



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

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΠΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΤΑ RIEYVELD ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Διπλωματική Εργασία

ΜΑΡΙΤΣΑ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

Επίβλεψη:
Γ. Κακάλη,
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

- ✓ Τα γεωπολυμερή προκύπτουν από την ανάμειξη πρώτων υλών πλούσιων σε Si και Al με πυριτικό διάλυμα σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον.
- ✓ Οι πρώτες ύλες χωρίζονται σε **πρωτογενείς** (καολινίτης, διατομίτης, ερυθρά ιλύς) και σε **δευτερογενείς** (π.χ. ιπτάμενη τέφρα, ΑΕΚΚ, σκωρία).
- ✓ Χρησιμοποιούνται κυρίως στον **κατασκευαστικό κλάδο**.
- ✓ Χαρακτηρίζονται ως «**πράσινο τσιμέντο**» λόγω των χαμηλών τους εκπομπών σε CO₂.



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Εξαιρετικές
Μηχανικές Ιδιότητες

Υψηλή Πυραντίσταση

Μειωμένες εκπομπές
CO₂

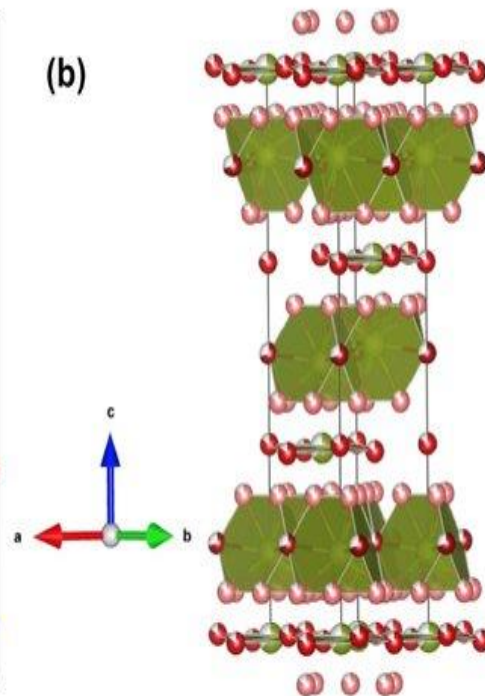
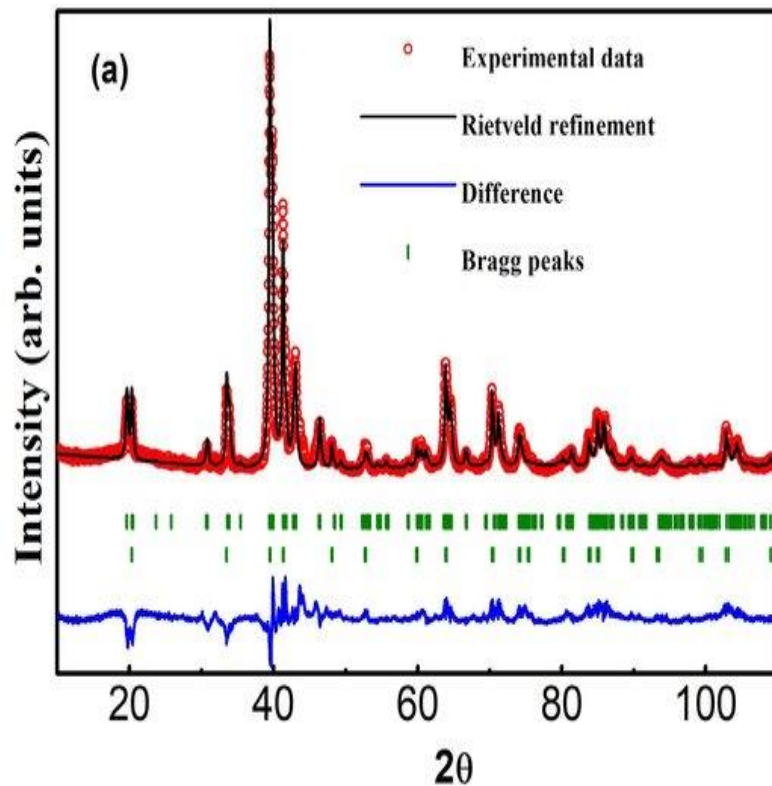
Ανακύκλωση
βιομηχανικών
αποβλήτων και
παραπροϊόντων

Αντίσταση σε
επιθέσεις αλάτων και
θειικών οξέων

Χαμηλές Ενεργειακές
Απαιτήσεις

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΤΑ RIETVELD

Η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld, στο κομμάτι της γεωπολυμερικής τεχνολογίας, επιτρέπει την ποσοτικοποίηση της **άμορφης φάσης** του υλικού και του περιεχομένου του σε **άμορφο Si και Al**.



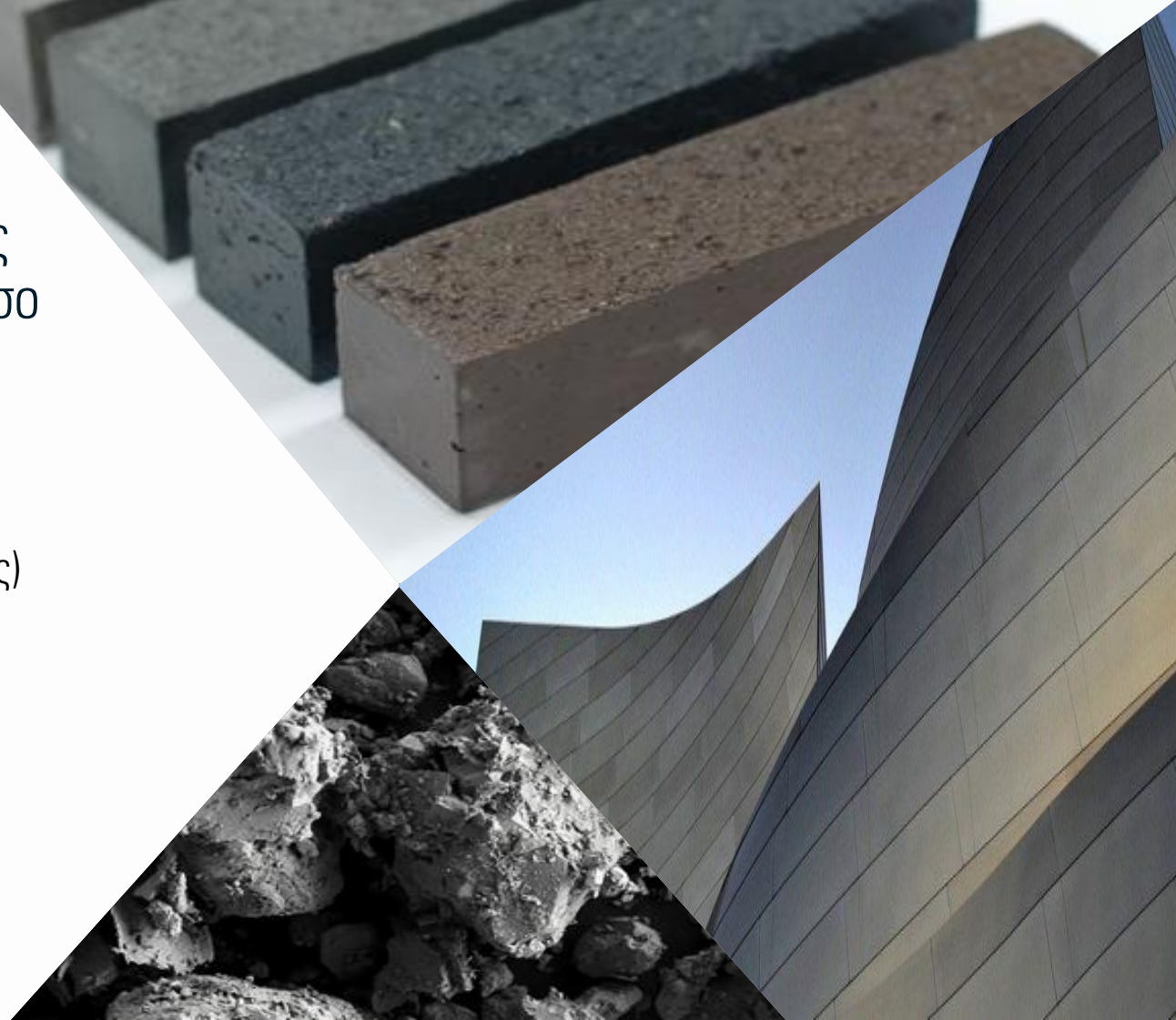
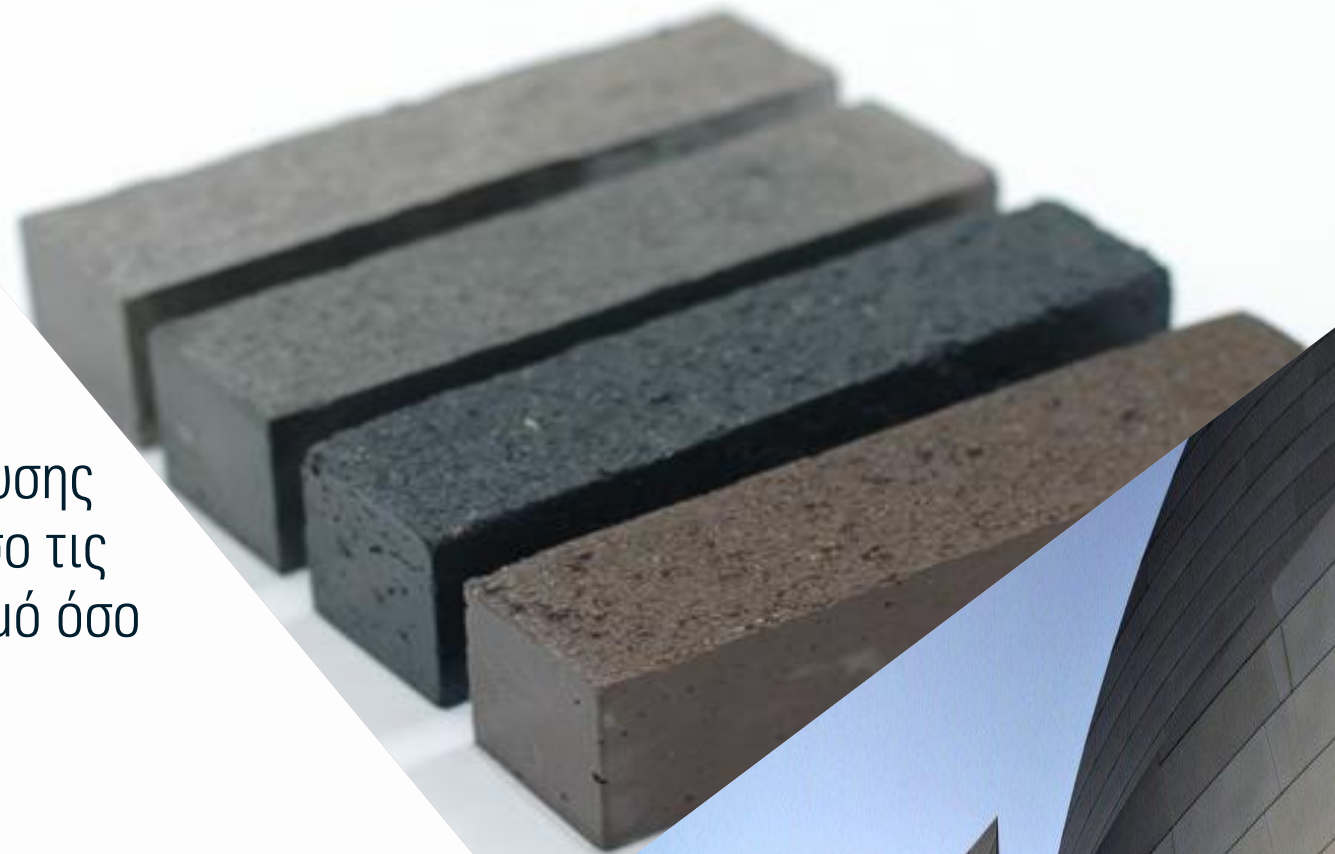
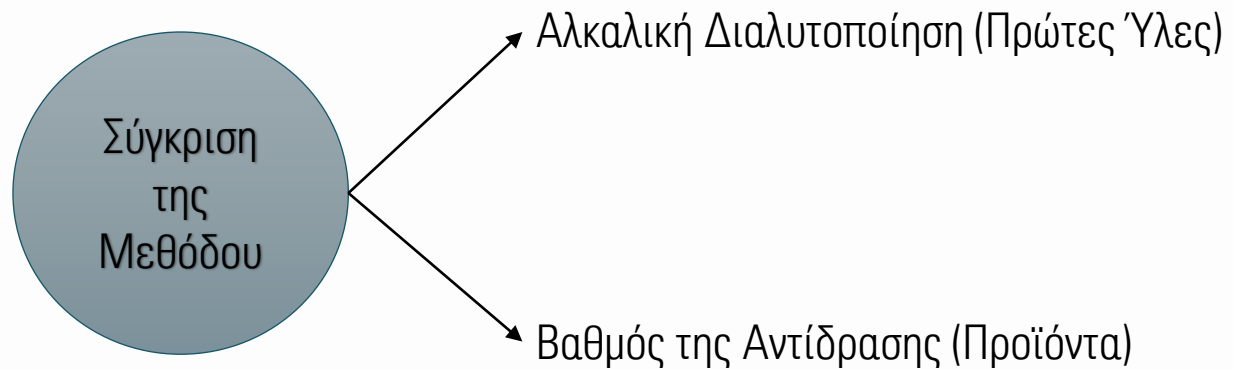
↑ Άμορφη φάση
Άμορφο Si και Al

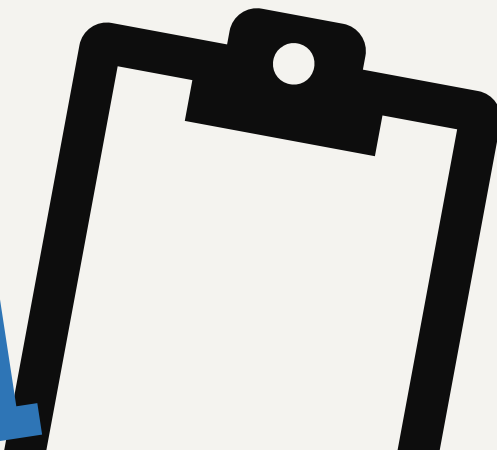
Υποδεικνύει

↑ Γεωπολυμερικό
Δυναμικό

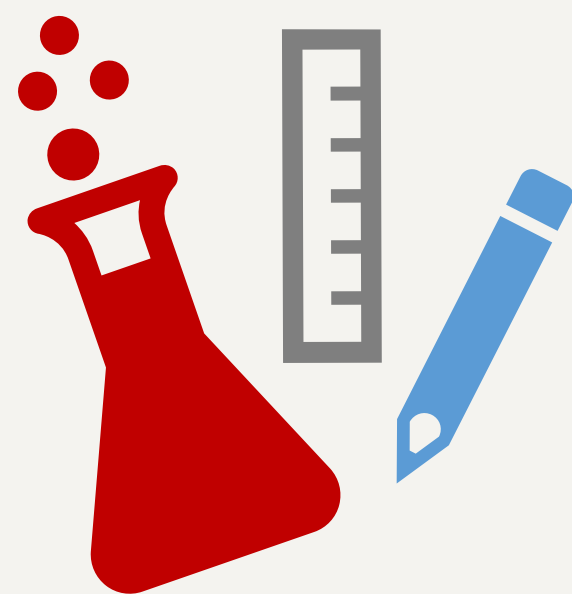
ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ:

Διερευνήθηκε εάν η μέθοδος της Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld μπορεί να αξιολογήσει επιτυχώς τόσο τις πρώτες ύλες που προορίζονται για γεωπολυμερισμό όσο και τα τελικά γεωπολυμερικά προϊόντα.





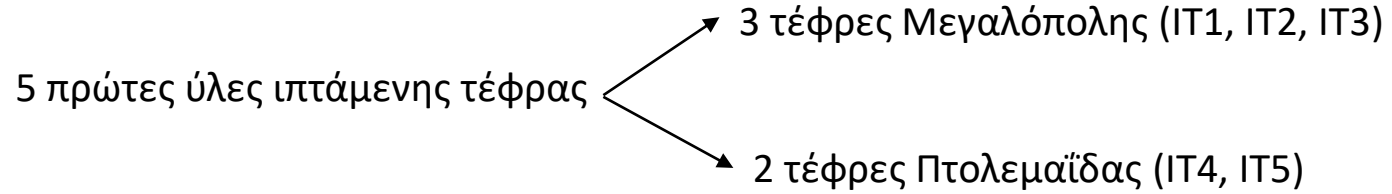
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



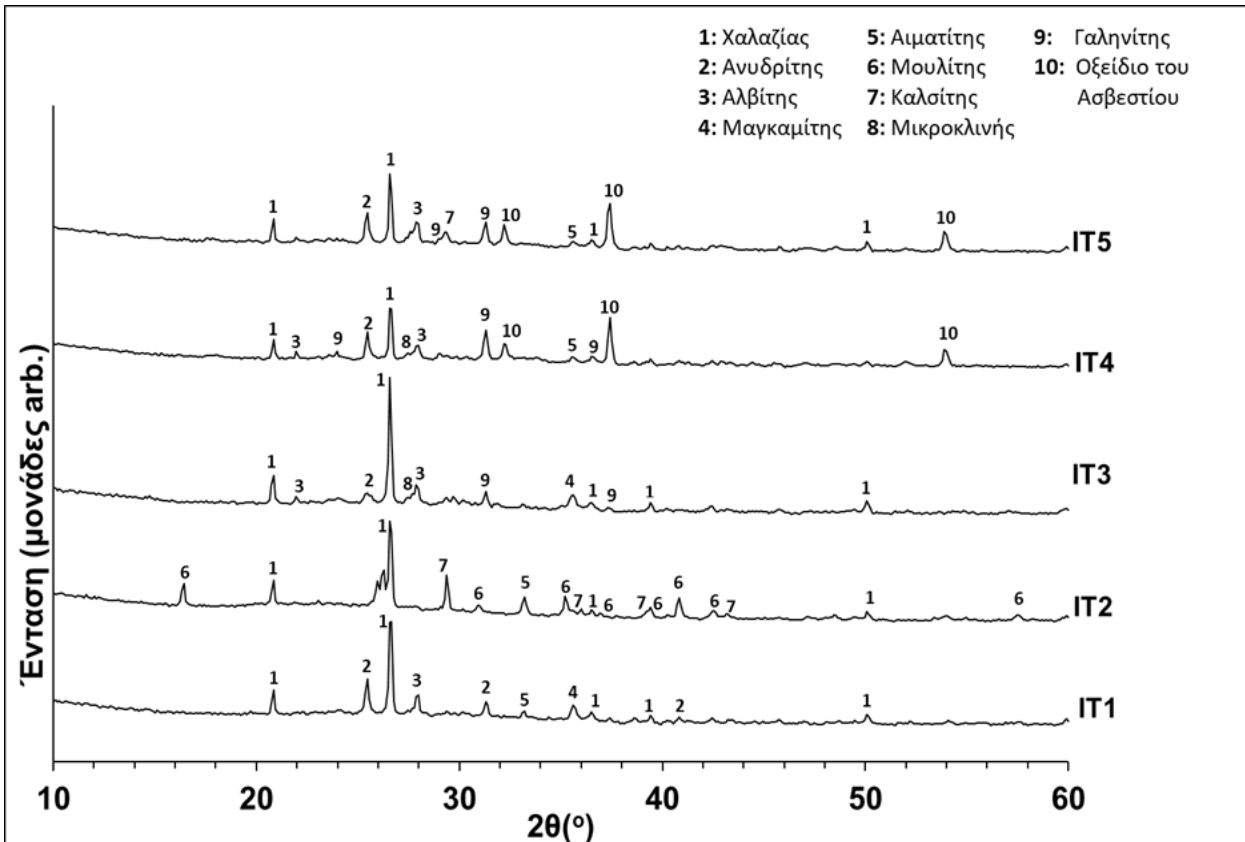
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών
2. Αλκαλική Διαλυτοποίηση πρώτων υλών
3. Σύνθεση και Ωρίμανση Γεωπολυμερών
4. Βαθμός της Αντίδρασης
5. Χαρακτηρισμός μέσω Περίπλασης Ακτινών Χ
6. Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld
7. Μέτρηση Ιδιοτήτων

1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ (ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ)



Ορυκτολογική Σύσταση (XRD)



Χημική Σύσταση (%w/w) (XRF)

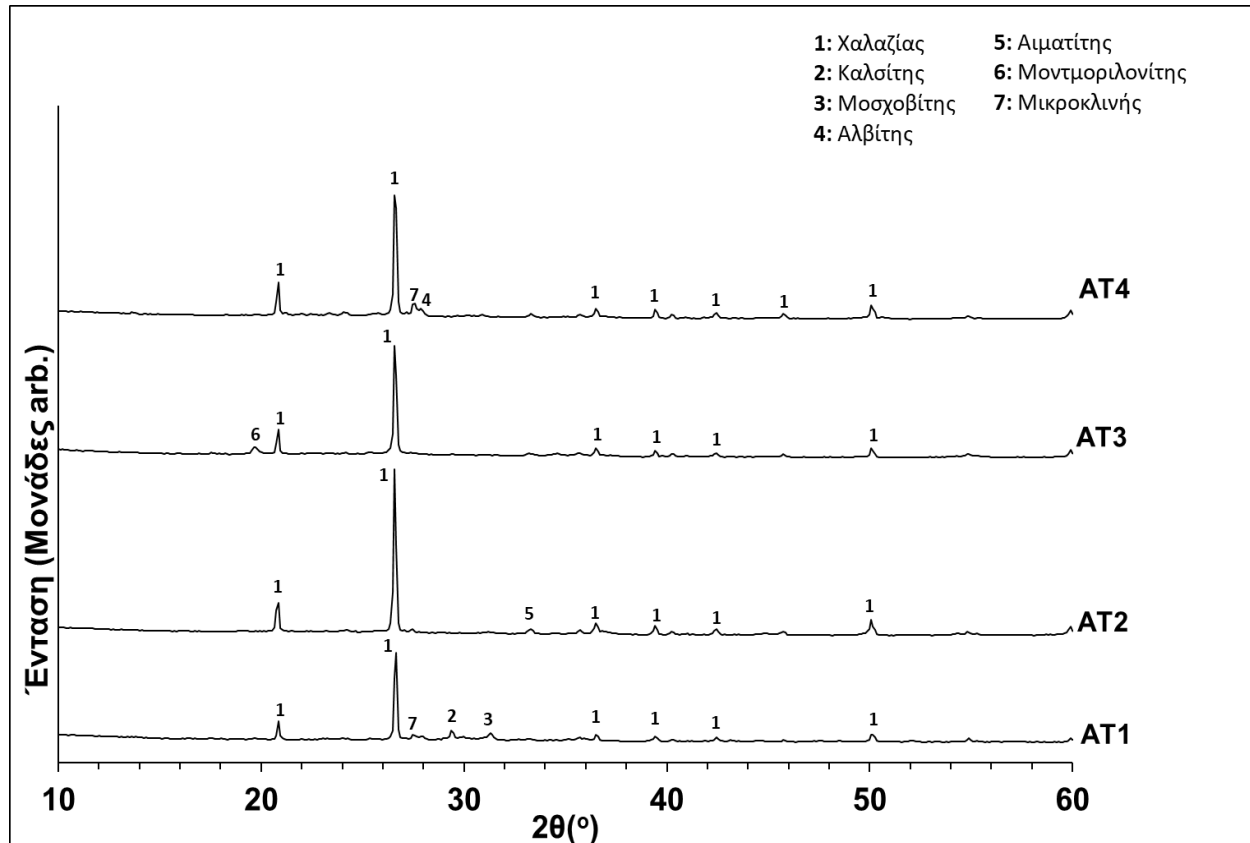
Οξείδιο	IT1	IT2	IT3	IT4	IT5
SiO₂	46.30	48.05	46.96	32.24	38.65
Al₂O₃	21.48	24.40	21.00	13.67	13.58
Fe₂O₃	9.78	4.34	9.83	6.44	5.76
CaO	13.20	8.39	13.74	36.86	30.98
MgO	2.73	1.18	2.20	3.74	4.30
K₂O	1.37	0.88	1.36	1.15	1.30
Na₂O	0.44	0.00	0.16	0.37	0.37
SO₃	3.04	0.63	2.42	5.35	4.29
LOI	0.87	9.78	1.94	0.00	0.00

1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ (ΤΟΥΒΛΑ)

4 πρώτες ύλες τούβλων
(AT1, AT2, AT3, AT4) →

Απορριπτόμενα από μονάδες
παραγωγής τούβλων στην Ελλάδα
και την Ε.Ε.

Ορυκτολογική Σύσταση (XRD)



Χημική Σύσταση (%w/w) (XRF)

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

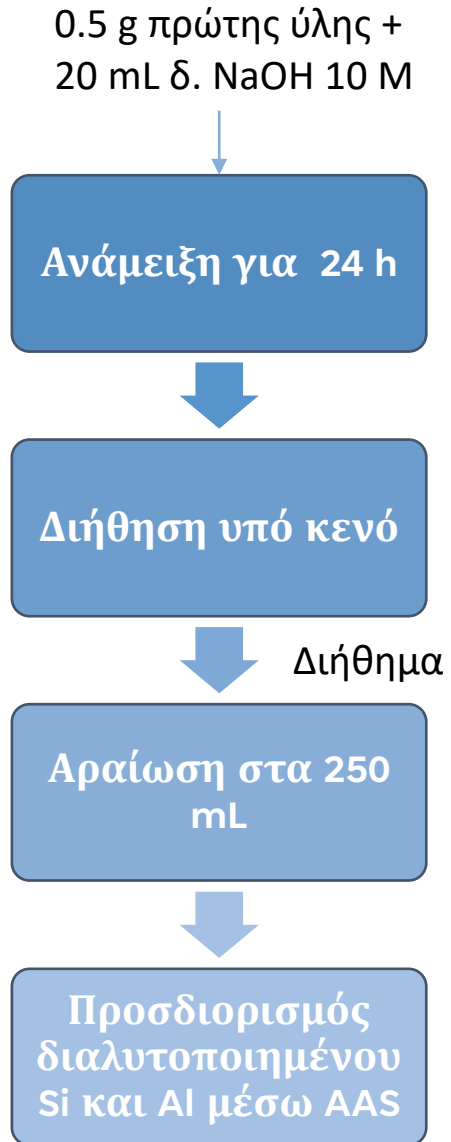
1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

- ✓ Όλες οι πρώτες ύλες ξηράθηκαν στους 100 °C για 2d και αλέστηκαν στους απαιτούμενους χρόνους.
- ✓ Επιδιώκεται το d_{50} να προσεγγίζει τα 20 μm και το d_{90} τα 70 μm

Κοκκομετρική Κατανομή ιπτάμενων τεφρών και τούβλων

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

2. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ



3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

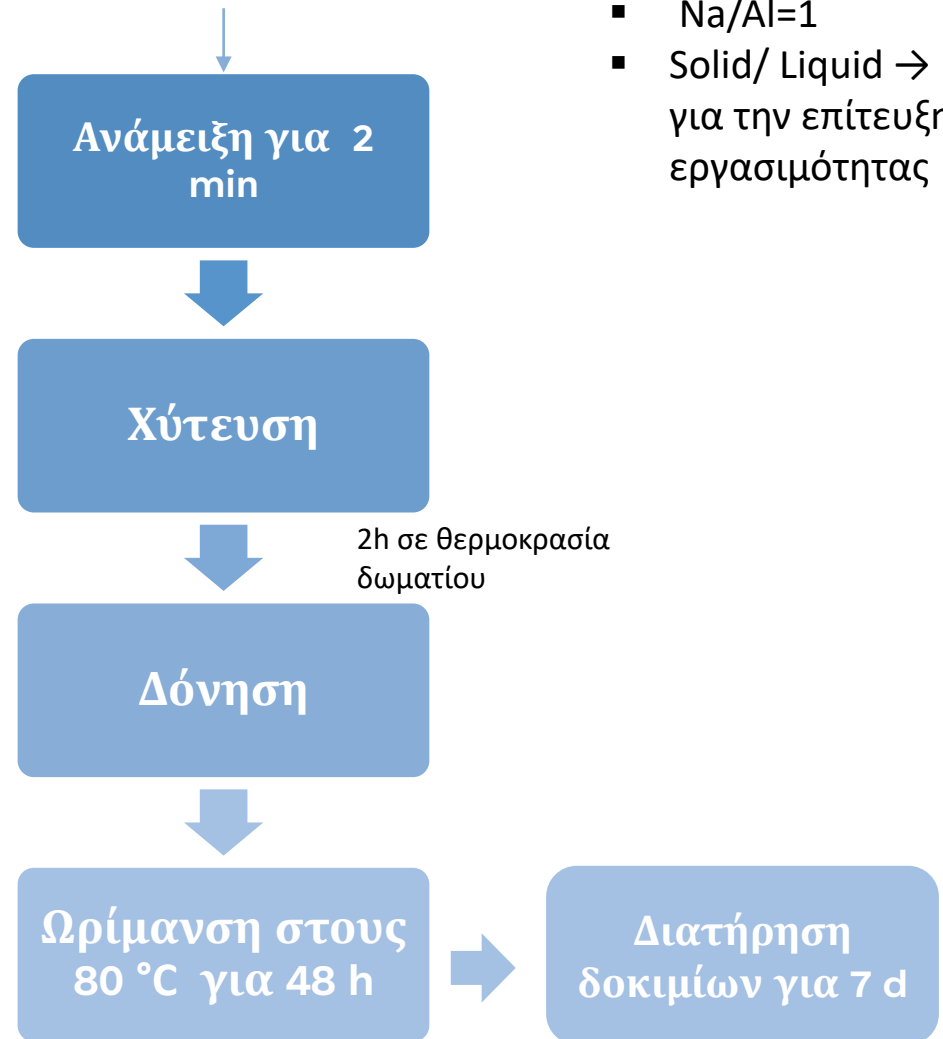
Διάλυμα Ενεργοποίησης:

- Απιονισμένο Νερό
- NaOH σε μορφή pellets
- Υδατικό διάλυμα πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3)

Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης

Δείγμα	Na_2SiO_3 (g)	H_2O (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
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

500 g πρώτης ύλης +
Διάλυμα Ενεργοποίησης



4. ΒΑΘΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

$$\% \text{ Βαθμός της αντιδρασης} = \frac{M_A - M_T}{M_A} \cdot 100$$

M_A : αρχική μάζα αλεσμένου γεωπολυμερούς
 M_T : τελική μάζα στερεού υπολείμματος

1.000 g αλεσμένου
γεωπολυμερούς
+
δ. HCl 1:20

Ανάμειξη για 3 h

Διήθηση υπό
κενό

Υπόλειμμα

Έκπλυση με
απιονισμένο
νερό μέχρι
ουδέτερο pH

Ζύγιση μάζας

Πύρωση στους
950°C για 2h

Ξήρανση στους
100 °C

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Διαθλασίμετρο ακτινών Χ Bruker D8 ADVANCE , λογισμικό Diffrac.Eva v3.1

Συνθήκες Μέτρησης: 2θ εύρος 10-70 °, μέγεθος βήματος 0.1 °/sec.

Πρώτες Ύλες, Στερεό Υπόλειμμα, Προϊόντα Γεωπολυμερισμού



6. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΤΑ RIETVELD

Διαθλασίμετρο ακτινών Χ Bruker D8 ADVANCE υπό περιστροφή, λογισμικό Diffrac.Eva v3.1, λογισμικό **TOPAS**

Συνθήκες μέτρησης: 2θ εύρος 10-70 °, μέγεθος βήματος 0.2 °/sec, περιστροφή δείγματος 15 rpm

Πρώτες ύλες, Προϊόντα Γεωπολυμερισμού

Χρήση εσωτερικού προτύπου ZnO (spiked samples) (10% του δείγματος)

Αναγωγή αποτελεσμάτων απουσία εσωτερικού προτύπου



8. ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Πρέσα ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης Matest, μοντέλο E181N

Ταχύτητα φόρτισης 1,5 kN/s.

Υποβολή σε θλίψη 7 d μετά τη σύνθεση

Για κάθε γεωπολυμερική σύνθεση, υποβάλλονται σε θλίψη 3 δοκίμια



Θλιπτικές Αντοχές Γεωπολυμερών

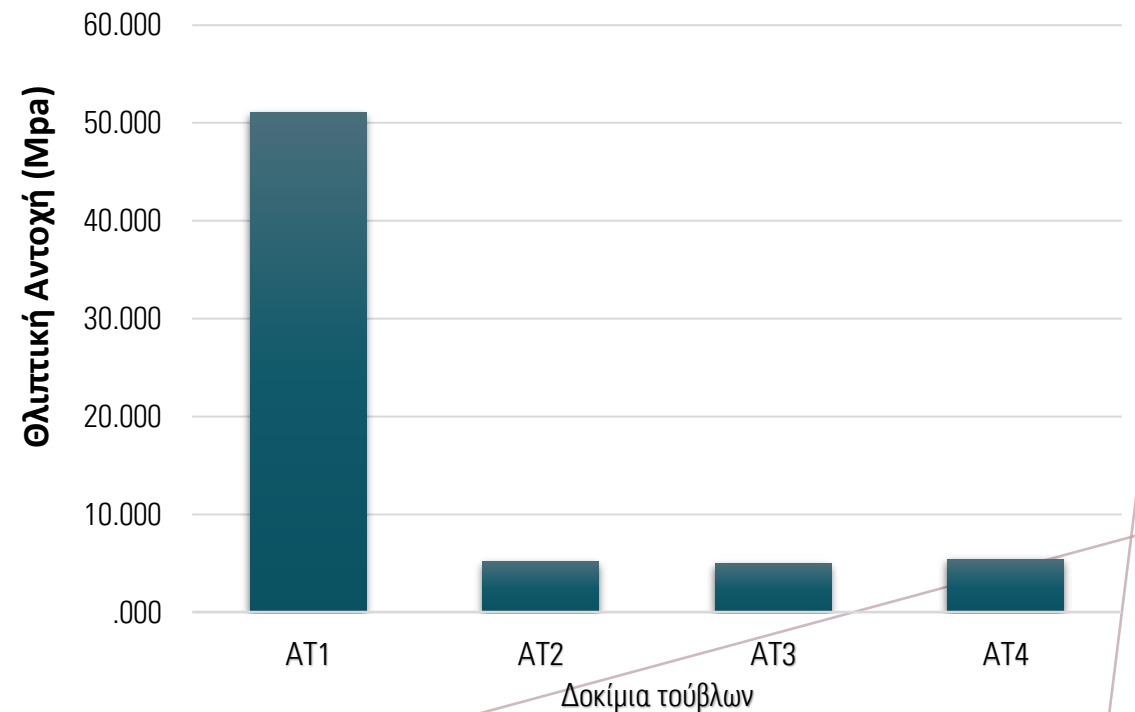
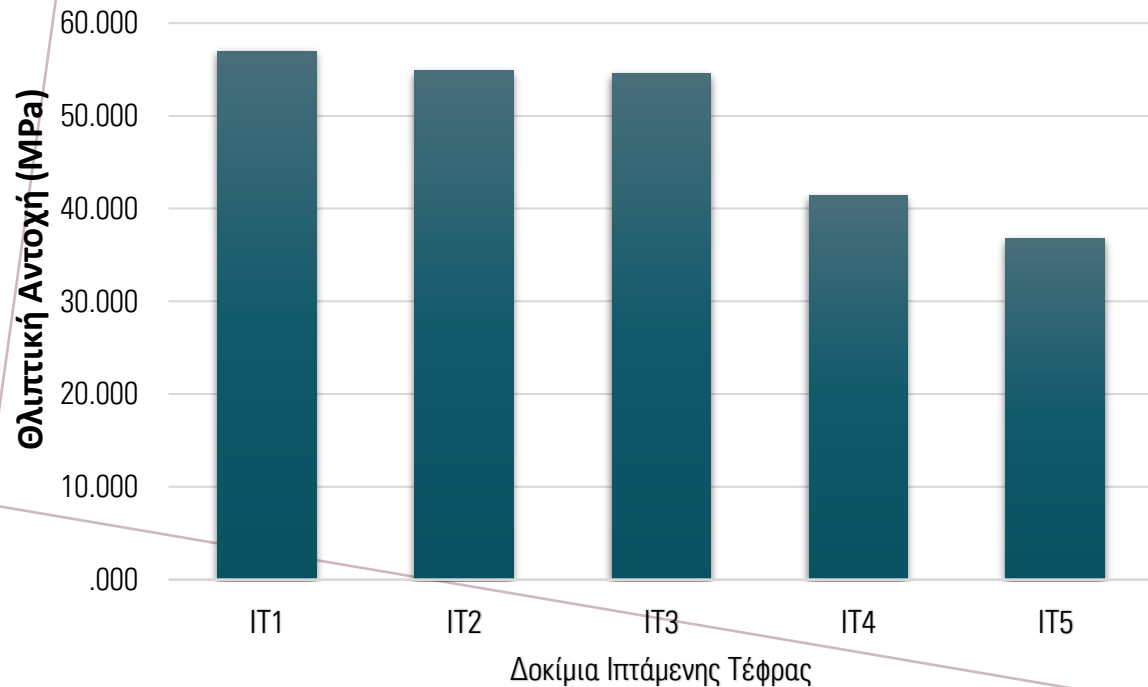


A collection of laboratory glassware including a round-bottom flask, a graduated cylinder, a test tube, a conical flask, and a beaker with a pipette, all containing liquids. The background is a blue-tinted image of a laboratory setting with a grid and some faint text. The text "ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ" is overlaid in the center in a bold, black, sans-serif font.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΘΛΙΠΤΙΚΕΣ ΑΝΤΟΧΕΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

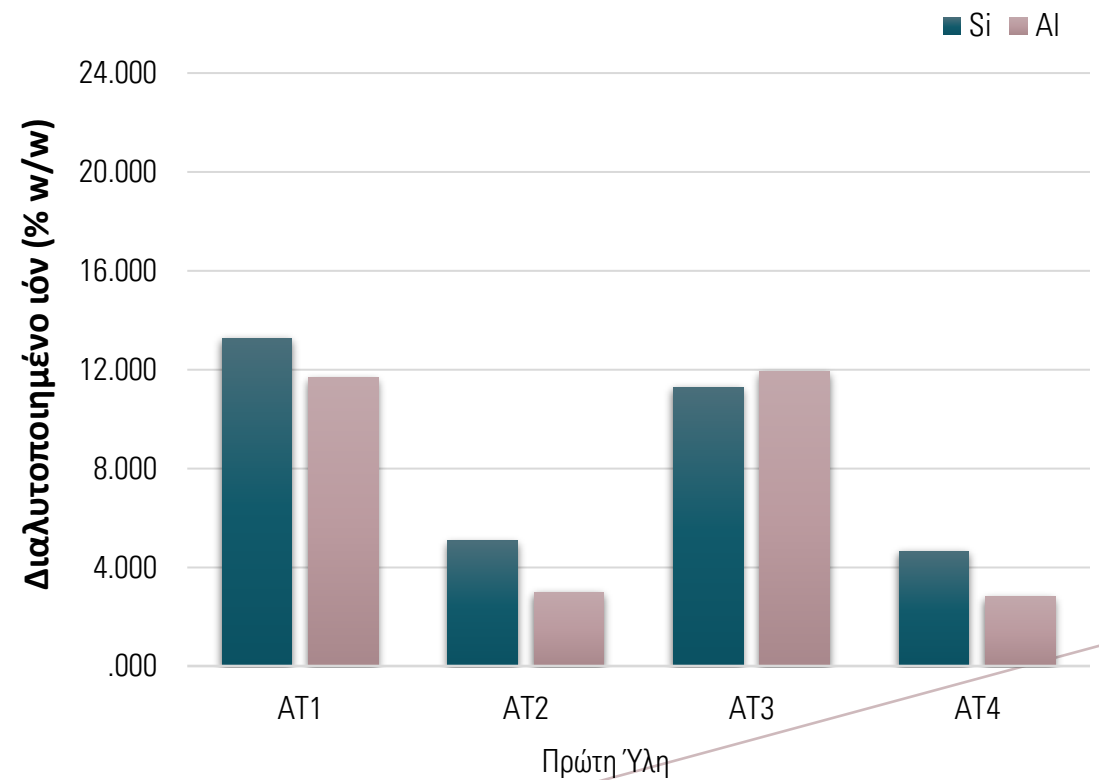
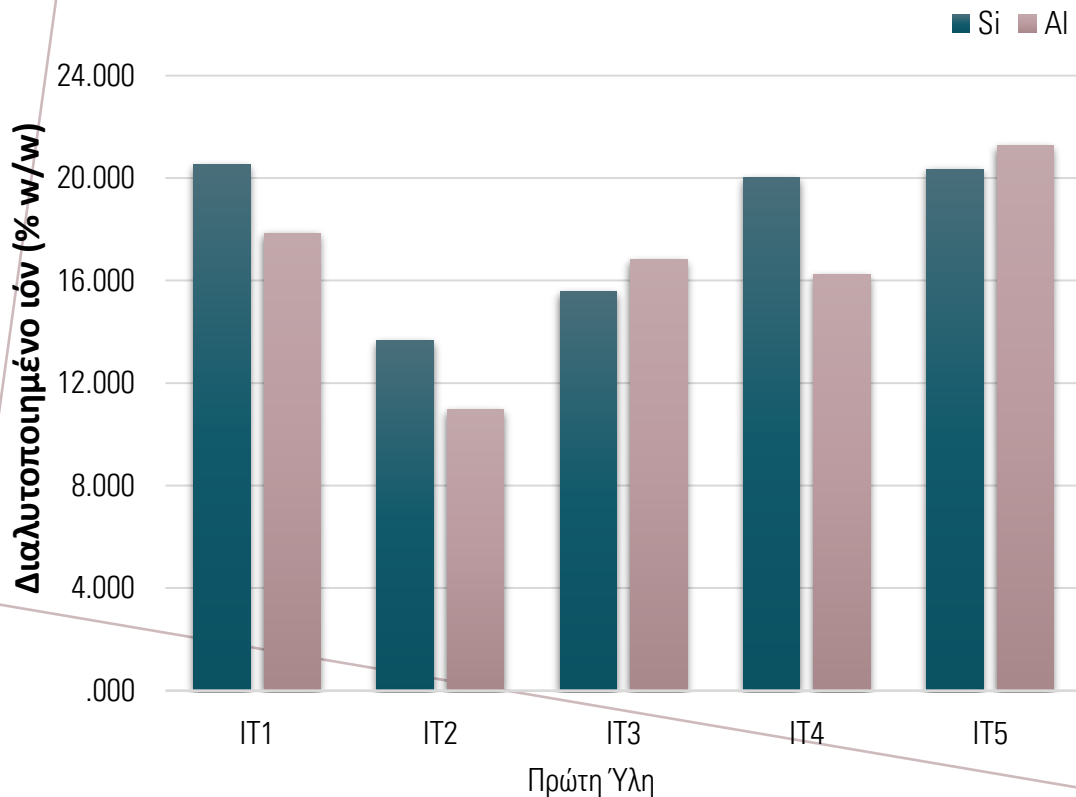
- Όλα τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας και το τούβλο AT1 συνθέτουν γεωπολυμερή υψηλών μηχανικών αντοχών
- Υψηλότερες θλιπτικές αντοχές οι τέφρες Μεγαλόπολης (IT1, IT2, IT3) σε σχέση με τις τέφρες Πτολεμαΐδας (IT4, IT5)
- Υψηλότερες θλιπτικές αντοχές οι πρώτες ύλες ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τα τούβλα
- Η μεγάλη διακύμανση στη χημική σύσταση των τούβλων επηρεάζει τις ιδιότητες των γεωπολυμερών (απόκλιση αντοχών)



ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Μέθοδος Αλκαλικής Διαλυτοποίησης

- Μέσω της τεχνικής AAS, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση διαλυτού Si και Al των πρώτων υλών και σε συνδυασμό με τα δεδομένα XRF προσδιορίστηκε % ποσοστό διαλυτοποιημένου Si ή Al
- Οι ιπτάμενες Τέφρες υψηλότερη συγκέντρωση διαλυτού Si και Al σε σχέση με τα τούβλα
- AT2, AT4 πολύ χαμηλή συγκέντρωση διαλυτού Si και Al



ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Μέθοδος Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld

Πρώτες Ύλες 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

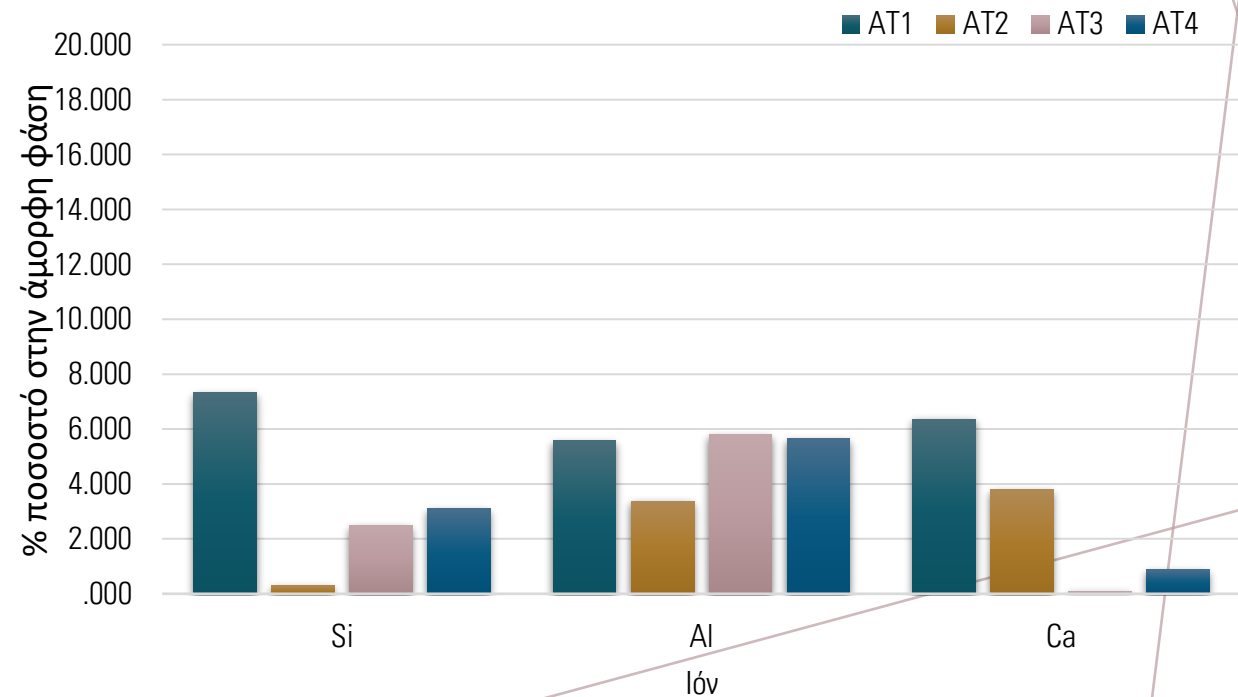
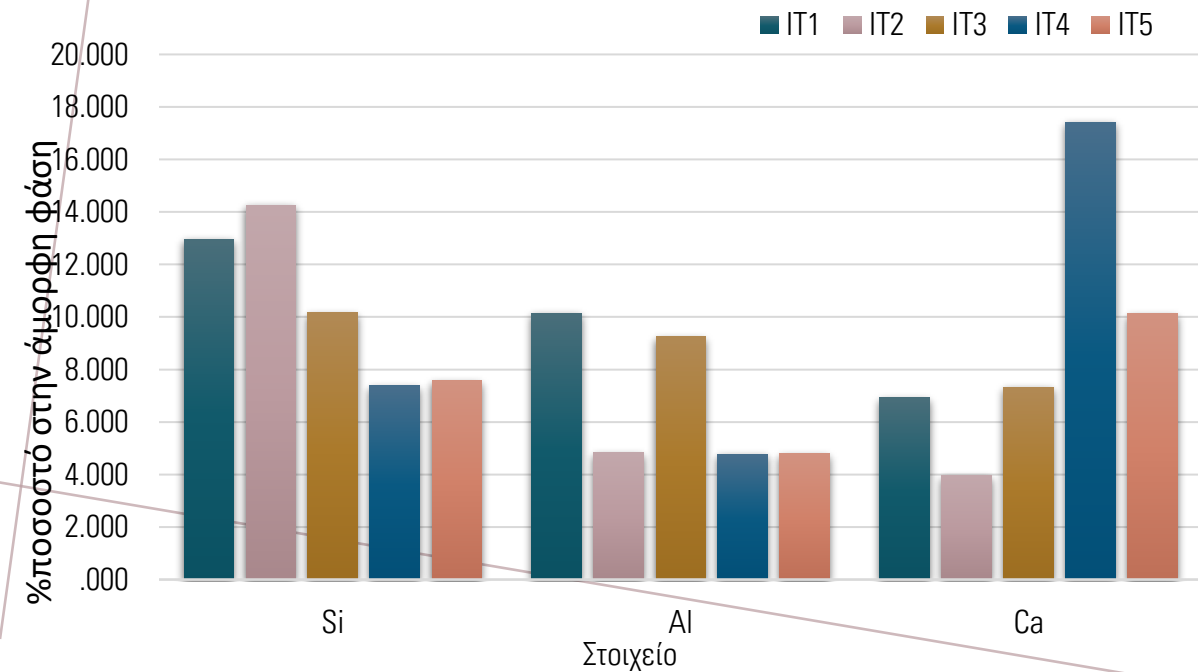
Πρώτες Ύλες τούβλων

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

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Μέθοδος Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld

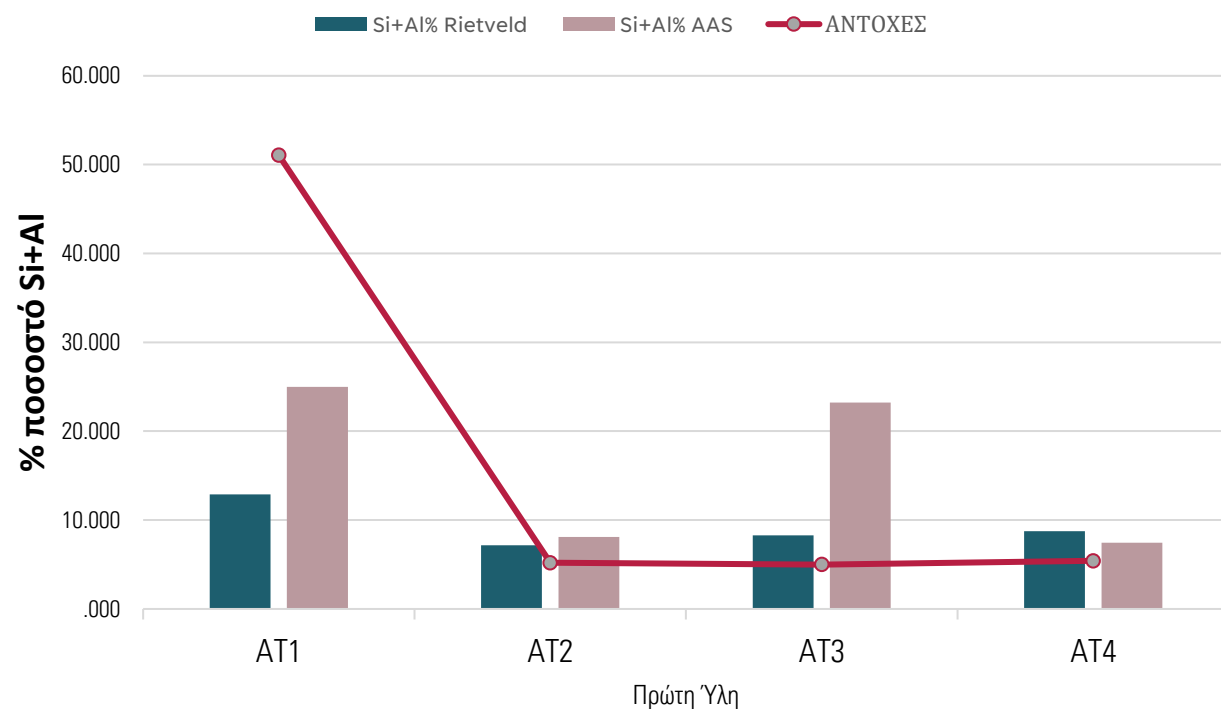
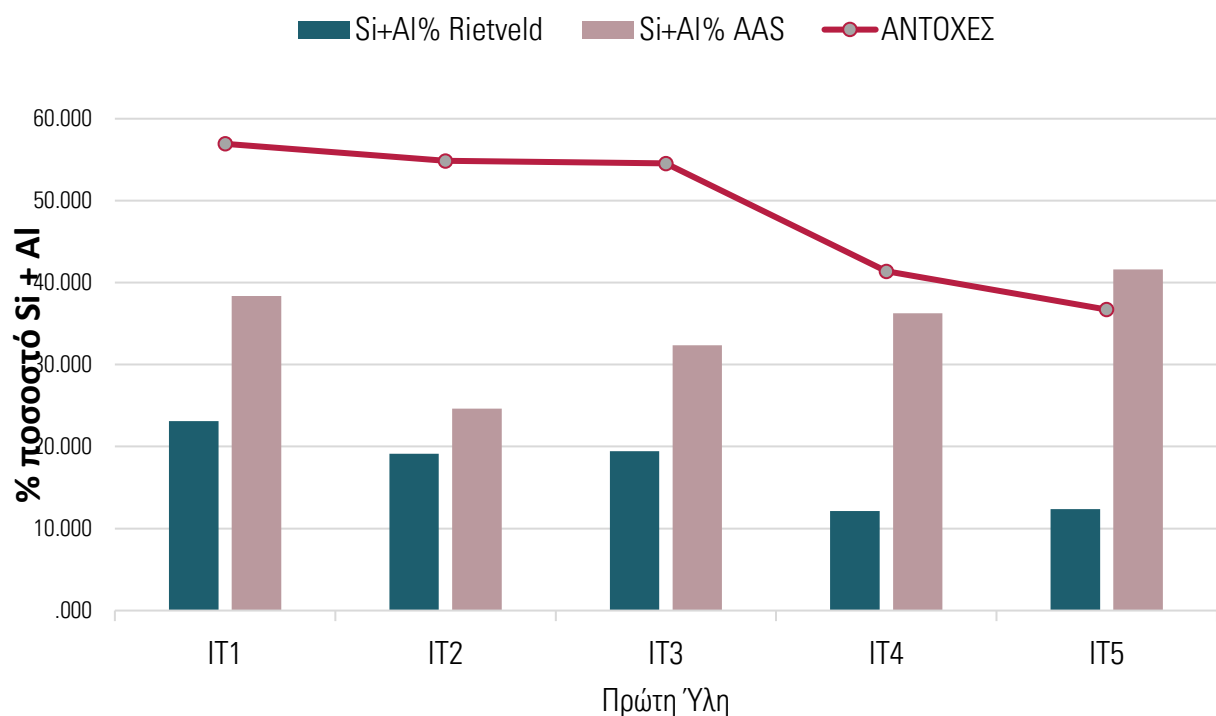
- Υψηλό περιεχόμενο άμορφης φάσης και άμορφου Si οι ιπτάμενες τέφρες και το τούβλο AT1
- Υψηλότερο περιεχόμενο άμορφου Si οι τέφρες Μεγαλόπολης
- Ικανοποιητικό περιεχόμενο άμορφου Al τα τούβλα, ανεπαρκές περιεχόμενο άμορφου Si (εξαίρεση AT1)



ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ (ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ)

Rietveld VS Αλκαλική Διαλυτοποίηση

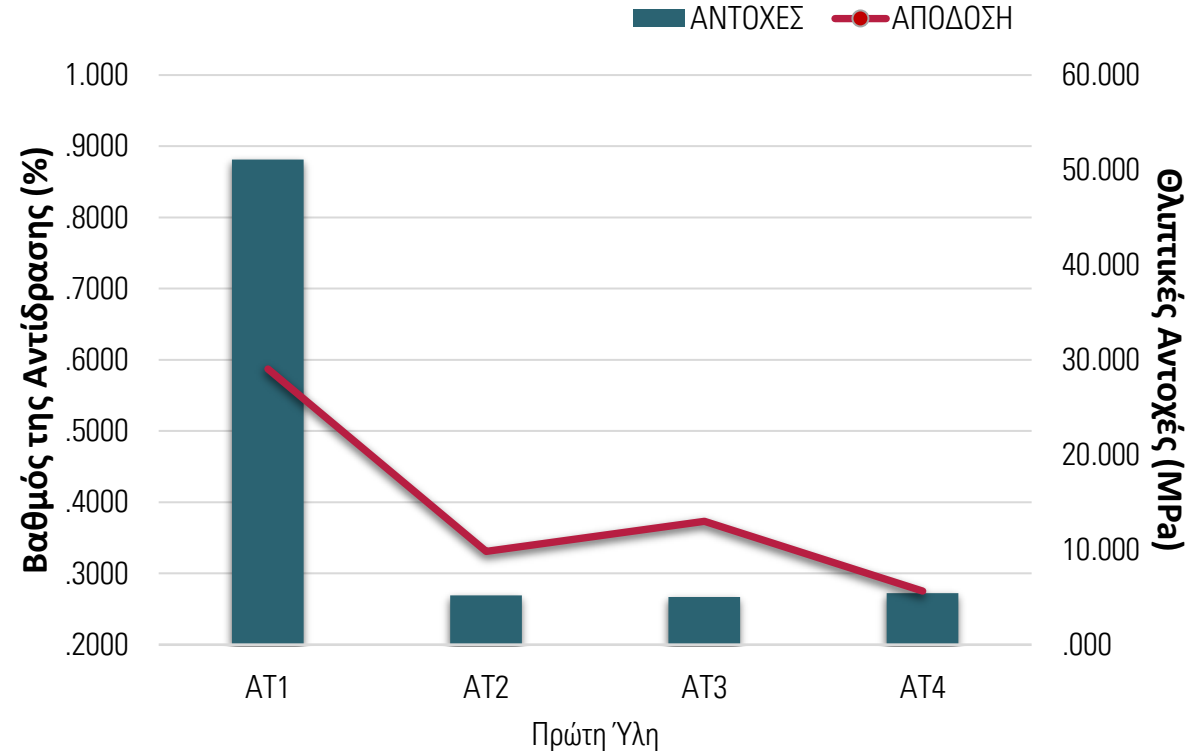
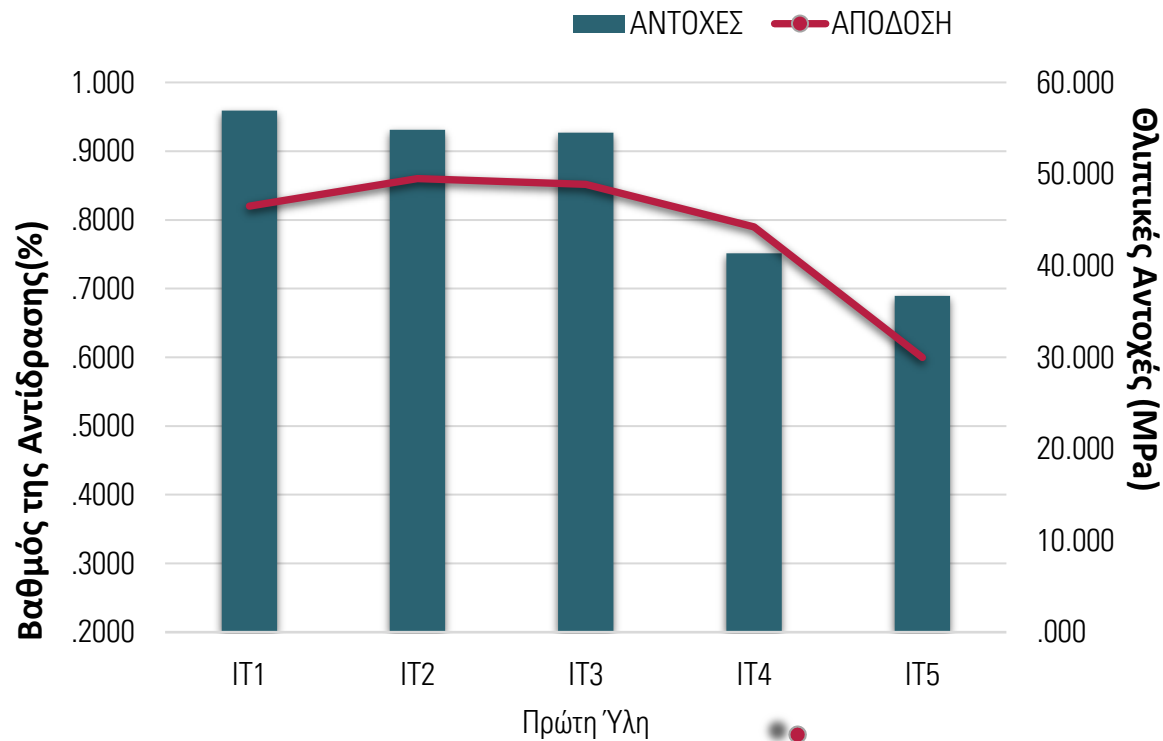
- Η Ποσοτική Ανάλυση κατά Rietveld οδηγεί σε πιο ρεαλιστικές προβλέψεις στις πρώτες ύλες
- Τα αποτελέσματα της συσχετίζονται με τις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών
- Η Αλκαλική Διαλυτοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένες προβλέψεις του γεωπολυμερικού δυναμικού (π.χ. δείγμα AT3)



ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Μέθοδος Βαθμού της Αντίδρασης

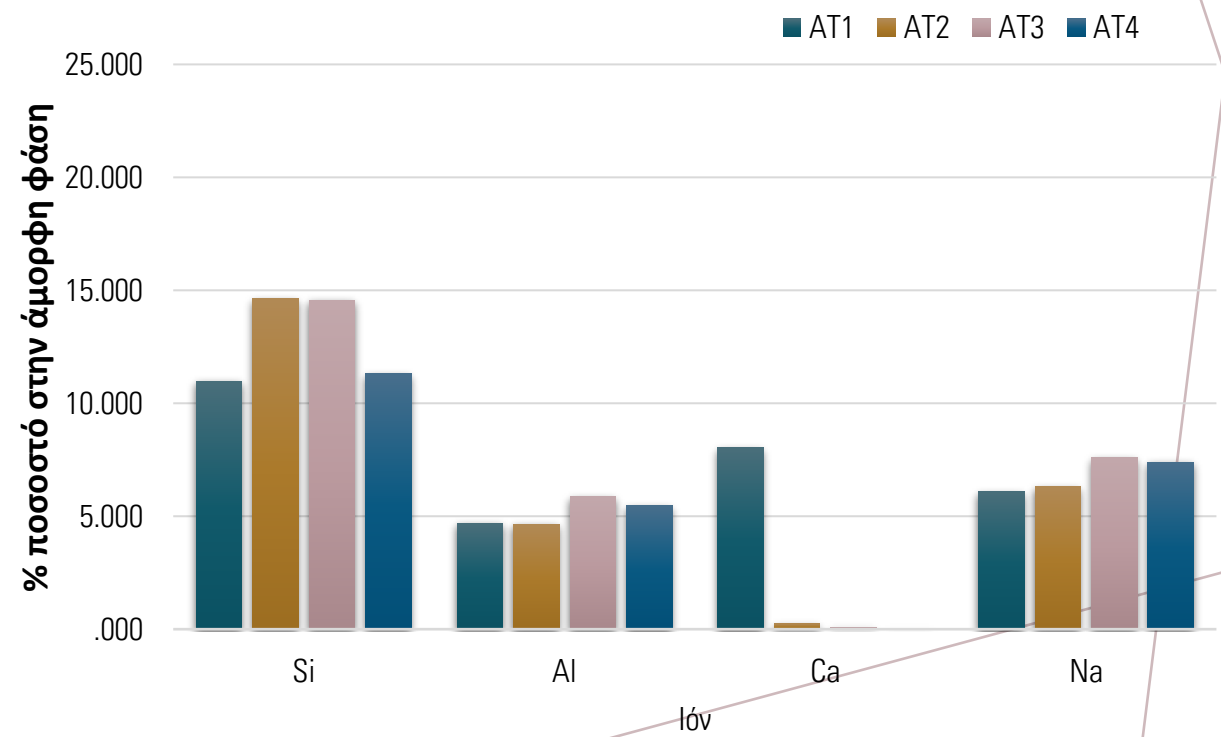
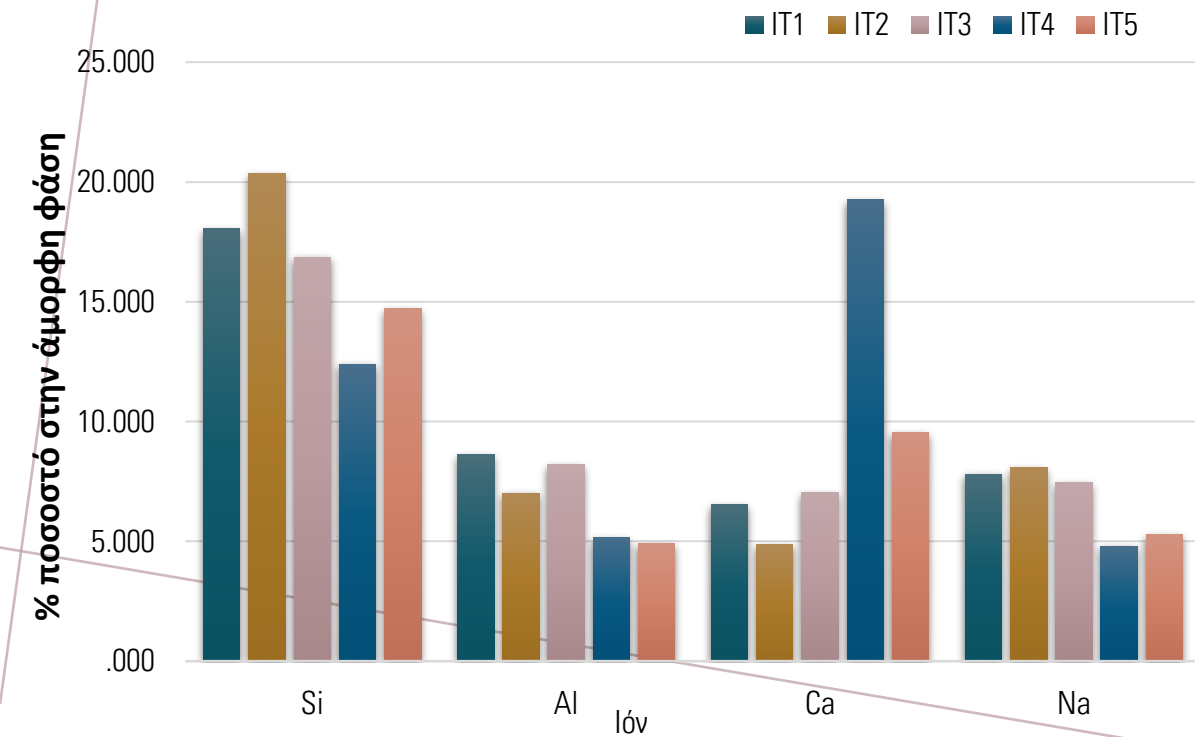
- Συσχέτιση Βαθμού της Αντίδρασης με δεδομένα θλιπτικών αντοχών
- Υποσχόμενη μέθοδος αξιολόγησης τελικών προϊόντων γεωπολυμερισμού.



ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Μέθοδος Ποσοτικής Ανάλυσης κατά Rietveld

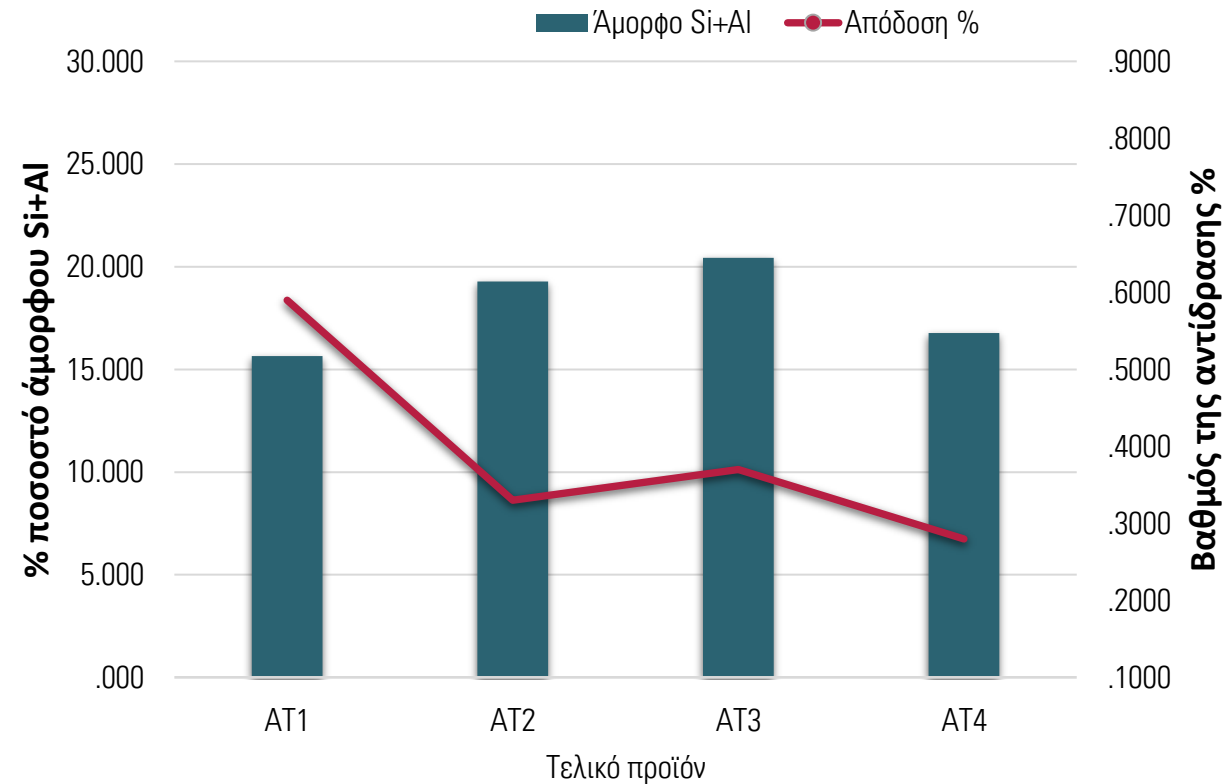
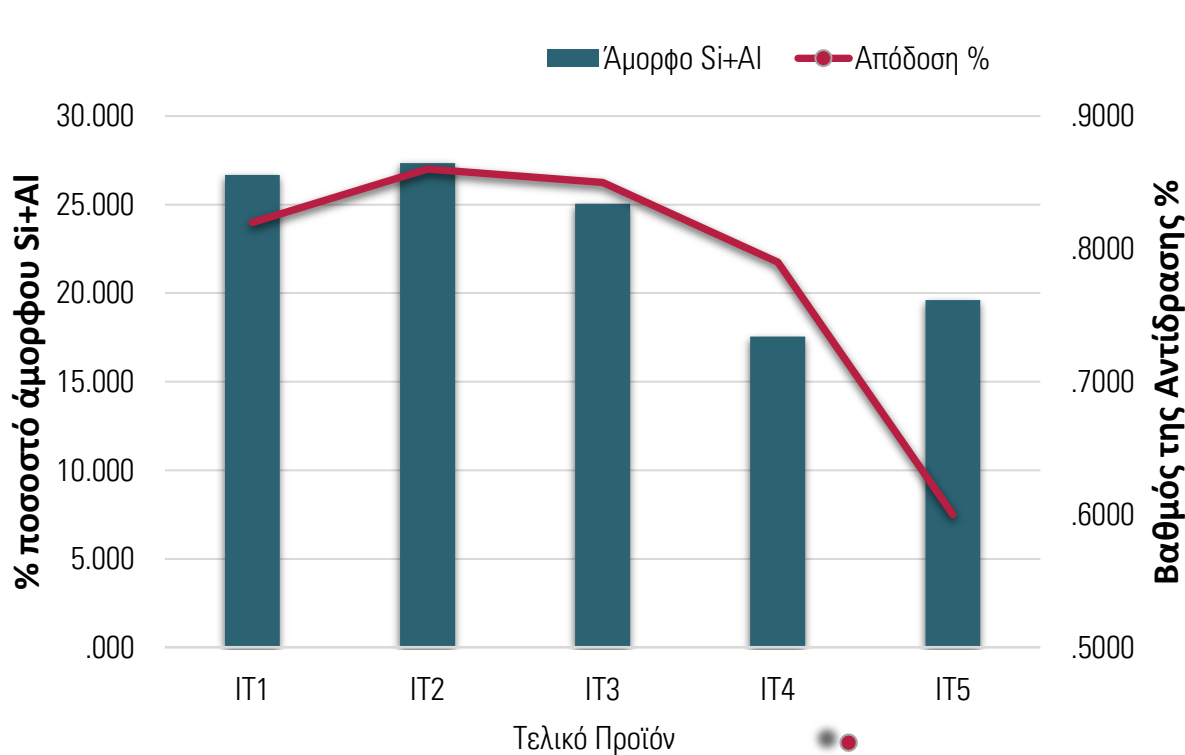
- Εμπλουτισμός τελικών προϊόντων σε άμορφο Si και Al
- Τέφρες Μεγαλόπολης (IT1, IT2, IT3) υψηλό περιεχόμενο άμορφου Si και Al (συσχέτιση με αντοχές)
- Τέφρες Πτολεμαΐδας (IT4, IT5) υψηλό περιεχόμενο άμορφου Ca
- Τούβλο ΑΤ1 υψηλό περιεχόμενο άμορφου Ca ωστόσο υψηλή αντοχή (δίκτυο C-S-H)



ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ (ΤΕΛΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ)

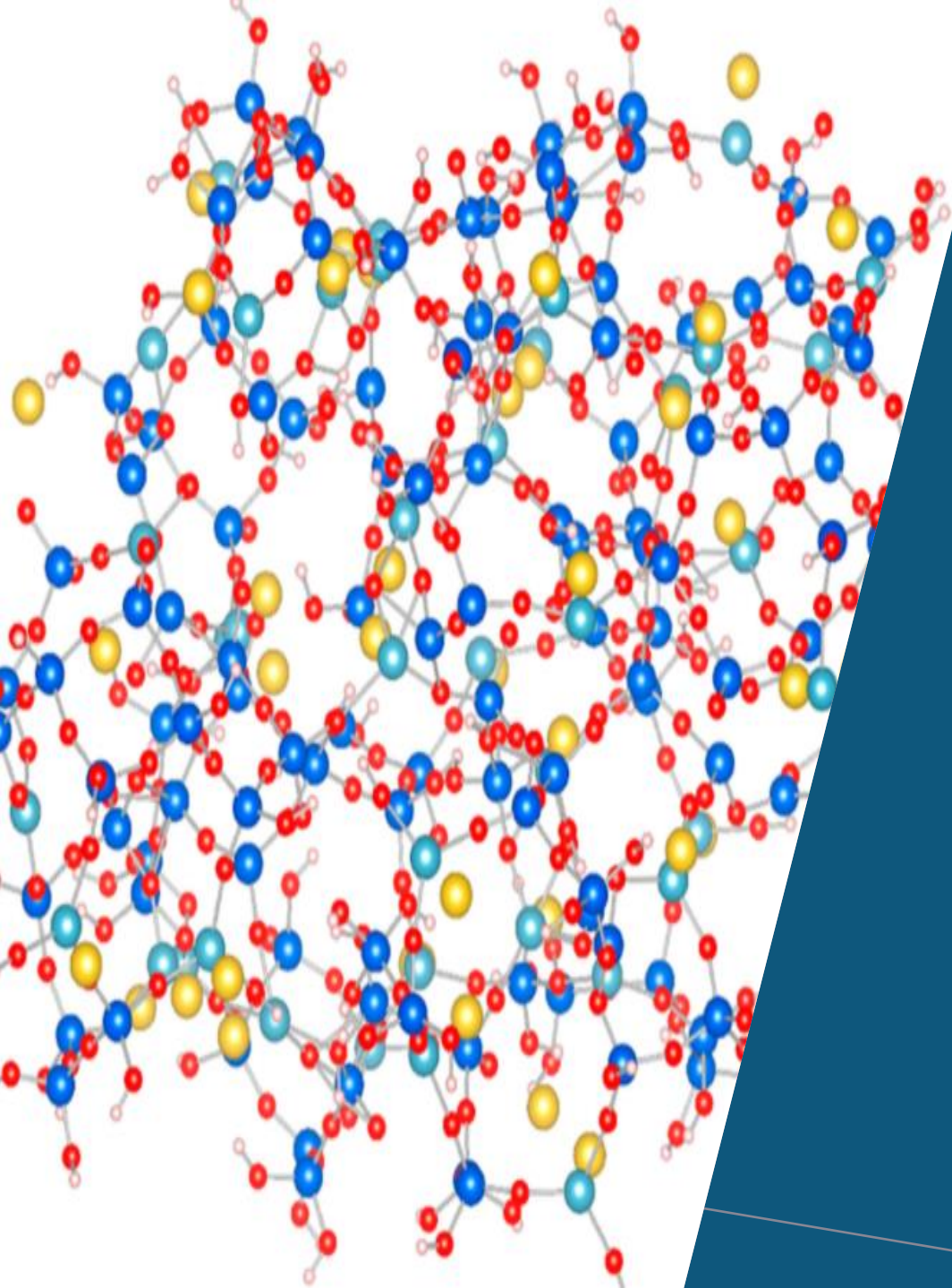
Rietveld VS Βαθμός της Αντίδρασης

- Σύγκλιση των 2 μεθόδων και μερικός συσχετισμός των αποτελεσμάτων τους με τις Θλιπτικές Αντοχές.
- Rietveld προβλέπει καλή γεωπολυμερική συμπεριφορά στα τούβλα AT2, AT3, AT4 ενώ παρουσίασαν χαμηλές αντοχές.



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.



*ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ*