεις, θεμελιώσεις και τέλος από την οδοποιία και τη συντήρηση οδών. Συνήθως περιλαμβάνουν αδρανή ορυκτά υλικά (σκυρόδεμα, τούβλα, πλακάκια και κεραμικά κ.λπ.), με μικρότερες ποσότητες άλλων συστατικών (π.χ. ξύλο, γυαλί, γυψοσανίδες, ασφαλτικά μίγματα και πίσσα) [49]. Τα ΑΕΚΚ αποτελούνται από δύο μεγάλα κλάσματα: προϊόντα σκυροδέματος και κεραμικά προϊόντα. Τα κύρια συστατικά του πρώτου κλάσματος είναι SiO_2 και CaO μαζί με μικρές συγκεντρώσεις Al_2O_3 και Fe_2O_3 , κυρίως κρυσταλλικές, ενώ το δεύτερο κλάσμα αποτελείται από SiO_2 και Al_2O_3 , κρυσταλλικής και υαλώδους σύστασης [50]. Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η σύσταση των ΑΕΚΚ στην Ε.Ε.



Σχήμα 6. Σύσταση των ΑΕΚΚ στην Ε.Ε. [49]

Η σύσταση των υλικών κατεδάφισης εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως ο χρόνος κατασκευής, η μορφή της κατασκευής κ.λπ. Είναι εύκολα αντιληπτό ότι τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερα για την κατασκευή κτιρίων, και τα οποία τώρα κατεδαφίζονται, προσδιορίζουν την τωρινή σύσταση των εν λόγω χρησιμοποιούμενων αποβλήτων, ενώ στο μέλλον η διαφοροποίηση που θα προκύψει στη σύσταση τους θα απαιτεί πιο εξειδικευμένη διαχείριση για την ορθή επεξεργασία και ανακύκλωσή τους. Τα υλικά κατεδαφίσεων στο μέλλον αναμένεται να περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες σκυροδέματος, μονωτικά υλικά, προϊόντα από

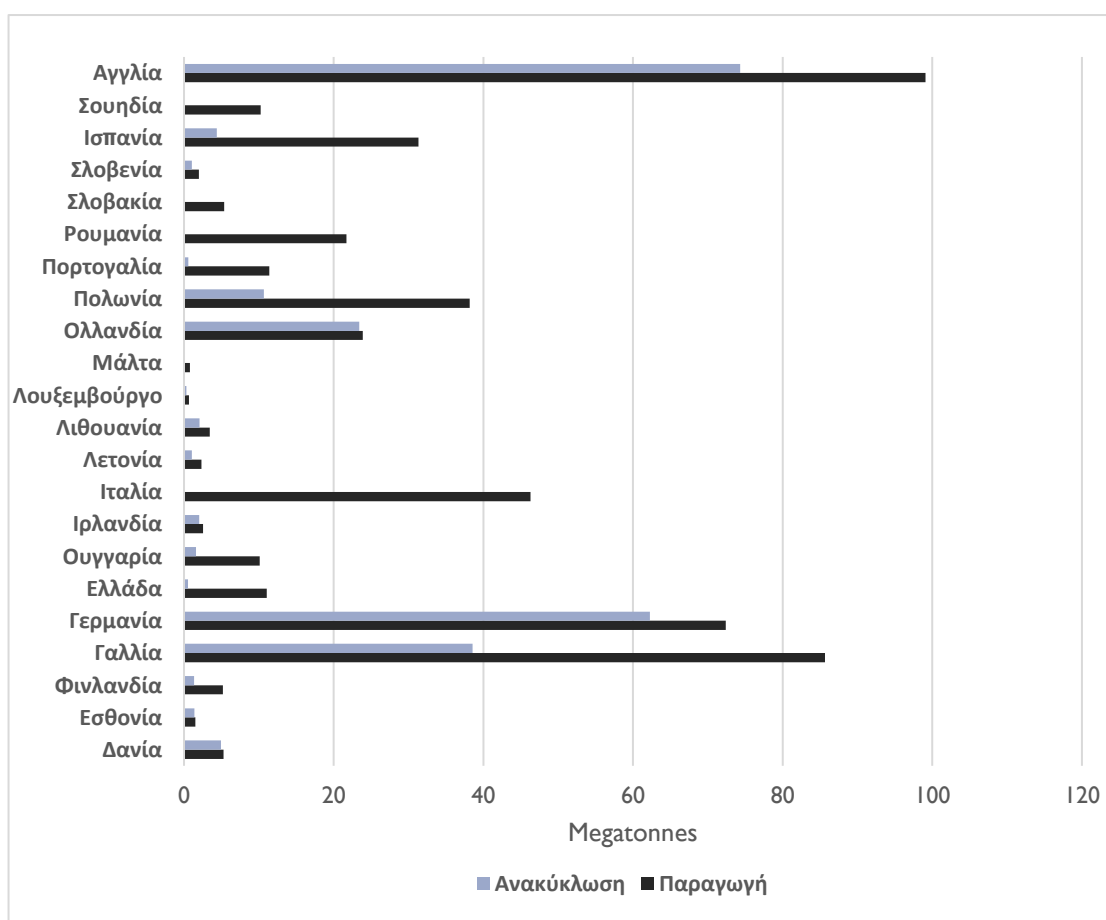
ατσάλι και μικρότερες ποσότητες από τούβλο και ασβεστοκονίαμα που παρατηρούνται στη τωρινή σύσταση των ΑΕΚΚ [50]. Η έντονη ανομοιομορφία των ΑΕΚΚ ανά περιοχή και η διαφοροποίηση που τα χαρακτηρίζει με το πέρασμα των χρόνων, αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα στη γεωπολυμερική αξιοποίηση τους. Ωστόσο, το 30% αυτών των αποβλήτων είναι κεραμικής προέλευσης (τούβλα, πλακάκια κλπ.), και η δομή τους χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό διαταραχής, καθώς έχουν υποβληθεί σε υψηλές θερμοκρασίες στο στάδιο της παραγωγής. Από αυτή την άποψη, τα ΑΕΚΚ, που χαρακτηρίζονται εξάλλου και για το αργιλοπυριτικό περιεχόμενό τους, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ως πρόδρομοι για την παρασκευή υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω γεωπολυμερισμού [51].

Οι αυξανόμενες δραστηριότητες κατασκευής, ανακαίνισης και κατεδάφισης των σύγχρονων κοινωνιών, ιδίως στα αστικά κέντρα, οδηγούν στη δημιουργία ολοένα και μεγαλύτερων ποσοτήτων ΑΕΚΚ, που από μόνα τους αποτελούν τα βαρύτερα και πιο ογκώδη στερεά απόβλητα [14]. Αν και οι εκτιμήσεις ενδέχεται να διαφέρουν λόγω της παράνομης απόρριψης και των διαφορετικών μηχανισμών αναφοράς αποβλήτων που ισχύουν ανά χώρα, τα ΑΕΚΚ αντιπροσωπεύουν περίπου το ένα τρίτο των συνολικών παγκόσμιων αποβλήτων που δημιουργούνται από οικονομικές δραστηριότητες και νοικοκυριά. Στην Ευρώπη τα ΑΕΚΚ αποτελούν την κύρια πηγή αποβλήτων, σύμφωνα με επίσημα στοιχεία που κυκλοφόρησε η Ευρωπαϊκή Ένωση [52], και γι' αυτό τον λόγο κατηγοριοποιούνται ως «απόβλητα προτεραιότητας». Ο κατασκευαστικός τομέας στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), παράγει ετησίως 531 εκατομμύρια τόνους ΑΕΚΚ [51]. Λόγω της ταχείας αστικοποίησης και εκβιομηχάνισης, η υγειονομική ταφή τους δημιουργεί πρόσθετα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για την απελευθέρωση της περιβαλλοντικής πίεσης είναι η ανακύκλωση ή η επαναχρησιμοποίηση αυτών των υλικών [14]. Σύμφωνα με την οδηγία πλαίσιο για τα απόβλητα 2008/98 / ΕΚ, τα μέλη της ΕΕ υποχρεούνται να λάβουν όλα τα απαραίτητα μέτρα προκειμένου να επαναχρησιμοποιήσουν, να ανακυκλώσουν ή να ανακτήσουν τουλάχιστον 70% (κατά βάρος) των μη επικίνδυνων ΑΕΚΚ έως το τέλος του 2020. Ωστόσο, το επίπεδο ανακύκλωσης και ανάκτησης υλικών ΑΕΚΚ ποικίλλει σημαντικά - μεταξύ 0% και άνω του 90% - σε ολόκληρη την Ένωση [51].

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4, όπου παρουσιάζονται η ετήσια παραγωγή ΑΕΚΚ και ο βαθμός επαναχρησιμοποίησης τους στις χώρες της ΕΕ, η Ελλάδα παρουσιάζει μηδαμινό ποσοστό επαναχρησιμοποίησης των ΑΕΚΚ (5%) σε σύγκριση με την ποσότητα που παράγει αλλά και σε σχέση με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες. Η αύξηση του ποσοστού επαναχρησιμοποίησης αυτών των αποβλήτων, μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας τα ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού. Είναι γεγονός πως η αξιοποίηση των ΑΕΚΚ για την παρασκευή γεωπολυμερικών τσιμέντων είναι επί του παρόντος μια αρκετά περιορισμένη και πρόσφατη τεχνολογία, ωστόσο αρκετές έρευνες επί του θέματος έχουν καταλήξει σε ενθαρρυντικά αποτελέσματα και έχουν καταφέρει να παράγουν γεωπολυμερή θλιπτικής αντοχής μεγαλύτερης και από 40 MPa [53].

Πίνακας 4. Παραγωγή ΑΕΚΚ (Mt) και ποσοστό ανακύκλωσης (%) ανά χώρα στην Ε.Ε.

Χώρα	ΑΕΚΚ (Mt)	Ανακύκλωση (%)	Χώρα	ΑΕΚΚ (Mt)	Ανακύκλωση (%)
Δανία	5.27	94	Μάλτα	0.8	0
Εσθονία	1.51	92	Ολλανδία	23.9	98
Φινλανδία	5.21	26	Πολωνία	38.19	28
Γαλλία	85.65	45	Πορτογαλία	11.42	5
Γερμανία	72.40	86	Ρουμανία	21.71	0
Ελλάδα	11.04	5	Σλοβακία	5.38	0
Ουγγαρία	10.12	16	Σλοβενία	2.00	53
Ιρλανδία	2.54	80	Ισπανία	31.34	14
Ιταλία	46.31	0	Σουηδία	10.23	0
Λετονία	2.32	46	Αγγλία	99.10	75
Λιθουανία	3.45	60	Ε.Ε.-27	531.38	46
Λουξεμβούργο	0.67	46			



Σχήμα 7. Διαγραμματική απεικόνιση ποσότητας παραγόμενων ΑΕΚΚ (Mt) σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα ανακυκλωμένων ΑΕΚΚ (Mt) ανά χώρα στην Ε.Ε.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

3.1. Αξιολόγηση πρώτης ύλης

Ένα μεγάλο εμπόδιο στη βιομηχανοποίηση της γεωπολυμερικής τεχνολογίας, είναι οι διαφοροποιήσεις στη χημική σύνθεση των πρώτων υλών, ιδίως στις δευτερογενείς, που αποτελούν βιομηχανικά απόβλητα και επομένως η σύστασή τους αλλάζει ανά τόπο και χρόνο. Αυτές οι διαφοροποιήσεις οδηγούν σε διαφορετικές ιδιότητες και επομένως σε διαφορετικά επίπεδα απόδοσης στα παραγόμενα γεωπολυμερικά προϊόντα. Κατά αυτόν τον τρόπο εμποδίζεται η αποδοχή του γεωπολυμερικού σκυροδέματος από τις κατασκευαστικές βιομηχανίες, καθώς η σχέση μεταξύ των παραμέτρων σχεδιασμού μίγματος και της απόδοσης δεν είναι εύκολα προβλέψιμη, όπως στο κοινό τσιμέντο [54].

Μέχρι στιγμής, για την παρασκευή οποιουδήποτε γεωπολυμερικού προϊόντος, απαιτούνται εκτεταμένες εργαστηριακές δοκιμές, πριν από τη χρήση κάθε γεωπολυμερικής πρώτης ύλης, και συνεχής ποιοτικός έλεγχος σε όλη τη διάρκεια της παραγωγής [54]. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος, είναι απαραίτητο να καθιερωθούν αποτελεσματικές μέθοδοι αξιολόγησης των διαθέσιμων πρώτων υλών, που θα επιτρέπουν την πρόβλεψη της απόδοσης των παραγόμενων προϊόντων, και να πραγματοποιηθεί συστηματοποίηση της εν λόγω διαδικασίας. Αξίζει να τονιστεί ότι η πρόβλεψη του γεωπολυμερικού δυναμικού χρησιμοποιώντας μία και μόνο τεχνική αξιολόγησης της πρώτης ύλης δεν επαρκεί και πιθανότατα θα οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα. Απαιτείται σωστή επιλογή από τις διαθέσιμες τεχνικές αξιολόγησης, συγκέντρωση των παραγόμενων αποτελεσμάτων και συνδυαστική εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την καταλληλότητα της εκάστοτε πρώτης ύλης.

i. Χημική Σύσταση

Το πρωτεύων βήμα για την αξιολόγηση της πρώτης ύλης είναι ο προσδιορισμός της χημικής της σύστασης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέθοδο **Φθορισμού Ακτινών Χ (XRF)**. Η ανάλυση φθορισμού ακτινών Χ (XRF) βασίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικών ακτινών φθορισμού Χ από ένα υλικό που έχει προηγουμένως διεγερθεί από βομβαρδισμό με ακτίνες υψηλής ενέργειας Χ ή ακτίνες γάμμα [55]. Δίνει πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση του υλικού. Στο κομμάτι των γεωπολυμερών, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να διευκρινιστεί το περιεχόμενο της πρώτης ύλης σε Si και Al καθώς και σε άλλα δευτερεύοντα στοιχεία όπως Ca και Fe, που μπορεί να επηρεάσουν το γεωπολυμερισμό.

Είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός του περιεχομένου σε Si και Al, καθώς η διαθεσιμότητα τους σε μια δεδομένη χρονική στιγμή του γεωπολυμερισμού επηρεάζει την κινητική της αλκαλικής ενεργοποίησης και επομένως και το ρυθμό της

αντίδρασης [56]. Το Si και το Al διαμορφώνουν το σκελετό του γεωπολυμερικού gel στη φάση μεταφοράς/πήξης της αντίδρασης και η μεταξύ τους αναλογία επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος [54]. Έχει αποδειχτεί πως το Al_2O_3 βοηθά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού αυξάνοντας τη γεωπολυμερική του φάση ενώ η υψηλή διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης σε SiO_2 οδηγεί σε ταχύτερη μετατροπή στερεών αργιλοπυριτικών πηγών σε γέλη γεωπολυμερούς [55]. Επομένως, ένα πρώτο θετικό κριτήριο είναι η υψηλή περιεκτικότητα του υλικού σε Al_2O_3 και SiO_2 .

Το επόμενο σημείο που εξετάζεται, βάσει της χημικής σύστασης, είναι το περιεχόμενο σε Ca και Fe. Το Ca διαδραματίζει 2 σημαντικούς ρόλους κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού, οι οποίοι οδηγούν στην αύξηση της θλιπτικής αντοχής του γεωπολυμερικού προϊόντος. Αρχικά, βοηθά στη διαλυτοποίηση του Si και Al από τα σωματίδια της πρώτης ύλης, δημιουργώντας υψηλότερη συγκέντρωση τετραεδρικών πυριτικών και αργιλικών μονομερών, και επιπλέον λειτουργεί ως κατιόν εξισορρόπησης όταν ενσωματώνεται στη πορώδη δομή του γεωπολυμερούς [6]. Ωστόσο, η θετική αυτή επιρροή του Ca υφίσταται όταν η πρώτη ύλη χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητα σε CaO τάξης 5-15%, ενώ όταν η περιεκτικότητα ξεπεράσει το 20 % παρατηρείται το ανεπιθύμητο φαινόμενο της πολύ γρήγορης σκλήρυνσης του γεωπολυμερούς (σε χρόνο λιγότερο και από 3 λεπτά) [57]. Όσον αναφορά το Fe, οι υψηλές συγκεντρώσεις της πρώτης ύλης σε Fe_2O_3 οδηγούν σε μεγάλο κλάσμα πενταπλά συντονισμένων Fe^{2+} και Fe^{3+} με αποτέλεσμα το σχηματισμό πηκτώματος C-S-H και τη μείωση του βαθμού γεωπολυμερισμού [54]. Επομένως, για τη θετική αξιολόγηση της πρώτης ύλης, βάσει των δεδομένων που αφορούν τη χημική της σύσταση, απαιτείται ένα σχετικά υψηλό περιεχόμενο σε Si και Al, το περιεχόμενο του CaO να μην υπερβαίνει το 15% και το περιεχόμενο σε Fe_2O_3 να είναι σχετικά χαμηλό. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η εξαγωγή συμπερασμάτων για την καταλληλότητα της πρώτης ύλης, χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τη μέθοδο XRF, πιθανώς να οδηγήσει σε λανθασμένη πρόβλεψη της απόδοσης του παραγόμενου γεωπολυμερούς.

ii. Ορυκτολογική Σύσταση – Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld

Ένα άλλο στοιχείο βοηθητικό ως προς την αξιολόγηση της πρώτης ύλης είναι ο προσδιορισμός της ορυκτολογική σύστασης που επιτυγχάνεται εν μέρει με τη μέθοδο της **Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)**. Πρόκειται για μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση ορυκτολογικών φάσεων προκειμένου να διερευνηθεί η δομή του υλικού, συμπεριλαμβανομένης της ατομικής διάταξης, του κρυσταλλικού μεγέθους και των ατελειών. Ωστόσο, στο κομμάτι των γεωπολυμερών, η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων, αυτή καθαυτή, δεν επιτρέπει την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων σχετικά με την καταλληλότητα της πρώτης ύλης και γι' αυτό η μέθοδος της Περίθλασης Ακτινών Χ συνδυάζεται με την **Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld**. Η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld επιτρέπει

την ποσοτικοποίηση των κρυσταλλικών και των άμορφων φάσεων του υλικού και σε συνδυασμό με το XRF δίνει πληροφορίες για το περιεχόμενο της κάθε φάσης σε Si και Al. Ο προσδιορισμός των άμορφων φάσεων επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης γνωστής ποσότητας ενός εσωτερικού προτύπου στο εξεταζόμενο δείγμα (spiked sample). Η ύπαρξη άμορφης φάσης είναι δυνατό να επιβεβαιωθεί και από τα γραφήματα XRD, όπου εμφανίζεται ένα είδος κοιλότητας σε χαμηλό εύρος γωνιών, ωστόσο δεν είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση της απουσίας της ποσοτικής ανάλυσης κατά Rietveld.

Οι άμορφες ενώσεις διαλύονται ευκολότερα από τις κρυσταλλικές ενώσεις κατά το πρώτο στάδιο του γεωπολυμερισμού (διάλυση ειδών), αποδίδοντας υψηλότερες ποσότητες δραστικών SiO_2 και Al_2O_3 που συνδυάζονται κατά τη φάση μεταφοράς/πήξης της γεωπολυμερικής αντίδρασης, έχοντας ως αποτέλεσμα υψηλότερο βαθμό γεωπολυμερισμού και κατά συνέπεια υψηλότερη μηχανική αντοχή [57]. Άρα, η πρώτη ύλη με υψηλό περιεχόμενο σε άμορφη φάση παρουσιάζει και υψηλό γεωπολυμερικό δυναμικό. Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα του υλικού σε Si και Al είναι ενδεικτική καλής γεωπολυμερικής ικανότητας. Τα ενεργά σωματίδια Si και Al που συμμετέχουν στο γεωπολυμερισμό, προέρχονται κυρίως από την άμορφη φάση του υλικού, ωστόσο ένα δευτερεύων μέρος μπορεί να προέρχεται και από τις κρυσταλλικές φάσεις που δεν είναι απόλυτα κρυσταλλωμένες. Γι' αυτό εξετάζεται η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε αργιλοπυριτικά που προέρχονται τόσο από τις άμορφες φάσεις όσο και από τις κρυσταλλικές.

Παλαιότερα, για την ποσοτική ανάλυση κατά Rietveld πραγματοποιούνταν χειροκίνητα οι αναγκαίοι υπολογισμοί μέσω πολύπλοκων εξισώσεων, πράγμα που αποτελούσε μια αρκετά χρονοβόρα και περίπλοκη διαδικασία. Σήμερα, η ποσοτική ανάλυση επιτυγχάνεται μέσω λογισμικών προγραμμάτων που βασίζονται στη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων και παράγουν αποτελέσματα υψηλής αξιοπιστίας και σε ελάχιστο χρόνο.

iii. **Αλκαλική Διαλυτοποίηση**

Μια άλλη τεχνική που εφαρμόζεται για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της πρώτης ύλης, είναι η αλκαλική διαλυτοποίηση που συνδυάζει την υγροχημική με τη φασματική ανάλυση. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ανάμειξη μιας μικρής ποσότητας της πρώτης ύλης με αλκαλικό διάλυμα (π.χ διάλυμα NaOH), η διήθηση υπό κενό του παραγόμενου διαλύματος και στη συνέχεια η ανάλυση του διηθήματος με την τεχνική της **Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)**. Μέσω της τεχνικής αυτής, επιτυγχάνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των χημικών στοιχείων χρησιμοποιώντας την απορρόφηση της οπτικής ακτινοβολίας (φως) από ελεύθερα άτομα σε αέρια κατάσταση. Βασίζεται στην απορρόφηση του φωτός από ελεύθερα μεταλλικά ιόντα. Η συνολική διαδικασία παρέχει πληροφορίες σχετικά με το ποσοστό Si και Al της πρώτης ύλης που είναι επιδεκτικό σε διαλυτοποίηση από ένα καυστικό διάλυμα, το οποίο θυμίζει το διάλυμα ενεργοποίησης του γεωπολυμερισμού.

Όπως προαναφέρθηκε, το περιεχόμενο της πρώτης ύλης σε Si και Al είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες του γεωπολυμερισμού και γι' αυτό επιδιώκεται ο προσδιορισμός του. Τα στάδια του γεωπολυμερισμού πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και δεν είναι δυνατόν να απομονωθούν και να μελετηθούν ξεχωριστά. Το μόνο στάδιο που μπορεί να μελετηθεί αυτόνομα μέχρι κάποιο βαθμό, είναι η αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, που αποτελεί άλλη μια μέθοδο αξιολόγησης της πρώτης ύλης πριν τη μελέτη του γεωπολυμερισμού του υλικού.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μελέτη της αλκαλικής διαλυτοποίησης των πρώτων υλών δεν αντικατοπτρίζει την ακριβή συμπεριφορά τους στο στάδιο της διαλυτοποίησης του γεωπολυμερισμού, όμως επιτρέπει τη συλλογή πληροφοριών σχετικά με την «προδιάθεση» των υλικών να γεωπολυμεριστούν, την κατανόηση της γενικής επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων στη διαλυτοποίηση και τη συσχέτιση των προκύπτοντων δεδομένων με την συμπεριφορά των παραγόμενων γεωπολυμερικών υλικών. Κατά κάποιο τρόπο, αποτελεί μια προσομοίωση της γεωπολυμερικής αντίδρασης που μας παρέχει χρήσιμες πληροφορίες και επιτρέπει την αποφυγή της σύνθετης διαδικασίας παραγωγής γεωπολυμερούς σε περίπτωση ακαταλληλότητας της πρώτης ύλης.

iv. Οπτική Θεώρηση

Η οπτική θεώρηση της μικροδομής της πρώτης ύλης αποτελεί μια συμπληρωματική μέθοδο αξιολόγησης, που επιτυγχάνεται με το **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)**. Πρόκειται για έναν τύπο ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που σαρώνει ένα δείγμα με μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και χρησιμοποιείται πολύ αποτελεσματικά στη μικροανάλυση και στην ανάλυση στερεών ανόργανων υλικών. Παράγει εικόνες υψηλής ανάλυσης σε υψηλή μεγέθυνση και μετρά με ακρίβεια το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος. Στο κομμάτι των γεωπολυμερών, εξετάζεται η μορφή, η σύνδεση και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα σφαιρικά και μικρά σε μέγεθος σωματίδια μιας πρώτης ύλης είναι ενδεικτικά ενός υψηλού γεωπολυμερικού δυναμικού, ενώ μεγαλύτερα και σχετικά ακανόνιστα σωματίδια υποδεικνύουν χαμηλό γεωπολυμερικό δυναμικό. Το σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων ωφελεί την σύνθεση γεωπολυμερών καθώς αυξάνει την εργασιμότητα και μειώνει τις απαιτήσεις σε νερό [54].

v. Μέγεθος σωματιδίων

Η **κατανομή μεγέθους σωματιδίων (PSD)** είναι ένας δείκτης που φανερώνει την ποσότητα των σωματιδίων, εκφρασμένη σε ποσοστό, που αντιστοιχεί σε κάθε μέγεθος σωματιδίου. Εκφράζεται με τη μορφή μαθηματικής συνάρτησης ή γραφήματος ή ως λίστα τιμών. Το PSD είναι από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες που επηρεάζουν την δραστικότητα της πρώτης ύλης και το γεωπολυμερικό προϊόν. Επειδή ένα σημαντικό μέρος της αντίδρασης λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια σωματιδίων-υγρού, όσο λεπτότερα είναι τα σωματίδια τόσο μεγαλύτερη είναι η

επιφάνεια άρα και τόσο πιο δραστική η πρώτη ύλη [57]. Τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια γεμίζουν καλύτερα τους πόρους και οδηγούν σε ένα πιο συμπαγές και πυκνό πλέγμα γεωπολυμερούς [6]. Σε περίπτωση που η κατανομή μεγέθους σωματιδίων της πρώτης ύλης δεν είναι ικανοποιητική, είναι αναγκαίο η πρώτη ύλη να υποβληθεί σε άλεση ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη κοκκομετρία και να ενισχυθεί η καταλληλότητά της για γεωπολυμερισμό.

Πίνακας 5. Μέθοδοι και κριτήρια αξιολόγησης των πρώτων υλών ως προς τον γεωπολυμερισμό.

Μέθοδος Αξιολόγησης	Αποτελέσματα	Κριτήριο Αξιολόγησης ως προς τον γεωπολυμερισμό
XRF	Στοιχειακή Σύσταση	Περιεχόμενο σε Si, Al, Ca, Fe
XRD και Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld	Ορυκτολογική Σύσταση / Ποσοτική Ανάλυση	Περιεχόμενο άμορφης φάσης Περιεχόμενο άμορφου Si και Al
Αλκαλική Διαλυτοποίηση και AAS	Συγκέντρωση διαλύματος σε Si και Al	Ποσοστό Si και Al επιδεικτικό σε διαλυτοποίηση
SEM	Οπτική εικόνα επιφάνειας πρώτης ύλης	Σφαιρικότητα σωματιδίων
PSD	Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	Λεπτότητα σωματιδίων

3.2. Αξιολόγηση τελικού προϊόντος

Αφού επιβεβαιωθεί η καταλληλότητα της πρώτης ύλης, με συνδυασμό των ευρημάτων των μεθόδων που αναλύθηκαν προηγουμένως, ακολουθεί η παραγωγή του γεωπολυμερικού προϊόντος και η τελική αξιολόγησή του. Το τελικό προϊόν υποβάλλεται σε διάφορες μεθόδους αξιολόγησης προκειμένου να επιβεβαιωθεί το γεωπολυμερικό δυναμικό της πρώτης ύλης και να εξεταστεί η ορθότητα της γεωπολυμερικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Είναι πιθανό μια πρώτη ύλη που πληροί όλες τις απαραίτητες προϋποθέσεις κατά τη διαδικασία αξιολόγησής της ως προς την γεωπολυμερική της ικανότητα, να παράγει γεωπολυμερικό προϊόν μειωμένης απόδοσης, γεγονός που θα πρέπει να αποσαφηνιστεί από τον ερευνητή. Επιπρόσθετα, καθώς οι γεωπολυμερικές πρώτες ύλες παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση απαιτείται σωστή προσαρμογή των ποσοτήτων και των συνθηκών στην εκάστοτε πρώτη ύλη, για την παραγωγή του καλύτερου δυνατού

αποτελέσματος. Η ακεραιότητα της γεωπολυμερικής διαδικασίας που επιλέχθηκε ελέγχεται με τις διαθέσιμες τεχνικές αξιολόγησης του τελικού προϊόντος.

i. Μηχανικές Αντοχές

Οι μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερικών προϊόντων ελέγχονται με την πραγματοποίηση δοκιμών αντοχής σε θλίψη και σε κάμψη. Οι δοκιμές αντοχής σε θλίψη δείχνουν την απόκριση του υλικού όταν υπόκειται σε φορτία σύνθλιψης [59] ενώ οι δοκιμές αντοχής σε κάμψη μετρούν τη δύναμη που απαιτείται για να λυγίσει το υλικό πριν επέλθει μόνιμη παραμόρφωση ή αστοχία [60]. Και οι δύο μέθοδοι υπολογίζουν τη στιβαρότητα του δομικού υλικού που υποδεικνύει αν είναι κατάλληλο για συγκεκριμένες εφαρμογές ή εάν θα αποτύχει υπό συγκεκριμένες καταπονήσεις [59]. Όσον αφορά την εφαρμογή τους στο γεωπολυμερισμό, εξετάζεται η μετατροπή μίας πρώτης ύλης, που αρχικά δεν είχε συνεκτικότητα, σε ένα προϊόν το οποίο πλέον έχει αποκτήσει μηχανικές αντοχές. Συγκεκριμένα, αυξημένες μηχανικές αντοχές στο τελικό προϊόν σχετίζονται με μεγαλύτερο ποσοστό γεωπολυμερισμού της πρώτης ύλης και αντίστροφα. Με αυτόν τον τρόπο, οι μηχανικές αντοχές σε θλίψη και κάμψη υποδηλώνουν έμμεσα την ποιότητα της γεωπολυμερικής αντίδρασης.

ii. Δονήσεις των δεσμών Si-O-T (T: Si ή Al)

Μέσω της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR) επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών απορροφήσεων των δεσμών των ενώσεων που περιέχονται στο υλικό. Σε γεωπολυμερικό επίπεδο, μελετάται η μεταβολή στη συχνότητα των δονήσεων των δεσμών Si-O-T (T: Si ή Al) ανάμεσα στη πρώτη ύλη και το τελικό προϊόν. Παρατηρείται μία μετατόπιση αυτών των δονήσεων σε χαμηλότερες συχνότητες (ή κυματαριθμούς) από τη πρώτη ύλη στο προϊόν, υποδεικνύοντας την αναδιάταξη των μορίων και τη παρασκευή ενός νέου πλέγματος που σχετίζεται με τη δομή του γεωπολυμερούς. Οι διαφοροποιήσεις παρατηρούνται γύρω από της κύρια ζώνη δόνησης περίπου στα 1000 cm^{-1} , αποδίδονται στις δομές Si-O-T (T: Si ή Al) και πιθανώς αντικατοπτρίζουν την ενσωμάτωση αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που πιστεύεται ότι διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαλυτοποίηση των άμορφων φάσεων [61]. Το FTIR παρέχει μια ποιοτική έως ημι-ποσοτική μέθοδο για την εξέταση του ρυθμού της αντίδρασης. Μια άλλη χρησιμοποιούμενη προηγμένη αναλυτική μέθοδος είναι η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Μέσω του NMR διευκρινίζονται οι δομικές μονάδες των σχηματιζόμενων άμορφων γεωπολυμερικών προϊόντων, οι οποίες δεν μπορούν να βρεθούν χρησιμοποιώντας άλλες αναλυτικές μεθόδους όπως το XRD [6]. Μέσω της σύγκρισης των NMR φασμάτων του πρόδρομου υλικού με το αντίστοιχο γεωπολυμερικό προϊόν, επιδιώκεται ο εντοπισμός του μετασχηματισμού των ιόντων Al από εξαπλό συντονισμό σε τετραπλό και πενταπλό, κάτι που συμβαίνει κατά τον γεωπολυμερισμό [62]. Στα NMR φάσματα των γεωπολυμερών, παρατηρείται μια ευρεία καμπύλη στον άξονα των -85 έως -93 ppm [63].

iii. Ορυκτολογική Σύσταση – Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld

Η αξιολόγηση του τελικού προϊόντος μπορεί να επιτευχθεί μέσω της Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) σε συνδυασμό με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld. Μέσω της σύμπτωσης των δύο αυτών μεθόδων, προσδιορίζονται η ορυκτολογική σύσταση των τελικών γεωπολυμερικών προϊόντων, ποσοτικοποιούνται οι άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις και βρίσκεται το περιεχόμενο του γεωπολυμερούς σε Si και Al. Τα αποτελέσματα αυτά στη συνέχεια συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την αξιολόγηση της πρώτης ύλης και εξετάζονται οι αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση, στις κρυσταλλικές φάσεις και στο άμορφο περιεχόμενο του τελικού προϊόντος σε σχέση με την πρώτη ύλη. Η διαπίστωση εμπλουτισμού της άμορφης φάσης του προϊόντος σε Si και Al υποδεικνύει την πραγματοποίηση επιτυχημένου γεωπολυμερισμού.

iv. Βαθμός της αντίδρασης (Degree of reaction)

Ο βαθμός της αντίδρασης αποτελεί μια υδροχημική μέθοδο που προσδιορίζει την απόδοση της αντίδρασης γεωπολυμερισμού μέσω της κατεργασίας του γεωπολυμερικού υλικού με διάλυμα HCl. Στο γεωπολυμερικό προϊόν ενυπάρχει ένα κλάσμα της πρώτης ύλης που έχει επιτυχώς γεωπολυμεριστεί και το οποίο διαλύεται κατά την επίθεση από HCl, καθώς και ένα κλάσμα της πρώτης ύλης που δεν έχει αντιδράσει, δεν παρουσιάζει γεωπολυμερική ικανότητα και το οποίο δεν διαλύεται από το HCl. Ο λόγος της μάζας του διαλυτοποιημένου από το HCl υλικού, δηλαδή του γεωπολυμερισμένου κλάσματος του δείγματος, προς τη συνολική μάζα του δείγματος δίνει το βαθμό της αντίδρασης. Ένα πρόβλημα της μεθόδου, ωστόσο, είναι ότι μέσα στο διαλυτό κομμάτι μπορεί να υπάρχουν φάσεις οι οποίες τυγχάνει να διαλύονται από HCl και δεν είναι γεωπολυμερικές (π.χ. ζεόλιθοι) και να δημιουργηθεί λανθασμένη εκτίμηση του βαθμού της αντίδρασης.

vi. Οπτική Θεώρηση

Γίνεται οπτική θεώρηση της επιφάνειας του γεωπολυμερικού προϊόντος μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και συγκρίνεται με την αντίστοιχη εικόνα της επιφάνειας της πρώτης ύλης. Όταν παρατηρούνται στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς μερικώς σπασμένα σωματίδια, σημαίνει πως οι κοιλότητες των σπασμένων σωματιδίων έχουν γεμίσει με μεγάλη ποσότητα των μικροσωματιδίων από τα προϊόντα της γεωπολυμερικής αντίδρασης [6] και πως έχει πραγματοποιηθεί ικανοποιητικός γεωπολυμερισμός. Η σύγκριση των εικόνων του πριν και του παρέχει πληροφορίες για τις αλλαγές στη μικροδομή των πρώτων υλών.

Πίνακας 6. Μέθοδοι και κριτήρια αξιολόγησης των τελικών προϊόντων ως προς τον γεωπολυμερισμό.

Μέθοδος Αξιολόγησης	Αποτελέσματα μεθόδου	Εξέταση ως προς το γεωπολυμερικό δυναμικό
Τεστ αντοχής σε θλίψη και σε κάμψη	Στιβαρότητα δομικού υλικού	Συσχέτιση μηχανικές αντοχών με ποιότητα γεωπολυμερισμού
FTIR ή solid NMR	Χαρακτηριστικές απορροφήσεις δεσμών	Μεταβολή στη συχνότητα των δονήσεων των δεσμών Si-O-T (T: Si ή Al)
XRD και Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld	Ορυκτολογική Σύσταση / Ποσοτική Ανάλυση	Περιεχόμενο γεωπολυμερούς σε άμορφο Si και Al
Βαθμός αντίδρασης	Ποσοστό υλικού που είναι διαλυτό στο διάλυμα HCl	Απόδοση γεωπολυμερικής αντίδρασης
SEM	Οπτική εικόνα επιφάνειας γεωπολυμερούς	Λεπτότητα σωματιδίων

4. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΤΑ RIETVELD

Η μέθοδος Rietveld παρέχει τη δυνατότητα της διερεύνησης της δομής σε πολυκρυσταλλικά υλικά καθώς και του ποσοτικού προσδιορισμού των διαφορετικών φάσεων, από δεδομένα XRD σε σκόνη. Προσθέτοντας γνωστή ποσότητα ενός κατάλληλου πρότυπου δείγματος που δεν συμμετέχει στο δείγμα μας μπορούμε να προσδιορίσουμε το ποσοστό των κρυσταλλικών φάσεων και το ποσοστό της άμορφης φάσης [58]. Η μέθοδος Rietveld βασίζεται στην παραδοχή ότι ένα πειραματικό διάγραμμα περίθλασης, το οποίο δίνεται συνήθως ως ένταση I προς την γωνία σκέδασης 2θ , μπορεί να υπολογισθεί με βάση τα χαρακτηριστικά μεγέθη της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων (κρυσταλλικό σύστημα, ατομικές θέσεις κλπ.) και τις παραμέτρους του περιθλασόμετρου. Η μέθοδος χρησιμοποιεί τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για την ελαχιστοποίηση της διαφοράς μεταξύ πειραματικού και υπολογιστικού ακτινογραφήματος. Η όλη διαδικασία που ακολουθεί η μέθοδος Rietveld ονομάζεται refinement όρος που στο παρόν κείμενο αποδόθηκε αυθαίρετα ως "ανάλυση κρυσταλλικής δομής" ή απλά "ανάλυση". Η ανάλυση έχει σαν σκοπό να ξεπεράσει το πρόβλημα των αλληλοεπικαλύψεων και να μειώσει την διαφορά μεταξύ των πειραματικών εντάσεων των κορυφών περίθλασης y_{obs} και των εντάσεων y_{calc} , οι οποίες υπολογίζονται βάσει των παραμέτρων του αρχικού μοντέλου. Για να εφαρμοστεί πρέπει να είναι γνωστές οι παράμετροι της κρυσταλλικής δομής της ένωσης οι οποίες εισάγονται ώστε να υπολογισθεί το αρχικό μοντέλο [58].

Η υπολογιζόμενη ένταση Y_i σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος ($\Delta 2\theta$) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$Y_{i(C)} = S * \sum_{hkl} L_{hkl} * |F_{hkl}|^2 * \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) * P_{hkl} * A * p_{hkl} + Y_{b_i} \quad (4)$$

Όπου:

S : Συντελεστής προσαρμογής

L_{hkl} : Συντελεστής Lorentz και Polarization

F_{hkl} : Παράγωγ δομής

h, k, l : συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλογραφική κυψελίδα

p_{hkl} : Συντελεστής προσανατολισμού

P_{hkl} : Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης

A : Συντελεστής απορρόφησης

Y_{b_i} : Ένταση θορύβου στη θέση i

Φ : Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

Ο συντελεστής προσανατολισμού ρ_{hkl} διορθώνει τα λάθη που οφείλονται σε προσανατολισμό των κρυστάλλων κατά την παρασκευή του δείγματος. Ο συντελεστής απορρόφησης A εξαρτάται από τη γεωμετρία του γωνιομέτρου και συνήθως είναι σταθερός. Η ολοκληρωμένη ένταση I_{hkl} μιας ανάκλασης hkl κατανέμεται σε μια κανονικοποιημένη συνάρτηση καμπύλης Φ . Η συνάρτηση Φ περιλαμβάνει τεχνικές ιδιαιτερότητες του οργάνου καθώς και ιδιαιτερότητες του υλικού που μελετάται. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των ανακλάσεων του γωνιογράμματος είναι η Gauss (G), η Lorentz (L), η Pseudo-Voigt (PV) και η Pearson VII. Ιδιαιτερότητες του δείγματος περιγράφονται καλά από την εξίσωση Lorentz (L) ενώ η τροποποίηση της καμπύλης του γωνιογράμματος λόγω μηχανικών χαρακτηριστικών της διάταξης περιγράφονται από την εξίσωση Gauss. Ο συνδυασμός των εξισώσεων Gauss και Lorentz δίνουν τις εξισώσεις Pseudo-Voigt και Pearson VII οι οποίες περιγράφουν τα διαφορετικά φαινόμενα που τροποποιούν τις καμπύλες του γωνιογράμματος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων περιλαμβάνουν το μέγεθος των κόκκων του δείγματος, τα φαινόμενα προσανατολισμού κατά την παρασκευή του δείγματος και την επιλογή του βήματος και του χρόνου μέτρησης. Οι παράμετροι που δείχνουν την εξέλιξη της εκλέπτυνσης μεταξύ θεωρητικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων είναι οι εξής, για όλο το γωνιόγραμμα:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (5)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i * (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i * (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2} \cdot w_i = \frac{1}{I(2\theta_i)} \quad (6)$$

$$R_{\text{Bragg}}: R_B = \frac{\sum |I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{calc})|}{\sum I_{hkl}(\text{obs})} \quad (7)$$

$$R_{\text{expected}} = \left\{ \frac{N-P}{\sum w_i(2\theta_i)} \right\}^{1/2} \quad (8)$$

$$\text{“Goodness of fit”}: S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{expected}}} \quad (9)$$

Όπου:

$Y_{i(\text{obs})}$: Πειραματική τιμή της έντασης σε κάποιο σημείο του γωνιογράμματος

$Y_{i(\text{calc})}$: Υπολογιζόμενη τιμή της έντασης κατά την εκλέπτυνση

W_i : Σχετικό σφάλμα σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος και ισούται με το αντίστροφο του τυπικού σφάλματος (το τυπικό σφάλμα ισούται με την τετραγωνική ρίζα της έντασης σε ένα σημείο)

i : βήμα της μέτρησης

N: αριθμός των υπολογισμένων σημείων στο γωνιόγραμμα

P: αριθμός παραμέτρων στις οποίες έγινε εκλέπτυνση

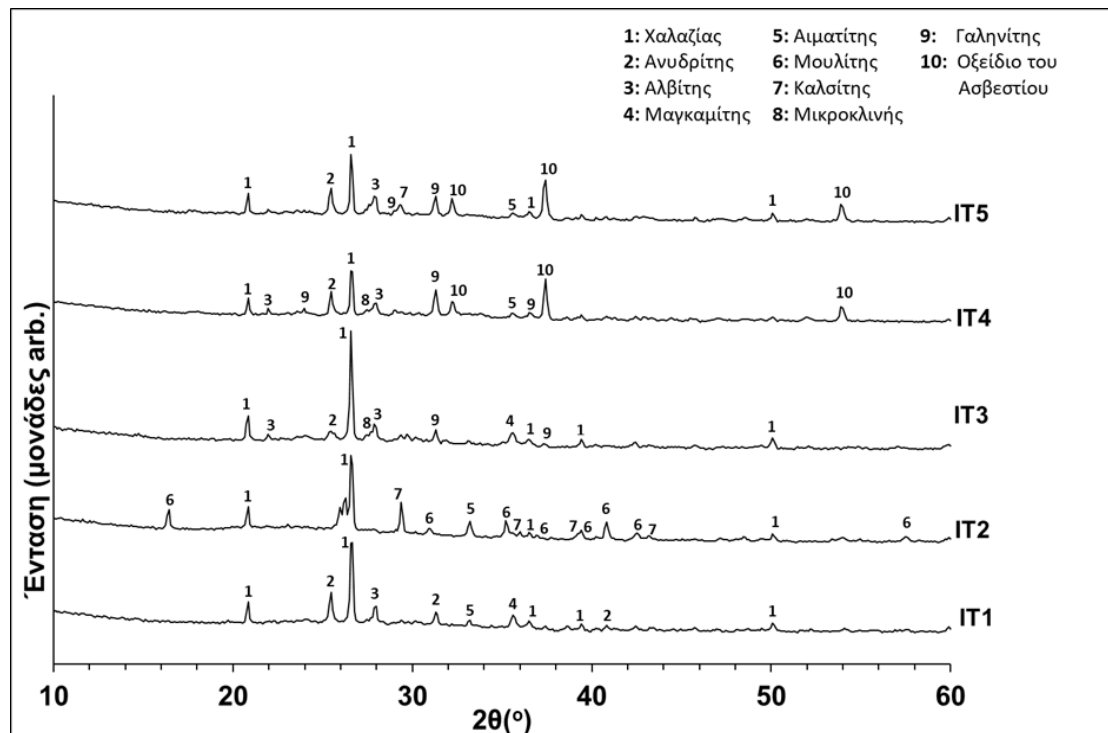
Ο υπολογισμός των συντελεστών R_{wp} και “Goodness of fit” αποτελεί το κύριο κριτήριο για την εξέλιξη της εκλέπτυνσης. Ο συντελεστής Goff για συντομία δίνεται και ως συντελεστής προσαρμογής S. Ενώ τα R_p και R_{wp} χαρακτηρίζουν όλο το γωνιόγραμμα, το R Bragg εξαρτάται από το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής. Στην ιδανική περίπτωση της τέλει σύμπτωσης του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό θα είχαμε $R_{wp}=R_{exp}$ και $S=1$. Τιμή $S>1,5$ υποδηλώνει λανθασμένη εκλέπτυνση ενώ όταν $S<1$ η εκλέπτυνση είναι καλή αλλά με περισσότερες παραμέτρους εκλέπτυνσης από ότι επιτρέπει η ποιότητα των μετρήσεων. Μία μικρή τιμή S μπορεί να προκύψει από μία υψηλή τιμή R_{exp} λόγω μικρού χρόνου μέτρησης καθώς και μια μικρή τιμή R_{wp} που προκύπτει από υψηλές τιμές θορύβου σε περίπτωση που δεν έχει προσαρμοστεί σωστά η ένταση του θορύβου. Τα χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής όπως οι αποστάσεις δεσμών, το ποσοστό κατοχής των θέσεων από ιόντα, το φορτίο της δομής καθώς και ο οπτικός έλεγχος του πειραματικού γωνιογράμματος είναι τα στοιχεία που ολοκληρώνουν τον έλεγχο της εκλέπτυνσης της δομής.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

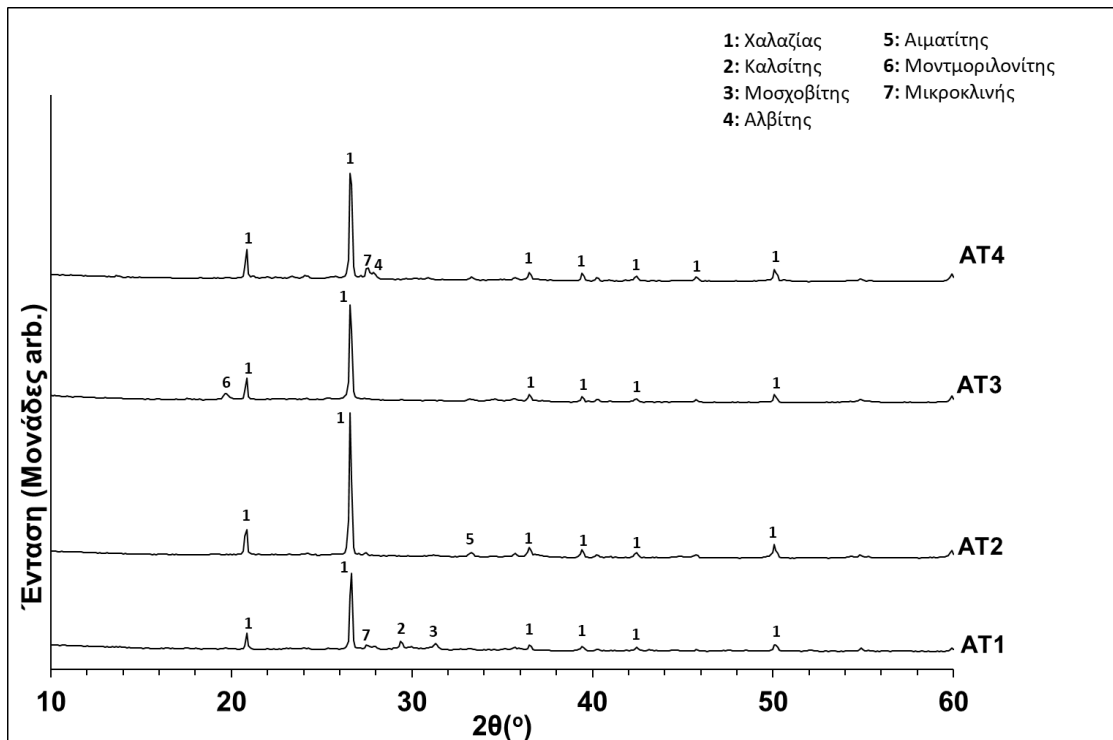
5.1. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο γεωπολυμερισμός εννέα διαφορετικών αργιλοπυριτικών υλικών. Τα πέντε δείγματα είναι ιπτάμενης τέφρας και είναι παραπροϊόντα και τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα είναι τούβλα και εντάσσονται στην κατηγορία των αποβλήτων. Οι τέφρες IT1, IT2 και IT3 προέρχονται από τις ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες της Δ.Ε.Η. στη Μεγαλόπολη ενώ οι τέφρες IT3 και IT5 προέρχονται από τις μονάδες της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαΐδα. Τα τούβλα (AT1, AT2, AT3, AT4) είναι απορριπτόμενα προϊόντα από διαφορετικές μονάδες παραγωγής τούβλων στην Ελλάδα και στην Ευρωπαϊκή Ένωση, που δεν πληρούσαν τα κριτήρια του ποιοτικού ελέγχου. Έγινε επιλογή μεγάλου αριθμού πρώτων υλών ώστε να αυξηθεί ο βαθμός αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, τα υλικά αυτά διαφέρουν τόσο στην προέλευσή όσο και στην χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Πριν τη χρήση των υλικών αυτών, πραγματοποιήθηκε ο πλήρης χαρακτηρισμός τους, ο οποίος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης μέσω της μεθόδου φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) και την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).

Στο Σχήμα 8 φαίνεται η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας και στο Σχήμα 9 η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών τούβλων.



Σχήμα 8. Ορυκτολογική Σύσταση πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας.



Σχήμα 9. Ορυκτολογική Σύσταση πρώτων υλών τούβλων.

Στον Πίνακα 7 δίνεται η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που χρησιμοποιήθηκαν ενώ στον Πίνακα 8 δίνεται η χημική σύσταση των τούβλων που προκύπτουν από την ανάλυση XRF.

Πίνακας 7. Χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (% w/w) και απώλεια πύρωσης (LOI).

Οξείδιο	IT1	IT2	IT3	IT4	IT5
SiO ₂	46.30	48.05	46.96	32.24	38.65
Al ₂ O ₃	21.48	24.40	21.00	13.67	13.58
Fe ₂ O ₃	9.78	4.34	9.83	6.44	5.76
CaO	13.20	8.39	13.74	36.86	30.98
MgO	2.73	1.18	2.20	3.74	4.30
K ₂ O	1.37	0.88	1.36	1.15	1.30
Na ₂ O	0.44	0.00	0.16	0.37	0.37
SO ₃	3.04	0.63	2.42	5.35	4.29
LOI	0.87	9.78	1.94	0.00	0.00

Πίνακας 8. Χημική σύσταση των τούβλων (% w/w) και απώλεια πύρωσης (LOI).

Οξείδιο	AT1	AT2	AT3	AT4
SiO ₂	50.6	69.66	61.02	68.14
Al ₂ O ₃	13.99	16.23	18.85	18.41
Fe ₂ O ₃	6.82	7.21	7.87	4.91
CaO	13.16	0.42	1.73	1.24
MgO	5.69	2.11	3.03	1.98
K ₂ O	2.21	2.92	3.4	2.95
Na ₂ O	0.57	0.28	1.27	2.30
SO ₃	0.33	0.00	0.26	0.03
LOI	5.35	0.16	0.00	0.00

Αναφορικά με τον Πίνακα 7, φαίνεται πως όλες οι παρτίδες τέφρας που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου, πράγμα που αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση γεωπολυμερισμού. Το ίδιο ισχύει και για τα δείγματα τούβλων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8. Σε όλες τις πρώτες ύλες τα οξείδια SiO₂ και Al₂O₃ αποτελούν τα κύρια συστατικά.

Όλα τα υλικά ξηράθηκαν στους 100 °C για 2 ημέρες και στη συνέχεια αλέστηκαν στον ανάλογο απαιτούμενο χρόνο, προκειμένου να αποκλειστεί η κοκκομετρία ως έξτρα παράμετρο επηρεασμού του γεωπολυμερισμού και για να αποκτήσουν λεπτότητα τυπική αυτής που απαιτείται για τη χρήση τους. Επιδιώχθηκε σε όλα τα δείγματα το 50% των σωματιδίων να έχουν μέγεθος κάτω από 20 μm και 90 % των σωματιδίων να έχουν μέγεθος κάτω από 70 μm.

Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων προσδιορίστηκε με το Malvern Mastersizer Micro, το οποίο χρησιμοποιεί τεχνολογία περίθλασης λέιζερ. Μετράει την ένταση του φωτός που διασκορπίζεται όταν μια δέσμη λέιζερ περνά μέσα από ένα διασπαρμένο δείγμα. Αυτά τα δεδομένα αναλύονται στη συνέχεια για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων που δημιούργησαν το μοτίβο σκέδασης. Όλα τα δείγματα διασκορπίστηκαν σε νερό με την εφαρμογή υπερήχων. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα d₅₀ και d₉₀ των εννέα δειγμάτων.

Πίνακας 9. Δείκτες κοκκομετρίας των ιπτάμενων τεφρών και τούβλων d₅₀ (μm) και d₉₀ (μm).

Δείγμα	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
IT1	18.11	65.54
IT2	19.26	67.81
IT3	18.73	65.98
IT4	20.66	73.35
IT5	13.06	63.38
AT1	22.03	75.87
AT2	15.38	71.74
AT3	13.66	71.39
AT4	12.27	66.86

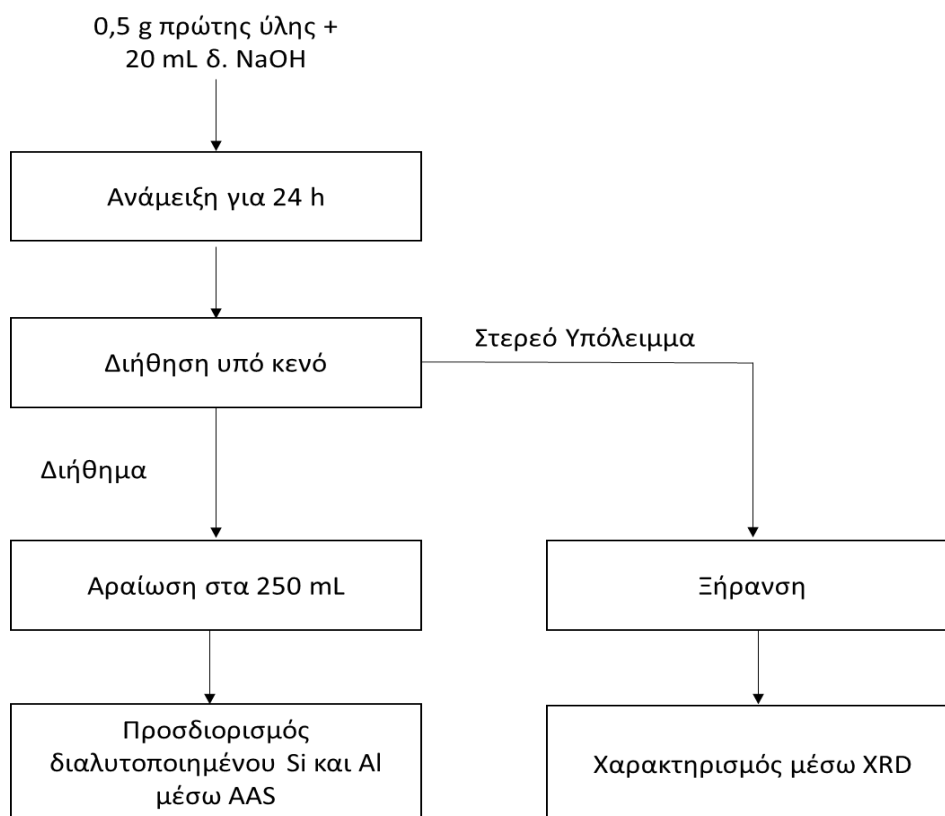
5.2. Αλκαλική Διαλυτοποίηση πρώτων υλών

Παρασκευή Αλκαλικού Διαλύματος

Ζυγίζεται ποσότητα 100 g στερεού NaOH και διαλυτοποιείται σταδιακά σε 100 mL απιονισμένου νερού υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Έτσι, παρασκευάζεται αλκαλικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 10 M.

Διήθηση υπό κενό

Αναμειγνύονται 0,5 (\pm 0,0001) g του κάθε υλικού με 20 mL του αλκαλικού διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 M και το μείγμα αφήνεται για ανάδευση για 24 h. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, ακολουθεί διαχωρισμός της στερεής φάσης με διήθηση υπό κενό. Το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται για 24h και στη συνέχεια υποβάλλεται σε Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD). Το διήθημα αραιώνεται με απιονισμένο νερό στα 250 ml, προστίθεται πυκνό HCl για την ρύθμιση του pH έτσι ώστε $\text{pH} < 1$ και προσδιορίζεται η συγκέντρωση Al και Si με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Στο Σχήμα 10 περιγράφονται σχηματικά τα διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας που αφορά την διαλυτοποίηση των πρώτων υλών.



Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής αλκαλικής διαλυτοποίησης πρώτων υλών.

5.3. Σύνθεση και Ωρίμανση Γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνει τρία στάδια:

- την παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης
- την ανάμειξη των στερεών πρώτων υλών με το διάλυμα ενεργοποίησης
- την ωρίμανση των δοκιμίων σε ήπιες συνθήκες

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι απαραίτητη η παρουσία ενός ισχυρά αλκαλικού πυριτικού διαλύματος, το λεγόμενο διάλυμα ενεργοποίησης. Η επιλογή των ποσοτήτων για την παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης προκύπτει βάσει των μοριακών λόγων που επιδιώκονται να επιτευχθούν. Σε όλες τις συνθέσεις επιλέχθηκαν οι εξής μοριακοί λόγοι: $[Si]/Na_2O = 1$, $Na/Al=1$ και προσαρμόστηκαν αναλόγως οι ποσότητες. Οι συγκεκριμένες αναλογίες επιλέχθηκαν από πρότερη έρευνα στο εργαστήριο πάνω στις εξεταζόμενες πρώτες ύλες. Ο λόγος στερεά/υγρά (s/l) μεταβλήθηκε κατάλληλα ώστε να επιτευχθεί παραπλήσια εργασιμότητα σε όλες τις παρασκευασθέντες πάστες. Στον Πίνακα 10 και στον Πίνακα 11 παρατίθενται οι ποσότητες που ζυγίστηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης ανάλογα τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη.

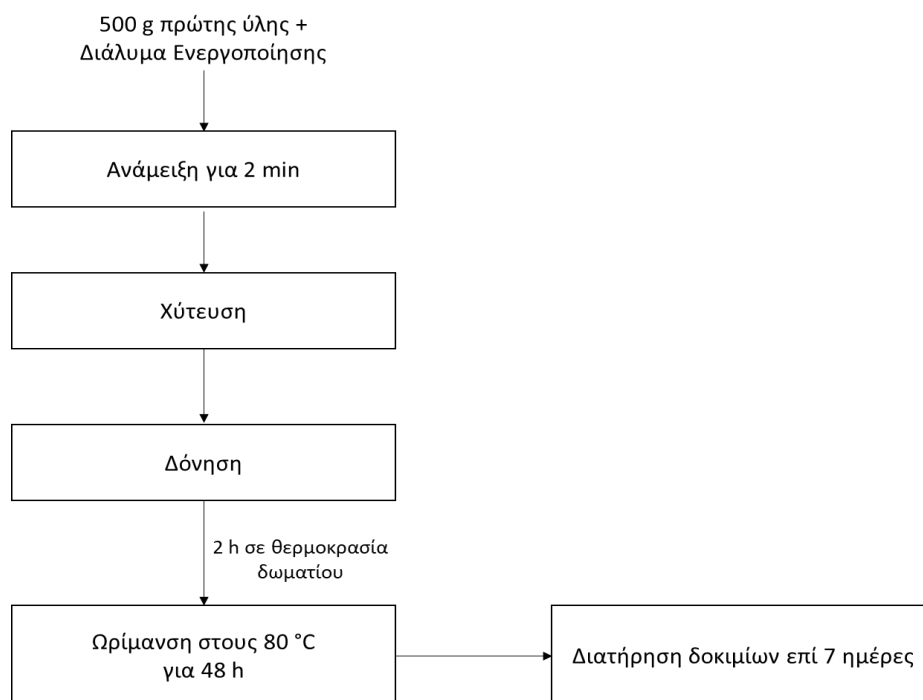
Διάλυμα Ενεργοποίησης

- Βιομηχανική υδρύαλος Na [υδατικό διάλυμα πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3)]. Χαρακτηριστικά: 27.99% w/w SiO_2 , 8.66% w/w Na_2O , $d=39.8$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}= 3.34$
- NaOH σε μορφή pellets καθαρότητας $\geq 98.0\%$
- Απιονισμένο νερό

Για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης, η απαιτούμενη ποσότητα καυστικού νατρίου (NaOH) διαλυτοποιείται στην προβλεπόμενη από τις συνθήκες σύνθεσης ποσότητα υδρύαλου και απιονισμένου νερού υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η ανάδευση του διαλύματος συνεχίζεται για 1h μέχρι πλήρους διαλυτοποίησης του καυστικού νατρίου, ώστε το τελικό διάλυμα να είναι διαυγές. Επειδή πρόκειται για ισχυρά εξώθερμη διαδικασία, με το πέρας της διαλυτοποίησης, το διάλυμα ενεργοποίησης τοποθετείται σε λουτρό ύδατος προκειμένου να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου πριν την περαιτέρω χρήση του.

Ακολουθεί το στάδιο της ανάμιξης 500 g της εκάστοτε πρώτης ύλης με το διάλυμα ενεργοποίησης που της αντιστοιχεί. Κατά την ανάμιξη τοποθετήθηκε πρώτα το διάλυμα ενεργοποίησης και στη συνέχεια, σταδιακά και ενώ το μίγμα αναδευόταν προστέθηκε η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Το μίγμα υποβάλλεται σε μηχανική ανάδευση για 1 min σε χαμηλή ταχύτητα και επιπλέον 1 min σε υψηλή ταχύτητα μέχρι την πλήρη διαβροχή του στερεού από το υγρό και την ομογενοποίηση του δείγματος. Αμέσως μετά το μίγμα τοποθετείται σε ανοξείδωτες μήτρες διαστάσεων 50x50x50mm, οι οποίες έχουν προηγουμένως λαδωθεί με κοινό λάδι μηχανής. Ακολουθεί η δόνηση τους ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που ενδεχομένως εγκλωβίστηκαν κατά τη διαδικασία ανάμιξης και χύτευσης και να μειωθεί η επίδραση στην αντοχή τους λόγω της παρουσίας μεγάλων πόρων. Τα δοκίμια παραμένουν αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2h και μετά τοποθετούνται για ωρίμανση σε πυριατήριο στους 70 °C για 48 h. Έπειτα ακολουθεί σταδιακή ψύξη και διατήρηση σε αεροστεγή συσκευασία επί 7 ημέρες μέχρι την μέτρηση των αντοχών τους σε θλίψη.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, εξετάσθηκε η επίδραση της φύσης της πρώτης ύλης στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Και στα 9 δείγματα εφαρμόστηκαν οι ίδιοι μοριακοί λόγοι, προκειμένου να είναι δυνατή η σύγκριση του γεωπολυμερικού δυναμικού των πρώτων υλών.



Σχήμα 11. Διάγραμμα ροής σύνθεσης και ωρίμανσης γεωπολυμερών.

Πίνακας 10. Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης των δειγμάτων ιτιάμενης τέφρας.

Δείγμα	Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O (g)	NaOH (g)
IT1	226.68	70.40	58.94
IT2	216.32	54.81	56.56
IT3	220.08	78.39	57.79
IT4	127.71	170.46	33.55
IT5	127.71	220.41	33.55

Πίνακας 11. Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης των δειγμάτων τούβλου.

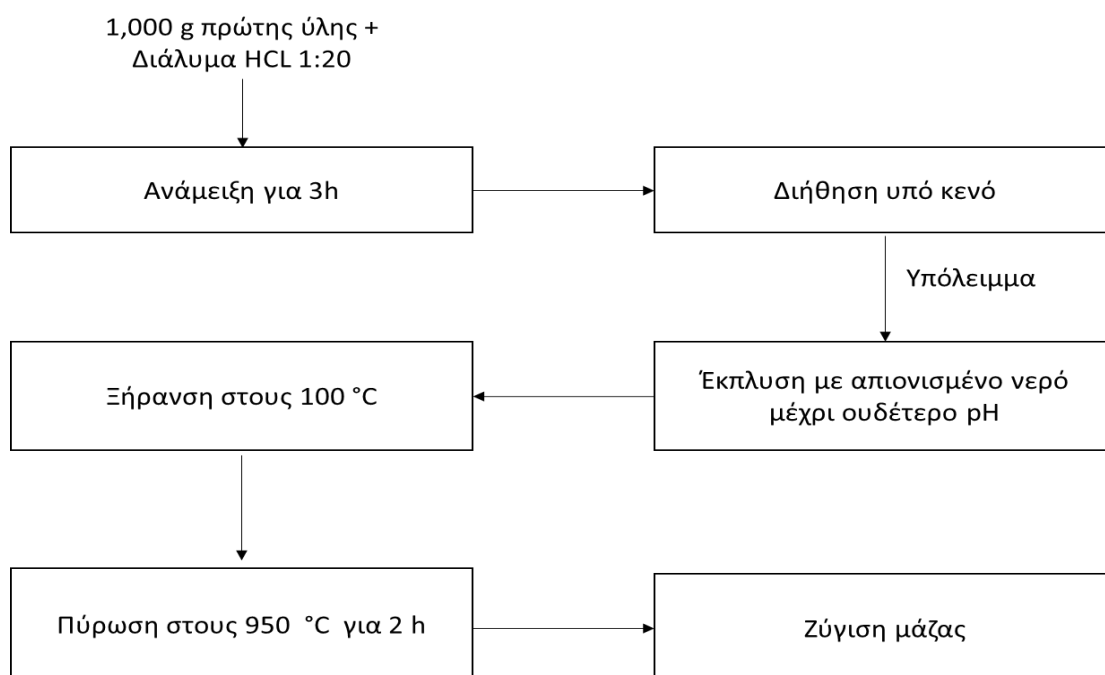
Δείγμα	Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O (g)	NaOH (g)
AT1	185.93	91.99	48.57
AT2	204.42	78.64	53.56
AT3	273.43	63.65	62.21
AT4	232.46	130.85	60.69

5.4. Εκτίμηση Απόδοσης Γεωπολυμερισμού

Μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της ωρίμανσης, τα γεωπολυμερή υφίστανται διαλυτοποίηση σε υδατικό διάλυμα HCl, προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός της αντίδρασης (απόδοση της αντίδρασης). Αυτή η επίθεση προκαλεί τη διαλυτοποίηση των άμορφων αργιλοπυριτικών φάσεων που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη, δηλαδή προκαλεί τη διαλυτοποίηση του κλάσματος της πρώτης ύλης που έχει γεωπολυμεριστεί. Αυτό το κλάσμα συμπαρασύρεται στο διήθημα ενώ το υπόλοιπο μέρος, δηλαδή το μη γεωπολυμερισμένο κλάσμα, παραμένει στο στερεό υπόλειμμα. Μεγάλη διαφορά μάζας μεταξύ της αρχικής προστιθέμενης ποσότητας προϊόντος και του στερεού υπολείμματος, υποδηλώνει μεγαλύτερη απόδοση γεωπολυμερισμού.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται στην όξινη επίθεση συνίσταται στην άλεση των γεωπολυμερών και στην προσθήκη 1,000 g κάθε δείγματος σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 250 ml HCl (1:20). Το μίγμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για 3 h, μετά διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με απιονισμένο νερό μέχρι ουδέτερο pH. Το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται αρχικά στους 100 ° C και στη συνέχεια πυρώνεται στους 950 ° C για 2 h . Τέλος, ζυγίζεται το βάρος του στερεού υπολείμματος και συγκρίνεται με την αρχική ποσότητα του γεωπολυμερούς. Ο βαθμός της αντίδρασης βρίσκεται μέσω της μέτρησης της απώλειας βάρους, βάσει της εξίσωσης (10).

$$\% \text{ Απόδοση Γεωπολυμερισμού} = \frac{M_A - M_T}{M_A} \cdot 100 \quad (10)$$



Σχήμα 12. Διάγραμμα ροής για την εκτίμηση της απόδοσης γεωπολυμερισμού

5.5. Χαρακτηρισμός μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σκόνης υλικού λήφθηκαν χρησιμοποιώντας διαθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 ADVANCE που χρησιμοποιεί ακτινοβολία CuK α . Οι συνθήκες μέτρησης ήταν οι ακόλουθες: 2 θ εύρος 10-70 $^{\circ}$, μέγεθος βήματος 0.1 $^{\circ}$ /sec. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω H/Y και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού Diffrac.Eva v3.1. Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Η ταυτοποίηση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιείται με βάση τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις. Στην παρούσα μελέτη, η μέθοδος εφαρμόστηκε στις πρώτες ύλες, στα στερεά υπολείμματα των αλκαλικών διαλυτοποιήσεων και στα γεωπολυμερικά προϊόντα.

5.6. Ποσοτική Ανάλυση μέσω XRD

Η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών και των γεωπολυμερικών προϊόντων προσδιορίστηκε με την ποσοτική μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (Quantitative-XRD). Η σκόνη ZnO χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο και αποτέλεσε το 10% του δείγματος. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας το διαθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 ADVANCE υπό περιστροφή με συνθήκες μέτρησης: 2 θ εύρος 10-70 $^{\circ}$, μέγεθος βήματος 0.2 $^{\circ}$ /sec, περιστροφή δείγματος 15 rpm. Οι ορυκτολογικές φάσεις προσδιορίστηκαν από το λογισμικό Diffrac.Eva v3.1 και στη συνέχεια το ποσοστό του ειδικού βάρους των φάσεων προσδιορίστηκε μέσω του λογισμικού TOPAS, χρησιμοποιώντας πλήρη ανάλυση μοτίβου Rietveld. Τέλος, τα αποτελέσματα ποσοτικοποίησης ανάχθηκαν στην αρχική ποσότητα του δείγματος, δηλαδή χωρίς την προσθήκη του εσωτερικού προτύπου.

5.7. Μέτρηση ιδιοτήτων

Τα δοκίμια υποβάλλονται σε δοκιμές αντοχής σε θλίψη την 7η ημέρα μετά τη χύτευση των δειγμάτων, χρησιμοποιώντας πρέσα ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης Matest, μοντέλο E181N, με τιμή ταχύτητας φόρτισης 1,5 KN/s, σύμφωνα με τις απαιτήσεις ASTM C109. Για κάθε γεωπολυμερική σύνθεση υποβάλλονται σε δοκιμή τρία δοκίμια και το αποτέλεσμα προκύπτει από το μέσο όρο των αριθμητικών τιμών των τριών δοκιμών. Η μέτρηση της θλιπτικής αντοχής πραγματοποιείται 7 ημέρες μετά τη σύνθεση των δοκιμών.

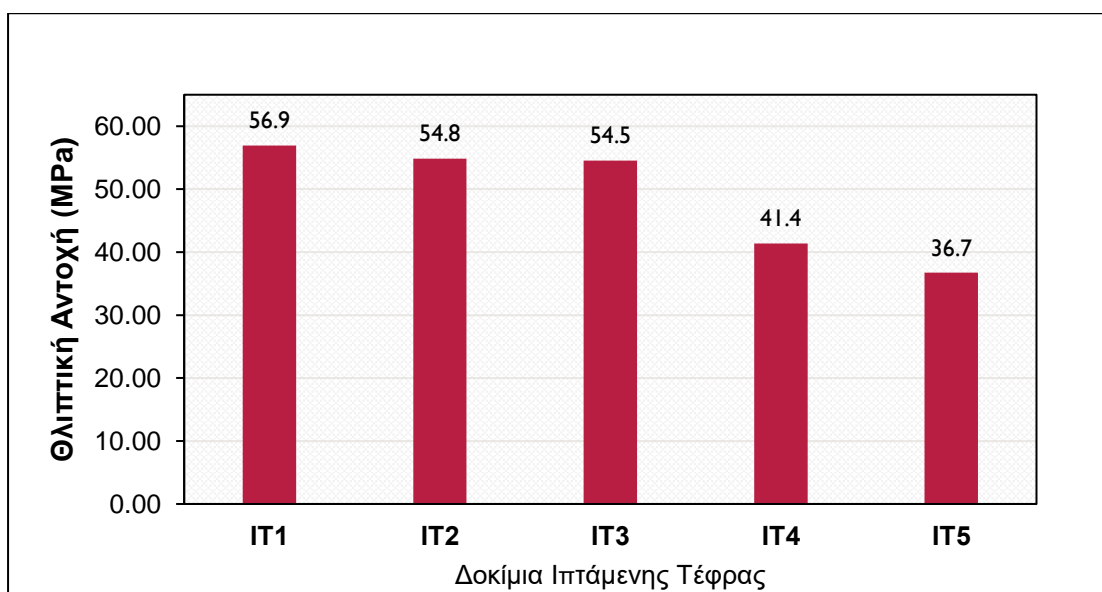
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1. Θλιπτικές Αντοχές Γεωπολυμερών

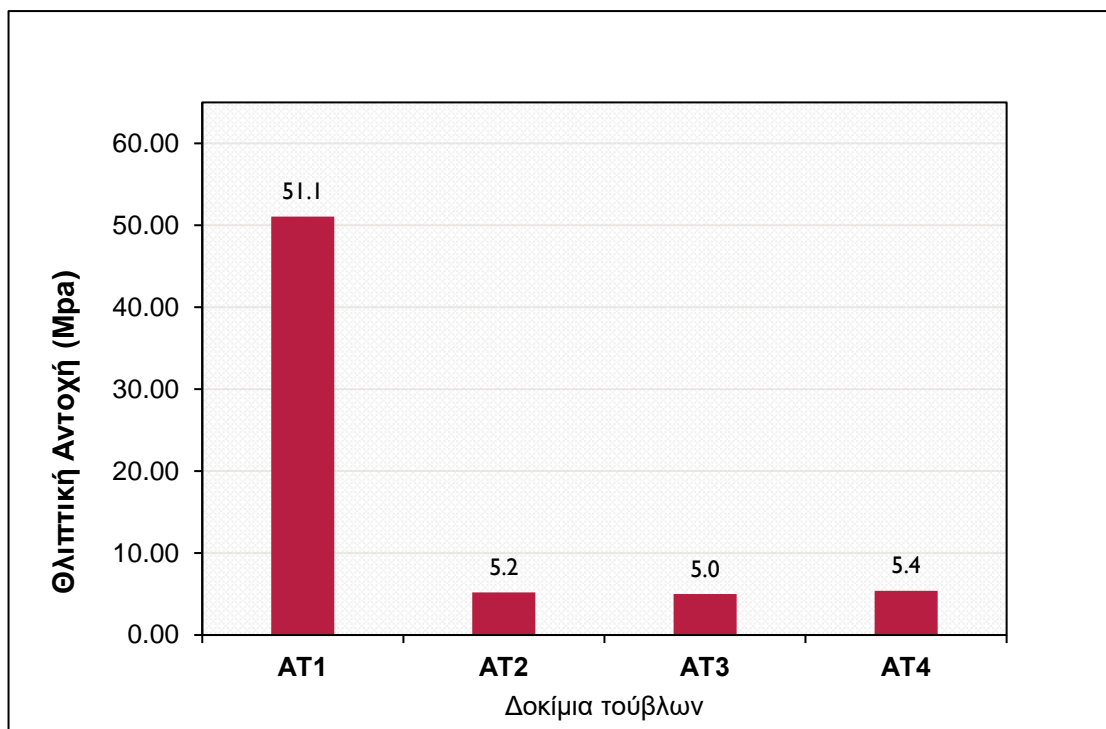
Οι δοκιμές θλιπτικής αντοχής χρησιμοποιούνται στον δομικό κλάδο για την αξιολόγηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Πρόκειται για ένα έμμεσο και αξιόπιστο τρόπο αξιολόγησης του γεωπολυμερικού προϊόντος και ακριβώς γι' αυτό στην παρούσα μελέτη οι υπόλοιπες μέθοδοι αξιολόγησης του γεωπολυμερισμού συγκρίνονται ως προς τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών (κριτήριο σύγκρισης γεωπολυμερικών μεθόδων). Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη και η φαινόμενη πυκνότητα που εμφάνισαν τα παραγόμενα γεωπολυμερή.

Πίνακας 12. Αντοχές σε Θλίψη και Φαινόμενη Πυκνότητα των γεωπολυμερών.

Δοκιμή	Θλιπτική Αντοχή (MPa)	Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm ³)
IT1	56.9	1.79
IT2	54.8	1.71
IT3	54.5	1.74
IT4	41.4	1.74
IT5	36.7	1.63
AT1	51.1	1.91
AT2	5.2	1.91
AT3	5.0	1.92
AT4	5.4	1.81



Σχήμα 13. Διαγραμματική απεικόνιση θλιπτικών αντοχών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.



Σχήμα 14. Διαγραμματική απεικόνιση θλιπτικών αντοχών γεωπολυμερών τούβλων.

Όλες οι γεωπολυμερικές συνθέσεις βασίστηκαν στους μοριακούς λόγους $[Si]/Na_2O = 1$ και $Na/Al=1$, οι οποίοι βιβλιογραφικά οδηγούν σε ικανοποιητικές αντοχές. Με βάση τον Πίνακα 12 και το Σχήμα 13, τα γεωπολυμερή με πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα καταγράφουν υψηλές θλιπτικές αντοχές εύρους 37-57 MPa και επομένως όλα τα δείγματα ιπτάμενων τεφρών παρουσιάζουν καλό γεωπολυμερικό δυναμικό. Οι τέφρες Μεγαλόπολης (IT1,IT2,IT3) παράγουν ισχυρότερα γεωπολυμερή σε σχέση με τις τέφρες Πτολεμαΐδας (IT4,IT5), αλλά οι διαφορές στις θλιπτικές αντοχές είναι μικρές. Τουναντίον, σύμφωνα με το Σχήμα 14, παρατηρείται τεράστια απόκλιση στις αντοχές των γεωπολυμερών-τούβλων με την υψηλότερη θλιπτική αντοχή να καταγράφεται στα 51 MPa (AT1) και τις υπόλοιπες να είναι της τάξης των 5 MPa (AT2,AT3,AT4). Επομένως, τα τούβλα AT2, AT3, AT4 βάσει των τρεχουσών ποσοτήτων που επιλέχθηκαν για τη σύνθεση των γεωπολυμερών δεν οδηγούν σε ικανοποιητικά γεωπολυμερή και μια πιθανή μελλοντική αξιοποίηση τους απαιτεί προσαρμογή της γεωπολυμερικής διαδικασίας. Τα τούβλα προέρχονται από τελείως διαφορετικές περιοχές και η μεγάλη διακύμανση στη χημική τους σύσταση φαίνεται να επηρεάζει αισθητά τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Συγκεντρωτικά, όλες οι πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας καθώς και το τούβλο AT1 συνθέτουν γεωπολυμερή υψηλών μηχανικών αντοχών.

6.2. Αξιολόγηση γεωπολυμερισμού των πρώτων υλών

Η αλκαλική διαλυτοποίηση αποτελεί την παραδοσιακή μέθοδο της αξιολόγησης των πρώτων υλών ως προς την ικανότητα γεωπολυμερισμού τους. Σκοπός του σταδίου αυτού, είναι η συγκριτική αξιολόγηση της αλκαλικής διαλυτοποίησης των υλικών σε σχέση με την μέθοδο της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld και ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων τους με τα δεδομένα των θλιπτικών αντοχών.

6.2.1 Αλκαλική Διαλυτοποίηση πρώτων υλών

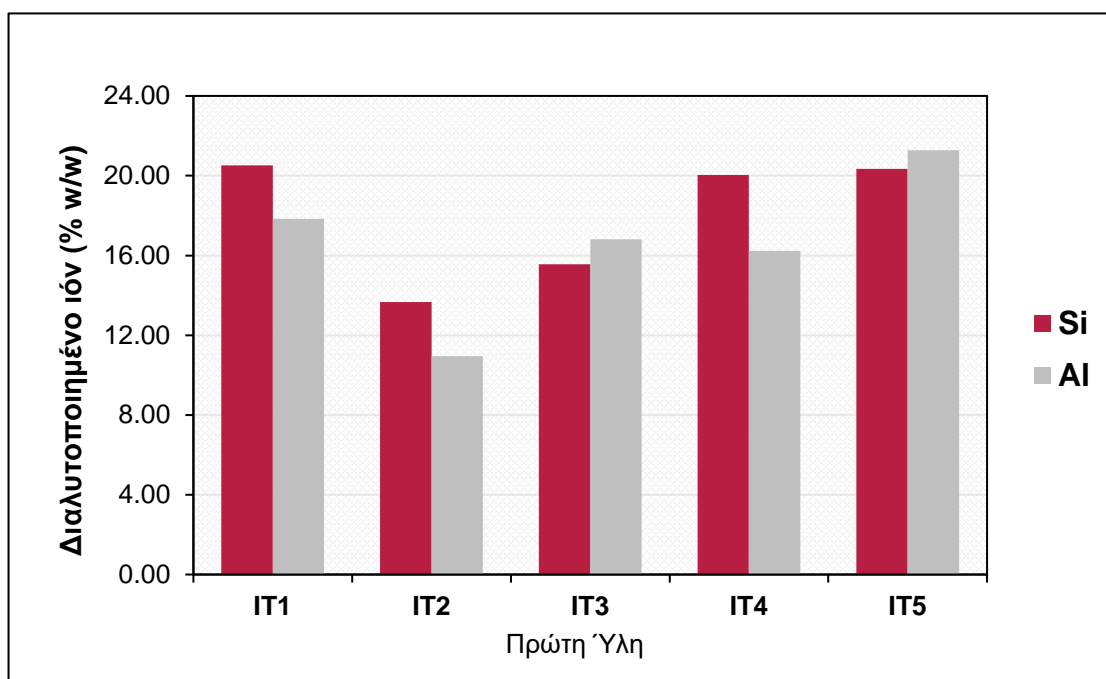
6.2.1.1. Προσδιορισμός διαλυτού Si και Al

Στον Πίνακα 13 δίνονται οι συγκεντρώσεις διαλυτού Si και Al σε συνάρτηση με την πρώτη ύλη. Οι τιμές που περιλαμβάνονται στον πίνακα είναι οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από τη μέθοδο Ατομικής Απορρόφησης (AAS), μετά την διαλυτοποίηση 0,5 g πρώτης ύλης και την αραίωση του διηθήματος στα 250 ml.

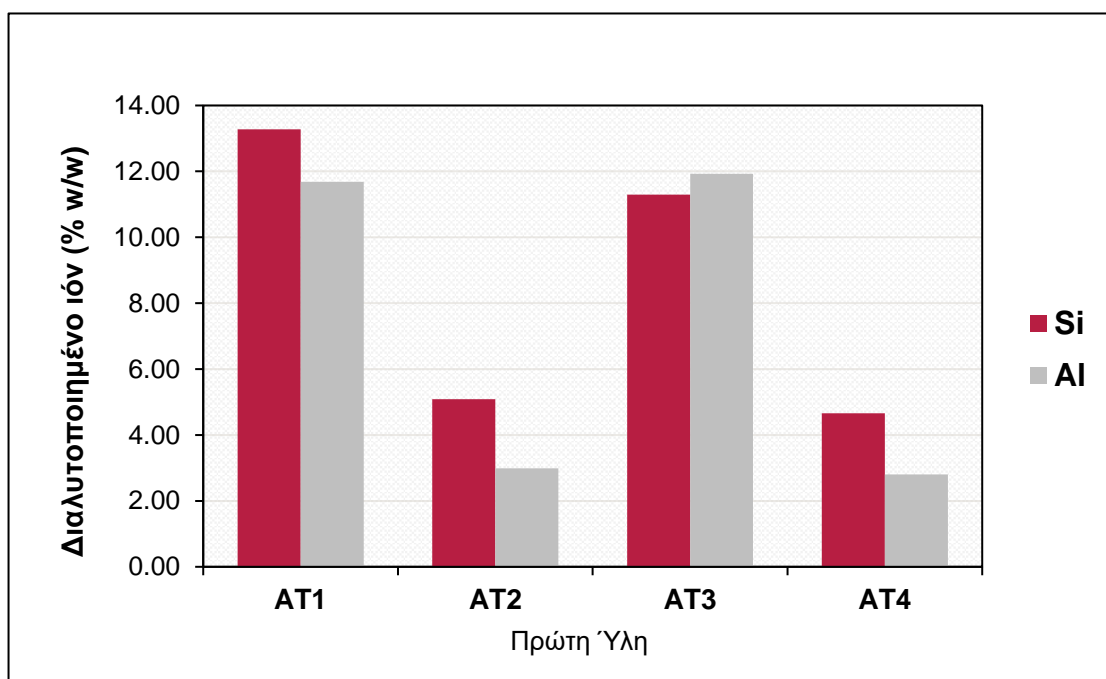
Πίνακας 13. Συγκέντρωση διαλυτού Si (ppm) και Al (ppm) των πρώτων υλών.

Διήθημα	Si (ppm)	Al(ppm)
IT1	87.10	39.79
IT2	50.84	23.40
IT3	67.00	36.64
IT4	56.40	20.54
IT5	72.60	30.19
AT1	54.54	17.87
AT2	32.48	5.040
AT3	63.19	23.34
AT4	29.10	5.360

Επειδή τα αρχικά υλικά διαφοροποιούνται ως προς την περιεκτικότητά τους σε Si και Al, για λόγους σύγκρισης τα αποτελέσματα του Πίνακα 13 μετατράπηκαν ως το % ποσοστό του συνολικού Si και Al που διαλυτοποιείται σε κάθε περίπτωση. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να αξιολογηθεί η έκταση της προσβολής των πρώτων υλών από τα αλκαλικά διαλύματα, δηλαδή το πόσο επιδεκτική είναι η κάθε πρώτη ύλη στη διαλυτοποίηση. Τα Σχήματα 15 και 16 παρουσιάζουν το % διαλυτοποιημένο Si και Al για τα δείγματα τέφρας και τούβλων αντίστοιχα, έπειτα από την αλκαλική τους διαλυτοποίηση.



Σχήμα 15. Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al (% w/w) των πρώτων υλών τέφρας έπειτα από την αλκαλική διαλυτοποίηση.



Σχήμα 16. Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al (% w/w) των πρώτων υλών τούβλου έπειτα από την αλκαλική διαλυτοποίηση.

Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 15 και 16, οι πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτοποίηση πυριτίου και αργιλίου σε σύγκριση με τις πρώτες ύλες τούβλων. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά διαλυτού Si και Al κυμαίνονται από 11 - 21% στα δείγματα τέφρας, ενώ στα δείγματα τούβλων από 3-13%. Ουσιαστικά, το κατώτατο όριο διαλυτοποίησης στις τέφρες αποτελεί το ανώτατο όριο διαλυτοποίησης στα τούβλα. Σύμφωνα με το Σχήμα 15, οι λιγότερο επιδεικτικές στην αλκαλική διαλυτοποίηση τέφρες είναι οι IT2 και IT3, ωστόσο όλες παρουσιάζουν σχετικά υψηλή διαλυτοποίηση. Όσον αφορά τα τούβλα, βάσει του Σχήματος 16, παρατηρείται σχετικά καλή διαλυτοποίηση Si και Al στις πρώτες ύλες AT1 και AT3 (της τάξης του 10%) και αρκετά μικρή διαλυτοποίηση στις πρώτες ύλες AT2 και AT4 (3-5%). Οι AT2 και AT4 χαρακτηρίζονται από μικρή συγκέντρωση (ppm) και από χαμηλό ποσοστό (%w/w) διαλυτού Si και Al, γεγονός ενδεικτικό χαμηλής γεωπολυμερικής ικανότητας.

6.2.2. Ποσοτική Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld

Η Ποσοτική Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld εφαρμόστηκε στις εξεταζόμενες πρώτες ύλες και ποσοτικοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις και το κρυσταλλικό τους περιεχόμενο στα εμπιερχόμενα στοιχεία. Αξιοποιώντας συνδυαστικά αυτά τα δεδομένα με τα δεδομένα από την ανάλυση XRF (Πίνακας 7, Πίνακας 8) υπολογίζονται η άμορφη φάση και το περιεχόμενο σε άμορφο Si, Al και Ca αφαιρώντας από το συνολικό περιεχόμενο το κρυσταλλικό. Στους Πίνακες 14 και 15, δίνονται το % ποσοστό των επιμέρους φάσεων των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας και των πρώτων υλών τούβλων αντίστοιχα.

Πίνακας 14. Ποσοστό % επιμέρους κρυσταλλικών φάσεων και άμορφης φάσης των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας.

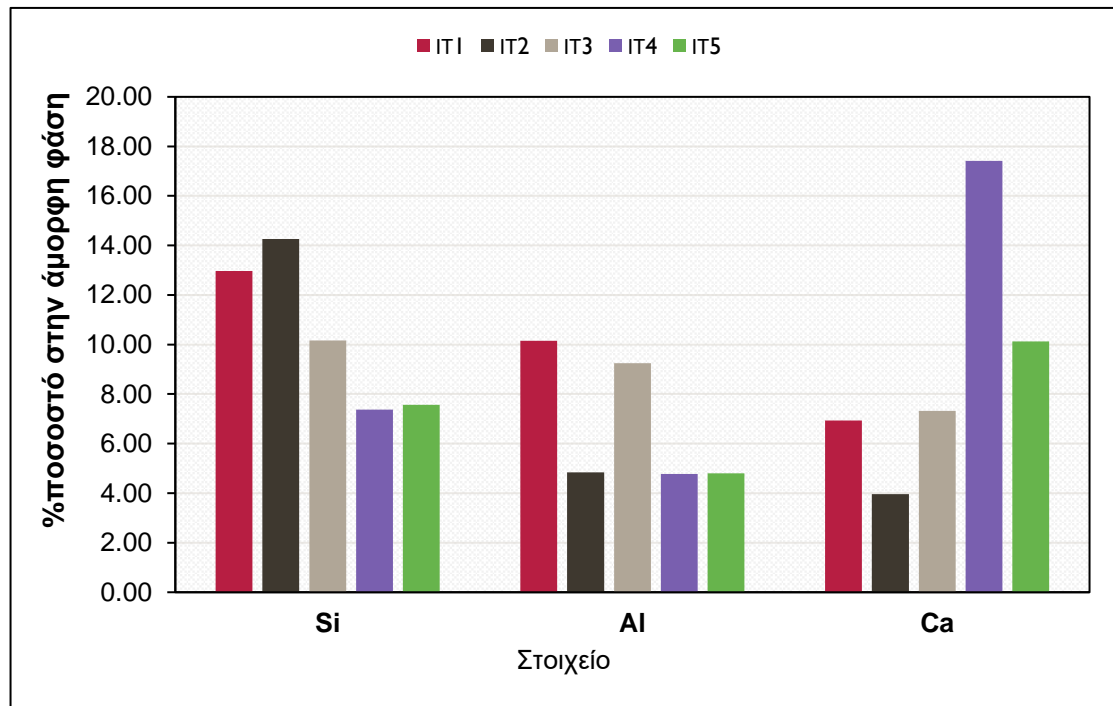
Φάση	IT1	IT2	IT3	IT4	IT5
Χαλαζίας	12.84	10.93	16.18	6.93	11.71
Αλβίτης	4.68	1.00	7.94	6.96	3.40
Ανυδρίτης	5.32	0.00	2.27	5.54	6.09
Αιματίτης	2.11	1.50	1.38	2.11	5.69
Μαγκεμίτης	2.81	0.00	3.86	0.00	0.00
Μικροκλινής	3.09	0.00	4.48	5.23	0.00
Καλσίτης	0.71	5.08	2.31	0.94	6.14
Γαληνίτης	2.24	0.00	3.11	6.26	4.69
Οξειδίο του Ασβεστίου	0.00	0.00	0.00	7.13	8.94
Μουλίτης	0.00	20.98	0.00	0.00	0.00
Αλβίτης high-K	0.00	0.00	0.00	0.00	10.89
Άμορφη	66.20	60.52	58.48	58.90	42.43

Πίνακας 15. Ποσοστό % επιμέρους κρυσταλλικών φάσεων και άμορφης φάσης των πρώτων υλών τούβλων.

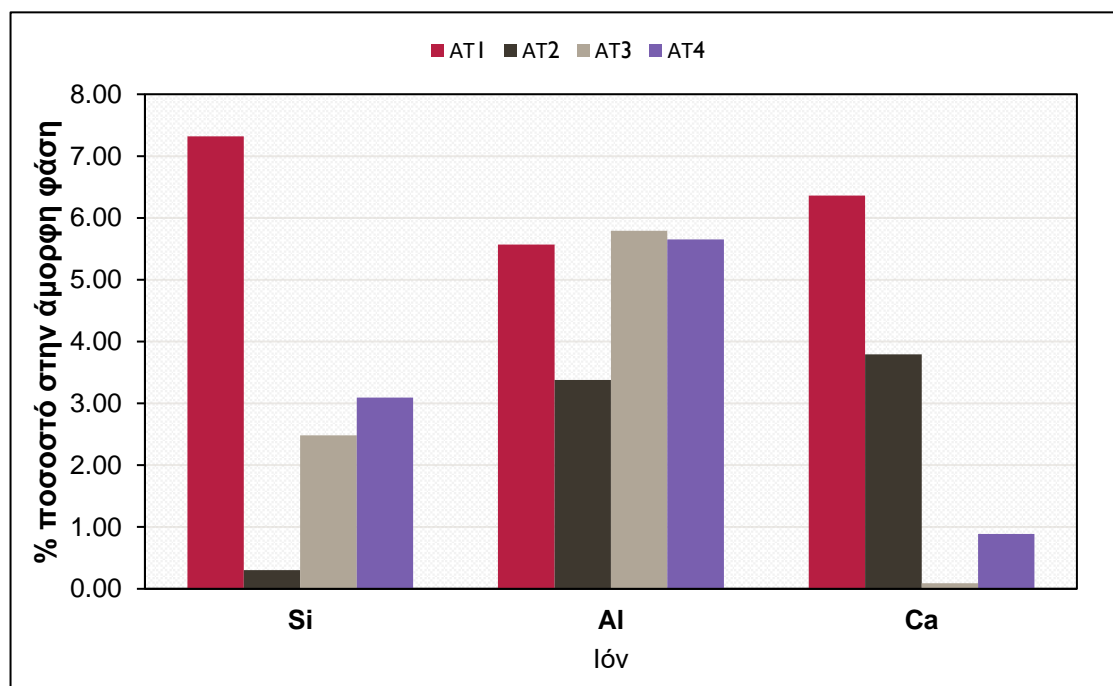
Φάση	AT1	AT2	AT3	AT4
Χαλαζίας	22.67	50.18	36.47	43.36
Αλβίτης	3.07	0.00	2.62	6.50
Ανυδρίτης	0.00	0.00	0.00	0.00
Αιματίτης	7.65	5.45	2.05	2.30
Μαγκεμίτης	0.00	0.00	0.00	0.00
Μικροκλινής	15.68	3.63	0.00	10.97
Καλσίτης	7.60	0.00	0.00	0.00
Μοσχοβίτης	0.00	21.88	0.00	0.00
Ανορθόκλαστο	0.00	0.00	0.00	0.00
Ανατάση	0.00	0.00	0.53	0.00
Μοντμοριλονίτης	0.00	0.00	28.91	0.00
Μοσχοβίτης 2M1	0.00	0.00	0.00	0.00
Άμορφη	43.32	18.87	29.42	2.97

Βάσει αυτών των πινάκων, παρατηρείται υψηλότερο περιεχόμενο άμορφης φάσης στις τέφρες από ότι στα τούβλα. Στις πρώτες ύλες τέφρας η άμορφη φάση είναι της τάξης του 60%, με εξαίρεση την πρώτη ύλη IT5 που είναι της τάξης του 40%. Στα τούβλα, το δείγμα AT1 παρουσιάζει υψηλό περιεχόμενο άμορφης φάσης (43%), τα δείγματα AT2, AT3 σχετικά χαμηλό περιεχόμενο (19% και 29% αντίστοιχα) και τέλος το AT4 σχεδόν μηδενικό περιεχόμενο (3%). Υπάρχει επομένως συσχετισμός των χαμηλών ποσοστών άμορφης φάσης των τούβλων AT2, AT3, AT4 με τις χαμηλές θλιπτικές αντοχές που παρουσιάζουν (Πίνακας 12). Η άμορφη φάση είναι σημαντική για τον γεωπολυμερισμό, καθώς οι άμορφες ενώσεις διαλύονται ευκολότερα από τις κρυσταλλικές κατά το πρώτο στάδιο του γεωπολυμερισμού, οδηγώντας κατά αυτόν τον τρόπο σε καλύτερη μηχανική αντοχή στο τελικό προϊόν.

Στα Σχήματα 17 και 18, γίνεται διαγραμματική απεικόνιση του % ποσοστού Si, Al και Ca που εμπεριέχεται στην άμορφη φάση για τις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας και για τις πρώτες ύλες τούβλων αντίστοιχα.



Σχήμα 17. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.



Σχήμα 18. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των πρώτων υλών τούβλων σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.

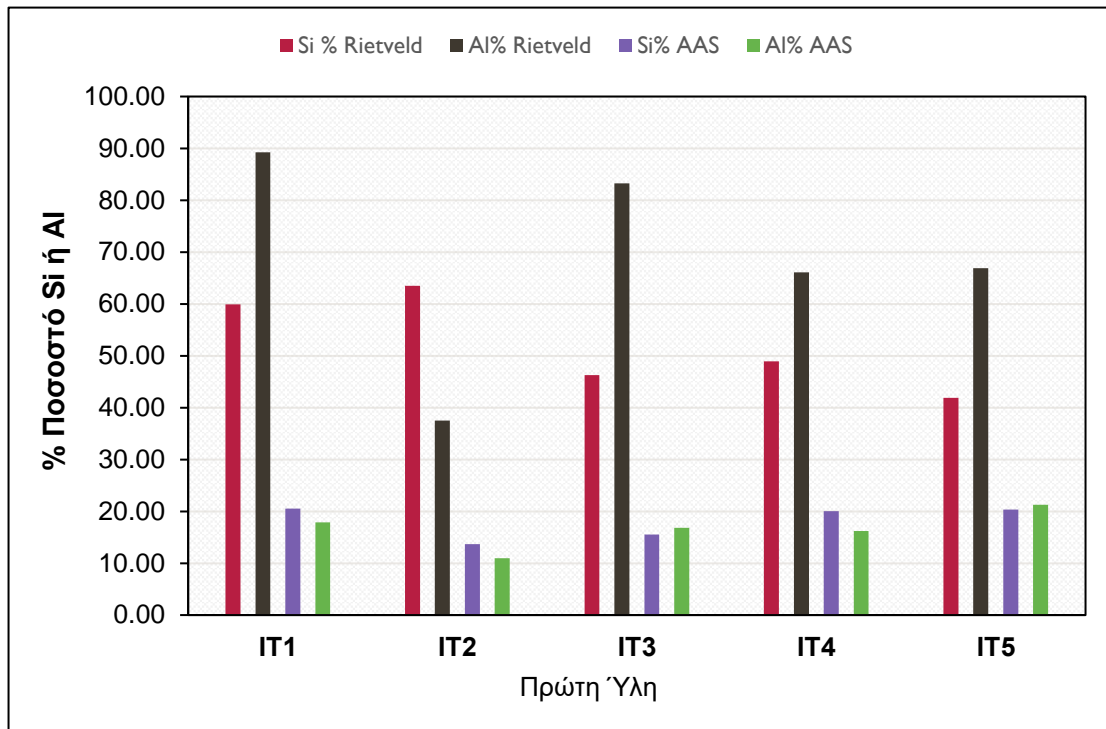
Τα στοιχεία Si και Al σε άμορφη φάση -και όχι σε κρυσταλλική- είναι αυτά που θεωρούνται πως συνδράμουν κυρίως στο γεωπολυμερισμό. Σύμφωνα με το Σχήμα 17, οι τέφρες Μεγαλόπολης (IT1, IT2, IT3) εμφανίζουν υψηλότερο περιεχόμενο σε άμορφο Si, σε σύγκριση με τις τέφρες Πτολεμαΐδας (IT4, IT5). Οι τέφρες IT1, IT3 εμφανίζουν το υψηλότερο περιεχόμενο σε άμορφο Al, με τις υπόλοιπες να κινούνται σε ίδια επίπεδα. Συμπερασματικά, οι τέφρες Πτολεμαΐδας παραπέμπουν σε χαμηλό γεωπολυμερικό δυναμικό καθώς διαθέτουν σχετικά χαμηλό περιεχόμενο σε άμορφο Si και Al αλλά και υψηλό περιεχόμενο σε άμορφο Ca, γεγονός που έχει αποδειχτεί πως οδηγεί σε πρόωρη πήξη του γεωπολυμερικού τζελ και πρόωρο γεωπολυμερισμό. Σύμφωνα με το Σχήμα 18, φαίνεται πως τα τούβλα έχουν χαμηλό περιεχόμενο άμορφου Si, με εξαίρεση το τούβλο AT1, και ικανοποιητικό και σχετικά παρόμοιο περιεχόμενο σε άμορφο Al.

Από τα τούβλα, το AT1 είναι το μόνο που παρουσιάζει ικανοποιητικό γεωπολυμερικό δυναμικό καθώς διαθέτει υψηλό περιεχόμενο άμορφου Si και Al (Σχήμα 18) και υψηλό περιεχόμενο άμορφης φάσης (Πίνακας 15), πράγμα που επικυρώνεται και από τις καλές μηχανικές αντοχές που εμφανίζει (Πίνακας 12). Τα υπόλοιπα τούβλα, παρόλο που διαθέτουν ικανοποιητικό περιεχόμενο σε άμορφο Al, δεν έχουν επαρκές περιεχόμενο άμορφου Si και άμορφης μάζας προκειμένου να γεωπολυμεριστούν, γεγονός που συσχετίζεται με τις χαμηλές θλιπτικές αντοχές που παρουσιάζουν (Πίνακας 12).

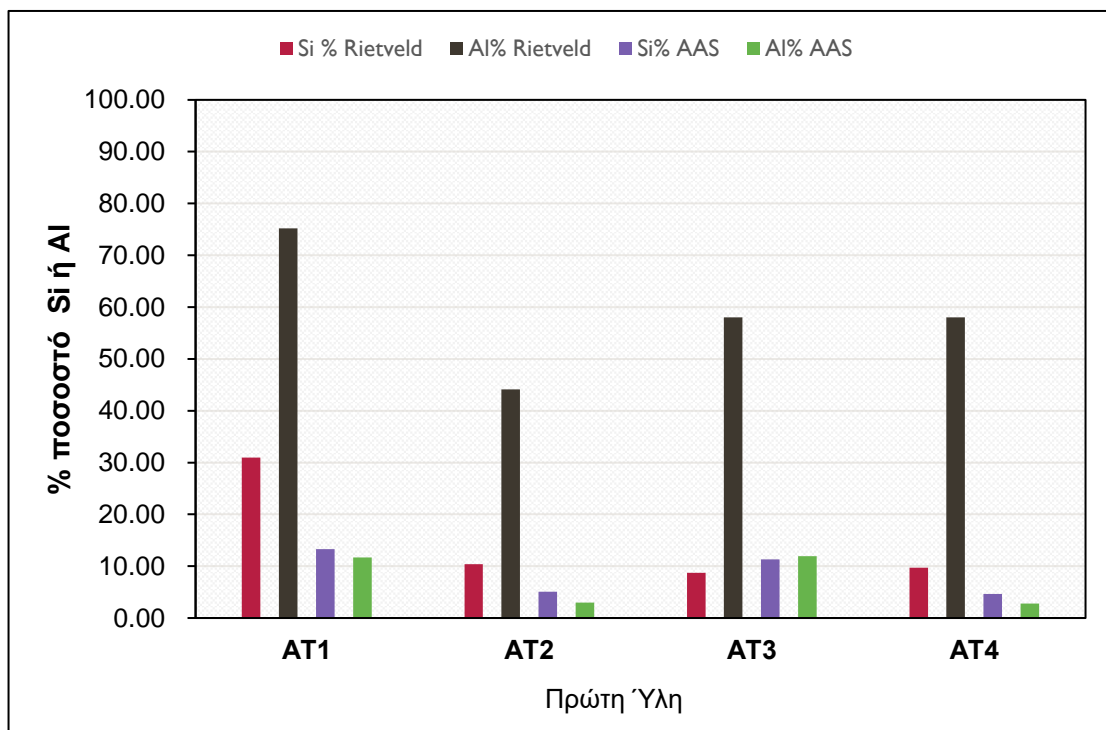
6.2.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων (Πρώτες Ύλες)

Η μέθοδος της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld και η μέθοδος της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης-Ατομικής Απορρόφησης (AAS) εξετάζουν δύο τελείως διαφορετικές παραμέτρους, καθώς η πρώτη εξετάζει το ποσοστό του άμορφου Si και Al πριν από την επερχόμενη διαλυτοποίηση ή τον επερχόμενο γεωπολυμερισμό ενώ η δεύτερη το ποσοστό του Si και του Al που έχει διαλυτοποιηθεί. Ωστόσο, η σύγκριση των αποτελεσμάτων που παράγουν οι 2 αυτοί μέθοδοι αποκτά νόημα όταν είναι να αξιολογηθούν ως προς την ωφελιμότητα τους στην πρόβλεψη της γεωπολυμερικής συμπεριφοράς των πρώτων υλών (αλλά και των τελικών προϊόντων) και ως προς την αποδοτικότητά τους. Πέρα από τη μεταξύ τους σύγκριση, τα αποτελέσματα των 2 μεθόδων συγκρίνονται τελικά με τα δεδομένα των θλιπτικών αντοχών των τελικών γεωπολυμερών (Κεφάλαιο 6.1.), προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητα πρόβλεψης της καταλληλότητας ή μη των πρώτων υλών που διαθέτουν.

Στο Σχήμα 19 γίνεται μια σύγκριση του ποσοστού του άμορφου Si ή Al, που προκύπτει από την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld, με το ποσοστό του διαλυτοποιημένου Si ή Al, που προκύπτει από τη μέθοδο της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης - Ατομικής Απορρόφησης (AAS), για τις επιμέρους πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας. Ομοίως στο Σχήμα 20 για τις πρώτες ύλες τούβλων. Τα επιμέρους ποσοστά εκφράζουν το περιεχόμενο σε άμορφο ή διαλυτοποιημένο Si ή Al σε σχέση με το συνολικό περιεχόμενο σε Si ή Al που εμπεριέχεται στο αρχικό δείγμα.



Σχήμα 19. Σύγκριση % Ποσοστού άμορφου Si ή Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) με το % Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si ή Al (AAS) για τις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας.



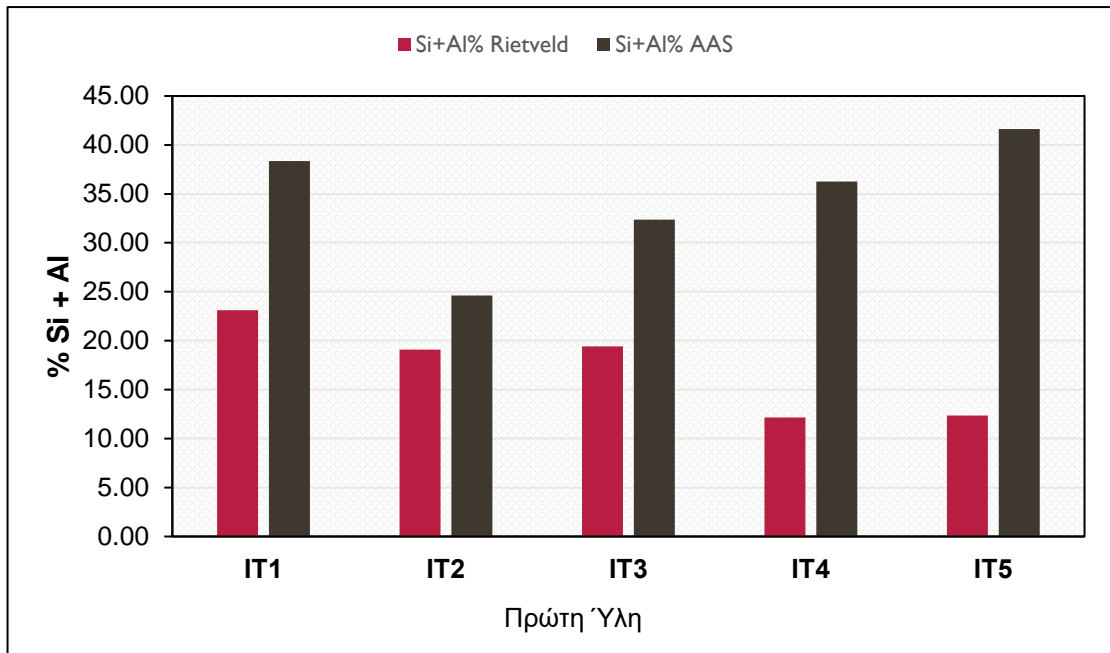
Σχήμα 20. Σύγκριση % Ποσοστού άμορφου Si ή Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) με το % Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si ή Al (AAS) για τις πρώτες ύλες τούβλων.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 19, το περιεχόμενο σε άμορφο Si και Al είναι αρκετά υψηλό σε όλα τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, με το άμορφο Al να είναι περισσότερο από το άμορφο Si (εξαίρεση αποτελεί το δείγμα IT2). Ενώ όλα τα δείγματα τέφρας περιέχουν μεγάλη ποσότητα άμορφου Si και Al, τελικά μικρότερη ποσότητα αυτών διαλυτοποιείται. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο αυτών μεθόδων για τις ιπτάμενες τέφρες, συμπεραίνεται μια γραμμικότητα στα μεγέθη, δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό Si και Al σε άμορφη φάση συνεπάγεται μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτοποίησης. Η γραμμικότητα αυτή δεν παρατηρείται στο IT2, και ίσως αυτό οφείλεται στο ότι είναι η μόνη πρώτη ύλη που εμφανίζει υψηλότερο ποσοστό άμορφου Al από άμορφο Si.

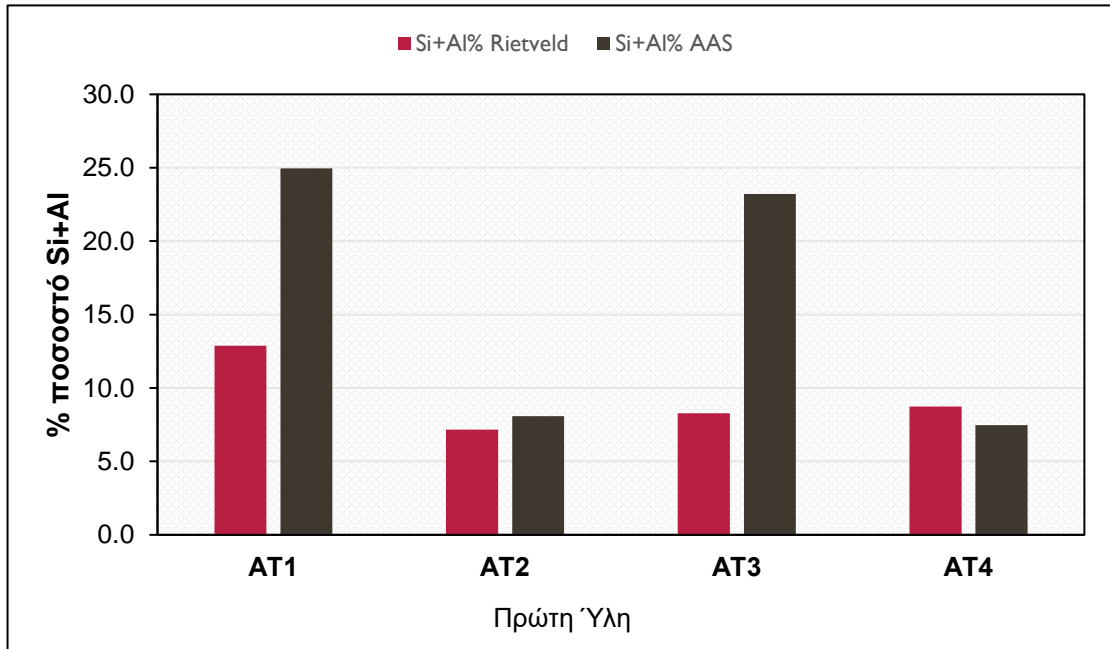
Όσον αφορά τα τούβλα, με βάση το Σχήμα 20, παρατηρείται πολύ μικρό ποσοστό Si σε άμορφη φάση και αντίθετα πολύ υψηλό ποσοστό Al σε άμορφη φάση. Σχεδόν όλο το άμορφο Si διαλυτοποιείται, με την πρώτη ύλη AT3 να παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό διαλυτού Si σε σχέση με το αρχικό άμορφο Si. Το παράδοξο αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός πως ορισμένες κρυσταλλικές φάσεις του AT3 που περιείχαν Si δεν ήταν απόλυτα κρυσταλλωμένες και έτσι ένα μέρος του κρυσταλλικού Si συνέδραμε δευτερογενώς στην αλκαλική διαλυτοποίηση. Επιπρόσθετα, διαπιστώνονται πως πολύ μικρό ποσοστό του Al σε άμορφη φάση διαλυτοποιείται και πως, όπως και στις ιπτάμενες τέφρες (Σχήμα 19), υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ των μεθόδων της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld και της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Σχήματος 19 με αυτά του Σχήματος 20, γίνεται σαφές ότι το ποσοστό τόσο του άμορφου όσο και του διαλυτοποιημένου Si και Al είναι υψηλότερο στις ιπτάμενες τέφρες από ότι στα τούβλα, πράγμα που συμφωνεί και με τις καλύτερες μηχανικές αντοχές που παρουσιάζουν οι τέφρες. Βάσει των συγκεκριμένων δεδομένων, η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld θεωρείται πιο αποδοτική καθώς στην περίπτωση των τούβλων δείχνει το χαμηλό ποσοστό Si σε άμορφη φάση των δειγμάτων AT2, AT3, AT4 και επομένως προμηνύει για έναν κακό γεωπολυμερισμό των δειγμάτων – πράγμα που επιβεβαιώνεται από τις μηδαμινές θλιπτικές αντοχές τους (Πίνακας 12) - ενώ η Αλκαλική Διαλυτοποίηση δείχνει παρόμοια χαμηλά ποσοστά διαλυτοποιημένων ιόντων Si και Al για όλα τα δείγματα τούβλων.

Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται το % αθροιστικό ποσοστό των ιόντων Si και Al σε άμορφη φάση από την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld σε σχέση με το % αθροιστικό ποσοστό των διαλυτοποιημένων ιόντων Si και Al από την Αλκαλική Διαλυτοποίηση - Ατομική Απορρόφηση (AAS) για τις διάφορες πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας. Ομοίως στο Σχήμα 22 για τις πρώτες ύλες τούβλων. Επιλέγεται η αθροιστική παρουσίαση της κατανομής των στοιχείων Si και Al, τόσο σε άμορφη φάση όσο και σε διαλυτοποιημένη, καθώς και τα δύο στοιχεία συνδράμουν εξίσου στο γεωπολυμερισμό. Μπορεί ένα δείγμα να υπολείπεται σε ένα από τα δύο στοιχεία αλλά να εμφανίζει συνολικά υψηλό αθροιστικό περιεχόμενο, στοιχείο που πρέπει να εξεταστεί προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το γεωπολυμερικό δυναμικό της πρώτης ύλης.



Σχήμα 21. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό του αθροίσματος διαλυτοποιημένων Si και Al (AAS) για τις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας.



Σχήμα 22. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό του αθροίσματος διαλυτοποιημένων Si και Al (AAS) για τις πρώτες ύλες τούβλων.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld οδηγεί σε πιο ρεαλιστικές προβλέψεις της γεωπολυμερικής ικανότητας των πρώτων υλών. Βάσει του Σχήματος 21, η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld υπολογίζει υψηλότερο ποσοστό άμορφου Si+Al στις τέφρες Μεγαλόπολης (IT1, IT2, IT3) σε σχέση με τις τέφρες Πτολεμαΐδας (IT4, IT5) και επομένως προβλέπει καλύτερο γεωπολυμερισμό στις τέφρες Μεγαλόπολης, πράγμα που επιβεβαιώνεται και από τις καλύτερες μηχανικές αντοχές που παρουσιάζουν (Πίνακας 12). Αντιθέτως, η μέθοδος της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης-Ατομικής Απορρόφησης (AAS) υπολογίζει υψηλότερο περιεχόμενο διαλυτοποιημένου Si+Al για τις τέφρες Πτολεμαΐδας από ότι για τις τέφρες Μεγαλόπολης και οδηγεί σε λανθασμένα συμπεράσματα για το γεωπολυμερικό δυναμικό των πρώτων υλών, που δεν αντιστοιχίζονται με τις υπολογιζόμενες θλιπτικές αντοχές. Στο Σχήμα 22, και η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld αλλά και η Αλκαλική Διαλυτοποίηση υπολογίζουν το υψηλότερο ποσοστό Si+Al για το τούβλο AT1, το οποίο όντως εμφανίζει και την υψηλότερη θλιπτική αντοχή. Ωστόσο, η Αλκαλική Διαλυτοποίηση υπολογίζει πολύ υψηλό περιεχόμενο διαλυτοποιημένων Si+Al για το τούβλο AT3 που έρχεται σε αντίθεση με μηδαμινές θλιπτικές αντοχές που εμφάνισε. Επομένως, βάσει των Σχημάτων 21 και 22, η μέθοδος της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld μπορεί να θεωρηθεί πιο αξιόπιστο εργαλείο που παράγει ρεαλιστικότερα αποτελέσματα, τα οποία συσχετίζονται με τις μηχανικές αντοχές, από ότι η μέθοδος της Αλκαλικής Διαλυτοποίησης – Ατομικής Απορρόφησης,

6.3. Αξιολόγηση γεωπολυμερισμού των τελικών προϊόντων

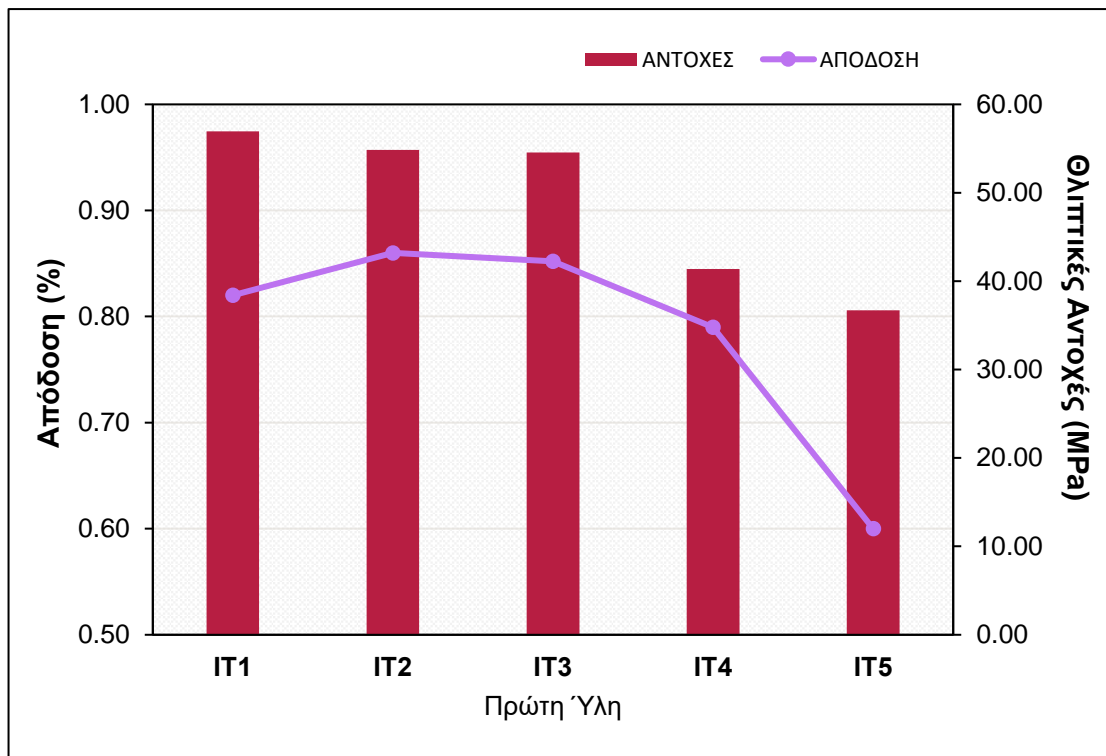
Το επόμενο στάδιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η αξιολόγηση των τελικών παραγόμενων προϊόντων ως προς τον γεωπολυμερισμό τους καθώς και η σύγκριση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων. Οι μέθοδοι αξιολόγησης που χρησιμοποιούνται, πέρα από τη δοκιμή θλιπτικών αντοχών που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6.2, είναι ο Βαθμός της Αντίδρασης και η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld. Τα αποτελέσματα αυτών των δύο μεθόδων συγκρίνονται μεταξύ τους και συσχετίζονται τελικά με τις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών.

6.3.1. Βαθμός της Αντίδρασης

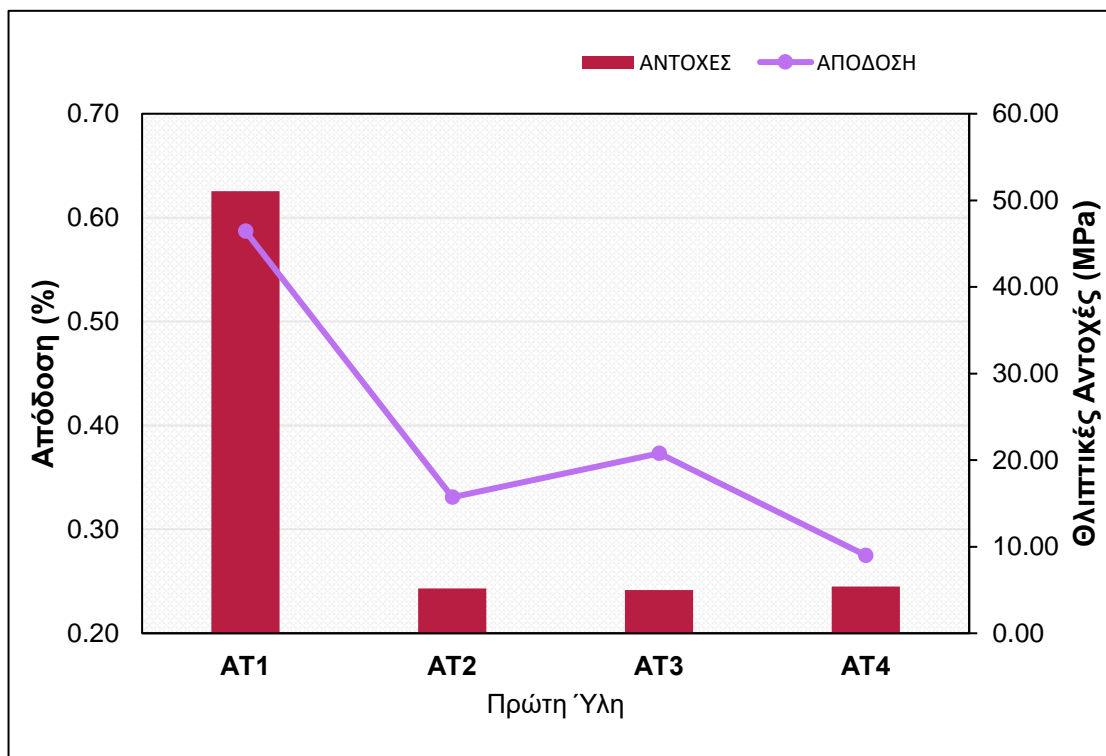
Ο Βαθμός της Αντίδρασης αποτελεί μια μέθοδο προσομοίωσης της γεωπολυμερικής αντίδρασης, που προσδιορίζει την απόδοση της. Στον Πίνακα 16 φαίνεται η % Απόδοση της Αντίδρασης για τις επιμέρους πρώτες ύλες. Στα Σχήματα 23 και 24 γίνεται συσχέτιση της % Απόδοσης της Αντίδρασης με τις Θλιπτικές Αντοχές (MPa) για τις πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας και για τις πρώτες ύλες τούβλων αντίστοιχα.

Πίνακας 16. Απόδοση αντίδρασης.

Δείγμα	Απόδοση (%)
IT1	0.82
IT2	0.86
IT3	0.85
IT4	0.79
IT5	0.60
AT1	0.59
AT2	0.33
AT3	0.37
AT4	0.28



Σχήμα 23. % Απόδοση της αντίδρασης σε σχέση με τις Θλιπτικές Αντοχές (MPa) για τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας.



Σχήμα 24. % Απόδοση της αντίδρασης σε σχέση με τις Θλιπτικές Αντοχές (MPa) για τα τελικά προϊόντα τούβλων.

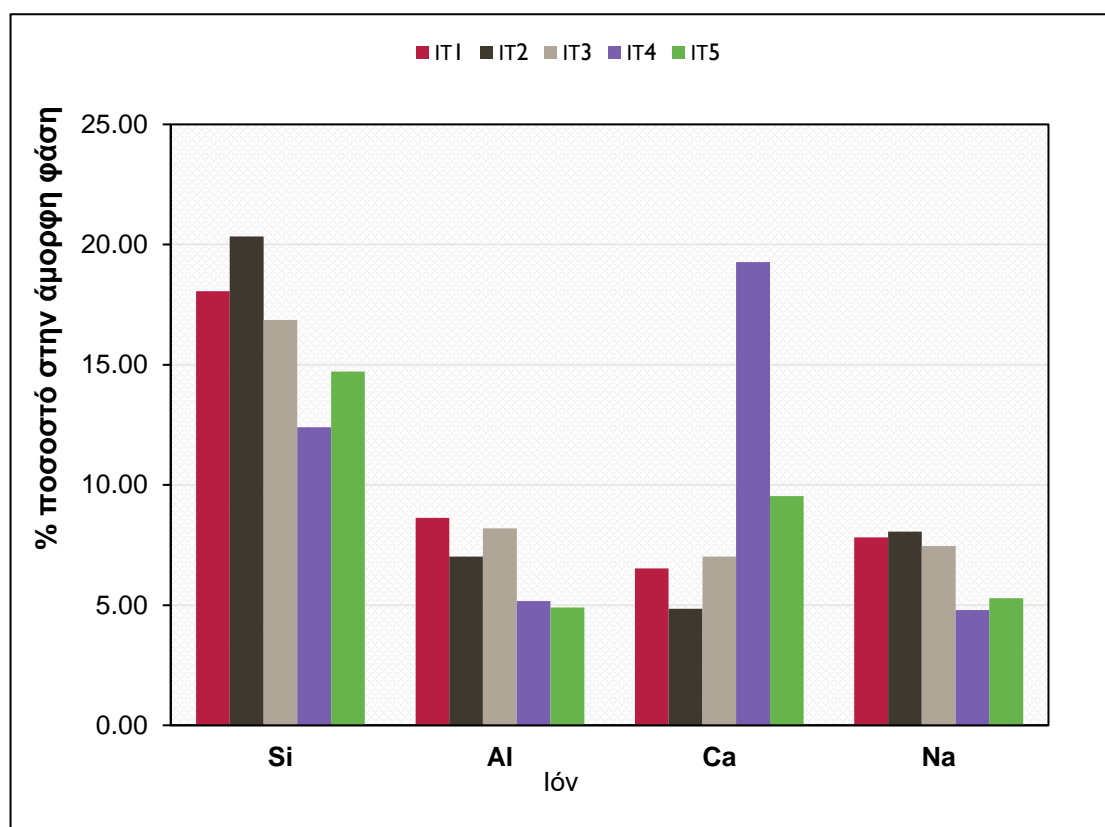
Από τα Σχήματα 23 και 24, γίνεται σαφές πως τα αποτελέσματα του Βαθμού της Αντίδρασης έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Θλιπτικών Αντοχών. Οι τέφρες Μεγαλόπολης καταγράφουν την υψηλότερη απόδοση και συνάμα εμφανίζουν τις μεγαλύτερες αντοχές. Παρατηρείται μια απόκλιση στη συμφωνία των αποτελεσμάτων καθώς ενώ το IT1 εμφάνισε την υψηλότερη θλιπτική αντοχή, καταγράφει μικρότερη απόδοση από τα δείγματα IT2, IT3. Η απόκλιση αυτή ωστόσο θεωρείται αμελητέα, καθώς αφενός η διαφορά στις αποδόσεις των 3 αυτών τεφρών είναι πολύ μικρή και αφετέρου και οι 3 τέφρες παρουσίασαν παρόμοια υψηλές θλιπτικές αντοχές. Σύγκλιση των δύο μεθόδων παρατηρείται και στην περίπτωση των τούβλων, καθώς, βάσει του Σχήματος 24, την υψηλότερη απόδοση εμφάνισε το AT1 (που έχει και την υψηλότερη θλιπτική αντοχή), με τα δείγματα AT2, AT3, AT4 να εμφανίζουν μικρά ποσοστά απόδοσης (οριακά μηδενικές θλιπτικές αντοχές).

Η συσχέτιση της απόδοσης των τελικών προϊόντων με τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών οδηγεί στο συμπέρασμα πως η υγροχημική μέθοδος του Βαθμού της Αντίδρασης αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο που μπορεί να προβλέψει ορθώς την ποιότητα των τελικών προϊόντων αλλά και την καταλληλότητα ή μη των πρώτων υλών.

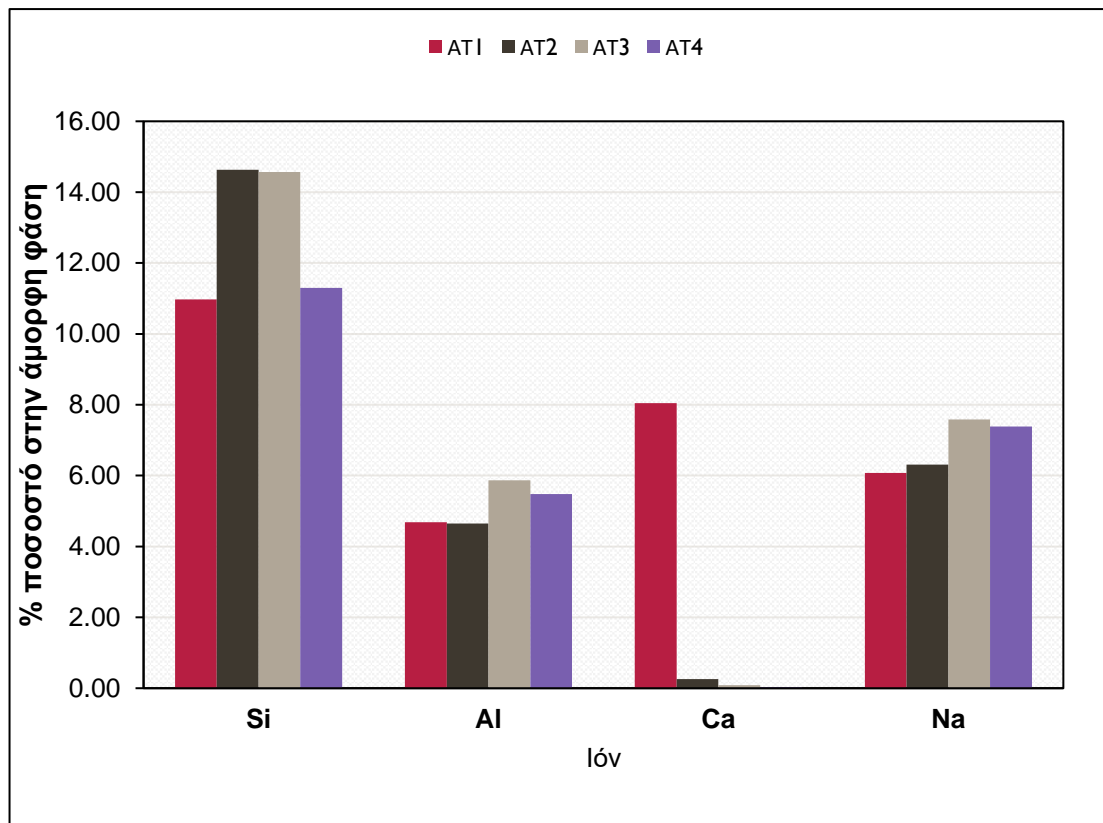
6.3.2. Ποσοτική Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld

Η Ποσοτική Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld, στο στάδιο αυτό, χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των παραγόμενων γεωπολυμερών. Τα αποτελέσματα της μεθόδου συσχετίζονται με το Βαθμό της Αντίδρασης και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld για τις πρώτες ύλες.

Στα Σχήματα 25, 26 γίνεται διαγραμματική απεικόνιση του % ποσοστού Si, Al, Ca και Na που εμπεριέχεται στην άμορφη φάση για τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας και για τα τελικά προϊόντα τούβλων αντίστοιχα.



Σχήμα 25. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των τελικών προϊόντων ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.



Σχήμα 26. Ποσοστό % Si, Al, Ca στην άμορφη φάση των τελικών προϊόντων τούβλων σύμφωνα με την Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld.

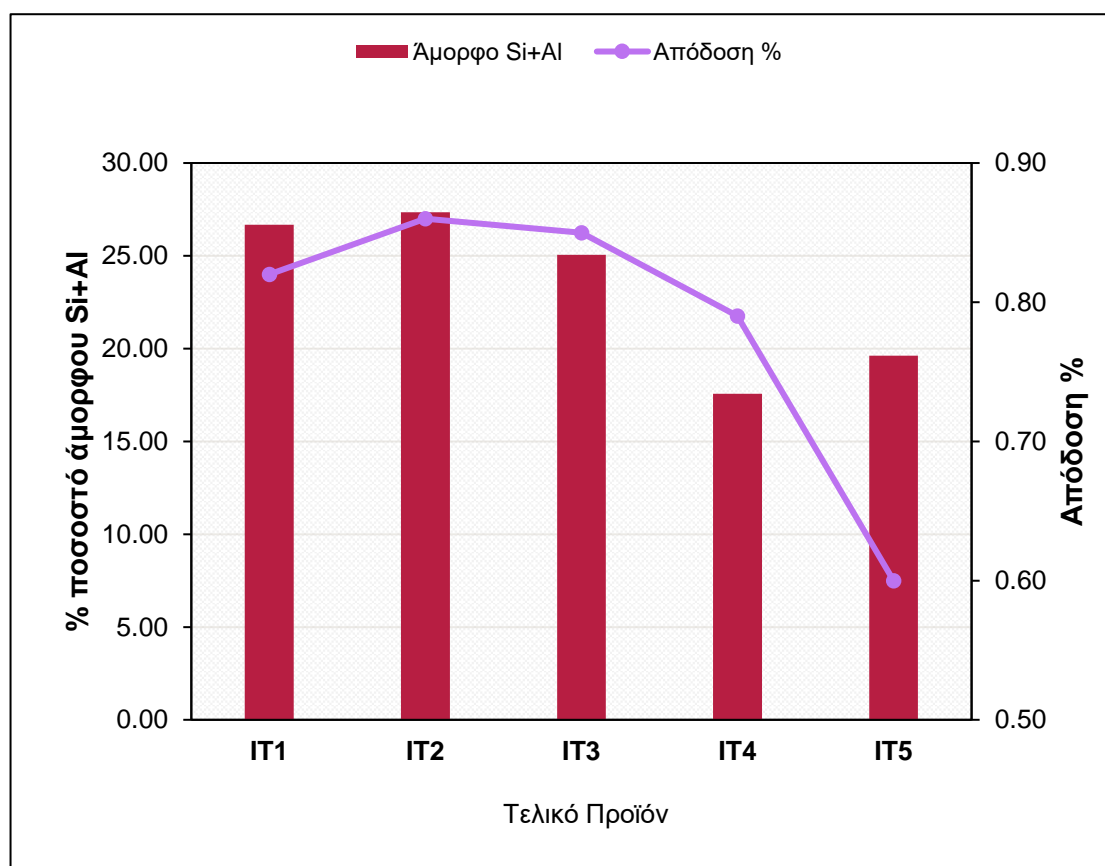
Με βάση το Σχήμα 25, τα τελικά προϊόντα που προέρχονται από τις τέφρες Μεγαλόπολης (IT1, IT2, IT3) εμφανίζουν υψηλό περιεχόμενο σε Si και Al στην άμορφη φάση και ίδιο περιεχόμενο Al/Na σε αναλογία 1:1. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνδέονται και με τις υψηλές μηχανικές αντοχές που εμφανίζουν. Τα γεωπολυμερή που προέρχονται από τις τέφρες Πτολεμαΐδας (IT4, IT5) παρόλο που εμφανίζουν σχετικά υψηλό περιεχόμενο σε Si και Al στην άμορφη φάση, που πλησιάζει το αντίστοιχο των τεφρών Μεγαλόπολης, εμφανίζουν παράλληλα υψηλό περιεχόμενο σε Ca, γεγονός που εξηγεί τις χαμηλότερες μηχανικές αντοχές τους. Το Ca επιταχύνει υπερβολικά την αντίδραση γεωπολυμερισμού και οδηγεί σε πρόωρη καθίζηση των ιόντων Si και Al, μειώνοντας έτσι την μηχανική αντοχή του τελικού προϊόντος. Στο Σχήμα 26, παρατηρείται υψηλό περιεχόμενο Si και Al στην άμορφη φάση σε όλα τα τούβλα. Το τελικό προϊόν AT1 εμφανίζει υψηλό περιεχόμενο σε Ca, κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τις υψηλές αντοχές του. Το γεγονός αυτός μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ενός παράλληλου πλέγματος ασβεστίου-πυριτίου-υδρογόνου (C-S-H) που σε συνδυασμό με το γεωπολυμερικό αργιλοπυριτικό δίκτυο οδηγεί σε υψηλή αντοχή, όπως συμβαίνει βιβλιογραφικά στα προϊόντα σκωρίας υψικαμίνου.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της Ποσοτικής Ανάλυσης Rietveld για τα τελικά προϊόντα με τα αντίστοιχα για τις πρώτες ύλες (Κεφάλαιο 6.2.3), διαπιστώνεται ο εμπλουτισμός των τελικών προϊόντων σε άμορφο Si τόσο στις ιπτάμενες τέφρες όσο και στα τούβλα. Ο εμπλουτισμός στις ιπτάμενες τέφρες είναι μεγαλύτερος από ότι στα τούβλα, πράγμα που συνάδει με τις υψηλότερες αντοχές που εμφανίζουν. Δεν

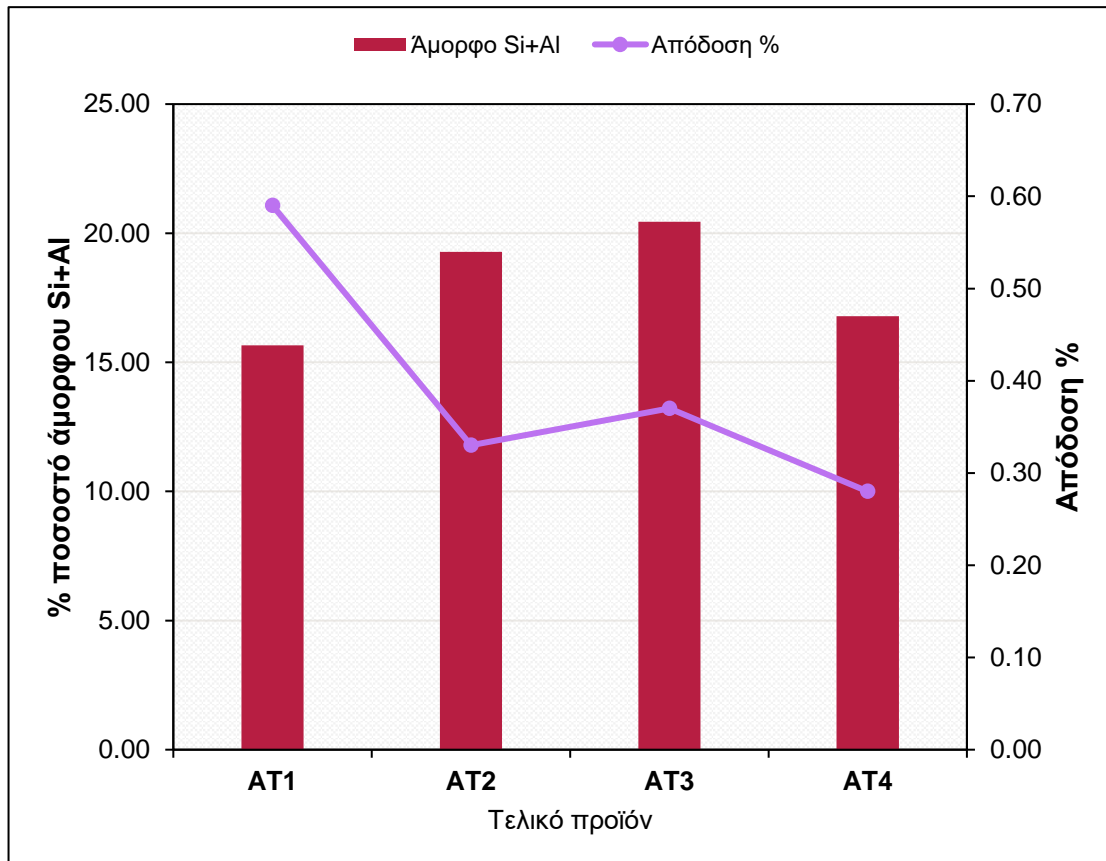
παρατηρείται ιδιαίτερη αύξηση στο περιεχόμενο του Al στην άμορφη φάση των τελικών προϊόντων. Εξετάζεται ο συγκεκριμένος παράγοντας, καθώς η αύξηση του ποσοστού Si και Al στην άμορφη φάση των τελικών προϊόντων είναι ένδειξη επιτυχημένου γεωπολυμερισμού.

6.3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων (τελικά προϊόντα)

Στο Σχήμα 27 γίνεται μια συσχέτιση του % ποσοστού Si + Al στην άμορφη φάση σε σχέση με το % ποσοστό της απόδοσης για τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 28 για τα τελικά προϊόντα τούβλων.



Σχήμα 27. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό απόδοσης για τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας.

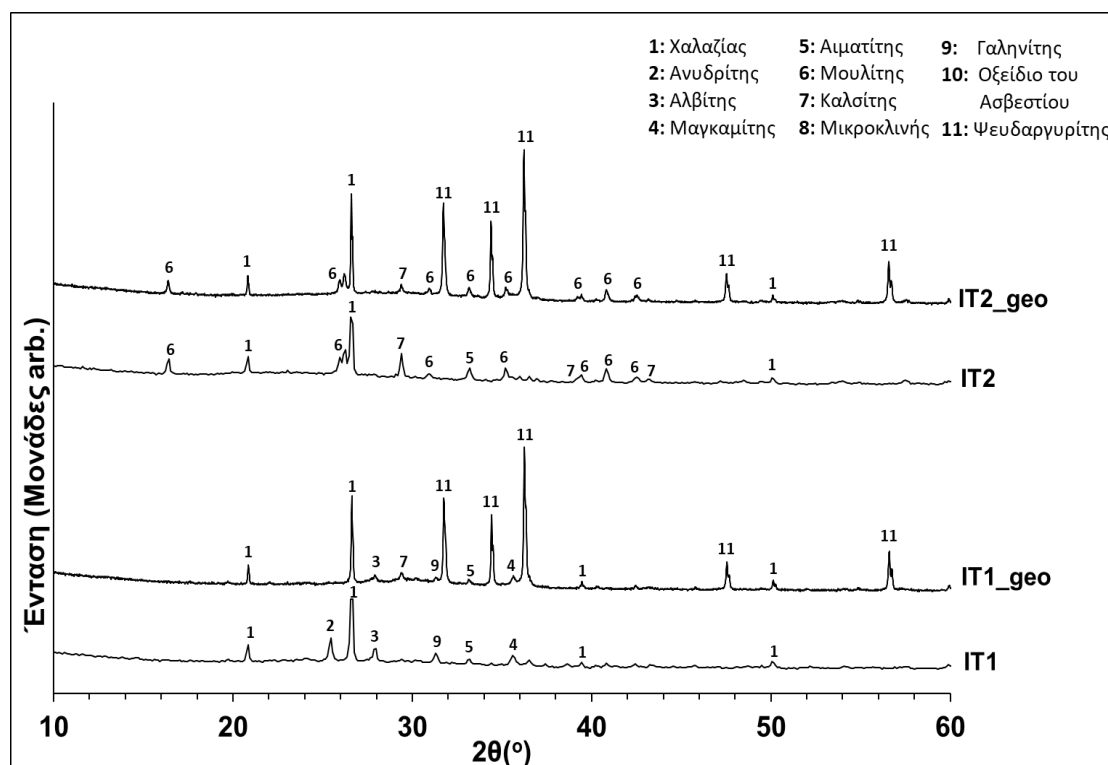


Σχήμα 28. % Ποσοστό του αθροίσματος των άμορφων Si και Al (Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld) σε σχέση με το % ποσοστό απόδοσης για τα τελικά προϊόντα τούβλων.

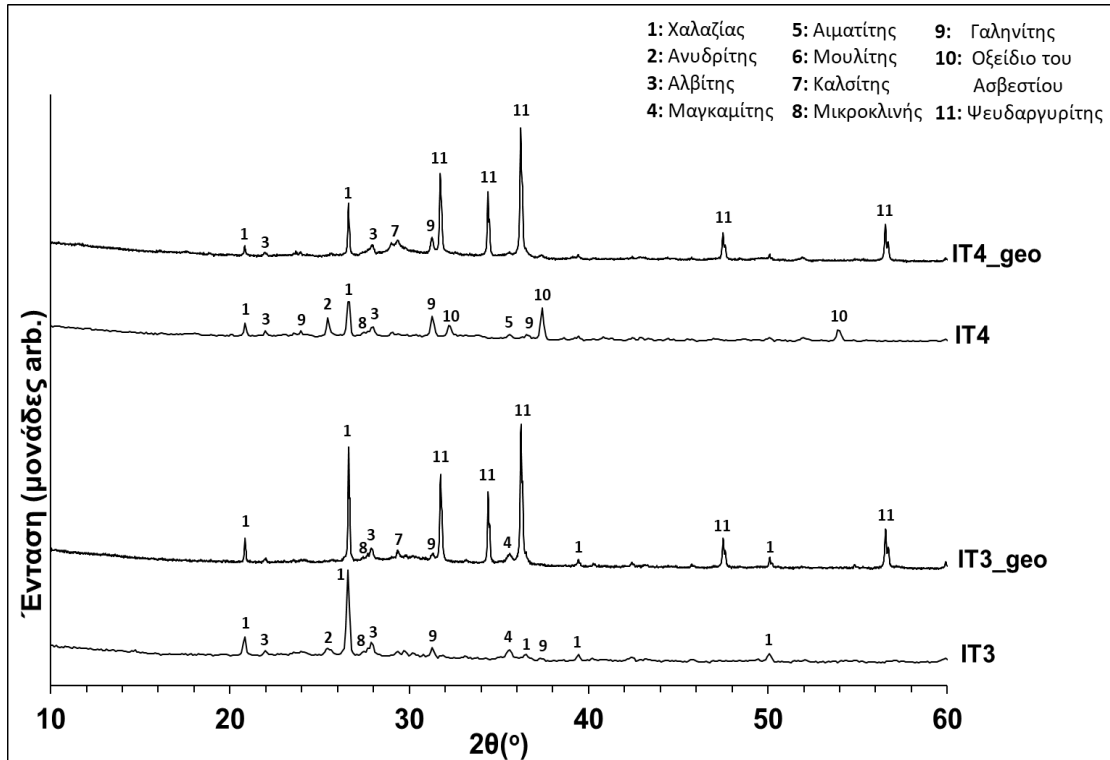
Σύμφωνα με το Σχήμα 27, το συνολικό ποσοστό του άμορφου Si + Al είναι υψηλότερο στα γεωπολυμερή από τέφρες Μεγαλόπολης (IT1, IT2, IT3), τα οποία εμφανίζουν και τις υψηλότερες αντοχές. Ωστόσο, βάσει του Σχήματος 28, η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld υπολογίζει υψηλό ποσοστό άμορφου Si + Al στα γεωπολυμερή τούβλων AT2, AT3, AT4, τα οποία όμως εμφάνισαν αρκετά χαμηλές αντοχές. Η πρόβλεψη χαμηλού γεωπολυμερικού δυναμικό για το τελικό προϊόν AT1 ίσως να σχετίζεται και με τη δημιουργία του δικτύου C-S-H που προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 6.3.2. Η μέθοδος του βαθμού της αντίδρασης συσχετίζει επιτυχώς τα αποτελέσματα της με αυτά των θλιπτικών αντοχών. Υπολογίζει μεγαλύτερο βαθμό αντίδρασης για τα γεωπολυμερή από τέφρες Μεγαλόπολης και από το τούβλο AT1.

Παρατηρείται σύγκλιση των μεθόδων της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld και του Βαθμού της Αντίδρασης για τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας, ωστόσο δεν συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση των τούβλων. Ο Βαθμός της Αντίδρασης προβλέπει καλύτερα τη γεωπολυμερική συμπεριφορά των τελικών προϊόντων τούβλων σε σχέση με τη Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld. Παρά ταύτα, η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld παραμένει ένα απλό και αξιόπιστο εργαλείο που είναι λιγότερο χρονοβόρο σε σχέση με το βαθμό της αντίδρασης.

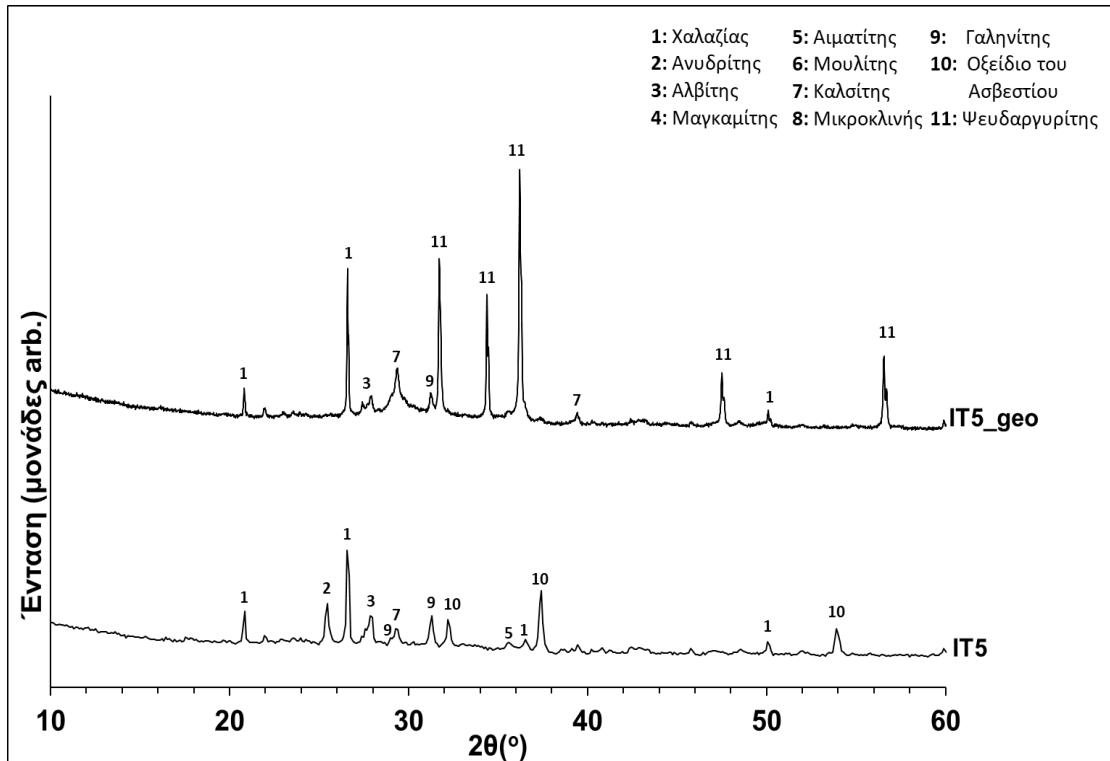
Πέρα από την σύγκριση των δεδομένων της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld με αυτά του Βαθμού της Αντίδρασης για τα τελικά προϊόντα, ακολουθεί η σύγκριση της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών με την ορυκτολογική σύσταση των γεωπολυμερικών προϊόντων τους από τα διαγράμματα XRD. Στο Σχήμα 29, φαίνονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των πρώτων υλών και των παραγόμενων γεωπολυμερών τους, των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας IT1, IT2. Ομοίως στο Σχήμα 30 για τα δείγματα IT3, IT4, στο Σχήμα 31 για το δείγμα IT5, στο Σχήμα 32 για τα δείγματα τούβλων AT1, AT2 και, τέλος, στο Σχήμα 33 για τα δείγματα τούβλων AT3, AT4. Όλα τα ακτινοδιαγράμματα των τελικών προϊόντων περιλαμβάνουν την κρυσταλλική φάση του Ψευδαργυρίτη, λόγω της προσθήκης της ουσίας του ZnO ως εσωτερικό πρότυπο στην Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld. Τα παρακάτω ακτινοδιαγράμματα XRD των γεωπολυμερών είναι των “spiked” δειγμάτων.



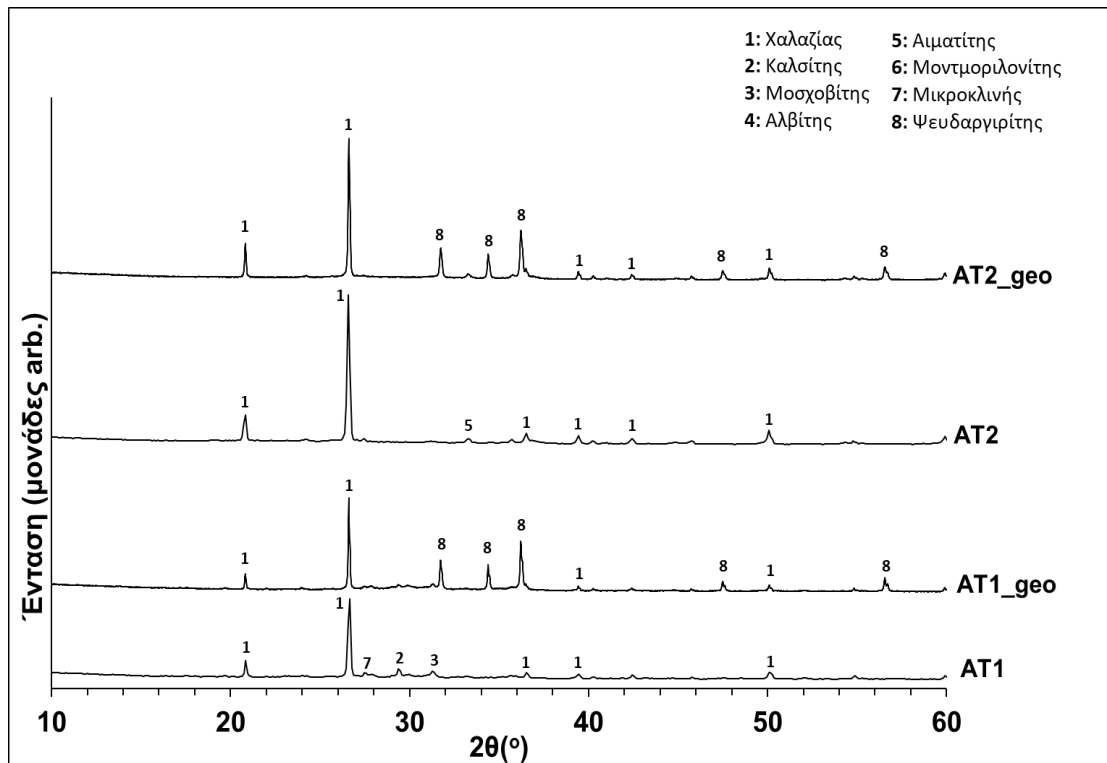
Σχήμα 29. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας IT1, IT2.



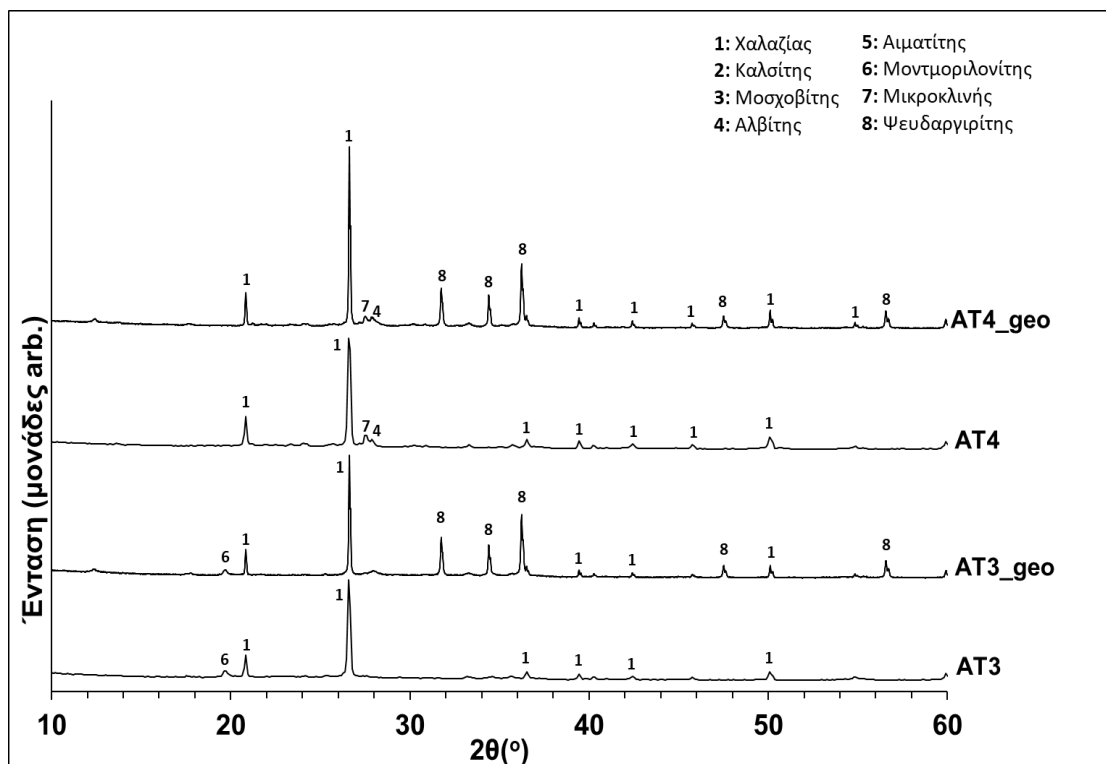
Σχήμα 30. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας IT3, IT4.



Σχήμα 31. Ορυκτολογική σύσταση πρώτης ύλης και τελικού προϊόντος (spiked sample) του δείγματος ιπτάμενης τέφρας IT5.



Σχήμα 32. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων τούβλων AT1, AT2.



Σχήμα 33. Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών και τελικών προϊόντων (spiked samples) των δειγμάτων τούβλων AT1, AT2.

Σε όλα τα τελικά προϊόντα ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται αύξηση της φάσης του Χαλαζία (SiO_2), πράγμα επιθυμητό για τη γεωπολυμερική διαδικασία καθώς εμπλουτίζεται το τελικό προϊόν σε άμορφο Si. Συγκεκριμένα, στο τελικό προϊόν IT1_geo παρατηρείται μείωση της κορυφής του Αλβίτη και εξαφάνιση της φάσης του Ανυδρίτη (Σχήμα 29). Στο IT2_geo οι κορυφές του Καλσίτη μειώθηκαν αρκετά και εμφανίστηκε η φάση του Μουλίτη, φάση που δεν ταυτοποιήθηκε στην πρώτη ύλη (Σχήμα 29). Το IT3_geo απογυμνώθηκε από τη φάση του Ανυδρίτη και παρουσίασε μείωση κορυφών του Γαληνίτη (Σχήμα 30). Στο IT4_geo μειώθηκαν οι κορυφές του Γαληνίτη, εμφανίστηκε η φάση του Καλσίτη και εξαφανίστηκε η φάση του Οξειδίου του Ca (Σχήμα 30). Ομοίως στο IT5_geo με τη την προσθήκη της μείωσης των κορυφών του Αλβίτη και την εξαφάνιση της φάσης του Ανυδρίτη (Σχήμα 31).

Όσον αφορά τα τούβλα, παρατηρείται αύξηση των κορυφών του Χαλαζία αλλά όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό όπως στις ιπτάμενες τέφρες. Το γεγονός αυτό συσχετίζεται και με τις χαμηλότερες θλιπτικές αντοχές που εμφάνισαν τα τούβλα σε σχέση με τις ιπτάμενες τέφρες. Στο AT1_geo μειώθηκαν οι κορυφές του Καλσίτη, του Μοσχοβίτη και του Μικροκλινούς (Σχήμα 32). Στα υπόλοιπα τελικά προϊόντα τούβλων, δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στην ένταση των κορυφών (εκτός από την μικρή αύξηση στην κορυφή του Χαλαζία) (Σχήματα 32, 33). Τα διαγράμματα XRD των τελικών προϊόντων των τούβλων AT2, AT3, AT4 είναι τόσο παρεμφερή με αυτά των πρώτων υλών, πράγμα που υποδηλώνει ότι οι πρώτες ύλες δεν έχουν γεωπολυμεριστεί. Πράγματι, τα τούβλα αυτά εμφάνισαν σχεδόν μηδαμινές θλιπτικές αντοχές (Πίνακας 12).

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld μπορεί να αξιολογήσει επιτυχώς τις πρώτες ύλες και τα τελικά προϊόντα. Αποτελεί μια αξιόπιστη, άμεση και απλή μέθοδο που εξοικονομεί χρόνο στην αξιολόγηση του γεωπολυμερικού δυναμικού.
- Όσον αφορά τις πρώτες ύλες, στην Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld υπήρξε καλή συσχέτιση ανάμεσα στο ποσοστό άμορφου Si και Al με τις Θλιπτικές Αντοχές.
- Η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld οδήγησε σε ρεαλιστικότερα αποτελέσματα σε σχέση με την Αλκαλική Διαλυτοποίηση.
- Όσον αφορά τα τελικά προϊόντα, τόσο στην Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld όσο και στο Βαθμό της Αντίδρασης υπήρξε ικανοποιητική συσχέτιση ανάμεσα στα αποτελέσματα των μεθόδων με τις Θλιπτικές Αντοχές.
- Η παρουσία Ca στις ιπτάμενες τέφρες οδήγησε στην υποβάθμιση του τελικού προϊόντος.
- Η παρουσία Ca στα τούβλα οδήγησε στην ενίσχυση των θλιπτικών αντοχών των τελικών προϊόντων.
- Η μεγάλη διακύμανση στη χημική σύσταση των τούβλων επηρεάζει αισθητά τις ιδιότητες των τελικών γεωπολυμερικών προϊόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 5th επιμ., Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2020.
- [2] Κ. Χαράλαμπος, «Σύνθεση αφρώδων γεωπολυμερών με χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων. Αξιοποίηση ιπτάμενης τέφρας και πυριτικής παυταλης,» Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Αθήνα, 2015.
- [3] Z. G. Ralli, «State of the art on geopolymer concrete,» *International Journal of Structural Integrity*, 2020.
- [4] J. Davidovits, «Geopolymers of the first generation: siliface-process, geopolymer,» *Proceedings of the First European Conference on Soft Mineralurgy*, τόμ. 1, pp. 49-67, 1988.
- [5] «Pyramids are not made of polymers, say experts,» *Chemical & Engineering News*, τόμ. 62, αρ. 21, p. 5, 1984.
- [6] W. K. R. M. & C. C. B. Part, «An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products,» *Construction and Building Materials*, τόμ. 77, pp. 370-395, 2015.
- [7] M. A. Gábor Mucsi, «Raw Materials for Geopolymerisation,» Institute of Raw Material Preparation and Environmental Processing, University of Miskolc, Miskolc.
- [8] K. & Z. D. Komnitsas, «Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry,» *Minerals Engineering*, τόμ. 20, αρ. 14, pp. 1261-1277, 2007.
- [9] F. & L. Q. Rao, «Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, τόμ. 36, αρ. 6, 2015.
- [10] I. & P. D. Giannopoulou, «Structure, Design and Applications of Geopolymeric Materials,» σε *3rd International Conference on Deformation Processing and Structure of Materials*, Belgrade, 2007.
- [11] P. & F.-J. A. & P. J. & L. G. & P. A. & V. D. J. Duxson, «AAS technology: The current state of the art,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 42, pp. 2917-2933, 2006.
- [12] J. V. D. Hua Xu, «The geopolymerisation of alumino-silicate minerals,» *International Journal of Mineral Processing*, τόμ. 59, αρ. 3, pp. 247-266, 2000.
- [13] J. L. Provis, «Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?,» *Materials and Structures*, τόμ. 47, pp. 11-35, 2014.
- [14] A. S. S. T. G. K. D. Kioupis, «Development of Green Building Materials through Alkali Activation of Construction and Demolition Wastes,» School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, 2018.
- [15] B. Rangan, «11 - Engineering properties of geopolymer concrete,» σε *Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, 2009, pp. 211-226.
- [16] V. & P. M. & K. M. Zivica, «Geopolymer Cements and Their Properties: A Review,» *Building Research Journal*, τόμ. 61, αρ. 2, 2015.
- [17] N. D. L. I. Luhar S, «Fire Resistance Behaviour of Geopolymer Concrete: An Overview,» *Buildings*, τόμ. 11, αρ. 3, p. 82, 2021.

- [18] K. H. T. E.-H. Y. Mukund Lahoti, «A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications,» *Construction and Building Materials*, τόμ. 221, pp. 514-516, 2019.
- [19] R. A. M. M. A. B. A. S. Z. A. R. Z. Y. L. Y. L. R. E. Fakhryna Hannanee Ahmad Zaidi, «Geopolymer as underwater concreting material: A review,» *Construction and Building Materials*, τόμ. 291, 2021.
- [20] D. H. D. S. B. R. S. E. Wallah, «Performance of Geopolymer Concrete Under Sulfate Exposure,» σε *Ed Nawy Symposium, American Concrete Institute*, 2005.
- [21] M. R. K. Tomasz Z. Błaszczyszński, «Alkaline Activator Impact on the Geopolymer Binders,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, τόμ. 245, αρ. 2, 2017.
- [22] M. S. Girawale, «EFFECT'S OF ALKALINE SOLUTION ON GEOPOLYMER CONCRETE,» *International Journal of Engineering Research and General Science* , τόμ. 3, αρ. 4, 2015.
- [23] C.-Y. H. A. B. M. M. H. K. Yun-Ming Liew, «Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review,» *Progress in Materials Science*, τόμ. 83, pp. 595-629, 2016.
- [24] W. R. J. S. A. Van Riessen, «15 - Thermal properties of geopolymers,» σε *Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, 2009, pp. 315-342.
- [25] B. Majidi, «Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review,» *Materials Technology*, τόμ. 24, αρ. 2, pp. 79-87, 2009.
- [26] B. L. T. B. H. W. F. D. Y. Z. L. C. C. J. W. W. Yanguang Wu, «Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges,» *Construction and Building Materials*, τόμ. 224, pp. 930-949, 2019.
- [27] A. A. J. T. N. B. Parappattu, «GEOPOLYMER AS REPAIR MATERIAL - A REVIEW,» *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE)*, τόμ. 3, αρ. 9, 2016.
- [28] J. D. R. G. J. A. Tom Glasby, «EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport,» Wagners, 2015.
- [29] 1. A. W. X. B. Z. C. T. N. Z. W. Chenhui Jiang, «Protective Geopolymer Coatings Containing Multi-Componential Precursors: Preparation and Basic Properties Characterization,» *Materials (Basel)*, τόμ. 13, αρ. 6, p. 3448, 2020.
- [30] K. S. M. Naghsh, «Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening,» *Applied Clay Science*, τόμ. 146, pp. 238-245, 2017.
- [31] Y. & Q. X. & A. D. & J. E.-A. & P. C. Luna, «Immobilization of a metallurgical waste using fly ash-based geopolymers.,» σε *World of Coal Ash (WOCA)*, Northern Kentucky, 2007.
- [32] Y.-M. L. & Y.-C. S. Y.-P. Chiu, «Applying inorganic geopolymers added with aluminium powder to fire-resistant fillers,» *Materials Research Innovations*, τόμ. 19, αρ. 5, 2015.

- [33] M. & B. F. & L. I. & K. E. & L. C. Catauro, «Chemical and Biological Characterization of Geopolymers for Potential Application as Hard Tissue Prostheses,» *Advances in Science and Technology*, τόμ. 69, pp. 192-197, 2010.
- [34] B. W. Tomkins, «CHEMICAL RESISTANCE OF GEOPOLYMER CONCRETE AGAINST H₂SO₄ & NaOH,» University of Southern Queensland, Faculty of Engineering and Surveying, 2011.
- [35] M. M. A. B. A. P. V. M. F. M. T. D D Burduhos Nergis, «Geopolymers and Their Uses: Review,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, τόμ. 374, 2018.
- [36] G. & A. M. Mucsi, «Raw Materials for Geopolymerisation,» σε *MultiScience - XXXI. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference*, 2017.
- [37] T. Suwan, «Categories and Types of Raw Materials Using in Geopolymer Cement Production: An Overview,» *Solid State Phenomena*, τόμ. 280, pp. 481-486, 2018.
- [38] G. Varga, «The structure of kaolinite and metakaolinite,» Constantine the Philosopher University, Nitra.
- [39] H. G. L. D. W. F. T. Y. Q. W. Baifa Zhang, «Undehydrated kaolinite as materials for the preparation of geopolymer through phosphoric acid-activation,» *Applied Clay Science*, τόμ. 199, 2020.
- [40] N. L. P. J. S. M. T. T. N. P. G. R. Suwanan Thammarong, «The Effects of Replacement Metakaolin with Diatomite in Geopolymer Materials,» *Key Engineering Materials*, τόμ. 798, pp. 267-272, 2019.
- [41] G. P. K. W. M. K. Cengiz Bagci, «Fully reacted high strength geopolymer made with diatomite as a fumed silica alternative,» *Ceramics International*, τόμ. 43, αρ. 17, pp. 14784-14790, 2017.
- [42] D. & S. E. & T. Y. Hardjito, «DEVELOPMENT OF VOLCANIC MUD-BASED GEOPOLYMER ARTIFICIAL AGGREGATE,» σε *The Sixth Civil Engineering Conference in Asia Region (CECAR-6)*, Jakarta, 2013.
- [43] V. Lapčík, A. Kaločajová και P. Novák, «Environmental Impacts of Mining of Mineral Resources,» *Preprints*, 2017.
- [44] L. C. S. K. C. H. Z. D. S. T. H. M. Y. W. H. Y. H. W. Xiao Yu Zhuang, «Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications,» *Journal of Cleaner Production*, τόμ. 125, pp. 253-267, 2016.
- [45] A. W. V. S. K. B. J. S. P. C. Peem Nuaklong, «Properties of high-calcium and low-calcium fly ash combination geopolymer mortar containing recycled aggregate,» *Heliyon*, τόμ. 5, αρ. 9, 2019.
- [46] S. T. V.G. Papadakis, «Greek supplementary cementing materials and their incorporation,» *Cement & Concrete Composites*, τόμ. 27, αρ. 2, p. 223–230, 2005.
- [47] L. A.-V. H. A. Ionescu BA, «The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review,» *Proceedings*, τόμ. 63, αρ. 1, p. 30, 2020.

- [48] H. El-Chabib, «11 - Properties of SCC with supplementary cementing materials,» σε *Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, 2020, pp. 283-308.
- [49] M. N. E. G. S. T. M. S. Matteo Panizza, «Assessment of geopolymers with Construction and Demolition Waste (CDW) aggregates as a building material,» *Construction and Building Materials*, τόμ. 181, pp. 119-133, 2018.
- [50] Λ. Μαρία, «Ανάπτυξη ελαφροβαρών δομικών υλικών μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης αποβλήτων κατεδαφίσεων. Επίδραση πρόσθετων στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων,» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, 2019.
- [51] S. A. T. S. K. G. Kioupi D, «Valorization of Brick and Glass CDWs for the Development of Geopolymers Containing More Than 80% of Wastes.,» *Minerals*, τόμ. 10, αρ. 8, p. 672, 2020.
- [52] M. N. E. G. S. T. M. S. Matteo Panizza, «Assessment of geopolymers with Construction and Demolition Waste (CDW) aggregates as a building material,» *Construction and Building Materials*, τόμ. 181, pp. 119-133, 2018.
- [53] V.-S. W. M. d. G. R. Robayo-Salazar RA, «Construction and Demolition Waste (CDW) Recycling—As Both Binder and Aggregates—In Alkali-Activated Materials: A Novel Re-Use Concept,» *Sustainability*, τόμ. 12, αρ. 14, p. 5775, 2020.
- [54] J. L. P. J. Z. A. R. H. W. Zuhua Zhang, «Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture,» *Cement and Concrete Research*, τόμ. 85, pp. 163-173, 2016.
- [55] N. & A. M. M. A. B. & R. C. & K. H. & B. M. & S. A. V. Shahedan, «Comparison Characterization of Geopolymer Source Materials for Coating Application,» *Applied Mechanics and Materials*, pp. 754-755, 664-670, 2015.
- [56] A. P. I. S. J. S. A. Fernández-Jiménez, «The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes,» *Microporous and Mesoporous Materials*, τόμ. 91, αρ. 1-3, pp. 111-119, 2006.
- [57] E. A. S. E. E.I. Diaz, «Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers,» *Fuel*, τόμ. 89, αρ. 5, pp. 992-996, 2019.
- [58] C. H. W. W. Y. Y. Chee Kai Chua, «Chapter Eight - Benchmarking for Additive Manufacturing,» σε *Standards, Quality Control, and Measurement Sciences in 3D Printing and Additive Manufacturing*, Academic Press, 2017, pp. 181-212.
- [59] A. Shrivastava, «3 - Plastic Properties and Testing,» σε *Introduction to Plastics Engineering*, William Andrew Publishing, 2018, pp. 49-110.
- [60] H. W. & J. L. P. Zuhua Zhang, «Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR,» *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, τόμ. 1, αρ. 4, pp. 154-166, 2012.
- [61] R. G. D. M. M. S. S. A. Pooja Bhardwaj, «²⁷Al NMR MAS Spectral Studies Inferring the Initiation of Geopolymerization Reaction on Together Mechanochemical Grinding of Raw Materials,» *Journal of the Chinese Chemical Society*, τόμ. 65, αρ. 4, pp. 485-489, 2017.

- [62] J. L. P. G. C. L. F. S. J. S. J. v. D. Peter Duxson, «²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels,» *Langmuir*, τόμ. 21, αρ. 7, pp. 3028-3036, 2005.
- [63] Τ. Δημήτριος, «Ποσοτική ανάλυση μπετονιτών από Ελλάδα και ΗΠΑ με τη μέθοδο Rietveld,» Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 2019.