



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΩΝ ΠΡΟΣ ΧΡΗΣΗ  
ΣΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ  
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΟΛΓΑ ΑΝΔΡΙΑΝΑ ΠΑΝΙΤΣΑ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ 2023**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΩΝ ΠΡΟΣ ΧΡΗΣΗ  
ΣΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ  
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΟΛΓΑ ΑΝΔΡΙΑΝΑ ΠΑΝΙΤΣΑ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ 2023**

## Συμβουλευτική Επιτροπή

Γ. Κακάλη, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Σ. Τσιβιλής, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Ε. Μπαδογιάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ

## Εξεταστική Επιτροπή

Γ. Κακάλη, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Σ. Τσιβιλής, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Ε. Μπαδογιάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Χ. Αργυρούσης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Δ. Πάνιας, Καθηγητής, Σχολή Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών, ΕΜΠ

Κ. Κομνίτσας, Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κ. Σωτηριάδης, Associate Scientist, Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Czech Academy of Sciences

*“Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας- Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας»*

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»*

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΩΝ  
ΠΡΟΣ ΧΡΗΣΗ ΣΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ  
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΑΘΗΝΑ 2023

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών (Ι). Αντικείμενο της είναι η ανάπτυξη μιγμάτων στερεών ενεργοποιητών προς χρήση στο γεωπολυμερισμό βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από τα παρακάτω κεφάλαια:

1. Το **Θεωρητικό Μέρος** στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης γύρω από την μονομερή σύνθεση γεωπολυμερών και συγκεκριμένα εστιάζει στις μελέτες δοκιμών στερεών ενεργοποιητών για την σύνθεση γεωπολυμερικών παστών.
2. Την **Τοποθέτηση Θέματος**
3. Την **Πειραματική Διαδικασία** όπου περιλαμβάνεται ο πειραματικός σχεδιασμός, ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά την σύνθεση και μελέτη των στερεών ενεργοποιητών
4. Τα **Αποτελέσματα-Συζήτηση Αποτελεσμάτων** όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων των πειραματικών δοκιμών και συνοδεύονται από την ερμηνεία τους
5. Τα **Συμπεράσματα**
6. Τη **Βιβλιογραφία**

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής διατριβής, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω:

- την κ. Γλυκερία Κακάλη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., επιβλέπουσα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, για την συνεχή της υποστήριξη σε όλα τα στάδια της εργασίας μου. Η προθυμία της να μοιραστεί τις γνώσεις της, να με καθοδηγήσει και να με συμβουλευσει κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών, ήταν απαραίτητη για την ολοκλήρωση αυτής της διαδρομής. Το αίτημά μου, κατά την πρώτη συνάντηση μας στο γραφείο της, ήταν η ανάπτυξη της κρίσης μου ως ερευνήτρια και η απόκτηση αναλυτικής και σύνθετης σκέψης με την ολοκλήρωση του διδακτορικού. Η επιστημονική καθοδήγηση της με έχει φέρει αρκετά βήματα πιο κοντά στον στόχο μου. Εκτιμώ βαθύτατα την εμπειρογνομοσύνη και την αφοσίωσή της στην εκπαίδευση και την έρευνα, και είμαι ευγνώμων για την ευκαιρία που μου δόθηκε να συνεργαστώ μαζί της.
- Τον κ. Σωτήριο Τσιβιλί, Καθηγητή Ε.Μ.Π., μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για την εμπιστοσύνη και την συνεχή στήριξη που μου παρείχε, όχι μόνο κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής, αλλά από το πρώτο έτος των προπτυχιακών σπουδών μου. Οι προσεκτικές και επίκαιρες παρατηρήσεις του ήταν σημαντικές για την ολοκλήρωση των εργασιών μου, και η καλή διάθεση του ήταν βασική για την καθημερινή εύρυθμη λειτουργία του εργαστηρίου.
- Τον κ. Ευστράτιο Μπαδογιάννη, Καθηγητή Ε.Μ.Π., μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για την στήριξη και την προθυμία του να με βοηθήσει σε οτιδήποτε χρειάστηκα κατά την διάρκεια όλων αυτών των ετών.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου:

- στους κ. Χρήστο Αργυρούση, Καθηγητή Ε.Μ.Π. και κ. Δημήτριο Πάνια, Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την τιμή που μου έκαναν συμμετέχοντας στην εξεταστική επιτροπή.
- στον κ. Κωνσταντίνο Σωτηριάδη Ερευνητή Β', στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Μηχανικής της Τσεχικής Ακαδημίας των Επιστημών, ο οποίος εκτός από μέλος της εξεταστικής επιτροπής, παρείχε βοήθεια στην ερμηνεία των NMR φασμάτων και την οργάνωση διεξαγωγής των αντίστοιχων μετρήσεων στο Ινστιτούτο Slovenian NMR Centre, στην Σλοβενία.
- στην κ. Μαρία Περράκη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., για τις μετρήσεις SEM στη Σχολή Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών και την άμεση παροχή βοήθειας όποτε της ζητήθηκε.
- στις κ. Μπέττυ Τσακανίκα και κ. Αλεξία Καραμπέρη, μέλη ΕΔΙΠ Ε.Μ.Π., οι οποίες χωρίς δεύτερη σκέψη έλυσαν όποια απορία μου και με βοήθησαν ποικιλοτρόπως όλα αυτά τα χρόνια. Μοιράστηκαν τις γνώσεις τους και τον χρόνο τους και αποτελούν υπόδειγμα συνεργατών.

Ιδιαίτερος, ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Δημήτριο Κιούπη, Επίκουρο Καθηγητή ΑΕΝ, για την συνεχή επίβλεψη των εργασιών μου. Οι συζητήσεις και η συνεργασία μας, σε όλα τα στάδια του διδακτορικού, με βοήθησαν να προσεγγίζω τα θέματα από διαφορετικές σκοπιές και με εξέλιξαν ως ερευνήτρια. Η βοήθεια του αποδείχθηκε κρίσιμη και η ενθάρρυνση του ουσιώδης για την ολοκλήρωση του διδακτορικού μου. Οι διδακτικές και ερευνητικές ικανότητες του είναι αδιαμφισβήτητες. Είμαι σίγουρη για την επιτυχή ακαδημαϊκή καριέρα του και νιώθω τιμή που, εκτός από συναδέλφος, είναι και στενός μου φίλος.

Ακόμα, ευχαριστώ θερμά τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, και, ιδιαίτερος, την Δρ. Αγγελική Σκαροπούλου, τον Δρ. Κωνσταντίνο Ασπιώτη και τον Δρ. Νικόλαο Νικολουτσόπουλο οι οποίοι με υποστήριζαν έμπρακτα κατά την διάρκεια όλων των ετών. Η καλή συνεργασία που είχαμε με όλους και το φιλικό κλίμα δεν είναι δεδομένα στο εργασιακό περιβάλλον. Αντιθέτως, είναι απαραίτητα!

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους γονείς μου Θανάση και Μαρίκα και την αδελφή μου Ραμίνα, τον σύντροφό μου Γιάννη και τους αγαπημένους μου ανθρώπους για την αμέριστη στήριξη, υπομονή και την αγάπη τους. Χωρίς εσάς, αυτό το επίτευγμα δεν θα ήταν δυνατό.

*Υ.Γ. Ο κόσμος της έρευνας είναι συναρπαστικός, αλλά και προκλητικός, και είναι πραγματικά απαραίτητο να έχετε την κατάλληλη υποστήριξη και βοήθεια στο πλευρό σας. Να μην φοβάστε να κάνετε ερωτήσεις και να εξερευνείτε νέες ιδέες. Η εκπαίδευση είναι ένα ταξίδι που εμπλουτίζει τόσο τον εαυτό μας όσο και τους άλλους.*

Αθήνα, 2023

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της τεχνολογίας των γεωπολυμερών, που περιορίζει την εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα, είναι η χρήση έντονα αλκαλικών διαλυμάτων ενεργοποίησης, τα οποία δημιουργούν προβλήματα χειρισμού. Ο στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη μονομερών (one-part) γεωπολυμερικών μιγμάτων (αργιλοπυριτική πρώτη ύλη και ενεργοποιητής) των οποίων η εφαρμογή απαιτεί μόνο προσθήκη νερού. Αυτή η διαδικασία, η οποία είναι παρόμοια με την διαδικασία εφαρμογής του κοινού τσιμέντου, θα αποτελέσει ένα σημαντικό βήμα προς την ευρεία εφαρμογή των γεωπολυμερών στον κατασκευαστικό τομέα.

Στο πρώτο στάδιο της διδακτορικής έρευνας, ελέγχθηκε η χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών για τον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας. Στην συνέχεια, για την μείωση του κόστους και των ενεργειακών απαιτήσεων των τελικών προϊόντων, αναπτύχθηκαν νέοι στερεοί ενεργοποιητές από απόβλητα και παραπροϊόντα, με υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου (πυριτική παιπάλη, απόβλητο γυαλιού, τέφρα φλοιού ρυζιού), ικανών να χρησιμοποιηθούν για τον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας και άλλων αργιλοπυριτικών πρώτων υλών (απόβλητο τούβλου και μετακαολίνη), και να αντικαταστήσουν επιτυχώς το διάλυμα ενεργοποίησης, στον γεωπολυμερισμό. Η διαδικασία σύνθεσής τους που επιλέχθηκε χαρακτηρίζεται ως απλή, σύντομη και χαμηλού ενεργειακού κόστους. Επίσης, πραγματοποιήθηκε αναλυτική διερεύνηση των παραμέτρων σύνθεσης των νέων στερεών ενεργοποιητών για την βελτιστοποίηση της θερμικής κατεργασίας τους και της εναλλακτικής μεθόδου κατεργασίας με μικροκύματα. Τέλος, έγινε πλήρης χαρακτηρισμός των νέων στερεών ενεργοποιητών, πριν την εφαρμογή τους για την παρασκευή γεωπολυμερικών παστών, καθώς και των τελικών γεωπολυμερικών δοκιμίων.

Οι βασικές αναλυτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο της διδακτορικής διατριβής είναι: περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Τέλος, ελέγχθηκε η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη όλων των παρασκευασμένων γεωπολυμερικών παστών και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά των αντίστοιχων διμερών γεωπολυμερών και των μονομερών που προέκυψαν με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών. Όπως προέκυψε, οι στερεοί ενεργοποιητές από τέφρα φλοιού ρυζιού και πυριτική παιπάλη, με λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , μπορούν να αντικαταστήσουν πλήρως τόσο το συμβατικό διάλυμα ενεργοποίησης όσο και το εμπορικό προϊόν  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Ο αντίστοιχος στερεός ενεργοποιητής από απόβλητο γυαλιού οδηγεί σε περιορισμένη αξιοποίηση του γεωπολυμερικού δυναμικού της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Οι στερεοί ενεργοποιητές με λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  δεν λειτουργούν ικανοποιητικά για καμία από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι νέοι στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη και τέφρα φλοιού ρυζιού, με λόγο ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ), που παρασκευάστηκαν, γεωπολυμερίζουν πλήρως διαφορετικές πρώτες ύλες (ιπτάμενη τέφρα, απόβλητο τούβλου, μετακαολίνη). Σε όλες τις περιπτώσεις οι θλιπτικές αντοχές που επιτυγχάνονται (50-64 MPa) είναι παρόμοιες με τις αντοχές που επιτυγχάνονται όταν η ενεργοποίηση γίνεται με το συμβατικό διάλυμα ή με εμπορικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Στην περίπτωση του αποβλήτου γυαλιού σημειώνεται σημαντική μείωση των αντοχών (25-32 MPa), όμως, ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις, ικανοποιείται η απαίτηση αντοχών για ειδικές χρήσεις (π.χ. προκατασκευασμένα δομικά στοιχεία).

## ABSTRACT

One of the main disadvantages of geopolymer technology, which limits its large-scale application, is the use of strongly alkaline activation solutions, that create handling problems. The aim of this thesis is the development of one-part geopolymer mixtures (aluminosilicate raw material and activator), whose application only requires water addition. This process, which is similar to the application process of common cement, will be an important step towards a wider scope of geopolymerization technology in the construction sector.

The first stage of the PhD research included the use of commercial solid activators for fly ash geopolymerization. Subsequently, in order to reduce the cost and energy requirements of the final products, new solid activators were developed from wastes and by-products, with a high silicon oxide content (silica fume, glass waste, rice husk ash), capable of being used for the geopolymerization of fly ash and other aluminosilicate raw materials (brick waste and metakaolin), and to, successfully, replace, either the activation solution, or the commercial solid activators in geopolymerization technology.

Their synthesis process is characterized as simple, short and low carbon. An analytical investigation of the new solid activators synthesis parameters was carried out, to optimize their synthesis process, through thermal treatment and, an alternative, microwave treatment. Finally, the new solid activators were fully characterized, prior to the preparation of geopolymeric pastes, as well as the final geopolymeric samples.

The main analytical measurements carried out throughout the PhD thesis are: X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Finally, the uniaxial compressive strength of all prepared geopolymer pastes was tested, and the results were compared to those of the corresponding one-part and two-part geopolymers, obtained by using commercial solid activators. Results showed that the rice husk ash and silica fume based solid activators, with molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , can completely replace both the conventional activation solution and the commercial product  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . The corresponding waste glass based solid activator leads to a limited exploitation of the geopolymeric potential of the aluminosilicate raw material. Solid activators with a molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  do not work satisfactorily for any of the raw materials used.

The new rice husk ash and silica fume based solid activators, with a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  equal to 1, are able to geopolymerize completely different raw materials (fly ash, brick waste, metakaolin). In all cases the compressive strength achieved (50-64 MPa) is similar to the strength achieved when the activation is completed using the conventional solution or the commercial product  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . In case of waste glass, there is a significant reduction in strength (25-32 MPa), however, the strength requirement for special uses is met (e.g. prefabricated structural elements).



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Γεωπολυμερή.....	1
1.1.1 Πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού.....	2
1.1.1.1 Ιπτάμενη τέφρα.....	2
1.1.1.2 Μετακαολίνης.....	3
1.1.1.3 Κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου .....	3
1.1.1.4 Άλλες πρώτες ύλες.....	4
1.1.2 Σύνθεση γεωπολυμερών .....	5
1.1.2.1 Διάλυμα ενεργοποίησης γεωπολυμερών.....	5
1.1.3 Μηχανισμός σύνθεσης γεωπολυμερών.....	5
1.1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών – Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	7
1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	10
1.2.1 Μηχανισμοί σύνθεσης μονομερών γεωπολυμερών .....	10
1.2.2 Στερεοί ενεργοποιητές.....	12
1.2.2.1 Συνθετικοί ενεργοποιητές.....	12
1.2.2.2 Στερεοί ενεργοποιητές με βάση παραπροϊόντα .....	17
1.2.3 Προεπεξεργασία συστατικών one part γεωπολυμερικού μίγματος .....	20
1.2.3.1 Θερμική επεξεργασία .....	20
1.2.3.2 Θερμική ενεργοποίηση .....	20
1.2.3.3 Υδροθερμική ενεργοποίηση.....	21
1.2.4 Συνθήκες σκλήρυνσης (curing conditions) μονομερών γεωπολυμερών .....	21
1.2.5 Χρόνος πήξης (setting time) μονομερών γεωπολυμερών.....	22
1.2.6 Περιεκτικότητα σε νερό μονομερών γεωπολυμερών .....	22
1.3 Πλεονεκτήματα μονομερών γεωπολυμερών .....	24
1.4 Διαφορές μονομερών και διμερών γεωπολυμερών.....	26
<b>2. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>29</b>
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>31</b>
3.1 Πειραματικός σχεδιασμός.....	31
3.2 Πρώτες ύλες.....	32

3.2.1 Αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες .....	32
3.2.2 Παραπροϊόντα-πρώτες ύλες στερεών ενεργοποιητών .....	33
3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων .....	35
3.4 Σύνθεση διμερών γεωπολυμερών .....	36
3.4.1 Αριστοποίηση συνθηκών σύνθεσης διμερών γεωπολυμερών .....	36
3.4.2 Παραγωγή διμερών γεωπολυμερών .....	36
3.5 Αντικατάσταση διαλύματος ενεργοποίησης με εμπορικούς στερεούς ενεργοποιητές .....	38
3.6 Αντικατάσταση διαλύματος ενεργοποίησης με στερεούς ενεργοποιητές από παραπροϊόντα .....	39
3.6.1 Σύνθεση στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα .....	39
3.6.2 Σύνθεση μονομερών γεωπολυμερών .....	42
3.6.2.1 Παραγωγή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με στερεό ενεργοποιητή από παραπροϊόντα .....	42
3.6.2.2 Παραγωγή μονομερών γεωπολυμερών αποβλήτου τούβλου και μετακαολίνη .....	44
3.7 Μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	45
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>47</b>
4.1 Χαρακτηρισμός διμερών γεωπολυμερών .....	47
4.2 Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών με χρήση στερεών εμπορικών ενεργοποιητών .....	47
4.2.1 Θλιπτικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών .....	47
4.2.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ μονομερών γεωπολυμερών .....	49
4.2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου μονομερών γεωπολυμερών .....	50
4.2.4 Μικροδομή μονομερών γεωπολυμερών .....	51
4.3. Χαρακτηρισμός στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα .....	53
4.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ .....	53
4.3.1.1 Στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη .....	53
4.3.1.2 Στερεοί ενεργοποιητές από τέφρα φλοιού ρυζιού .....	56
4.3.1.3 Στερεοί ενεργοποιητές από απόβλητο γυαλιού .....	59
4.3.2 Υδατοδιαλυτότητα στερεών ενεργοποιητών .....	61
4.3.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	63
4.3.3.1 Στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη .....	63
4.3.3.2 Στερεοί ενεργοποιητές από τέφρα φλοιού ρυζιού .....	65
4.3.3.3 Στερεοί ενεργοποιητές από απόβλητο γυαλιού .....	67

4.3.4 Μικροδομή στερεών ενεργοποιητών .....	69
4.3.5 Φασματοσκοπία NMR.....	72
4.4 Χαρακτηρισμός μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.....	79
4.4.1 Θλιπτικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών.....	79
4.4.2 Μικροδομή μονομερών γεωπολυμερών .....	80
4.4.3 Φασματοσκοπία NMR μονομερών γεωπολυμερών.....	82
4.5 Εφαρμογή των στερεών ενεργοποιητών για τον γεωπολυμερισμό μετακαολίνη και αποβλήτου τούβλου.....	86
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>88</b>
<b>ΤΑΣΗ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....</b>	<b>90</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>91</b>
<b>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ .....</b>	<b>102</b>

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας-βιώσιμης ανάπτυξης.....	1
Σχήμα 2. Απεικονίσεις SEM αργιλοπυριτικών πρώτων υλών: (α) Ιπτάμενη τέφρα τύπου F, (β) Ιπτάμενη τέφρα τύπου C, (γ) Σκωρία υψικαμίνου, (δ) Καολίνης, (ε) Μετακαολίνης, (στ) Ηφαιστειακή τέφρα .....	2
Σχήμα 3. Παγκόσμια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας (πηγή: <a href="http://www.tifac.org.in">http://www.tifac.org.in</a> ).....	3
Σχήμα 4. Τριαδικό διάγραμμα αργιλοπυριτικών πρώτων υλών <sup>24</sup> .....	4
Σχήμα 5. Μηχανισμός της αντίδρασης γεωπολυμερισμού .....	7
Σχήμα 6. Ενεργειακή κατανάλωση και εκπομπές CO <sub>2</sub> για την παραγωγή OPC και γεωπολυμερών <sup>43</sup> .....	8
Σχήμα 7. Στατιστικά στοιχεία συχνότητας δημοσιεύσεων και παραπομπών των two part γεωπολυμερών και one part γεωπολυμερών.....	10
Σχήμα 8. Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και αθροιστική έκλυση θερμότητας κατά την παραγωγή one part γεωπολυμερικών παστών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας <sup>50</sup> .....	12
Σχήμα 9. Είδη και ποσοστό εφαρμογής διαφορετικών στερεών ενεργοποιητών .....	13
Σχήμα 10. Κόστος και εκπομπή CO <sub>2</sub> κατά την παραγωγή one part και two part γεωπολυμερών σε σύγκριση με το OPC .....	17
Σχήμα 11. Διαδικασία σύνθεσης διμερών γεωπολυμερών .....	27
Σχήμα 12. Διαδικασία σύνθεσης μονομερών γεωπολυμερών .....	28
Σχήμα 13. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	30
Σχήμα 14. Κοκκομετρική κατανομή των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών: (α) ιπτάμενης τέφρας, (β) απόβλητου τούβλου και (γ) μετακαολίνη.....	32
Σχήμα 15. Διαγράμματα XRD των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών .....	33
Σχήμα 16. Κοκκομετρική κατανομή των πυριτικών παραπροϊόντων: (α) πυριτικής παιπάλης, (β) τέφρας φλοιού ρυζιού και (γ) απόβλητο γυαλιού.....	34
Σχήμα 17. Διαγράμματα ακτίνων X των πυριτικών παραπροϊόντων .....	34
Σχήμα 18. Στάδια σύνθεσης στερεού ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη .....	40
Σχήμα 19. Στάδια σύνθεσης παραγωγής στερεού ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού .....	41
Σχήμα 20. Στάδια σύνθεσης παραγωγής στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού .....	42
Σχήμα 21. Θλιπτικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών που παράχθηκαν με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών .....	48
Σχήμα 22. Διαγράμματα XRD της ιπτάμενης τέφρας, της διμερούς σύνθεσης αναφοράς και των μονομερών συνθέσεων με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών.....	49
Σχήμα 23. Διαγράμματα FTIR της ιπτάμενης τέφρας, της διμερούς σύνθεσης αναφοράς και των μονομερών συνθέσεων με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών.....	50
Σχήμα 24. Απεικονίσεις SEM επιλεγμένων γεωπολυμερών: (α) G2P, (β) G1P_2SS_COM, (γ) G1P_1SS5H_COM και (δ) G1P_SF_NH. ....	52
Σχήμα 25. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη με μοριακό λόγο SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ίσο με 1 .....	54

Σχήμα 26. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη με μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ίσο με 2 .....	55
Σχήμα 27. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού με μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ίσο με 1 .....	57
Σχήμα 28: Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού με μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ίσο με 2 .....	58
Σχήμα 29. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού με μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ίσο με 1 .....	59
Σχήμα 30. Διαγράμματα XRD του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού με μοριακό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ίσο με 2 .....	60
Σχήμα 31. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη SF με μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του 1SS_COM και του SF .....	63
Σχήμα 32. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη SF με μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ , του 2SS_COM και του SF .....	65
Σχήμα 33. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA με μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του 1SS_COM και του RHA .....	66
Σχήμα 34. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA με μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ , του 2SS_COM και του RHA .....	67
Σχήμα 35. Διαγράμματα FTIR του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού WG με μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του 1SS_COM και του WG .....	68
Σχήμα 36. Διαγράμματα FTIR του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού WG με μοριακή αναλογία $\text{Na}_2\text{Na}_2\text{O}=2$ , του 2SS_COM και του WG .....	69
Σχήμα 37. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών: (α) 1SS_COM, (β) 2SS_COM .....	69
Σχήμα 38. Απεικονίσεις SEM των πυριτικών παραπροϊόντων: (α) πυριτικής παιπάλης, (β) τέφρας φλοιού ρυζιού και (γ) απόβλητο γυαλιού .....	70
Σχήμα 39. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών και των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη: (α) SF_1SS_TT_150C, (β) SF_2SS_TT_150C, (γ) SF_1SS_MT_150C .....	70
Σχήμα 40. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών και των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού: (α) RHA_1SS_TT_150C, (β) RHA_2SS_TT_150C, (γ) RHA_1SS_MT_150C .....	71
Σχήμα 41. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών και των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού WG_1SS_TT_150C .....	71
Σχήμα 42. Διαφορετικές δομικές μονάδες του δικτύου πυριτικών γυαλιών .....	73
Σχήμα 43. Φάσμα $^{29}\text{Si}$ MAS NMR στερεών ενεργοποιητών .....	75
Σχήμα 44. Φάσμα $^{23}\text{Na}$ MAS NMR στερεών ενεργοποιητών .....	76
Σχήμα 45. Φάσμα $^1\text{H}$ MAS NMR στερεών ενεργοποιητών .....	77
Σχήμα 46. Μηχανικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας .....	80

Σχήμα 47. Απεικονίσεις SEM μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παραγμένων με την χρήση των στερεών ενεργοποιητών (α) G1P_1SS_COM, (β) G1P_SF_1SS_TT_150C, (γ) G1P_SF_1SS_MT_M, συνοδευόμενες από τις αναλύσεις EDS.....	81
Σχήμα 48. Απεικονίσεις SEM μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παραγμένων με την χρήση των στερεών ενεργοποιητών (α) G1P_2SS_COM, (β) G1P_SF_2SS_TT_150C, συνοδευόμενες από τις αναλύσεις EDS. ....	82
Σχήμα 49. Φάσμα <sup>29</sup> Si MAS NMR μονομερών γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού	83
Σχήμα 50. Φάσμα <sup>27</sup> Al MAS NMR μονομερών γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού .....	84
Σχήμα 51. Φάσμα <sup>23</sup> Na MAS NMR μονομερών γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού .....	84
Σχήμα 52. Μηχανικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών διαφόρων αργιλοπυριτικών υλών .....	86

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Λεπτομέρειες μελετών one-part γεωπολυμερικών παστών με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών .....	14
Πίνακας 2. Συνοπτικός πίνακας μελετών one-part γεωπολυμερικών παστών.....	19
Πίνακας 3. Κύριες διαφορές μεταξύ των μονομερών και διμερών γεωπολυμερών .....	26
Πίνακας 4: Χημική σύσταση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών % κ.β.....	32
Πίνακας 5. Δείκτες κοκκομετρικής κατανομής $d_{50}$ και $d_{90}$ των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών ( $\mu\text{m}$ ) .....	32
Πίνακας 6. Χημική σύσταση των πυριτικών παραπροϊόντων κ.β.%.....	33
Πίνακας 7. Δείκτες κοκκομετρικής κατανομής $d_{50}$ και $d_{90}$ των πυριτικών παραπροϊόντων ( $\mu\text{m}$ ) .....	34
Πίνακας 8. Λίστα συντομογραφιών και ακρωνυμίων.....	35
Πίνακας 9. Μοριακοί λόγοι και ποσότητες γεωπολυμερικών μίξεων (% κ.β.) .....	36
Πίνακας 10. Σύσταση μονομερών γεωπολυμερικών μιγμάτων με χρήση εμπορικών ενεργοποιητών (% κ.β.).....	38
Πίνακας 11. Ποσότητες υλικών και συνθήκες σύνθεσης στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη.....	40
Πίνακας 12. Ποσότητες υλικών και συνθήκες σύνθεσης στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού .....	41
Πίνακας 13. Ποσότητες υλικών και συνθήκες σύνθεσης στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού .....	42
Πίνακας 14. Ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση στερεού ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη (% κ.β.) .....	43
Πίνακας 15. Ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση στερεού ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού (% κ.β.).....	43
Πίνακας 16. Ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού (% κ.β.) .....	43
Πίνακας 17. Μοριακοί λόγοι και ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση εμπορικού στερεού ενεργοποιητή $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ και στερεών ενεργοποιητών από πυριτικά παραπροϊόντα (% κ.β.).....	44
Πίνακας 18: Θλιπτικές αντοχές διμερών γεωπολυμερών .....	47
Πίνακας 19. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο εμπορικών στερεών ενεργοποιητών .....	53
Πίνακας 20. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο στερεών ενεργοποιητών πυριτικής παιπάλης .....	56
Πίνακας 21. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο στερεών ενεργοποιητών τέφρας φλοιού ρυζιού.....	58
Πίνακας 22. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο στερεών ενεργοποιητών αποβλήτου γυαλιού .....	60
Πίνακας 23. Κανονικοποιημένη διαλυτότητα των εμπορικών ενεργοποιητών, των νέων στερεών ενεργοποιητών και των παραπροϊόντων .....	62

# 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1 Γεωπολυμερή

Ως «γεωπολυμερή» χαρακτηρίζονται τα τρισδιάστατα αργιλοπυριτικά προϊόντα, άμορφης ή ημικρυσταλλικής δομής, της αντίδρασης ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων με αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες. Το πρώτο συνθετικό του όρου αυτού περιγράφει την ανόργανη προέλευσή τους, ενώ το δεύτερο συνθετικό αναφέρεται, κατά αναλογία με τα οργανικά πολυμερή, στην μετατροπή και πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μια τρισδιάστατη δομή μεγάλων διαστάσεων. Η δομική μονάδα των γεωπολυμερών αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, τα οποία συνδέονται με «γέφυρες» οξυγόνου, του τύπου  $(-O-Si-O-Al-)$ . Η σύνθεση τους πραγματοποιείται σε περιβάλλον υψηλού pH και σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες ( $T \leq 100^\circ C$ )<sup>1,2</sup>. Λόγω των ήπιων συνθηκών σύνθεσης, τα γεωπολυμερή έχουν πολύ χαμηλή ενσωματωμένη ενέργεια και μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα<sup>3</sup>. Τέλος, στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού υπηρετούνται οι αρχές της κυκλικής οικονομίας<sup>4</sup> (Σχήμα 1), καθώς χρησιμοποιούνται κυρίως βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, ως πρώτες ύλες, αποτρέποντας την εναπόθεσή τους στο περιβάλλον ως απόβλητα.



Σχήμα 1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας-βιώσιμης ανάπτυξης.

Ανάλογα με την επιλογή των πρώτων υλών και τις συνθήκες γεωπολυμερισμού, τα παραγόμενα γεωπολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν μια μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών, όπως υψηλή αντοχή σε θλίψη, μικρή συρρίκνωση, μικρούς ή μεγάλους χρόνους πήξης, αντοχή σε οξέα, πυραντίσταση και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα<sup>5</sup>. Η ευρύτητα των χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους τα καθιστά ελκυστικά υλικά για πολλές εφαρμογές του κατασκευαστικού τομέα<sup>3,5,6</sup>.



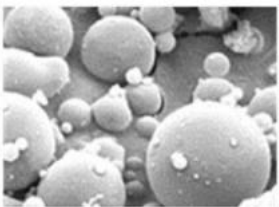
### 1.1.1 Πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού

Κάθε υλικό με πλούσιο αργιλοπυριτικό περιεχόμενο που έχει τη δυνατότητα να διαλυτοποιηθεί σε αλκαλικό διάλυμα μπορεί να γεωπολυμεριστεί. Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού περιλαμβάνει την ανάμειξη της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με ένα αλκαλικό διάλυμα. Το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποιεί την πρώτη ύλη, ξεκινώντας μια χημική αντίδραση προς σχηματισμό γεωπολυμερικής γέλης. Οι ιδιότητες και η απόδοση των γεωπολυμερών μπορούν να επηρεαστούν απόλυτα από την επιλογή της πρώτης ύλης. Πολλοί ερευνητές εστιάζουν στην διερεύνηση διαφορετικών συνδυασμών πρώτων υλών και τη βελτιστοποίηση των συνθέσεων. Παρακάτω αναφέρονται οι πιο συνηθισμένες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού.

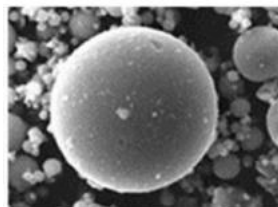
#### 1.1.1.1 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από λεπτά σωματίδια (Σχήμα 2(α),(β)) και είναι το κύριο παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη ή ανθρακίτη για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Η χημική σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του άνθρακα, τις συνθήκες καύσης και την απόδοση του σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας<sup>2,7,8</sup>. Σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C618, οι τέφρες διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

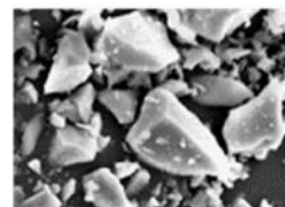
- την ιπτάμενη τέφρα τύπου F, η οποία παράγεται από την καύση ανθρακίτη ή βιταμινούχου κάρβουνου, και περιέχει CaO κάτω από 10 % και διαθέτει ποζολανικές ιδιότητες (τουλάχιστον 70% SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>9</sup>.
- την ιπτάμενη τέφρα τύπου C, η οποία παράγεται από την καύση λιγνίτη και υπό-βιταμινούχου κάρβουνου, και περιέχει CaO σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10% (10-35%) και διαθέτει υδραυλικές ιδιότητες εκτός από ποζολανικές ιδιότητες<sup>10</sup>.



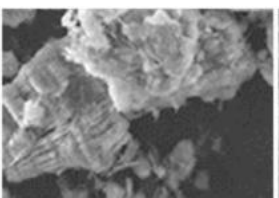
(α) Ιπτάμενη τέφρα τύπου F<sup>11</sup>



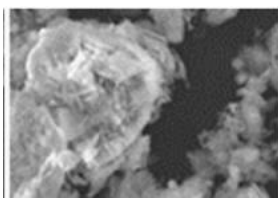
(β) Ιπτάμενη τέφρα τύπου C<sup>12</sup>



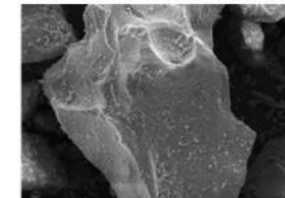
(γ) Σκωρία υψικαμίνου<sup>13</sup>



(δ) Καολίνης<sup>14</sup>



(ε) Μετακαολίνης<sup>14</sup>



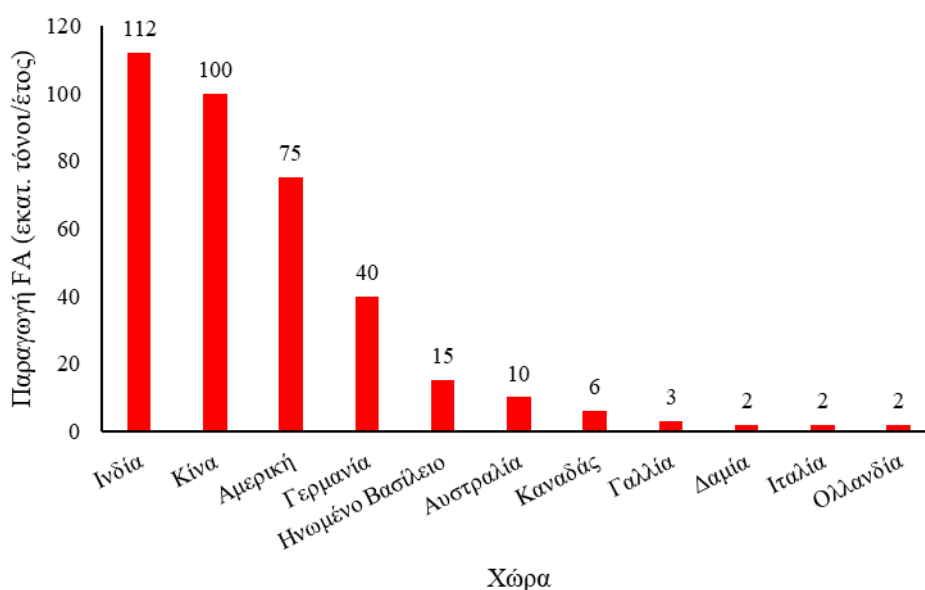
(στ) Ηφαιστειακή τέφρα<sup>15</sup>

Σχήμα 2. Απεικονίσεις SEM αργιλοπυριτικών πρώτων υλών: (α) Ιπτάμενη τέφρα τύπου F, (β) Ιπτάμενη τέφρα τύπου C, (γ) Σκωρία υψικαμίνου, (δ) Καολίνης, (ε) Μετακαολίνης, (στ) Ηφαιστειακή τέφρα

Στην Ελλάδα, το πρόβλημα της διαχείρισης της ιπτάμενης τέφρας γίνεται όλο και πιο έντονο καθώς η έλλειψη νομοθετικού πλαισίου για την ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα περιορίζει την εκμετάλλευσή της στον κατασκευαστικό κλάδο. Εκτιμάται ότι περίπου 400.000.000 t/έτος ιπτάμενης τέφρας παράγονται στην παγκοσμίως (Σχήμα 3).

Σήμερα αποτελεί την βασικότερη πρώτη ύλη στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού. Πιο συγκεκριμένα, η ιπτάμενη τέφρα, με την υψηλή περιεκτικότητα σε άμορφο πυρίτιο και αλουμίνιο, χρησιμεύει ως εξαιρετική πρώτη ύλη στον γεωπολυμερισμό<sup>2</sup>. Με την ενσωμάτωση της στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού, το ίδιο το απόβλητο μετατρέπεται σε έναν πολύτιμο πόρο, μειώνοντας την ανάγκη για δημιουργία χώρων απόθεσης ή ταφής και ελαχιστοποιώντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Εκτός από την ιπτάμενη τέφρα, υπάρχουν και άλλες πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία γεωπολυμερισμού. Αναγκαίο χαρακτηριστικό είναι η ικανή ποσότητα οξειδίων πυριτίου και αργιλίου, σε ορυκτολογικές μορφές που διαλυτοποιούνται σε αλκαλικό περιβάλλον.



Σχήμα 3. Παγκόσμια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας (πηγή: <http://www.tifac.org.in>)

#### 1.1.1.2 Μετακαολίνης

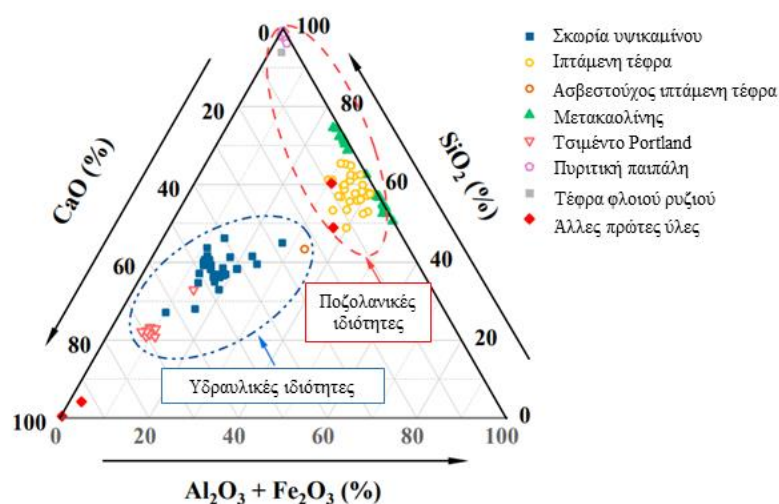
Ο καολίνης είναι αργιλοπυριτικό ορυκτό, μέρος της ομάδας βιομηχανικών ορυκτών, με βασικό συστατικό τον καολινίτη  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Κατά τη θέρμανση του σε θερμοκρασίες  $\sim 450-650^\circ C$  προκύπτει ο μετακαολίνης<sup>18</sup>. Πιο συγκεκριμένα, η θερμική κατεργασία του καολινίτη έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή του κρυσταλλικού του πλέγματος, μέσω της απομάκρυνσης των υδροξυλίων, μετατρέποντας τον σε μετακαολινίτη  $Al_2Si_2O_7$  (Σχήμα 2 (δ),(ε)). Ο μετακαολίνης παρουσιάζει πλούσιο άμορφο αργιλοπυριτικό περιεχόμενο και αποτελεί εξαιρετική πρώτη ύλη για τον γεωπολυμερισμό. Τα γεωπολυμερή με βάση τον μετακαολίνη έχουν παρουσιάσει υψηλές μηχανικές αντοχές και ανθεκτικότητα διάβρωση<sup>19,20</sup>.

#### 1.1.1.3 Κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου

Οι σκωρίες είναι παραπροϊόντα πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας μεταλλευμάτων και αναλόγως της σύστασης και του τρόπου παραλαβής τους, διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Ένας τύπος σκωρίας που χρησιμοποιείται ευρέως

στην τεχνολογία δομικών υλικών είναι η σκωρία υψικαμίνων. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της σε δραστικό πυρίτιο και αργίλιο έχει αναδειχθεί ως μία πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη του γεωπολυμερισμού. Τα γεωπολυμερή με βάση τη σκωρία έχουν δείξει επιθυμητές ιδιότητες όπως μηχανική αντοχή, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και μειωμένη συρρίκνωση<sup>21,22</sup>.

Ωστόσο, υπάρχει μια συνεχής συζήτηση στην κοινότητα των γεωπολυμερών σχετικά με το εάν τα υλικά με βάση τη σκωρία μπορούν να θεωρηθούν αληθινά γεωπολυμερή. Αυτή η σύγκρουση προκύπτει λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων της σκωρίας, οι οποίες διαφέρουν από τις παραδοσιακές πρώτες ύλες όπως η ιπτάμενη τέφρα ή ο μετακαολίνης. Κάποιοι υποστηρίζουν ότι ο γεωπολυμερισμός της σκωρίας περιλαμβάνει διαφορετικές οδούς αντίδρασης και μηχανισμούς, έχοντας ως αποτέλεσμα διαφορετικά προϊόντα, σε σύγκριση με τα συμβατικά γεωπολυμερή. Πιο συγκεκριμένα, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα γεωπολυμερή με βάση τη σκωρία μπορεί επίσης να περιέχουν φάσεις C-A-S-H, οι οποίες είναι παρόμοιες με αυτές που βρίσκονται σε συστήματα ένυδρου πυριτικού ασβεστίου. Αυτές οι φάσεις μπορούν να σχηματιστούν λόγω της παρουσίας ασβεστίου στη σκωρία και να συμβάλουν στις συνολικές μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς<sup>23</sup> (Σχήμα 4)<sup>24</sup>. Κατά συνέπεια, ορισμένοι ερευνητές προτιμούν να ταξινομούν τα υλικά με βάση τη σκωρία ως «τσιμεντοειδή υλικά με βάση τη σκωρία» παρά ως «γεωπολυμερή», για να τονίσουν τη μοναδική τους φύση.



Σχήμα 4. Τριαδικό διάγραμμα αργιλοπυριτικών πρώτων υλών<sup>24</sup>

#### 1.1.1.4 Άλλες πρώτες ύλες

Εκτός από τις παραπάνω πρώτες ύλες του γεωπολυμερισμού, έχουν αναφερθεί χρήσεις και άλλων υλικών. Για παράδειγμα, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα, για την αποτελεσματική ενσωμάτωση των αποβλήτων τούβλων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) στις διαδικασίες σύνθεσης γεωπολυμερών, ως πρώτη ύλη, λόγω του υψηλού αργιλοπυριτικού περιεχομένου τους<sup>25-27</sup>. Επίσης, η τέφρα φλοιού ρυζιού RHA, που λαμβάνεται από την καύση των φλοιών ρυζιού και αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο, έχει χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην τεχνολογία των γεωπολυμερών. Σχεδόν 70-80 εκατομμύρια τόνοι RHA παράγονται ετησίως, παγκοσμίως<sup>28</sup>. Τα σωματίδια RHA είναι ελαφριά, έχουν πορώδη μικροδομή και μεγάλες επιφάνειες. Αν και επιτεύχθηκαν επαρκείς μηχανικές αντοχές χρησιμοποιώντας το RHA ως μεμονωμένη πρώτη ύλη (αντοχές 7 ημερών ~30 MPa)<sup>29,30</sup>, συνήθως απαιτείται η συμμετοχή πρόσθετων πηγών αλουμινίου για τη διασφάλιση των απαιτούμενων αναλογιών Si/Al για την διασφάλιση επιτυχούς γεωπολυμερισμού<sup>6</sup>.

Ακόμα, η πυριτική παιπάλη, ένα βιομηχανικό παραπροϊόν από την σιδηροβιομηχανία, πλούσια σε άμορφο οξείδιο του πυριτίου SiO<sub>2</sub>, έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής αντοχής σε θλίψη και κάμψη<sup>31,32</sup>. Τέλος, οι φυσικές ποζολάνες, όπως η ηφαιστειακή τέφρα, έχουν δοκιμαστεί στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού ως πρώτες ύλες, προσφέροντας συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στα τελικά προϊόντα, αναλόγως με τον τύπο ποζολάνης που χρησιμοποιείται<sup>15</sup>.

## 1.1.2 Σύνθεση γεωπολυμερών

### 1.1.2.1 Διάλυμα ενεργοποίησης γεωπολυμερών

Η βασική μέθοδος παραγωγής γεωπολυμερών περιλαμβάνει την χρήση ενός υδατικού διαλύματος για την αλκαλική ενεργοποίηση της στερεής αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Τα προϊόντα της συγκεκριμένης διεργασίας ονομάζονται «διμερή» ή «two-part» γεωπολυμερή, λόγω της ύπαρξης των αναγκαίων αντιδρώντων σε δύο διαφορετικές φάσεις (στερεή και υγρή), εξαιρουμένου του νερού.

Τα διαλύματα ενεργοποίησης συνήθως περιλαμβάνουν ενώσεις του νατρίου ή/και του καλίου. Αυτά τα δύο στοιχεία είναι ικανά να σχηματίσουν υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης και να διαλυτοποιήσουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι πυριτικά αλκάλια Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> και υδροξείδια αλκαλίων NaOH, KOH ή μίγματα αυτών, ανθρακικά αλκάλια Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ή μίγματα αυτών, η υδρύαλος (waterglass), αλλά και άλλα πρόσθετα, όπως το αργιλικό νάτριο NaAlO<sub>2</sub> και θειικά άλατα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>33-37</sup>.

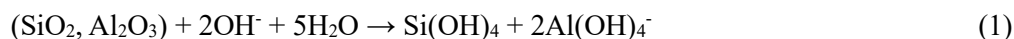
## 1.1.3 Μηχανισμός σύνθεσης γεωπολυμερών

Οι επικρατέστεροι μηχανισμοί της διεργασίας του γεωπολυμερισμού, έχουν προταθεί από την επιστημονική ομάδα του van Deventer<sup>38</sup>, και περιλαμβάνουν τα ακόλουθα στάδια, τα οποία πραγματοποιούνται παράλληλα και επομένως είναι δύσκολη η σαφής διάκρισή τους (Σχήμα 5)<sup>39</sup>.

### **A) Διάλυση πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών μέσα στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον.**

Στην επιφάνεια των κόκκων των αργιλοπυριτικών υλικών, που βρίσκονται μέσα σε υδατικό περιβάλλον αναπτύσσονται επιφανειακά υδροξυλιωμένες θέσεις γνωστές ως Silanol (>Si – OH) και Aluminol (>Al – OH) groups<sup>40</sup>. Οι θέσεις αυτές αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις πάνω στις οποίες δρουν χημικά τα υδροξύλια OH<sup>-</sup> του ισχυρά αλκαλικού περιβάλλοντος, σχηματίζοντας επιφανειακά χημικά είδη από τα οποία, εν συνεχεία, μέσω ενός σύνθετου μηχανισμού, μεταφέρονται το Si και το Al στο υδατικό διάλυμα ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης.

Μακροσκοπικά, η ανωτέρω διαδικασία περιγράφεται από τη χημική εξίσωση (1).

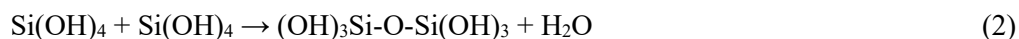


Η διάλυση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών και, εν γένει, των φάσεων αργιλοπυριτικής σύστασης ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον, εφόσον η ταχύτητα διάλυσης τους αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH της υδατικής

φάσης<sup>38,40</sup>. Επιπλέον, η ταχύτητα διάλυσης εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων και την ειδική τους επιφάνεια, καθώς πρόκειται για μία τυπική ετερογενή χημική διεργασία<sup>38</sup>.

### Β) Έναρξη πολυμερισμού στην υδατική φάση - σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών

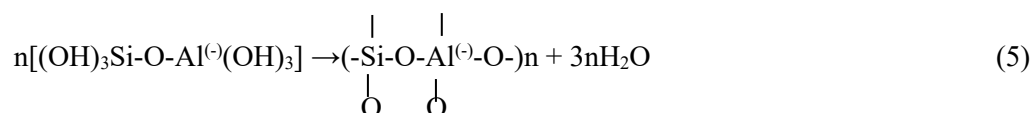
Καθώς η συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση σταδιακά αυξάνεται, τα μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν μεταξύ τους, δημιουργώντας πρόδρομα ολιγομερή πολυπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα, μέσω πολυμερικών δεσμών του τύπου Si – O – Si και Si – O – Al, όπως φαίνεται παραστατικά με τις χημικές εξισώσεις (2), (3) και (4).



Ο σχηματισμός των πρόδρομων ολιγομερών χημικών ειδών προάγεται από την παρουσία πυριτικών αλκαλίων (συνήθως πυριτικού νατρίου) στην αρχική, ισχυρά αλκαλική, υδατική φάση που χρησιμοποιείται κατά τη διεργασία του γεωπολυμερισμού. Τα διαλυμένα πυριτικά αλκάλια αυξάνουν σημαντικά την αρχική συγκέντρωση Si, ωθώντας κυρίως την αντίδραση (2) προς τη κατεύθυνση σχηματισμού των δεσμών Si-O-Si και δευτερευόντως τις αντιδράσεις (3) και (4) προς τη κατεύθυνση σχηματισμού των δεσμών Si-O-Al, ενισχύοντας σημαντικά την εκκίνηση του σχηματισμού των βασικών δομικών μονάδων του πλέγματος του γεωπολυμερούς<sup>41</sup>.

### Γ) Πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών

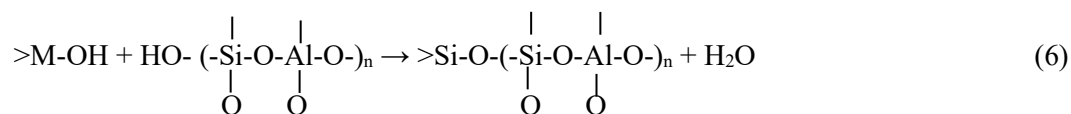
Καθώς η συγκέντρωση των πρόδρομων ολιγομερών χημικών ειδών αυξάνεται στην υδατική φάση, αρχίζει η πολυσυμπύκνωσή τους, η οποία οδηγεί, βαθμιαία, στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα, κυρίως SiO<sub>4</sub> αλλά και AlO<sub>4</sub>, που μοιράζονται μεταξύ τους κοινά ιόντα οξυγόνου, όπως φαίνεται στη χημική εξίσωση (5):



Η αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης συνεπάγεται την συνένωση των ολιγομερών χημικών ειδών με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού, διεργασία που είναι γνωστή με τον όρο *πολυμερισμός*. Τα ολιγομερή είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιωμένη θέση, σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και, εν συνεχεία, τρισδιάστατα πλέγματα. Η υποκατάσταση Si<sup>4+</sup> από Al<sup>3+</sup> κατά τη διεργασία του πολυμερισμού (αντιδράσεις 3, 4, 5), οδηγεί σε πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στις θέσεις όπου απαντώνται τα ιόντα Al, διαταράσσοντας την ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου. Προκειμένου να επιτευχθεί ηλεκτρουδετερότητα και να εξισορροπηθεί το πλεόνασμα του αρνητικού φορτίου στο πολυμερικό πλέγμα, διάφορα κατιόντα που υπάρχουν εν διαλύσει στην υδατική φάση (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, κλπ.) ροφώνται στις κοιλότητες του πολυμερικού πλέγματος, πλησίον των θέσεων που βρίσκονται τα ιόντα του αργιλίου, όπως συμβαίνει σε όλα σχεδόν τα αργιλοπυριτικά ορυκτά<sup>42</sup>.

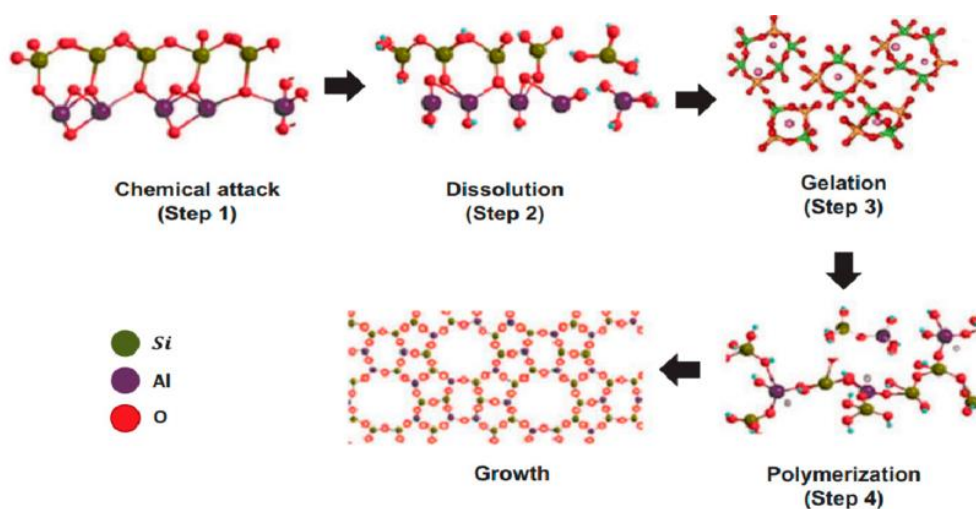
### Δ) Δέσμευση αδιάλυτων κόκκων - σκλήρυνση συστήματος

Καθώς το τρισδιάστατο πλέγμα αναπτύσσεται μέσα στην υδατική φάση, συναντά τις επιφάνειες των αδιάλυτων κόκκων, με τις οποίες είναι δυνατό να αντιδράσει χημικά, τερματίζοντας την ανάπτυξη του, όπως φαίνεται στη χημική εξίσωση (6).



όπου M: Si ή Al

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με >M-OH στην εξίσωση (6), δεν είναι άλλες από τα Silanol (>SiOH) και Aluminol (>Al-OH) groups, που αναπτύσσουν δεσμούς >Si-O-Si και >Al-O-Si με το τέλος της αργιλοπυριτικής αλυσίδας, δένοντας χημικά τους αδιάλυτους κόκκους με το πολυμερικό πλέγμα. Ταυτόχρονα, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού στη υδατική φάση και η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού, λαμβάνουν χώρα κατά την φάση της ωρίμανσης του γεωπολυμερούς υλικού, και οδηγούν στη σκλήρυνσή του και στη δημιουργία ενός συμπαγούς και ανθεκτικού υλικού.



Σχήμα 5. Μηχανισμός της αντίδρασης γεωπολυμερισμού

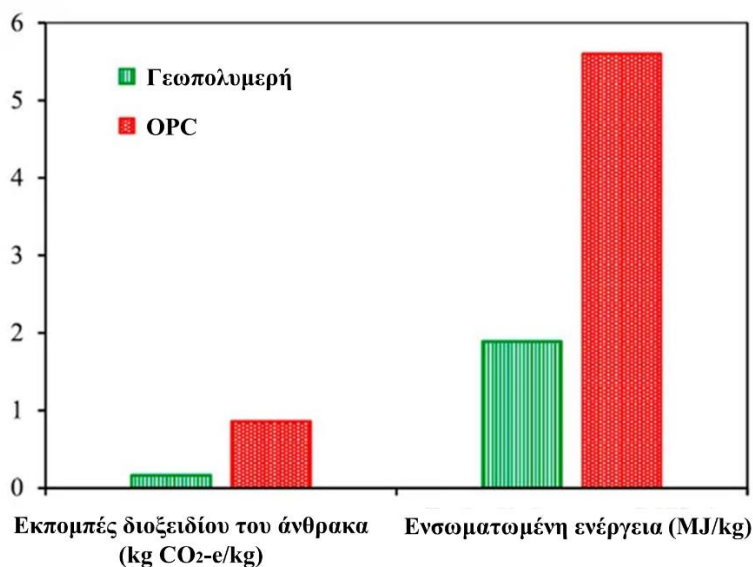
### 1.1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών – Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Γενικά, τα γεωπολυμερή αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη διεξοδό για τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των κατασκευών και την προώθηση ενεργειακά αποδοτικών, βιώσιμων οικοδομικών πρακτικών. Τα δυνητικά οφέλη τους όσον αφορά τις χαμηλότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, τη μείωση των αποβλήτων και τη διατήρηση των πόρων, τα καθιστούν πολύτιμη επιλογή στη μετάβαση προς πιο βιώσιμα δομικά υλικά και πρακτικές.

Πιο συγκεκριμένα, για την παραγωγή των γεωπολυμερών απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το τσιμέντο Portland OPC, με αποτέλεσμα τις σημαντικά χαμηλότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα CO<sub>2</sub>. Αντιθέτως, η διαδικασία παραγωγής του OPC είναι μία από τις μεγαλύτερες πηγές εκπομπών CO<sub>2</sub> στον κατασκευαστικό κλάδο. Στο Σχήμα 6 φαίνονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης του ενεργειακού αποτυπώματος

γεωπολυμερούς και τσιμέντου με βάση την έρευνα του Neupane<sup>43</sup>. Για παρόμοια παραγόμενη μάζα, η εκπομπή CO<sub>2</sub> και η κατανάλωση ενέργειας είναι χαμηλότερες κατά περίπου πέντε φορές και τρεις φορές αντίστοιχα, σε σύγκριση με το τσιμέντο. Επίσης, τα γεωπολυμερή μπορούν να συντεθούν χρησιμοποιώντας διάφορα βιομηχανικά παραπροϊόντα, μειώνοντας την απόρριψη αυτών σε χώρους υγειονομικής ταφής, παρέχοντας, ταυτόχρονα, μια βιώσιμη και φιλική, προς το περιβάλλον, χρήση τους. Συνεπώς, η τεχνολογία των γεωπολυμερών ευθυγραμμίζεται με τις πρακτικές αειφόρου δόμησης και τις πράσινες πιστοποιήσεις όπως το LEED (Leadership in Energy and Environmental Design), προσφέροντας μια πιο φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση σε σχέση με τα παραδοσιακά δομικά υλικά.

Ακόμα, τα γεωπολυμερή βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους, προσφέροντας ευέλικτες και βιώσιμες λύσεις. Στις κατασκευές, παρέχουν ανθεκτικές εναλλακτικές λύσεις σκυροδέματος και ελαφριά δομικά υλικά. Τα γεωπολυμερή διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην αποκατάσταση υποδομών και στη διαχείριση αποβλήτων, σταθεροποιώντας επικίνδυνα υλικά και βελτιώνοντας το σχεδιασμό χώρων υγειονομικής ταφής. Βρίσκουν χρήση στην αεροδιαστημική για την σύνθεση ελαφριών σύνθετων υλικών, σε πυράντοχα υλικά, στην προστασία από τη διάβρωση και στην επεξεργασία νερού. Τα γεωπολυμερή επεκτείνουν την εμβέλειά τους στην τρισδιάστατη εκτύπωση, τα κεραμικά και τη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, προσφέροντας καινοτόμες και φιλικές προς το περιβάλλον επιλογές για διάφορες προκλήσεις.



Σχήμα 6. Ενεργειακή κατανάλωση και εκπομπές CO<sub>2</sub> για την παραγωγή OPC και γεωπολυμερών<sup>43</sup>

Παρ' όλα τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των γεωπολυμερών, εξακολουθούν να υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα που εμποδίζουν την ευρύτερη εφαρμογή των υλικών αυτών:

*Έλλειψη προτύπων:* Η τεχνολογία των γεωπολυμερών είναι ακόμα νέα και δεν έχουν οριστεί πρότυπα που να περιλαμβάνουν τυποποιημένες μεθόδους δοκιμών και κανονισμούς. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε παραλλαγές στις διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου και δοκιμών, καθιστώντας πιο δύσκολη τη διασφάλιση συνεπούς και αξιόπιστης απόδοσης των γεωπολυμερών.

*Περιορισμένη Διαθεσιμότητα Πρώτων Υλών:* Η διαθεσιμότητα και η συνοχή των κατάλληλων αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, όπως η ιπτάμενη τέφρα ή η σκωρία, μπορεί να ποικίλλει γεωγραφικά. Επίσης, ορισμένες περιοχές μπορεί να έχουν περιορισμένη πρόσβαση σε αυτά τα υλικά, καθιστώντας την παραγωγή γεωπολυμερών πιο δύσκολη και δυνητικά δαπανηρή επιλογή.

*Χειρισμός διαλύματος ενεργοποίησης:* Το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης είναι ιδιαίτερα καυστικό και απαιτεί προσεκτικό χειρισμό. Ειδικές προφυλάξεις, όπως η χρήση μέσων ατομικής προστασίας (ΜΑΠ), ο κατάλληλος εξοπλισμός και η ασφαλής αποθήκευση, είναι απαραίτητα μέτρα για να διασφαλιστεί η ασφάλεια και υγεία των εργαζομένων κατά τη διαδικασία ανάμιξης και χειρισμού του διαλύματος αυτού.

Λόγω όλων αυτών, ο κατασκευαστικός κλάδος δεν είναι ακόμα εξοικειωμένος με την τεχνολογία των γεωπολυμερών, τα προϊόντα της και τα χαρακτηριστικά τους, όπως συμβαίνει με τα παραδοσιακά υλικά με βάση το τσιμέντο. Υπάρχουν δισταγμοί και αντιστάσεις στην εφαρμογή των γεωπολυμερών σε έργα μεγαλύτερης κλίμακας. Ωστόσο, έχουν εισαχθεί στην αγορά ορισμένα προκατασκευασμένα γεωπολυμερικά στοιχεία.

Η παρούσα διατριβή εστιάζει στην πλήρη αντικατάσταση του διαλύματος ενεργοποίησης από στερεούς ενεργοποιητές, με χαμηλή ενσωματωμένη ενέργεια και παρόμοια δραστηριότητα με το διάλυμα ενεργοποίησης.

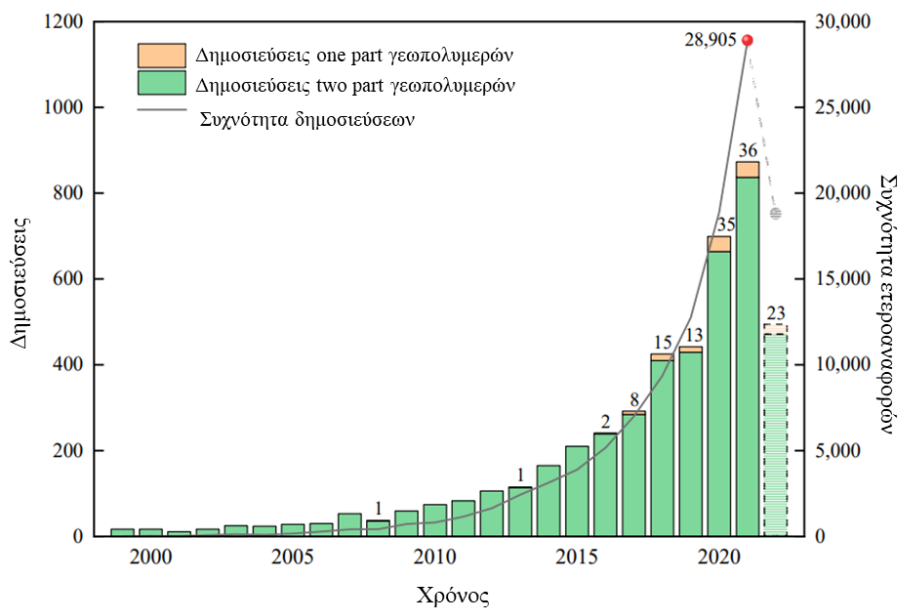


## 1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Από τη δεκαετία του 1970, τα γεωπολυμερικά υλικά έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Έχουν περάσει από διάφορα στάδια ανάπτυξης και έχουν γίνει πολλαπλές προσπάθειες κατανόησης του μηχανισμού σύνθεσής τους (βλ. 1.1.3.). Ωστόσο το 2016 συστήθηκε μία νέα μέθοδος παρασκευής γεωπολυμερών, που απαιτούσε μόνο την προσθήκη νερού.

Πιο συγκεκριμένα, όπως προαναφέρθηκε, τα γεωπολυμερή σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης μεταξύ ενός πυκνού υδατικού αλκαλικού διαλύματος και μίας στερεής αργιλοπυριτικής πρώτη ύλης. Ο χαρακτηρισμός του συγκεκριμένου τύπου μίγματος είναι «two part» καθώς τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές καταστάσεις (υγρή και στερεή)<sup>44-48</sup>. Ωστόσο, πρακτικοί λόγοι που σχετίζονται με τη διαχείριση μεγάλων ποσοτήτων των διαβρωτικών αλκαλικών διαλυμάτων ενεργοποίησης, οδήγησαν στην ανάπτυξη των «one part» γεωπολυμερών, ή αλλιώς «μονομερών», που ακολουθούν παρόμοια διαδικασία παραγωγής με το OPC<sup>49</sup>. Δηλαδή, όλες οι απαιτούμενες ουσίες βρίσκονται σε στερεή μορφή και απαιτείται μόνο η προσθήκη νερού για την αλκαλική ενεργοποίηση της ίδιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης<sup>24</sup>.

Στο Σχήμα 7 φαίνεται η σταδιακή αύξηση των ερευνητικών δημοσιεύσεων πάνω στα one part γεωπολυμερικά υλικά.



(Τα δεδομένα αυτά προέρχονται από το Web of Science που εκδόθηκε την 21<sup>η</sup> Αυγούστου, 2022)

Σχήμα 7. Στατιστικά στοιχεία συχνότητας δημοσιεύσεων και παραπομπών των two part γεωπολυμερών και one part γεωπολυμερών.

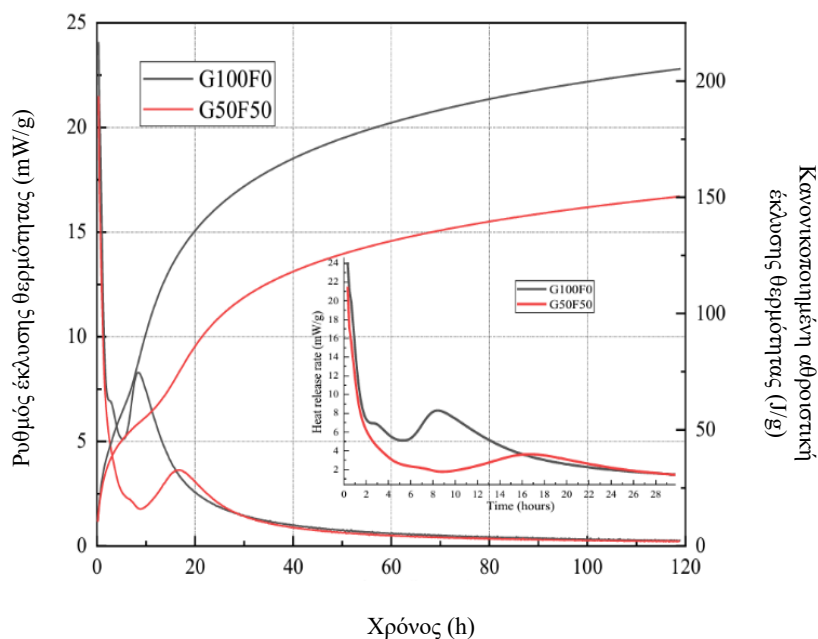
### 1.2.1 Μηχανισμοί σύνθεσης μονομερών γεωπολυμερών

Κατά την ανάμιξη του στερεού μίγματος και του νερού, πραγματοποιούνται ταυτόχρονα η διάλυση του στερεού ενεργοποιητή και η ενυδάτωση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Αυτό αποτελεί την βασική διαφορά των two part και one part μηχανισμών. Κατά τ' άλλα, είναι πολύ πιθανόν, τα υπόλοιπα βήματα του μηχανισμού να βασίζονται στα κύρια στάδια σύνθεσης των γεωπολυμερών που παράγονται με χρήση διαλύματος ενεργοποίησης: διάλυση πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων των αργιλοπυριτικών στερεών, σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών

Si-O-Si και/ή Si-O-Al, πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών χημικών ειδών προς τον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πολυμερικού πλέγματος και δέσμευση των αδιάλυτων κόκκων του αρχικού στερεού υλικού στο γεωπολυμερικό πλέγμα και σκλήρυνση όλου του συστήματος προς τη δημιουργία συμπαγών υλικών<sup>45</sup>.

Ο μηχανισμός σκλήρυνσης των υλικών που ενεργοποιούνται με στερεούς ενεργοποιητές έχει εξεταστεί σε λίγες μελέτες, κυρίως μέσω θερμιδομετρικής ανάλυσης, οι οποίες έδειξαν ότι πάντα υπάρχει μια σχεδόν στιγμιαία εξώθερμη αντίδραση<sup>50-53</sup> μετά την προσθήκη νερού (διάλυση στερεών ενεργοποιητών), ακολουθούμενη από βραδύτερες αντιδράσεις (διάλυση αργιλοπυριτικών πρώτων υλών)<sup>50,51,54</sup>. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμιδομετρίας με τους ρυθμούς απελευθέρωσης θερμότητας *one part* γεωπολυμερικών παστών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου, εντός 120 ωρών από την προσθήκη του νερού στο στερεό μίγμα και έναρξης των αντιδράσεων<sup>50</sup>. Το δείγμα G100F0 αποτελείται μόνο από σκωρία υψικαμίνου ενώ το G50F50, αποτελείται 50% από σκωρία υψικαμίνου και 50% από ιπτάμενη τέφρα. Και τα δύο γεωπολυμερή έχουν παραχθεί με την χρήση εμπορικού στερεού ενεργοποιητή πυριτικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Το πρώτο βήμα του μηχανισμού είναι η διάλυση του στερεού ενεργοποιητή και η απελευθέρωση κατιόντων αλκαλίων στο υδατικό μίγμα, η οποία είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Και τότε, σε συνθήκες υψηλής αλκαλικότητας, αρχίζει η διάλυση της άμορφης φάσης των πρώτων υλών. Για το λόγο αυτό, η πρώτη κορυφή του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας εμφανίζεται αμέσως μετά την προσθήκη νερού. Μετά το αρχικό περίπου τέταρτο της ώρας αντίδρασης, η ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας μειώνεται σημαντικά. Παρατηρείται, ακόμα, στο Σχήμα 8 ότι η μετρούμενη πρώτη κορυφή του ρυθμού έκλυσης θερμότητας του δοκιμίου G100F 0 είναι 24,1mW/g, 12,1% υψηλότερη από εκείνη του δοκιμίου G50F50. Συνεπώς, ο αρχικός ρυθμός έκλυσης θερμότητας έχει άμεση συσχέτιση με τον ρυθμό διάρρηξης των δεσμών Si-O και Al-O στην περίπτωση της ίδιας περιεκτικότητας σε ενεργοποιητή. Συνεπώς, ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας έχει άμεση συσχέτιση με τον ρυθμό ρήξης των δεσμών Si-O και Al-O στην περίπτωση του ίδιου περιεχομένου ενεργοποιητή. Δηλαδή, όσο περισσότερο θραύονται οι δεσμοί Si-O και Al-O, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας<sup>55,56</sup>.

Επίσης, μια σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων γεωπολυμερισμού είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης και η διαθεσιμότητα των πυριτίου και αργιλίου. Συγκεκριμένα, οι πηγές στερεού πυριτίου που χρησιμοποιούνται αντιδρούν πιο αργά από το ήδη διαλυμένο πυρίτιο του διαλύματος ενεργοποίησης. Συνεπώς, η διαλυτότητα του πυριτίου του στερεού ενεργοποιητή που χρησιμοποιείται έχει σημαντική επίδραση στην εξέλιξη του γεωπολυμερικού μηχανισμού<sup>54</sup>. Τέλος, οι φάσεις δημιουργίας γεωπολυμερικών δεσμών N-A-S (H) και C-(A)-S H είναι παρόμοιες στις δυο μεθόδους παραγωγής γεωπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, προϊόντα ενυδάτωσης που προκύπτουν εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την χρήση πρώτων υλών χαμηλής ή υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Η χρήση πρώτων υλών χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο οδηγεί στον σχηματισμό τρισδιάστατων τετραεδρικά διασυνδεδεμένων φάσεων N-A-S-H (νάτριο-αλουμίνιο-πυρίτιο-υδρογόνο)<sup>23,57</sup>, ενώ οι πρώτες ύλες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό φάσεων τύπου C-A-S-H (ασβέστιο-αλουμίνιο-πυρίτιο-υδρογόνο)<sup>23,46,58,59</sup>. Ακόμα η ανάμιξη πρώτων υλών χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο οδηγεί στην ανάπτυξη διασυνδεδεμένων φάσεων N-A-S-H και C-A-S-H<sup>57,60,61</sup>.



Σχήμα 8. Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και αθροιστική έκλυση θερμότητας κατά την παραγωγή *one part* γεωπολυμερικών παστών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας<sup>50</sup>

## 1.2.2 Στερεοί ενεργοποιητές

Γενικά το μίγμα των στερεών ενεργοποιητών θα πρέπει, μετά την ανάμειξή του με το νερό, να εξυπηρετεί τη βασική λειτουργία του διαλύματος ενεργοποίησης, που είναι να παρέχει:

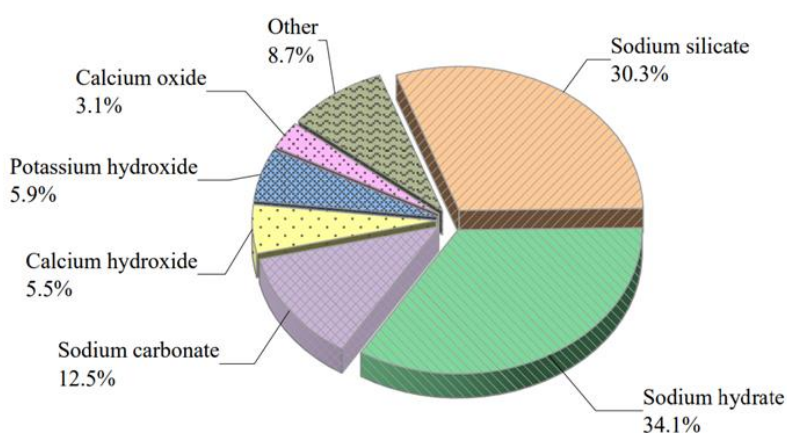
- i) την απαιτούμενη αλκαλικότητα ώστε να επιτευχθεί η διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης,
- ii) την ικανή ποσότητα διαλυτού πυριτίου που είναι απαραίτητο για την επιτάχυνση των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού και
- iii) την ικανή ποσότητα κατιόντων (όπως Na, K, Ca) ώστε να γίνει η εξισορρόπηση φορτίου στο πλέγμα του γεωπολυμερικού δικτύου, οδηγώντας σε σχηματισμό συμπαγών προϊόντων<sup>62-64</sup>.

### 1.2.2.1 Συνθετικοί ενεργοποιητές

Μεταξύ των πιο μελετημένων συνθετικών στερεών ενεργοποιητών είναι τα πυριτικά άλατα νατρίου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Σχήμα 9)<sup>24</sup>. Το εμπορικό στερεό προϊόν  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  είναι μια λευκή σκόνη σφαιρικών σωματιδίων που παράγεται μέσω σύντηξης ανθρακικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και διοξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$ , υπό συνθήκες επαρκείς για την τήξη και των δύο αντιδραστηρίων (<1200 °C). Βάσει εκτιμήσεων σχεδόν 25 εκατομμύρια τόνοι συνθετικού  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  παράγονται ετησίως και για κάθε 1 kg  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  απελευθερώνονται, σχεδόν, 1,2 kg  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα<sup>65</sup>. Έχουν δοκιμαστεί διάφορες μορφές στερεού  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  με διαφορετικές ποσότητες χημικά δεσμευμένου νερού, συμπεριλαμβανομένου του άνυδρου μεταπυριτικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), του πενταένυδρου πυριτικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) και του πυριτικού νατρίου με 9 κρυσταλλικά νερά ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )<sup>55</sup>. Με την χρήση άνυδρου μεταπυριτικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  παρήχθησαν τα γεωπολυμερή με την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη και την καλύτερη εργασιμότητα<sup>66,67</sup>.

Επίσης, ως στερεοί ενεργοποιητές έχουν δοκιμαστεί διάφορα εμπορικά προϊόντα όπως NaOH σε στερεή μορφή, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH. Επιπλέον, CaO, MgO, δολομίτης CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> και Ca(OH)<sub>2</sub> έχουν χρησιμοποιηθεί σε μίγματα one part γεωπολυμερών (Πίνακας 1). Αυτά τα υλικά παρέχουν κατιόντα αλκαλικών γαιών αντί για κατιόντα αλκαλίων, τα οποία διευκολύνουν τον σχηματισμό διαφορετικών φάσεων σύνδεσης σε σύγκριση με τα συστήματα χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο<sup>68</sup>. Επίσης, οι Kim et al.<sup>69</sup> διαπίστωσαν ότι το οξείδιο του ασβεστίου CaO είναι πιο αποτελεσματικός ενεργοποιητής για τη σκωρία υψικαμίνου από ό,τι το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub>.

Άλλοι συνθετικοί στερεοί ενεργοποιητές που χρησιμοποιούνται μίγματα one part γεωπολυμερών, αλλά σε μικρότερο βαθμό, περιλαμβάνουν το υδροξείδιο του βαρίου Ba(OH)<sub>2</sub><sup>70</sup>, το οκταένδρο υδροξείδιο του βαρίου Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O<sup>71</sup>, το αντιδραστικό MgO<sup>72,73</sup>, πυριτικό κάλιο K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><sup>52,74</sup> και διττανθρακικό νάτριο NaHCO<sub>3</sub><sup>75</sup>.



Σχήμα 9. Είδη και ποσοστό εφαρμογής διαφορετικών στερεών ενεργοποιητών

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1, το πυριτικό νάτριο Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> αποτέλεσε την πιο συχνή και αποτελεσματική επιλογή των ερευνητών. Επίσης, το καυστικό νάτριο NaOH χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετη πηγή νατρίου στα μίγματα των στερεών ενεργοποιητών αρκετών μελετών.

Όσον αφορά την επιλογή των στερεών ενεργοποιητών, η σκωρία υψικαμίνου προστέθηκε στα περισσότερα μονομερή μίγματα γεωπολυμερισμού. Τα μίγματα σκωρίας γενικά αναπτύσσουν αντοχή πιο γρήγορα από τα μίγματα ιπτάμενης τέφρας σε όλες τις ηλικίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σκωρία υψικαμίνου είναι ένα υδραυλικό υλικό.

Ωστόσο, φάνηκε πως οι συνθήκες σκλήρυνσης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη τελικών αντοχών, ανεξαρτήτως της πρώτης ύλης ή του στερεού ενεργοποιητή. Τα μίγματα που σκληρώθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) παρουσίασαν χαμηλές μηχανικές αντοχές και σε πολλές περιπτώσεις προστέθηκε σκωρία υψικαμίνου στο μίγμα των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, για την ενίσχυση των αντοχών των τελικών προϊόντων.

Πίνακας 1. Λεπτομέρειες μελετών *one-part* γεωπολυμερικών παστών με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών

Αργιλοπυριτική πρότυπη ύλη	Στερεοί ενεργοποιητές	Νερό/Στερεά	Πύρωση-προκατεργασία	Συνθήκες σκλήρυνσης		Μηχανικές αντοχές 28ημ. (MPa)	Αναφορές
				Θερμοκρασία (°C)	Σχετική υγρασία (%)		
FA	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaOH	0.40	–	20 ± 2	δ.α.	13,6	76
FA	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.25	–	25–27	δ.α.	50,0	77
FA	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.20, 0.25	–	30	δ.α.	83.6	78
FA	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,25	–	25	δ.α.	52.0	79
FA, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.35	–	60 (24 h) Δεξαμενή νερού (23 ± 3)	100 –	48.6	80
FA, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.35	–	60 (24 h) Δεξαμενή νερού (23 ± 3)	100 –	52.5	81
FA, GGBS	NaOH, KOH, άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.28	–	23 ± 2	70 ± 10	40.0	56
FA, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.25	–	δ.α.	δ.α.	93.0	82
FA, GGBS	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, WG, NaOH	0.50	–	20	95	48.0	83
FA, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaAlO <sub>2</sub>	0.36	–	25	100	97.0	67
FA, GGBS, Κενόσφαιρες	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.32	–	22 ± 2	100	14.2	84
FA, GS	NaOH, NaAlO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48-0.51	–	40	δ.α.	–	85
FA, CW, Καολίνης	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.60, 0.90	800 °C (4 h)	75 (24 h)	δ.α.	25.0	86
FASB, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.35	–	20 ± 2	95 ± 3	76.0	55
FASB, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.35	–	20 ± 2	95 ± 3	76.0	87
FASB, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35	–	20 ± 2	95 ± 3	77.0	88
FASB, GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.35	–	20 ± 2	95 ± 3	76.0	89
GGBS	CaO, Ca(OH) <sub>2</sub>	0.40	–	25	99	42.0	54
GGBS	NaOH	0.25	–	37 ± 2	100	63.0	90
GGBS	NaOH, CaCO <sub>3</sub>	0.24–0.33	–	37 ± 2	100	69.0	91
GGBS	NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.46	–	50, 70, 90	δ.α.	35.0	92
GGBS	MgO, CaO, Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0.40	–	23 ± 2	δ.α.	42.0	71

Αργιλοπυριτική πρώτη ύλη	Στερεοί ενεργοποιητές	Νερό/Στερεά	Πύρωση-προκατεργασία	Συνθήκες σκλήρυνσης		Μηχανικές αντοχές 28ημ. (MPa)	Αναφορές
				Θερμοκρασία (°C)	Σχετική υγρασία (%)		
GGBS	NaOH	0.25–0.36	300–1000 °C (2 h)	23 ± 2	99 ± 1	53.0	93
GGBS	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.40	–	Δεξαμενή νερού	100	–	94
GGBS	CaO, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.40	–	δ.α.	δ.α.	48.0	95
GGBS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.40	–	23 ± 2	45 ± 5	88.0	96
GGBS	NaAlO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.30	–	20 ± 2	>50	88.0	97
GGBS, Δολομίτης	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.42	1000°C (0.5 h)	20 ± 0.5	95 ± 2	41.6	98
GGBS, CoW, ιλύς με μόλυβδο	NaOH	0.25–0.29	–	23 ± 2	99 ± 1	21.0	99
GGBS, Κεραμικά	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaOH	0.45	125 °C (5 h)	20 ± 2	100	44.0	100
GGBS, WG, SF, OPC	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.29	–	20 ± 5	60 ± 10	98.5	101
GGBS, ιλύς με μόλυβδο	NaOH, Αιθυλενογλυκόλη	0.25	–	23 ± 2	99 ± 1 60 ± 5	58.5	102
GGBS, LZMT	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.45	–	20 ± 2	90 ± 5	34.8	103
GGBS, LS	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.27	–	20 ± 3	δ.α.	56.0	104
GGBS, GMT	NaOH	0.40	–	20 ± 1	≥90	33.5	105
ACS	Αλβίτης, NaOH	0.27	1200 °C (2 h)	23 ± 2	99 ± 1	84.0	106
RM	NaOH	0.60	800 °C (1 h)	20 ± 1	95	5.4	107
RM, SF	NaOH	0.65	800 °C (1 h)	20 ± 1	100	–	108
RM, MSWI FA	NaOH	0.50	800 °C (1 h)	20 ± 1	100	2	109
RHA	NaAlO <sub>2</sub>	0.50	–	80	80	–	29
SF, SR	NaAlO <sub>2</sub>	0.50	–	80	≥80	–	110
SF, SR	NaAlO <sub>2</sub>	0.50	–	80	80	–	111
GS	NaAlO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ.α.	–	40	100	–	112
GS	NaAlO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	δ.α.	–	40	100	–	113
SR	NaAlO <sub>2</sub>	0.60	–	70	100	–	114
Αλβίτης	NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.30	850–1150 °C (0.5 h)	25	δ.α.	44.2	115
Διατομίτης, WBA	NaOH	0.27	–	23 ± 2	99 ± 1	48.0	116
Μπεντονίτης, Δολομίτης	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.35	1100/1200 °C (3h)	80	100	38.0	117
Μπεντονίτης	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH	0.30	700–1000 °C (3h)	80	100	32.5	118

Αργιλοπυριτική πρώτη ύλη	Στερεοί ενεργοποιητές	Νερό/Στερεά	Πύρωση-προκατεργασία	Συνθήκες σκλήρυνσης		Μηχανικές αντοχές 28ημ. (MPa)	Αναφορές
				Θερμοκρασία (°C)	Σχετική υγρασία (%)		
MK	NaOH, KOH	δ.α.	550 °C (4 h)	23 100/140	δ.α.	–	119
MK	NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.30	650–1050 °C (3h)	80 (72 h)	>90	–	120
MK, Καολίνης	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.22	800 °C (2 h) 900–1200 °C (24h)	29 40–100	δ.α.	10.0	14
MK, απόβλητα σποδούμενου, υαλοβάμβακας	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.25, 0.40	–	60 (24 h) 22	25	–	121
MK, ΙΟΤ	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaOH	0.19, 0.15	–	δ.α.	δ.α.	–	122
Ηφαιστειακή τέφρα	άνυδρο Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.30	–	60 (10 ημ)	δ.α.	19.6	15
VT, MK	NaOH	0.28–0.44	750 °C (3 h)	20–80	δ.α.	31.6	123
VT, MK	NaOH	0.35	750 °C (3 h)	δ.α.	δ.α.	–	124
VT, MK	NaOH	0.35	750 °C (3 h)	δ.α.	δ.α.	–	125
CoW	NaOH	0.27	1100 °C (2 h) 1200 °C (2 h)	23 ± 2	99 ± 1	79.0	126
Σκόνη από κλίβανο τσιμέντου, Άσβεστος	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.29	1200 °C (3 h) 1300 °C (2–3 h)	23 ± 2	99 ± 1	52.0	127
OPC, GGBS, MK, Μπεντονίτης	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.30, 0.50	750 °C (2 h)	22	99	–	128

δ.α.: δεν αναφέρεται

**Νερό/Στερεά:** το νερό που προστέθηκε στο μίγμα προς το σύνολο του στερεού μίγμα που περιλαμβάνει την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη και τον στερεό ενεργοποιητή, κατά βάρος

**Μηχανικές αντοχές 28ημ.:** η μέγιστη μηχανική αντοχή που καταγράφηκε την 28<sup>η</sup> μέρα μετά την σύνθεση

CHA: Τέφρα φλοιού καφέ

CoW: Απόβλητα σκυροδέματος

CW: Κεραμικά απόβλητα

FA: Ιπτάμενη τέφρα

FASB Fly ash sinking beads

GGBS: Σκωρία υψικαμίνου

GMT: Απόβλητα ορυχείων χρυσού

GS: Πυριτία ως παραπροϊόν της γεωθερμικής ενέργειας

LS: Σκωρία λιθίου

LZMT: Απόβλητα ορυχείων μολύβδου-ψευδαργύρου

MK: Μετακαολίνης

MSWI FA: Ιπτάμενη τέφρα αποτέφρωσης αστικών στερεών αποβλήτων

OPC: Τσιμέντο Portland

RM: Ερυθρά ιλύς

SF: Πυριτική παιπάλη

SR: Υπόλειμμα πυριτίου (υπόλειμμα από την παραγωγή χλωροσιλανίου)

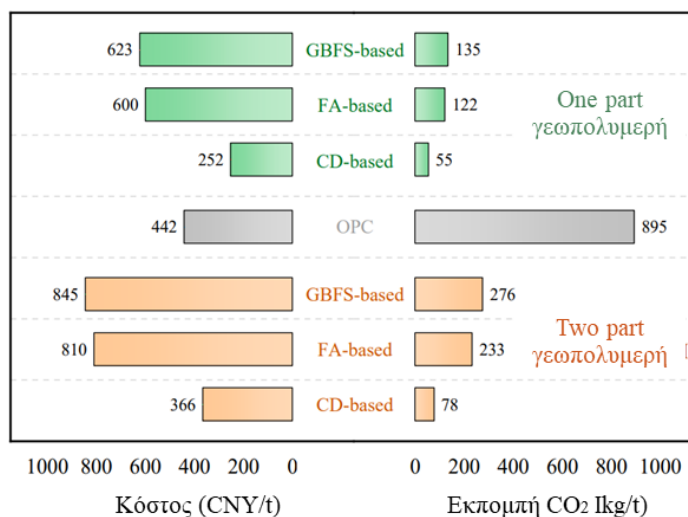
VT: Απόβλητα στη βιομηχανία βαναδίου

WBA: Τέφρα βιομάζας ξύλου

WG: Απόβλητα γυαλιού

### 1.2.2.2 Στερεοί ενεργοποιητές με βάση παραπροϊόντα

Στο Σχήμα 10<sup>83,129</sup> γίνεται σύγκριση του κόστους και των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή γεωπολυμερικών προϊόντων και του τσιμέντου Portland OPC. Φαίνεται ότι η παραγωγή των γεωπολυμερών απαιτεί μεγαλύτερο κόστος σε σχέση με την παραγωγή του τσιμέντου Portland με τη χρήση συνθετικών ενεργοποιητών. Ενώ, αντιθέτως, σημειώνουν χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν ορισμένες μελέτες που δείχνουν ότι ένα μέρος των γεωπολυμερών σκυροδέματος έχει παρόμοιες ή και υψηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από OPC, λόγω των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που επιφέρει η παραγωγή πυριτικού νατρίου<sup>130,131</sup>.



Σχήμα 10. Κόστος και εκπομπή CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή one part και two part γεωπολυμερών σε σύγκριση με το OPC

Δεδομένου του υψηλού κόστους και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων παραγωγής των συνθετικών ενεργοποιητών, αρκετές μελέτες στόχευσαν στην εύρεση εναλλακτικών στερεών ενεργοποιητών, που προέρχονται από παραπροϊόντα. Μεταξύ αυτών των ενεργοποιητών είναι ο πολτός χαρτιού (PS), ένα απόβλητο υλικό πλούσιο σε CaO που προκύπτει από την επεξεργασία του ανακυκλωμένου χαρτιού<sup>32,132</sup>. Για να εξασφαλιστεί η δραστηριότητά του, εφαρμόζεται συνήθως αλκαλική σύντηξη, η οποία περιλαμβάνει θέρμανση του PS μαζί με μικρή ποσότητα NaOH σε υψηλή θερμοκρασία και στη συνέχεια άλεση του προϊόντος για την παραγωγή πούδρας.

Χρησιμοποιήθηκε αλκαλική σύντηξη (βλ. 1.3.3.2) για την ενίσχυση της δραστηριότητας πολλών παραπροϊόντων με την κατάλληλη χημική σύσταση για να δράσουν ως στερεοί ενεργοποιητές, όπως η ερυθρά ιλύς RM<sup>11,108</sup>, απόβλητα σκυροδέματος<sup>99</sup> και απόβλητο γυαλιού WG<sup>133</sup>.

Πολλές τέφρες φυτικής βιομάζας χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως ενεργοποιητές λόγω του υψηλού αλκαλικού περιεχομένου τους. Για παράδειγμα, τέφρα από μίσχο αραβοσίτου MSA και τέφρα από κόκκους αραβοσίτου MCA, που προκύπτουν από την καύση μίσχου αραβοσίτου και κόκκων, αντίστοιχα, χρησιμοποιήθηκαν ως στερεοί ενεργοποιητές<sup>134,135</sup>. Και οι δύο τύποι τέφρας έχουν υψηλό pH (13–14) και υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του καλίου K<sub>2</sub>O και πυριτίου SiO<sub>2</sub>. Επίσης έχουν δοκιμαστεί ως στερεοί ενεργοποιητές τέφρες κουκουτσιού ελιάς, κελύφους αμυγδάλου ABA και ξύλου WBA, λόγω της υψηλής περιεκτικότητά τους σε K<sub>2</sub>O και CaO<sup>118,136,137</sup>. Η τέφρα κελύφους βαμβακιού CSA χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ενεργοποιητής για την παραγωγή γεωπολυμερών μετακαολίνη, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε K<sub>2</sub>O και MgO<sup>138</sup>. Η τέφρα φλοιού καφέ CHA χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα ως ενεργοποιητής σε one part γεωπολυμερή που βασίζονται σε σκωρία λόγω της υψηλής



περιεκτικότητάς της σε  $K_2O$ <sup>139</sup>. Επιπλέον, τα κοχύλια στρειδιών, ένα απόβλητο της αλιευτικής βιομηχανίας, αξιοποιήθηκαν ως στερεοί ενεργοποιητές λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε  $CaCO_3$  (>90 wt%)<sup>140</sup>. Για να εξασφαλιστεί η δραστηριότητά τους, τα κελύφη των στρειδιών πυρώθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (~1000 °C), γεγονός που τα μετέτρεψε σε δραστικό  $CaO$ .

Ακόμα, διερευνήθηκε σε αρκετές μελέτες η δυνατότητα του καρβιδίου του ασβεστίου CCR ως στερεού ενεργοποιητή σε one part μίγματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας<sup>141-144</sup>. Το CCR είναι ένα απόβλητο υλικό από το σχηματισμό αερίου ακετυλενίου (που χρησιμοποιείται συνήθως ως καύσιμο) με υδρόλυση καρβιδίου του ασβεστίου. Με υψηλό pH (>12) και υψηλή περιεκτικότητα σε  $CaO$  (~70 κβ%), το CCR μπορεί να λειτουργήσει ως ένας εναλλακτικός στερεός ενεργοποιητής.

Το υπόλειμμα σόδας είναι ένα απόβλητο υλικό από την παραγωγή ανθρακικού νατρίου με τη μέθοδο Solvay<sup>142</sup>, και έχει διερευνηθεί ως στερεός ενεργοποιητής σε συνδυασμό με το CCR για να προ σχηματισμό one part γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας. Έχει υψηλή περιεκτικότητά σε  $CaO$  (~40 %κβ), Ένα άλλο βιομηχανικό απόβλητο πλούσιο σε  $CaO$  που έχει δοκιμαστεί ως στερεός ενεργοποιητής είναι η σκόνη που προκύπτει από την παραγωγή  $CaO$  (LKD)<sup>145,146</sup>. Η χημική σύνθεση του LKD παρουσιάζει ίχνη  $SiO_2$  και  $Na_2O$  αλλά, κυρίως, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε  $CaO$  (~80 κβ%). Τέλος, η σκόνη αποθείωσης, ένα απόβλητο προϊόν από την παραγωγή χάλυβα, έχει υψηλή περιεκτικότητά σε  $Na_2O$  και  $CaO$  και έχει χρησιμοποιηθεί ως στερεός ενεργοποιητής σε γεωπολυμερή με βάση σκωρία<sup>147</sup>.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται συνοπτικά μελέτες γεωπολυμερικών παστών που παρασκευάστηκαν με χρήση στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα.

Πίνακας 2. Συνοπτικός πίνακας μελετών one-part γεωπολυμερικών παστών

Αργιλοπυριτική πρώτη ύλη	Στερεοί ενεργοποιητές	Νερό/Στερεά	Πύρωση-προκατεργασία	Συνθήκες σκλήρυνσης		Μηχανικές αντοχές 28ημ. (MPa)	Αναφορές
				Θερμοκρασία (°C)	Σχετική υγρασία (%)		
FA	RM, NaOH	0.34–0.56	–	60	δ.α.	1.7	11
FA, GGBS	WG, NaOH	0.5	Αλκαλική σύντηξη	21–23 (24h)	50±10	32.0	148
FA, GGBS, WG	WG, NaOH	0.50	–	20	95	31.0	149
FA, GGBS	SR, CCR	0.5	-	22 ± 1	50 ± 10	43.9	144
				25 (24h)	-		
				25	100		
FA, GGBS, SF	CCR, Υδράσβεστος, ημιυδρική γύψος, NaOH	0.28	–	50 (24 h)	δ.α.	37.5	141
				25 ± 2			
GGBS	Κοχύλια στρειδιών	0.40	1000 °C (3 h)	20	100	35.0	67
GGBS	Χαρτοπολτός	0.31	Αλκαλική σύντηξη	35 ± 3 (24 h)	-	43.0	67
GGBS	ABA	0.40, 0.34	–	65	100	–	137
				25 (24h)	-		
GGBS, SF	DeS-dust	0.45	-	23	97	32.5	147
GGBS	CHA	0.6	700 (6h)	60 (24h)	-	16.4	139
				20 (24h)	100		
MK	Φυτική βιομάζα	0.49		70 (24h)	-	3.7	150
				25 (24h)	-		
MK, φυσική ποζολάνη	LKD	δ.α.	950 °C	40–100	100	27.3	146

δ.α.: δεν αναφέρεται

**Νερό/Στερεά:** το νερό που προστέθηκε στο μίγμα προς το σύνολο του στερεού μίγμα που περιλαμβάνει την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη και τον στερεό ενεργοποιητή, κατά βάρος

**Μηχανικές αντοχές 28ημ.:** η μέγιστη μηχανική αντοχή που καταγράφηκε την 28<sup>η</sup> μέρα μετά την σύνθεση

*ABA:* Τέφρα κελύφους αμυγδάλου

*BSF:* Σκωρία υψικαμίνου

*CCR:* Καρβιδίου του ασβεστίου ως απόβλητο υλικό από το σχηματισμό αερίου ακετυλενίου

*CHA:* Τέφρα φλοιού καφέ

*DeS-dust:* Σκόνη αποθείωσης

*FA:* Ιπτάμενη τέφρα

*GGBS:* Σκωρία υψικαμίνου

*LKD:* Low Kiln Dust

*MK:* Μετακαολίνη

*RM:* Ερυθρά ιλύς

*SF:* Πυριτική παιπάλη

*SR:* Υπόλειμμα πυριτίου (υπόλειμμα από την παραγωγή χλωροσιλανίου)

*WBA:* Τέφρα βιομάζας ξύλου

*WG:* Απόβλητα γυαλιού

### 1.2.3 Προεπεξεργασία συστατικών one part γεωπολυμερικού μίγματος

Οι αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες που προκύπτουν μετά από διεργασίες πύρωσης, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνου, προστίθενται απευθείας στο γεωπολυμερικό μίγμα, χωρίς στάδιο προεπεξεργασίας. Ωστόσο, οι πρώτες ύλες που προέρχονται από άλλες πηγές απαιτούν, συνήθως, προεπεξεργασία, για να εξασφαλιστεί η επαρκής δραστηριότητα τους όταν προστεθούν σε αλκαλικό περιβάλλον. Στα one part γεωπολυμερή, έχουν εφαρμοσθεί τέσσερις κύριες μέθοδοι προεπεξεργασίας: 1) θερμική επεξεργασία/ασβεστοποίηση, 2) θερμική ενεργοποίηση, 3) υδροθερμική ενεργοποίηση και 4) μηχανοχημική επεξεργασία.

#### 1.2.3.1 Θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία εφαρμόζεται συνήθως σε πρώτες ύλες γεωλογικής προέλευσης, κυρίως στον καολινίτη. Κατά την επεξεργασία αυτή, η δομή της κρυσταλλικής φάσης του υλικού διασπάται και μετατρέπεται σε μία άμορφη υαλώδη φάση που είναι ιδιαίτερα δραστική<sup>145</sup>. Η θερμοκρασία πύρωσης διαφέρει ανάλογα με το περιεχόμενο της πρώτης ύλης. Για παράδειγμα, η πύρωση καολινίτη  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$  πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία ίση με 700-800 °C. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αφυδροξυλίωσή του, την απώλεια στρώσεων πυριτίας και αλουμίνας μεγάλης εμβέλειας και τη μετατροπή της αλουμίνας από οκταεδρικό σε τετραεδρικό συντονισμό, και τον σχηματισμό ενός εξαιρετικά δραστικού μετακαολίνη  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>145</sup>.

Ταυτόχρονα έχει δοκιμαστεί η θερμική επεξεργασία ορισμένων στερεών ενεργοποιητών από απόβλητα, για να ενισχυθεί η δραστικότητά τους. Για παράδειγμα, οι Kadhim et al.<sup>145,146</sup> έδειξαν ότι η πύρωση του αποβλήτου LKD (παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής οξειδίου του ασβεστίου  $\text{CaO}$ ) στους 950 °C για one part γεωπολυμερών μετακαολίνη ενίσχυσε τις μηχανικές αντοχές των τελικών προϊόντων. Παρομοίως, οι Balo et al.<sup>138</sup> παρατήρησαν αύξηση της αντοχής των one part γεωπολυμερών μετακαολίνη που ενεργοποιήθηκαν με χρήση τέφρας από κελύφη βαμβακιού, μετά από πύρωση της στους 850 °C για 1 ώρα.

#### 1.2.3.2 Θερμική ενεργοποίηση

Η θερμική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την πύρωση μιας πρώτης ύλης χαμηλής δραστικότητας με έναν αλκαλικό στερεό ενεργοποιητή για συγκεκριμένη διάρκεια και, στη συνέχεια, την άλεση του προϊόντος προς σχηματισμό πούδρας. Για παράδειγμα, οι Feng et al.<sup>115</sup> θέρμαναν σκόνη αλβίτη με  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 850 °C έως 1150 °C για περίοδο 30 λεπτών. Μετά την πύρωση, το υλικό αφέθηκε να κρυσταλλώσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια αλέστηκε σε δακτυλιοφόρο μύλο. Τα ευρήματα δείχνουν ότι η θέρμανση του αλβίτη με τους αλκαλικούς στερεούς ενεργοποιητές οδήγησε σε ανάπτυξη αντοχής στις 28 ημέρες πάνω από 40 MPa. Ωστόσο, η ανάμιξη θερμικά επεξεργασμένου αλβίτη (χωρίς κανένα στερεό ενεργοποιητή) με νερό έδειξε μικρή ανάπτυξη αντοχής λίγο πάνω από 2 MPa στις 28 ημέρες<sup>115</sup>. Οι Almalkawi et al.<sup>151</sup> πραγματοποίησαν θερμική ενεργοποίηση και μηχανοχημική επεξεργασία ηφαιστειακών τόφφων με  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στους 700 °C για 4 ώρες, ακολουθούμενες από ψύξη και άλεση του μίγματος για να δημιουργηθεί ένα λεπτόκοκκο προϊόν. Με τον τρόπο αυτό, οι πρώτες ύλες μετατράπηκαν σε ιδιαίτερα δραστικά υδραυλικά τσιμέντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας για την παραγωγή one part γεωπολυμερών.

Θερμική ενεργοποίηση εφαρμόστηκε, επίσης, σε απόβλητο από τους κλιβάνους εξεργασίας τσιμέντου CKD, υψηλής αλκαλικότητας (60 % κ.β.) και αστρίους (40 % κ.β.), με πύρωση στους 1200/1300 °C για 2-3 ώρες, παρουσία  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

(0-20 % κ.β. CKD +αστρίους)<sup>127</sup>. Ακολούθησε άλεση του στερεού μίγματος (<50 μm). Τα διαγράμματα XRD έδειξαν ότι η θερμική ενεργοποίηση των στερεών ενεργοποιητών προκάλεσε την εξασθένιση των κρυσταλλικών κορυφών του χαλαζία, του ασβεστίτη και του ασβέστη, με γενικά και το σχηματισμό μιας άμορφης φάσης πυριτικού ασβεστίου.

Η αλκαλική σύντηξη - μια μορφή θερμικής ενεργοποίησης που περιλαμβάνει την πύρωση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με NaOH - έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια. Οι Ke et al.<sup>107</sup> και Ye et al.<sup>152</sup> πραγματοποίησαν αλκαλική σύντηξη για να ενισχύσουν την δραστικότητα της ερυθράς ιλύος, θερμαίνοντάς την με NaOH στους 800 °C για 1h. Το προϊόν που προέκυψε στη συνέχεια αλέστηκε σε λεπτά σωματίδια μικρότερα από 0,315 mm. Οι Abdel-Gawwad et al.<sup>106</sup> πραγματοποίησαν αλκαλική σύντηξη για την ενίσχυση της αντιδραστικότητας του σκωρίας (ACS Air-cooled slag) με θέρμανση με NaOH (5% και 10% κατά βάρος του ACS) στους 1200 °C για 2h. Ακολούθησε ταχεία απόσβεση και άλεση σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 75 μm. Σε μια άλλη μελέτη, οι Abdel-Gawwad et al.<sup>126</sup> πραγματοποίησαν αλκαλική σύντηξη του CoW με NaOH (5-15%) σε θερμοκρασίες 1100/1200 °C για 2h. Το πυρωμένο υλικό αφέθηκε να κρυώσει και στη συνέχεια κονιορτοποιήθηκε ώστε να περάσει από μέγεθος κόσκινου 75 μm. Η αλκαλική σύντηξη του CoW είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ορυκτολογικής δομής των φάσεων, σχηματίζοντας μια ημι-άμορφη φάση με κρυσταλλικές κορυφές χαμηλότερης έντασης σε σχέση με εκείνες του μη επεξεργασμένου CoW.

### **1.2.3.3 Υδροθερμική ενεργοποίηση**

Η υδροθερμική ενεργοποίηση είναι μια σχετικά νέα μορφή προεπεξεργασίας των one part γεωπολυμερών. Αποσκοπεί στην αποφυγή των υψηλών θερμοκρασιών της θερμικής ενεργοποίησης και περιλαμβάνει την ανάμιξη της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με διάλυμα NaOH και, στη συνέχεια, τη θέρμανση του προϊόντος σε θερμοκρασία συνήθως μικρότερη από 200 °C για συγκεκριμένη διάρκεια, ακολουθούμενη από ξήρανση και θραύση για να σχηματιστεί ένα λεπτό στερεό μίγμα. Αυτό το μίγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας με νερό και αδρανή (εάν υπάρχουν) για να σχηματιστούν τα τελικά γεωπολυμερή. Οι Liu et al.<sup>105</sup> πραγματοποίησαν υδροθερμική ενεργοποίηση αποβλήτων ορυχείων χρυσού GMT, αναμειγνύοντάς τα με διάλυμα NaOH πριν την έψηση τους σε θερμοκρασία περίπου 150-200 °C. Ακολούθησε ξήρανση του μίγματος στους 100 °C και, στη συνέχεια, κονιορτοποιήθηκε το στερεό προϊόν σε μέγεθος μικρότερο από 74 μm. Οι Abdel-Gawwad et al.<sup>99</sup> χρησιμοποίησαν υδροθερμική ενεργοποίηση αναμειγνύοντας σκόνη αποβλήτων σκυροδέματος CoW με NaOH (5-20 wt% CoW), και αφού προσέθεσαν νερό (35 wt% CoW), πραγματοποιήθηκε θέρμανση στους 60 °C για 18 h. Στη συνέχεια, το στερεό υλικό αλέστηκε για να δημιουργηθεί ένα λεπτόκοκκο προϊόν. Η υδροθερμική ενεργοποίηση μετέτρεψε το CoW σε μία ενεργή πρώτη ύλη με ενισχυμένους σχηματισμούς Ca(OH)<sub>2</sub> και Mg(OH)<sub>2</sub>.

### **1.2.4 Συνθήκες σκλήρυνσης (curing conditions) μονομερών γεωπολυμερών**

Βάσει βιβλιογραφίας η θερμική σκλήρυνση επιταχύνει την πρόωμη ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, έχουν δοκιμαστεί διάφορες θερμοκρασίες σκλήρυνσης των one part γεωπολυμερών: θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 25°C) όσο και υψηλότερες θερμοκρασίες (40-80°C) (Πιν. 1). Τα προϊόντα των συνθέσεων των Peng et al.<sup>23</sup> έλαβαν σημαντικά χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη 28 ημερών όταν σκλήρυναν για τρεις ημέρες στους 20°C (<5MPa) σε σύγκριση με τους 80°C (έως 38,3 MPa). Επίσης, είναι άξια

αναφορά η παρατήρηση των Suwan και Fan<sup>153</sup>, οι οποίοι επεσήμαναν ότι η θερμότητα που παράγεται ως αποτέλεσμα της διάλυσης των στερεών ενεργοποιητών στα μίγματα one part γεωπολυμερών θα μπορούσε να έχει ευεργετική επίδραση στη σκλήρυνση των τελικών προϊόντων<sup>78,154</sup>.

Εκτός από τη θερμοκρασία, η σχετική υγρασία είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που εξετάζεται κατά τη σκλήρυνση των γεωπολυμερών. Έχει διαπιστωθεί ότι η θερμότητα που τυπικά παράγεται με την προσθήκη νερού σε one part γεωπολυμερή και την διάλυση των στερεών ενεργοποιητών, συμβάλλει στην απώλεια νερού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>153</sup>, σε κορεσμένες συνθήκες (δηλαδή, σχετική υγρασία 100%) επιτυγχάνεται καλύτερη σκλήρυνση των one part γεωπολυμερών, χωρίς την προσθήκη νερού κατά τη σκλήρυνση.

### 1.2.5 Χρόνος πήξης (setting time) μονομερών γεωπολυμερών

Ο χρόνος πήξης των γεωπολυμερών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον ρυθμό του γεωπολυμερικού μηχανισμού. Συνήθως, η υψηλή περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε ασβέστιο, επιταχύνει την πήξη της γεωπολυμερικής πάστας<sup>155</sup>. Για αυτόν τον λόγο, τα γεωπολυμερικά μίγματα με σκωρία υψικαμίνου τείνουν να πήζουν πιο γρήγορα από άλλα (π.χ. συστήματα που βασίζονται σε ιπτάμενη τέφρα και μετακαολίνη<sup>56,156</sup>). Επίσης, η αύξηση της κοκκομετρίας της σκωρίας GGBS φάνηκε ότι επιταχύνει σημαντικά την πήξη της πάστας γεωπολυμερούς<sup>94</sup>. Έτσι δοκιμάστηκε η προσθήκη πυριτικής παιπάλης σε μίγμα one part γεωπολυμερούς που βασίζεται σε GGBS, και διαπιστώθηκε καθυστέρηση της πήξης έως και 30 λεπτά<sup>157</sup>.

Λαμβάνοντας υπόψιν την επίδραση του τύπου του στερεού ενεργοποιητή στην πήξη της πάστας, διαπιστώθηκε από τους Ouyang et al. ότι τα μίγματα που ενεργοποιήθηκαν με  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  είχαν μικρότερους χρόνους πήξης από τα μίγματα που ενεργοποιήθηκαν μέσω  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ταχείας διάλυσης<sup>158</sup>. Επίσης, ένας συνδυασμός πυριτικών αλάτων νατρίου και  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  είχε ως αποτέλεσμα μικρότερους χρόνους πήξης από ό,τι ένας συνδυασμός πυριτικών αλάτων νατρίου και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  σε one part μίγματα με βάση συνδυασμό πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου, πιθανώς λόγω του πρόσθετου διαλυτού  $\text{Ca}^{2+}$  που παρέχεται από το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>158</sup>. Ομοίως, one part μίγματα με βάση συνδυασμό πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου, παρουσιάζουν πιο γρήγορη πήξη όταν ενεργοποιούνται χρησιμοποιώντας  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σε σύγκριση με το  $\text{NaHCO}_3$ <sup>75</sup>. Αντιστοίχως, αντικατάσταση ενός ποσοστού  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , είτε με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είτε με  $\text{NaAlO}_2$ , προκάλεσε καθυστέρηση της πήξης<sup>67,87</sup>. Αυτό οφείλεται στην μείωση του pH του γεωπολυμερικού μίγματος όταν αντικαθίσταται μέρος του  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  στο μίγμα των στερεών ενεργοποιητών<sup>56,156</sup>.

### 1.2.6 Περιεκτικότητα σε νερό μονομερών γεωπολυμερών

Η περιεκτικότητα σε νερό των one part γεωπολυμερών εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα που είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί η πλήρης διάλυση του στερεού ενεργοποιητή και οποιαδήποτε περίσσεια νερού πέραν αυτού του ορίου, φάνηκε ότι οδηγεί σε υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών. Οι Dong et al.<sup>159</sup> πειραματίστηκαν με διάφορους λόγους νερού/στερεά (0,31-0,37) για μίγματα one part γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι βέλτιστες θλιπτικές αντοχές προκύπτουν με λόγο νερού/στερεά 0,31. Οι Oderji κ.ά.<sup>13</sup> κατέληξαν σε βέλτιστο λόγο νερού/στερεά 0,28 για τον ίδιο τύπο one part γεωπολυμερών με τη χρήση άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , μετά από εξέταση ενός εύρους τιμών του λόγου αυτού: από 0,26 έως 0,3. Επίσης, οι Abdel-Gawwad και

Abo-El-Enein<sup>160</sup> διερεύνησαν μίγματα με βάση την σκωρία υψικαμίνου που ενεργοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συνδυασμό στερεών NaOH και CaCO<sub>3</sub> και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τιμή του λόγου νερού/στερεά ίση με 0,27 έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη (ο λόγος νερού/στερεά εξετάστηκε στο εύρος 0,24-0,33).

### 1.3 Πλεονεκτήματα μονομερών γεωπολυμερών

Τα μονομερή γεωπολυμερή, γνωστά και ως προ-αναμεμιγμένα γεωπολυμερή, παρέχουν μια απλοποιημένη λύση για τις εφαρμογές των γεωπολυμερών. Ακολουθούν ορισμένοι λόγοι για τους οποίους η ερευνητική κοινότητα έχει εστιάσει στην ανάπτυξη των στερεών ενεργοποιητών:

*Ευκολία χρήσης:* Τα μονομερή γεωπολυμερή έρχονται προ-αναμεμιγμένα και έτοιμα για χρήση, εξαλείφοντας την ανάγκη για επιτόπια μέτρηση και ανάμειξη ξεχωριστών συστατικών. Αυτό απλοποιεί τη διαδικασία σύνθεσης, καθιστώντας την πιο προσιτή σε ένα ευρύτερο φάσμα χρηστών, συμπεριλαμβανομένων των εργολάβων και των κατασκευαστών. Η ευκολία ενός έτοιμου προς χρήση προϊόντος μειώνει την πολυπλοκότητα και την πιθανότητα σφαλμάτων κατά την ανάμειξη, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση χρόνου και την συνέπεια στο πετυχημένο αποτέλεσμα της εκάστοτε εφαρμογής.

*Συνέπεια και ομοιογένεια:* Τα μονομερή γεωπολυμερή εξασφαλίζουν υψηλό επίπεδο συνοχής και ομοιογένειας σε όλο το υλικό. Η διαδικασία ανάμειξης ελέγχεται και βελτιστοποιείται σε ελεγχόμενο περιβάλλον, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων συστατικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σταθερές ιδιότητες σε ολόκληρη την παρτίδα υλικού, μειώνοντας τις διακυμάνσεις στην απόδοση και βελτιώνοντας την προβλεψιμότητα των χαρακτηριστικών του γεωπολυμερούς.

*Εξοικονόμηση χρόνου:* Τα μονομερή γεωπολυμερή προσφέρουν πλεονεκτήματα εξοικονόμησης χρόνου, ειδικά σε εφαρμογές όπου απαιτείται γρήγορη κατασκευή ή επισκευή. Η προαναμεμιγμένη φύση των μονομερών γεωπολυμερών μπορεί να εξαλείψει την ανάγκη για επιτόπια προετοιμασία, μειώνοντας τον συνολικό χρόνο του έργου. Αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερα ωφέλιμο σε καταστάσεις όπου απαιτείται γρήγορη περιστροφή ή γρήγορη σκλήρυνση.

*Ποιοτικός έλεγχος:* Τα μονομερή γεωπολυμερή επιτρέπουν πιο αυστηρό έλεγχο ποιότητας κατά τη διαδικασία κατασκευής. Οι κατασκευαστές θα μπορούν να εξασφαλίσουν την ακριβή αναλογία των συστατικών, να βελτιστοποιήσουν τη σύνθεση και να πραγματοποιήσουν διεξοδικές δοκιμές για να έχουν συνεπή και αξιόπιστη απόδοση. Αυτό το επίπεδο ποιοτικού ελέγχου μπορεί να είναι δύσκολο να επιτευχθεί με την επιτόπια ανάμειξη πολλαπλών συστατικών, όπως συμβαίνει στα διμερή γεωπολυμερή.

*Ευελιξία εφαρμογής:* Τα μονομερή γεωπολυμερή θα μπορούν να διαμορφωθούν για να ταιριάζουν σε συγκεκριμένες εφαρμογές και απαιτήσεις. Οι κατασκευαστές θα μπορούν να προσαρμόσουν το μίγμα ορίζοντας την σύνθεση, την κατανομή μεγέθους σωματιδίων και τα πρόσθετα για να επιτύχουν τις επιθυμητές ιδιότητες όπως αντοχή, εργασιμότητα και ανθεκτικότητα. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει στα μονομερή γεωπολυμερή να καλύψουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των υλικών χύτευσης, δαπέδων, επιστρώσεων και επισκευαστικών υλικών.

Συνολικά, η δημιουργία μονομερών γεωπολυμερών αντιμετωπίζει την ανάγκη για απλοποιημένες, φιλικές προς το χρήστη λύσεις εφαρμογές γεωπολυμερών. Η ευκολία, η συνέπεια, η χρονική απόδοση και οι επιλογές προσαρμογής που παρέχονται από τα μονομερή γεωπολυμερή τα καθιστούν μια βιώσιμη επιλογή για διάφορα σενάρια κατασκευής, επισκευής και αντικατάστασης υλικών, φέρνοντας τα ένα βήμα πιο κοντά στην εμπορευματοποίηση τους.



## 1.4 Διαφορές μονομερών και διμερών γεωπολυμερών

Οι κύριες διαφορές μεταξύ των μονομερών και διμερών γεωπολυμερών έγκεινται στην διαδικασία σύνθεσης τους, την αποθήκευση των επιμέρους υλικών, τη διαδικασία ανάμιξης και την εφαρμογή τους. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) φαίνονται οι βασικές διακρίσεις:

Πίνακας 3. Κύριες διαφορές μεταξύ των μονομερών και διμερών γεωπολυμερών

Τομείς διαφοροποίησης	Διμερή γεωπολυμερή	Μονομερή γεωπολυμερή
<b>Σύνθεση</b>	<p>Αποτελούνται από ξεχωριστά συστατικά, την ξηρή αργιλοπυριτική πρώτη ύλη και έναν διάλυμα ενεργοποίησης.</p> <p>Τα υλικά αυτά αποθηκεύονται, μεταφέρονται χωριστά και αναμειγνύονται επί τόπου.</p>	<p>Αποτελούνται από προαναμεμιγμένα σκευάσματα που περιέχουν όλα τα απαραίτητα συστατικά, συμπεριλαμβανομένων των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών και των αλκαλικών ενεργοποιητών, σε μία μόνο συσκευασία.</p> <p>Τα συστατικά αναμειγνύονται επιμελώς και ομογενοποιούνται, κατά τη διάρκεια της παρασκευής των στερεών μιγμάτων.</p>
<b>Αποθήκευση και διάρκεια ζωής</b>	<p>Έχουν εκτεταμένη διάρκεια ζωής επειδή τα συστατικά αποθηκεύονται χωριστά σε αντίστοιχα δοχεία μέχρι να χρησιμοποιηθούν.</p> <p>Αυτός ο διαχωρισμός βοηθά στη διατήρηση της σταθερότητας και της δραστικότητας των επιμέρους συστατικών.</p>	<p>Το στερεό μίγμα αποθηκεύεται σε σφραγισμένα δοχεία ή σακούλες για να αποφευχθεί η είσοδος υγρασίας και να διατηρηθεί η σταθερότητα του.</p> <p>Έχει περιορισμένη διάρκεια ζωής λόγω της πιθανότητας πρόωρου γεωπολυμερισμού ή υποβάθμισης της δραστικότητας των ουσιών με την πάροδο του χρόνου.</p>
<b>Ανάμιξη και εφαρμογή</b>	<p>Απαιτούν την ακριβή ανάμειξη της πρώτης ύλης και του διαλύματος ενεργοποίησης.</p> <p>Το διάλυμα ενεργοποίησης προπαρασκευάζεται και αναμειγνύεται με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη μέχρι την δημιουργία ενός ομοιογενούς ρευστού μίγματος (Σχήμα 1).</p>	<p>Απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία. Αναμειγνύονται με νερό για να επιτευχθεί η επιθυμητή συνοχή και εργασιμότητα.</p> <p>Η διαδικασία ανάμιξης περιλαμβάνει την προσθήκη του νερού στο στερεό μίγμα μέχρι να αποκτήσει ομοιογένεια και είναι έτοιμο να χυτευθεί (Σχήμα 12).</p>
<b>Ευελιξία Εφαρμογής</b>	<p>Έχουν ήδη εφαρμοσθεί σε προκατασκευασμένα προϊόντα. Ο ξεχωριστός υγρός ενεργοποιητής προστίθεται στο συστατικό ξηρής σκόνης όταν είναι έτοιμο για χρήση, επιτρέποντας τον έλεγχο του χρόνου αντίδρασης. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει στο γεωπολυμερές να αναμειγνύεται και να εφαρμόζεται σε μικρότερες ή μεγαλύτερες ποσότητες ανάλογα με τις ανάγκες, μειώνοντας τα απόβλητα υλικών.</p>	<p>Προσφέρουν ευκολία και απλότητα στην εφαρμογή τους.</p> <p>Έρχονται προαναμεμιγμένα και έτοιμα προς χρήση, καθιστώντας τα κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.</p>



Σχήμα 11. Διαδικασία σύνθεσης διμερών γεωπολυμερών



Σχήμα 12. Διαδικασία σύνθεσης μονομερών γεωπολυμερών

## 2. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ

Το τσιμέντο Portland (OPC) συμβάλλει σημαντικά στις παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> και είναι υπεύθυνο για, περίπου, το 8% του συνολικού ανθρωπογενούς CO<sub>2</sub>. Παρόλο που η τσιμεντοβιομηχανία έχει καταφέρει να βελτιώσει σημαντικά την ενεργειακή απόδοση, η αυξανόμενη ζήτηση τσιμέντου (η οποία εκτιμάται να αγγίξει 3,68-4,38 Gt ετησίως έως το 2050) έχει ξεπεράσει σε μεγάλο βαθμό τις θετικές συνέπειες των βελτιωτικών ενεργειών. Επιπλέον, περίπου το 50-60% των εκπομπών CO<sub>2</sub> που σχετίζονται με την παραγωγή OPC απελευθερώνεται από την πύρωση του ασβεστόλιθου στους 1400-1450°C (αντίδραση 7).



Κατά συνέπεια, η ανάγκη ανάπτυξης εναλλακτικών συνδετικών υλικών που χαρακτηρίζονται από χαμηλές εκπομπές άνθρακα είναι επιτακτική. Τα γεωπολυμερή, μπορούν να χρησιμεύσουν ως εναλλακτικό και συμπληρωματικό συνδετικό υλικό ανάλογα με την τοπική διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. Η παραγωγή τους βασίζεται στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού η οποία περιλαμβάνει την χημική αντίδραση μεταξύ μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και ενός αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, συνήθως, διάλυμα πυριτικού νατρίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες (T<100°C), και τη μετατροπή της πρώτης ύλης σε ένα τρισδιάστατο, ανόργανο, άμορφο ή ημικρυσταλλικό υλικό. Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού είναι βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα με υψηλό αργιλοπυριτικό περιεχόμενο. Συνεπώς, τα τελικά γεωπολυμερικά προϊόντα χαρακτηρίζονται από μικρό ενεργειακό αποτύπωμα λόγω των δύο βασικών πλεονεκτημάτων του γεωπολυμερισμού: των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και της ταυτόχρονης εκμετάλλευσης διαφόρων ροών αποβλήτων.

Επίσης, ανάλογα με την επιλογή των πρώτων υλών και τις συνθήκες γεωπολυμερισμού, τα παραγόμενα γεωπολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν μια μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών, όπως υψηλή αντοχή σε θλίψη, μικρή συρρίκνωση, μικρούς ή μεγάλους χρόνους πήξης, αντοχή σε οξέα, πυραντίσταση και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Η ευρύτητα των χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους τα καθιστά ελκυστικά υλικά για πολλές εφαρμογές του κατασκευαστικού τομέα.

Παρόλα αυτά, η τεχνολογία αυτή δεν έχει εφαρμοστεί ευρέως, λόγω προβλημάτων που προκαλούνται από το διάλυμα ενεργοποίησης. Αυτό το διάλυμα υψηλής αλκαλικότητας έχει δύο βασικά μειονεκτήματα: είναι πολύ διαβρωτικό και προκαλεί προβλήματα χειρισμού, ενώ η διαδικασία παραγωγής του χαρακτηρίζεται από υψηλή κατανάλωση ενέργειας και υψηλό κόστος.

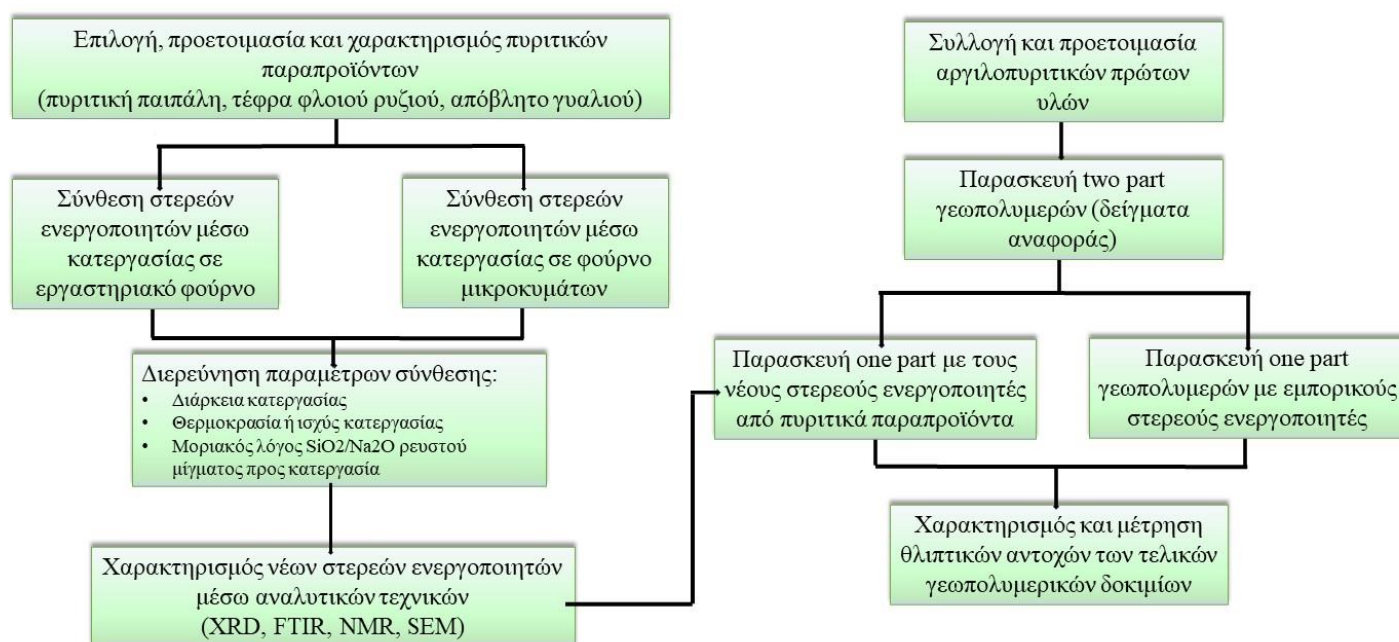
Για να ξεπεραστεί το πρώτο εμπόδιο, η ερευνητική κοινότητα έχει εστιάσει, τελευταία, στην ανάπτυξη στερεών ενεργοποιητών, ικανών να αντικαταστήσουν το αλκαλικό διάλυμα. Ειδικότερα, διάφορα αντιδραστήρια έχουν δοκιμαστεί ως μεμονωμένοι στερεοί ενεργοποιητές ή ως μέρος ενός μίγματος στερεών ενεργοποιητών: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH και πυριτικά άλατα με διάφορες μοριακές αναλογίες SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O. Το πιο αποτελεσματικό, με βάση τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών γεωπολυμερών, βρέθηκε να είναι το άνυδρο πυριτικό νάτριο Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Ωστόσο, τα πυριτικά άλατα έχουν υψηλή ενσωματωμένη ενέργεια και υψηλό κόστος παραγωγής, καθώς χρειάζονται ακραίες συνθήκες για την παραγωγή τους.

Η παρούσα διατριβή έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων προϊόντων, πλούσιων σε πυρίτιο και νάτριο, με χαμηλότερη ενσωματωμένη ενέργεια, ικανά να υποκαταστήσουν πλήρως τα εμπορικά αντιδραστήρια πυριτικού

νατρίου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πυριτική παιπάλη, τέφρα φλοιού ρυζιού και απόβλητο γυαλιού ως εναλλακτικές πηγές πυριτίου και μέσω αλκαλικής σύντηξης, παράχθηκαν στερεά προϊόντα. Τα προϊόντα αυτά χαρακτηρίστηκαν επαρκώς για τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση του περιεχομένου τους μέσω περίθλασης Ακτίνων Χ, φασματοσκοπίας υπερύθρου, Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεής κατάστασης.

Στο τελευταίο μέρος της διατριβής, τα υλικά αυτά ελέγχθηκαν ως νέοι στερεοί ενεργοποιητές για τον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας, μετακαολίνη και αποβλήτου τούβλου και έγινε μέτρηση των θλιπτικών αντοχών.

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 13. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η πλήρης αντικατάσταση του διαλύματος ενεργοποίησης που περιλαμβάνεται μέχρι σήμερα στην διαδικασία σύνθεσης γεωπολυμερών, από στερεούς ενεργοποιητές. Γι' αυτό τον σκοπό, επιλέχθηκε ως σταθερή αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, η οποία χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις γεωπολυμερικές συνθέσεις. Η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα έχει μελετηθεί εκτενώς στο εργαστήριό μας και οι συνθήκες γεωπολυμερισμού της έχουν αριστοποιηθεί<sup>161</sup>. Η βέλτιστη σύνθεση, που προέκυψε από την διαδικασία αριστοποίησης, χρησιμοποιήθηκε ως σύνθεση αναφοράς κατά την εξέταση και εφαρμογή των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών.

Στην συνέχεια, ελέγχθηκαν διάφορα εμπορικά προϊόντα που θα μπορούσαν να προσφέρουν την απαιτούμενη αλκαλικότητα στην γεωπολυμερική σύνθεση, καθώς και ικανή ποσότητα πυριτίου που θα ενισχύσει σημαντικά την εκκίνηση του σχηματισμού των βασικών δομικών μονάδων του πλέγματος του γεωπολυμερούς, σε στερεή μορφή. Χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε συνθήκες και μοριακούς λόγους σύνθεσης όμοιους με της διμερούς σύνθεσης αναφοράς.

Ακολούθησε η σύνθεση νέων στερεών ενεργοποιητών, με σκοπό την αντικατάσταση των αντίστοιχων εμπορικών προϊόντων. Επιλέχθηκαν τρεις διαφορετικές ροές παραπροϊόντων ως πηγές πυριτίου. Συγκεκριμένα, η πυριτική παιπάλη, η τέφρα φλοιού ρυζιού και το απόβλητο γυαλιού από εκσκαφές και κατεδαφίσεις, χαρακτηρίζονται από υψηλό περιεχόμενο σε οξείδιο του πυριτίου. Η διαδικασία σύνθεσης των νέων στερεών ενεργοποιητών είναι αρκετά απλή και περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.5.1.

Διερευνήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι θερμικής κατεργασίας για την σύνθεση των νέων στερεών ενεργοποιητών: θερμική κατεργασία σε φούρνο και θερμική κατεργασία σε φούρνο μικροκυμάτων. Πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός του περιεχομένου των νέων στερεών ενεργοποιητών μέσω αναλυτικών μεθόδων, και στο τέλος, χρησιμοποιήθηκαν για τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας. Βασικό κριτήριο επιτυχούς γεωπολυμερισμού αποτέλεσε η μηχανική αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των διάφορων γεωπολυμερών που συντέθηκαν σε όλα τα βήματα του πειραματικού μέρους της διατριβής.

Τέλος, για τον έλεγχο του εύρους της εφαρμογής των νέων στερεών ενεργοποιητών, χρησιμοποιήθηκαν για τον γεωπολυμερισμό και άλλων αργιλοπυριτικών υλών, εκτός της ιπτάμενης τέφρας. Επιλέχθηκε ο μετακαολίνης και το απόβλητο τούβλου από απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΕΚ).

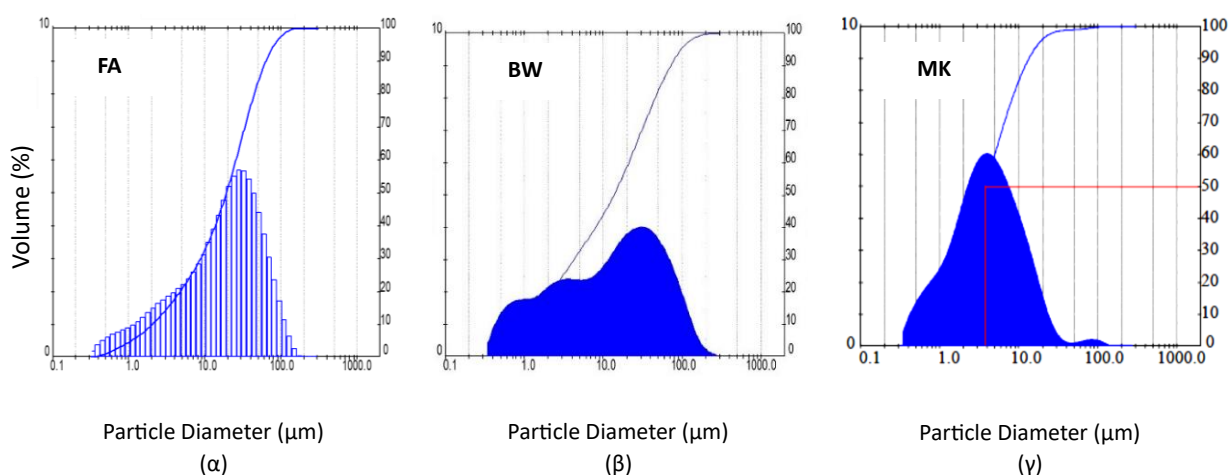
## 3.2 Πρώτες ύλες

### 3.2.1 Αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες

Η ιπτάμενη τέφρα FA προήλθε από τον σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Μεγαλόπολη. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ο μετακαολίνης MK από την εταιρεία Imerys Minerals (UK) υπό την ονομασία Metastar 501. Το απόβλητο τούβλου BW που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τούβλα που απορρίφθηκαν κατά την παραγωγή τους, καθώς δεν ανταποκρίνονταν στα πρότυπα ποιοτικού ελέγχου της βιομηχανίας τούβλων. Αυτός ο τύπος αποβλήτων ανήκει στην κατηγορία αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ). Η χημική σύσταση όλων των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών παρουσιάζεται στον Πίνακα 4 και η κοκκομετρική τους κατανομή φαίνονται στο Σχήμα 14 και τον Πίνακα 5, αντιστοίχως.

Πίνακας 4: Χημική σύσταση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών % κ.β.

Πρώτη ύλη	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI
FA	48.1	24.4	4.3	8.4	1.2	0.9	0.6	9.8
BW	44.8	14.7	7.8	17.2	5.8	2.4	0.5	5.4
MK	54.6	43.6	1.5	0.0	0.0	0.3	0.0	0.7

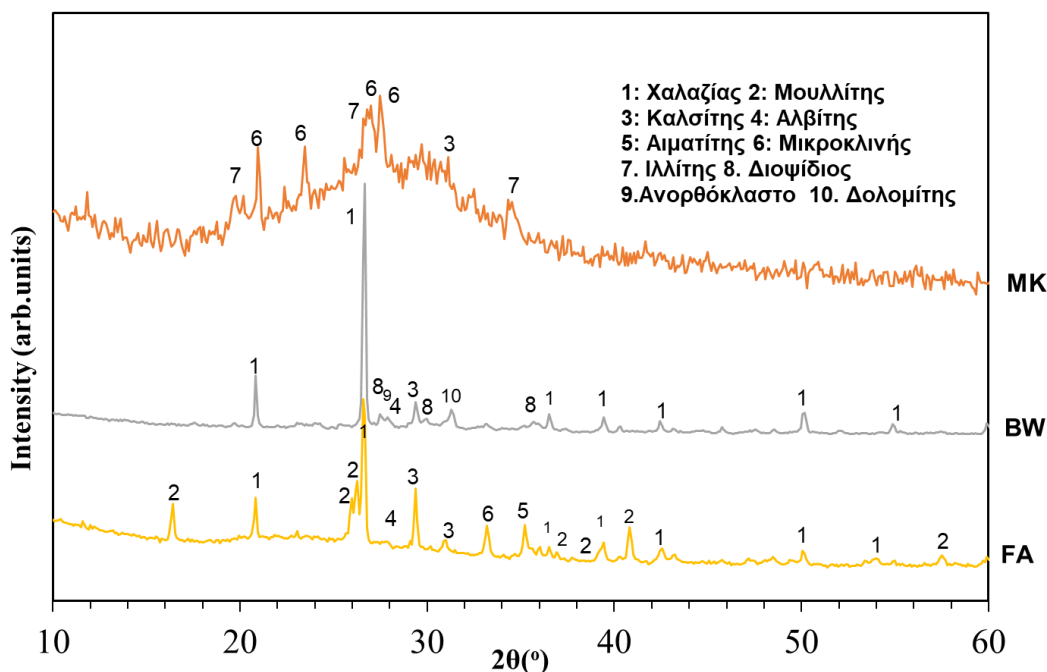


Σχήμα 14. Κοκκομετρική κατανομή των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών: (α) ιπτάμενης τέφρας, (β) απόβλητου τούβλου και (γ) μετακαολίνη.

Πίνακας 5. Δείκτες κοκκομετρικής κατανομής  $d_{50}$  και  $d_{90}$  των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών ( $\mu\text{m}$ )

Πρώτη ύλη	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
FA	19.3	67.8
BW	22.0	75.9
MK	3.9	13.5

Στο Σχήμα 15, παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών. Ο μετακαολίνης παρουσιάζει ίχνη χαλαζία, ιλλίτη και αστρίων. Το απόβλητο τούβλου παρουσιάζει κρυσταλλικές μορφές χαλαζία, καλσίτη, αλβίτη και διοξείδιου και η ιπτάμενη τέφρα εμφανίζει τυπικές φάσεις χαλαζία, μουλλίτη, αιματίτη και μικροκλίνη.



Σχήμα 15. Διαγράμματα XRD των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών

### 3.2.2 Παραπροϊόντα-πρώτες ύλες στερεών ενεργοποιητών

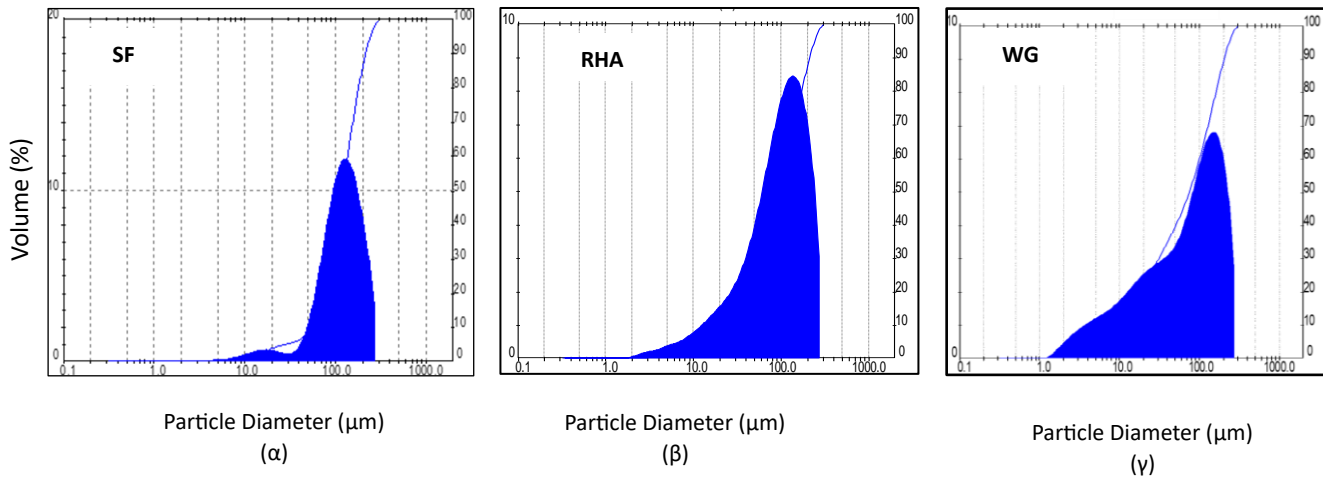
Η πυριτική παιπάλη SF είναι ένα λεπτόκοκκο παραπροϊόν της βιομηχανίας πυριτικών μετάλλων και σιδηροπυριτικών κραμάτων και αποτελείται από σφαιρικά υαλώδη σωματίδια που έχουν διάμετρο 100 φορές μικρότερη από εκείνη του τσιμέντου. Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου  $\text{SiO}_2$ . Στην συγκεκριμένη διατριβή, η πυριτική παιπάλη προήλθε από την SikaFume®-HR και  $\text{SiO}_2 > 90\%$  κ.β.

Ο φλοιός ρυζιού, ένα σημαντικό παραπροϊόν των βιομηχανιών επεξεργασίας ρυζιού, προήλθε από την ελληνική βιομηχανία AGRINO. Ο φλοιός ρυζιού υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία στους  $550^\circ\text{C}$  για 3 ώρες και παραλήφθηκε η τέφρα φλοιού ρυζιού RHA. Αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη στερεών ενεργοποιητών καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλό περιεχόμενο σε  $\text{SiO}_2$ . Τέλος, το απόβλητο γυαλιού WG που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των στερεών ενεργοποιητών προήλθε από δραστηριότητες κατεδάφισης (NR-GIA Budownictwo) στην Πολωνία. Η χημική σύσταση όλων των παραπροϊόντων φαίνεται στον Πίνακα 6 και η κοκκομετρική τους κατανομή στον Πίνακα 7 και το Σχήμα 16.

Πίνακας 6. Χημική σύσταση των πυριτικών παραπροϊόντων κ.β.%

Πρώτη ύλη	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	LOI
RHA	90.4	0.0	1.1	0.1	1.0	0.6	2.3	0.0	0.3	4.0
WG	68.6	1.1	0.5	0.1	13.3	3.4	0.3	12.1	0.5	0.2



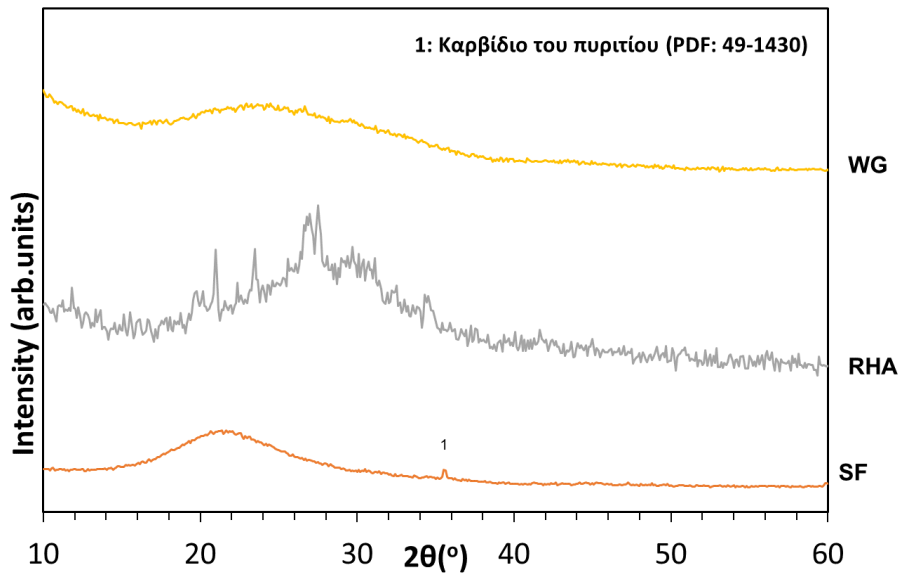


Σχήμα 16. Κοκκομετρική κατανομή των πυριτικών παραπροϊόντων: (α) πυριτικής παιπάλης, (β) τερμας φλοιου ρυζιού και (γ) απόβλητο γυαλιού

Πίνακας 7. Δείκτες κοκκομετρικής κατανομής  $d_{50}$  και  $d_{90}$  των πυριτικών παραπροϊόντων (μm)

Παραπροϊόν	$d_{50}$ (μm)	$d_{90}$ (μm)
SF	119.2	214.3
RHA	97.3	210.4
WG	75.5	203.4

Και τα τρία πυριτικά παραπροϊόντα χαρακτηρίζονται από υψηλή αμορφότητα όπως φαίνεται και στα διαγράμματα ακτίνων X στο Σχήμα 17. Η πυριτική παιπάλη παρουσιάζει μια κορυφή κοντά στις 36 μοίρες που συνδέεται με την παρουσία καρβιδίου του πυριτίου.



Σχήμα 17. Διαγράμματα ακτίνων X των πυριτικών παραπροϊόντων

### 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

Οι ονομασίες όλων των δειγμάτων που έχουν εξεταστεί στην παρούσα μελέτη περιέχουν πληροφορίες για τον τύπο του δείγματος, τις πρώτες ύλες που έχουν χρησιμοποιηθεί και τις συνθήκες παρασκευής τους. Στον Πίνακα 8 παρατίθενται όλες οι συντομογραφίες και τα ακρωνύμια που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κωδικοποίηση των πρώτων υλών, των δειγμάτων στερεών ενεργοποιητών και γεωπολυμερών. Η κωδικοποίηση έχει την εξής μορφή:

- **XXX\_ySS\_TT\_zC\_wh**, εάν πρόκειται για στερεό ενεργοποιητή και έχει υποστεί θερμική κατεργασία (TT).
- **XXX\_ySS\_MT\_z\_wm**, εάν πρόκειται για στερεό ενεργοποιητή που έχει υποστεί κατεργασία με μικροκύματα (MT).

Όπου:

XXX, το εκάστοτε παραπροϊόν ( SF ή RHA ή WG)

y, ο μοριακός λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$  ή 2

z, η θερμοκρασία ή ισχύς κατά την κατεργασία των δειγμάτων (σε °C ή W)

w, η διάρκεια κατεργασίας των δειγμάτων (σε h ή min).

Όταν γίνεται αναφορά σε γεωπολυμερές που έχει παραχθεί με συγκεκριμένο στερεό ενεργοποιητή προστίθεται στην αρχή του κωδικού η συντόμευση G2P, αν πρόκειται για διμερή σύνθεση ή G1P, αν πρόκειται για μονομερή σύνθεση.

Πχ. **G1P\_XXX\_ySS\_TT\_zC\_wh**.

Πίνακας 8. Λίστα συντομογραφιών και ακρωνυμίων

Συντομεύσεις/Ακρωνύμια	
FA	Ιπτάμενη τέφρα
BW	Απόβλητο τούβλου
MK	Μετακαολίνης
SS	Στερεός ενεργοποιητής
1SS	Μοριακός λόγος του στερεού ενεργοποιητή $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1/1$
2SS	Μοριακός λόγος του στερεού ενεργοποιητή $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2/1$
3SS	Μοριακός λόγος του στερεού ενεργοποιητή $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3/1$
COM	Εμπορικός στερεός ενεργοποιητής
1SS5H	Πενταένυδρο πυριτικό νάτριο $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
NH	Υδροξείδιο του νατρίου
NC	Ανθρακικό νάτριο
NS	Άνυδρο θειικό νάτριο
NA	Άνυδρο αργιλικό νάτριο
C	Υδροξείδιο του ασβεστίου
SF	Πυριτική παιπάλη
RHA	Τέφρα φλοιού ρυζιού
WG	Απόβλητο γυαλιού
G2P	Διμερής γεωπολυμερική σύνθεση
G1P	Μονομερής γεωπολυμερική σύνθεση
TT	Επεξεργασία σε εργαστηριακό φούρνο
150C, 250C, 330C, 450C	Θερμοκρασία επεξεργασίας σε εργαστηριακό φούρνο
0.5h, 1h, 2h, 3h	Διάρκεια επεξεργασίας σε εργαστηριακό φούρνο (σε ώρες)
MT	Επεξεργασία σε φούρνο μικροκυμάτων
L(120W), M(460W), H(700W)	Ισχύς επεξεργασίας σε φούρνο μικροκυμάτων
2m, 5m, 12m, 20m	Διάρκεια επεξεργασίας σε φούρνο μικροκυμάτων (σε λεπτά)

### 3.4 Σύνθεση διμερών γεωπολυμερών

#### 3.4.1 Αριστοποίηση συνθηκών σύνθεσης διμερών γεωπολυμερών

Για τον προσδιορισμό του γεωπολυμερικού δυναμικού της ιπτάμενης τέφρας καθώς και των υπόλοιπων αργιλοπυριτικών πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη διατριβή, εφαρμόστηκε το πολυπαραγοντικό μοντέλο σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, και έγινε αριστοποίηση των συνθηκών διμερούς σύνθεσης με κριτήριο τη βελτιστοποίηση των αντοχών σε θλίψη των τελικών δοκιμίων. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτού του μοντέλου είναι ότι μπορεί να περιγράψει πλήρως την εξεταζόμενη διαδικασία ή το προϊόν με τη διεξαγωγή ενός ελάχιστου αριθμού πειραμάτων και, συνεπώς, η εξοικονόμηση πολύτιμου χρόνου και κόστους. Ο στόχος του πολυπαραγοντικού μοντέλου ήταν η μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη των παραγόμενων γεωπολυμερών. Ο καθορισμός των παραγόντων, το εύρος των τιμών τους και η επίδρασή τους στις τελικές αντοχές των γεωπολυμερών ήταν δεδομένα από παλαιότερη έρευνα των μελών του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Αναφέρεται πως ο σχεδιασμός των πειραμάτων και τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων είχε γίνει μέσω του λογισμικού Minitab TM<sup>162</sup>.

Φάνηκε πως ο παράγοντας με την σημαντικότερη επίδραση στη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι ο μοριακός λόγος [Si]/M<sub>2</sub>O και αναπαράχθηκε σε κάθε επόμενη σύνθεση. Συγκεκριμένα, περιγράφει την συνολική ποσότητα διαλυτού πυριτίου που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης προς το οξείδιο του αλκαλίου που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Ωστόσο, σε όλες τις συνθέσεις επιλέχθηκε η χρήση μόνο υδροξειδίου του νατρίου NaOH, για την απλοποίηση της αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων με στερεούς ενεργοποιητές. Έτσι, μοριακός λόγος που εκφράζει το είδος των αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι Na/(Na+K), παρέμεινε σε όλες τις συνθέσεις ίσος με 1.0. Τέλος, η αλκαλικότητα των διαλυμάτων ενεργοποίησης εκφρασμένη ως μοριακή αναλογία νατρίου προς αλουμίνιο Na/Al, παρέμεινε σταθερή και ίση με 1, σε όλες τις περιπτώσεις. Οι τιμές των μοριακών λόγων που προαναφέρθηκαν, φαίνονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9. Μοριακοί λόγοι και ποσότητες γεωπολυμερικών μίξεων (% κ.β.)

Τύπος σύνθεσης	Μοριακοί λόγοι			Ποσότητες συστατικών για την παραγωγή διμερών γεωπολυμερών [% wt.]					
	[Si]/Na <sub>2</sub> O	Na/Al	Na/(Na+K)	FA	BW	MK	Sol 50%	NaOH	H <sub>2</sub> O
G2P_FA	1.0	1.0	1.0	60.4	-	-	7.4	9.8	22.3
G2P_BW	1.0	1.0	1.0	-	64.0	-	5.8	7.4	22.9
G2P_MK	1.6	1.0	1.0	-	-	44.6	11.6	15.2	28.6

\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

#### 3.4.2 Παραγωγή διμερών γεωπολυμερών

Σε όλες τις διμερείς συνθέσεις, η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την προετοιμασία του διαλύματος ενεργοποίησης. Για την παραγωγή του, διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό η επιθυμητή ποσότητα καυστικού αλκαλίου, σύμφωνα με τις συνθήκες της εκάστοτε σύνθεσης. Λόγω του ισχυρά εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης διαλυτοποίησης του καυστικού αλκαλίου, το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου η θερμοκρασία του επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα, προστέθηκε σταδιακά, η υπολογισμένη σύμφωνα με το κάθε πείραμα,

ποσότητα διαλύματος πυριτίας ( $\text{SiO}_2$  50% w/w). Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε υπό διαρκή ανάδευση έως ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως και η πυριτία (~1 ώρα ανάδευσης). Το διάλυμα που προέκυψε από αυτήν τη διαδικασία ήταν διαυγές και χρησιμοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Στην συνέχεια, το διάλυμα ενεργοποίησης τοποθετήθηκε σε μίξερ κονιαμάτων (Controls 65-L0005) όπου προστέθηκε σταδιακά η ιπτάμενη τέφρα, υπό συνεχή ανάδευση. Η μηχανική ανάδευση είχε διάρκεια για όσο χρονικό διάστημα απαιτήθηκε για την πλήρη διαβροχή της στερεής πρώτης ύλης από το υγρό διάλυμα και το σχηματισμό ενός ομοιογενούς πολτού. Ακολουθεί χύτευση του πολτού σε κυβικά καλούπια διαστάσεων 50x50x50mm και ήπια δόνηση ώστε να απομακρυνθεί τυχόν εγκλωβισμένος αέρας. Για κάθε σύνθεση παρασκευάζονται 3 κυβικά δοκίμια. Τα δοκίμια διατηρούνται σε θερμοκρασία δωματίου για 2h πριν την σκλήρυνση τους. Στις περιπτώσεις χρήσης των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη, η θερμοκρασία ανέρχεται σταδιακά στους 70°C, ενώ στην περίπτωση χρήσης του αποβλήτου τούβλου ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού, στους 80°C. Μετά από 48 ώρες ακολουθεί σταδιακή ψύξη των δοκιμίων. Στο τέλος της διαδικασίας αυτής τα τελικά προϊόντα απομακρύνονται από τις μήτρες και διατηρούνται αεροστεγώς σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες πριν πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις αντοχών σε θλίψη.

Στον Πίνακα 9 παρατίθενται οι ποσότητες που προστέθηκαν την παρασκευή των γεωπολυμερών, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη. Ο λόγος στερεών/υγρών (s/l) μεταβλήθηκε κατάλληλα ανά περίπτωση ώστε να επιτευχθεί παραπλήσια εργασιμότητα σε όλες τις παρασκευασθέντες πάστες.

### 3.5 Αντικατάσταση διαλύματος ενεργοποίησης με εμπορικούς στερεούς ενεργοποιητές

Στο στάδιο αυτό της διδακτορικής έρευνας εξετάστηκε η αντικατάσταση του διαλύματος ενεργοποίησης από εμπορικούς στερεούς ενεργοποιητές και μίγματα αυτών, για την παραγωγή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας. Δοκιμάστηκαν τα παρακάτω εμπορικά προϊόντα και μίγματα αυτών ως στερεοί ενεργοποιητές, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10,

- άνυδρο μεταπυριτικό νάτριο -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (CAS 6834-92-0),
- πυριτικό νάτριο -  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (CAS No. 6834-92-0)
- πενταένυδρο πυριτικό νάτριο -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (αριθ. CAS 10213-79-3),
- πυριτικό νάτριο -  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  (αριθ. CAS 1344-09-8),
- ανθρακικό νάτριο -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,6%, αριθ. CAS 497-79-8),
- θειικό νάτριο άνυδρο -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (αριθ. CAS 7757-82-6),
- υδροξείδιο του ασβεστίου -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (αριθ. CAS 1305-62-0),
- άνυδρο αργιλικό νάτριο -  $\text{NaAlO}_2$  (αριθ. CAS 11138-49-1) και
- πυριτική παιπάλη-silica fume (Sikafume® -HR, ( $\text{SiO}_2 > 90\%$  w/w),
- υδροξείδιο του νατρίου  $\text{NaOH}$  (αριθ. CAS 1310-73-2,  $\text{NaOH} \geq 98.0\%$  w/w)

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων υπολογίστηκαν με βάση την βέλτιστη διμερή σύνθεση γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας (παράγραφος 3.4.1). Συνεπώς, οι τιμές των παραμέτρων  $\text{Na}/\text{Al}$  και  $[\text{Si}]/\text{Na}_2\text{O}$  παρέμειναν σταθερές. Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η κατάλληλη ώστε να επιτευχθεί παραπλήσια εργασιμότητα σε όλες τις παρασκευασθέντες πάστες.

Πίνακας 10. Σύσταση μονομερών γεωπολυμερικών μιγμάτων με χρήση εμπορικών ενεργοποιητών (% κ.β.)

Τύπος σύνθεσης	FA	Στερεοί ενεργοποιητές										$\text{H}_2\text{O}$
		1SS_COM	1SS5H	2SS_COM	3SS_COM	NH	NC	NS	c	SF	NA	
G1P_1SS_COM	61.3	15.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23.4
G1P_1SS5H_COM	55.9	-	24.5	-	-	-	-	-	-	-	-	19.6
G1P_2SS_COM	63.1	-	-	11.6	-	5.2	-	-	-	-	-	20.0
G1P_2SS_COM_NC	60.0	-	-	11.1	-	-	6.5	-	-	-	-	22.4
G1P_2SS_COM_NC_c	58.2	-	-	10.7	-	-	6.3	-	0.7	-	-	24.1
G1P_2SS_COM_NS	60.1	-	-	11.1	-	-	-	8.8	-	-	-	20.0
G1P_2SS_COM_NS_c	59.1	-	-	10.9	-	-	-	8.6	0.6	-	-	20.7
G1P_2SS_COM_SF_NA	44.8	-	-	8.3	-	-	-	-	-	10.8	7.6	28.6
G1P_3SS_COM_NH	56.5	-	-	-	10.9	6.4	-	-	-	-	-	26.2
G1P_SF_NH	60.2	-	-	-	-	9.7	-	-	-	7.5	-	22.6

\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

### **3.6 Αντικατάσταση διαλύματος ενεργοποίησης με στερεούς ενεργοποιητές από παραπροϊόντα**

#### **3.6.1 Σύνθεση στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα**

Οι πρώτες ύλες επιλέχθηκαν με βασικό κριτήριο το υψηλό περιεχόμενό τους σε πυρίτιο. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές πηγές οξειδίου του πυριτίου: πυριτική παιπάλη, τέφρα φλοιού ρυζιού και απόβλητο γυαλιού. Για την παρασκευή των νέων στερεών ενεργοποιητών αναμίχθηκε κάθε απόβλητο-παραπροϊόν ξεχωριστά με υδροξείδιο του νατρίου και νερό ώστε να δημιουργηθεί ένας πολτός. Στη συνέχεια, ο πολτός υπέστη θερμική κατεργασία για να παραληφθεί το τελικό προϊόν σε στερεή μορφή.

Εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι θερμικής κατεργασίας. Αρχικά, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο. Έπειτα, εξετάστηκε και ένας εναλλακτικός τρόπος κατεργασίας των στερεών ενεργοποιητών, που περιλαμβάνει την χρήση φούρνου μικροκυμάτων. Και για τις δύο μεθόδους θερμικής κατεργασίας έγινε διερεύνηση τριών βασικών παραμέτρων για την βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης: θερμοκρασία/ισχύς κατεργασίας, διάρκεια κατεργασίας και ο μοριακός λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  του μίγματος του στερεού ενεργοποιητή πριν την κατεργασία. Ειδικότερα, η επεξεργασία στο φούρνο είχε εύρος διάρκειας 0,5-3h, θερμοκρασία από 150-450 °C και μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1 και 2. Όσον αφορά την κατεργασία στον φούρνο μικροκυμάτων, η παράμετρος του χρόνου κατεργασίας κυμάνθηκε από 2 έως 20min, εύρος ισχύος από 120 μέχρι 700W και ίδιες τιμές μοριακού λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

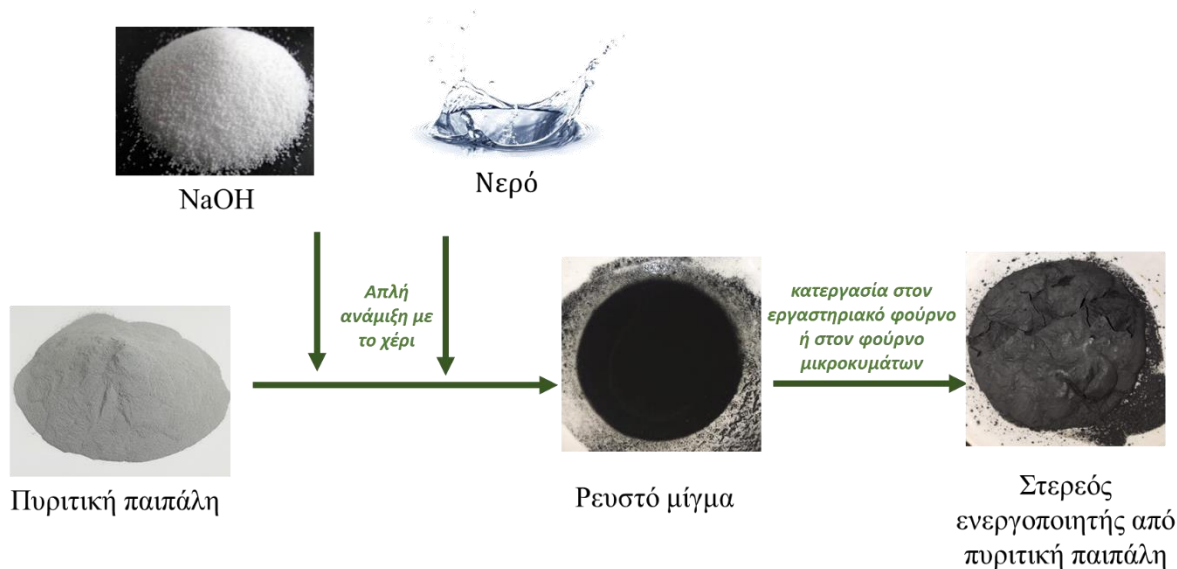
Και στις δύο μεθόδους επεξεργασίας, η μικρότερη διάρκεια επεξεργασίας όλων των στερεών ενεργοποιητών ήταν η ελάχιστη απαιτούμενη για την παραλαβή ενός ξηρού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, το εύρος της θερμοκρασίας και της διάρκειας επιλέχθηκαν για την επιτυχή αφυδάτωση του πολτού των αντιδρώντων. Επίσης, όσον αφορά το εύρος τιμών του μοριακού λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (1-2), επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων αντικατάστασης τους διαλύματος ενεργοποίησης από εμπορικά προϊόντα.

Στους Πίνακες 11, 12 και 13 παρουσιάζονται συνολικά η σύσταση και οι συνθήκες κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των στερεών ενεργοποιητών με πρώτη ύλη την πυριτική παιπάλη, την τέφρα φλοιού ρυζιού και το απόβλητο γυαλιού, αντίστοιχα. Στα Σχήματα 18, 19 και 20 παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια της σύνθεσης.

Πίνακας 11. Ποσότητες υλικών και συνθήκες σύνθεσης στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη

Δείγματα	SF (% κ.β.)	NaOH (% κ.β.)	H <sub>2</sub> O (% κ.β.)	Μοριακός λόγος SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	Θερμοκρασία (°C)	Ισχύς (Watt)	Διάρκεια κατεργασίας
SF_1SS_TT_330C_0.5h	28.5	37.6	33.9	1	330	-	0.5h
SF_1SS_TT_330C_1h	28.5	37.6	33.9	1	330	-	1h
SF_1SS_TT_330C_2h	28.5	37.6	33.9	1	330	-	2h
SF_1SS_TT_330C_3h	28.5	37.6	33.9	1	330	-	3h
SF_1SS_TT_150C_1h	28.5	37.6	33.9	1	150	-	1h
SF_1SS_TT_250C_1h	28.5	37.6	33.9	1	250	-	1h
SF_1SS_TT_450C_1h	28.5	37.6	33.9	1	450	-	1h
SF_2SS_TT_150C_1h	44.4	29.3	26.4	2	330	-	1h
SF_1SS_MT_L_12m	28.5	37.6	33.9	1	-	120	12min
SF_1SS_MT_M_12m	28.5	37.6	33.9	1	-	460	12min
SF_1SS_MT_H_12m	28.5	37.6	33.9	1	-	700	12min
SF_1SS_MT_M_2m	28.5	37.6	33.9	1	-	460	2min
SF_1SS_MT_M_20m	28.5	37.6	33.9	1	-	460	20min
SF_2SS_MT_M_2m	44.4	29.3	26.4	2	-	460	12min

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων



Σχήμα 18. Στάδια σύνθεσης στερεού ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη

Πίνακας 12. Ποσότητες υλικών και συνθήκες σύνθεσης στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού

Δείγματα	RHA (% κ.β.)	NaOH (% κ.β.)	H <sub>2</sub> O (% κ.β.)	Μοριακός λόγος SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	Θερμοκρασία (°C)	Ισχύς (watt)	Διάρκεια κατεργασίας
RHA_1SS_TT_330C_0.5h	30.4	36.6	32.9	1	330		0.5 h
RHA_1SS_TT_330C_1h	30.4	36.6	32.9	1	330	-	1 h
RHA_1SS_TT_330C_2h	30.4	36.6	32.9	1	330	-	2 h
RHA_1SS_TT_330C_3h	30.4	36.6	32.9	1	330	-	3 h
RHA_1SS_TT_150C_1h	30.4	36.6	32.9	1	150	-	1 h
RHA_1SS_TT_250C_1h	30.4	36.6	32.9	1	250	-	1 h
RHA_1SS_TT_450C_1h	30.4	36.6	32.9	1	450	-	1 h
RHA_2SS_TT_330C_1h	46.6	28.1	25.3	2	330	-	1 h
RHA_1SS_MT_M_5m	30.4	36.6	32.9	1	-	460	5 min
RHA_1SS_MT_M_12m	30.4	36.6	32.9	1	-	460	12 min
RHA_1SS_MT_H_5m	30.4	36.6	32.9	1	-	700	5 min
RHA_1SS_MT_H_12m	30.4	36.6	32.9	1	-	700	12 min
RHA_1SS_MT_M_20m	30.4	36.6	32.9	1	-	460	20 min
RHA_2SS_MT_M_5m	46.6	28.1	25.3	2	-	460	5 min

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων



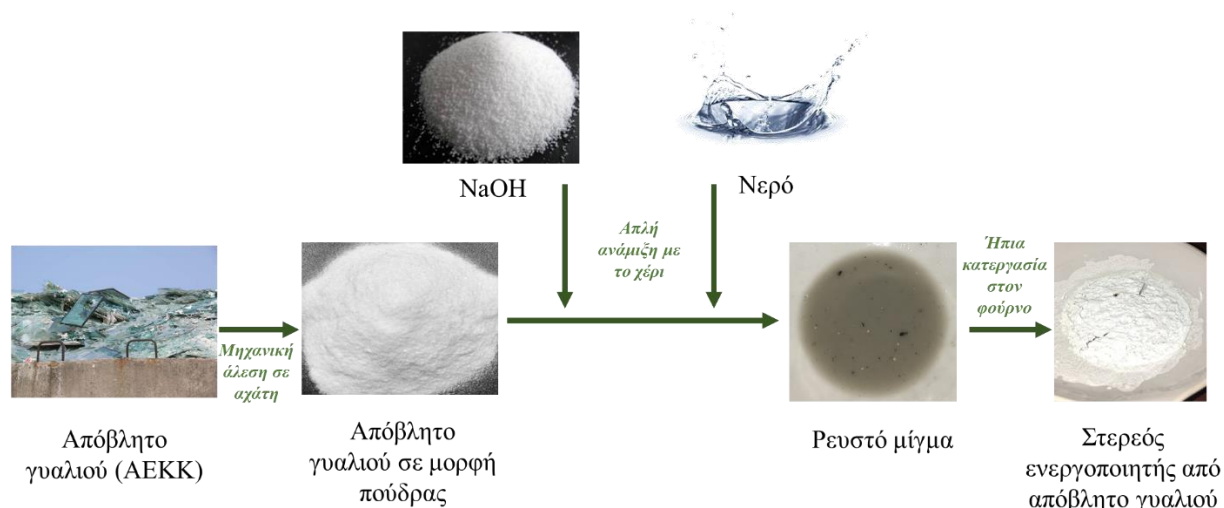
Σχήμα 19. Στάδια σύνθεσης παραγωγής στερεού ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού



Πίνακας 13. Ποσότητες υλικών και συνθήκες σύνθεσης στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού

Δείγματα	WG (% κ.β.)	NaOH (% κ.β.)	H <sub>2</sub> O (% κ.β.)	Μοριακός	Θερμοκρασία (°C)	Διάρκεια θερμικής επεξεργασίας
				λόγος SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O		
WG_1SS_TT_330C_1h	41.0	31.0	28.0	1	330	1h
WG_1SS_TT_330C_2h	41.0	31.0	28.0	1	330	2h
WG_1SS_TT_330C_3h	41.0	31.0	28.0	1	330	3h
WG_1SS_TT_150C_1h	41.0	31.0	28.0	1	150	1h
WG_1SS_TT_250C_1h	41.0	31.0	28.0	1	250	1h
WG_2SS_TT_330C_1h	63.7	19.1	17.2	2	330	1h

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων



Σχήμα 20. Στάδια σύνθεσης παραγωγής στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού

### 3.6.2 Σύνθεση μονομερών γεωπολυμερών

Αρχικά, για να παραληφθεί ένα ομοιογενές ξηρό μίγμα, αναμιγνύονται όλα τα ξηρά συστατικά της εκάστοτε σύνθεσης για 3 λεπτά, σε μίξερ κονιαμάτων (Controls 65-L0005). Στη συνέχεια, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα νερού προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή εργασιμότητα της γεωπολυμερικής πάστας. Έπειτα, ακολουθούνται ακριβώς τα ίδια βήματα με αυτά της διμερούς σύνθεσης (βλ. 3.3.2).

#### 3.6.2.1 Παραγωγή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με στερεό ενεργοποιητή από παραπροϊόντα

Ακολουθούν οι Πίνακες 14, 15 και 16 με περισσότερες πληροφορίες για τις ποσότητες των στερεών υλικών και του νερού που αναμιχθήκαν για την παρασκευή των μονομερών γεωπολυμερών με χρήση των νέων στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα.

Πίνακας 14. Ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση στερεού ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη (% κ.β.)

Τύπος σύνθεσης	FA	SF_SS		NH	H <sub>2</sub> O
		1SS	2SS		
G1P_SF_1SS_TT_150C	63.8	15.9	-	-	20.3
G1P_SF_2SS_TT_150C	59.3	-	10.9	4.9	24.9
G1P_SF_1SS_MT_M	64.0	16.0	-	-	20.0
G1P_SF_2SS_MT_M	57.6	-	10.6	4.7	27.1

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

Πίνακας 15. Ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση στερεού ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού (% κ.β.)

Τύπος σύνθεσης	FA	RHA_SS		NH	H <sub>2</sub> O
		1SS	2SS		
G1P_RHA_1SS_TT_150C	63.4	15.8	-	-	20.8
G1P_RHA_2SS_TT_150C	57.8	-	10.6	4.8	26.8
G1P_RHA_1SS_MT_M	63.9	16.0	-	-	20.1
G1P_RHA_2SS_MT_M	58.0	-	10.7	4.8	26.5

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

Προκειμένου να προσδιοριστεί το δραστικό μέρος των WG\_SS, παρασκευάστηκαν τα παρακάτω τρία γεωπολυμερή:

- G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_100% όπου η συνολική μάζα του στερεού ενεργοποιητή θεωρείται ότι είναι δραστική
- G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_57% όπου μόνο η υδατοδιαλυτή μάζα του ενεργοποιητή θεωρείται δραστική.
- G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_40% όπου μόνο η μάζα του κρυσταλλικού Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> θεωρείται ότι είναι δραστική.

Στα δείγματα G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_57% και G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_40%, προστέθηκε περίσσεια ενεργοποιητή WG\_SS (κατά 43% και 60%, αντίστοιχα) προκειμένου να υπάρχει η ίδια ποσότητα δραστικού ενεργοποιητή σε όλα τα δείγματα.

Πίνακας 16. Ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού (% κ.β.)

Τύπος σύνθεσης	FA	WG_SS	H <sub>2</sub> O
G1P_WG_1SS_TT_150C_100%	61.2	15.3	23.5
G1P_WG_1SS_TT_150C_57%	53.1	23.4	23.5
G1P_WG_1SS_TT_150C_40%	47.1	29.4	23.5

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

### 3.6.2.2 Παραγωγή μονομερών γεωπολυμερών αποβλήτου τούβλου και μετακαολίνη

Για τον έλεγχο του εύρους εφαρμογής των νέων στερεών ενεργοποιητών, χρησιμοποιήθηκαν οι στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη, τέφρα φλοιού ρυζιού και αποβλήτου γυαλιού οι οποίοι προέκυψαν ύστερα από κατεργασία με μικροκύματα για 2min σε 460W, για τον γεωπολυμερισμό αποβλήτου τούβλου και μετακαολίνη. Οι παράμετροι σύνθεσης 2P έχουν προκύψει από προηγούμενες αριστοποιήσεις<sup>19,161,163</sup> και διατηρήθηκαν σταθερές σε όλα τα μονομερή γεωπολυμερή (1P). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν, επίσης, γεωπολυμερή με χρήση του εμπορικού άνυδρου πυριτικού νατρίου (Πίνακας 17).

Πίνακας 17. Μοριακοί λόγοι και ποσότητες μονομερών γεωπολυμερικών μίξεων με χρήση εμπορικού στερεού ενεργοποιητή  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  και στερεών ενεργοποιητών από πυριτικά παραπροϊόντα (% κ.β.)

Τύπος σύνθεσης	Μοριακοί λόγοι			Μίξεις γεωπολυμερών [% κ.β.]						
	Si/Al	Na/Al	Na/(Na+K)	BW	MK	ISS_COM	SF_SS	RHA_SS	WG_SS	H <sub>2</sub> O
G1P_COM_BW	3.1	1.0	1.0	64.9	-	11.4	-	-	-	23.7
G1P_SF_BW	3.1	1.0	1.0	64.9	-	-	11.4	-	-	23.7
G1P_RHA_BW	3.1	1.0	1.0	64.9	-	-	-	12.2	-	24.6
G1P_WG_BW	3.1	1.0	1.0	60.8	-	-	-	-	18.8	20.4
G1P_COM_MK	1.6	1.0	1.0	-	46.7	24.7	-	-	-	28.6
G1P_SF_MK	1.6	1.0	1.0	-	46.7	-	24.7	-	-	28.6
G1P_RHA_MK	1.6	1.0	1.0	-	44.2	-	-	23.4	-	32.4
G1P_WG_MK	1.6	1.0	1.0	-	43.3	-	-	-	40.2	16.5

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

### 3.7 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

#### Φθοροσιμετρία Ακτίνων X

Η χημική σύσταση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα, προσδιορίστηκε μέσω φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) με την χρήση αντίστοιχου οργάνου, μοντέλου Epsilon 1, της Malvern Panalytical.

#### Κοκκομετρική ανάλυση με ακτίνες laser

Ο προσδιορισμός της τελικής κοκκομετρίας των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών και των παραπροϊόντων που βασίστηκε η σύνθεση των στερεών ενεργοποιητών, έγινε με εφαρμογή κοκκομετρικής ανάλυσης, μέσω ακτίνων laser, με χρήση του οργάνου Mastersizer της Malvern Instruments.

#### Προσδιορισμός θλιπτικών αντοχών

Η δοκιμή των τελικών προϊόντων σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη πραγματοποιήθηκε σε ειδική πρέσα της Matest, μοντέλο E181N, με ρυθμό φόρτισης 1,5 KN/s, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ASTM C109. Ο προσδιορισμός των αντοχών σε θλίψη κάθε δείγματος προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων.

#### Περίθλασιμετρία ακτίνων X

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, των στερεών ενεργοποιητών και των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD), με τη χρήση του οργάνου D8 ADVANCE της Bruker το οποίο λειτουργεί με λυχνία CuK $\alpha$ . Οι συνθήκες μέτρησης ήταν συνεχής σάρωση σε εύρος γωνιών 2 $\theta$ , 10-70°, βήμα σάρωσης 0,1°/sec και χρόνο βήματος 1sec. Τα δεδομένα αξιολογήθηκαν με τη χρήση του λογισμικού Diffrac Eva v3.1.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του κρυσταλλικού περιεχομένου των στερεών ενεργοποιητών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού TOPAS, εφαρμόζοντας μέθοδο spiking. Πιο συγκεκριμένα, προστέθηκε στο εκάστοτε εξεταζόμενο δείγμα οξειδίο του ψευδαργύρου ZnO (CAS No 1314-13-2) σε γνωστή ποσότητα (9,9%). Για την λήψη ακτινογραφημάτων ακριβείας οι συνθήκες μέτρησης άλλαξαν και έγινε συνεχής σάρωση σε εύρος γωνιών 2 $\theta$ , 10-70°, με βήμα σάρωσης 0,02°/sec, χρόνο βήματος 1sec και περιστροφή δειγματοφορέα με 15 rot/min.

#### Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

Οι μετρήσεις Φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) έγιναν με Φασματοφωτόμετρο Jasco 4200 Type A. Τα φάσματα FTIR ελήφθησαν σε κυματαριθμό από 400 έως 4000 cm<sup>-1</sup> και ανάλυση 4 cm<sup>-1</sup>. με την τεχνική της παστίλιας KBr. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το προς μελέτη υλικό λειοτριβείται, αναμειγνύεται με KBr και μορφοποιείται σε παστίλια με άσκηση πίεσης 8 t/cm<sup>2</sup>.

Για την ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων FTIR, χρησιμοποιήθηκε γνωστή ποσότητα KBr και ίση με το 98,4% της συνολικής μάζας της παστίλιας. Τα αποτελέσματα, στη συνέχεια, αναλύθηκαν με τη χρήση του λογισμικού OriginPro, το οποίο εξυπηρετεί την εύρεση επικαλυπτόμενων κορυφών στο φάσμα και την ποσοτικοποίηση των επιφανειών τους.

### **Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscope-S.E.M.)**

Για τη μελέτη της μορφολογίας επιλεγμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) JEOL JSM 6380 – LV, σε συνδυασμό με ανιχνευτή EDS (OXFORD LINK ISIS 300). Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν υψηλό κενό, τάση 20 kV και διάμετρος δέσμης 2  $\mu\text{m}$ .

### **Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (solid NMR)**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (solid NMR) είναι μια μέθοδος προσδιορισμού της χημικής δομής, της τρισδιάστατης δομής και της δυναμικής των στερεών και ημιστερεών υλικών. Τα φάσματα NMR MAS στερεάς κατάστασης (magic angle spinning) καταγράφηκαν σε φασματόμετρο VNMRS 600 MHz (Agilent Technologies) χρησιμοποιώντας ανιχνευτή HX CPMAS Varian 3,2 mm. Οι συχνότητες Larmor των πυρήνων  $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  και  $^{27}\text{Al}$  ήταν 599.309 MHz, 158.529 MHz, 119.066 MHz και 156.16 MHz αντιστοίχως. Οι συχνότητες του δείγματος MAS ήταν 20 kHz για τις μετρήσεις 1D και 16 kHz για τις μετρήσεις 2D MQMAS. Ο άξονας μετατόπισης στα φάσματα αναφέρθηκε χρησιμοποιώντας μια εξωτερική αναφορά αδαμαντάνης για  $^1\text{H}$ , NaCl για  $^{23}\text{Na}$ , DSS για  $^{29}\text{Si}$  και Cl-AFm για  $^{27}\text{Al}$ .

Τα φάσματα  $^1\text{H}$  καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ακολουθία παλμών ηχούς Hahn παλμών  $\pi/2$  και  $\pi$  με διάρκεια 3,1  $\mu\text{s}$  και 6,2  $\mu\text{s}$ , αντίστοιχα, 20 σαρώσεις και καθυστέρηση μεταξύ σαρώσεων 10 δευτερολέπτων. Τα φάσματα  $^{23}\text{Na}$  καταγράφηκαν με χρήση αλληλουχίας μονού παλμού  $\pi/2$  με διάρκεια 0,5  $\mu\text{s}$ , 200 σαρώσεις και καθυστέρηση μεταξύ σαρώσεων 20 δευτερολέπτων. Τα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  καταγράφηκαν με χρήση μονής ακολουθίας παλμών  $\pi/2$  με διάρκεια 2,8  $\mu\text{s}$ , 200 σαρώσεις και καθυστέρηση μεταξύ σαρώσεων 300 δευτερολέπτων. Τα φάσματα  $^{27}\text{Al}$  καταγράφηκαν με χρήση ακολουθίας μονού παλμού  $\pi/2$  με διάρκεια 1,0  $\mu\text{s}$ , 1000 σαρώσεις και καθυστέρηση μεταξύ σαρώσεων 1 δευτερολέπτου.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1 Χαρακτηρισμός διμερών γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, απόβλητου τούβλου και μετακαολίνη έχουν μελετηθεί εκτεταμένα στο εργαστήριο. Έχει γίνει αριστοποίηση και των τριών αργιλοπυριτικών υλών με κριτήριο τις μέγιστες μηχανικές αντοχές και πλήρης χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων<sup>19,161,163,164</sup>. Στο Πίνακα 18 φαίνονται οι μέγιστες θλιπτικές αντοχές των διμερών γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τις τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες. Οι διμερείς συνθέσεις αποτελούν «συνθέσεις αναφοράς» σε όλα τα επόμενα στάδια.

Πίνακας 18: Θλιπτικές αντοχές διμερών γεωπολυμερών

Τύπος σύνθεσης	Θλιπτικές αντοχές (MPa)
G_2P_FA	62.2
G_2P_BW	51.1
G_2P_MK	44.4

\* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

### 4.2 Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών με χρήση στερεών εμπορικών ενεργοποιητών

#### 4.2.1 Θλιπτικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 21 φαίνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών των αντοχών σε μονοαξονική θλίψη των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας που παρασκευάστηκαν με διαφορετικά μίγματα εμπορικών στερεών ενεργοποιητών.

Τα αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη έδειξαν ότι γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με χρήση των  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (G1P\_1SS\_COM) ή  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  και NaOH (G1P\_2SS\_COM), παρουσίασαν παρόμοια μηχανική αντοχή με το δείγμα αναφορά G2P. Επομένως, αυτά τα εμπορικά αντιδραστήρια μπορούν να χαρακτηριστούν ως επιτυχημένοι στερεοί ενεργοποιητές για τη σύνθεση μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.

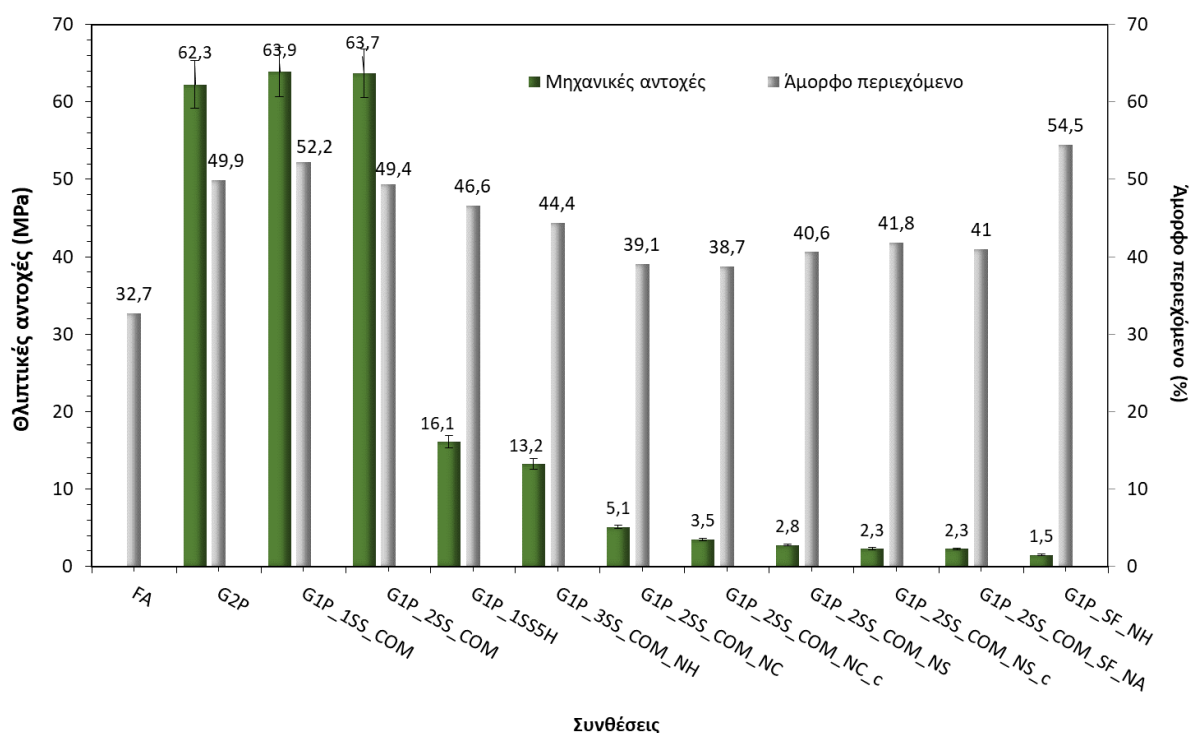
Η χρήση της πενταένυδρης μορφής του  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ως στερεό ενεργοποιητή στο δείγμα G1P\_1SS5H\_COM, οδήγησε σε γεωπολυμερές με μειωμένη μηχανική αντοχή (16,1 MPa). Παρόλο που το συγκεκριμένο αντιδραστήριο έχει τον ίδιο μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  με το 1SS\_COM, η ύπαρξη των κρυσταλλικών νερών μειώνει δραστικά το pH της πάστας του γεωπολυμερούς. Παρομοίως, η χρήση του 3SS\_COM ως στερεό ενεργοποιητή απαίτησε την προσθήκη εξαιρετικά υψηλών ποσοτήτων νερού για την επίτευξη της επιθυμητής εργασιμότητας της πάστας, μειώνοντας την αλκαλικότητα της, και, κατά συνέπεια, τη μηχανική αντοχή του γεωπολυμερούς (2,3 MPa).

Τα προαναφερθέντα ευρήματα είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία όπου αναφέρεται ότι υψηλότερος μοριακός λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  του πυριτικού νατρίου, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αλκαλικότητας της γεωπολυμερικής πάστας, τη βραδύτερη διάλυση της πρώτης ύλης και, κατά συνέπεια, τη χαμηλότερη αντοχή του τελικού προϊόντος<sup>165</sup>. Στην συνέχεια, σε προσπάθεια εξάλειψης του NaOH από τα στερεά μίγματα της μονομερούς σύνθεσης, χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά στερεά αντιδραστήρια όπως  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Κανένα από τα υποκατάστατα

αλκαλίων δεν πέτυχε την κατάλληλη αλκαλικότητα των γεωπολυμερικών παστών για να προωθήσει τη διάλυση της ιπτάμενης τέφρας. Επομένως, τα δείγματα G1P\_2SS\_COM\_NC και G1P\_2SS\_COM\_NS εμφάνισαν σχεδόν πολύ χαμηλή αντοχή σε θλίψη: 2,3 και 2,4 MPa, αντίστοιχα.

Επίσης, για την βελτίωση της μηχανικής αντοχής των δειγμάτων, προστέθηκε Ca(OH)<sub>2</sub> στα στερεά μίγματα που περιείχαν Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, προκειμένου να επιτευχθεί παρόμοια αλκαλικότητα της πάστας, όπως στην περίπτωση χρήσης του NaOH (pH = 13,5). Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε κάποια βελτίωση στα γεωπολυμερή με κωδικό G1P\_2SS\_COM\_NC\_c και G1P\_2SS\_COM\_NS\_c.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η πυριτική παιπάλη ως εναλλακτική πηγή πυριτίου στη θέση του πυριτικού νατρίου, συνοδευόμενη από NaOH ως πηγή νατρίου. Τα παρασκευασμένα γεωπολυμερή (G1P\_SF\_NH και G1P\_SF\_NA) δεν παρουσίασαν υψηλή αντοχή σε θλίψη, παρ' όλο που η πυριτική παιπάλη αποτελείται κυρίως από δραστικό άμορφο πυρίτιο. Συγκεκριμένα, μόνο το δείγμα G1P\_SF\_NH κατάφερε να επιτύχει αντοχή σε θλίψη μεγαλύτερη από 10 MPa. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο τύπος της πυριτικής παιπάλης που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μελέτη περιέχει μικρές ποσότητες ελεύθερου πυριτίου (< 0,7%) που δρα ως παράγοντας αφρισμού όταν βρίσκεται σε αλκαλικό περιβάλλον, επηρεάζοντας το πορώδες και τη μηχανική αντοχή του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 21. Θλιπτικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών που παράχθηκαν με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών

Επιπλέον, στο Σχήμα 21 παρατηρήθηκε μεταβολή της άμορφης φάσης μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και των τελικών προϊόντων. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα γεωπολυμερικά προϊόντα παρουσίασαν υψηλότερο άμορφο περιεχόμενο σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα (32,7%). Τα δείγματα που εμφάνισαν υψηλή αντοχή σε θλίψη έχουν υψηλότερο άμορφο περιεχόμενο σε σύγκριση με αυτά που παρουσίασαν χαμηλή μηχανική αντοχή. Για παράδειγμα, το G1P\_1SS\_COM χαρακτηρίζεται από υψηλή αμορφότητα (52,2%) ενώ το G1P\_3SS\_COM έχει μικρότερο άμορφο

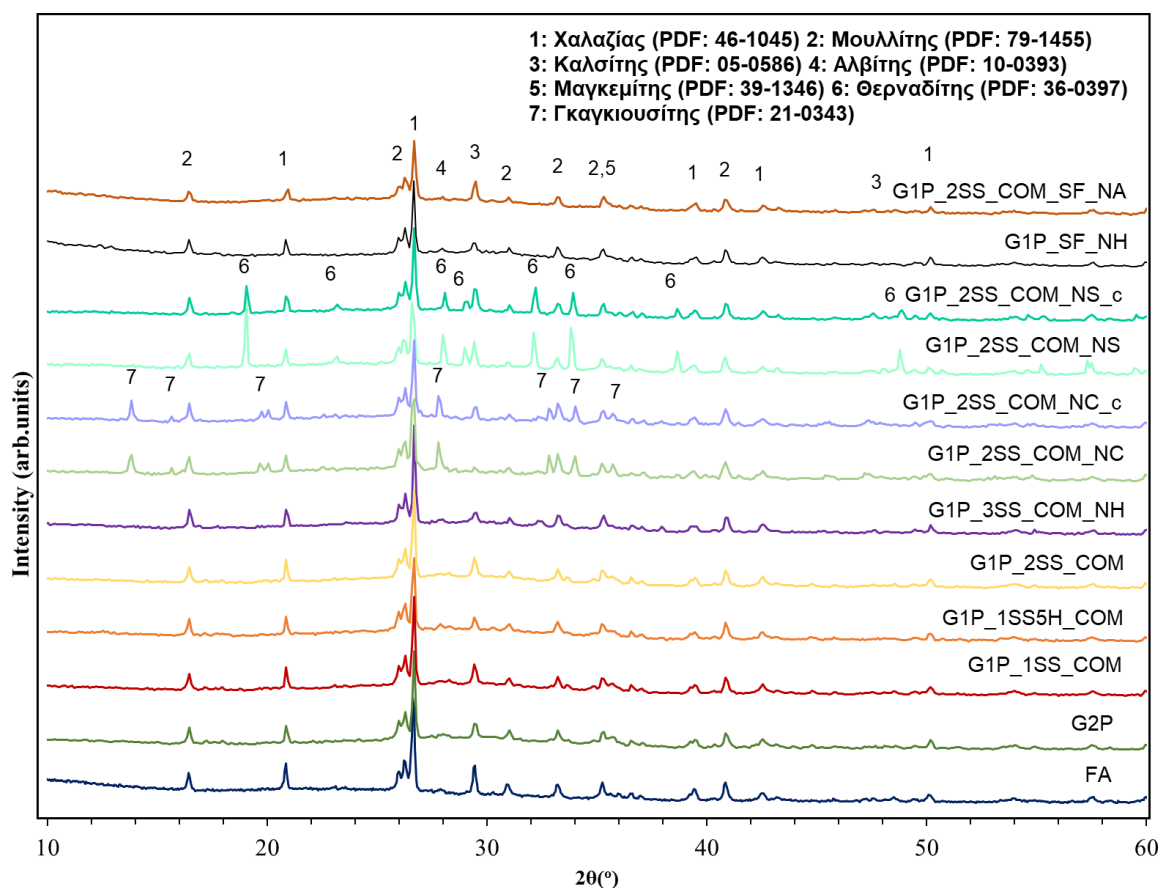
περιεχόμενο (44,4%), ακολουθώντας την τάση των αποτελεσμάτων μηχανικής αντοχής. Συνεπώς, υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του βαθμού γεωπολυμερισμού και της άμορφης φάσης των γεωπολυμερικών προϊόντων.

Στην περίπτωση του δείγματος με πυριτική παιπάλη, το υψηλό ποσοστό άμορφης φάσης στα γεωπολυμερή οφείλεται στην άμορφη φάση της πυριτικής παιπάλης η οποία δεν συμμετέχει στον γεωπολυμερισμό, όπως φαίνεται και από τις χαμηλή τελική αντοχή σε θλίψη.

#### 4.2.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X μονομερών γεωπολυμερών

Το Σχήμα 22 παρουσιάζει τα φάσματα ακτίνων X της ιπτάμενης τέφρας, του γεωπολυμερούς αναφοράς (G2P) και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με εμπορικούς στερεούς ενεργοποιητές (G1P).

Όλες οι ορυκτολογικές φάσεις της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης εξακολουθούν να υπάρχουν στα γεωπολυμερικά προϊόντα (χαλαζίας, μουλλίτης, ασβεστίτης, αλβίτης και μαγκεμίτης). Η ανίχνευση των στερεών ενεργοποιητών  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  στα τελικά προϊόντα, υποδεικνύει την μη συμμετοχή τους στον γεωπολυμερισμό και εξηγεί τις χαμηλές αντοχές των αντίστοιχων γεωπολυμερών.



Σχήμα 22. Διαγράμματα XRD της ιπτάμενης τέφρας, της διμερούς σύνθεσης αναφοράς και των μονομερών συνθέσεων με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών



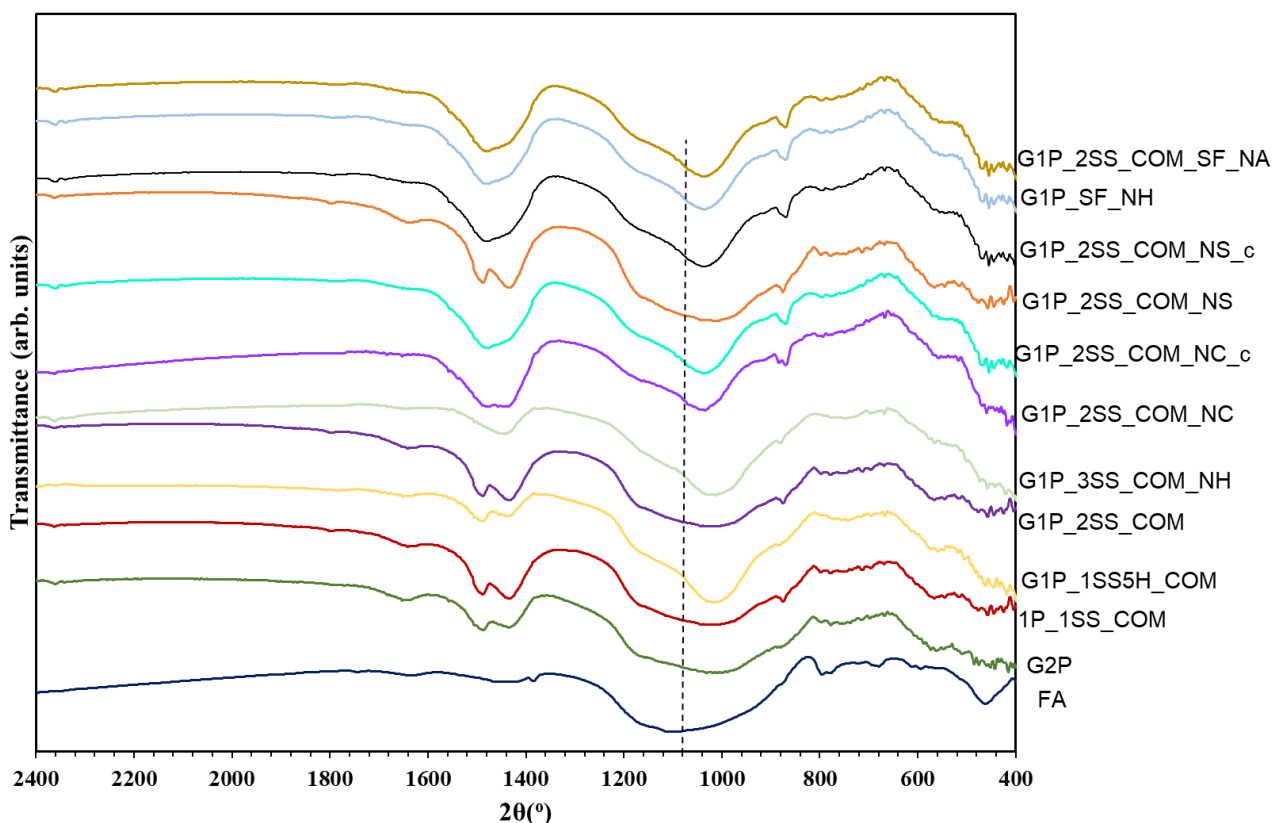
### 4.2.3 Φασματοσκοπία υπερόθρου μονομερών γεωπολυμερών

Το Σχήμα 23 παρουσιάζει τα φάσματα FTIR της ιπτάμενης τέφρας και των γεωπολυμερικών προϊόντων. Η κορυφή απορρόφησης στα  $1650\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με τις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού ενώ οι κορυφές απορρόφησης γύρω στα  $1450\text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με τις ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις των ανθρακικών ιόντων.

Επιπλέον, η ευρεία κορυφή απορρόφησης στα  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις Si – O – T (T: Si ή Al σε τετραεδρική διάταξη) και είναι τυπική στο φάσμα των πυριτικών γυαλιών<sup>166,167</sup>. Η κορυφή στα  $560\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με τις συμμετρικές δονήσεις των Al – O – Si του μουλλίτη ή ενώσεων που μοιάζουν με μουλλίτη<sup>167</sup>.

Στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας υπάρχουν επιπλέον κορυφές στα  $800, 780$  και  $460\text{ cm}^{-1}$ , ενδεικτικές των συμμετρικών δονήσεων τάσης και ασύμμετρων δονήσεων κάμψης του Si – O – T, αντίστοιχα.

Η περιοχή ενδιαφέροντος τόσο για τα δείγματα πρώτης ύλης όσο και για τα γεωπολυμερή βρίσκεται στην περιοχή  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . Μετά τον γεωπολυμερισμό αυτή η περιοχή απορρόφησης υφίσταται σημαντικές αλλοιώσεις. Σε όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα υπάρχει μια μετατόπιση αυτής της κορυφής σε χαμηλότερους κυματαριθμούς που αποκαλύπτει τον εμπλουτισμό της γεωπολυμερικής μήτρας σε δεσμούς Si-O-Al. Στην περίπτωση των δειγμάτων με υψηλή μηχανική αντοχή (G2P, G1P\_1SS\_COM και G1P\_2SS\_COM) αυτή η περιοχή απορρόφησης γίνεται ευρύτερη αποκαλύπτοντας τη λιγότερο τακτική δομή της γεωπολυμερικής μήτρας.



Σχήμα 23. Διαγράμματα FTIR της ιπτάμενης τέφρας, της διμερούς σύνθεσης αναφοράς και των μονομερών συνθέσεων με χρήση εμπορικών στερεών ενεργοποιητών

Επιπροσθέτως, η κορυφή απορρόφησης στα  $875\text{ cm}^{-1}$  εμφανίστηκε μόνο σε προϊόντα γεωπολυμερών, σχετίζεται με τις συμμετρικές εκτατικές δονήσεις του Al – O και αποτελεί ένδειξη γεωπολυμερισμού<sup>166</sup>. Στην περίπτωση

δειγμάτων που περιέχουν  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , οι κορυφές που σχετίζονται με τις ομάδες  $(\text{CO}_3)^{2-}$  εντείνονται, ενώ υπάρχουν νέες (δονήσεις κάμψης  $\nu_2$  στα  $865 \text{ cm}^{-1}$ ). Στα φάσματα των γεωπολυμερών που παρήχθησαν με τους στερεούς ενεργοποιητές  $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  και  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ή  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , G1P\_2SS\_COM\_NS και G1P\_2SS\_COM\_NS\_c, δειγμάτων εμφανίζονται επιπλέον κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις του  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  στα  $1128 \text{ cm}^{-1}$  (ασύμμετρες δονήσεις τάσης του  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ), στα  $638 \text{ cm}^{-1}$  (συμμετρικές δονήσεις τάσης  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ) και στα  $615 \text{ cm}^{-1}$  (ασύμμετρες δονήσεις κάμψης του  $(\text{SO}_4)^{2-}$ )<sup>168</sup>.

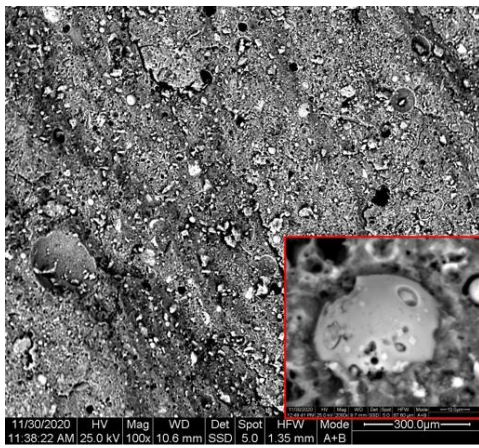
#### 4.2.4 Μικροδομή μονομερών γεωπολυμερών

Το Σχήμα 24 παρουσιάζει τις απεικονίσεις SEM των δειγμάτων (α) G2P, (β) G1P\_2SS\_COM, (γ) G1P\_1SS5H\_COM και (δ) G1P\_SF\_NH που πέτυχαν αντοχή σε θλίψη μεγαλύτερη από 10 MPa.

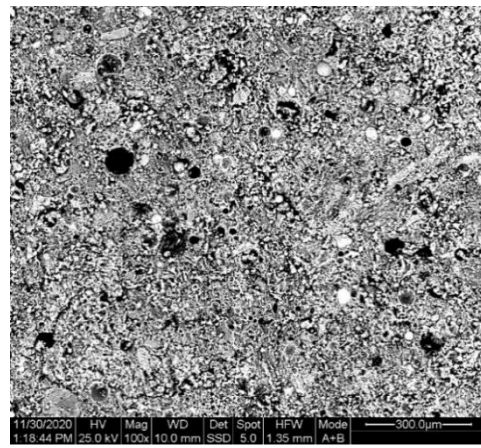
Το δείγμα G2P (Σχήμα 24α) παρουσιάζει μια ομοιογενή και συμπαγή δομή που αποτελείται από λίγα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας που δεν έχουν αντιδράσει, τα οποία είναι καλά ενσωματωμένα στη μήτρα του γεωπολυμερούς. Τα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας που δεν αντέδρασαν, κυρίως ο χαλαζίας και ο μουλλίτης, δρουν ως μικροσυσσωματώματα που ενισχύουν τη δομή του γεωπολυμερούς<sup>163</sup>. Οι περισσότερες σφαίρες ιπτάμενης τέφρας (Σχήμα 24α, πλαίσιο) βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο αντίδρασης, υποδεικνύοντας τον υψηλό βαθμό γεωπολυμερισμού, που επιβεβαιώνεται από την εξαιρετική μηχανική απόδοση του υλικού. Το δείγμα G1P\_2SS\_COM (Σχήμα 24β) που επιτυγχάνει την ίδια μηχανική συμπεριφορά με το G2P παρουσιάζει επίσης παρόμοια μορφολογία. Η ανάλυση EDS σε διαφορετικά σημεία των γεωπολυμερών G2P και G1P\_2SS\_COM έδειξε παρόμοια στοιχειομετρία (Si:Al:Na ~ 17:8:10).

Στην περίπτωση του G1P\_1SS5H\_COM (Σχήμα 24γ), η δομή του γεωπολυμερούς είναι περισσότερο πορώδης (διάμετρος πόρων ~ 400-500  $\mu\text{m}$ ) ενώ υπάρχουν σωματίδια πυριτικού νατρίου που δεν αντέδρασαν (Σχήμα 24γ, πλαίσιο), με συνέπεια το δείγμα να παρουσιάζει μειωμένη μηχανική αντοχή. Το αυξημένο πορώδες μπορεί να αποδοθεί στην απελευθέρωση των κρυσταλλικών νερών που παγιδεύτηκε στην γεωπολυμερική μήτρα και εξατμίστηκε κατά την σκλήρυνση του δείγματος.

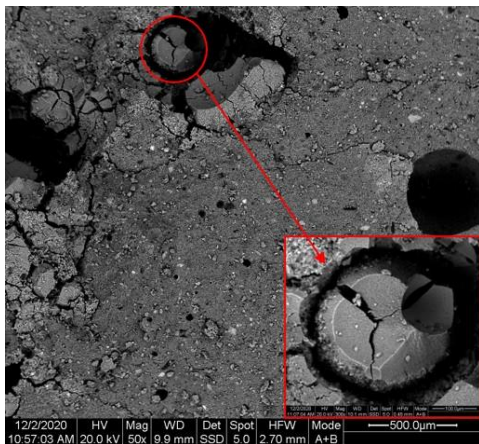
Το δείγμα G1P\_SF\_NH (Σχήμα 24δ) παρουσίασε επίσης μια σχετικά περισσότερο πορώδη δομή σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Η πυριτική παιπάλη δρα ως αφριστικός παράγοντας όταν έρχεται σε επαφή με ένα αλκαλικό μέσο, εκλύεται αέριο υδρογόνο και σχηματίζονται οι πόροι. Μια πιο προσεκτική ματιά στο υλικό (Σχήμα 24δ, πλαίσιο 1) αποκάλυψε ότι μεγάλη ποσότητα σωματιδίων πυριτικής παιπάλης (σφαίρες διαμέτρου ~ 5  $\mu\text{m}$ ) δεν συμμετείχε στη σύνθεση του γεωπολυμερούς. Επιπλέον, σωματίδια ιπτάμενης τέφρας παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητα, υποδεικνύοντας τον ανεπιτυχή γεωπολυμερισμό της (Σχήμα 24δ, πλαίσιο 2). Όπως φαίνεται από την ανάλυση SEM, η ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής των γεωπολυμερών σχετίζεται στενά με τη μικροδομή των δειγμάτων.



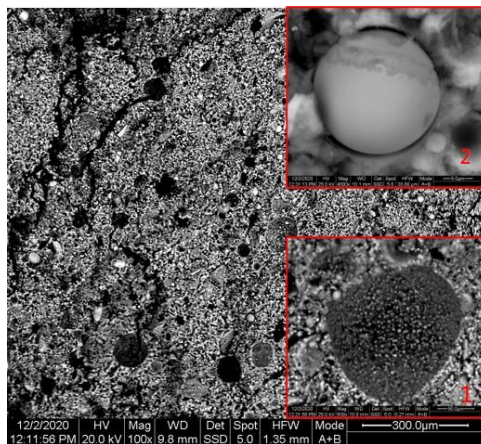
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 24. Απεικονίσεις SEM επιλεγμένων γεωπολυμερών: (α) G2P, (β) GIP\_2SS\_COM, (γ) GIP\_ISS5H\_COM και (δ) GIP\_SF\_NH.

Συμπερασματικά, τα στερεά εμπορικά προϊόντα που αντικατέστησαν επιτυχώς το διάλυμα ενεργοποίησης κατά τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας είναι το  $Na_2SiO_3$  και το μίγμα  $Na_2Si_2O_5$  με  $NaOH$ , καθώς κατάφεραν να προσφέρουν την απαραίτητη αλκαλικότητα στην γεωπολυμερική πάστα. Τα υπόλοιπα προϊόντα δεν δημιούργησαν τις απαιτούμενες αλκαλικές συνθήκες για ξεκινήσουν οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις, λόγω μειωμένης δραστηριότητας.

### 4.3. Χαρακτηρισμός στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα

#### 4.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Ο χαρακτηρισμός των νέων στερεών ενεργοποιητών ξεκίνησε με τον προσδιορισμό του κρυσταλλικού περιεχομένου τους. Για λόγους σύγκρισης, εξετάστηκαν και τα εμπορικά προϊόντα που πέτυχαν τις καλύτερη ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και, κατά συνέπεια, τις καλύτερες μηχανικές αντοχές. Βάσει των αποτελεσμάτων (Πίνακας 19) η βασική διαφορά των στερεών ενεργοποιητών  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  είναι η μορφή του πυριτικού νατρίου. Ο ενεργοποιητής με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$  (1SS\_COM) παρουσιάζει 50,90% κρυσταλλικό περιεχόμενο ενώ ο ενεργοποιητής με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  (2SS\_COM) είναι καθ' όλα άμορφος.

Πίνακας 19. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο εμπορικών στερεών ενεργοποιητών

Εμπορικοί στερεοί ενεργοποιητές	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	Άμορφότητα (%)
1SS_COM	50.90	49.10
2SS_COM	0.00	100.00

\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

##### 4.3.1.1 Στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη

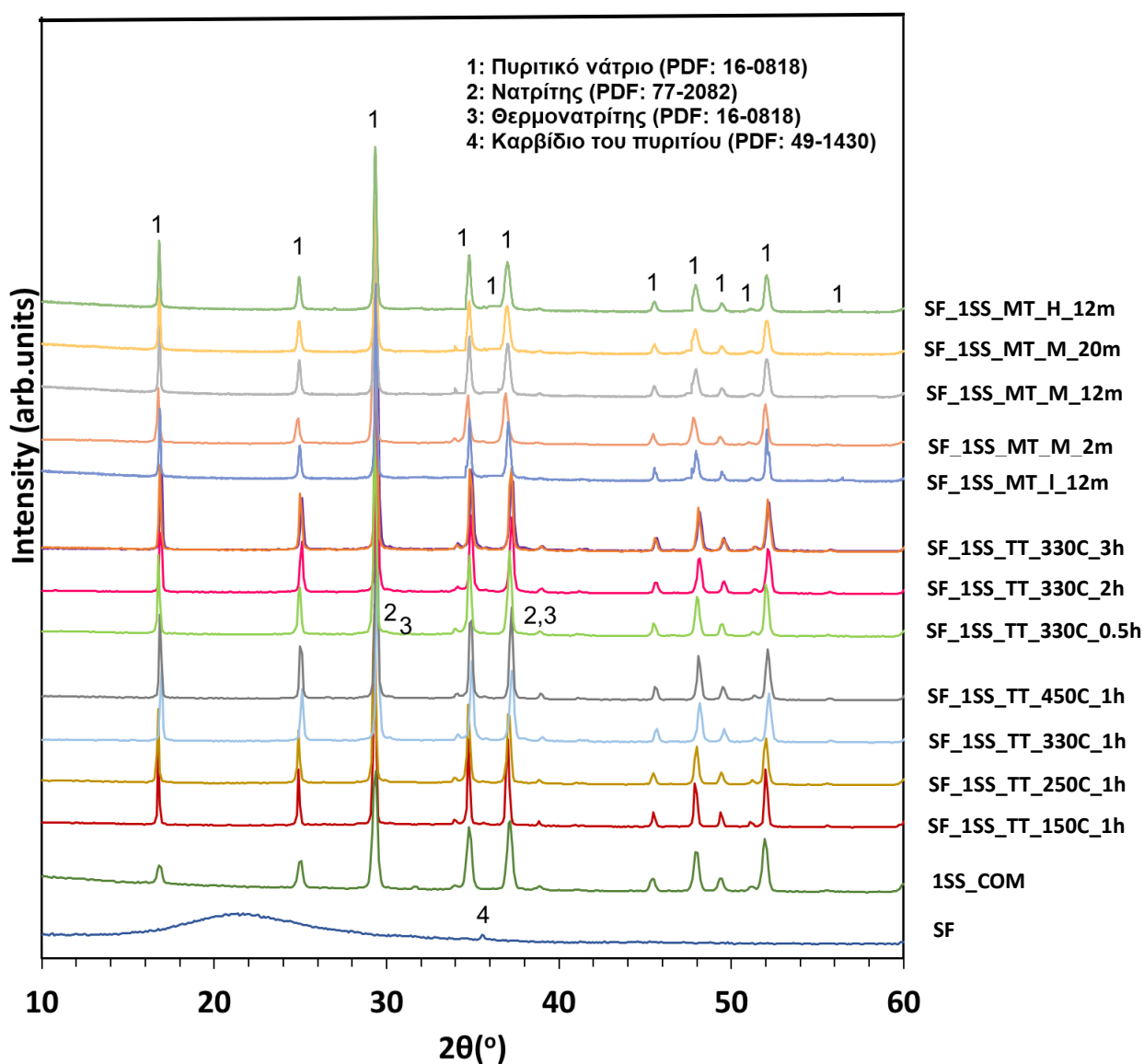
Τα Σχήματα 25 και 26 παρουσιάζουν τα διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1 και 2, αντίστοιχα, μετά από θερμική επεξεργασία και επεξεργασία με μικροκύματα. Επίσης, στον Πίνακα 20 φαίνονται τα αποτελέσματα της ποσοτικοποίησης των κρυσταλλικών φάσεων των διαφορετικών δειγμάτων.

Το διάγραμμα της πυριτικής παιπάλης παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στις  $2\theta \approx 21^\circ$  που είναι ενδεικτική του άμορφου οξειδίου του πυριτίου. Όσον αφορά τα πυριτικά προϊόντα με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , ανεξάρτητα από τη μέθοδο επεξεργασίας ή τις εφαρμοζόμενες παραμέτρους, η πυριτική παιπάλη μετατράπηκε επιτυχώς σε κρυσταλλικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , όμοιο με το εμπορικό προϊόν 1SS\_COM. Στην περίπτωση των θερμικά επεξεργασμένων σε εργαστηριακό φούρνο δειγμάτων, ποσοτικοποιήθηκαν ίχνη ανθρακικού νατρίου,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και μονοένυδρου ανθρακικού νατρίου,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (< 4 % w/w) λόγω της ενανθράκωσης του υδροξειδίου του νατρίου. Ωστόσο, η ενανθράκωση δεν έλαβε χώρα κατά την δημιουργία στερεών ενεργοποιητών με χρήση του φούρνου μικροκυμάτων, καθώς δεν ανιχνεύθηκαν ανθρακικά άλατα στα πρότυπα XRD τους. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην περιορισμένη έκθεση αυτών των συγκεκριμένων δειγμάτων στην ατμόσφαιρα, καθώς η επεξεργασία διαρκεί λιγότερο από 20 λεπτά.

Όσον αφορά τους στερεούς ενεργοποιητές με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , είναι προφανές ότι παρασκευάστηκαν προϊόντα με υψηλότερη κρυσταλλικότητα σε σύγκριση με τα εμπορικά Επιπλέον, η θερμική επεξεργασία είναι πιο αποτελεσματική για την παρασκευή δειγμάτων υψηλής κρυσταλλικότητας (62-81%), σε σύγκριση με την επεξεργασία με μικροκύματα (50-70%). Το πυριτικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  είναι η κύρια κρυσταλλική φάση, και σε ορισμένες περιπτώσεις η μοναδική, που χαρακτηρίζει τη σύνθεση των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη.

Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 150°C στους 450°C, αύξησε την περιεκτικότητα των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων σε κρυσταλλικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  κατά 37%. Με παρόμοιο τρόπο, στα δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με μικροκύματα, η περιεκτικότητα σε κρυσταλλικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ενισχύθηκε κατά 38% όταν η ισχύς της πηγής μικροκυμάτων άλλαξε από 120W σε 460W. Η περαιτέρω αύξηση της ισχύος δεν έδωσε καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της κρυσταλλικής περιεκτικότητας.

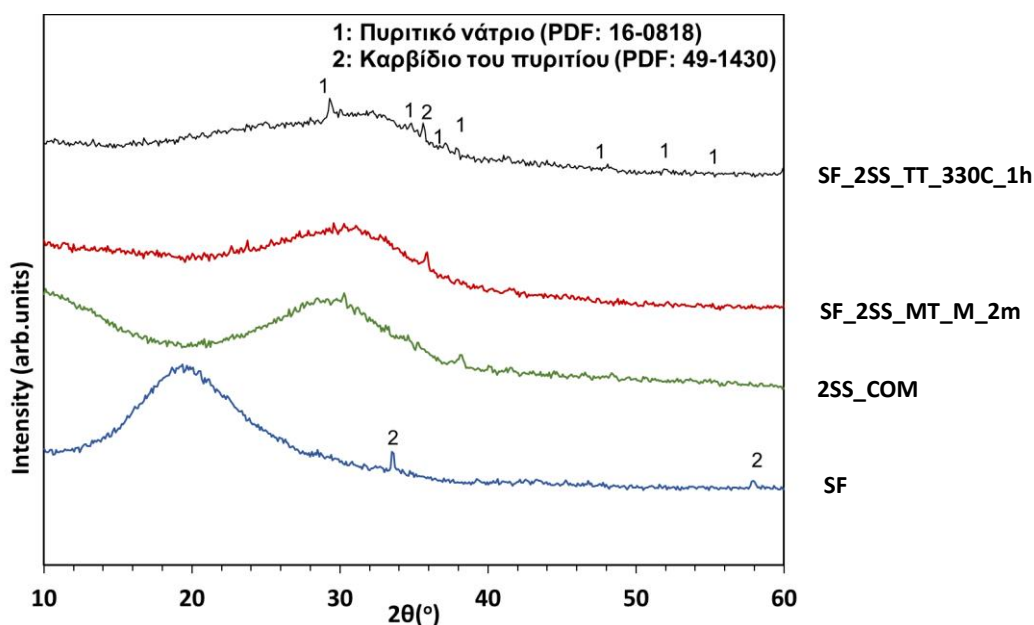
Η επίδραση της διάρκειας της επεξεργασίας του ρευστού μίγματος στο κρυσταλλικό περιεχόμενο  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη δεν ήταν τόσο έντονη σε σχέση με τη θερμοκρασία ή την ισχύ των μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα, η αύξηση της διάρκειας της επεξεργασίας, από 0,5 σε 1 ώρα, στα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα οδήγησε σε αύξηση του κρυσταλλικού  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  των στερεών ενεργοποιητών κατά 16 %. Ομοίως, μια μεταβολή της διάρκειας της επεξεργασίας, από 2 σε 12 λεπτά, σε δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με μικροκύματα οδήγησε σε αύξηση της κρυσταλλικής φάσης κατά 25%. Περαιτέρω αύξηση της διάρκειας επεξεργασίας, και στις δύο μεθόδους, δεν αύξησε την κρυσταλλικότητα των στερεών ενεργοποιητών.



Σχήμα 25. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1

Όσον αφορά την επίδραση της μοριακής αναλογίας  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , τα προϊόντα με  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$  χαρακτηρίστηκαν από υψηλή κρυσταλλικότητα (>50%) ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν με  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  είναι σχεδόν εντελώς άμορφα, ακολουθώντας τη δομή των αντίστοιχων εμπορικών προϊόντων (1SS\_COM και 2SS\_COM, αντίστοιχα).

Επιπλέον, οι στερεοί ενεργοποιητές με αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  (Σχήμα 26) παρουσιάζουν υψηλή αμορφότητα όπως το εμπορικό προϊόν 2SS\_COM. Παρατηρείται μια μετατόπιση της άμορφης κορυφής της πυριτικής παιπάλης σε υψηλότερες γωνίες περίθλασης ( $2\theta \approx 29^\circ$ ) και για τα δύο προϊόντα που παρασκευάστηκαν με  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ . Το γεγονός ότι η άμορφη περιοχή μετατοπίζεται από το  $2\theta \approx 20^\circ$  που είναι η κύρια κορυφή του χαλαζία, στο  $2\theta \approx 30^\circ$  που είναι η κορυφή του κρυσταλλικού πυριτικού νατρίου, υποδηλώνει την αναδιοργάνωση του πλέγματος και την συμμετοχή του νατρίου στην νέα άμορφη φάση.



Σχήμα 26. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2

Πίνακας 20. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο στερεών ενεργοποιητών πυριτικής παιπάλης

Δείγματα	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O (%)	Αμορφότητα (%)
<b>Εμπορικοί ενεργοποιητές</b>				
1SS_COM	50.90	-	-	49.10
2SS-COM	-	-	-	100.00
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε εργαστηριακό φούρνο</b>				
SF_1SS_TT_330C_0.5h	66.71	3.65	1.14	28.49
SF_1SS_TT_330C_1h	77.35	1.91	1.75	18.98
SF_1SS_TT_330C_2h	71.04	2.67	0.43	25.85
SF_1SS_TT_330C_3h	72.29	1.56	0.16	25.98
SF_1SS_TT_150C_1h	58.97	2.24	0.64	38.15
SF_1SS_TT_250C_1h	69.48	3.20	0.43	26.89
SF_1SS_TT_450C_1h	80.91	1.91	0.01	17.17
SF_2SS_TT_330C_1h	1.76	0.00	0.00	98.24
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε φούρνο μικροκυμάτων</b>				
SF_1SS_MT_M_2min	56.10	-	-	43.90
SF_1SS_MT_H_2min	52.60	-	-	43.00
SF_1SS_MT_L_12min	50.30	-	-	49.70
SF_1SS_MT_M_12min	69.90	-	-	30.10
SF_1SS_MT_H_12min	66.70	-	-	33.30
SF_1SS_MT_M_20min	64.30	-	-	35.70
SF_2SS_MT_M_2min	0.00	-	-	100.00
SF	-	-	-	100.00

\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

#### 4.3.1.2 Στερεοί ενεργοποιητές από τέφρα φλοιού ρυζιού

Στα Σχήματα 27 και 28 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού με μοριακή αναλογία SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ίση με 1 και 2 αντίστοιχα.

Η τέφρα φλοιού ρυζιού RHA χαρακτηρίζεται από απόλυτη αμορφότητα και παρουσιάζει την ίδια κορυφή με την πυριτική παιπάλη, δηλαδή στις 2θ ≈21°, που συνδέεται με το άμορφο οξείδιο του πυριτίου. Κατά την αλκαλική σύντηξη της, μετατράπηκε σε ένα νέο προϊόν με αυξημένη κρυσταλλικότητα και υψηλό περιεχόμενο σε πυριτικό νάτριο.

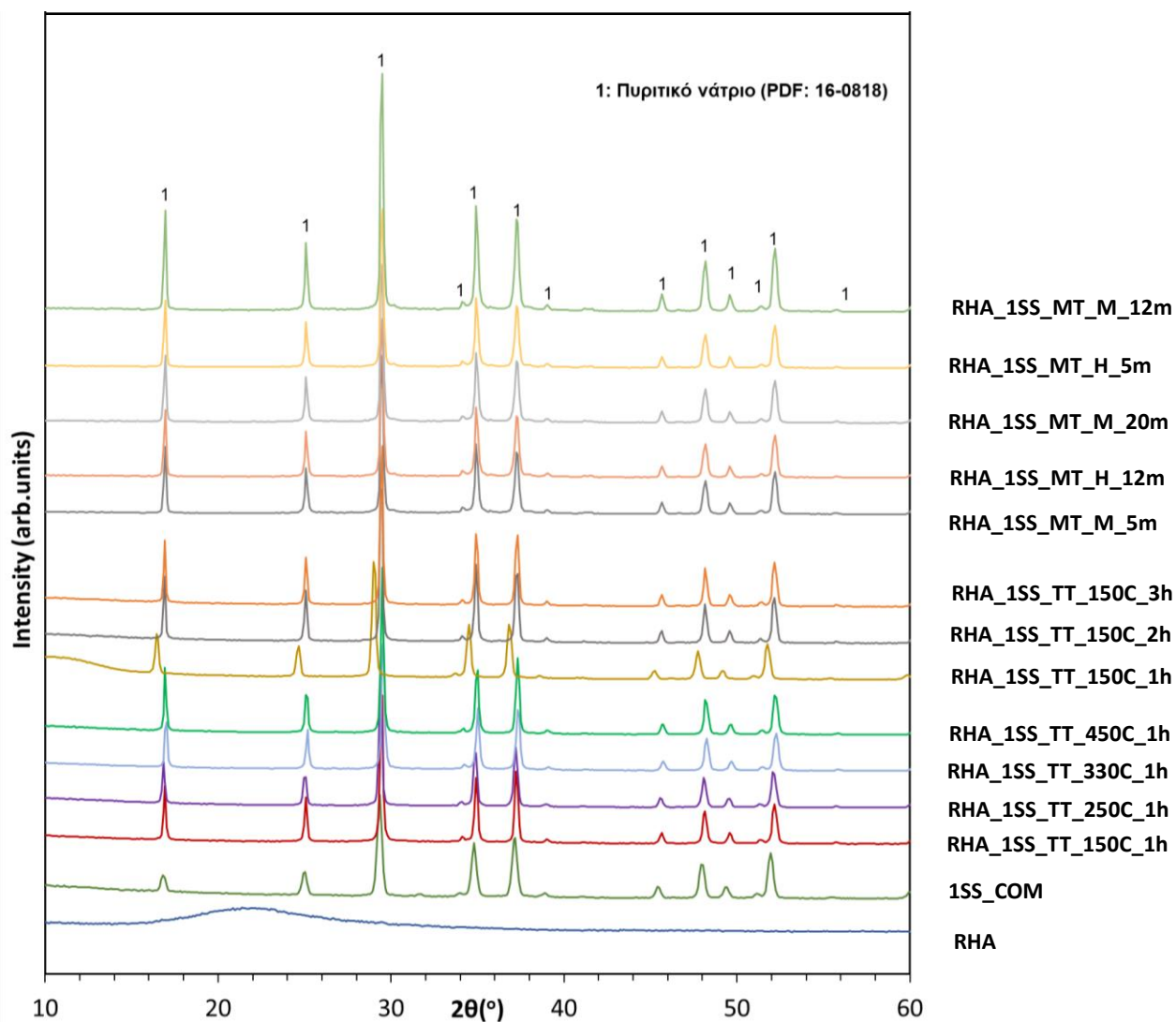
Κατά την επεξεργασία του μίγματος της τέφρας φλοιού ρυζιού με το καυστικό νάτριο σε εργαστηριακό φούρνο, εξετάστηκαν διαφορετικές παράμετροι. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας, το κρυσταλλικό περιεχόμενο του ξηρού προϊόντος αυξάνεται και γίνεται ίσο με 76%. Με την μεταβολή του χρόνου κατεργασίας του αρχικού πολτού, φάνηκε πως στην μία ώρα επεξεργασίας, μεγιστοποιείται η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος, και, έπειτα, στις δύο και τρεις ώρες επεξεργασίας η κρυσταλλικότητα μειώνεται κατά 13% στο σύνολο.

Κατά την παραγωγή των στερεών ενεργοποιητών μέσω κατεργασίας σε φούρνο μικροκυμάτων, διαπιστώθηκε ότι ο απαιτούμενος ελάχιστος χρόνος κατεργασίας ήταν τα 5 λεπτά (και όχι 2 λεπτά όπως συνέβη στην περίπτωση της πυριτικής παιπάλης). Επίσης, δεν κατέστη δυνατή η παραλαβή ενός ξηρού προϊόντος με την εφαρμογή της

χαμηλότερης ισχύος (120W), όπως στην περίπτωση της πυριτικής παιπάλης. Ακόμα, κατά την αύξηση της ισχύος επεξεργασίας, το κρυσταλλικό περιεχόμενο των στερεών ενεργοποιητών αυξήθηκε.

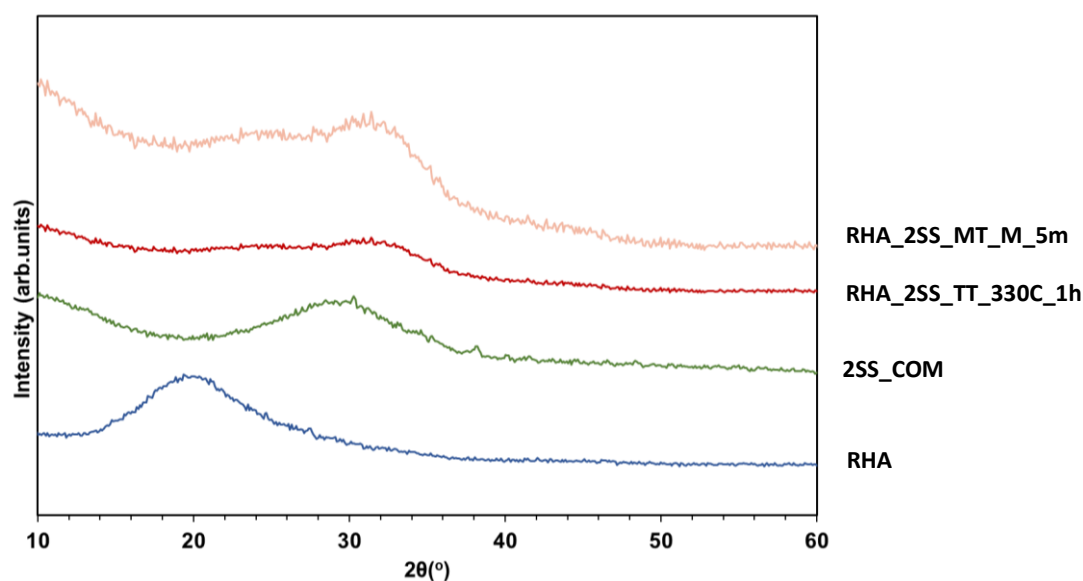
Επιπλέον, οι στερεοί ενεργοποιητές με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  (Σχήμα 28) παρουσιάζουν υψηλή αμορφότητα όπως το εμπορικό προϊόν 2SS\_COM. Επίσης, παρατηρείται μια μετατόπιση της άμορφης κορυφής της τέφρας φλοιού ρυζιού σε υψηλότερες γωνίες περίθλασης ( $2\theta \approx 29^\circ$ ) και για τα δύο προϊόντα που παρασκευάστηκαν με  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ . Αυτή η μετατόπιση υποδηλώνει, όπως έχει αναφερθεί, την συμμετοχή του νατρίου στη νέα άμορφη φάση που σχηματίζεται παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού.

Στον Πίνακα 21 φαίνονται αναλυτικά οι ποσότητες της κρυσταλλικής και άμορφης φάσης των προϊόντων αυτών.



Σχήμα 27. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1





Σχήμα 28: Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού με μοριακό λόγο  $SiO_2/Na_2O$  ίσο με 2

Πίνακας 21. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο στερεών ενεργοποιητών τέφρας φλοιού ρυζιού

Δείγματα	$Na_2SiO_3$ (%)	Αμορφότητα (%)
<b>Εμπορικοί Ενεργοποιητές</b>		
1SS_COM	50.90	49.10
2SS_COM	-	100.00
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε εργαστηριακό φούρνο</b>		
RHA_1SS_TT_330C_0.5h	59.85	40.00
RHA_1SS_TT_330C_1h	76.09	23.91
RHA_1SS_TT_330C_2h	67.31	32.70
RHA_1SS_TT_330C_3h	66.94	33.06
RHA_1SS_TT_150C_1h	66.80	33.20
RHA_1SS_TT_250C_1h	68.93	31.07
RHA_1SS_TT_450C_1h	75.50	24.50
RHA_2SS_TT_330C_1h	-	100.00
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε φούρνο μικροκυμάτων</b>		
RHA_1SS_MT_M_5min	56.82	43.90
RHA_1SS_MT_H_5min	57.99	43.00
RHA_1SS_MT_M_12min	67.13	30.10
RHA_1SS_MT_H_12min	70.68	33.30
RHA_1SS_MT_M_20min	53.93	35.70
RHA_2SS_MT_M_5min	-	100.00
<b>RHA</b>	-	100.00

\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

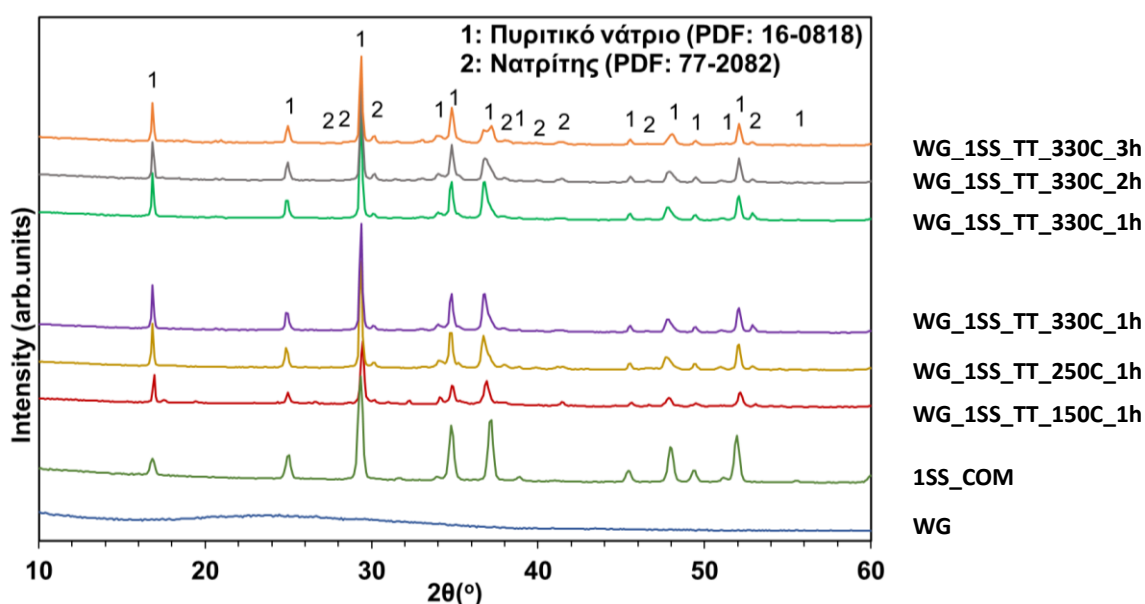
#### 4.3.1.3 Στερεοί ενεργοποιητές από απόβλητο γυαλιού

Όπως και στα υπόλοιπα πυριτικά παραπροϊόντα, έτσι και για την παρασκευή των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού, δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες θερμικής επεξεργασίας. Ωστόσο, η θερμική κατεργασία σε φούρνο μικροκυμάτων δεν εφαρμόστηκε στον συγκεκριμένο τύπο δειγμάτων. Κατά την εκτέλεση δοκιμαστικών πειραμάτων παρατηρήθηκαν σπινθήρες και κάψιμο της κάψας που έφερε το δείγμα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν το υλικό, που υποβάλλεται σε επεξεργασία με μικροκύματα, αποτελείται από αιχμηρούς κόκκους και οφείλεται σε εκκενώσεις που γίνονται στις γωνίες των κόκκων.

Η ορυκτολογική μελέτη πραγματοποιήθηκε με εξέταση των δειγμάτων με Περίθλαση Ακτίνων Χ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 29 και 30. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι απεικονίσεις XRD των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών με την ίδια αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  καθώς και της σκόνης αποβλήτου γυαλιού. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζεται η ποσοτική ανάλυση του περιεχομένου των στερεών ενεργοποιητών (% w/w).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η σκόνη αποβλήτου γυαλιού WG, ένα εντελώς άμορφο και αδιάλυτο υλικό, έχει μετατραπεί σε ένα κρυσταλλικό προϊόν, όταν ο μοριακός λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  είναι ίσος με 1 (Πίνακας 22). Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν κρυσταλλικά προϊόντα που περιέχουν κυρίως τη φάση πυριτικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , όπως στην περίπτωση του εμπορικού προϊόντος (1SS\_COM). Ομοίως με τα δείγματα πυριτικής παιπάλης, η δεύτερη φάση που εμφανίζεται είναι αυτή του ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και δημιουργείται από την έκθεση του δείγματος στην ατμόσφαιρα. Το ανθρακικό νάτριο μπορεί να δημιουργηθεί όταν διαλυτές ενώσεις νατρίου σε αλκαλικό περιβάλλον αντιδράσουν με το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) της ατμόσφαιρας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση μέσω της ενανθράκωσης του  $\text{NaOH}$  που δεν ενσωματώθηκε στη σύνθεση. Πράγματι, οι έντονες συνθήκες επεξεργασίας (T, t) ευνοούν το σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

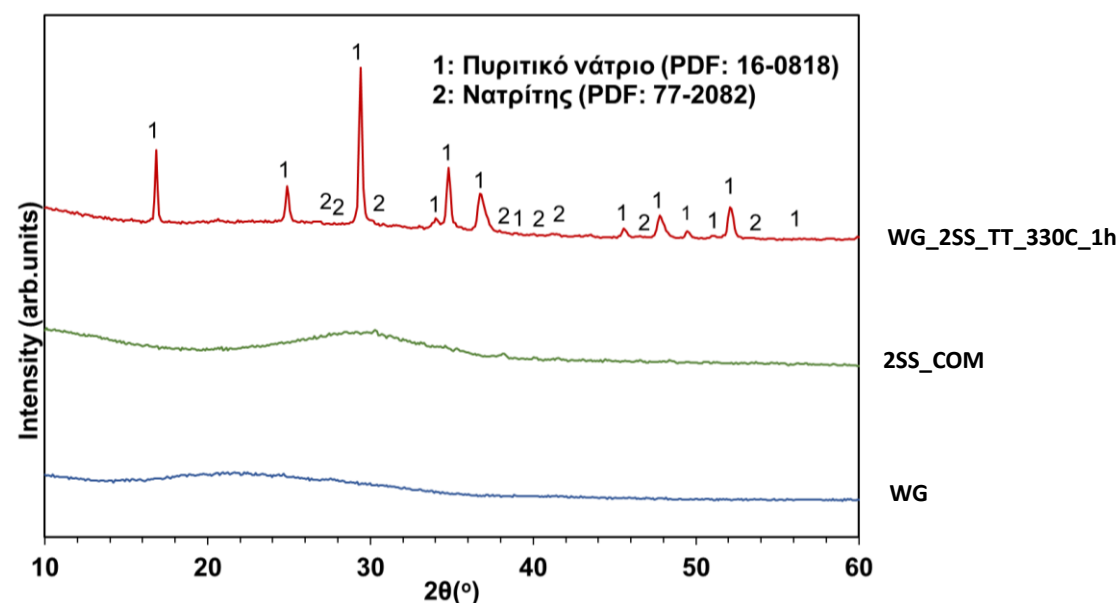
Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας στη σύνθεση των στερεών ενεργοποιητών, η αύξηση της προκάλεσε μείωση του κρυσταλλικού περιεχομένου σε  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  των στερεών ενεργοποιητών (19,5%). Συνεπώς, οι ήπιες συνθήκες επεξεργασίας (150°C και 1h) ευνοούν τον σχηματισμό προϊόντων με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  σε συνδυασμό με την ελάχιστη περιεκτικότητα στη δευτερογενή φάση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Σχήμα 29. Διαγράμματα XRD των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1

Επιπλέον, οι συνθήκες αυτές είναι και περιβαλλοντικά φιλικότερες καθώς καταναλώνεται λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή του στερεού ενεργοποιητή.

Στο επόμενο βήμα, εφαρμόστηκαν οι επιλεγμένες συνθήκες (330°C και 1h) για την παρασκευή στερεού ενεργοποιητή με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  (Σχήμα 30). Παρόλο που το προϊόν WG\_2SS\_TT\_330C\_1h, χαρακτηρίζεται από υψηλή αμορφότητα (> 80%), ομοίως με το εμπορικό προϊόν 2SS\_COM, περιέχει επίσης υψηλό ποσοστό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (15,7 %). Επίσης ανιχνεύθηκε η φάση ανθρακικού νατρίου (2,66 %). Αυτές οι παρατηρήσεις αποκαλύπτουν ότι η παραγωγή καθαρού 2SS από απόβλητο γυαλιού είναι δυνατή.



Σχήμα 30. Διαγράμματα XRD του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2

Πίνακας 22. Ποσοτικοποιημένο κρυσταλλικό και άμορφο περιεχόμενο στερεών ενεργοποιητών αποβλήτου γυαλιού

Δείγματα	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (%)	Αμορφότητα (%)
<b>Εμπορικοί ενεργοποιητές</b>			
1SS_COM	50.90	-	49.10
2SS_COM	-	-	100.00
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε εργαστηριακό φούρνο</b>			
WG_1SS_TT_330C_1h	32.03	12.76	55.21
WG_1SS_TT_330C_2h	36.87	15.45	47.68
WG_1SS_TT_330C_3h	31.62	13.39	54.99
WG_1SS_TT_150C_1h	39.81	7.74	52.45
WG_1SS_TT_250C_1h	33.43	13.75	52.82
WG_2SS_TT_330C_1h	15.70	2.66	81.64
WG	-	-	100.0

\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

### 4.3.2 Υδατοδιαλυτότητα στερεών ενεργοποιητών

Ο Πίνακας 23 παρουσιάζει την κανονικοποιημένη διαλυτότητα των εμπορικών ενεργοποιητών, των νέων στερεών ενεργοποιητών και των παραπροϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση τους, η οποία υπολογίστηκε εξαιρώντας την περιεκτικότητα των ανθρακικών αλάτων από την συνολική διαλυτότητα.

Η υδατοδιαλυτότητα των στερεών ενεργοποιητών είναι κρίσιμος παράγοντας στον γεωπολυμερισμό γιατί καθορίζει πόσο άμεσα θα σχηματιστεί το αλκαλικό διάλυμα που είναι απαραίτητο για την προσβολή των αργιλοπυριτικών φάσεων και την μετατροπή τους σε γεωπολυμερικό δίκτυο.

Το γεγονός ότι τα εμπορικά πυριτικά νάτρια, 1SS\_COM και 2SS\_COM, που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι πλήρως υδατοδιαλυτές ενώσεις (Πίνακας 23) δείχνει ότι τόσο η κρυσταλλική όσο και η άμορφη φάση τους, περιέχουν διαλυτά στο νερό πυριτικά άλατα νατρίου.

Από την άλλη, η πυριτική παιπάλη είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου αδιάλυτη στο νερό, καθώς περιέχει περισσότερο από 90% SiO<sub>2</sub> (7,9%). Παρομοίως, η τέφρα φλοιού ρυζιού και το απόβλητο γυαλιού, παρουσίασαν μικρή διαλυτότητα στο νερό, 6,5% και 3,8% αντίστοιχα. Επομένως, η υδατοδιαλυτότητα των παρασκευασμένων στερεών ενεργοποιητών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έμμεσος δείκτης της μετατροπής του πυριτίου της πρώτης ύλης σε υδατοδιαλυτό πυριτικό νάτριο κρυσταλλικής ή άμορφης φύσης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 23, όλοι οι ενεργοποιητές με μοριακό λόγο SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=1 παρουσίασαν υψηλό διαλυτό περιεχόμενο που δείχνει την πετυχημένη μετατροπή και των τριών παραπροϊόντων σε νέα υλικά και την παρουσία διαλυτών ενώσεων στην άμορφη φάση τους. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι ένα μεγάλο μέρος της άμορφης φάσης περιέχει SiO<sub>2</sub> και Na<sub>2</sub>O, μπορεί να υποτεθεί ότι υδατοδιαλυτά πυριτικά άλατα νατρίου ενδέχεται να υπάρχουν και στην άμορφη φάση.

Όσον αφορά την υδατοδιαλυτότητα των στερεών ενεργοποιητών με μοριακή αναλογία SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2, παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση ανάλογα με το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση της πυριτικής παιπάλης, η υδατοδιαλυτότητα μειώνεται περίπου κατά 20% μετά την θερμική επεξεργασία, ενώ είναι πρακτικά η ίδια μετά την επεξεργασία με μικροκύματα. Στην περίπτωση όμως της τέφρας φλοιού ρυζιού, η υδατοδιαλυτότητα παραμένει εξαιρετικά χαμηλή (10-15%). Όλα τα προϊόντα πυριτικής παιπάλης, τέφρας φλοιού ρυζιού και αποβλήτου γυαλιού με μοριακό λόγο SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2, με εξαίρεση το SF\_2SS\_MT\_M\_2min, παρουσιάζουν μειωμένη διαλυτότητα και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μειωμένη αλκαλικότητα του αρχικού μίγματος. Δεν μπορεί να προσβληθεί εύκολα το οξείδιο του πυριτίου και συνεπώς, δεν γίνεται, συνολικά, η μετατροπή του μίγματος σε πυριτικό νάτριο. Αυτή η παρατήρηση συνδέεται άμεσα με τις αντοχές των αντίστοιχων γεωπολυμερών.

Πίνακας 23. Κανονικοποιημένη διαλυτότητα των εμπορικών ενεργοποιητών, των νέων στερεών ενεργοποιητών και των παραπροϊόντων

Δείγματα SF	Κανονικοποιη- μένη διαλυτότητα** (%)	Δείγματα RHA	Κανονικοποιη- μένη διαλυτότητα** (%)	Δείγματα WG	Κανονικοποιη- μένη διαλυτότητα** (%)
<b>Εμπορικοί ενεργοποιητές</b>					
		1SS_COM	99.1		
		2SS_COM	99.2		
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε εργαστηριακό φούρνο</b>					
SF_1SS_TT_330C_0.5h	98.0	RHA_1SS_TT_330C_0.5h	98.3	WG_1SS_TT_330C_1h	57.7
SF_1SS_TT_330C_1h	95.8	RHA_1SS_TT_330C_1h	97.1	WG_1SS_TT_330C_2h	58.1
SF_1SS_TT_330C_2h	96.1	RHA_1SS_TT_330C_2h	97.9	WG_1SS_TT_330C_3h	56.5
SF_1SS_TT_330C_3h	96.7	RHA_1SS_TT_330C_3h	98.4	WG_1SS_TT_150C_1h	56.7
SF_1SS_TT_150C_1h	97.2	RHA_1SS_TT_150C_1h	98.2	WG_1SS_TT_250C_1h	57.8
SF_1SS_TT_250C_1h	96.9	RHA_1SS_TT_250C_1h	98.2	WG_2SS_TT_330C_1h	38.3
SF_1SS_TT_450C_1h	96.6	RHA_1SS_TT_450C_1h	96.5		
SF_2SS_TT_330C_1h	76.4	RHA_2SS_TT_330C_1h	10.1		
<b>Ενεργοποιητές επεξεργασμένοι σε φούρνο μικροκυμάτων</b>					
SF_1SS_MT_M_2min	97.6	RHA_1SS_MT_M_5m	95.7		
SF_1SS_MT_H_2min	98.8	RHA_1SS_MT_M_12m	99.2		
SF_1SS_MT_L_12min	97.9	RHA_1SS_MT_H_5m	98.4		
SF_1SS_MT_M_12min	97.3	RHA_1SS_MT_H_12m	98.6		
SF_1SS_MT_H_12min	97.8	RHA_1SS_MT_M_20m	96.9		
SF_1SS_MT_M_20min	98.4	RHA_2SS_MT_M_5m	15.2		
SF_2SS_MT_M_2min	95.5				
<b>Παραπροϊόντα</b>					
SF	7.9	RHA	6.5	WG	3.8

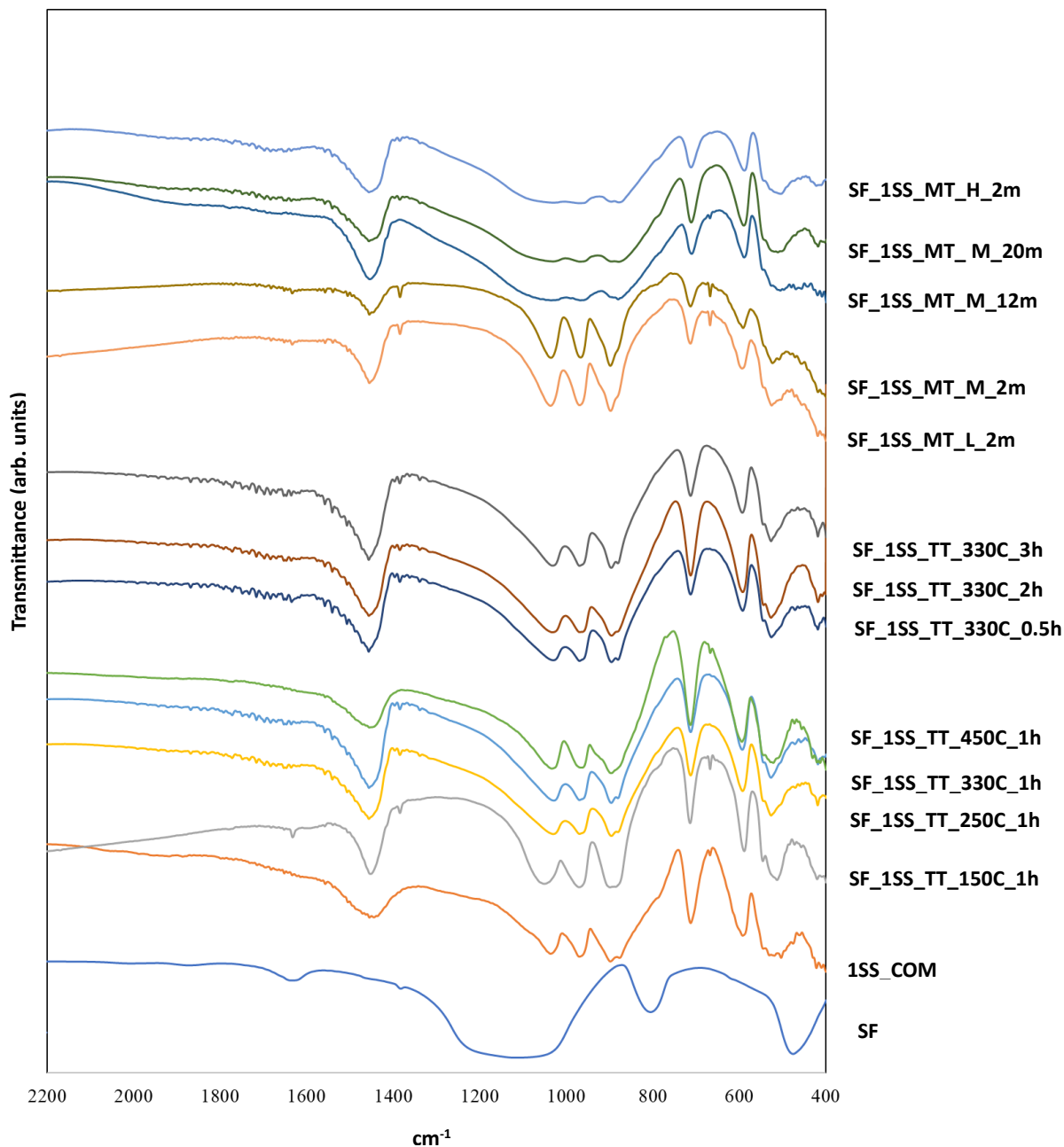
\*Η κωδικοποίηση των δειγμάτων αναλύεται στην παράγραφο 3.3 Κωδικοποίηση δειγμάτων

\*\* Ποσοστό % δείγματος κατά την διάλυση 1g δείγματος σε 150ml νερού

### 4.3.3 Φασματοσκοπία υπερόθρου

#### 4.3.3.1 Στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη

Το Σχήμα 31 παρουσιάζει τα φάσματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ) που παρασκευάστηκαν σε αυτή τη μελέτη. Για λόγους σύγκρισης, στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται τα φάσματα του εμπορικού πυριτικού νατρίου (ISS\_COM) και της πυριτικής παιπάλης.



Σχήμα 31. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη SF με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του ISS\_COM και του SF

Αρχικά, η πυριτική παιπάλη εμφανίζει τις τυπικές δονήσεις των δεσμών Si-O. Ειδικότερα, οι κορυφές απορρόφησης στα 1100 και 804  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε ασύμμετρες και συμμετρικές εκτατικές δονήσεις των δεσμών Si-O-Si ενώ

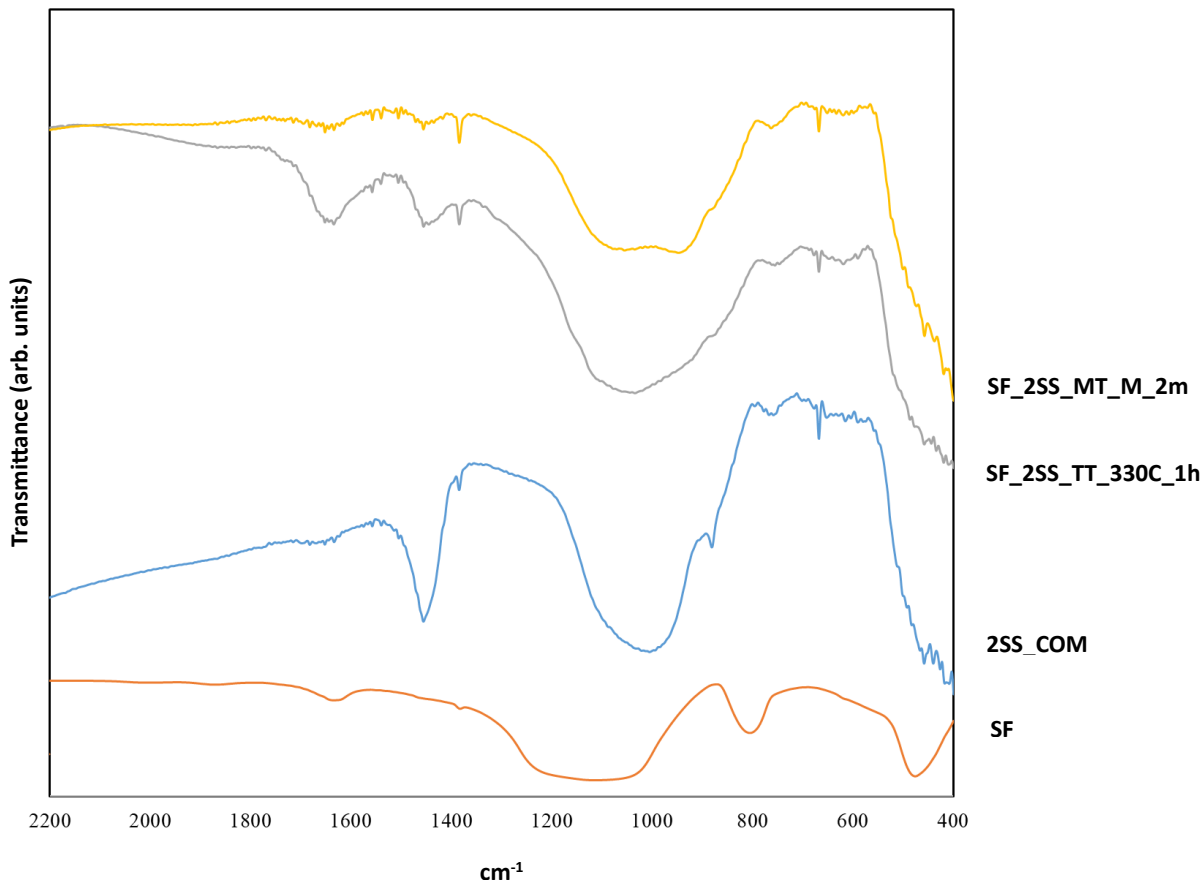
η κορυφή στα 470  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών O – Si – O. Επίσης, η κορυφή στα 1630  $\text{cm}^{-1}$  αφορά τις δονήσεις κάμψης της ομάδας -OH και υποδηλώνει την ρόφηση υγρασίας.

Όσον αφορά το 1SS\_COM, οι κορυφές απορρόφησης στα 1036, 967, 885, 711, 590 και 515  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε ποικίλες δονήσεις των δεσμών Si-O-T (T: Si ή Na) και O-Si-O της δομής του πυριτικού νατρίου. Επιπλέον, η κορυφή στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των ανθρακικών ιόντων και συνδέεται με την παρουσία φάσης ανθρακικού νατρίου<sup>169,170</sup>.

Είναι προφανές ότι, ανεξάρτητα από τις συνθήκες επεξεργασίας, τα αντιδρώντα έχουν μετατραπεί επιτυχώς σε πυριτικό νάτριο. Συγκεκριμένα, όλοι οι στερεοί ενεργοποιητές πυριτικής παιπάλης εμφανίζουν πανομοιότυπα φάσματα υπερύθρου με αυτό του εμπορικού προϊόντος. Επιπλέον, η χαρακτηριστική ευρεία κορυφή της πυριτικής παιπάλης δεν ανιχνεύεται στα φάσματα των ενεργοποιητών, υποδεικνύοντας τη συνολική μετατροπή της πυριτικής παιπάλης σε πυριτικό νάτριο. Ο σχηματισμός του πυριτικού νατρίου υποδεικνύεται κυρίως από τη μετατόπιση της κορυφής στα 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Si – O – Si) σε χαμηλότερους κυματαριθμούς μέσω του εμπλουτισμού των δεσμών Si – O – T με Na, και της δημιουργίας ενός συνόλου κορυφών, σε σχήμα «τρίαινας», στα 1040, 970 και 880  $\text{cm}^{-1}$ . Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα και με αυτά των δοκιμών διαλυτοποίησης των ενεργοποιητών 1SS σε νερό (Πίνακας 23).

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2, μαζί με τα φάσματα του εμπορικού πυριτικού νατρίου (2SS\_COM) και της πυριτικής παιπάλης. Το 2SS\_COM εμφανίζει κορυφές απορρόφησης στα 1005 και 880  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσεως των δεσμών Si – O – Na, αντίστοιχα. Επιπλέον, η κορυφή στα 755  $\text{cm}^{-1}$  θα μπορούσε να συνδεθεί με την τάση των δεσμών O – Si – O. Το φάσμα του 2SS\_COM δεν παρουσιάζει οξείες κορυφές απορρόφησης αποκαλύπτοντας την άμορφη φύση αυτού του υλικού, σύμφωνα με την ανάλυση XRD. Όπως στην περίπτωση του 1SS\_COM, η κορυφή στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με την παρουσία φάσεων ανθρακικού νατρίου.

Τα φάσματα των παρασκευασμένων στερεών ενεργοποιητών με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  εμφάνισαν σαφείς διαφορές σε σχέση με αυτό του εμπορικού προϊόντος (2SS\_COM). Το θερμικά επεξεργασμένο προϊόν (2SS\_TT\_150C\_1h) παρουσιάζει μια μετατόπιση της ευρείας κορυφής απορρόφησης (1000  $\text{cm}^{-1}$ ) σε υψηλότερους κυματαριθμούς (1050  $\text{cm}^{-1}$ ) ενώ η κορυφή στα 880  $\text{cm}^{-1}$  είναι σχεδόν μη ανιχνεύσιμη. Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει τη μερική μετατροπή της πυριτικής παιπάλης σε πυριτικές ενώσεις, καθώς στο τελικό προϊόν έχει σχηματιστεί ένα χαμηλότερο τμήμα δεσμών Si – O – Na. Αυτή η εικασία είναι σε συμφωνία με τη διαλυτότητα των προϊόντων καθώς το δείγμα 2SS\_TT\_150C\_1h δείχνει μειωμένη διαλυτότητα στο νερό, υποδεικνύοντας ότι το πυρίτιο που δεν αντέδρασε εξακολουθεί να υπάρχει στο προϊόν. Το φάσμα του δείγματος που έχει υποστεί επεξεργασία με μικροκύματα (2SS\_MT\_M\_2m) είναι αρκετά παρόμοιο με το φάσμα του θερμικά επεξεργασμένου δείγματος.



Σχήμα 32. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη SF με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ , του 2SS\_COM και του SF

#### 4.3.3.2 Στερεοί ενεργοποιητές από τέφρα φλοιού ρυζιού

Στο Σχήμα 33 φαίνονται τα διαγράμματα όλων των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του 1SS\_COM και της πυριτικής πρώτης ύλης RHA.

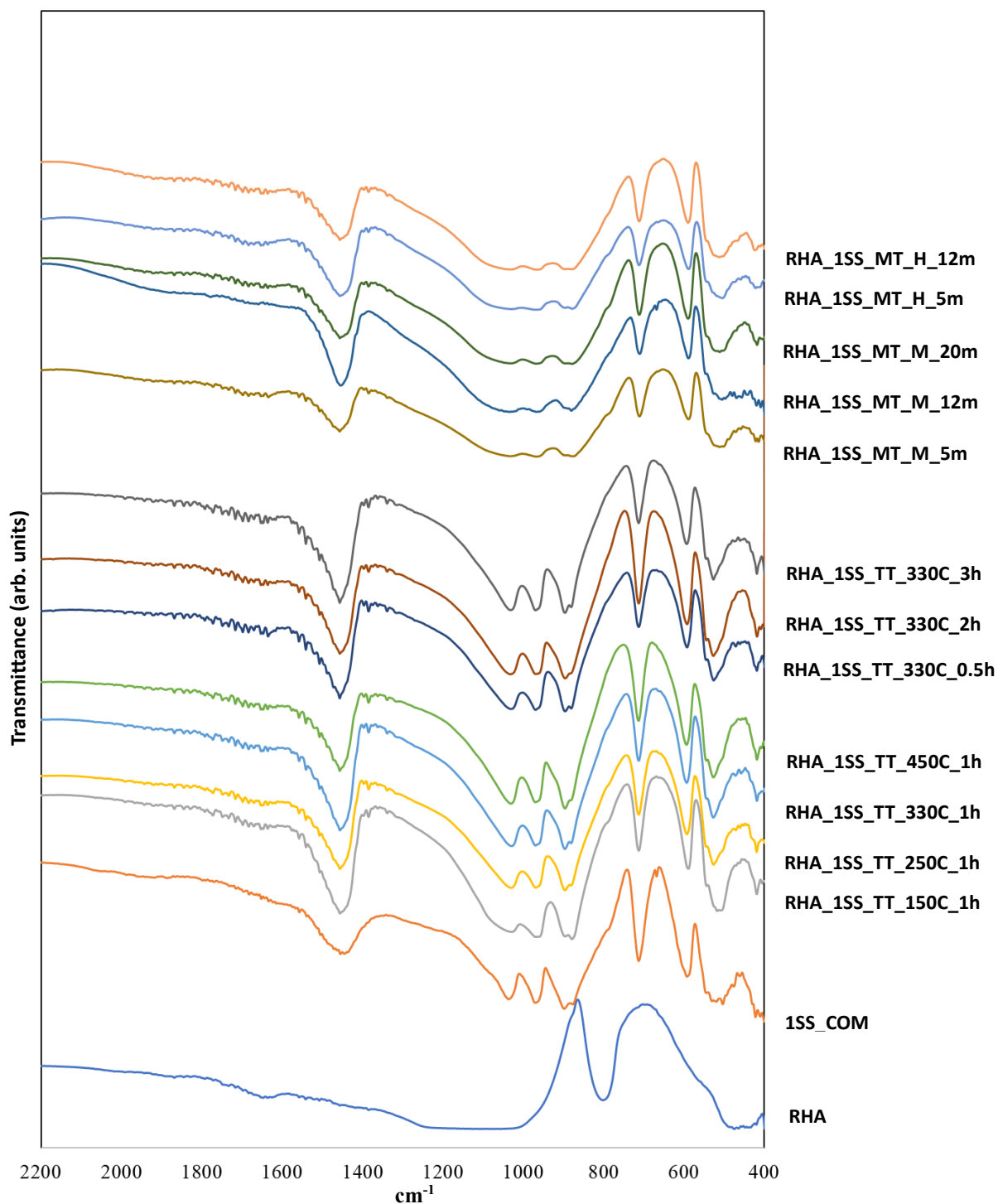
Αρχικά, η τέφρα φλοιού ρυζιού εμφανίζει τις τυπικές δονήσεις των δεσμών Si – O. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $104 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε ασύμμετρες και συμμετρικές εκτατικές δονήσεις των δεσμών Si – O – Si ενώ η κορυφή στα  $468 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών άμορφου πυριτίου<sup>171</sup>.

Όσον αφορά το 1SS\_COM, όπως αναλύθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, εμφανίζει κορυφές απορρόφησης στα  $1036, 967, 885, 711, 590$  και  $515 \text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδονται σε ποικίλες δονήσεις των δεσμών Si – O – T (T: Si ή Na) και O – Si – O της δομής του πυριτικού νατρίου. Επιπλέον, η κορυφή στα  $1450 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των ανθρακικών ιόντων και συνδέεται με την παρουσία φάσης ανθρακικού νατρίου<sup>169,170</sup>.

Και στην περίπτωση της τέφρας φλοιού ρυζιού, τα φάσματα φανερώνουν την επιτυχή μετατροπή όλων των αρχικών αντιδρώντων σε υλικά πλούσια σε πυριτικό νάτριο, ανεξαρτήτως των συνθηκών επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, όλοι οι στερεοί ενεργοποιητές τέφρας φλοιού ρυζιού εμφανίζουν πανομοιότυπα φάσματα υπερύθρου με αυτό του εμπορικού προϊόντος. Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές κορυφές του  $\text{SiO}_2$  από το οποίο αποτελείται η τέφρα φλοιού ρυζιού, δεν ανιχνεύεται στα φάσματα των ενεργοποιητών, υποδεικνύοντας τη συνολική μετατροπή της σε πυριτικό νάτριο. Ο σχηματισμός του πυριτικού νατρίου υποδεικνύεται κυρίως από τη μετατόπιση της κορυφής στα  $1100 \text{ cm}^{-1}$



<sup>1</sup> (Si – O – Si) σε χαμηλότερους κυματαριθμούς μέσω του εμπλουτισμού των δεσμών Si – O – T με Na, και της δημιουργίας ενός συνόλου κορυφών, σε σχήμα «τρίαινας», στα 1040, 970 και 880  $\text{cm}^{-1}$ .

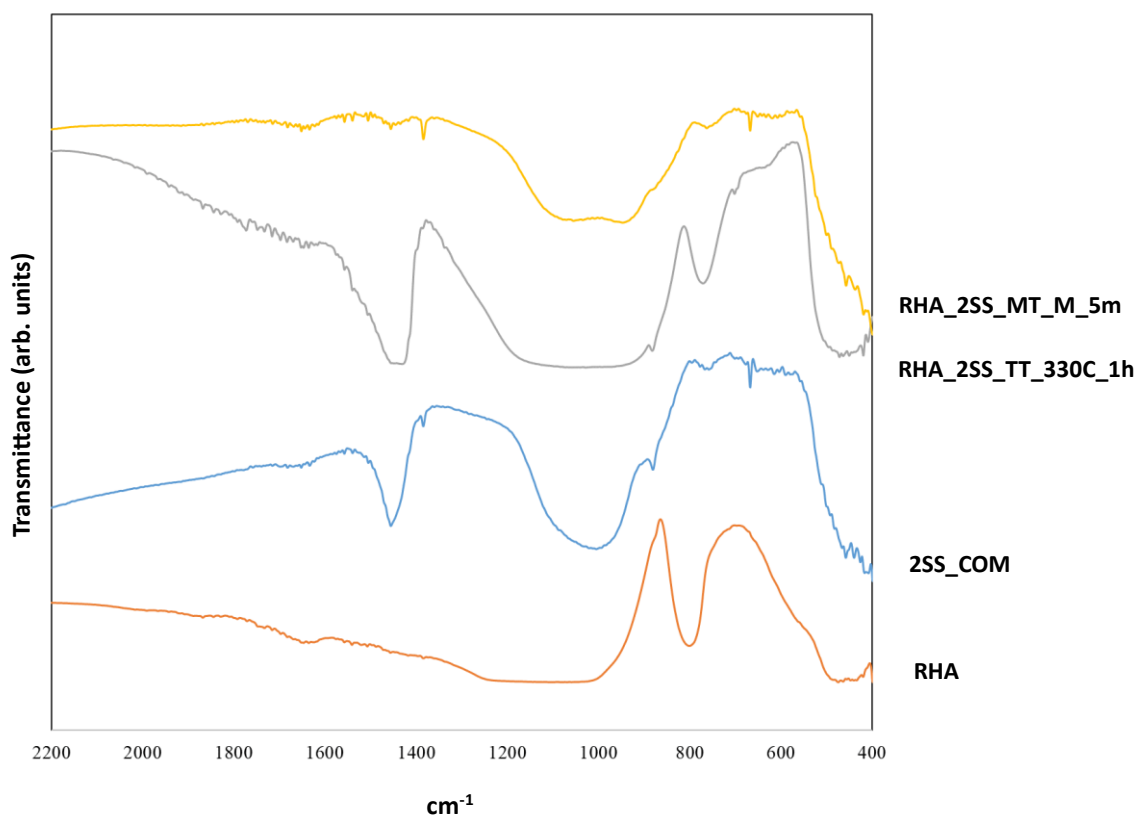


Σχήμα 33. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του ISS\_COM και του RHA

Το Σχήμα 34 παρουσιάζει τα φάσματα FTIR των ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2, μαζί με τα φάσματα του εμπορικού πυριτικού νατρίου (2SS\_COM) και του RHA. Υπενθυμίζεται ότι το 2SS\_COM εμφανίζει κορυφές απορρόφησης στα 1005 και 880  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις ασύμμετρες και

συμμετρικές δονήσεις τάσεως των δεσμών Si-O-Na, αντίστοιχα. Επιπλέον, η κορυφή στα  $755\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να συνδεθεί με την τάση των δεσμών O – Si – O. Το φάσμα του 2SS\_COM δεν παρουσιάζει οξείες κορυφές αποκαλύπτοντας την άμορφη φύση αυτού του υλικού, σύμφωνα με την ανάλυση XRD. Όπως στην περίπτωση του 1SS\_COM, η κορυφή στα  $1450\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με την παρουσία φάσεων ανθρακικού νατρίου.

Τα φάσματα των παρασκευασμένων στερεών ενεργοποιητών με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  εμφάνισαν σαφείς διαφορές σε σχέση με αυτό του εμπορικού προϊόντος 2SS\_COM και έντονες ομοιότητες με το φάσμα της πρώτης ύλης RHA. Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει την αποτυχημένη μετατροπή της τέφρας φλοιού ρυζιού σε πυριτικές ενώσεις, Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τη διαλυτότητα των προϊόντων RHA\_2SS\_TT\_330C\_1h και RHA\_2SS\_MT\_M\_5m, καθώς παρουσίασαν μειωμένη διαλυτότητα στο νερό, υποδεικνύοντας ότι το πυρίτιο που δεν αντέδρασε εξακολουθεί να υπάρχει στο προϊόν. Τέλος, το φάσμα του θερμικά επεξεργασμένου δείγματος RHA\_2SS\_TT\_330C\_1h εμφανίζει την κορυφή στα  $1450\text{ cm}^{-1}$  η οποία σχετίζεται με την παρουσία φάσεων ανθρακικού νατρίου στο δείγμα. Αντιθέτως, η συγκεκριμένη κορυφή δεν είναι ανιχνεύσιμη στο δείγμα RHA\_2SS\_MT\_M\_5m. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη έκθεση στην ατμόσφαιρα του δείγματος που παράχθηκε στον φούρνο, και την απορρόφηση υγρασίας.



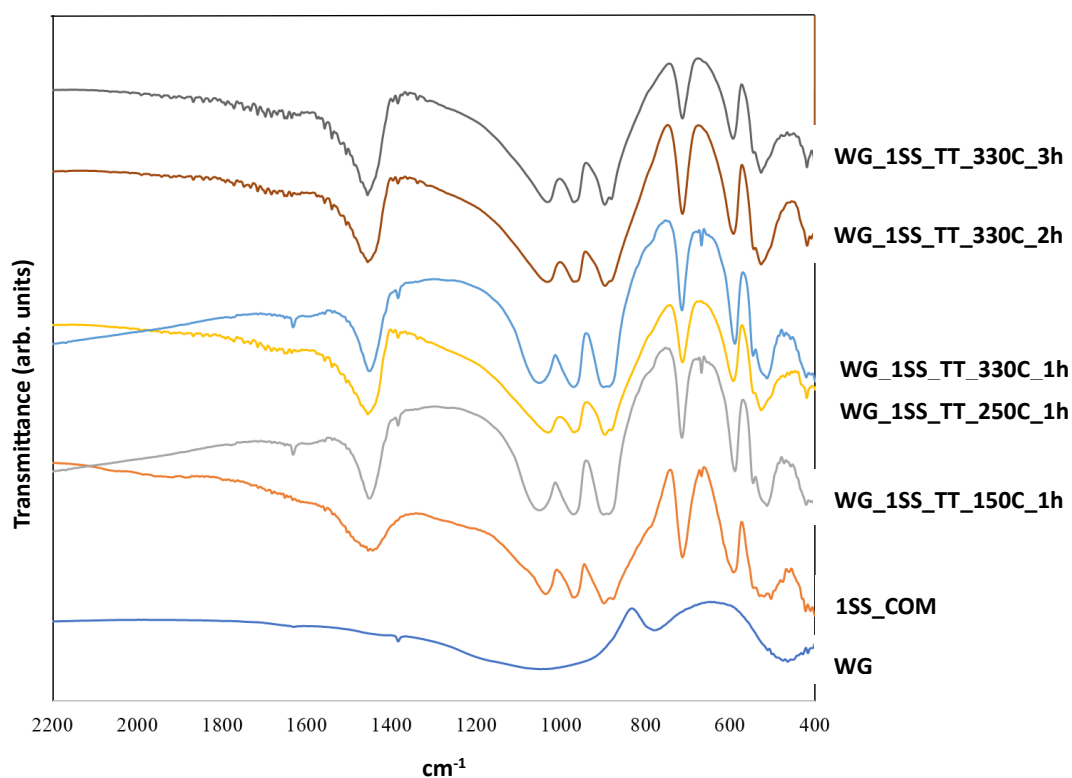
Σχήμα 34. Διαγράμματα FTIR των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ , του 2SS\_COM και του RHA

#### 4.3.3.3 Στερεοί ενεργοποιητές από απόβλητο γυαλιού

Στο Σχήμα 35 φαίνονται τα διαγράμματα όλων των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού WG με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του 1SS\_COM και της πρώτης ύλης WG, για λόγους σύγκρισης.

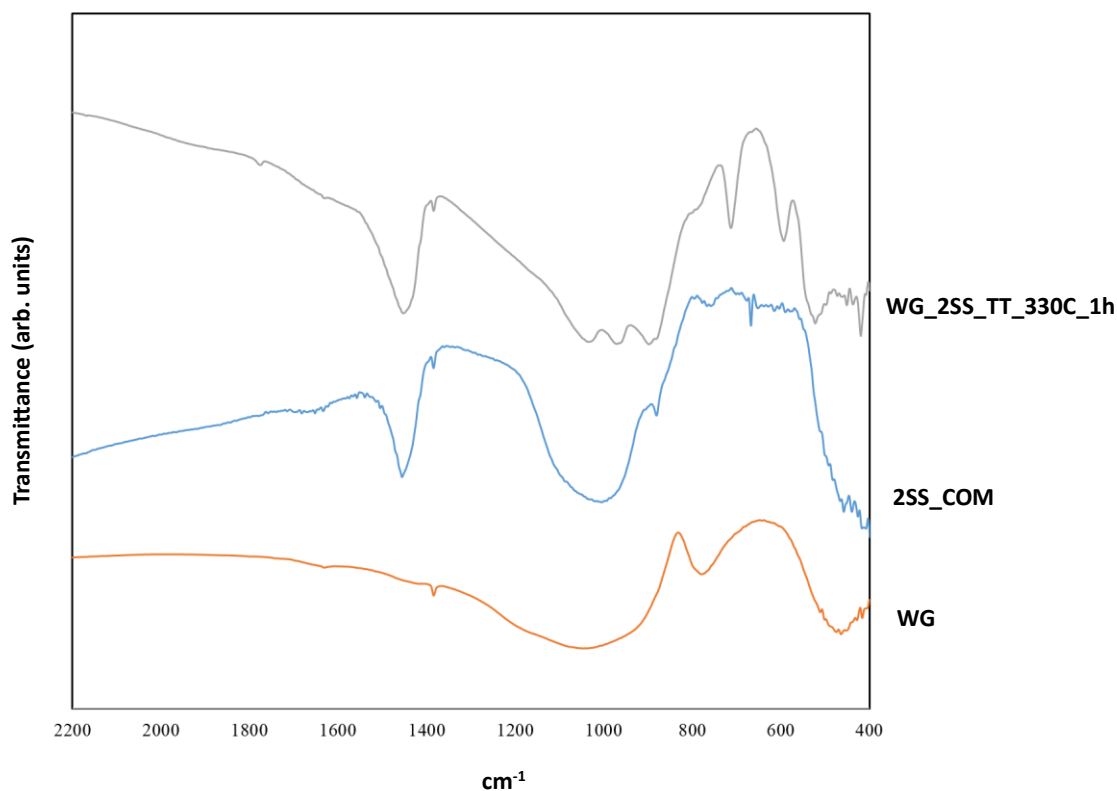
Το απόβλητο γυαλιού WG παρουσίασε τρεις κύριες κορυφές απορρόφησης στην περιοχή  $1300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Η ευρύτερη κορυφή απορρόφησης στα  $1020\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσεως των δεσμών Si-O-Si και αυτή

στα  $500\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με τις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Όσον αφορά την κορυφή στα  $850\text{ cm}^{-1}$ , αναφέρεται στις συμμετρικές εκτατικές δονήσεις της τετραεδρικής δομής συμπεριλαμβανομένου του Si-O-Si. Τα θερμικώς παρασκευασμένα δείγματα παρουσίασαν παρόμοια φάσματα υπερύθρου με εκείνο του εμπορικού προϊόντος 1SS\_COM και δεν εντοπίστηκε καμία από τις κορυφές απορρόφησης της πρώτης ύλης, γεγονός που φανερώνει την επιτυχή μετατροπή του απόβλητου γυαλιού σε ένα νέο προϊόν με σημαντική περιεκτικότητα σε πυριτικό νάτριο. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές απορρόφησης στα  $1035, 970, 880$  και  $710\text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσεως των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Na<sup>169</sup>. Επίσης, οι κορυφές στα  $590$  και  $520\text{ cm}^{-1}$  συνδέονται με τις δονήσεις τάσεως των δεσμών Si-O-Si στο επίπεδο μαζί με τις δονήσεις κάμψης των δεσμών O-Si-O. Οι δονήσεις των ανθρακικών ιόντων δημιούργησαν τη κορυφή στα  $1450\text{ cm}^{-1}$ , επιβεβαιώνοντας τη φάση ανθρακικού νατρίου που εντοπίστηκε στο διάγραμμα XRD<sup>170</sup>.



Σχήμα 35. Διαγράμματα FTIR του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού WG με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , του 1SS\_COM και του WG

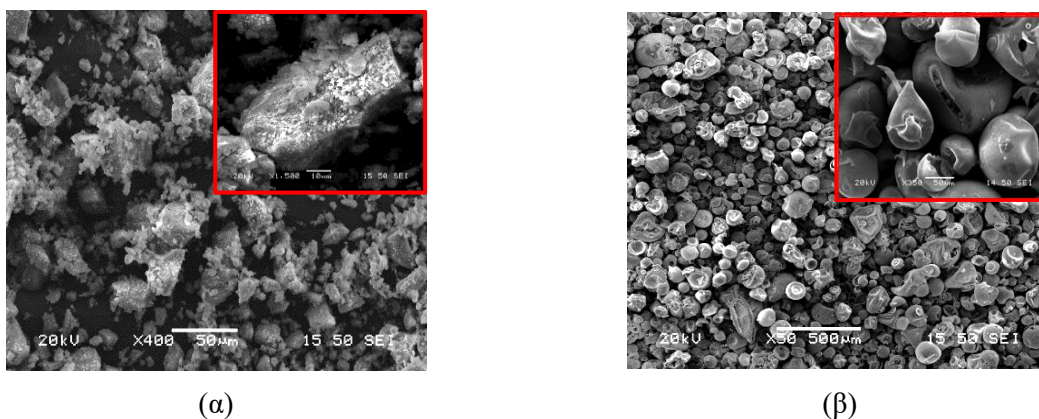
Το Σχήμα 36 παρουσιάζει τα φάσματα FTIR των ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού WG με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2, μαζί με τα φάσματα του εμπορικού πυριτικού νατρίου 2SS\_COM και του WG. Όπως έχει προαναφερθεί, το φάσμα του 2SS\_COM συγκριτικά με το αντίστοιχο του 1SS\_COM, δεν εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης επιβεβαιώνοντας το υψηλό άμορφο περιεχόμενό του. Οι κορυφές απορρόφησης στα  $1005$  και  $880\text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με ασύμμετρες και συμμετρικές εκτατικές δονήσεις των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Na. Επιπλέον, η κορυφή στα  $750\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αντιστοιχεί με τις εκτατικές δονήσεις των δεσμών O-Si-O. Το δείγμα WG\_2SS\_TT\_330C\_1h εμφανίζει τις ίδιες με αυτές του προϊόντος 1SS\_COM, οι οποίες αντιστοιχούν στη φάση  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , ο σχηματισμός της οποίας επιβεβαιώνεται και από το αντίστοιχο διάγραμμα XRD.



Σχήμα 36. Διαγράμματα FTIR του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού WG με μοριακή αναλογία  $\text{Na}_2\text{Na}_2\text{O}=2$ , του 2SS\_COM και του WG

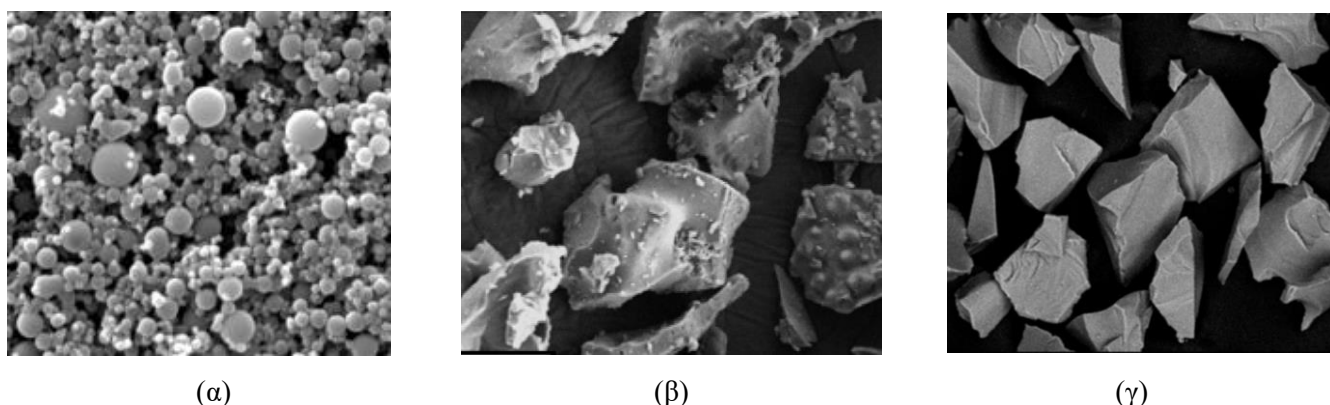
#### 4.3.4 Μικροδομή στερεών ενεργοποιητών

Αρχικά, στο Σχήμα 37 παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών. Το εμπορικό προϊόν 1SS\_COM, το οποίο αποτελείται καθ' ολοκληρία από πυριτικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , είναι ένα προϊόν με σωματίδια ακανόνιστου σχήματος (Σχήμα 37<sup>α</sup>). Όσον αφορά τον εμπορικό ενεργοποιητή με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2, αποτελείται από μικρά παραμορφωμένα σωματίδια με σχήμα δίσκου ή λίγο πιο σφαιρικά (Σχήμα 37<sup>β</sup>).



Σχήμα 37. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών: (α) 1SS\_COM, (β) 2SS\_COM

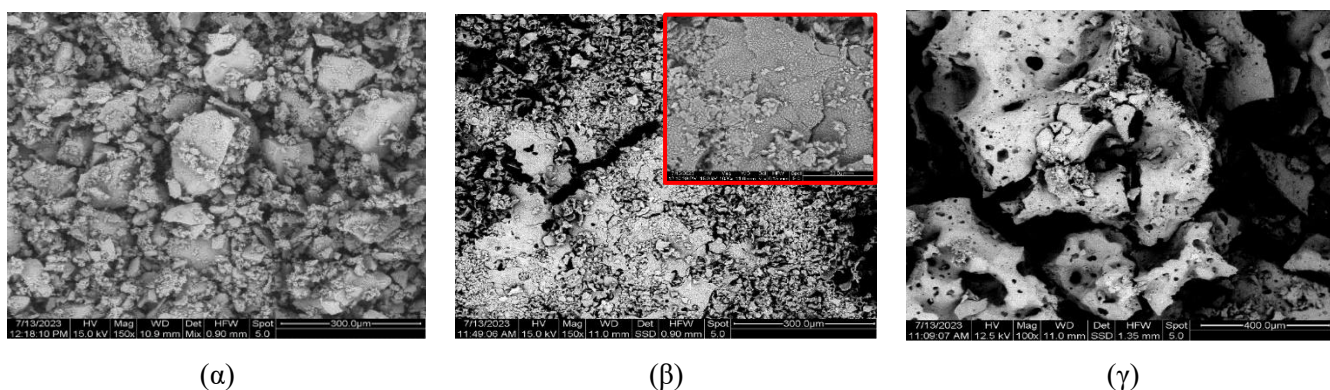
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM των πυριτικών παραπροϊόντων: (α) πυριτικής παιπάλης, (β) τέφρας φλοιού ρυζιού και (γ) απόβλητο γυαλιού, για λόγους σύγκρισης και εξέτασης της μετατροπής τους σε νέα προϊόντα (Σχήμα 38).



Σχήμα 38. Απεικονίσεις SEM των πυριτικών παραπροϊόντων: (α) πυριτικής παιπάλης, (β) τέφρας φλοιού ρυζιού και (γ) απόβλητο γυαλιού

Ακολουθούν οι απεικονίσεις των στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των αντίστοιχων μονομερών γεωπολυμερών.

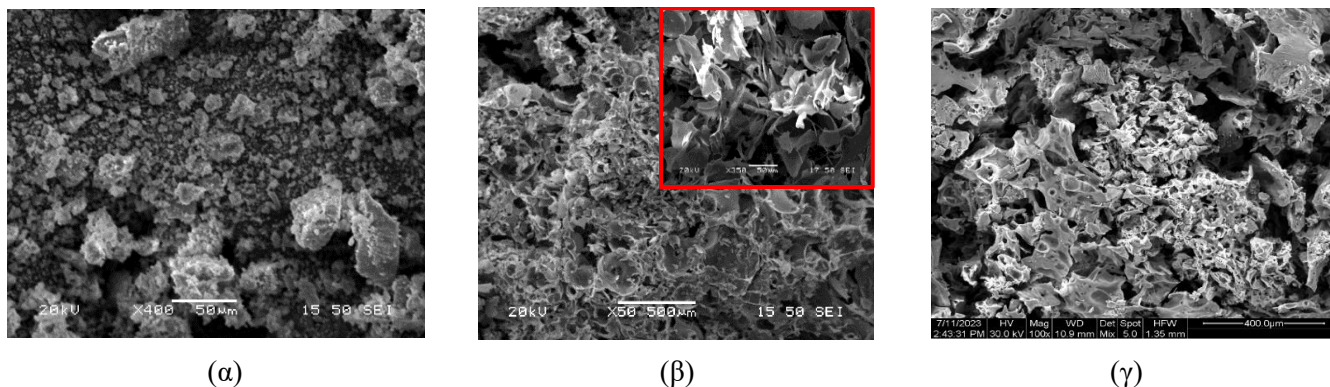
Η πυριτική παιπάλη αποτελείται από πολύ μικρά σφαιρικά σωματίδια όπως φαίνεται και στο Σχήμα 38<sup>α</sup> με μέσο μέγεθος 0,1–0,3 μm. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μεμονωμένα σωματίδια μπορούν να συντηχθούν για να σχηματίσουν μικρά συσσωματώματα που το μέγεθος τους κυμαίνεται από 1 έως 100 μm. Ο στερεός ενεργοποιητής που έχει παραχθεί με την χρήση της πυριτικής παιπάλης, και έχει μοριακό λόγο σύνθεσης  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1 (Σχήμα 39<sup>α</sup>), παρουσιάζει παρόμοια μορφολογία με του αντίστοιχου εμπορικού προϊόντος και όχι με της πυριτικής παιπάλης. Αυτό υποδηλώνει την ολική μετατροπή της πυριτικής παιπάλης σε ένα νέο προϊόν πλούσιο σε πυριτικό νάτριο.



Σχήμα 39. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών και των στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη: (α) SF\_1SS\_TT\_150C, (β) SF\_2SS\_TT\_150C, (γ) SF\_1SS\_MT\_150C

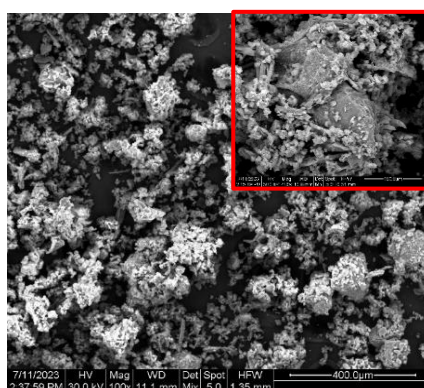
Η τέφρα φλοιού ρυζιού αποτελείται από σωματίδια ακανόνιστου σχήματος τα οποία δεν εμφανίστηκαν στο δείγμα του στερεού ενεργοποιητή RHA\_1SS\_TT\_150C (Σχήμα 40). Αντιθέτως η μορφολογία του δείγματος παρουσιάζει ομοιότητα με αυτή του αντίστοιχου εμπορικού προϊόντος. Συνεπώς, η αλκαλική σύντηξη ήταν επιτυχημένη.

Τα δείγματα που προέκυψαν έπειτα από επεξεργασία σε φούρνο μικροκυμάτων, SF\_1SS\_MT\_150C (Σχήμα 39<sup>γ</sup>) και RHA\_1SS\_MT\_150C (Σχήμα 40<sup>γ</sup>), χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο πορώδες σε σχέση με τα αντίστοιχα που προέκυψαν ύστερα από επεξεργασία σε εργαστηριακό φούρνο, το οποίο οφείλεται στην ταχύτερη εξάτμιση του νερού κατά την κατεργασία του ρευστού μίγματος με μικροκύματα. Επίσης, τα δείγματα διογκώνονταν πιο έντονα στον φούρνο μικροκυμάτων κατά την κατεργασία τους, σχηματίζοντας έναν «θόλο», ο οποίος κατέρρευε μετά από ελάχιστα λεπτά. Σε αυτό οφείλεται και η ύπαρξη κοιλοτήτων στα συγκεκριμένα δείγματα.



Σχήμα 40. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών και των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού: (α) RHA\_1SS\_TT\_150C, (β) RHA\_2SS\_TT\_150C, (γ) RHA\_1SS\_MT\_150C

Ο στερεός ενεργοποιητής από απόβλητο γυαλιού παρουσιάζει διαφοροποιημένη μορφολογία σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω και της πιο σύνθετης χημικής σύστασης του αποβλήτου γυαλιού. Η ύπαρξη λεπτών σωματιδίων του αποβλήτου γυαλιού που έχουν προσκολληθεί στα μεγαλύτερα σωματίδια πυριτικού νατρίου φαίνεται στο Σχήμα 41.



Σχήμα 41. Απεικονίσεις SEM των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών και των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού WG\_1SS\_TT\_150C

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μοριακό λόγο σύνθεσης  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2, παρουσιάζουν μια εντελώς διαφορετική μορφολογία. Συγκεκριμένα, στο SF\_2SS\_TT\_150C εμφανίστηκαν πολλά σωματίδια πυριτικής παιπάλης που δεν έχουν αντιδράσει, προσκολλημένα στο υπόλοιπο υλικό (Σχήμα 39<sup>β</sup>). Επίσης εμφάνισε ομοιότητα με το 1SS\_COM, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την ποσοτική ανάλυση της κρυσταλλικής φάσης του δείγματος, κατά την οποία έχει παρασκευαστεί πυριτικό νάτριο με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1. Το δείγμα

RHA\_2SS\_TT\_150C παρουσιάζει μια πιο φλοιώδη δομή που δεν ομοιάζει ούτε με αυτή της τέφρας φλοιού ρυζιού, ούτε με του αντίστοιχου εμπορικού ενεργοποιητή (Σχήμα 40'). Τα δύο αυτά δείγματα δεν κατάφεραν να αντικαταστήσουν επιτυχώς τον αντίστοιχο στερεό ενεργοποιητή (2SS\_COM), όπως αναλύεται και στην παράγραφο 4.4.1.

### 4.3.5 Φασματοσκοπία NMR

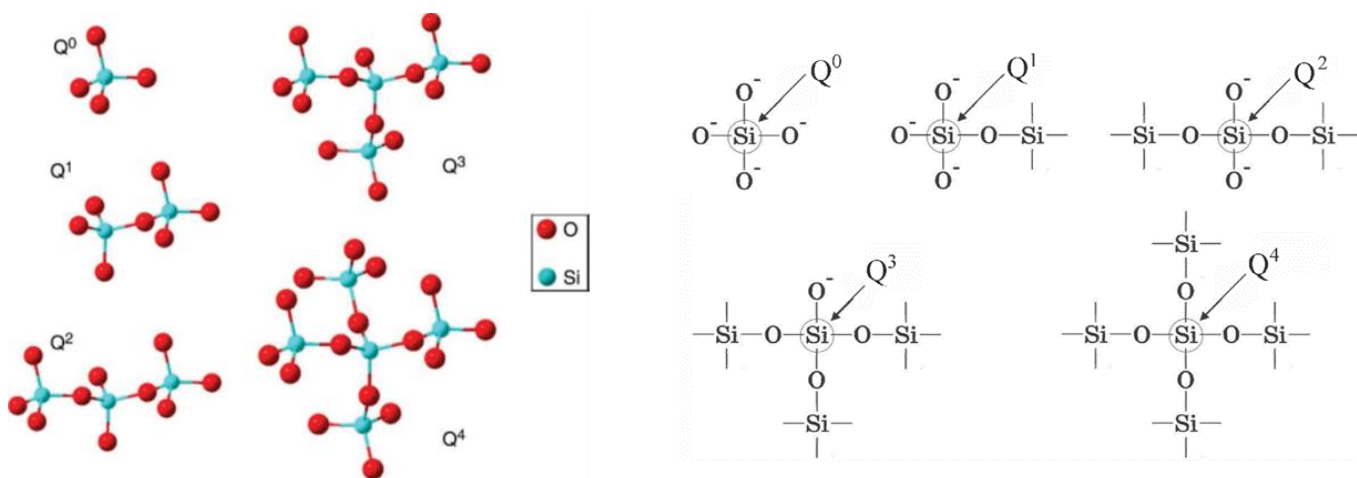
Στα κρυσταλλικά αλκαλικά γυαλιά, η βασική δομική μονάδα είναι ένα τετράεδρο  $\text{SiO}_4$ , που ονομάζεται μονάδα Q (όπου Q σημαίνει τεταρτοταγής) και η κατανομή των τετραέδρων  $\text{SiO}_4$  στις διάφορες πυριτικές δομές ακολουθεί την τυποποίηση  $Q^n$ , όπου n είναι ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που γεφυρώνονται/συνδέονται με άλλα άτομα πυριτίου Q (Σχήμα 42) <sup>172</sup>. Με άλλα λόγια, οι ομάδες  $Q^n$  υποδεικνύουν τον αριθμό n των συνδεδεμένων ατόμων οξυγόνου σε ένα τετράεδρο, ενώ 4-n είναι ο αριθμός των μη συνδεδεμένων ατόμων οξυγόνου <sup>173</sup>. Όταν ένας πυρήνας πυριτίου αποθωρακίζεται, ο αριθμός των συνδεδεμένων ατόμων οξυγόνου μειώνεται, το οποίο οδηγεί σε θετικότερη τιμή της ιστροπικής χημικής μετατόπισης.

Η πιο σημαντική διαταραχή της συχνότητας του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι το φαινόμενο της "θωράκισης", που προκαλείται από τις στοιβάδες ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τον πυρήνα του ατόμου. Με τον όρο χημική μετατόπιση ορίζονται οι μικρές διαφοροποιήσεις στην τιμή της συχνότητας συντονισμού που προκαλούνται από το χημικό περιβάλλον του πυρήνα (είδος ένωσης) και, κατά δεύτερο λόγο, το φυσικό του περιβάλλον (παρουσία διαλυτών, θερμοκρασία). Τα ηλεκτρόνια, φορτίζονται και περιστρέφονται παράγοντας ένα μαγνητικό πεδίο αντίθετο προς το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από τον πυρήνα. Γενικά, αυτή η ηλεκτρονιακή θωράκιση μειώνει το μαγνητικό πεδίο στον πυρήνα (που είναι αυτό που καθορίζει τη συχνότητα NMR). Ως αποτέλεσμα το ενεργειακό κενό μειώνεται και η απαιτούμενη συχνότητα για την επίτευξη συντονισμού μειώνεται επίσης. Αυτή η μετατόπιση στη συχνότητα NMR λόγω της ηλεκτρονικής σύζευξης του μοριακού τροχιακού με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο λέγεται χημική μετατόπιση. Αν ένας πυρήνας σε μια συγκεκριμένη χημική ομάδα είναι θωρακισμένος σε μεγαλύτερο βαθμό από μια υψηλότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα περιβάλλοντα μοριακά τροχιακά, τότε η συχνότητά του NMR θα μετατοπιστεί "προς υψηλότερες τιμές πεδίου - upfield" (δηλαδή, χημική μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές), ενώ αν είναι λιγότερο θωρακισμένο από μια τέτοια περιβάλλουσα ηλεκτρονιακή πυκνότητα, τότε η συχνότητά του NMR θα μετατοπιστεί "προς τις χαμηλότερες τιμές πεδίου - downfield" (δηλαδή, χημική μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές).

Η χημική μετατόπιση συνήθως εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) και επηρεάζεται από το τοπικό μαγνητικό περιβάλλον του πυρήνα που παρατηρείται. Στην περίπτωση της φασματοσκοπίας  $^{29}\text{Si}$  NMR, ο όρος "ισότροπη" χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη χημική μετατόπιση επειδή το πυρίτιο έχει πυρηνικό σπιν 1/2, παρόμοιο με τα πρωτόνια ( $^1\text{H}$ ) στην κοινή φασματοσκοπία NMR πρωτονίων. Ο όρος "ισότροπη" σε αυτό το πλαίσιο σημαίνει ότι η χημική μετατόπιση καθορίζεται κυρίως από το τοπικό ηλεκτρονικό περιβάλλον του πυρήνα του πυριτίου.

Η χημική μετατόπιση επηρεάζεται από παράγοντες όπως η ηλεκτραρνητικότητα, ο υβριδισμός και τα γειτονικά άτομα. Η ιστροπική χημική μετατόπιση στα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  NMR παρέχει πληροφορίες σχετικά με το περιβάλλον πυριτίου σε μια ένωση. Για παράδειγμα, τα άτομα πυριτίου που περιβάλλονται από διαφορετικό αριθμό συνδεδεμένων ατόμων οξυγόνου, δίνουν διαφορετικά σήματα στο φάσμα  $^{29}\text{Si}$  NMR. Επιπλέον, η ιστροπική χημική

μετατόπιση στα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  NMR επηρεάζεται από τις διαφορετικές γωνίες των δεσμών Si-O και Si-O-Si, καθώς και από τα «δεύτερα και τρίτα γειτονικά περιβάλλοντα». Ως αποτέλεσμα, η αύξηση της περιεκτικότητας σε νάτριο οδηγεί σε μείωση του  $n$  και άρα αύξηση των ατόμων οξυγόνου που δεν συνδέονται με το πυρίτιο<sup>172</sup>.



Σχήμα 42. Διαφορετικές δομικές μονάδες του δικτύου πυριτικών γυαλιών

Σε όλα τα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (Σχήμα 43) το σήμα με τη μεγαλύτερη ένταση, και οξεία μορφή, παρουσιάζεται στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των -77 ppm περίπου, η οποία, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>172-175</sup>, αντιστοιχεί σε δομές  $Q^2$  στο μεταπυριτικό νάτριο,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1, που είναι σε συμφωνία με την αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  που χρησιμοποιήθηκε κατά την εργαστηριακή παρασκευή των στερεών ενεργοποιητών από τα μελετώμενα παραπροϊόντα. Η οξεία μορφή της καμπύλης είναι ενδεικτική της κρυσταλλικής μορφής των προϊόντων<sup>174,176</sup>, και η ίδια είναι παρούσα σε όλα τα δείγματα με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1.

Ένα οξύ σήμα, σαφώς μικρότερης έντασης, εντοπίζεται στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των περίπου -72 ppm, όλων των δειγμάτων με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1, το οποίο μπορεί, επίσης, να αποδοθεί σε ομάδες  $Q^2$  του κρυσταλλικού  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Η ύπαρξη αυτού του σήματος σε θετικότερες τιμές υποδεικνύει τοπικά μειωμένη θωράκιση του πυριτίου από τα άτομα οξυγόνου.

Επίσης, στα φάσματα των στερεών ενεργοποιητών RHA\_1SS\_TT\_150C\_1h και SF\_1SS\_TT\_150C\_1h παρατηρείται η ύπαρξη ενός ευρέως σήματος χαμηλής έντασης, το οποίο εντοπίζεται στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των -89 ppm, και υποδηλώνει την ύπαρξη μικρής ποσότητας άμορφου πυριτίου, πιθανώς στη μορφή  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Ωστόσο, δεν εμφανίζεται στο αντίστοιχο δείγμα πυριτικής παιπάλης που προέκυψε από κατεργασία σε μικροκύματα (SF\_1SS\_MT\_M\_2m), γεγονός που μπορεί να χαρακτηρίσει την κατεργασία με μικροκύματα ως πιο αποδοτική για την παρασκευή  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , έναντι του συμβατικού εργαστηριακού φούρνου<sup>174,175,177</sup>.

Ακόμα, στην περίπτωση του WG\_1SS\_TT\_150C\_1h εντοπίζεται μια ευρεία καμπύλη στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των -94.5 ppm, και είναι πιθανό να οφείλεται, βάσει βιβλιογραφικών ευρημάτων, στην ύπαρξη υπολειμμάτων πρώτης ύλης (αποβλήτου γυαλιού) που δεν έχει αντιδράσει<sup>178</sup>.

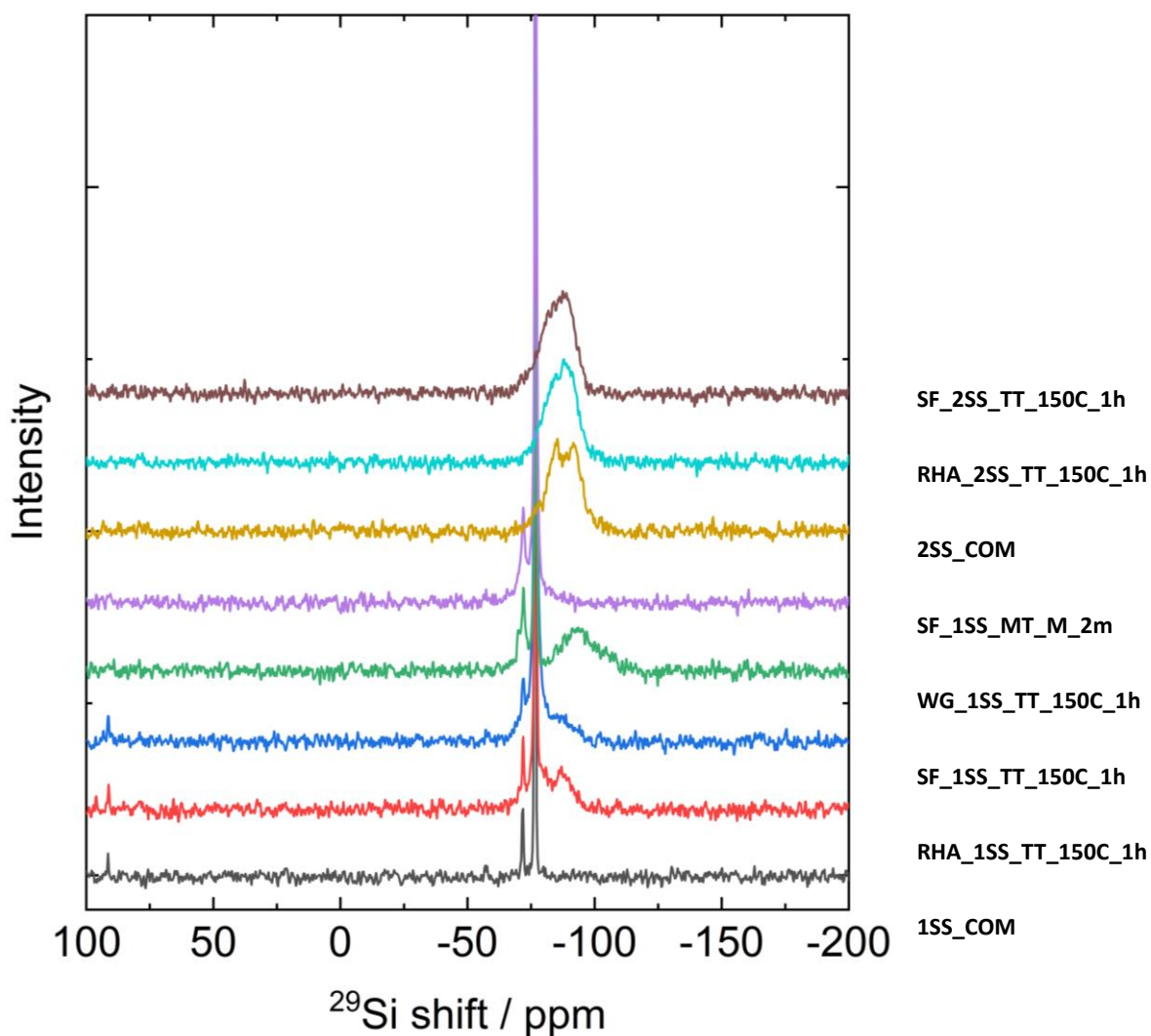
Συμπερασματικά, οι στερεοί ενεργοποιητές που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά έχουν, εν πολλοίς, την ίδια δομή με εκείνη του εμπορικού σκευάσματος, ανεξαρτήτως της πρώτης ύλης και του τρόπου θερμικής επεξεργασίας κατά την παρασκευή τους. Συγχρόνως, από την ανάλυση XRD έχει γίνει γνωστό ότι οι στερεοί ενεργοποιητές μοριακή



αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1 έχουν ένα σημαντικό ποσοστό άμορφης φάσης η οποία, με βάση τα παραπάνω, αποτελείται από ένα δίκτυο πυριτικών τετραέδρων.

Γενικά, η μορφή των κορυφών στα φάσματα NMR σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα των φάσεων. Ένα οξύ φάσμα δείχνει αυξημένη κρυσταλλικότητα, ενώ οι ευρείες κορυφές παραπέμπουν σε περισσότερο άμορφη δομή. Η μορφή των  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR φασμάτων στερεών ενεργοποιητών που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώνει πλήρως τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εξέταση των δειγμάτων με XRD, ενώ η μετατόπιση των κορυφών NMR σχετίζεται με την διακλάδωση των πυριτικών τετραέδρων

Όσον αφορά τα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR των δειγμάτων με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 2, όλα παρουσιάζουν ένα ευρύ σήμα, το οποίο είναι ενδεικτικό της ύπαρξης του πυριτίου σε άμορφη κατάσταση. Μια προσεκτική παρατήρηση των φασμάτων των ενεργοποιητών SF\_2SS\_TT\_150C\_1h και RHA\_2SS\_TT\_150C\_1h δείχνει ότι σε αυτά έχουν συμβάλει κυρίως δύο άμορφες δομές  $Q^3$ , που παρουσιάζονται στις ιστροπικές χημικές μετατοπίσεις των -87 ppm και -84 ppm<sup>174,175</sup>. Πέραν αυτών, παρατηρείται μια συμβολή στο φάσμα από ένα σήμα στην ιστροπική χημική μετατόπιση των -76 ppm περίπου, που προέρχεται από την ύπαρξη μικρή ποσότητας της κρυσταλλικής δομής  $Q^2$  ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) στον ενεργοποιητή<sup>172-174</sup>. Το φάσμα του εμπορικού ενεργοποιητή με  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  διαφοροποιείται ελαφρώς από εκείνα των εργαστηριακά παρασκευασμένων ενεργοποιητών στο οποίο εμφανίζονται διακριτά οι δύο συμβολές τύπου  $Q^3$  στο ευρύ φάσμα στις ιστροπικές χημικές μετατοπίσεις των -92 ppm και -85 ppm περίπου, και μπορεί να υποθεθεί η ύπαρξη περισσότερων ομάδων τύπου  $Q^3$  σε σχέση με  $Q^4$ , δηλαδή περισσότερων δεσμών O-Si παρά O-Na. Τέλος, ενδέχεται να υπάρχει και ένα σήμα περίπου στα -100 ppm που αντιστοιχεί, επίσης, σε άμορφες δομές πυριτίου  $Q^4$  του τύπου  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ <sup>174,175</sup>, του οποίου, όμως, η παρουσία είναι αμφίβολη λόγω της θορυβώδους μορφής του φάσματος.



Σχήμα 43. Φάσμα  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR στερεών ενεργοποιητών

Η κύρια χρήση του  $^{23}\text{Na}$  NMR είναι ο προσδιορισμός της παρουσίας νατρίου ή του αριθμού των διαφορετικών χημικών θέσεων που καταλαμβάνει. Το νάτριο ( $^{23}\text{Na}$ ) διαθέτει ηλεκτρική τετραπολική ροπή και δημιουργεί τετραπολικές αλληλεπιδράσεις με το τοπικό του χημικό περιβάλλον. Η ηλεκτρική τετραπολική ροπή είναι ένα από τα χαρακτηριστικά των πυρήνων. Οι πυρήνες που είναι εντελώς σφαιρικοί δεν έχουν ηλεκτρική τετραπολική ροπή, οι ελλειψοειδείς όμως έχουν. Ως αποτέλεσμα, τα φάσματα  $^{23}\text{Na}$  NMR συνήθως διευρύνονται από τετραπολικές αλληλεπιδράσεις, δηλαδή αυξάνεται το πλάτος του σήματος όσο αυξάνεται η ασυμμετρία του περιβάλλοντος, και μερικές φορές δεν παρουσιάζουν κορυφές λόγω δομικής διαταραχής.

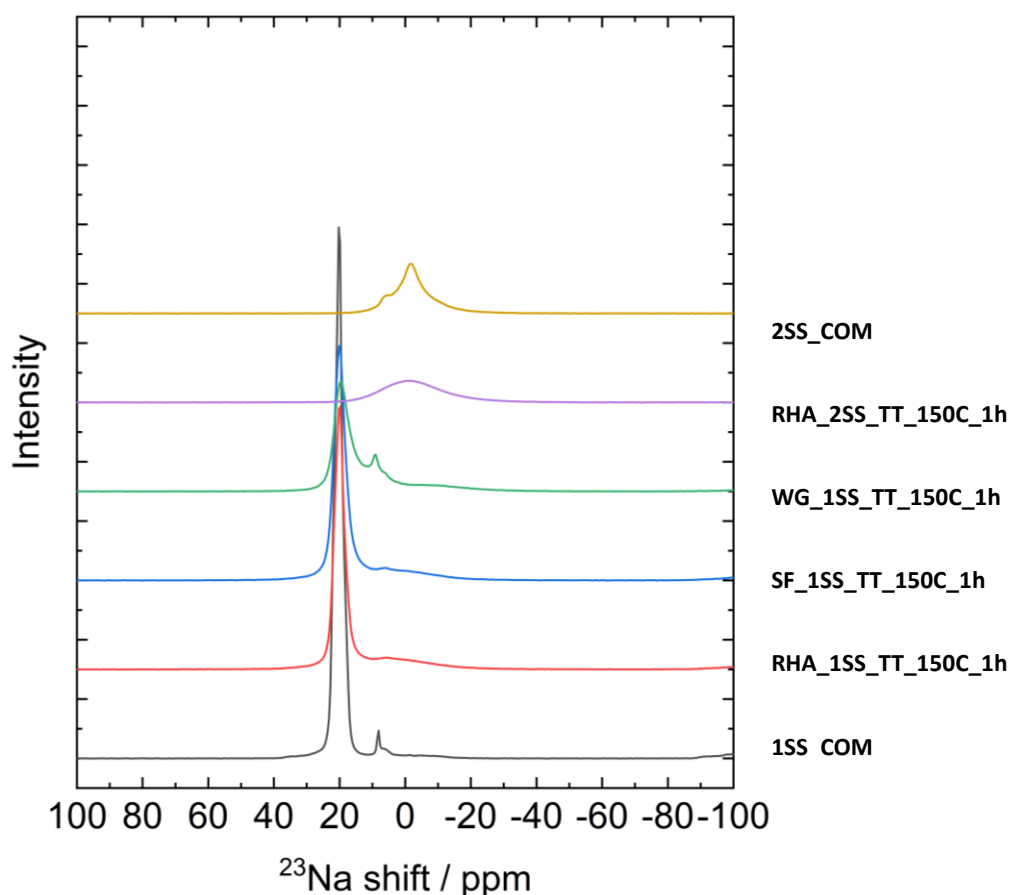
Στα φάσματα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR (Σχήμα 44) των δειγμάτων με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1, το σήμα με τη μεγαλύτερη ένταση, το οποίο έχει οξεία μορφή, παρουσιάζεται στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των 20 ppm περίπου, η οποία, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>173,174</sup>, αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό μεταπυριτικό νάτριο,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ <sup>174</sup>. Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι αυτό το σήμα στα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR σχετίζεται άμεσα με το σήμα στα -77 ppm στα φάσματα  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR<sup>174</sup>.

Στα περισσότερα δείγματα εμφανίζεται μια κορυφή στα 8-10 ppm, υποδεικνύοντας την συμβολή στο κύριο σήμα από μία διαφορετική φάση, η οποία βάσει της βιβλιογραφίας<sup>174</sup> σχετίζεται με την ενανθράκωση των δειγμάτων.

Συγκεκριμένα, αποδίδονται σε ενυδατωμένα ιόντα νατρίου του τύπου  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$  ( $x \leq 6$ ) που εμφανίζονται ως σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας στην επιφάνεια του υλικού. Γενικότερα, τα πυριτικά νάτρια είναι πολύ υγροσκοπικά και απαιτούν κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης τους. Ο σχηματισμός ανθρακικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στα δείγματα επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων XRD και φασμάτων FTIR.

Και στα δύο φάσματα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR των δειγμάτων με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 2, το σήμα με τη μεγαλύτερη ένταση παρουσιάζεται στην ιστροπική χημική μετατόπιση των -2 ppm περίπου, όμως, η μορφή της καμπύλης είναι οξεία στην περίπτωση του εμπορικού ενεργοποιητή 2SS\_COM, ενώ σημαντικά πιο ευρεία στην περίπτωση του ενεργοποιητή που παρασκευάστηκε από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA (RHA\_2SS\_TT\_150C\_1h) και αντιστοιχεί σε ύπαρξη περιβάλλοντος, όπου το νάτριο είναι εκτεταμένα συνδεδεμένο με άλλα άτομα, σε άμορφη κατάσταση. Πιθανότητα σχετίζεται με ενώσεις διπυριτικού νατρίου.

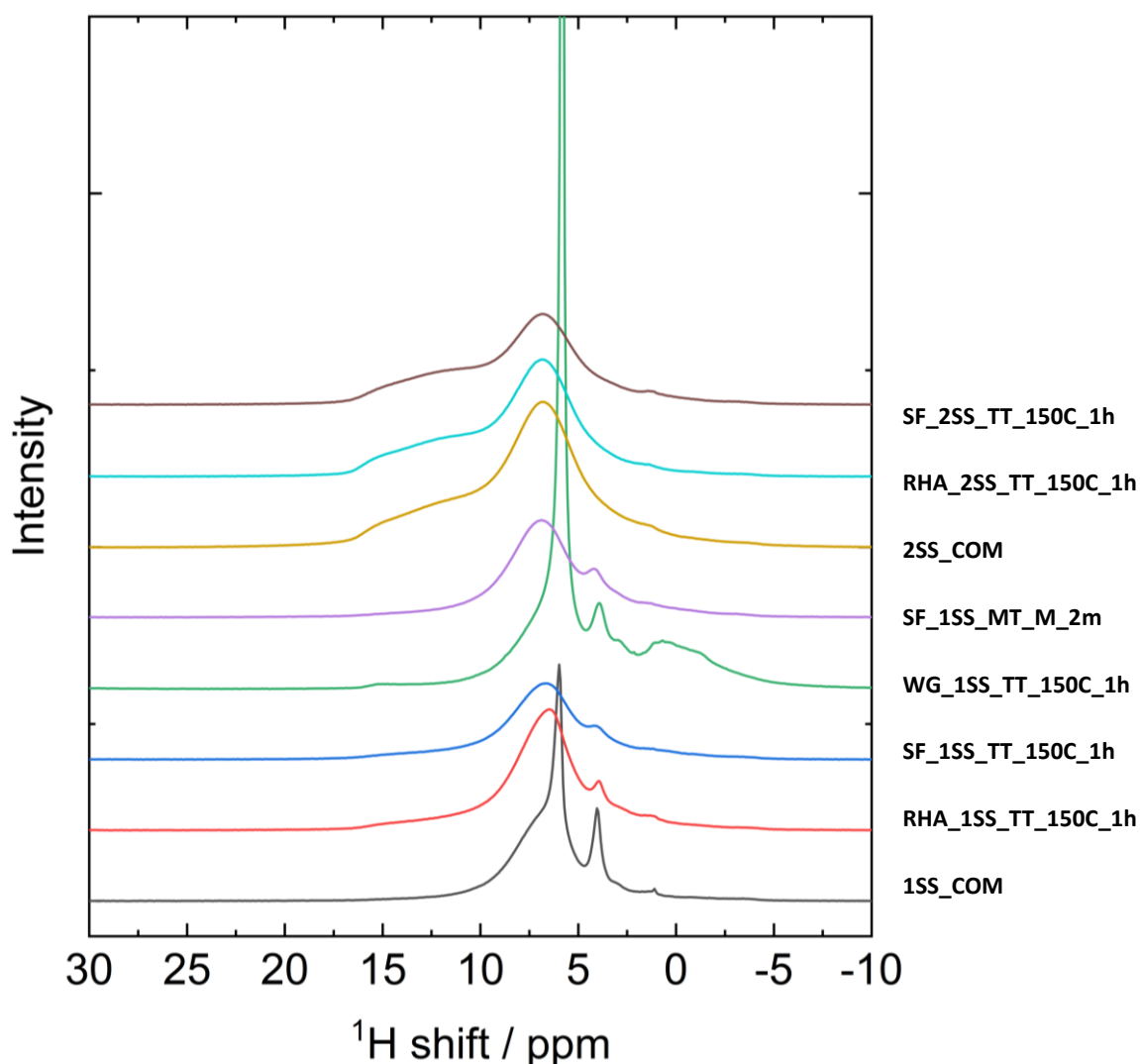
Η πιθανότητα να υπάρχει και κάποια συμβολή στην ιστροπική χημική μετατόπιση των 8 ppm είναι συζητήσιμη. Το κύριο περιβάλλον νατρίου στον εμπορικό ενεργοποιητή φαίνεται να είναι πιο διατεταγμένο, αλλά και σε αυτή την περίπτωση εντοπίζεται ο «ώμος» στα -14 ppm, Δύο επιπλέον κορυφές φαίνονται στα 2.7 ppm και στα 4.8 ppm και είναι ενδεικτικές της ύπαρξης περιβαλλόντων όπου το νάτριο έχει μικρότερο αριθμό ένταξης και, ως εκ τούτου, μικρότερο μήκος δεσμών  $\text{Na-O}^{173}$ .



Σχήμα 44. Φάσμα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR στερεών ενεργοποιητών

Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με το περιβάλλον υδρογόνου μέσα στο μόριο. Στα φάσματα  $^1\text{H}$  MAS NMR των δειγμάτων με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1 (Σχήμα 45) παρατηρείται η ύπαρξη κορυφής στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των περίπου 5 ppm, η οποία σχετίζεται άμεσα με την ύπαρξη νερού στα δείγματα<sup>133,136</sup>. Πιο συγκεκριμένα, η ευρύτητα αυτής της κορυφής υποδηλώνει την μορφή του νερού στο δείγμα. Η στενή κορυφή δείχνει την ύπαρξη ελεύθερου και όχι ισχυρά συνδεδεμένου νερού. Αντίθετα, η ευρείες κορυφές υποδηλώνουν την ύπαρξη νερού στη δομή του μορίου. Το παραπάνω σχετίζεται άμεσα με την οξεία κορυφή στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των 8 ppm των φασμάτων  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR. Το δείγμα WG\_1SS\_TT\_150C\_1h παρουσιάζει την κορυφή με την υψηλότερη ένταση. Από την ανάλυση FTIR επιβεβαιώνεται η απορρόφηση υγρασίας από το δείγμα.

Όπως προαναφέρθηκε τα πυριτικά αλκάλια είναι πολύ υγροσκοπικά. Γι' αυτό, ακόμα και το εμπορικό προϊόν 1SS\_COM παρουσιάζει ελεύθερο νερό σε περιβάλλον νατρίου.



Σχήμα 45. Φάσμα  $^1\text{H}$  MAS NMR στερεών ενεργοποιητών

Συνοψίζοντας, όλα τα πυριτικά παραπροϊόντα, μέσω της αλκαλικής σύντηξης, μετατράπηκαν σε νέα προϊόντα, με αυξημένη κρυσταλλικότητα. Μέσω της διερεύνησης των παραμέτρων σύνθεσης και κατεργασίας, όλα τα μίγματα με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1, μετατραπήκαν πλήρως σε προϊόντα όμοια με το εμπορικό πυριτικό νάτριο, αντίστοιχης σύστασης ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Οι παράμετροι της διάρκειας κατεργασίας καθώς και της θερμοκρασίας/ισχύος επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, διατηρώντας σταθερή την χημική σύσταση τους. Αντιθέτως, τα μίγματα με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2, χαρακτηρίστηκαν από έντονη αμορφότητα. Επίσης, δεν παρουσίασαν καμία ομοιότητα με το εμπορικό προϊόν αντίστοιχης σύστασης ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), και τα αποτελέσματα της ανάλυσης της μικροδομής των δειγμάτων, έδειξαν την έντονη παρουσία πυριτικής πρώτης ύλης στα τελικά προϊόντα, γεγονός που δηλώνει μικρό βαθμό μετατροπής.

## 4.4 Χαρακτηρισμός μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας

Οι στερεοί ενεργοποιητές από παραπροϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή μονομερών γεωπολυμερών, επιλέχθηκαν με βάση την χαμηλότερη ενεργειακή απαίτηση κατά την προετοιμασία τους. Επομένως, για τη σύνθεση γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα  $y\_xSS\_TT\_150C\_1h$ ,  $xSS\_MT\_M\_2m$  και  $xSS\_MT\_M\_5m$  ( $y= SF$  ή  $RHA$  ή  $WG$ ,  $x= SiO_2/Na_2O =1$  ή  $2$ ). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι απαιτούμενες ποσότητες στερεών ενεργοποιητών πυριτικής παιπάλης και τέφρας φλοιού ρυζιού, υπολογίστηκαν με βάση την υπόθεση ότι αποτελούνται εξ ολοκλήρου από φάσεις πυριτικού νατρίου. Τέλος, ο στερεός ενεργοποιητής από απόβλητο γυαλιού προστέθηκε σε διαφορετικές ποσότητες, για την εξέταση του δραστικού περιεχομένου του. Συγκεκριμένα, προκειμένου να προσδιοριστεί το δραστικό μέρος των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού, παρασκευάστηκαν τα παρακάτω τρία γεωπολυμερή:

- $G1P\_WG\_1SS\_TT\_100\%$  όπου η συνολική μάζα του στερεού ενεργοποιητή θεωρείται ότι είναι δραστική
- $G1P\_WG\_1SS\_TT\_57\%$  όπου μόνο η υδατοδιαλυτή μάζα του ενεργοποιητή θεωρείται δραστική.
- $G1P\_WG\_1SS\_TT\_40\%$  όπου μόνο η μάζα του κρυσταλλικού  $Na_2SiO_3$  θεωρείται ότι είναι δραστική.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα δείγματα  $G1P\_WG\_1SS\_57\%$  και  $G1P\_WG\_1SS\_40\%$ , προστέθηκε περίσσεια ενεργοποιητή  $WG\_SS$  (κατά 43% και 60%, αντίστοιχα) προκειμένου να υπάρχει η ίδια ποσότητα δραστικού ενεργοποιητή σε όλα τα δείγματα.

Αρχικά εξετάστηκαν οι μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών που παρήχθησαν με τους διαφορετικούς στερεούς ενεργοποιητές, από πυριτική παιπάλη, τέφρα φλοιού ρυζιού και απόβλητο γυαλιού, για να ελεγχθεί η ικανότητα ενεργοποίησης των νέων στερεών ενεργοποιητών. Στην συνέχεια ελέγχθηκε η μικροδομή των γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή πυριτικής παιπάλης με μοριακό λόγο  $SiO_2/Na_2O=1$  και  $2$  και τελικά, έγινε ανάλυση NMR φασμάτων γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού και μοριακό λόγο  $SiO_2/Na_2O=1$  και  $2$ .

### 4.4.1 Θλιπτικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 46, παρουσιάζεται η αντοχή σε μονοαξονική θλιπτική των παρασκευασμένων γεωπολυμερών (μέσος όρος τριών δειγμάτων).

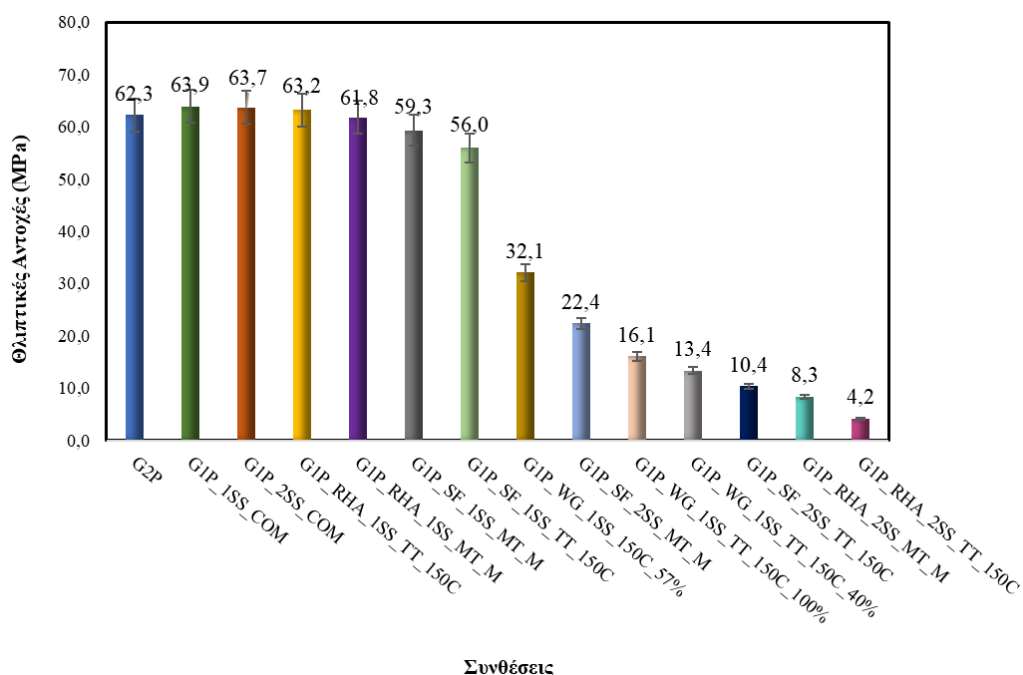
Η σύνθεση γεωπολυμερών με την χρήση του παραδοσιακού διαλύματος ενεργοποίησης ( $G2P$ ) επιτυγχάνει αντοχή σε θλίψη 62,3 MPa, όπως καταγράφηκε και στο υποκεφάλαιο 4.1. Η αντικατάσταση του διαλύματος ενεργοποίησης με εμπορικούς στερεούς ενεργοποιητές ήταν επιτυχής, όπως ήταν αναμενόμενο (Σχήμα 21), αφού λήφθηκαν προϊόντα με ίδια μηχανική αντοχή, ανεξάρτητα από την μοριακή αναλογία  $SiO_2/Na_2O$  του ενεργοποιητή. Η περαιτέρω αντικατάσταση των εμπορικών στερεών ενεργοποιητών από τους νέους στερεούς ενεργοποιητές από παραπροϊόντα έδειξε πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή που παράχθηκαν με χρήση των ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη και τέφρα φλοιού ρυζιού, με μοριακό λόγο  $SiO_2/Na_2O$  ίσο με 1, ανεξαρτήτως της μεθόδου κατεργασίας τους, πέτυχαν το 90 έως 100% της αντοχής σε θλίψη της σύνθεσης αναφοράς ( $G2P$ ). Η περίπτωση των ελαφρώς χαμηλότερων μηχανικών αντοχών μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των ανθρακικών φάσεων που μειώνουν την δραστικότητα του ενεργοποιητή.

Όταν ο εμπορικός ενεργοποιητής αντικαταστάθηκε πλήρως από τον στερεό ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού, υπήρξε μια απότομη μείωση της αντοχής σε θλίψη, υποδεικνύοντας ότι η πραγματική περιεκτικότητα του

ενεργοποιητή σε δραστικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  είναι μικρότερη από 100%. Η αύξηση της ποσότητας του στερεού ενεργοποιητή στο δείγμα G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_57%, διπλασίασε τη θλιπτική αντοχή, υποδεικνύοντας ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα στερεού ενεργοποιητή από WG για να αξιοποιηθεί όλο το δυναμικό γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας. Αυτό το γεωπολυμερές παρουσίασε αντοχή σε θλίψη μεγαλύτερη από 30 MPa που είναι κατάλληλη για μια σειρά από εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του στερεού ενεργοποιητή, όπως στο δείγμα G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_40%, οδήγησε σε μείωση της αντοχής, που μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη αραίωση της ιπτάμενης τέφρας στο αρχικό μίγμα.

Συνεπώς, το δραστικό κομμάτι του στερεού ενεργοποιητή από απόβλητο γυαλιού που συμμετέχει στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού, δεν περιλαμβάνει μόνο το κρυσταλλικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_40%) αλλά και μέρος του άμορφου περιεχομένου που είναι υδατοδιαλυτό (G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_57%). Επιπλέον, η υπόθεση ότι η συνολική μάζα του στερεού ενεργοποιητή αποτελείται μόνο από  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (G1P\_WG\_1SS\_TT\_150C\_100%) υπερεκτιμά το πραγματικό δραστικό περιεχόμενο του  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Τα γεωπολυμερή με χρήση των ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη και τέφρα φλοιού ρυζιού, με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 2 (Σχήμα 46), ανεξαρτήτως της μεθόδου κατεργασίας τους, παρουσίασαν αξιοσημείωτα χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη, σε σύγκριση με το γεωπολυμερές αναφοράς G2P. Όπως παρουσιάστηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο 4.3.2, τα συγκεκριμένα δείγματα εμφάνισαν μειωμένη υδατοδιαλυτότητα, λόγω της μειωμένης αλκαλικότητας του αρχικού μίγματος. Συνεπώς, δεν είναι ικανοί να λειτουργήσουν ως στερεοί ενεργοποιητές στον γεωπολυμερισμό.



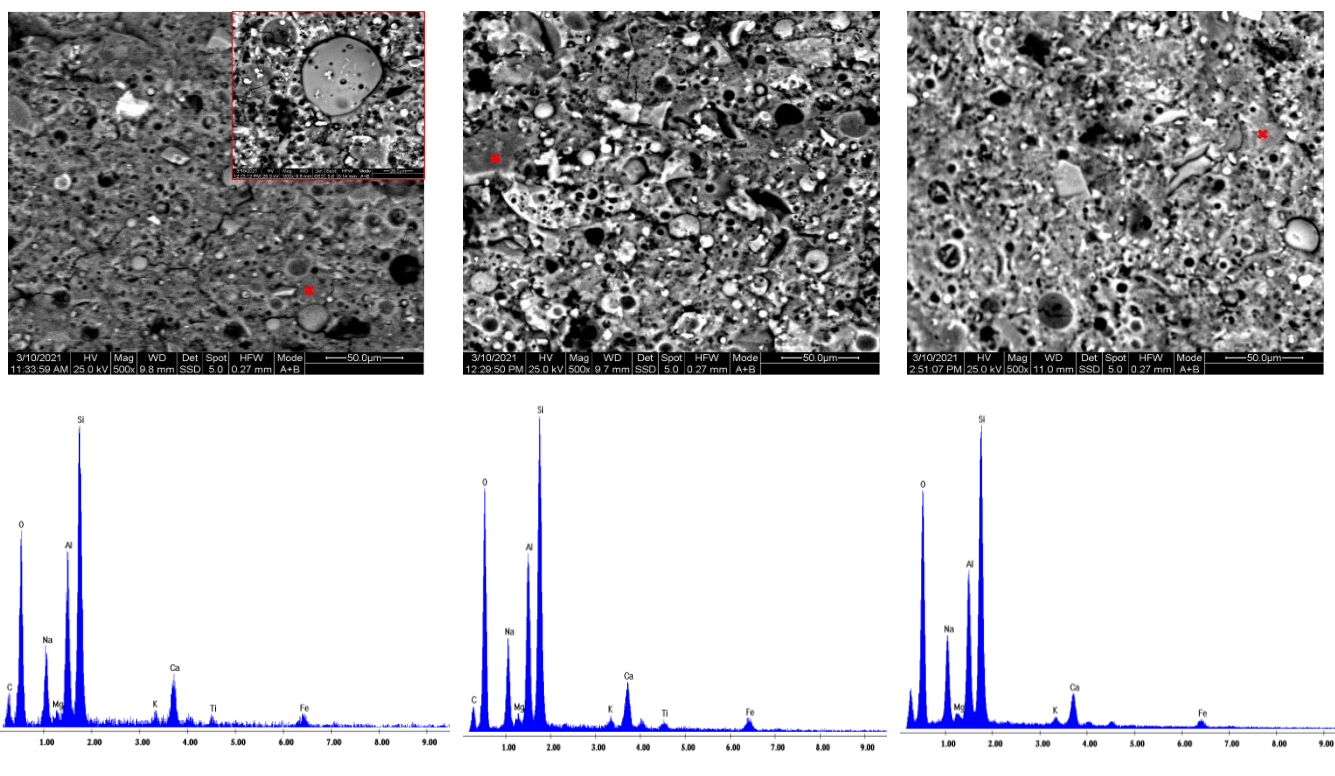
Σχήμα 46. Μηχανικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας

#### 4.4.2 Μικροδομή μονομερών γεωπολυμερών

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με στερεό ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη και την EDS ανάλυση επιλεγμένων σημείων των γεωπολυμερών. Αρχικά, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με χρήση των εμπορικών στερεών

ενεργοποιητών με μοριακούς λόγους  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$  και 2, ως δείγματα αναφοράς. Επίσης, εξετάστηκαν τα γεωπολυμερή με στερεό ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη, που παρασκευάστηκε μέσω θερμικής κατεργασίας και μέσω μικροκυμάτων, για να εξεταστεί η πιθανή επίδραση της μεθόδου κατεργασίας του στερεού ενεργοποιητή στην μικροδομή του τελικού γεωπολυμερούς. Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν την τυπική μικροδομή των γεωπολυμερών με βάση την ιπτάμενη τέφρα, παρουσιάζοντας μια ετερογενή δομή που αποτελείται από μια πυκνή μήτρα και υλικό ιπτάμενης τέφρας που δεν αντέδρασε. Ειδικότερα, οι κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας διαλύονται εν μέρει ή πλήρως, ανάλογα με την πρόοδο της αντίδρασης γεωπολυμερισμού.

Συγκρίνοντας τα γεωπολυμερή υλικά, φαίνεται ότι τα προϊόντα που παρασκευάζονται με στερεούς ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , G1P\_SF\_1SS\_TT\_150C (Σχήμα 47<sup>β</sup>) και G1P\_1SS\_MT\_M (Σχήμα 47<sup>γ</sup>), παρουσιάζουν παρόμοια μικροδομή με αυτή του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με χρήση του εμπορικού ενεργοποιητή G1P\_1SS\_COM (Σχήμα 47<sup>α</sup>). Επιπλέον, η στοιχειομετρία (μοριακή) της μήτρας του γεωπολυμερούς που λήφθηκε με ανάλυση EDS είναι σχεδόν πανομοιότυπη για τα προαναφερθέντα δείγματα και κοντά στο  $\text{Si}:\text{Al}:\text{Na} \sim 21:10:9$ .



(α)

(β)

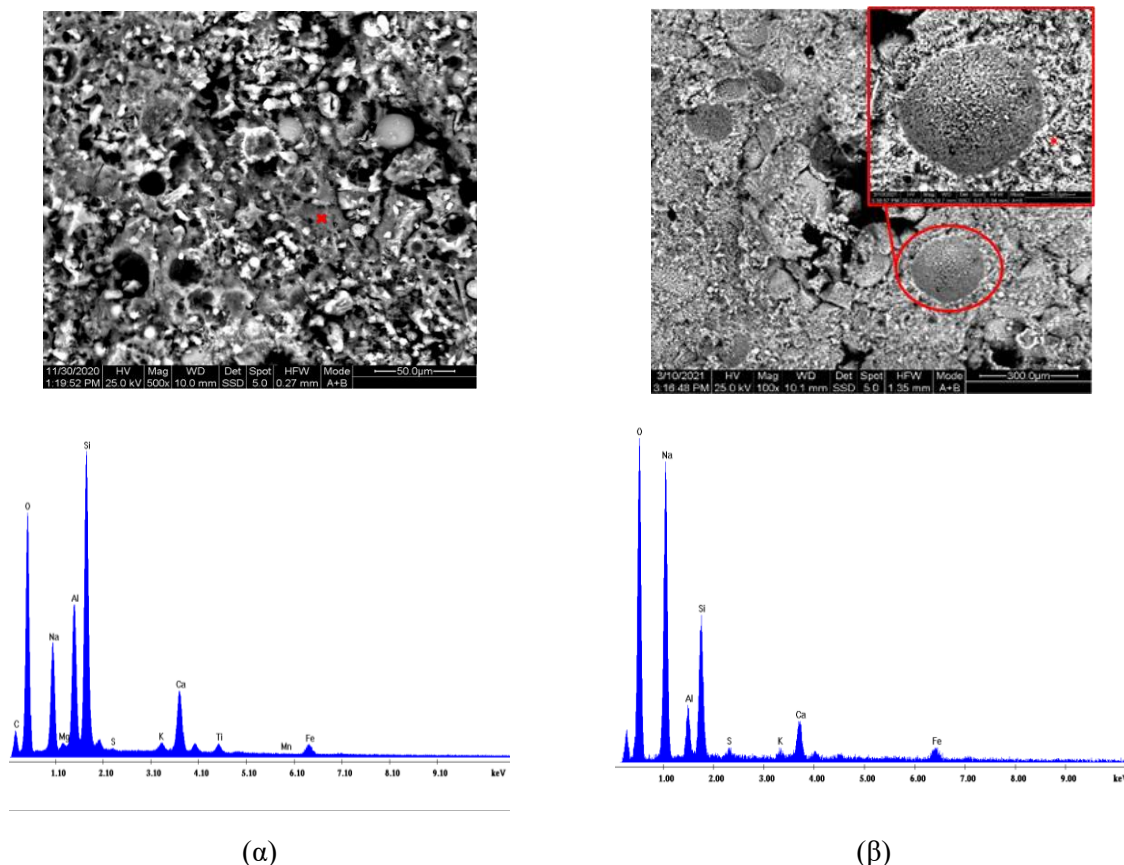
(γ)

Σχήμα 47. Απεικονίσεις SEM μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παραγόμενων με την χρήση των στερεών ενεργοποιητών (α) G1P\_1SS\_COM, (β) G1P\_SF\_1SS\_TT\_150C, (γ) G1P\_SF\_1SS\_MT\_M, συνοδευόμενες από τις αναλύσεις EDS.

Το δείγμα G1P\_2SS\_COM (Σχήμα 48<sup>α</sup>) παρουσιάζει συγκρίσιμη μικροδομή με το G1P\_1SS\_COM ενώ το παρασκευασμένο αργιλοπυριτικό προϊόν περιέχει ελαφρώς υψηλότερη ποσότητα νατρίου ( $\text{Si}:\text{Al}:\text{Na} \sim 20:9:11$ ). Το δείγμα που παρασκευάστηκε με τον στερεό ενεργοποιητή από πυριτική παιπάλη G1P\_SF\_2SS\_TT\_150C δείχνει μια εντελώς διαφορετική μορφολογία (Σχήμα 48<sup>β</sup>). Η δομή φαίνεται να είναι πορώδης, με μέγεθος πόρων  $>200\mu\text{m}$ , ενώ στερείται συνεκτικότητας, αποκαλύπτοντας το μικρότερο γεωπολυμερικό περιεχόμενο. Αυτή η παρατήρηση



επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της ανάλυσης των πειραμάτων παρασκευής πυριτικών αλκαλίων από πυριτική παιπάλη, που έδειξαν εξαιρετικά χαμηλή απόδοση μετατροπής της πυριτικής παιπάλης σε πυριτικό νάτριο όταν ο μοριακό λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ήταν ίσος με 2. Η στοιχειομετρία του δείγματος υπολογίστηκε με ανάλυση EDS και βρέθηκε ίση με  $\text{Si}:\text{Al}:\text{Na} \sim 8:3:26$ , υποδεικνύοντας ότι το νάτριο που δεν συμμετείχε στην δημιουργία του πυριτικού νατρίου έχει καλύψει επιφανειακά την ιπτάμενη τέφρα.



Σχήμα 48. Απεικονίσεις SEM μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παραγμένων με την χρήση των στερεών ενεργοποιητών (α) *GIP\_2SS\_COM*, (β) *GIP\_SF\_2SS\_TT\_150C*, συνοδευόμενες από τις αναλύσεις EDS.

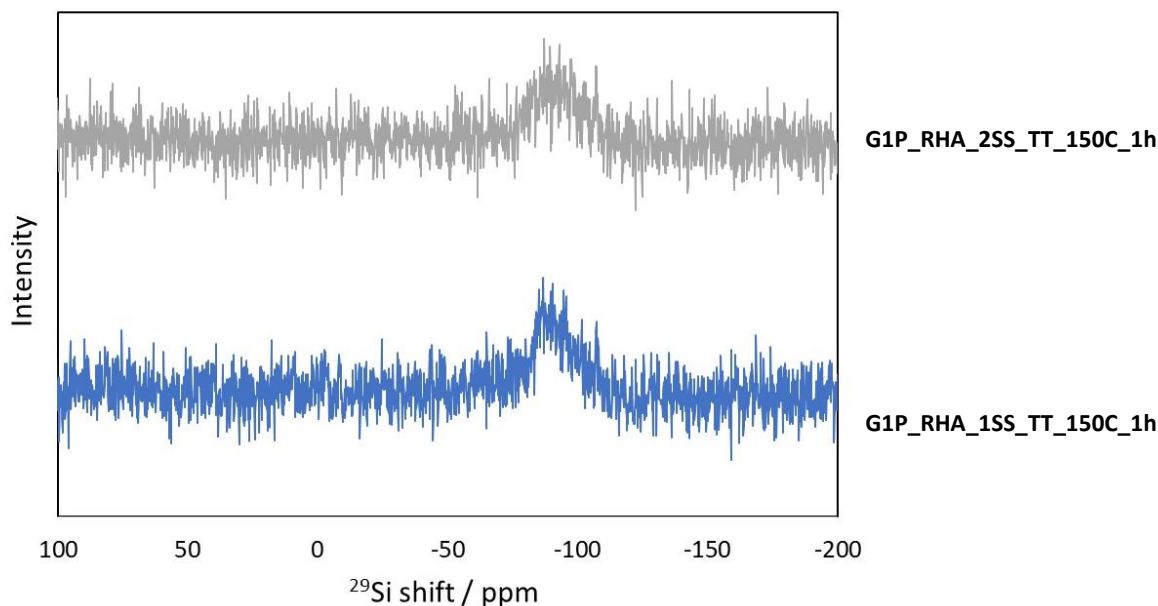
Συνεπώς, η μικροδομή όλων των γεωπολυμερών που εξετάστηκαν είναι σε συμφωνία με τις μηχανικές αντοχές τους, που παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 4.4.1.

#### 4.4.3 Φασματοσκοπία NMR μονομερών γεωπολυμερών

Στα Σχήματα 49, 50 και 51 παρουσιάζονται τα φάσματα NMR των μονομερών γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας που παρασκευάστηκαν με την χρήση των στερεών ενεργοποιητών από τέφρα φλοιού ρυζιού RHA, με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίση με 1(1SS) και 2(2SS). Αρχικά τα φάσματα και των δύο γεωπολυμερών διαφέρουν κατά πολύ από αυτά των στερεών ενεργοποιητών, υποδηλώνοντας την μετατροπή των δευτέρων σε ένα νέο προϊόν.

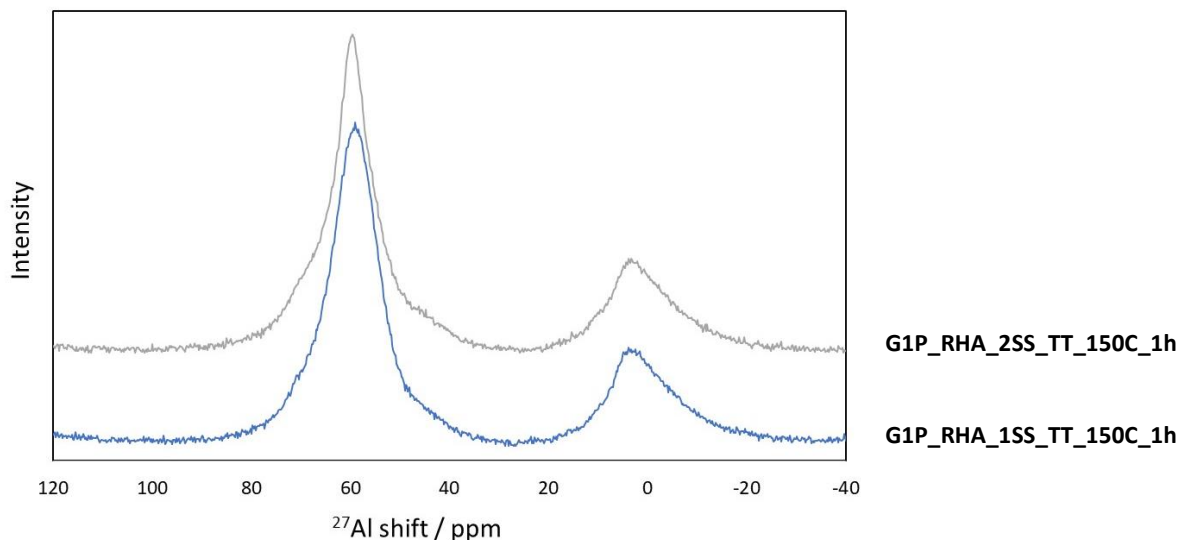
Παρά το χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο (low signal/noise ratio) των διαγραμμάτων  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (Σχήμα 49), υπάρχει ένα βασικό σήμα στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των -90 ppm και των δύο φασμάτων που, με βάση την βιβλιογραφία, αντιστοιχεί σε δομές  $\text{Q}^4(4\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  και  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ <sup>179</sup>. Στην περίπτωση του

G1P\_RHA\_1SS\_TT\_150C\_1h η κορυφή του σήματος είναι μετατοπισμένη πιο αριστερά, και φανερώνει μια διαφοροποίηση στην δομή των γεωπολυμερών με την αλλαγή του στερεού ενεργοποιητή. Πιο συγκεκριμένα, το γεωπολυμερικό πλέγμα του G1P\_RHA\_1SS\_TT\_150C\_1h είναι περισσότερο εμπλουτισμένο σε αργίλιο σε σχέση με το γεωπολυμερές που παρασκευάστηκε εφαρμόζοντας τον στερεό ενεργοποιητή με μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  (G1P\_RHA\_2SS\_TT\_150C\_1h), καθώς, όσο θετικότερη είναι η τιμή της χημικής ιστροπικής μετατόπισης τόσο μεγαλύτερη είναι η υποκατάσταση του πυριτίου από άτομα αργιλίου στο γεωπολυμερικό δίκτυο<sup>180</sup>, κάτι το οποίο παρατηρείται στην περίπτωση του G1P\_RHA\_1SS\_TT\_150C\_1h.



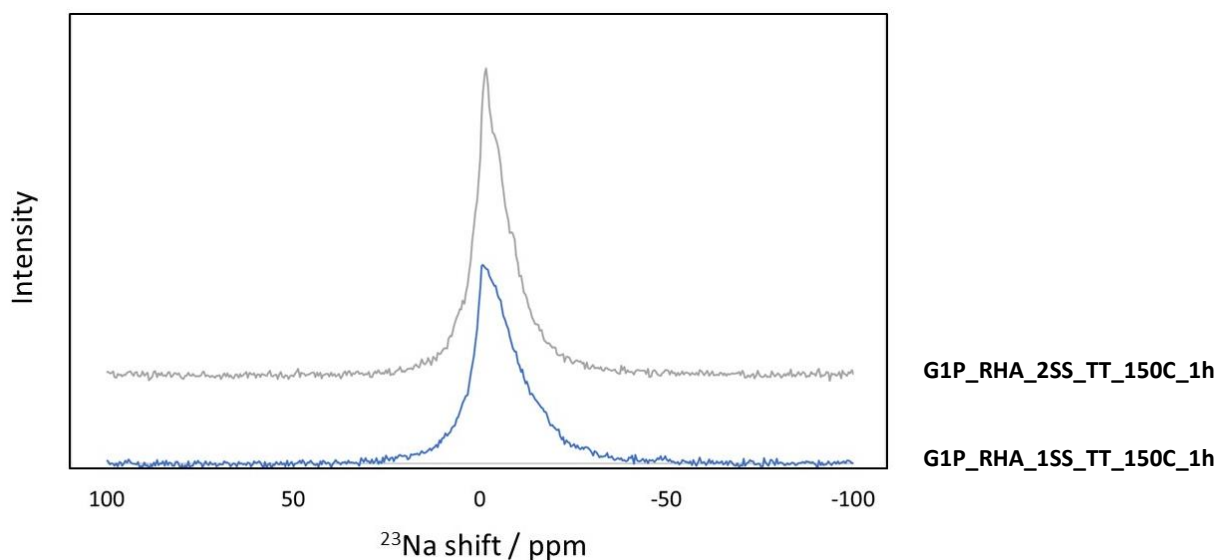
Σχήμα 49. Φάσμα  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR μονομερών γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού

Κατ' αντιστοιχία, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 50, οι δομές αυτές προκαλούν το σήμα με την μέγιστη ένταση στην χημική μετατόπιση των 58 ppm, περίπου, στα φάσματα  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR<sup>179</sup>. Η κορυφή αυτή σχετίζεται με την ύπαρξη υποκατεστημένου αργιλίου στο γεωπολυμερικό δίκτυο (τετραεδρική διάταξη (Al[4])). Αντίθετα, η κορυφή στην χημική μετατόπιση των 2-3 ppm, συνδέεται με την ύπαρξη αργιλίου σε οκταεδρική διάταξη (Al[6]). Λαμβάνοντας υπόψη ότι στο γεωπολυμερές το Al αναμένεται να βρίσκεται σε τετραεδρική σύνταξη η ύπαρξη αργιλίου σε οκταεδρική διάταξη υποδηλώνει ατελή γεωπολυμερισμό και την ύπαρξη μουλλίτη από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη που δεν έχει αντιδράσει.



Σχήμα 50. Φάσμα  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR μονομερών γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού

Στα φάσματα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR (Σχήμα 51), το κύριο σήμα και στα δύο γεωπολυμερή εμφανίζεται στην ισοτροπική χημική μετατόπιση των 0 ppm, και σχετίζεται με την εξισορρόπηση του φορτίου στο πλέγμα του γεωπολυμερούς όταν αντικαθίσταται το τετρασθενές πυρίτιο από το τρισθενές αργίλιο<sup>179</sup>. Είναι φανερό πως δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα φάσματα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR. Ωστόσο, έχουν διαφορετική ένταση, που υποδηλώνει διαφοροποίηση στην ποσότητα του νατρίου που είναι ενσωματωμένη στο εκάστοτε γεωπολυμερικό δίκτυο.



Σχήμα 51. Φάσμα  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR μονομερών γεωπολυμερών με στερεό ενεργοποιητή από τέφρα φλοιού ρυζιού

Γενικά, τα γεωπολυμερή είναι πολυφασικά και πολύπλοκα μίγματα. Γι' αυτό, τα φάσματα NMR τους είναι παρόμοια και δεν μπορούν να μας δώσουν τις πληροφορίες που μας δίνουν τα αντίστοιχα φάσματα των στερεών ενεργοποιητών.

*Συνοψίζοντας, οι νέοι στερεοί ενεργοποιητές με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσο με 1 κατάφεραν να αντικαταστήσουν επιτυχώς το διάλυμα ενεργοποίησης, καθώς και τον αντίστοιχο εμπορικό ενεργοποιητή, κατά τον γεωπολυμερισμό όχι μόνο της ιπτάμενης τέφρας αλλά και των υπόλοιπων αργιλοπυριτικών υλών που δοκιμάστηκαν (απόβλητο τούβλου και μετακαολίνη). Τα μονομερή γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με τους στερεούς ενεργοποιητές από πυριτικά παραπροϊόντα, παρουσίασαν όμοια μικροδομή με τα δείγματα αναφοράς και η ανάλυση των φασμάτων NMR και XRD επιβεβαίωσαν την δημιουργία γεωπολυμερικού δικτύου.*

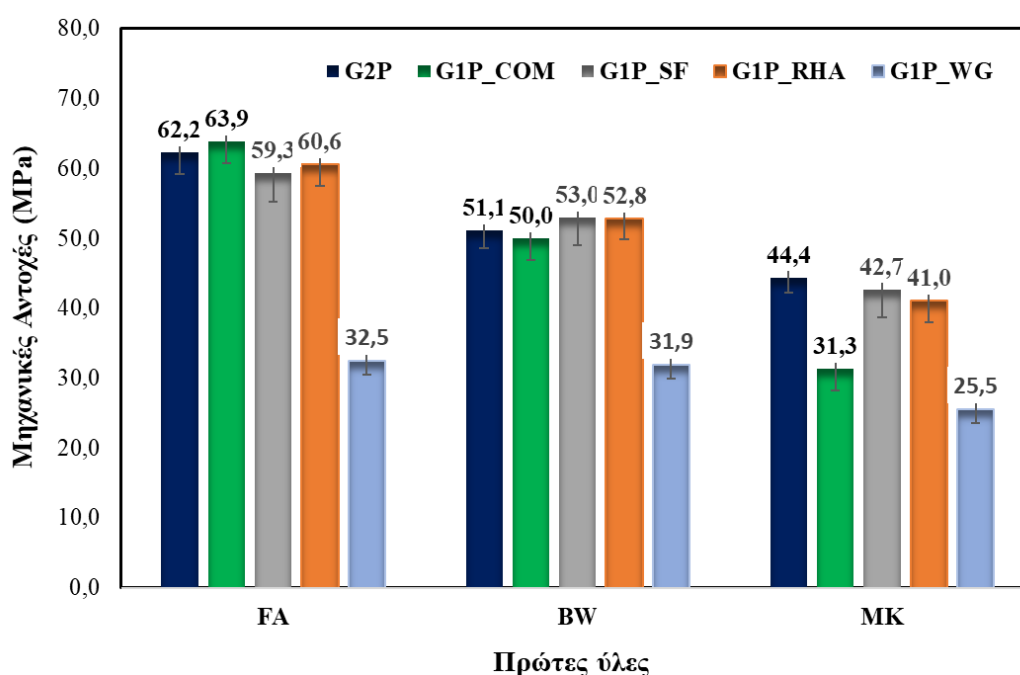
#### 4.5 Εφαρμογή των στερεών ενεργοποιητών για τον γεωπολυμερισμό μετακαολίνη και αποβλήτου τούβλου

Μετά την διερεύνηση της σύνθεσης των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητα και την εφαρμογή τους στο γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας, παρήχθησαν μονομερή γεωπολυμερή άλλων πρώτων υλών για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητά τους. Ως εναλλακτικές αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες επιλέχθηκαν τούβλα προερχόμενα από διαχωρισμό ΑΕΚΚ και μετακαολίνης που προέρχεται από πτωγά και μη αξιοποιήσιμα κοιτάσματα καολίνη. Χρησιμοποιήθηκαν οι στερεοί ενεργοποιητές όλων των πυριτικών παραπροϊόντων με λόγο  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$  και με τις χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις σύνθεσης. Συγκεκριμένα, αυτοί που παραλήφθηκαν μετά από 1h θερμικής κατεργασίας στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ή μετά από 2 ή 5 min στον φούρνο μικροκυμάτων.

Στο Σχήμα 52 παρουσιάζεται η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών τούβλου και μετακαολίνη που παρασκευάστηκαν με τους νέους στερεούς ενεργοποιητές. Επίσης, για λόγους σύγκρισης φαίνονται και οι μηχανικές αντοχές των αντίστοιχων διμερών γεωπολυμερών και των μονομερών γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τον εμπορικό ενεργοποιητή  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Τέλος, παρουσιάζονται ξανά οι μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών που παρήχθησαν με ιπτάμενη τέφρα, ώστε να μπορεί να εξετασθεί συνολικά το εύρος εφαρμογής των στερεών ενεργοποιητών από απόβλητα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 52, οι νέοι στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη και τέφρα φλοιού ρυζιού, με λόγο ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ), που παρασκευάστηκαν, γεωπολυμερίζουν πλήρως διαφορετικές πρώτες ύλες (ιπτάμενη τέφρα, απόβλητο τούβλου, μετακαολίνη).

Σε όλες τις περιπτώσεις οι θλιπτικές αντοχές που επιτυγχάνονται είναι παρόμοιες με τις αντοχές που επιτυγχάνονται όταν η ενεργοποίηση γίνεται με το συμβατικό διάλυμα ή με εμπορικό  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Στην περίπτωση του αποβλήτου γυαλιού σημειώνεται σημαντική μείωση των αντοχών (25-32 MPa), όμως ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις, ικανοποιείται η απαίτηση αντοχών για ειδικές χρήσεις (π.χ. προκατασκευασμένα δομικά στοιχεία).



Σχήμα 52. Μηχανικές αντοχές μονομερών γεωπολυμερών διαφόρων αργιλοπυριτικών υλών

*Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι νέοι στερεοί ενεργοποιητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών πρώτων υλών με διαφορετική προέλευση, χημική και ορυκτολογική σύσταση.*

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της διατριβής είναι η ανάπτυξη στερεών ενεργοποιητών, χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος, και η εφαρμογή τους στον γεωπολυμερισμό διαφόρων αργιλοπυριτικών πρώτων υλών. Στο πλαίσιο της διατριβής εξετάστηκε η σύνθεση στερεών ενεργοποιητών από πυριτική παιπάλη, τέφρα φλοιού ρυζιού και απόβλητο γυαλιού, έγινε ο πλήρης χαρακτηρισμός τους και μελετήθηκε η χρήση τους για των γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας. Η δραστηριότητά τους συγκρίθηκε με την δραστηριότητα του συμβατικού διαλύματος ενεργοποίησης και στερεών εμπορικών προϊόντων. Τέλος, ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητά τους στο γεωπολυμερισμό απόβλητου τούβλου και υποβαθμισμένου μετακαολίνη. Στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη στερεών μιγμάτων που να μπορούν να γεωπολυμεριστούν με απλή προσθήκη νερού και, παράλληλα, να γίνει συνδυαστική αξιοποίηση διαφόρων ρευμάτων αποβλήτων και παραπροϊόντων στην τεχνολογία των γεωπολυμερών.

Από την διατριβή προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι στερεοί ενεργοποιητές από τέφρα φλοιού ρυζιού και πυριτική παιπάλη, με λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , μπορούν να αντικαταστήσουν πλήρως τόσο το συμβατικό διάλυμα ενεργοποίησης όσο και το εμπορικό προϊόν  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις οι αντοχές των αντίστοιχων γεωπολυμερών κυμαίνονται μεταξύ 50 και 64 MPa. Ο αντίστοιχος στερεός ενεργοποιητής από απόβλητο γυαλιού οδηγεί σε περιορισμένη αξιοποίηση του γεωπολυμερικού δυναμικού της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Οι στερεοί ενεργοποιητές με λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  δεν λειτουργούν ικανοποιητικά για καμία από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.
- Η διαδικασία σύνθεσης των στερεών ενεργοποιητών από πυριτικά παραπροϊόντα (πυριτικής παιπάλη, τέφρα φλοιού ρυζιού και απόβλητο γυαλιού) είναι μια απλή διαδικασία θερμικής επεξεργασίας σε αλκαλικό περιβάλλον. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να γίνει είτε με συμβατική θέρμανση είτε με μικροκύματα.
- Κατά την θερμική επεξεργασία πυριτικής παιπάλης και τέφρας φλοιού ρυζιού σε αλκαλικό περιβάλλον ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ), προκύπτουν προϊόντα αποτελούμενα, κυρίως, από κρυσταλλικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (~60-80%) και άμορφη φάση. Τα προϊόντα που παραλαμβάνονται έχουν παρόμοια υδατοδιαλυτότητα, μικροδομή και διακλαδούμενο πυριτικό δίκτυο με το εμπορικό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Κατά την θερμική επεξεργασία αποβλήτου γυαλιού σε αλκαλικό περιβάλλον ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ) προκύπτει προϊόν με μειωμένη υδατοδιαλυτότητα και κρυσταλλικότητα (~30-40%).
- Κατά την θερμική επεξεργασία πυριτικής παιπάλης, τέφρας φλοιού ρυζιού και απόβλητου γυαλιού με λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ , παραλαμβάνονται κυρίως άμορφα προϊόντα, με μειωμένη υδατοδιαλυτότητα και διαφοροποιημένη δομή, σε σύγκριση με το εμπορικό  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .
- Η αύξηση της θερμοκρασίας, της ισχύος των μικροκυμάτων και του χρόνου επεξεργασίας του μίγματος κατά τη σύνθεση στερεών ενεργοποιητών δεν διαφοροποιεί σημαντικά την δομή και την σύστασή των τελικών προϊόντων. Επομένως, δραστηριοί στερεοί ενεργοποιητές μπορούν να παρασκευαστούν σε ήπιες συνθήκες, είτε με θερμική κατεργασία ( $T=150^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ ), είτε με επεξεργασία μέσω μικροκυμάτων ( $W=460\text{W}$ ,  $t=2$  ή  $5\text{min}$ ). Η εναλλακτική μέθοδος κατεργασίας με μικροκύματα, είναι 12 φορές ταχύτερη σε σχέση με τον μέσο χρόνο συμβατικής θερμικής κατεργασίας σε εργαστηριακό φούρνο και, επομένως, τεχνο-οικονομικά πιο συμφέρουσα.

- Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των νέων στερεών ενεργοποιητών χρησιμοποιήθηκαν η Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR), η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (MAS NMR), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και ο προσδιορισμός της υδατοδιαλυτότητας. Τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω τεχνικών είναι σε πλήρη συμφωνία μεταξύ τους.
- Οι νέοι στερεοί ενεργοποιητές από πυριτική παιπάλη και τέφρα φλοιού ρυζιού, με λόγο ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ), που παρασκευάστηκαν, γεωπολυμερίζουν πλήρως διαφορετικές πρώτες ύλες (ιπτάμενη τέφρα, απόβλητο τούβλου, μετακαολίνη). Σε όλες τις περιπτώσεις οι θλιπτικές αντοχές που επιτυγχάνονται είναι παρόμοιες με τις αντοχές που επιτυγχάνονται όταν η ενεργοποίηση γίνεται με το συμβατικό διάλυμα ή με εμπορικό  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Στην περίπτωση του αποβλήτου γυαλιού σημειώνεται σημαντική μείωση των αντοχών (25-32 MPa). Όμως, ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις, ικανοποιείται η απαίτηση αντοχών για ειδικές χρήσεις (π.χ. προκατασκευασμένα δομικά στοιχεία).
- Τα γεωπολυμερικά μίγματα που αναπτύχθηκαν, στο πλαίσιο της διατριβής, συγκεντρώνουν τα εξής πλεονεκτήματα i) είναι στερεά μίγματα που γεωπολυμερίζονται με απλή προσθήκη νερού, ii) αναπτύσσουν αντοχές συγκρίσιμες με τις αντοχές του τσιμέντου, iii) η σύνθεση των νέων ενεργοποιητών γίνεται σε ήπιες συνθήκες, επομένως τα αντίστοιχα γεωπολυμερή έχουν χαμηλότερο ενεργειακό αποτύπωμα από τα συμβατικά γεωπολυμερή και iv) αποτελούνται κατά 89% κ.β. από παραπροϊόντα, ενσωματώνοντας ταυτόχρονα 2 διαφορετικά ρεύματα παραπροϊόντων.



## ΤΑΣΗ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού και της παραγωγής γεωπολυμερικών τσιμέντων αναπτύσσεται ταχύτατα τα τελευταία χρόνια λόγω των εξαιρετικά θετικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν ως υλικά, καθώς και τις επιτυχείς εφαρμογές των προϊόντων σε διάφορους τομείς. Ωστόσο, υπάρχει περιθώριο βελτίωσης των τεχνικών καθώς και ανάγκη επίλυσης προβλημάτων, προκειμένου να αποτελέσουν μια βιώσιμη εναλλακτική. Συγκεκριμένα, σε επόμενο χρόνο οι έρευνες θα πρέπει να επικεντρωθούν στα εξής:

- Την αριστοποίηση των μονομερών συνθέσεων με χρήση στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα και την βελτιστοποίηση της αναλογίας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και στερεού ενεργοποιητή στο στερεό μίγμα.
- Την μελέτη της επίδρασης των φυσικών ιδιοτήτων των νέων στερεών ενεργοποιητών, όπως είναι η κοκκομετρία και η υγροσκοπικότητα τους. Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων φάνηκε εξαιρετικά σημαντική η κοκκομετρία των στερεών ενεργοποιητών που προστίθενται στο στερεό μίγμα για γεωπολυμερισμό.
- Την εξέταση μεθόδων προεπεξεργασίας του στερεού μίγματος προς γεωπολυμερισμό, Η θερμική επεξεργασία ή η συνάλωση είναι ορισμένες από τις μεθόδους που μπορούν να εφαρμοσθούν για την αύξηση της αποτελεσματικότητας των στερεών ενεργοποιητών.
- Την μελέτη ωρίμανσης των μονομερών στερεών ενεργοποιητών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με στόχο την παραγωγή γεωπολυμερών στο πεδίο εφαρμογής.
- Την ολοκληρωμένη Ανάλυση Κύκλου Ζωής (LCA) των στερεών ενεργοποιητών από παραπροϊόντα, τον προσδιορισμό των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub> κατά την παρασκευή τους και την σύγκριση των αποτελεσμάτων με το ενεργειακό αποτύπωμα των εμπορικών προϊόντων.
- Την ανάπτυξη ενός μοντέλου προσδιορισμού του εύρους σύστασης των πρώτων υλών, αναλόγως τις απαιτήσεις των εφαρμογών, με στόχο την δημιουργία ενός αργιλοπυριτικού μίγματος, με συγκεκριμένη σύσταση, ανεξαρτήτως της προέλευσης των πρώτων υλών.
- Την μελέτη της απόδοσης των μονομερών γεωπολυμερών παρουσία ενίσχυσης. Η συμπεριφορά των αλκαλικά ενεργοποιημένων τσιμέντων με διαφορετικούς οπλισμούς δεν είναι πλήρως κατανοητή. Ωστόσο, είναι εξαιρετικής σημασίας για τον καθορισμό του πεδίου εφαρμογής των γεωπολυμερών.

Επίσης, βασικό βήμα για την εμπορευματοποίηση των γεωπολυμερών είναι η ανάπτυξη τυποποιημένων δοκιμών, μοντέλων και προτύπων σχετικά με την παραγωγή τους. Η δημιουργία αυτών μπορεί να βοηθήσει στην διάδοση της τεχνολογίας και την βιομηχανοποίησή της.

Τέλος, η ανάπτυξη νέων υλικών πρέπει να ακολουθεί τις αρχές της κυκλικής οικονομίας και να ορίζεται ο τρόπος διαχείρισής τους με το τέλος του κύκλου ζωής τους. Συνεπώς, θα πρέπει να ελεγχθούν τρόποι επαναχρησιμοποίησης των γεωπολυμερών καθώς μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με την απόρριψή τους. Οι βασικές μέθοδοι που μπορούν να εφαρμοσθούν για τον έλεγχο της ανακυκλωσιμότητας τους είναι η μηχανική και η χημική ανακύκλωση και η ενσωμάτωσή τους σε νέα προϊόντα ως αδρανή υλικά.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Provis, J. L., Palomo, A. & Shi, C. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* **78**, 110–125 (2015).
2. Zhuang, X. Y. *et al.* Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production* **125**, 253–267 (2016).
3. Komnitsas, K. & Zaharaki, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* **20**, 1261–1277 (2007).
4. Eberhardt, L. C. M., Birgisdottir, H. & Birkved, M. Potential of Circular Economy in Sustainable Buildings. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **471**, 092051 (2019).
5. Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. (Geopolymer Institute, 2008).
6. Part, W. K., Ramli, M. & Cheah, C. B. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials* **77**, 370–395 (2015).
7. Wong, V. *et al.* Long-Term Strength Evolution in Ambient-Cured Solid-Activator Geopolymer Compositions. *Minerals* **11**, 143 (2021).
8. Singh, N. B. & Middendorf, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials* **237**, 117455 (2020).
9. Mugahed Amran, Y. H. *et al.* Performance investigation of high-proportion Saudi-fly-ash-based concrete. *Results in Engineering* **6**, 100118 (2020).
10. Guo, X., Shi, H. & Wei, X. Pore properties, inner chemical environment, and microstructure of nano-modified CFA-WBP (class C fly ash-waste brick powder) based geopolymers. *Cement and Concrete Composites* **79**, 53–61 (2017).
11. Choo, H., Lim, S., Lee, W. & Lee, C. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. *Construction and Building Materials* **125**, 21–28 (2016).
12. Matakah, F., Xu, L., Wu, W. & Soroushian, P. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Mater Struct* **50**, 97 (2016).
13. Oderji, S. Y., Chen, B., Shakya, C., Ahmad, M. R. & Shah, S. F. A. Influence of superplasticizers and retarders on the workability and strength of one-part alkali-activated fly ash/slag binders cured at room temperature. *Construction and Building Materials* **229**, 116891 (2019).
14. Liew, Y.-M. *et al.* Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. *Construction and Building Materials* **156**, 9–18 (2017).
15. Çetintaş, R. & Soyer-Uzun, S. Relations between structural characteristics and compressive strength in volcanic ash based one-part geopolymer systems. *Journal of Building Engineering* **20**, 130–136 (2018).
16. Βιομηχανικά Παραπροϊόντα :: EVIPAR. <http://www.evipar.org/category.asp?cat=51&lang=gr&sub=49>.
17. Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος Δεύτερο (2007) Αρ. Φύλλου 551. (2007).
18. Kakali, G., Perraki, T., Tsvilis, S. & Badogiannis, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* **20**, 73–80 (2001).

19. Tsitouras, A., Perraki, T., Perraki, M., Tsivilis, S. & Kakali, G. The Effect of Synthesis Parameters on the Structure and Properties of Metakaolin Based Geopolymers. *Materials Science Forum* **636–637**, 149–154 (2010).
20. Frederickx, L., Nguyen, T. N. & Phung, Q. T. Strength and Microstructure Characteristics of Metakaolin-Based Geopolymer Mortars with High Water-to-Binder Ratios. *Sustainability* **14**, 3141 (2022).
21. Rakhimova, N. R. Recent advances in blended alkali-activated cements: a review. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* **26**, 4596–4618 (2022).
22. Provis, J. L. & Bernal, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research* **44**, 299–327 (2014).
23. Khale, D. & Chaudhary, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J Mater Sci* **42**, 729–746 (2007).
24. Qin, Y., Qu, C., Ma, C. & Zhou, L. One-Part Alkali-Activated Materials: State of the Art and Perspectives. *Polymers* **14**, 5046 (2022).
25. Kioupis, D., Skaropoulou, A., Tsivilis, S. & Kakali, G. Properties and Durability Performance of Lightweight Fly Ash Based Geopolymer Composites Incorporating Expanded Polystyrene and Expanded Perlite. *Ceramics* **5**, 821–836 (2022).
26. Komnitsas, K., Zaharaki, D., Vlachou, A., Bartzas, G. & Galetakis, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology* **26**, 368–376 (2015).
27. Soultana, A., Valouma, A., Bartzas, G. & Komnitsas, K. Properties of Inorganic Polymers Produced from Brick Waste and Metallurgical Slag. *Minerals* **9**, 551 (2019).
28. Ming, L. Y., En, O. W., Yong, H. C., Abdullah, M. M. A. B. & Ween, O. S. Characteristic of One-Part Geopolymer as Building Materials. in *Sustainable Waste Utilization in Bricks, Concrete, and Cementitious Materials: Characteristics, Properties, Performance, and Applications* (eds. Abdul Kadir, A., Amira Sarani, N. & Shahidan, S.) 97–118 (Springer, 2021). doi:10.1007/978-981-33-4918-6\_6.
29. Sturm, P., Gluth, G. J. G., Brouwers, H. J. H. & Kühne, H.-C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. *Construction and Building Materials* **124**, 961–966 (2016).
30. Almalkawi, A. T., Balchandra, A. & Soroushian, P. Potential of Using Industrial Wastes for Production of Geopolymer Binder as Green Construction Materials. *Construction and Building Materials* **220**, 516–524 (2019).
31. Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P. & Illikainen, M. Comparison of alkali and silica sources in one-part alkali-activated blast furnace slag mortar. *Journal of Cleaner Production* **187**, 171–179 (2018).
32. Adesanya, E. *et al.* Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: A review of side-stream based activators. *Journal of Cleaner Production* **286**, 125558 (2021).
33. Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L. & Ideker, J. H. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research* **41**, 1232–1243 (2011).

34. Sakulich, A. R., Anderson, E., Schauer, C. & Barsoum, M. W. Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete. *Construction and Building Materials* **23**, 2951–2957 (2009).
35. Duxson, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **269**, 47–58 (2005).
36. Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5–4 - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311508003437>.
37. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111000202>.
38. Xu, H. & Van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* **59**, 247–266 (2000).
39. Sotelo-Piña, C., Aguilera-González, E. N. & Martínez-Luévanos, A. Geopolymers: Past, Present, and Future of Low Carbon Footprint Eco-materials. in *Handbook of Ecomaterials* (eds. Martínez, L. M. T., Kharissova, O. V. & Kharisov, B. I.) 2765–2785 (Springer International Publishing, 2019). doi:10.1007/978-3-319-68255-6\_54.
40. W. Stumm, editor. Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface. xix, 520 pp. John Wiley, 1987. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **68**, 217–217 (1988).
41. Phair, J. W. & Van Deventer, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* **66**, 121–143 (2002).
42. Davidovits, J. *Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology. Proceedings of Geopolymer. International Conference.* (1999).
43. Neupane, K. Evaluation of environmental sustainability of one-part geopolymer binder concrete. *Cleaner Materials* **6**, 100138 (2022).
44. Provis, J. L. & Van Deventer, J. S. J. 1 - Introduction to geopolymers. in *Geopolymers* (eds. Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J.) 1–11 (Woodhead Publishing, 2009). doi:10.1533/9781845696382.1.
45. Duxson, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci* **42**, 2917–2933 (2007).
46. Provis, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Mater Struct* **47**, 11–25 (2014).
47. Provis, J. L. *et al.* Historical Aspects and Overview. in *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM* (eds. Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J.) 11–57 (Springer Netherlands, 2014). doi:10.1007/978-94-007-7672-2\_2.
48. Provis, J. L. 4 - Activating solution chemistry for geopolymers. in *Geopolymers* (eds. Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J.) 50–71 (Woodhead Publishing, 2009). doi:10.1533/9781845696382.1.50.
49. Duxson, P. & Provis, J. L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 3864–3869 (2008).
50. Zhou, S., Ma, C., Long, G. & Xie, Y. A novel non-Portland cementitious material: Mechanical properties, durability and characterization. *Construction and Building Materials* **238**, 117671 (2020).
51. Zhang, H.-Y., Liu, J.-C. & Wu, B. Mechanical properties and reaction mechanism of one-part geopolymer mortars. *Construction and Building Materials* **273**, 121973 (2021).

52. Dakhane, A. & Neithalath, N. Reaction Kinetics and Characterization of Slag-Based, High Strength, “Just-Add-Water” Type (One-Part) Alkali-Activated Binders. *Recent Progress in Materials* **4**, 1–21 (2022).
53. Ren, J. *et al.* Experimental comparisons between one-part and normal (two-part) alkali-activated slag binders. *Construction and Building Materials* **309**, 125177 (2021).
54. Kim, M. S., Jun, Y., Lee, C. & Oh, J. E. Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* **54**, 208–214 (2013).
55. Ma, C., Long, G., Shi, Y. & Xie, Y. Preparation of cleaner one-part geopolymer by investigating different types of commercial sodium metasilicate in China. *Journal of Cleaner Production* **201**, 636–647 (2018).
56. Yousefi Oderji, S., Chen, B., Ahmad, M. R. & Shah, S. F. A. Fresh and hardened properties of one-part fly ash-based geopolymer binders cured at room temperature: Effect of slag and alkali activators. *Journal of Cleaner Production* **225**, 1–10 (2019).
57. Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. & Fernández-Jiménez, A. 2 - An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* (eds. Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A. & Chindaprasirt, P.) 19–47 (Woodhead Publishing, 2015). doi:10.1533/9781782422884.1.19.
58. Shi, C., Jiménez, A. F. & Palomo, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research* **41**, 750–763 (2011).
59. Torres-Carrasco, M. & Puertas, F. Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers. *Revista ingeniería de construcción* **32**, 05–12 (2017).
60. Perumal, P. *et al.* High strength one-part alkali-activated slag blends designed by particle packing optimization. *Construction and Building Materials* **299**, 124004 (2021).
61. Palomo, A. *et al.* A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción* **64**, e022–e022 (2014).
62. Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. & Lorenzen, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* **10**, 659–669 (1997).
63. Panagiotopoulou, Ch., Kontori, E., Perraki, Th. & Kakali, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *J Mater Sci* **42**, 2967–2973 (2007).
64. Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry and Properties. Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*. vol. 1 (1988).
65. Mellado, A. *et al.* Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. *RSC Adv.* **4**, 23846–23852 (2014).
66. Nematollahi, B., Sanjayan, J. & Shaikh, F. U. A. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. *Ceramics International* **41**, 5696–5704 (2015).
67. Wang, Y.-S., Alrefaei, Y. & Dai, J.-G. Roles of hybrid activators in improving the early-age properties of one-part geopolymer pastes. *Construction and Building Materials* **306**, 124880 (2021).
68. Tsioulou, O., Lampropoulos, A., Neocleous, K., Kyriakides, N. & Polydorou, T. Development of an innovative one part green concrete. in *Resilient technologies for sustainable infrastructure* 874–880 doi:10.2749/christchurch.2021.0874.

69. Hajimohammadi, A., Ngo, T. & Kashani, A. Glass waste versus sand as aggregates: The characteristics of the evolving geopolymer binders. *Journal of Cleaner Production* **193**, 593–603 (2018).
70. Yang, K.-H., Sim, J.-I. & Nam, S.-H. Enhancement of reactivity of calcium hydroxide-activated slag mortars by the addition of barium hydroxide. *Construction and Building Materials* **24**, 241–251 (2010).
71. Jeong, Y., Kang, S.-H., Du, Y. & Moon, J. Local Ca-structure variation and microstructural characteristics on one-part activated slag system with various activators. *Cement and Concrete Composites* **102**, 1–13 (2019).
72. Wu, W. *et al.* Influence of admixtures on rheological properties and heat of hydration of alkali aluminosilicate cement. *Advances in Cement Research* **29**, 397–403 (2017).
73. Matakah, F., Xu, L., Wu, W. & Soroushian, P. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Mater Struct* **50**, 97 (2016).
74. Panda, B., Singh, G. B., Unluer, C. & Tan, M. J. Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing. *Journal of Cleaner Production* **220**, 610–619 (2019).
75. Alhamdan, A. Shrinkage Behaviour of One and Two Part Alkali-Activated Mortars: Factors and Mitigation Techniques. (Concordia University, 2018).
76. Suwan, T. & Fan, M. Effect of manufacturing process on the mechanisms and mechanical properties of fly ash-based geopolymer in ambient curing temperature. *Materials and Manufacturing Processes* **32**, 461–467 (2017).
77. Mohammed, B. S., Haruna, S., Wahab, M. M. A., Liew, M. S. & Haruna, A. Mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymer cement made with granular activator. *Heliyon* **5**, (2019).
78. Wan-En, O., Yun-Ming, L., Li-Ngee, H., Abdullah, M. M. A. B. & Shee-Ween, O. The Effect of Sodium Carbonate on the Fresh and Hardened Properties of Fly Ash-Based One-Part Geopolymer. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **864**, 012197 (2020).
79. Haruna, S. *et al.* Long-Term Strength Development of Fly Ash-Based One-Part Alkali-Activated Binders. *Materials* **14**, 4160 (2021).
80. Nematollahi, B., Sanjayan, J., Qiu, J. & Yang, E.-H. High ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced one-part geopolymer composite: A micromechanics-based investigation. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* **17**, 555–563 (2017).
81. Nematollahi, B., Sanjayan, J., Qiu, J. & Yang, E.-H. Micromechanics-based investigation of a sustainable ambient temperature cured one-part strain hardening geopolymer composite. *Construction and Building Materials* **131**, 552–563 (2017).
82. Mohammed, B. S., Haruna, S., Mubarak bn Abdul Wahab, M. & Liew, M. S. Optimization and characterization of cast in-situ alkali-activated pastes by response surface methodology. *Construction and Building Materials* **225**, 776–787 (2019).
83. Samarakoon, M. H., Ranjith, P. G., Duan, W. H. & De Silva, V. R. S. Properties of one-part fly ash/slag-based binders activated by thermally-treated waste glass/NaOH blends: A comparative study. *Cement and Concrete Composites* **112**, 103679 (2020).
84. Hajimohammadi, A., Ngo, T., Provis, J. L., Kim, T. & Vongsvivut, J. High strength/density ratio in a syntactic foam made from one-part mix geopolymer and cenospheres. *Composites Part B: Engineering* **173**, 106908 (2019).

85. Hajimohammadi, A., Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation. *Chem. Mater.* **22**, 5199–5208 (2010).
86. Galvão Souza Azevedo, A. & Strecker, K. Kaolin, fly-ash and ceramic waste based alkali-activated materials production by the “one-part” method. *Construction and Building Materials* **269**, 121306 (2021).
87. Ma, C., Zhao, B., Guo, S., Long, G. & Xie, Y. Properties and characterization of green one-part geopolymer activated by composite activators. *Journal of Cleaner Production* **220**, 188–199 (2019).
88. Ma, C., Zhao, B., Wang, L., Long, G. & Xie, Y. Clean and low-alkalinity one-part geopolymeric cement: Effects of sodium sulfate on microstructure and properties. *Journal of Cleaner Production* **252**, 119279 (2020).
89. Wei, T., Zhao, H. & Ma, C. A comparison of water curing and standard curing on one-part alkali-activated fly ash sinking beads and slag: Properties, microstructure and mechanisms. *Construction and Building Materials* **273**, 121715 (2021).
90. Abdel Gawwad, H. A., Abd El-Aleem, S. & Ouda, A. S. Preparation and characterization of one-part non-Portland cement. *Ceramics International* **42**, 220–228 (2016).
91. Hanif, A., Diao, S., Lu, Z., Fan, T. & Li, Z. Green lightweight cementitious composite incorporating aerogels and fly ash cenospheres – Mechanical and thermal insulating properties. *Construction and Building Materials* **116**, 422–430 (2016).
92. Zhou, S., Tan, C., Gao, Y., Li, Y. & Guo, S. One-part alkali activated slag using Ca(OH)<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> instead of NaOH as activator: more excellent compressive strength and microstructure. *Mater. Res. Express* **8**, 085501 (2021).
93. Refaat, M., Mohsen, A., Nasr, E.-S. A. R. & Kohail, M. Minimizing energy consumption to produce safe one-part alkali-activated materials. *Journal of Cleaner Production* **323**, 129137 (2021).
94. Saedi, M., Behfarnia, K. & Soltanian, H. The effect of the blaine fineness on the mechanical properties of the alkali-activated slag cement. *Journal of Building Engineering* **26**, 100897 (2019).
95. Zheng, H., He, Y., Zhu, Y., Liu, L. & Cui, X. Novel procedure of CO<sub>2</sub> capture of the CaO sorbent activator on the reaction of one-part alkali-activated slag. *RSC Adv.* **11**, 12476–12483 (2021).
96. Almkhadmeh, M. & Soliman, A. M. Effects of mixing water temperatures on properties of one-part alkali-activated slag paste. *Construction and Building Materials* **266**, 121030 (2021).
97. Chen, B., Wang, J. & Zhao, J. Effect of Sodium Aluminate Dosage as a Solid Alkaline Activator on the Properties of Alkali-Activated Slag Paste. *Advances in Materials Science and Engineering* **2021**, e6658588 (2021).
98. Yang, T. *et al.* Effects of calcined dolomite addition on reaction kinetics of one-part sodium carbonate-activated slag cements. *Construction and Building Materials* **211**, 329–336 (2019).
99. Abdel-Gawwad, H. A., Rashad, A. M. & Heikal, M. Sustainable utilization of pretreated concrete waste in the production of one-part alkali-activated cement. *Journal of Cleaner Production* **232**, 318–328 (2019).
100. Liu, C., Yao, X. & Zhang, W. Controlling the setting times of one-part alkali-activated slag by using honeycomb ceramics as carrier of sodium silicate activator. *Construction and Building Materials* **235**, 117091 (2020).
101. Li, L., Lu, J.-X., Zhang, B. & Poon, C.-S. Rheology behavior of one-part alkali activated slag/glass powder (AASG) pastes. *Construction and Building Materials* **258**, 120381 (2020).

102. Abdel-Gawwad, H. A., Mohammed, M. S. & Ads, E. N. A novel eco-sustainable approach for the cleaner production of ready-mix alkali activated cement using industrial solid wastes and organic-based activator powder. *Journal of Cleaner Production* **256**, 120705 (2020).
103. Chen, W., Peng, R., Straub, C. & Yuan, B. Promoting the performance of one-part alkali-activated slag using fine lead-zinc mine tailings. *Construction and Building Materials* **236**, 117745 (2020).
104. Ali Shah, S. F., Chen, B., Ahmad, M. R. & Haque, M. A. Development of Cleaner One-part geopolymer from lithium slag. *Journal of Cleaner Production* **291**, 125241 (2021).
105. Liu, Q., Li, X., Cui, M., Wang, J. & Lyu, X. Preparation of eco-friendly one-part geopolymers from gold mine tailings by alkaline hydrothermal activation. *Journal of Cleaner Production* **298**, 126806 (2021).
106. Abdel-Gawwad, H. A., García, S. R. V. & Hassan, H. S. Thermal activation of air cooled slag to create one-part alkali activated cement. *Ceramics International* **44**, 14935–14939 (2018).
107. Ke, X., Bernal, S. A., Ye, N., Provis, J. L. & Yang, J. One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 5–11 (2015).
108. Ye, N. *et al.* Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. *Cement and Concrete Research* **101**, 123–130 (2017).
109. Ye, N. *et al.* Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system. *Journal of Hazardous Materials* **318**, 70–78 (2016).
110. Sturm, P., Greiser, S., Gluth, G. J. G., Jäger, C. & Brouwers, H. J. H. Degree of reaction and phase content of silica-based one-part geopolymers investigated using chemical and NMR spectroscopic methods. *J Mater Sci* **50**, 6768–6778 (2015).
111. Sturm, P., Gluth, G. J. G., Simon, S., Brouwers, H. J. H. & Kühne, H.-C. The effect of heat treatment on the mechanical and structural properties of one-part geopolymer-zeolite composites. *Thermochimica Acta* **635**, 41–58 (2016).
112. Hajimohammadi, A., Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 9396–9405 (2008).
113. Hajimohammadi, A., Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. *Cement and Concrete Research* **41**, 210–216 (2011).
114. Gluth, G. J. G., Lehmann, C., Rübner, K. & Kühne, H.-C. Geopolymerization of a silica residue from waste treatment of chlorosilane production. *Mater Struct* **46**, 1291–1298 (2013).
115. Feng, D., Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 565–572 (2012).
116. Peng, M. X. *et al.* Effects of alkali on one-part alkali-activated cement synthesized by calcining bentonite with dolomite and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Applied Clay Science* **139**, 64–71 (2017).
117. Peng, M. X. *et al.* Alkali fusion of bentonite to synthesize one-part geopolymeric cements cured at elevated temperature by comparison with two-part ones. *Construction and Building Materials* **130**, 103–112 (2017).
118. Hassan, H. S. *et al.* Cleaner production of one-part white geopolymer cement using pre-treated wood biomass ash and diatomite. *Journal of Cleaner Production* **209**, 1420–1428 (2019).



119. Koloušek, D. *et al.* Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. *J Mater Sci* **42**, 9267–9275 (2007).
120. Peng, M. X., Wang, Z. H., Shen, S. H. & Xiao, Q. G. Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali. *Mater Struct* **48**, 699–708 (2015).
121. Lemougna, P. N. *et al.* Thermal stability of one-part metakaolin geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings and glass wool. *Cement and Concrete Composites* **114**, 103792 (2020).
122. Figueiredo, R. A. M. *et al.* Mechanical and chemical analysis of one-part geopolymers synthesised with iron ore tailings from Brazil. *Journal of Materials Research and Technology* **14**, 2650–2657 (2021).
123. Luo, Y., Bao, S., Zhang, Y. & Yuan, Y. Recycling vanadium-bearing shale leaching residue for the production of one-part geopolymers. *Mater. Res. Express* **6**, 105203 (2019).
124. Luo, Y., Bao, S. & Zhang, Y. Preparation of one-part geopolymeric precursors using vanadium tailing by thermal activation. *Journal of the American Ceramic Society* **103**, 779–783 (2020).
125. Bao, S., Luo, Y. & Zhang, Y. Fabrication of green one-part geopolymer from silica-rich vanadium tailing via thermal activation and modification. *Int J Miner Metall Mater* **29**, 177–184 (2022).
126. Abdel-Gawwad, H. A., Heikal, E., El-Didamony, H., Hashim, F. S. & Mohammed, Aya. H. Recycling of concrete waste to produce ready-mix alkali activated cement. *Ceramics International* **44**, 7300–7304 (2018).
127. Abdel-Gawwad, H. A. & Khalil, Kh. A. Application of thermal treatment on cement kiln dust and feldspar to create one-part geopolymer cement. *Construction and Building Materials* **187**, 231–237 (2018).
128. Garcia-Lodeiro, I., Fernández-Jimenez, A. & Palomo, A. Cements with a low clinker content: versatile use of raw materials. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* **4**, 140–151 (2015).
129. Yang, T., Zhang, Z., Zhang, F., Gao, Y. & Wu, Q. Chloride and heavy metal binding capacities of hydrotalcite-like phases formed in greener one-part sodium carbonate-activated slag cements. *Journal of Cleaner Production* **253**, 120047 (2020).
130. Habert, G., d’Espinose de Lacaillerie, J. B. & Roussel, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production* **19**, 1229–1238 (2011).
131. Ouellet-Plamondon, C. & Habert, G. 25 - Life cycle assessment (LCA) of alkali-activated cements and concretes. in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* (eds. Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A. & Chindapasirt, P.) 663–686 (Woodhead Publishing, 2015). doi:10.1533/9781782422884.5.663.
132. Adesanya, E., Ohenoja, K., Luukkonen, T., Kinnunen, P. & Illikainen, M. One-part geopolymer cement from slag and pretreated paper sludge. *Journal of Cleaner Production* **185**, 168–175 (2018).
133. Abdulkareem, M., Havukainen, J., Nuortila-Jokinen, J. & Horttanainen, M. Environmental and economic perspective of waste-derived activators on alkali-activated mortars. *Journal of Cleaner Production* **280**, 124651 (2021).
134. Peys, A. *et al.* Mix-design Parameters and Real-life Considerations in the Pursuit of Lower Environmental Impact Inorganic Polymers. *Waste Biomass Valor* **9**, 879–889 (2018).
135. Peys, A., Rahier, H. & Pontikes, Y. Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers. *Applied Clay Science* **119**, 401–409 (2016).

136. Font, A. *et al.* One-part eco-cellular concrete for the precast industry: Functional features and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* **269**, 122203 (2020).
137. Soriano, L. *et al.* One-part blast furnace slag mortars activated with almond-shell biomass ash: A new 100% waste-based material. *Materials Letters* **272**, 127882 (2020).
138. Balo, A. M. *et al.* Metakaolin-based inorganic polymer synthesis using cotton shell ash as sole alkaline activator. *Construction and Building Materials* **191**, 1011–1022 (2018).
139. Lima, F. S., Gomes, T. C. F. & Moraes, J. C. B. de. Novel one-part alkali-activated binder produced with coffee husk ash. *Materials Letters* **313**, 131733 (2022).
140. Yang, B. & Jang, J. G. Environmentally benign production of one-part alkali-activated slag with calcined oyster shell as an activator. *Construction and Building Materials* **257**, 119552 (2020).
141. Cong, P. & Mei, L. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum. *Construction and Building Materials* **275**, 122171 (2021).
142. Guo, W. *et al.* Mechanical properties and compressive constitutive relation of solid waste-based concrete activated by soda residue-carbide slag. *Construction and Building Materials* **333**, 127352 (2022).
143. Guo, W. *et al.* Development and characterization of a new multi-strength level binder system using soda residue-carbide slag as composite activator. *Construction and Building Materials* **291**, 123367 (2021).
144. Guo, W. *et al.* Mechanical performance and microstructure improvement of soda residue–carbide slag–ground granulated blast furnace slag binder by optimizing its preparation process and curing method. *Construction and Building Materials* **302**, 124403 (2021).
145. Kadhim, A., Sadique, M., Al-Mufti, R. & Hashim, K. Long-term performance of novel high-calcium one-part alkali-activated cement developed from thermally activated lime kiln dust. *Journal of Building Engineering* **32**, 101766 (2020).
146. Kadhim, A., Sadique, M., Al-Mufti, R. & Hashim, K. Developing one-part alkali-activated metakaolin/natural pozzolan binders using lime waste. *Advances in Cement Research* **33**, 342–356 (2021).
147. Adesanya, E., Ohenoja, K., Di Maria, A., Kinnunen, P. & Illikainen, M. Alternative alkali-activator from steel-making waste for one-part alkali-activated slag. *Journal of Cleaner Production* **274**, 123020 (2020).
148. Vinai, R. & Soutsos, M. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. *Cement and Concrete Research* **116**, 45–56 (2019).
149. Samarakoon, M. H., Ranjith, P. G., Hui Duan, W., Haque, A. & Chen, B. K. Extensive use of waste glass in one-part alkali-activated materials: Towards sustainable construction practices. *Waste Management* **130**, 1–11 (2021).
150. Mobili, A., Tittarelli, F. & Rahier, H. One-Part Alkali-Activated Pastes and Mortars Prepared with Metakaolin and Biomass Ash. *Applied Sciences* **10**, 5610 (2020).
151. Almalkawi, A. T., Hamadna, S. & Soroushian, P. One-part alkali activated cement based volcanic pumice. *Construction and Building Materials* **152**, 367–374 (2017).
152. Ye, N. *et al.* Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. *Construction and Building Materials* **111**, 317–325 (2016).

153. Hajimohammadi, A. *et al.* Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: The impact of mix design. *Materials & Design* **130**, 381–391 (2017).
154. Garcia-Lodeiro, I., Carcelen-Taboada, V., Fernández-Jiménez, A. & Palomo, A. Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator. *Construction and Building Materials* **105**, 218–226 (2016).
155. Pangdaeng, S., Phoo-ngernkham, T., Sata, V. & Chindaprasirt, P. Influence of curing conditions on properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive. *Materials & Design* **53**, 269–274 (2014).
156. Shi, C., Qu, B. & Provis, J. L. Recent progress in low-carbon binders. *Cement and Concrete Research* **122**, 227–250 (2019).
157. Kovtun, M., Kearsley, E. P. & Shekhovtsova, J. Dry powder alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research* **27**, 447–456 (2015).
158. Ouyang, S., Chen, W., Zhang, Z., Li, X. & Zhu, W. Experimental study of one-part geopolymer using different alkali sources. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1605**, 012155 (2020).
159. Dong, M., Elchalakani, M. & Karrech, A. Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate. *Construction and Building Materials* **236**, 117611 (2020).
160. Abdel-Gawwad, H. A. & Abo-El-Enain, S. A. A novel method to produce dry geopolymer cement powder. *HBRC Journal* **12**, 13–24 (2016).
161. Panagiotopoulou, Ch., Perraki, T., Tsvivilis, S., Skordaki, N. & Kakali, G. A study on alkaline dissolution and geopolymerisation of hellenic fly ash. in vol. 29 165–174 (2009).
162. Kioupis, D., Tsvivilis, S. & Kakali, G. Development of green building materials through alkali activation of industrial wastes and by-products. *Materials Today: Proceedings* **5**, 27329–27336 (2018).
163. Kioupis, D., Skaropoulou, A., Tsvivilis, S. & Kakali, G. Valorization of Brick and Glass CDWs for the Development of Geopolymers Containing More Than 80% of Wastes. *Minerals* **10**, 672 (2020).
164. Panagiotopoulou, C., Tsvivilis, S. & Kakali, G. Application of the Taguchi approach for the composition optimization of alkali activated fly ash binders. *Construction and Building Materials* **91**, 17–22 (2015).
165. Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G. & Rossignol, S. Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **366**, 13–21 (2013).
166. Kioupis, D., Kavakakis, C., Tsvivilis, S. & Kakali, G. Synthesis and Characterization of Porous Fly Ash-Based Geopolymers Using Si as Foaming Agent. *Advances in Materials Science and Engineering* **2018**, e1942898 (2018).
167. Zhang, Z., Wang, H. & Provis, J. L. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* **1**, 154–166 (2012).
168. Periasamy, A., Muruganand, S. & Palaniswamy, M. Vibrational Studies of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> and KHSO<sub>4</sub> crystals. *Rasayan J. Chem.* **2**, 981–989 (2009).
169. Ryu, Y. B. & Lee, M. S. Infrared Spectra and Thermal Properties of Sodium Silicate Solutions. *Korean Journal of Metals and Materials* **56**, 72–78 (2018).

170. Min, Y. J., Hong, S.-M., Kim, S. H., Lee, K. B. & Jeon, S. G. High-temperature CO<sub>2</sub> sorption on Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-impregnated layered double hydroxides. *Korean J. Chem. Eng.* **31**, 1668–1673 (2014).
171. Influence of Filler from a Renewable Resource and Silane Coupling Agent on the Properties of Epoxidized Natural Rubber Vulcanizates. <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2015/796459/>.
172. Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K. & Yokokawa, T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from <sup>29</sup>Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **127**, 53–64 (1991).
173. Stebbins, J. F. Anionic speciation in sodium and potassium silicate glasses near the metasilicate ([Na,K]2SiO<sub>3</sub>) composition: <sup>29</sup>Si, <sup>17</sup>O, and <sup>23</sup>Na MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids: X* **6**, 100049 (2020).
174. Jones, A. R., Winter, R., Greaves, G. N. & Smith, I. H. <sup>23</sup>Na, <sup>29</sup>Si, and <sup>13</sup>C MAS NMR Investigation of Glass-Forming Reactions between Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **109**, 23154–23161 (2005).
175. Nesbitt, H. W. *et al.* Bridging, non-bridging and free (O<sup>2-</sup>) oxygen in Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 170–180 (2011).
176. Viani, A., Mácová, P. & Sotiriadis, K. Amorphous-crystalline transformation control on the microstructural evolution of magnesium phosphate cements. *Materials Letters* **292**, 129630 (2021).
177. Rao, P. L., Pahari, B., Shivanand, M., Shet, T. & Ramanathan, K. V. NMR investigations unveil phase composition-property correlations in Sr<sub>0.55</sub>Na<sub>0.45</sub>SiO<sub>2.775</sub> fast ion conductor. *Solid State Nucl Magn Reson* **84**, 204–209 (2017).
178. Jones, A. R., Winter, R., Greaves, G. N. & Smith, I. H. MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **293–295**, 87–92 (2001).
179. Walkley, B. & Provis, J. L. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements. *Materials Today Advances* **1**, 100007 (2019).
180. Walkley, B. *et al.* Phase evolution of Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O gels in synthetic aluminosilicate binders. *Dalton Trans.* **45**, 5521–5535 (2016).

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

# Ολγιάνα Πανίτσα

📍 Σαρανταπόρου 66 Χολαργός, Αθήνα

☎ +30 6978810867

✉ olgianapa@gmail.com

## ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

8/2018– σήμερα

**Υποψήφια Διδάκτορας**

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

*Θέμα Διατριβής:* Ανάπτυξη μιγμάτων στερεών ενεργοποιητών προς χρήση στο γεωπολυμερισμό βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων

9/2016– 10/2017

**Μάστερ Διαχείρισης Έργου (Project Management)**

University of Barcelona

EAE Business School

*Μεταπτυχιακή εργασία:* Case study: Metroside Park

(Προετοιμασία και κατάθεση όλων των απαιτούμενων εγγράφων για την παρακολούθηση και εκτέλεση του έργου ως Project Manager)

9//2009– 9/2016

**Δίπλωμα Σχολής Χημικών Μηχανικών**

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

*Κατεύθυνση:* Τρόφιμα και Βιοτεχνολογία

*Διπλωματική Εργασία:* Συγκριτική αξιολόγηση των πρότυπων μεθόδων απόσταξης κλασμάτων πετρελαίου

## ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

6/2018–σήμερα

**Ερευνήτρια Γ΄ Βαθμίδας**

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

- Επιστημονική και τεχνική υποστήριξη σε ερευνητικά, εθνικά και ευρωπαϊκά προγράμματα που αφορούν στην ανάπτυξη γεωπολυμερικών υλικών με χρήση αποβλήτων και βιομηχανικών παραπροϊόντων.

1. **Τίτλος έργου:** “Green Integrated Structural Elements for Retrofitting and New Construction of Buildings, Green Instruct”. Funding: European Union Horizon 2020 (H2020-EEB-2016). Grant No.: 723825. CR: G. Kakali (2019 – 2020). [[greeninstruct.eu](http://greeninstruct.eu)]

1. **Τίτλος έργου:** «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δομικών υλικών με αλκαλική ενεργοποίηση αποβλήτων και βιομηχανικών παραπροϊόντων». Ερευνητικό Πρόγραμμα του ΕΜΠ με κωδικό 95/007300, Επιστ. Υπ. Γ. Κακάλη (2018 – 2021).

2. **Τίτλος έργου:** “PVadapt: Prefabrication, Recyclability and Modularity for cost reductions in Smart BIPV systems”. Funding: European Union Horizon 2020 (H2020-LC-SC3-2018-2019-2020). Grant No: 818342. CR: G. Kakali (2019-2022). [[pvadapt.com](http://pvadapt.com)]

3. **Τίτλος έργου:** «*Ανάπτυξη καινοτόμων δομικών υλικών*». Ερευνητικό Πρόγραμμα του ΕΜΠ με κωδικό 67/118300, Επιστ. Υπ. Γ. Κακάλη (2019 – 2021).
4. **Τίτλος έργου:** «*ECO<sub>2</sub>CEMENT: Ανάπτυξη μιγμάτων στερεών ενεργοποιητών προς χρήση στο γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας*» (Κωδ. ΟΠΣ: 3784) ΕΔΒΜ-103: Υποστήριξη ερευνητών με έμφαση στους νέους ερευνητές - κύκλος β', ΕΣΠΑ. Επιστ. Υπ. Γ. Κακάλη (2020 – 2021).
  - Συνεργασία για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό γεωπολυμερών
  - Συγγραφή ερευνητικών προτάσεων για την εξασφάλιση κρατικών επιχορηγήσεων
  - Διάδοση των ερευνητικών αποτελεσμάτων

## ΑΛΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

7/2013-σήμερα	<b>Creative Expert (Εξωτερικός Συνεργάτης)</b> <i>Kantar-Millward Brown</i>
11/2017-2/2018	<b>Εκπρόσωπος Πωλήσεων B2B</b> <i>Χρωστική ΑΕ</i>
9/2013-10/2013	<b>Πρακτική Άσκηση</b> <i>Αθηναϊκή Ζυθοποιία</i>

## ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

6/2018-1/2022	<b>Παροχή Επικουρικού Έργου</b> Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών  Εργαστηριακή εκπαίδευση προπτυχιακών φοιτητών του μαθήματος Ανόργανης Χημείας (1ο εξάμηνο – Σχολή Χημικών Μηχανικών)
9/2020-σήμερα	<b>Συνεπίβλεψη φοιτητών στην εκπόνηση διπλωματικής εργασίας</b> Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών  <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>Ζωή Παπαευαγγέλου</u>: «Σύνθεση πυριτικών αλκαλίων με χρήση αποβλήτου γυαλιού ως εναλλακτική πηγή πυριτίας», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2021.</li> <li>2. <u>Κωνσταντίνος Κρομμύδας</u>: «Χρήση στερεών παραπροϊόντων και αποβλήτων ως πηγή διαλυτού πυριτίου για τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Ιούνιος 2021.</li> <li>3. <u>Σοφία Γκιώνη</u>: «Παραγωγή γεωπολυμερών με την χρήση φωτοβολταϊκών πάνελ στο τέλος κύκλου ζωής», Μεταπτυχιακή Εργασία, σε εξέλιξη.</li> </ol>

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

### Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά

1. Panitsa, O.; Kioupis, D.; Kakali, G. One-Part Geopolymer Synthesis of Greek Fly Ash. *Key Eng. Mater.* **2021**, 894, 135–142. 10.4028/www.scientific.net/KEM.894.135.
2. Panitsa, O., Kioupis, D., and Kakali, G., 2021, “CDW Glass-Based Solid Activators Development for Fly Ash Geopolymerization,” 21st Int. *Multidiscip. Sci. GeoConference SGEM* **2021**, 21(6.1), pp. 329–338. 10.5593/sgem2021/6.1/s26.42.
3. Panitsa, O. A.; Kioupis, D.; Kakali, G. Thermal and Microwave Synthesis of Silica Fume-Based Solid Activator for the One-Part Geopolymerization of Fly Ash. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 29 (39), 59513–59523. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20081-9>.
4. Panitsa, O. A.; Kioupis, D.; Kakali, G., Application of silica fume based solid activators for the one-part geopolymerization of various aluminosilicate raw materials, *Materials Today: Proceedings*, **2023**, 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.204>.

### Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια

1. Panitsa, O.; Kioupis, D.; Kakali, G. One-Part Geopolymer Synthesis of Greek Fly Ash, ICCBM **2021**, Singapore, The 5th International Conference on Civil and Building Materials
2. Panitsa, O.; Kioupis, D.; Kakali, G., CDW Glass-based solid activators development for fly ash geopolymerization, SGEM **2021**, Bulgaria, XXIth International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying, Geology and Mining, Ecology and Management
3. Panitsa, O.; Kioupis, D.; Kakali, G., Application of silica fume based solid activators for the one-part geopolymerization of various aluminosilicate raw materials, **2023**, Morocco, 4<sup>th</sup> International Congress on Materials & Structural Stability

### Ανακοινώσεις σε Πανελλήνια Συνέδρια

1. Ο. Πανίτσα, Δ. Κιούπης, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη, Χρήση στερεών ενεργοποιητών για τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, **2019**, Αθήνα, 12<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής
2. Ο. Πανίτσα, Δ. Κιούπης, Γ. Κακάλη, Ανάπτυξη στερεών ενεργοποιητών από απόβλητο γυαλιού για τον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας, **2022**, Πάτρα, 13<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής

## ΒΡΑΒΕΥΣΕΙΣ

**2022:** Βραβείο «Δ. Θωμαΐδη» για δημοσίευση σε περιοδικό

**2021:** Βραβείο «Δ. Θωμαΐδη» για δημοσίευση σε περιοδικό

**2021:** Βραβείο καλύτερης προφορικής παρουσίασης στο συνέδριο ICCBM 2021



## **ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ**

- «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας -Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας»
- «Υποστήριξη ερευνητών με έμφαση στους νέους ερευνητές» στο πλαίσιο του Ε.Π. «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση & Δια Βίου Μάθηση» 2014-2020».

## **ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ**

- BASF DAYS Construction Chemicals 2018, BASF, Ludwigshafen, Γερμανία, 10-12/12/2018).
- Η Ναυτεμπορική, "Πώληση, Χειρισμός Αντιρρήσεων & After Sales Service", (Ναυτεμπορική, 23-24/01/2018, Αθήνα).
- EESTEC LC Athens, Soft Skills Academy 2016, (Τεχνόπολις, 3-6/11/2016, Αθήνα).

## **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

**Αγγλική** (Certificate of Proficiency in English- University of Michigan (C2)

**Γαλλική** (Delf -Institute Francais d'Athenes (B2)