

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Πολυτεχνείο Κρήτης

Διδακτορική διατριβή

Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων



Δήμητρα Ζαχαράκη

Διπλ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, MSc

Ιούλιος, 2009

Χανιά

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθηγητής Κων/νος Κομνίτσας (επιβλέπων) - Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π. Καθηγητής Βασίλειος Περδικάτσης - Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π. Καθηγητής Γεώργιος Κωστάκης - Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π. Καθηγητής Ζαχαρίας Αγιουτάντης - Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π. Καθηγητής Θεόδωρος Μαρκόπουλος - Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π. Καθηγήτρια Ηλιάνα Χαλικιά - Σχολή Μηχ. Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π. Αναπλ. Καθηγητής Αλέξανδρος Γκότσης - Γενικό Τμήμα, Π.Κ.



Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα μεταξύ Νοεμβρίου 2005 -Ιουλίου 2009. Εντάσσεται στα πλαίσια των δραστηριοτήτων της ερευνητικής μονάδας «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών» του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο γνωστικό αντικείμενο της σύνθεσης γεωπολυμερών από μεταλλευτικά - μεταλλουργικά απόβλητα.

Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι αυθεντική εξ' ολοκλήρου και δεν περιέχει υλικό δημοσιευμένο από άλλους συγγραφείς, εκτός των περιπτώσεων όπου αναφέρονται οι ανάλογες βιβλιογραφίες. Επιπλέον, κανένα μέρος της διατριβής αυτής δεν έχει υποβληθεί για την απονομή οιουδήποτε τίτλου από άλλο ερευνητικό ίδρυμα.

Δήμητρα Ζαχαράκη Χανιά, 2009

Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές

- 1. Komnitsas K., <u>D. Zaharaki</u> and V. Perdikatsis (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, Journal of Hazardous Materials 161, 760-768.
- 2. <u>Zaharaki D.</u> and K. Komnitsas (2009). Effect of additives on the compressive strength of slag-based inorganic polymers, Global NEST Journal; in press.
- 3. Komnitsas K. and <u>D. Zaharaki</u> (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, Minerals Engineering 20, 1261-1277.
- 4. Komnitsas K., <u>D. Zaharaki</u> and V. Perdikatsis (2007). Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, Journal of Materials Science 42, 3073-3082.
- 5. Komnitsas K. and <u>D. Zaharaki</u> (2007). Geopolymerization of mining and metallurgical wastes, Bulletin Resurse Minerale 3(II), Nr. 1, 59-64.

Σε βιβλία

 Komnitsas K. and <u>D. Zaharaki</u> (2009). Chapter: "Utilisation of low-calcium slags to improve the strength and durability of geopolymers" in Book: "Geopolymers Structures, processing, properties and industrial applications", Edited by J.L Provis and J.S.J. Van Deventer, University of Melbourne, Australia, WOODHEAD PUBLISHING LIMITED; ISBN-13: 978 1 84569 449 4.

Σε διεθνή συνέδρια

- <u>Zaharaki D.</u> and K. Komnitsas (2009). Role of alkali metals on the synthesis of low Ca ferronickel slag-based inorganic polymers, AMIREG 2009 "Towards sustainable development: Assessing the footprint of resource utilization and hazardous waste management" Athens, Greece, (7 - 9 September); accepted.
- 8. <u>Zaharaki D.</u> and K. Komnitsas (2008). Durability of slag-based inorganic polymers, First International Conference on Indicators for Land Rehabilitation and Sustainable Development (ILR-SUD 2008), Beijing, China (20-21 October).
- 9. <u>Zaharaki D.</u>, K. Komnitsas and G. Bartzas (2008). Geochemical stability of slag-based inorganic polymers in several environments, International Workshop in Geoenvironment and Geotechnics 2008, Milos island, Greece (8-9 September).
- 10. <u>Zaharaki D.</u> and K. Komnitsas (2008). Effect of additives on the compressive strength of slag-based inorganic polymers, 2nd International

Conference on Engineering for Waste Valorisation, Patras, Greece (3-5 June 2008); selected for submission and review in Global NEST Journal.

- <u>Zaharaki D.</u>, K. Komnitsas and V. Perdikatsis (2007). Factors affecting the performance of waste-based geopolymers, VI International Congress – Valorisation and recycling of Industrial Waste, L'Aquila, Italy (27 – 29 June).
- 12. <u>Zaharaki D.</u>, K. Komnitsas and V. Perdikatsis (2006). Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, 2nd International Conference on "Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology", Crete, Greece (25-27 September).

Ευχαριστίες	xiii
Περίληψη	xv
Abstract	xvii
Κατάλογος Πινάκων	xix
Κατάλογος Σχημάτων	xxi

Κεφάλαιο 1

T		-
Εισαγωγη - Αντικειμενο οια	ιτριμης	······

Κεφάλαιο 2

Γεωπολυμερισμός	3
2.1 Ιστορική αναδρομή	3
2.2 Φύση και δομή των γεωπολυμερών	5
2.3 Χημεία των γεωπολυμερών	3
2.4 Γεωπολυμερή και ζεόλιθοι	1
2.5 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών14	1
2.5.1 Καολινίτης - Μετακαολινίτης14	1
2.5.2 Μεταλλευτικά απόβλητα15	5
2.6 Ο ρόλος των αλκαλίων	7
2.7 Ιδιότητες των γεωπολυμερών)
2.8 Εφαρμογές των γεωπολυμερών24	1
2.8.1 Δομικά υλικά27	7
2.8.2 Συστήματα σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων27	7
2.9 Προοπτικές γεωπολυμερισμού στη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομη- xavia	3
2.10 Μελλοντική απαιτούμενη έρευνα για την καθιέρωση του γεωπολυμερισμού 29)

Κεφάλαιο 3

Χαρακτηριστικά σκυροδέματος	33
3.1 Τσιμέντο	33
3.2 Σκυρόδεμα	35
3.2.1 Αντοχή σκυροδέματος	35
3.2.2 Ανθεκτικότητα σκυροδέματος σε διάφορα περιβάλλοντα	36

3.3 Ενυδάτωση - ωρίμανση	38
3.4 Αντιδράσεις αλκαλίων-πυριτικών	40
3.5 Ποζολανικές αντιδράσεις	41
3.6 Προσθετικά υλικά	41
3.7 Εκπομπές CO2	41

Κεφάλαιο 4

Μεταλλουργικές σκωρίες	47
4.1 Παραγωγή σκωριών	47
4.1.1 Σκωρία σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag)	47
4.1.2 Άλλα είδη σκωριών	48
4.2 Επεξεργασία - Διάθεση σκωριών	49
4.3 Χρήσεις σκωριών	50
4.4 Εναλλακτικές χρήσεις σκωρίας σιδηρονικελίου	50

Κεφάλαιο 5

Πειραματική μεθοδολογία	53
5.1 Χαρακτηρισμός υλικών	53
5.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία	56
5.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης	58
5.4 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα	59
5.5 Δοκιμές σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων	64
5.5.1 Προσθήκη βαρέων μετάλλων σε γεωπολυμερή σκωρίας	64
5.5.2 Δοκιμή TCLP	62
5.6 Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης	64
5.6.1 XRD	64
5.6.2 Οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός	66
5.6.3 SEM	66
5.6.4 FTIR	67
5.6.5 TG	70

Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα - Συζήτηση	73
6.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή	73
6.1.1 Επίδραση αλκαλίων	73
6.1.2 Επίδραση προσθετικών υλικών	76

6.1.2.1 Καολινίτης, μετακαολινίτης	76
6.1.2.2 Ποζολάνη, χαλαζιακή άμμος, οξείδιο του ασβεστίου	80
6.1.2.3 Ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύς	82
6.1.2.4 Γυαλί	83
6.1.3 Σύσταση μίγματος	
6.1.4 Συνθήκες θέρμανσης – Απώλεια νερού	85
6.2 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα	
6.2.1 Αντοχή γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα	
6.2.2 pH, Eh, αγωγιμότητα	92
6.2.3 Διαλυτοποίηση στοιχείων μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερο διάφορα διαλύματα	ών σε 96
6.3 Δοκιμές σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων	
6.3.1 Επίδραση βαρέων μετάλλων στην αντοχή	
6.3.2 Βαθμός σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων	107

Κεφάλαιο 7

Μελέτη μορφολογίας γεωπολυμερών	109
7.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ	
7.2 Οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός	
7.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	
7.4 Υπέρυθρη φασματοσκοπία	
7.5 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	
Συμπεράσματα - Προτάσεις	137
Βιβλιογραφία	139
Παράρτημα	157
	150

Σύντομο βιογραφικό σημείωμα	159
Πρώτες σελίδες δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά	161
Η πορεία μου στον γεωπολυμερισμό	167

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλλαν ουσιαστικά, άμεσα ή έμμεσα, στην ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κων/νο Κομνίτσα, επιβλέποντα της διδακτορικής διατριβής, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και πρωτότυπο θέμα, τη συνεχή υποστήριξη, γενικότερη συμπαράσταση, καθοδήγηση, επίβλεψη, επιμονή και υπομονή και την άψογη συνεργασία. Όλα όσα με δίδαξε με όρεξη και ενδιαφέρον και οι πολύτιμες συμβουλές του με ενέπνευσαν όχι μόνο όσον αφορά στην εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής μου αλλά και στη ζωή μου γενικότερα.

Πολύτιμες υπήρξαν οι συμβουλές και τα σχόλια του καθηγητή κ. Β. Περδικάτση ως προς τη μελέτη των γεωπολυμερών στο ηλεκτρονικό και οπτικό μικροσκόπιο και την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ. Τον ευχαριστώ πολύ για τον χρόνο που διέθεσε, τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του και τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις που με ώθησαν να συνεχίσω μέχρι τέλους με μεγάλη όρεξη.

Σημαντικές υπήρξαν οι προτάσεις και συμβουλές του καθηγητή κ. Γ. Κωστάκη, ιδιαίτερα κατά τις ορυκτολογικές αναλύσεις. Η βοήθεια του καθηγητή κ. Ζ. Αγιουτάντη κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης αλλά και στην επίλυση κάθε είδους προβλήματος, ήταν ουσιαστική. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τη γενικότερη καθοδήγησή τους.

Επίσης ευχαριστίες εκφράζονται στα παρακάτω εργαστήρια του Τμήματος Μηχ.Ο.Π.:

- Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Β. Περδικάτσης)
- ο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Γ. Κωστάκης)
- ο Μηχανικής Πετρωμάτων (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Ζ. Αγιουτάντης)
- Πετρολογίας & Οικονομικής Γεωλογίας (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Θ. Μαρκόπουλος)
- Εμπλουτισμού (Διευθυντής: Αναπλ. Καθηγητής κ. Η. Σταμπολιάδης)
- Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων (Διευθύντρια: Καθηγήτρια Δ. Βάμβουκα)
- Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων (Διευθυντής: Επίκ. Καθηγητής κ. Ν. Πασαδάκης)

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη για την προθυμία και τον χρόνο που διέθεσε για την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης, καθώς και τους κ. Αντώνη Στρατάκη, Δρ Δέσποινα Πεντάρη, Δρ Ευτυχία Ρεπούσκου, κα Όλγα Παντελάκη και κ. Στέλιο Σφακιωτάκη για τη βοήθεια και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας. Οφείλω επιπλέον να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους συμφοιτητές μου, υποψήφιους διδάκτορες και μέλη της ερευνητικής μονάδας «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών», κα Κέλλυ Μανουσάκη και κ. Γιώργο Μπαζδάνη.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στους γονείς μου για τη συνεχή ενθάρρυνση και υποστήριξη κατά τη διάρκεια της διατριβής μου. Εξίσου σημαντική ήταν η συντροφιά των φίλων που γέμισαν την περίοδο αυτή με γέλιο, κέφι, διασκέδαση και ζωντάνια. Τους ευχαριστώ όλους!

Τέλος, ευχαριστίες εκφράζονται στο Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την οικονομική ενίσχυση της διδακτορικής διατριβής στην ειδίκευση «Φυσικές και χημικές κατεργασίες μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών», από το Νοέμβριο του 2006 μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Το πρόβλημα της διαχείρισης των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων ώστε να περιοριστούν οι διάφορες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και να ελαχιστοποιηθεί το κόστος διάθεσης, οδηγεί στην αναζήτηση νέων φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών. Ο γεωπολυμερισμός αναδύεται ως μια πιθανή τεχνολογία που συμβάλλει στην αξιοποίηση μερικών αποβλήτων δημιουργώντας νέα υλικά με χαρακτηριστικές ιδιότητες και σημαντικό εύρος εφαρμογών.

Η σύνθεση γεωπολυμερών από σκωρίες σιδηρονικελίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, αποτελεί ένα πρωτότυπο ερευνητικό αντικείμενο. Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν γίνει σε μερικά ερευνητικά ιδρύματα του εξωτερικού, όπως της Αυστραλίας, Γαλλίας και Ουκρανίας. Οι περισσότερες έρευνες αφορούν στη χρήση αργιλο-πυριτικών υλικών, ιπτάμενης τέφρας ή σκωριών με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (>40%) για την παραγωγή νέων προϊόντων και τη σταθεροποίηση επικίνδυνων συστατικών.

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι να διερευνηθούν οι μηχανισμοί των γεωπολυμερικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν χρησιμοποιούνται μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα και κυρίως σκωρία σιδηρονικελίου.

Η επίδραση των διαφόρων παραγόντων ερευνάται μέσω δοκιμών αντοχής των γεωπολυμερών σε θλίψη, ώστε να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία σύνθεσης. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν είναι η χρήση αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης σε διάφορες συγκεντρώσεις, η προσθήκη καολινίτη, μετακαολινίτη, ποζολάνης, CaO, ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης/Πτολεμαΐδας, ερυθράς ιλύος και χαλαζιακής άμμου σε γεωπολυμερή σκωρίας, η περιεκτικότητα σε νερό, ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία θέρμανσης καθώς και η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης.

Κάθε ένας από τους παραπάνω παράγοντες παίζει καθοριστικό ρόλο στην αντοχή των τελικών προϊόντων. Η περίσσεια Al και Si που παρέχεται στο σύστημα από τα προσθετικά υλικά δεν αντιδρά πλήρως με αποτέλεσμα να μη συμμετέχει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού μειώνοντας σημαντικά την τελική αντοχή. Η προσθήκη διαλύματος ενεργοποίησης στις κατάλληλες αναλογίες (περίπου 8 M KOH ή 6 M NaOH και 8 % κ.β. Na₂SiO₃) ενισχύει την αντοχή των γεωπολυμερών. Το προστιθέμενο νερό βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και περιορίζει την ανάπτυξη πόρων και ρωγμών.

Ωστόσο, προκειμένου να αποκτήσουν τα γεωπολυμερή σκωρίας ικανοποιητικές αντοχές και να παραχθούν δευτερογένη προϊόντα με επιθυμητές εφαρμογές, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι βέλτιστες συνθήκες ωρίμανσης (2 ημέρες), θέρμανσης (48 ώρες στους 80 °C) και γήρανσης (28 ημέρες).

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μελετήθηκε μέσω εμβάπτισής τους σε διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα και προσδιορισμού των επικίνδυνων στοιχείων που διαλυτοποιούνται. Τα γεωπολυμερή σκωρίας εμφανίζουν γενικότερα καλύτερη συμπεριφορά από τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη. Η αντοχή τους μειώνεται σημαντικά μόνο όταν εμβαπτίζονται σε διαβρωτικά διαλύματα όπως προσομοιωμένης όξινης βροχής, HCl 0,5 N ή 0,05 N. Η προσθήκη βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Ni ή Cr) σε μορφή νιτρικών ή θειϊκών αλάτων επηρεάζει αρνητικά την τελική αντοχή των γεωπολυμερών όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης. Ωστόσο μέσω της δοκιμής τοξικότητας (TCLP) αποδεικνύεται ότι τα παραπάνω μέταλλα σταθεροποιούνται σε ικανοποιητικό βαθμό στα γεωπολυμερή σκωρίας.

Για τη διερεύνηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης XRD, οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός, SEM, FTIR και TG. Παρά τη χαρακτηριστική άμορφη φύση των γεωπολυμερών, οι τεχνικές αυτές συμβάλλουν σε κάποιο βαθμό, στην κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Development of new environmentally friendly technologies is required in order to improve the management of mining and metallurgical wastes and to moderate various environmental impacts, as well as, to minimise the disposal cost. Geopolymerisation is an emerging technology that may contribute to the utilisation of various wastes and the development of new materials with advanced properties.

Geopolymer synthesis using low calcium ferronickel slag is a novel research topic. Limited research has been carried out, specifically in Australia, France and Ukraine. Most of these efforts involve utilization of alumino-silicate materials, fly ash or high calcium slags (>40%) in order to develop new products and immobilize hazardous elements.

The present PhD thesis aims to investigate the mechanisms of the reactions taking place when geopolymers are synthesised from mining and metallurgical wastes, with emphasis on ferronickel slag.

The effect of various factors is examined when slag-based geopolymers are subjected to compressive strength testing, in order to optimise synthesis conditions. The factors examined include the use of alkaline activating solution of various concentrations; the addition of kaolinite, metakaolinite, pozzolan, CaO, fly ash from Megalopolis or Ptolemais thermal power stations, red mud and silica sand; the water content, the pre-curing time, the heating temperature and the heating and aging period.

Each of the above-mentioned factors plays a decisive role in the compressive strength of the final products. The excess of Al and Si provided from the raw materials does not fully react during geopolymerisation and, therefore, results in decreased compressive strength. The addition of an activating solution using the optimum concentrations (about 8 M KOH or 6 M NaOH and 8 % w/w Na_2SiO_3) improves strength substantially. Optimum water content improves workability of the paste and prevents the development of pores and cracks.

However, in order to develop new materials with desired mechanical properties for specific applications, appropriate pre-curing (2 days), heating (80 °C for 48 hours) and aging time (28 days) should be considered.

Structural stability and durability of geopolymers, as well as dissolution of hazardous components were studied by immersing them in various corrosive and acidic solutions. Slag-based geopolymers show a better behaviour compared with slag-kaolinite geopolymers. The strength of geopolymers decreases substantially only when they are immersed in corrosive solutions, such as simulated acid rain, HCl 0.5 N or 0.05 N.

Addition of heavy metals (Pb, Cu, Ni or Cr) as nitrate or sulfate salts in high percentages affects negatively the compressive strength. However, the application of TCLP test shows that Pb, Cu, Ni or Cr are stabilized effectively in slag-based geopolymers.

In order to elucidate the microstructure of geopolymers mineralogical studies using XRD, optical microscopy with reflected light, SEM, FTIR and TG, were carried out. Despite the amorphous nature of geopolymers, these techniques when combined assist in the elucidation of several geopolymerisation mechanisms.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση μεταξύ ζεολίθων και γεωπολυμερών	12
<i>Πίνακας 2.2</i> : Διαπερατότητα (cm/s) διαφόρων υλικών	21
Πίνακας 2.3: % Συρρίκνωση των γεωπολυμερικών τσιμέντων σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland	21
Πίνακας 2.4: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας)	22
Πίνακας 3.1: Προδιαγραφές των Βρετανικών Προτύπων BS 4550-3.4: 1978 όσον αφορά στις ελάχιστες τιμές αντοχής του σκυροδέματος	36
Πίνακας 3.2: Κατηγοριοποίηση σκυροδέματος σε σχέση με την αντοχή του σε θλίψη	36
Πίνακας 3.3: Τυπική χημική σύσταση κλίνκερ για τσιμέντο Portland	38
Πίνακας 3.4: Ενεργειακό κόστος και εκπομπές CO ₂ για το τσιμέντο Portland και τρεις κατηγορίες γεωπολυμερών	44
<i>Πίνακας 5.1</i> : Τυπική χημική σύσταση σκωρίας σιδηρονικελίου	54
Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση προσθετικών υλικών	54
Πίνακας 5.3: Σύσταση διαλύματος Νa2SiO3	56
<i>Πίνακας 5.4</i> : Διαλύματα εμβάπτισης των γεωπολυμερών	60
Πίνακας 5.5: Κωδικοποίηση γεωπολυμερών που περιέχουν βαρέα μέταλλα	62
Πίνακας 5.6: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστα- τικών (mg/L)	64
Πίνακας 6.1: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκωρίας- καολινίτη	85
Πίνακας 6.2: Σταθεροποίηση % Pb, Cu, Cr ή Ni σε γεωπολυμερή σκωρίας (δοκιμή TCLP)	108
Πίνακας 6.3: Συσχέτιση ιοντικής ακτίνας με τον % βαθμό σταθεροποί- ησης	108
Πίνακας 7.1: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών Τ1, T2, T3 και T4	109

Σχήμα 2.1: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al	5
Σχήμα 2.2: Κατηγορίες polysialates	6
Σχήμα 2.3: Απεικόνιση τρισδιάστατων δομών μακρομορίων	7
Σχήμα 2.4: Τυπικά παραδείγματα πυριτικών δακτυλίων	8
Σχήμα 2.5: Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης ζεολίθων και γεωπολυμερών	13
Σχήμα 2.6: Προϊόντα αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλο-πυριτικών πρώτων υλών παρουσία ασβεστίου	20
Σχήμα 2.7: Διάβρωση γεωπολυμερών σκωρίας και τσιμέντου Portland σε διάλυμα οξικού οξέος με pH=3	23
Σχήμα 2.8: Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al	25
Σχήμα 3.1: Εκπομπές CO ₂ για τα έτη 1988, 2000 και σύγκριση των προβλεπόμενων εκπομπών για το έτος 2015 με τις συνολικές εκπομπές της Ευρώπης και των ΗΠΑ (MT=Million Tones)	44
Σχήμα 3.2: Δομή ΟΡС (αριστερά) και γεωπολυμερούς (δεξιά)	45
Σχήμα 3.3: Διαδικασία σκλήρυνσης ΟΡC και γεωπολυμερούς	45
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής παραγωγής σκωριών σε βιομηχανία χά- λυβα	48
Σχήμα 5.1: (α) Σκωρία σιδηρονικελίου όπως παραλαμβάνεται από τη ΛΑΡΚΟ Α.Ε. (β) Σκωρία σιδηρονικελίου μετά από ξήρανση και λειοτρί- βηση	53
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα XRD σκωρίας σιδηρονικελίου (Ol: ολιβίνης, A: ανορθίτης, Q: χαλαζίας, Τ: τριδυμίτης, Cr: χριστοβαλίτης, Μ: μαγνη- τίτης και Ch: χρωμίτης)	55
Σχήμα 5.3: Μήτρα χύτευσης γεωπολυμερικού μίγματος	57
Σχήμα 5.4: (a) Γεωπολυμερές σκωρίας-καολινίτη (60 °C, 24 h, 7 d), (β) Γεωπολυμερές σκωρίας-μετακαολινίτη (40 °C, 24 h, 7 d), (γ) Γεωπολυμερές γυαλιού (2 d, 80 °C, 48 h, 7 d) και (δ) Γεωπολυμερές γυαλιού-καολινίτη (2 d, 80 °C, 48 h, 7 d)	57
Σχήμα 5.5: Μηχανή MTS 1600 - σύστημα υπολογιστών	58
Σχήμα 5.6: Γεωπολυμερές σε φόρτιση	59
Σχήμα 5.7: Γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη εμβαπτισμένα σε απιονι- σμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής και υδροχλωρικού οξέος 0,5 Ν (αριστερά προς δεξιά)	61
Σχήμα 5.8: Γεωπολυμερή σκωρίας εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής και υδροχλω- ρικού οξέος 0,05 N (αριστερά προς δεξιά)	61
Σχήμα 5.9: Γεωπολυμερές σκωρίας-καολινίτη μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα HCl 0,5 N για χρονικό διάστημα 12 μηνών	62

Σχήμα 5.10: Ανάκλαση ακτίνων-Χ στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυ- στάλλου	65
Σχήμα 5.11: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα	68
Σχήμα 5.12: Δονήσεις τάσης του $ ext{CH}_2$	69
<i>Σχήμα 5.13</i> : Δονήσεις κάμψης του CH2 (με [⊕] απεικονίζεται η κίνηση επάνω από το επίπεδο της σελίδας και με ^Θ η κίνηση κάτω από αυτό)	69
<i>Σχήμα 6.1</i> : Επίδραση συγκέντρωσης ΝαΟΗ ή ΚΟΗ στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας	73
Σχήμα 6.2: Επίδραση ταυτόχρονης χρήσης διαλυμάτων ΝaOH και KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας	75
Σχήμα 6.3: Επίδραση της συγκέντρωσης διαλύματος ΚΟΗ όταν χρησιμοποιείται διάλυμα Νa2SiO3 0, 2 ή 8 % κ.β., στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας	76
Σχήμα 6.4: Επίδραση % κ.β. προσθήκης διαλύματος Νa2SiO3 στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας (χρήση ΚΟΗ ή ΝaOH)	77
<i>Σχήμα</i> 6.5: Επίδραση καολινίτη/μετακαολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία	77
<i>Σχήμα 6.6</i> : Επίδραση % κ.β. προσθήκης καολινίτη ή μετακαολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας	78
<i>Σχήμα 6.7</i> : Διαλυτοποίηση Al (mg/L) από καολινίτη, μετακαολινίτη και σκωρία	79
<i>Σχήμα 6.8</i> : Διαλυτοποίηση Si (mg/L) από καολινίτη, μετακαολινίτη και σκωρία	80
<i>Σχήμα 6.9</i> : Επίδραση 5 % κ.β. προσθήκης ποζολάνης ή καολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία	81
<i>Σχήμα 6.10</i> : Επίδραση % κ.β. προσθήκης χαλαζιακής άμμου ή CaO στην αντοχή των γεωπολυμερών	81
Σχήμα 6.11: Επίδραση % κ.β. προσθήκης ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) Μεγαλόπολης, Πτολεμαΐδας ή ερυθράς ιλύος (Ε.Ι.) στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας	82
Σχήμα 6.12: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με την % κ.β. περιεκτικότητα σε γυαλί	83
<i>Σχήμα 6.13</i> : Επίδραση προσθήκης 20% κ.β. καολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών γυαλιού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θέρμανσης	84
<i>Σχήμα 6.14</i> : Επίδραση σύστασης μίγματος στην αντοχή των γεωπολυμε- ρών σκωρίας-καολινίτη	85
<i>Σχήμα 6.15</i> : Επίδραση χρόνου ωρίμανσης στην αντοχή των γεωπολυμε- ρών σκωρίας	86
<i>Σχήμα 6.16</i> : Επίδραση θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας	87

Σχήμα 6.17: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 15 μηνών	89
Σχήμα 6.18: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξης-θέρμανσης για περίοδο οχτώ μηνών	89
Σχήμα 6.19: % Μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη μετά την εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 15 μηνών	91
Σχήμα 6.20: % Μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών σκωρίας μετά την εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για περίοδο οχτώ μηνών	91
Σχήμα 6.21: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία	92
Σχήμα 6.22: Μεταβολή pΗ των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο	93
Σχήμα 6.23: Μεταβολή pΗ των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο	93
Σχήμα 6.24: Μεταβολή Eh (mV) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζο- νται τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο	94
Σχήμα 6.25: Μεταβολή Eh (mV) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζο- νται τα γεωπολυμερή σκωρίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο	94
Σχήμα 6.26: Μεταβολή αγωγιμότητας (mS/cm) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο	95
Σχήμα 6.27: Μεταβολή αγωγιμότητας (mS/cm) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο	96
Σχήμα 6.28: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε απιονισμένο νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο	97
Σχήμα 6.29: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε απιονισμένο νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο	97
Σχήμα 6.30: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, σε συνάρτηση με τον χρόνο	98
Σχήμα 6.31: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, σε συνάρτηση με τον χρόνο	98
Σχήμα 6.32: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε θαλασσινό νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο	99
Σχήμα 6.33: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε θαλασσινό νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο	100

Σχήμα 6.34: Διαλυτοποίηση Fe, Ca, Mg και Al (mg/L) μετά από 101 εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Σχήμα 6.35: Διαλυτοποίηση Si, Mn και Ni (mg/L) μετά από εμβάπτιση 101 των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Σχήμα 6.36: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των 102 γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα HCl 0,05 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Σχήμα 6.37: Διαλυτοποίηση Να και Κ (mg/L) μετά από εμβάπτιση των 102 γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα HCl 0,05 Ν, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Σχήμα 6.38: Επίδραση της % προσθήκης βαρέων μετάλλων σε μορφή 104 νιτρικών αλάτων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Σχήμα 6.39: Επίδραση της % προσθήκης βαρέων μετάλλων σε μορφή 104 θειϊκών αλάτων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Σχήμα 6.40: Αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με την 105 ταυτόχρονη προσθήκη Pb, Cu και Cr σε μορφή νιτρικών ή θειϊκών αλάτων

Σχήμα 6.41: Αντοχή γεωπολυμερών σκωρίας που περιέχουν βαρέα 106 μέταλλα σε συνάρτηση με το ποσοστό δέσμευσης των διαθέσιμων moles ΚΟΗ από τις NO₃ και SO₄⁻² ρίζες

Σχήμα 7.1: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών T1, T2, T3 και T4 (1: 110 χαλαζίας, 2: καολινίτης, 3: φαϋαλίτης, 4: ασβεστίτης, 5: μαγνητίτης, 6: μαγκεμίτης, 7: υδροξυσοδάλιθος, 8: τρόνα, 9: πιθανές ένυδρες φάσεις Ca-Si)

Σχήμα 7.2: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών P80 και S80 (Q: 112 χαλαζίας, Κ: καολινίτης, Μ1: μαγνητίτης, Μ2: μαγκεμίτης, C1: ασβεστίτης)

Σχήμα 7.3: Διαγράμματα XRD του εμπορικού γυαλιού (G) και των 112 γεωπολυμερών γυαλιού (G80) και γυαλιού-καολινίτη (GK80) (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, Ν: νατρόλιθος, Ρ: πυρσονίτης)

Σχήμα 7.4: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών OD, OS, OH και OA (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, CSH: πιθανές ένυδρες φάσεις Ca-Si, M1: μαγνητίτης, M2: μαγκεμίτης, Η: υδροξυσοδάλιθος)

Σχήμα 7.5: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας Z80, Z200 114 και Z800 (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, M1: μαγνητίτης, M2: μαγκεμίτης, F: φαϋαλίτης, CSH: πιθανές ένυδρες φάσεις Ca-Si, D: διοψίδιος, Τ: τριδυμίτης, H: αιματίτης, N: οξείδιο Na-Al)

Σχήμα 7.6: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας που 115 περιέχουν 3% κ.β. Cu σε μορφή νιτρικού (CUN3) ή θειϊκού άλατος (CUS3) (1: χαλαζίας, 2: μαγνητίτης, 3: αλβίτης, 4: ορθόκλαστο, 5: Cu₂(OH)₃NO₃, 6: FeSO₃, 7: Na₂S₂O₃.5H₂O, 8: MgSO₃.6H₂O) $\Sigma x \eta \mu a$ 7.7: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας που 116 περιέχουν 3% κ.β. Pb σε μορφή νιτρικού (PBN3) ή θειϊκού άλατος (PBS3) (1: χαλαζίας, 2: μαγνητίτης, 3: αλβίτης, 4: τρόνα, 5: Na₂Mg(SO₃)₂(H₂O)₂, 6: NaAl(SO₄)₂(H₂O)₁₂, 7: Na₆PbO₅)

Σχήμα 7.8: Γεωπολυμερές 50% κ.β. σκωρίας-γυαλιού σε οπτικό 117 μικροσκόπιο (κλίμακα 200 μm) σε παράλληλα Nicols (αριστερά) και διασταυρωμένα Nicols (δεξιά)

Σχήμα 7.9: Γεωπολυμερές 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη σε οπτικό 117 μικροσκόπιο (κλίμακα 200 μm)σε παράλληλα Nicols (αριστερά) και διασταυρωμένα Nicols (δεξιά)

Σχήμα 7.10: Γεωπολυμερές γυαλιού σε οπτικό μικροσκόπιο (κλίμακα 117 200 μm) σε παράλληλα Nicols (αριστερά) και διασταυρωμένα Nicols (δεξιά)

Σχήμα 7.11: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίας-γυαλιού 119 (G: κόκκοι γυαλιού, S: κόκκοι σκωρίας, Β: γεωπολυμερικό gel) σε κλίμακα 90 μm

Σχήμα 7.12: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς 50% κ.β. 120 σκωρίας-γυαλιού του Σχήματος 7.11 ((α) κάλιο, (β) σίδηρος, (γ) πυρίτιο, (δ) αργίλιο, (ε) νάτριο και (ζ) ασβέστιο))

Σχήμα 7.13: Στοιχειακό φάσμα σκωρίας του γεωπολυμερούς 50% κ.β. 121 σκωρίας-γυαλιού του Σχήματος 7.11

Σχήμα 7.14: Στοιχειακό φάσμα γυαλιού του γεωπολυμερούς 50% κ.β. 121 σκωρίας-γυαλιού του Σχήματος 7.11

Σχήμα 7.15: Στοιχειακό φάσμα gel του γεωπολυμερούς 50% κ.β. 122 σκωρίας-γυαλιού του Σχήματος 7.11

Σχήμα 7.16: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιούκαολινίτη σε κλίμακα 100 μm (Α και D: ενώσεις πλούσιες σε ασβέστιο, Β: κόκκος γυαλιού, C: γεωπολυμερικό gel)

Σχήμα 7.17: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιούκαολινίτη σε κλίμακα 40 μm (Ε, F, M: γεωπολυμερικό gel, G: κόκκος γυαλιού, Η: ενώσεις πλούσιες σε ασβέστιο, J, K, L: μικρορωγμές)

Σχήμα 7.18: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς 80-20% 124 κ.β. γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.16 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)

Σχήμα 7.19: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς 80-20% 125 κ.β. γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.17 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)

Σχήμα 7.20: Στοιχειακό φάσμα gel του γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. 125 γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.16

Σχήμα 7.21: Στοιχειακό φάσμα περιοχής Α του γεωπολυμερούς 80-20% 126 κ.β. γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.16

Σχήμα 7.22: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς γυαλιού σε κλίμακα 100 μm 127 (Α και Β: κόκκοι γυαλιού, C: γεωπολυμερικό gel, D: ενώσεις πλούσιες σε πυρίτιο και ασβέστιο)

Σχήμα 7.23: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς γυαλιού σε κλίμακα 30 μm (F: κόκκος γυαλιού, G: γεωπολυμερικό gel, E, H: ενώσεις πλούσιες σε πυρίτιο και ασβέστιο)

Σχήμα 7.24: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς γυαλιού του 128 Σχήματος 7.22 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)

Σχήμα 7.25: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς γυαλιού του 128 Σχήματος 7.23 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)

Σχήμα 7.26: Στοιχειακό φάσμα gel του γεωπολυμερούς γυαλιού του 129 Σχήματος 7.22

Σχήμα 7.27: Στοιχειακό φάσμα περιοχής "D" του γεωπολυμερούς 129 γυαλιού του Σχήματος 7.22

Σχήμα 7.28: Στοιχειακό φάσμα περιοχής "Η" του γεωπολυμερούς 129 γυαλιού του Σχήματος 7.23

Σχήμα 7.29: Απεικόνιση φάσματος FTIR σκωρίας και γεωπολυμερών 130 T1, T2, T3 και T4

Σχήμα 7.30: Απεικόνιση φάσματος FTIR γυαλιού και γεωπολυμερών 131 G80, GK80 και SG80

Σχήμα 7.31: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών Τ1, 133 Τ2, Τ3 και Τ4

Σχήμα 7.32: Διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυ-133 μερών Τ1, Τ2, Τ3 και Τ4

Σχήμα 7.33: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών G80, 134 GK80 και SG80

Σχήμα 7.34: Διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών G80, GK80 και SG80 Η διαχείριση/αξιοποίηση των διαφόρων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων θεωρείται επιτακτική στις μέρες μας και μπορεί να συμβάλλει τόσο στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων όσο και την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων. Εξαιρετικά σημαντική θεωρείται επίσης η φυσική και χημική σταθεροποίηση των αποβλήτων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που αυτά περιέχουν επικίνδυνα συστατικά (όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα) με υψηλό βιοδιαθέσιμο κλάσμα. Λόγω μη αποδεκτών τεχνικών διάθεσης ή διάθεσης σε περιοχές που δεν πληρούν τα προβλεπόμενα κριτήρια, οι επιπτώσεις που προκαλούνται είναι πολύ σημαντικές. Οι αποδέκτες που υφίστανται τις επιπτώσεις της ρύπανσης είναι οι άνθρωποι, τα επιφανειακά και υπόγεια νερά και εν γένει τα οικοσυστήματα.

Επιπλέον, η επιβολή αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών από την Ευρωπαϊκή Ένωση αναγκάζει τις περισσότερες χώρες να αναπτύξουν ένα ολοκληρωμένο σχέδιο για τη διαχείριση των αποβλήτων, όπως οι μεταλλουργικές σκωρίες, σύμφωνα με το οποίο απαγορεύεται η διάθεσή τους χωρίς προηγουμένως να έχει γίνει λεπτομερής περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός. Κατά συνέπεια, γίνεται όλο και πιο έντονη η ανάγκη για ανάπτυξη νέων χαμηλού κόστους τεχνολογιών, οι οποίες θα αξιοποιούν τα διάφορα μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα παράγοντας νέα σταθεροποιημένα προϊόντα.

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα πολλές νέες τεχνολογίες με σκοπό την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων. Ο γεωπολυμερισμός θεωρείται ως μια εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία, ειδικότερα στον τομέα της διαχείρισης μεταλλουργικών αποβλήτων, όπως οι σκωρίες σιδηρονικελίου, με σκοπό την αξιοποίησή τους και την παραγωγή νέων υλικών κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές.

Τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του 70, χαρακτηρίζονται ως άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων και η δομή τους περιλαμβάνει εναλλασσόμενα τετράεδρα AlO₄ και SiO₄. Εξαιτίας των ευεργετικών ιδιοτήτων τους, όπως υψηλή μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα σε οξέα και υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή διαπερατότητα κλπ, θεωρούνται ως υλικά τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν αρκετά από τα προϊόντα τσιμέντου τα επόμενα χρόνια. Ωστόσο, παρά τις συνεχείς έρευνες τα τελευταία 20 χρόνια η φύση, η δομή και οι μηχανισμοί σύνθεσής τους δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί. Όλα τα παραπάνω αναπτύσσονται λεπτομερέστερα στο *Κεφάλαιο 2*.

Το Κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής παρέχει γενικές πληροφορίες όσον αφορά στις ιδιότητες και τη δομή του τσιμέντου Portland και του σκυροδέματος, ώστε ο αναγνώστης να μπορεί να προσδιορίσει ομοιότητες και διαφορές μεταξύ των υλικών αυτών και των γεωπολυμερών.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα διάφορα είδη σκωριών που παράγονται σε βιομηχανίες παραγωγής σιδηρονικελίου, χάλυβα κλπ. Η σκωρία σιδηρονικελίου που παράγεται ετησίως στη χώρα μας ανέρχεται σε 1,7 εκ. τόνους εκ των οποίων μόνο 600.000 τόνοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Η υπόλοιπη ποσότητα απορρίπτεται κυρίως στη θάλασσα με κόστος που εκτιμάται σε 650.000 €/έτος.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Αφού χαρακτηριστούν οι πρώτες ύλες, τα προσθετικά υλικά και τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών τα οποία επεξεργάστηκαν σε κατάλληλες συνθήκες και υποβλήθηκαν σε διάφορες δοκιμές.

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη είναι η συγκέντρωση των αλκαλίων που χρησιμοποιήθηκαν και του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών, η περιεκτικότητα σε νερό, ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία θέρμανσης καθώς και η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης. Η επίδραση του κάθε παράγοντα ξεχωριστά απεικονίζεται μέσω διαγραμμάτων στο *Κεφάλαιο* 6.

Οι μηχανισμοί του γεωπολυμερισμού καθώς και η μορφολογία των τελικών προϊόντων ερευνήθηκαν διεξοδικά μέσω κατάλληλων μεθόδων ορυκτολογικής ανάλυσης και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο *Κεφάλαιο 7*. Οι τεχνικές XRD, οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός, SEM, FTIR και TG παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στο σχηματισμό νέων φάσεων, την εκτίμηση του βαθμού αντίδρασης και διαλυτοποίησης των στερεών υλικών, τον προσδιορισμό συγκεκριμένων μοριακών δομών και τους μηχανισμούς εξάτμισης του περιεχόμενου νερού.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός αποτελεί μια εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία για την αξιοποίηση σκωριών σιδηρονικελίου. Στην τελευταία ενότητα παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διδακτορική διατριβή και διατυπώνονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα. Η διερεύνηση της δομής και της χημείας των γεωπολυμερών αποτελεί ένα πολύπλοκο αντικείμενο, για το οποίο οι έρευνες έχουν εντατικοποιηθεί τα τελευταία περίπου 20 χρόνια. Παρά το γεγονός αυτό, τα γεωπολυμερή βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς λόγω των ευεργετικών ιδιοτήτων τους, που ποικίλουν και εξαρτώνται από πλήθος παραγόντων όπως οι πρώτες ύλες και το διάλυμα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση.

2.1 Ιστορική αναδρομή

Γύρω στη δεκαετία του 40, ανακαλύφθηκε η μέθοδος της αλκαλικής ενεργοποίησης και θεωρήθηκε πολύ αποδοτική όσον αφορά στην ανάπτυξη των λανθανουσών ποζολανικών ιδιοτήτων των σχετικά μη αντιδραστικών και πλούσιων σε ασβέστιο αργιλο-πυριτικών υλικών, όπως η σκωρία υψικαμίνων. Σε τέτοιου είδους συστήματα επιταχύνονται οι αλληλεπιδράσεις ορυκτών-νερού εξαιτίας της παρουσίας αλκαλίων και για το λόγο αυτό τα προϊόντα που προκύπτουν καλούνται αλκαλικώς ενεργοποιημένα ή αλκαλικά τσιμέντα.

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

Γύρω στα 1950, σύμφωνα με τους Glukhovsky και Krivenko, τα αλκαλικώς ενεργοποιημένα συστήματα που περιέχουν ένυδρες ασβεστο-πυριτικές και αργιλοπυριτικές φάσεις χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή κτιρίου μεγάλου ύψους στη Ρωσία. Αυτά τα αλκαλικά αργιλο-πυριτικά υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από πολύ καλή ανθεκτικότητα και άλλες ευεργετικές ιδιότητες, αρχικά ονομάστηκαν "soil silicates" (Glukhovsky, 1965, 1989; Krivenko and Kovalchuk, 2007).

Το 1979 προκείμενου να χαρακτηριστούν αυτά τα καινοτόμα υλικά ο Γάλλος επιστήμονας Joseph Davidovits εισήγαγε τον όρο «γεωπολυμερή» (geopolymers). Η πληθώρα ονομάτων που χρησιμοποιείται πλέον μέχρι σήμερα για να περιγράψει τις δομές αυτές (ανόργανα πολυμερή, αλκαλικώς ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα, υδροκεραμικά κ.ά.) δημιουργούν σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλες οι ονοματολογίες βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο (Davidovits, 2005).

Από τις αρχές της δεκαετίας του '80, ο Davidovits επεσήμανε ότι οι πυραμίδες και οι ναοί του αρχαίου βασιλείου της Αιγύπτου κατασκευάστηκαν από διάφορους τύπους ασβεστολίθων. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι επεξεργάζονταν τον ασβεστόλιθο με νερό και ζεολιθικά υλικά. Ο πολφός μεταφερόταν σε κάδους, χυτευόταν σε καλούπια από ξύλο ή πέτρα και στη συνέχεια εναποθέτονταν στην περιοχή των πυραμίδων. Μέσω γεωχημικών αντιδράσεων, τα στερεοποιημένα προϊόντα αποκτούσαν ικανοποιητική συνοχή και θεωρήθηκαν ως ένα είδος γεωπολυμερικού τσιμέντου (geopolymer cement) (Davidovits, 1999b).

Οι πρώτες αντιδράσεις από πολλούς επιστήμονες, σχετικά με την έρευνα του Davidovits ήταν αρνητικές. Τελικά τα αποτελέσματα των ερευνών του δημοσιεύτηκαν στις ΗΠΑ το 1989 με τίτλο: «Οι πυραμίδες: ένα αίνιγμα που λύθηκε», ενώ το 1998 ο Davidovits παρουσίασε νέα στοιχεία. Ωστόσο η θεωρία του εξακολουθούσε να προκαλεί πολλά ερωτήματα διότι διέφερε από τις περισσότερες θεωρίες κατασκευής των πυραμίδων (Davidovits and Demortier, 1999).

Οι περισσότερες έρευνες σε θέματα γεωπολυμερισμού είχαν ως στόχο την ερμηνεία της διαφορετικής ανθεκτικότητας μεταξύ των αρχαίων κονιαμάτων και των σύγχρονων τσιμέντων. Πολλοί ερευνητές υποστήριξαν ότι η διαφορά αυτή οφείλεται στην ύπαρξη ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων (Calcium Silicate Hydrates, C-S-H) στο τσιμέντο Portland. Στη συνέχεια όμως αποδείχθηκε ότι και τα δύο υλικά περιέχουν ποσότητες C-S-H (Davidovits, 1987).

Σύμφωνα με τον Davidovits, τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν κατά την διάρκεια ερευνών για την παραγωγή ενός μη εύφλεκτου ανόργανου πολυμερούς, μετά από πλήθος καταστροφικών πυρκαγιών στη Γαλλία μεταξύ 1970-1973. Το πρώτο γεωπολυμερές παρασκευάστηκε μέσω ανάμιξης καολινίτη με λειοτριβημένο χαλαζία σε ψυχρό ή θερμό διάλυμα NaOH. Το μίγμα που προέκυψε στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία 150 °C σχηματίζοντας έναν μονόλιθο ανόργανου πολυμερούς (Davidovits, 1991; 1994c).

Από το 1979 έως το 1995, δημοσιεύτηκαν από τον Davidovits και την ομάδα του πολλές ανακοινώσεις και πατέντες όσον αφορά σε θέματα γεωπολυμερισμού. Οι πατέντες αυτές περιλαμβάνουν τη σύνθεση αργιλο-πυριτικών πολυμερικών ενώσεων σε μορφή στερεού διαλύματος σε θερμοκρασίες έως περίπου 120 °C (Davidovits, 1984), μεθόδους σύνθεσης γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού (Davidovits, 1994a) και μεθόδους σύνθεσης αργιλο-πυριτικού γεωπολυμερούς σε ένυδρη μορφή (Davidovits, 1994b).

Από το 1996 και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά αργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα αργιλο-πυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης με αλκαλικά υδατικά διαλύματα πλούσια σε διαλυτό πυρίτιο, χωρίς να απαιτείται επιπλέον προετοιμασία των χρησιμοποιούμενων στερεών. Εξάλλου, τα τελικά προϊόντα αποκτούν πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις είναι καλύτερες από εκείνες του τσιμέντου Portland (Lee, 2003).

Στη συνέχεια οι έρευνες εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς (Lee, 2003). Οι δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τις παραπάνω έρευνες καλύπτουν ερευνητικά αντικείμενα που αφορούν στον γεωπολυμερισμό φυσικών ορυκτών και ιπτάμενης τέφρας καθώς και στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας (Xu, 2001).

Παρά τα μέχρι σήμερα ερευνητικά επιτεύγματα, οι εφαρμογές των γεωπολυμερών στη βιομηχανία είναι περιορισμένες επειδή διάφορες παράμετροι όπως η δομή, η χημική σύσταση, οι μηχανισμοί σύνθεσης και η μακροχρόνια ανθεκτικότητά τους, χρίζουν περαιτέρω διερεύνησης (Perera et al., 2004; Provis et al., 2005). Επιπλέον, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στις μηχανικές και

θερμικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων, δεν ευνοούν την ευρεία εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα (Duxson et al., 2005a).

2.2 Φύση και δομή των γεωπολυμερών

Όπως αναφέρεται χαρακτηριστικά από τον Davidovits, τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και χαμηλές θερμοκρασίες, σε τρισδιάστατες αργιλο-πυριτικές δομές. Το πλέγμα Si-O-Al (silicon-oxo-aluminate ή sialate network) αποτελείται από τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου (Σχήμα 2.1). Η παρουσία θετικών ιόντων, όπως Na⁺, K⁺ και Ca²⁺, είναι απαραίτητη στο πλέγμα ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 (Davidovits, 1988a).



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση πλέγματος Si-O-Al

Προκειμένου να περιγραφούν καλύτερα οι τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές χρησιμοποιείται ο όρος polysialates (πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις). Τα polysialates είναι πολυμερή με δομή αλυσίδας ή δακτυλίων, όπου το Si⁴⁺ και το Al³⁺ έχουν αριθμό σύνταξης 4 σε σχέση με το οξυγόνο και αποτελούνται από άμορφη ή ημι-κρυσταλλική δομή. Ο εμπειρικός τύπος του gel που σχηματίζεται, δίνεται ως $M_n((SiO_2)_z$ -AlO₂)_n.wH₂O, όπου το z λαμβάνει τις τιμές 1, 2 ή 3, M είναι ένα μονοσθενές κατιόν όπως K⁺ ή Na⁺ και n είναι ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (Davidovits, 1988a). Οι κατηγορίες των polysialates απεικονίζονται στο Σχήμα 2.2 (Davidovits, 1988b).

Ο βαθμός αντικατάστασης του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών και τη μέθοδο σύνθεσης, ενώ οι ιδανικές δομές για τα PS, PSS και PSDS είναι άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές (όχι καλά κρυσταλλωμένες). Ωστόσο, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών ο βαθμός κρυστάλλωσης του προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των 100 °C) είναι πάντα άμορφα έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS. Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (π.χ. 150-180 °C και 5-10 MPa) παρατηρείται εντός των άμορφων δομών η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων (Davidovits, 1991).

Σύμφωνα με τον Davidovits (1991), οι εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών μεταξύ των αργιλο-πυριτικών υλικών και των αλκαλικών διαλυμάτων, απεικονίζονται στις αντιδράσεις [2.1] έως [2.4] (όπου n ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης).



Σχήμα 2.2: Κατηγορίες polysialates



Θεωρείται ότι οι αντιδράσεις ξεκινούν από μονομερή, διμερή, ολιγομερή και καταλήγουν σε πολυμερή σύμφωνα με τη χημεία των οργανικών ενώσεων. Τα ολιγομερή παρέχουν κατάλληλες μοναδιαίες τρισδιάστατες δομές μακρομορίων (Σχήμα 2.3) ώστε να λάβει χώρα η σύνθεση των γεωπολυμερών. Η πολυσυμπύκνωση των αργιλο-πυριτικών γενικά αφορά σε κυκλικές (δακτυλιοειδείς) ολιγο-πυριτικές ενώσεις οι οποίες παρέχουν τις πραγματικές δομικές μονάδες των polysialates (<u>http://www.geopolymer.org</u>).

Η διάταξη της δομής εξαρτάται από το μέγεθος του κατιόντος. Το Na⁺ και το Ca²⁺ συντελούν στο σχηματισμό ορθογώνιων δομών όπως οι cyclodisialate (τύπου σοδάλιθου) και cyclo-di(sialate-siloxo) (τύπου φιλιπσίτη), ενώ από το K⁺ προκύπτουν εξαγωνικοί δακτύλιοι όπως ο cyclotrisialate (τύπου ασβεστίτη). Τυπικά παραδείγματα απεικονίζονται στο Σχήμα 2.4 (Davidovits, 1999b).







Na-disialate (Na,K)-di(sialate-siloxo) K-trisialate

Σχήμα 2.4: Τυπικά παραδείγματα πυριτικών δακτυλίων (Davidovits, 1999b)

2.3 Χημεία των γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τον Ikeda (1998), για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα, ενώ τα πληρωτικά υλικά (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al³⁺ στο γεωπολυμερικό μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) (Phair, 2001).

Ο γεωπολυμερισμός συντελείται σε διακριτά μεταξύ τους στάδια, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα (Van Jaarsveld et al., 1997; 1998; 1999; Xu, 2001).

- Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
- 2. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
- Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
- 4. Σχηματισμός άμορφων έως ημι-κρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.
- 5. Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλο-πυριτικές ενώσεις
- 6. Στερεοποίηση του αργιλο-πυριτικού gel

Η πιθανή χημική διεργασία της διαλυτοποίησης των αργιλο-πυριτικών ορυκτών κάτω από ισχυρά αλκαλικές συνθήκες, παριστάνεται μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων (όπου M: Na ή K) (McCormick et al., 1989a).
Al-Si_{otepen} + OH_(aq)
$$\leftrightarrow$$
 Al(OH)₄ + \circ OSi(OH)₃ [2.5]
 $\mu ovo \mu e \rho \dot{e}_{S}$ $\mu ovo \mu e \rho \dot{e}_{S}$

$$-OSi(OH)_3 + OH - \leftrightarrow -OSi(OH)_2O + H_2O$$
[2.6]

0-

$$OSi(OH)_2O^- + OH^- \leftrightarrow OSi(OH)O^- + H_2O$$
[2.7]

$$\begin{array}{c} M^{+} + -OSi(OH)_{3} \leftrightarrow M^{+} - OSi(OH)_{3} \\ \mu ovo \mu \epsilon \rho \dot{\epsilon} \varsigma & \mu ovo \mu \epsilon \rho \dot{\epsilon} \varsigma \end{array}$$

$$\begin{array}{c} [2.8] \end{array}$$

$$2M^{+} + OSi(OH)_{2}O^{-} \leftrightarrow M^{+} OSi(OH)_{2}O^{-}M$$

$$\mu ovo\mu \epsilon \rho \dot{\epsilon}_{S} \qquad [2.9]$$

$$\begin{array}{ccc} O^{-} & O^{-+}M \\ & | & | \\ 3M^{+} + & OSi(OH)O^{-} \leftrightarrow M^{+-}OSi(OH)O^{-+}M \\ & \mu ovo\mu\epsilon \rho \dot{\epsilon}_{S} & \mu ovo\mu\epsilon \rho \dot{\epsilon}_{S} \end{array}$$
[2.10]

 $-OSi(OH)_3 + M^+ - OSi(OH)_3 + M^+ \leftrightarrow M^+ - OSi(OH)_2 - O-Si(OH)_3 + MOH$ [2.12]μονομερές μονομερές μονομερές $-OSi(OH)_2O - + M^+ - OSi(OH)_3 + M^+ \leftrightarrow M^+ - OSi(OH)_2 - O-Si(OH)_2O^- + MOH$ [2.13]μονομερές διμερές μονομερές O-O-L $-OSi(OH)O^{-} + M^{+} - OSi(OH)_{3} + M^{+} \leftrightarrow M^{+} - OSi(OH) - O-Si(OH)_{2}O^{-} + MOH$ [2.14]μονομερές διμερές μονομερές

M⁺ -Κυκλικό τριμερές + M⁺ -Γραμμικό τριμερές + 20H⁻ [2.15]

Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης, υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε αλκαλικό περιβάλλον για τον μετακαολινίτη που αποτελεί μια από τις πιο συνηθισμένες χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών, έχουν μελετηθεί λεπτομερώς από πλήθος ερευνητών (Swaddle, 2001; Weng et al., 2002). Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης και υδρόλυσης παριστάνονται ως εξής:

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-$$
 [2.16]

$$SiO_2 + H_2O + OH^- \rightarrow [SiO(OH)_3]^- \qquad [2.17]$$

$$\mathrm{SiO}_2 + 2\mathrm{OH}^{-} \rightarrow [\mathrm{SiO}_2(\mathrm{OH})_2]^{2-} \qquad [2.18]$$

Η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων ή μόνο μεταξύ των πυριτικών ενώσεων, ανάλογα με τη συγκέντρωση του πυριτίου στο σύστημα. Σε μίγματα με μικρό λόγο Si/Al (π.χ. ίσο με 1), η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πολλές poly(sialate) πολυμερικές δομές. Όταν ο λόγος Si/Al αυξάνεται (>1), οι πυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται από την υδρόλυση του SiO₂ τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους ώστε να σχηματιστούν ολιγομερείς πυριτικές ενώσεις. Οι ολιγομερείς αυτές ενώσεις με τη σειρά τους συμπυκνώνονται με τα ιόντα [Al(OH)₄]- σχηματίζοντας ένα άκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα πολυμερικών δομών, των λεγόμενων poly(sialate-siloxo) και poly(sialate-disiloxo). Ο ρυθμός συμπύκνωσης των πυριτικών ενώσεων θεωρείται πιο αργός σε σχέση με το ρυθμό συμπύκνωσης μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων (North and Swaddle, 2000; Weng et al., 2002).

Κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή η οποία αποκτάται μετά από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων των πρώτων υλών και του διαλύματος ενεργοποίησης. Τα αδιάλυτα σωματίδια μετά το πέρας των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, παραμένουν συνδεδεμένα στη γεωπολυμερική μήτρα με αποτέλεσμα η σκληρότητα των κόκκων να επιδρά θετικά στην αντοχή (Xu and Van Deventer, 1999; 2000a; 2002b).

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές (Duxson et al., 2005b; Fletcher et al., 2005), οι αρχικοί λόγοι Si/Al μπορούν να επηρεάσουν εκτός από την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη και τη μικροδομή των αλκαλικώς ενεργοποιημένων συστημάτων, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μετακαολινίτης. Συνήθως οι καλύτερες ιδιότητες όσον αφορά στην αντοχή των γεωπολυμερών παρατηρούνται σε μίγματα με λόγους Si/Al μεταξύ 3-3,8 και Na/Al περίπου 1. Μεταβολές του λόγου Si/Al πέραν του προαναφερόμενου εύρους τιμών έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερες αντοχές. Φυσικά, οι παραπάνω λόγοι αναμένεται να είναι διαφορετικοί σε περίπτωση χρήσης άλλων πρώτων υλών εκτός του μετακαολινίτη (De Silva et al., 2007).

Η συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου πυριτίου επηρεάζει την κατανομή του πορώδους στα γεωπολυμερή, δηλαδή χαμηλές συγκεντρώσεις οδηγούν συνήθως στο σχηματισμό πυκνού gel και αντίστροφα (Duxson et al., 2005b). Ωστόσο, υψηλές περιεκτικότητες σε πυριτικές ενώσεις είναι απαραίτητες για τη σύνθεση των γεωπολυμερών και ιδιαίτερα σε περιπτώσεις κατά τις οποίες χρησιμοποιείται διάλυμα πυριτικού νατρίου. Κατά συνέπεια, προκύπτουν ισχυροί ιοντικοί δεσμοί που οδηγούν στο σχηματισμό πυριτικών ολιγομερών με αλυσίδες μεγαλύτερου μήκους καθώς και συμπλόκων Al-O-Si, που αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση γεωπολυμερών (McCormick et al., 1989b).

Ο χρόνος στερεοποίησης ενός γεωπολυμερικού μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο και αυξάνεται με την αύξηση του λόγου SiO₂/Al₂O₃ στο αρχικό μίγμα. Μείωση του λόγου SiO₂/Al₂O₃, δηλαδή υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο, οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή (Fletcher et al. 2005; De Silva et al., 2007).

Αυξημένη περιεκτικότητα των στερεών Al-Si πρώτων υλών σε Al που έχει την τάση να διαλυτοποιείται πιο εύκολα σε σχέση με το Si, έχει ως αποτέλεσμα να είναι διαθέσιμα για συμπύκνωση περισσότερα ιόντα [Al(OH)4]-. Εξάλλου, αν και το Al παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά στον έλεγχο της στερεοποίησης του συστήματος $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, η μεταγενέστερη στερεοποίηση εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα του συστήματος σε Si. Ουσιαστικά, τα διαθέσιμα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών οι οποίες επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από κάθε μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων (De Silva et al., 2007).

2.4 Γεωπολυμερή και ζεόλιθοι

Η πιο γνωστή διεργασία πολυμερισμού αργιλο-πυριτικών υλικών έως σήμερα, είναι η σύνθεση των ζεολίθων. Οι χημικές αντιδράσεις των πρόδρομων ενώσεων που απαιτούνται για τη σύνθεση των ζεολίθων είναι πιο πολύπλοκες σε σχέση με εκείνες που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό πυριτικών ενώσεων που οδηγούν στο σχηματισμό γεωπολυμερών. Παρ' όλα αυτά, τα στάδια σχηματισμού τόσο των ζεολίθων όσο και των γεωπολυμερών εμφανίζουν πολλές ομοιότητες. Εξάλλου, κάθε ποζολανικό συστατικό ή πηγή πυριτίου και αργιλίου που διαλυτοποιείται σε ένα αλκαλικό διάλυμα μπορεί να δράσει ως πηγή πρόδρομων ενώσεων γεωπολυμερισμού (Xu, 2001).

Οι διάφορες παράμετροι σύνθεσης που επηρεάζουν το σχηματισμό της δομής των ζεολίθων αναμένεται να επηρεάσουν επίσης τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών (Davidovits, 1989). Οι παράμετροι αυτές περιλαμβάνουν:

- Θερμοκρασία (100 και 400 °C) και πίεση (έως 200 MPa)
- Αλκαλικότητα ή συγκέντρωση ιόντων ΟΗ-
- Τύπο και ποσότητα αλκαλικών κατιόντων
- Χρόνο κρυστάλλωσης (24 ώρες έως περίπου 60 ημέρες)
- Χρόνο γήρανσης του gel, ο οποίος σε χαμηλές θερμοκρασίες πιθανόν να επιταχύνει τη διαδικασία κρυστάλλωσης και να επηρεάσει τον τύπο του ζεολίθου που σχηματίζεται
- Δημιουργία πυρήνων (seeding) οδηγώντας στο σχηματισμό συγκεκριμένων τύπων ζεολίθων ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρόσμιξη
- Ποσότητες Al και Si που περιέχονται στο μίγμα της αντίδρασης, στο gel και στην τελική ζεολιθική δομή και επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις τελικές ιδιότητες κάθε τύπου ζεολίθου (Van Jaarsveld, 2000).

Μια από τις κυριότερες διαφορές μεταξύ των γεωπολυμερικών και ζεολιθικών δομών έγκειται στην αμορφία των πρώτων, παρά το γεγονός ότι η ακριβής φύση της αμορφίας δεν είναι πλήρως ποσοτικά προσδιορισμένη. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι αν και τα γεωπολυμερή εμφανίζονται άμορφα κατά την ανάλυση με ακτίνες X, εντοπίζονται ορισμένες κρυσταλλικές ενώσεις σε περιορισμένο βαθμό (Van Jaarsveld et al., 1997).

Εξαιτίας των ομοιοτήτων του γεωπολυμερικού πλέγματος με εκείνο των ζεολίθων, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως άμορφα ισοδύναμα των ζεολίθων (Bortnovsky et al., 2008). Ωστόσο, τα προϊόντα που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση διαφέρουν ως προς τη σύσταση και τη δομή τους (Davidovits, 1991; 1994d).

Στον Πίνακα 2.1 απεικονίζονται οι διαφορές όσον αφορά στη σύνθεση των ζεολίθων και των γεωπολυμερών, καθώς και των προϊόντων που προκύπτουν σε

κάθε περίπτωση (Xu, 2001). Όπως είναι φανερό από τον Πίνακα 2.1, τα γεωπολυμερή συνήθως στερεοποιούνται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνες των ζεολίθων. Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των ζεολίθων και των γεωπολυμερών παριστάνονται πιο αναλυτικά στο Σχήμα 2.5, σύμφωνα με τη θεωρία του Davidovits (1991).

	Ζεόλιθοι	Γεωπολυμερή	
Αντιδρώντα	Διαλύματα ενώσεων Αl και Si	Στερεές Al-Si πρώτες ύλες και αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης	
Πρώιμο στάδιο αντίδρασης	Δημιουργία πυρήνων στο διάλυμα	Εκχύλιση Αl και Si από τα στερεά και σχηματισμός γεωπολυμερικού μίγματος	
Επόμενο στάδιο αντίδρασης	Ανάπτυξη κρυστάλλων στο διάλυμα	Διάχυση και συμπύκνωση των εκχυλιζόμενων Al και Si στο μίγμα	
Θερμοκρασία	90 – 300 °C	Περιβάλλοντος	
pН	6 - 11	14	
Προϊόντα	Κρυσταλλικός ζεόλιθος	Μίγμα gel και Al-Si στερεών πρώτων υλών	
Σύσταση	Στοιχειομετρική σύσταση	Μη στοιχειομετρική σύσταση	
Δομή	Απολύτως κρυσταλλική	Μίγμα ἁμορφου ἑως ημι- κρυσταλλικού gel και κρυσταλλικών Al-Si υλικών	
Μηχανική αντοχή	Χαμηλή	Υψηλή	

Πίνακας 2.1: Σύγκριση μεταξύ ζεολίθων και γεωπολυμερών

Στον γεωπολυμερισμό η αναλογία βάρους μεταξύ της αργιλο-πυριτικής πρώτης ύλης και του διαλύματος των αλκαλίων είναι πολύ υψηλή και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5,5 (Palomo et al., 1992; Van Jaarsveld et al., 1998). Μόλις η αργιλο-πυριτική πρώτη ύλη αναμιχθεί με το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης, το μίγμα που προκύπτει μετατρέπεται γρήγορα σε ένα σκληρό γεωπολυμερές. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει ικανοποιητικός χρόνος ώστε το μίγμα (ή το gel) να αποκτήσει κρυσταλλική δομή, όπως συμβαίνει στην περίπτωση σχηματισμού των ζεολίθων.

Η σκλήρυνση (hardening) αποτελεί μια ιδιαίτερη διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά τον γεωπολυμερισμό μέσω χημικών αντιδράσεων και διαφέρει από τα στάδια ξήρανσης και στερεοποίησης που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των ζεολίθων μέσω της εξάτμισης νερού. Κατά τη στερεοποίηση, πιθανόν να λαμβάνει χώρα εκχύλιση και διάχυση μεταξύ των επιφανειών των κόκκων και στη συνέχεια σχηματισμός του gel (Xu, 2001).



Σχήμα 2.5: Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης ζεολίθων και γεωπολυμερών (Davidovits, 1991)

Εάν ο χρόνος στερεοποίησης και σκλήρυνσης είναι σύντομος, τα γεωπολυμερή αποκτούν εν μέρει πολυκρυσταλλική δομή και έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τους ζεολίθους, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη πυκνότητα. Λαμβάνοντας υπ' όψη τις διαφορές αυτές μεταξύ των γεωπολυμερών και των ζεολίθων, προτείνεται για τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης η ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων ([2.19] έως [2.21]), οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό γεωπολυμερών με άμορφη δομή (s: στερεό, aq: υγρό) (Palomo et al., 1992).

Al - Si
$$\upsilon\lambda\iota\kappa o(s) + [M_a((AlO_2)_a(SiO_2)_b) nMOH.mH_2O]$$
 [2.21]

Η ποσότητα των Al - Si υλικών που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις [2.19] και [2.20] εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, το βαθμό διαλυτοποίησης των Al - Si υλικών και τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων (< 0,5 μm) και ως εκ τούτου μεγαλύτερος ο βαθμός της διαλυτοποίησής τους, τόσο μικρότεροι λόγοι Al - Si πρώτης ύλης προς διάλυμα αλκαλίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν επειδή οι περισσότεροι αργιλο-πυριτικοί κόκκοι διαλυτοποιούνται σχετικά εύκολα στο σχηματιζόμενο gel (Palomo et al., 1992).

Ο σχηματισμός του gel M_z(AlO₂)_x(SiO₂)_y.MOH.H₂O που οφείλεται κυρίως στον βαθμό της διαλυτοποίησης των αργιλο-πυριτικών ορυκτών είναι ένα πολύ σημαντικό στάδιο κατά τον γεωπολυμερισμό. Τα στερεά αργιλο-πυριτικά ορυκτά αντιδρούν με το διάλυμα MOH με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα στρώμα gel στις επιφάνειές τους. Επισημαίνεται ότι το σχηματίζομενο gel διαχέεται από την εξωτερική επιφάνεια προς μεγαλύτερους διάκενους χώρους μεταξύ των κόκκων. Όταν το gel αρχίζει να σκληραίνει δρα ως συνδετικό υλικό, με αποτέλεσμα οι κόκκοι των αργιλο-πυριτικών ορυκτών να συνδέονται μεταξύ τους (Palomo et al., 1992; Ivanova et al., 1994).

2.5 Πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών δεν απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία. Σε ορισμένες περιπτώσεις ξηραίνονται, λειοτριβούνται και στη συνέχεια αναμιγνύονται με το γεωπολυμερικό διάλυμα ώστε να λάβει χώρα η αλκαλική ενεργοποίηση (Xu, 2001; Pacheco-Torgal et al., 2008).

2.5.1 Καολινίτης - Μετακαολινίτης

Ο καολινίτης αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, στα ελαστικά και πλαστικά δεδομένου ότι είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός. Η μεγαλύτερη ζήτηση καολινίτη παρουσιάζεται στη βιομηχανία χάρτου για την παραγωγή γυαλιστερού χαρτιού (χρήση σε περιοδικά).

Από το 1975, ο καολινίτης και άλλα αργιλικά υλικά αρχικά χρησιμοποιήθηκαν σε αντιδράσεις αλκαλίων-αργίλων ως πληρωτικά υλικά για τη σταθεροποίηση ραδιενεργών αποβλήτων μέσω εγκλωβισμού τους σε μονολιθικό στερεό. Ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλο-πυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Davidovits, 1984). Στη συνέχεια, πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν τα ορυκτά αυτά ως κύριο συστατικό για τη σύνθεση γεωπολυμερικών προϊόντων τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις βρήκαν περαιτέρω βιομηχανικές εφαρμογές (Xu and Van Deventer, 2002a; Barbosa and Mackenzie, 2003a; 2003b; Cioffi et al., 2003; Zibouche et al., 2009).

Οι Xu και Van Deventer (2000a) διερεύνησαν τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών, χρησιμοποιώντας 16 διαφορετικά αργιλο-πυριτικά ορυκτά με προσθήκη καολινίτη και διαπιστώθηκε ότι για τα περισσότερα από αυτά, η προσθήκη του καολινίτη θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή gel. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Al που περιέχεται στην πρώτη ύλη δεν επαρκεί για το σχηματισμό gel επιθυμητής σύστασης. Εξάλλου, η αλληλεπίδραση μεταξύ των πρώτων υλών θεωρείται σημαντική ώστε να προκύψει μια συνεκτική δομή, εφόσον έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η χρήση καολινίτη ως πρώτη ύλη χωρίς την παρουσία άλλων αργιλο-πυριτικών υλικών οδηγεί σε τελικά προϊόντα με χαμηλές αντοχές (Xu and Van Deventer, 1999).

Ωστόσο, σύμφωνα με άλλες έρευνες ένα μεγάλο μέρος του χρησιμοποιούμενου καολινίτη πιθανόν να μην συμμετέχει στις αντιδράσεις σύνθεσης (Van Jaarsveld et al., 2002; Zaharaki et al., 2006). Η περιορισμένη αντιδραστικότητα του καολινίτη απαιτεί χρόνο ώστε να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να σχηματιστεί το τελικό gel. Η ακριβής συμπεριφορά του gel που σχηματίζεται και ο βαθμός στον οποίο η φύση των πρώτων υλών και οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν το σχηματισμό και τη στερεοποίησή του, αποτελούν παράγοντες που δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως (Xu and Van Deventer, 2002a).

Επιπλέον, η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη επηρεάζεται από παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται με τις συνθήκες σύνθεσης (Xu, 2001). Για παράδειγμα, για το σύστημα αλκαλιούχων αστρίων (νατριούχων ή καλιούχων) και καολινίτη, η αντοχή επηρεάζεται από τον αρχικό λόγο μαζών αστρίου/καολινίτη, τη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH ή KOH, τα περιεχόμενα αλκάλια στο διάλυμα NaOH ή KOH, την εξάτμιση της περίσσειας νερού που περιέχεται στο γεωπολυμερικό μίγμα, τη σύσταση του gel (ή τους μοριακούς λόγους Al/Si και Na/K) και τη μέση σκληρότητα των αδιάλυτων πρώτων υλών.

Ο μετακαολινίτης, ο οποίος προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη στους 550 °C για 4 ώρες, χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα διότι βελτιώνει τη μηχανική αντοχή (Ambroise et al., 1994). Τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη απαιτούν για τη σύνθεσή τους σημαντικές ποσότητες νερού και κατά συνέπεια τα τελικά προϊόντα δεν αποκτούν ικανοποιητική αντοχή, λόγω του αυξημένου πορώδους. Ωστόσο, η χρήση μετακαολινίτη σε γεωπολυμερή αποδεικνύεται ευεργετική σε εφαρμογές όπως τα συγκολλητικά υλικά, τα στρώματα επικάλυψης και τα υδροκεραμικά (Duxson et al., 2007d).

2.5.2 Μεταλλευτικά απόβλητα

Η σύνθεση γεωπολυμερών από ετερογενή βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί πρόκληση για τη βιομηχανία, διότι η καταλληλότητα των πρώτων υλών δεν καθορίζεται με βεβαιότητα μόνο από τη στοιχειακή ανάλυσή τους (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). Γενικότερα, η βελτιστοποίηση της διεργασίας σύνθεσης των γεωπολυμερών αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία, ενώ πολλοί ερευνητές εξέτασαν την επίδραση διαφόρων σημαντικών παραμέτρων όπως η χημική και ορυκτολογική σύσταση των στερεών, το μέγεθος των κόκκων και η αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης (M₂O/H₂O, όπου M: αλκάλιο) (Davidovits, 1991; Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999a; Xu and Van Deventer, 2000a; Barbosa et al., 2000).

Για την επιλογή των ιδανικών πρώτων υλών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον γεωπολυμερισμό, είναι πολύ σημαντικό να προσδιοριστεί ο ρυθμός διαλυτοποίησης των περιεχόμενων φάσεων. Κάτι τέτοιο θα ήταν εφικτό μέσω βελτιστοποίησης της προστιθέμενης ποσότητας των διαθέσιμων ιόντων (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) τα οποία συντελούν στη διάσπαση του αρχικού πλέγματος ώστε να λάβει χώρα το επόμενο στάδιο του πολυμερισμού (Duxson and Provis, 2008).

Κατά την τελευταία 20ετία, πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στη χρήση διαφόρων βιομηχανικών και μεταλλευτικών αποβλήτων, όπως τέφρα, σκωρία, ερυθρά ιλύς, οικοδομικά απόβλητα, πριονίδια ξυλείας κλπ, για τη σύνθεση γεωπολυμερών (Krivenko and Skurchinskaya, 1991; Van Jaarsveld et al., 1997; 1998; 1999; Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999a; 1999b; Palomo et al., 1999a; Xu and Van Deventer, 1999; 2002a; Van Deventer, 2000; Phair and Van Deventer, 2001; 2002; Swanepoel and Strydom, 2002; Bakharev, 2005a; Srivastava, et al., 2008; Chindaprasirt et al., 2009; Giancaspro et al., 2008; 2009). Στόχος είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας των αποβλήτων αυτών για τη σύνθεση γεωπολυμερών, η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων καθώς και η σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων στα τελικά προϊόντα.

Οι Χu και Van Deventer (2002b) χρησιμοποίησαν για τη σύνθεση γεωπολυμερών ιπτάμενη τέφρα, καολινίτη και αλβίτη σε διάφορους συνδυασμούς. Θεωρείται ότι παράγοντες όπως η υψηλή αντιδραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας και του αλβίτη, η αλληλεπίδραση μεταξύ των πρώτων υλών και του gel καθώς και η ισχυρή επίδραση των σωματιδίων αλβίτη που δεν έχουν αντιδράσει, συμβάλλουν στην απόκτηση υψηλών αντοχών χωρίς την εμφάνιση ρωγματώσεων. Η μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών τέφρας αυξάνεται εξαιτίας του σχηματισμού αργιλοπυριτικού gel πλούσιου σε αργίλιο, κατά το πρώτο στάδιο της αλκαλικής ενεργοποίησης των σωματιδίων της τέφρας. Η αντοχή ενισχύεται περαιτέρω όταν το μίγμα εμπλουτίζεται σε πυρίτιο (Duxson et al., 2007d).

Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος «Geoash» ("Understanding and mastering coal fired ashes geopolymerisation process in order to turn potential into profit", Contract No.: RFC-CR-04005, 2005–2008) διερευνήθηκε η δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερικών τσιμέντων από 15 δείγματα ιπτάμενης τέφρας, που παράγονται σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες. Τα δείγματα στερεοποιήθηκαν αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και οι αντοχές σε θλίψη μετρήθηκαν μετά από 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα απέδειξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά των διαφόρων ειδών τέφρας, δηλαδή παρατηρήθηκαν περιπτώσεις κατά τις οποίες το μίγμα δε στερεοποιείται και περιπτώσεις κατά τις οποίες η τιμή της αντοχής έφτασε έως 95 MPa (Davidovits, 2005).

Η αλκαλική ενεργοποίηση σκωριών με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο έχει ερευνηθεί διεξοδικά ενώ τα παραγόμενα προϊόντα χρησιμοποιούνται σε ικανοποιητική κλίμακα σε κατασκευαστικές εφαρμογές στην Ευρώπη (Glukhovsky, 1994; Van Deventer et al., 2007). Οι Cheng και Chiu (2003) παρατήρησαν ότι κατά τη χρήση κοκκοποιημένης σκωρίας υψικαμίνου ως ενεργό πληρωτικό υλικό για την παραγωγή γεωπολυμερών, η αντοχή σε θλίψη μπορεί να φτάσει τα 79 MPa.

Η σκωρία χαλυβουργίας με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (~44% κ.β.) έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση γεωπολυμερών με πολύ ικανοποιητικές τιμές αντοχών (έως 45 MPa), οι οποίες ξεπερνούν τις αντοχές του κοινού αλκαλικώς ενεργοποιημένου τσιμέντου (Hu et al., 2008). Για τα γεωπολυμερή σκωρίας, έχει επίσης αποδειχθεί ότι ο χρόνος στερεοποίησης σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του διαλύματος καυστικού αλκαλίου, καθώς και την προσθήκη μετακαολινίτη και πυριτικού διαλύματος. Είναι σημαντικό εξάλλου να αναφερθεί ότι ο ρυθμός αλκαλικής ενεργοποίησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως κατανομή του μεγέθους των κόκκων, ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών, τύπος και συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης (Fernández-Jiménez et al., 2005).

Σε άλλες εργαστηριακές έρευνες (Astutiningsih and Liu, 2005) παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή από σκωρία Αυστραλίας με περιεκτικότητα σε CaO > 41% και παρατηρήθηκε ότι η αντοχή σε θλίψη δεν ξεπερνά τα 30 MPa. Η αντοχή αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος πυριτικού νατρίου, ενώ κατά την ανάμιξη τα ιόντα Ca²⁺ αντιδρούν με τα ιόντα OH⁻ στο αλκαλικό διάλυμα σχηματίζοντας Ca(OH)₂ το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το CO₂ της ατμόσφαιρας για το σχηματισμό ασβεστίτη, CaCO₃.

Προηγούμενες έρευνες (Zaharaki et al., 2006; Komnitsas et al., 2007) όσον αφορά στη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρία σιδηρονικελίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, απέδειξαν ότι παράγοντες όπως το μέγεθος των κόκκων της σκωρίας και η περίοδος γήρανσης των δοκιμίων επιδρούν σημαντικά στην τελική αντοχή σε θλίψη. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν για γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας ή ανορθίτη, όπου η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται όσο το μέγεθος κόκκων των πρώτων υλών μειώνεται λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και αντιδραστικότητας των πρώτων υλών (Rahier et al., 2003; Nair et al., 2007; Sathonsaowaphak et al., 2009).

Οι Yunsheng et al. (2007) απέδειξαν πειραματικά ότι τα γεωπολυμερή 50% κ.β. σκωρίας υψικαμίνου - μετακαολίνιτη μετά από στερεοποίηση στους 80 °C για 8 ώρες αποκτούν υψηλές αντοχές σε θλίψη (75,2 MPa) και κάμψη (10,1 MPa).

Σύμφωνα με άλλες έρευνες (Buchwald et al., 2007), το gel που προκύπτει από την αλκαλική ενεργοποίηση του μίγματος σκωρίας υψικαμίνου – μετακαολινίτη αποτελείται από CSH και άμορφες φάσεις και τελικά αποκτά ικανοποιητική αντοχή. Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι τα γεωπολυμερή σκωρίας υψικαμίνου, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε αλκάλια, αποκτούν υψηλές αντοχές σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη.

Παλαιότερες έρευνες (Palomo et al., 1999a; Xu and Van Deventer, 2000a) έχουν αποδείξει ότι υλικά που έχουν παραχθεί μετά από πύρωση (calcined materials) όπως η οκωρία, η ιπτάμενη τέφρα και ο μετακαολινίτης και είναι κυρίως άμορφα, συνήθως χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντιδραστικότητα κατά τον γεωπολυμερισμό. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την πύρωση η κρυσταλλική δομή των υλικών μετατρέπεται σε άμορφη με επακόλουθη αποθήκευση ενέργειας (Xu and Van Deventer, 2002b). Ωστόσο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C προκαλείται επανακρυστάλλωση μερικών φάσεων (π.χ. σχηματισμός μουλίτη κατά την πύρωση της ιπτάμενης τέφρας) μειώνοντας την αντιδραστικότητα των υλικών και κατά συνέπεια το βαθμό γεωπολυμερισμού (Temuujin and Van Riessen, 2009).

Ο μηχανισμός, σύμφωνα με τον οποίο τα σωματίδια ενσωματώνονται στη γεωπολυμερική μήτρα που περιέχει κάποιο απόβλητο ως πρώτη ύλη δεν είναι πλήρως κατανοητός, σε επίπεδο μικροδομής. Οι Phair et al. (2000) πρότειναν τη διερεύνηση του μηχανισμού ανάμιξης των πρώτων υλών μέσω προσθήκης ενός υλικού το οποίο δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ώστε να παρατηρηθούν οι επιδράσεις του υλικού αυτού στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, εάν προστεθεί ένα μη αργιλο-πυριτικό υλικό το οποίο δεν αναμένεται να αντιδράσει, μπορούν να μελετηθούν τόσο ο ρόλος και οι επιδράσεις του όσο και ο τρόπος με τον οποίο οι αργιλο-πυριτικές ενώσεις, π.χ. τέφρα και καολινίτης, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας γεωπολυμερικές δομές.

2.6 Ο ρόλος των αλκαλίων

Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρητικά, μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο, ωστόσο το νάτριο και το κάλιο έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στις περισσότερες έρευνες (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999a; Xu and Van Deventer, 2000a). Η επιλογή του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld, 2000).

Τα αλκάλια ελέγχουν και επηρεάζουν σχεδόν όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού, ενώ κατά τη στερεοποίηση του gel και το σχηματισμό των κρυστάλλων τα κατιόντα συμμετέχουν κυρίως στο σχηματισμό της δομής (Van Jaarsveld, 2000). Στον γεωπολυμερισμό, η περιεκτικότητα των αντιδρώντων στερεών σε αλκάλια μπορεί να αυξήσει σημαντικά την τελική αντοχή, σε αντίθεση με το τοιμέντο όπου η παρουσία αλκαλίων είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας των τάσεων που αναπτύσσονται μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης (Xu and Van Deventer, 2000a).

Η παρουσία κατιόντων είτε στις πρώτες ύλες είτε στα διαλύματα υδροξειδίων των αλκαλίων που προστίθενται, θεωρείται ουσιαστική λόγω του καταλυτικού τους ρόλου (Bankowski et al., 2002). Σύμφωνα με τους Barbosa et al. (1999), οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση του Na επαρκεί ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου και να δημιουργούνται οι συνθήκες για αντικατάσταση του τετραεδρικού Si από Al. Η περίσσεια Να προκαλεί το σχηματισμό ανεπιθύμητου ανθρακικού νατρίου λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης.

Όσον αφορά στην αλκαλικότητα του διαλύματος (M₂O/H₂O), μέσω διαφόρων αναλυτικών τεχνικών (DSC, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR, FTIR, XRD) έχει αποδείχθει ότι μπορεί να ενισχύσει τη διαλυτοποίηση των στερεών αλλά η φύση του προϊόντος της αντίδρασης (γεωπολυμερικό gel) δεν επηρεάζεται (Rahier et al., 1996; 1997). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι τα αλκάλια απλά συμμετέχουν στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού χωρίς να τις τροποποιούν, διότι μέσω της αλκαλικότητας του διαλύματος μπορεί να καθοριστεί η ποσότητα του προϊόντος που παράγεται χωρίς να επηρεάζεται η φύση του.

Επιπλέον, ο μοριακός λόγος SiO₂/M₂O του διαλύματος ενεργοποίησης αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, διότι μπορεί να επηρεάσει το βαθμό πολυμερισμού των διαλυτοποιημένων ενώσεων (Swaddle, 2001; Lee, 2003). Εξάλλου, αύξηση της περιεκτικότητας του πυριτίου προκαλεί αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας αντίδρασης του γεωπολυμερισμού (Provis and Van Deventer, 2007). Σε συστήματα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, η στερεοποίηση του μίγματος είναι πιθανό να λάβει χώρα πριν την ολοκλήρωση των αντιδράσεων (Provis and Van Deventer, 2007).

Η βέλτιστη μηχανική συμπεριφορά εξαρτάται από τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών, ώστε να προκύψει gel με μικρό βαθμό διόγκωσης στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται και τα γεωπολυμερή να αποκτήσουν ικανοποιητική αντοχή (Khale and Chaudhary, 2007; Provis et al., 2009). Συγκεκριμένα, οι τιμές των λόγων M₂O/SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, H₂O/M₂O και M₂O/Al₂O₃, θα πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 0,2–0,5, 3,3–4,5, 10–25 και 0,8– 1,6, αντίστοιχα. Στις περισσότερες έρευνες, τα γεωπολυμερή συντίθενται από αργιλο-πυριτικά υλικά και διάλυμα πυριτικού νατρίου χρησιμοποιώντας συγκεκριμένους λόγους Si/Al, ενώ οι συνθήκες σύστασης μπορεί να ποικίλουν ανάλογα με τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες (McKenzie et al., 2006).

Η παρουσία ασβεστίου θεωρείται ότι επιδρά θετικά στην ανάπτυξη της αντοχής των γεωπολυμερών και στις τελικές μηχανικές ιδιότητές τους. Ουσιαστικά, το ασβέστιο παίζει καθοριστικό ρόλο στη φύση του αργιλο-πυριτικού gel που σχηματίζεται ενδυναμώνοντας τη δομή των γεωπολυμερών μέσω του σχηματισμού άμορφου Ca-Al-Si gel με μειωμένο μικροπορώδες (Van Jaarsveld et al., 1998; 1999; Phair and Van Deventer, 2001; Yip and Van Deventer, 2001; Xu and Van Deventer, 2002b; Lee, 2003; Yip et al., 2005; Temuujin et al., 2009).

Ωστόσο, σε περιπτώσεις κατά τις οποίες συμμετέχει στο σχηματισμό ιζημάτων και όχι ένυδρων φάσεων ή προκαλεί καταβύθιση των εν διαλύσει ιόντων σε αλκαλικό περιβάλλον, το διαθέσιμο ασβέστιο πιθανόν να μην επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη φύση του τελικού προϊόντος (Van Deventer et al., 2007; Temuujin et al., 2009).

Ο μηχανισμός στερεοποίησης επηρεάζεται επίσης από την άμεση αντίδραση του ασβεστίου με το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα, για τα γεωπολυμερή τέφρας η απόκτηση υψηλής αντοχής οφείλεται σε αύξηση του χρόνου αντίδρασης καθώς και σε αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Dombrowski et al., 2007). Η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων υδροξειδίου του ασβεστίου στα γεωπολυμερή τέφρας βελτιώνει την πρώιμη αντοχή, ενώ η τελική αντοχή βελτιώνεται με την προσθήκη μικρότερων ποσοτήτων ασβεστίου. Θετικά αποτελέσματα σε γεωπολυμερή τέφρας-μετακαολινίτη έχουν προκύψει μετά από αντικατάσταση αργιλο-πυριτικών υλικών σε ποσοστό περίπου 10% με υδροξείδιο του ασβεστίου (Buchwald et al., 2005). Επιπλέον, η παρουσία ασβεστίου βελτιώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών που υποβάλλονται σε δοκιμές εκχύλισης (Minaríková and Škvára, 2005).

Ωστόσο, η παρουσία περίσσειας CaO στη σκωρία είναι συνήθως ανεπιθύμητη διότι το Ca²⁺ αντικαθιστά το Na⁺ και επηρεάζει την ισορροπία φορτίου με αποτέλεσμα να επιδρά αρνητικά στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος (Yip and Van Deventer, 2003; Astutiningsih and Liu, 2005; Buchwald et al., 2007).

Σε αντίθετη περίπτωση, εάν η στερεή πρώτη ύλη δεν περιέχει επαρκείς ποσότητες ασβεστίου υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης CaCO₃ και CaO σε μορφή υδατικού αιωρήματος ώστε να βελτιωθούν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Ωστόσο, η μορφή με την οποία προστίθεται το ασβέστιο παίζει σημαντικό ρόλο στις φυσικές ιδιότητες των γεωπολυμερών (Yip, 2004).

Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η αντοχή των γεωπολυμερών μετακαολινίτη παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά είτε προστίθεται ασβεστόλιθος είτε δολομίτης. Η προσθήκη σε ποσοστό έως 20% κ.β. ενισχύει τη μηχανική αντοχή, ενώ περαιτέρω προσθήκη επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα λόγω της περιορισμένης συνεκτικότητας του gel που σχηματίζεται σε μικρή έκταση. Ωστόσο, η προσθήκη ασβεστολίθου συντελεί στην ανάπτυξη περισσότερο ισχυρών δεσμών και υψηλότερων αντοχών (Yip et al., 2008b).

Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζονται τα προϊόντα που μπορεί να προκύψουν με την προσθήκη ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό σύστημα (Yip et al., 2005). Η φύση του τελικού προϊόντος ως αποτέλεσμα της αλκαλικής ενεργοποίησης μιας αργιλοπυριτικής πηγής παρουσία ασβεστίου, εξαρτάται από σημαντικό αριθμό παραγόντων (Alonso and Palomo, 2001a; 2001b). Οι κυριότεροι είναι η χημική σύσταση, η ορυκτολογία και οι φυσικές ιδιότητες (π.χ. ιδιότητες επιφάνειας, κατανομή μεγέθους κόκκων) τόσο των αργιλο-πυριτικών όσο και των πλούσιων σε ασβέστιο ενώσεων, η αλκαλικότητα, η φύση του ευδιάλυτου αλκαλίου καθώς και οι συνθήκες στερεοποίησης.

Όσον αφορά στο διαλυτοποιημένο σιδήρο, δεν έχει πλήρως προσδιοριστεί ο ρόλος του κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Η διαλυτοποίηση του σιδήρου μπορεί να συνεπάγεται τη διάχυσή του σε όλο το gel ή τη συγκέντρωσή του κοντά στους κόκκους από τους οποίους διαλυτοποιείται (Lloyd et al., 2009a; 2009b). Άλλες έρευνες θεωρούν ότι το Al³⁺ αντικαθίσταται από τον Fe³⁺ στο αργιλο-πυριτικό πλέγμα των γεωπολυμερών (Perera et al., 2007b) ή ότι ο διαλυτοποιημένος σίδηρος καθιζάνει σε μορφή υδροξειδίων ή οξυ-υδροξειδίων (Duxson et al., 2007d; Van Deventer et al., 2007).

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σκωρία ως πρώτη ύλη, ο σίδηρος διαλυτοποιείται κατά την αλκαλική ενεργοποίηση και ανάλογα με τις συνθήκες ενεργοποίησης σχηματίζει είτε κρυσταλλικές ένυδρες φάσεις στην επιφάνεια των κόκκων είτε κολλοειδείς ένυδρες φάσεις. Ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων συνήθως δεν ευνοεί την απόκτηση αντοχής, λόγω παρουσίας μικρορωγμών οι οποίες μπορεί να σχηματιστούν μετά την απομάκρυνση της υγρασίας και την συρρίκνωση που ακολουθεί ή ακόμη λόγω δημιουργίας διεπιφανειών με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να αποκτά μειωμένη συνοχή. Αντίθετα όταν σχηματίζονται κολλοειδείς ένυδρες φάσεις προκύπτουν προϊόντα uε ικανοποιητικές αντοχές.



Σχήμα 2.6: Προϊόντα αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλο-πυριτικών πρώτων υλών παρουσία ασβεστίου

2.7 Ιδιότητες των γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι εξαιρετικά απλός (Davidovits, 1988b; Smith and Comrie, 1988). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται από τον τύπο των πρώτων υλών, τις συνθήκες σύνθεσης και την παρουσία βαρέων μετάλλων που έχουν σταθεροποιηθεί στην τελική δομή.

Η θερμοκρασία που απαιτείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80 °C χωρίς να απαιτείται εξωτερική πίεση, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί (π.χ. με πρέσα) σε περιπτώσεις κατά τις οποίες το πορώδες του τελικού προϊόντος πρέπει να είναι πολύ χαμηλό για συγκεκριμένες εφαρμογές (Davidovits and Davidovics, 1988). Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης η δομική συνοχή και η αντοχή των γεωπολυμερών μπορούν να αποκτηθούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, το οποίο μπορεί να μην υπερβαίνει τα 60 λεπτά της ώρας. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70 % της τελικής αντοχής αποκτάται κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες της στερεοποίησης (Davidovits, 1994e).

Τα γεωπολυμερή στερεοποιούνται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου και αποκτούν αντοχή σε θλίψη της τάξης των 20 MPa μετά από μόλις 4 ώρες στους 20 °C (δοκιμές με βάση τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για τα υδραυλικά κονιάματα). Η αντοχή σε θλίψη μετά από 28 ημέρες φτάνει τα 70 έως 100 MPa (Hermann et al., 1999).

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 2.2 η χαμηλή υδροπερατότητα είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό που καθιστά τα γεωπολυμερή κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων (Davidovits, 1994e).

Υλικό	Υδροπερατότητα (cm/s)	
Άμμος	10-1 - 10-3	
Άργιλος	10-7	
Γρανίτης	10-10	
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10-6	
Τσιμέντο Portland	10-10	
Γεωπολυμερή	10-9	

Πίνακας 2.2: Υδροπερατότητα (cm/s) διαφόρων υλικών (Davidovits, 1994e)

Εκτός από το σύντομο χρόνο στερεοποίησης και τη χαμηλή υδροπερατότητα σε σύγκριση με το τσιμέντο, τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από μικρό ποσοστό συρρίκνωσης κατά τη στερεοποίηση (Πίνακας 2.3). Η ανθεκτικότητα του τσιμέντου Portland, οφείλεται στα προϊόντα της ενυδάτωσης ενώ για να αποκτηθεί πλαστικότητα απαιτείται προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού. Σε αντίθετη περίπτωση δημιουργούνται ρωγμές που σχετίζονται με υψηλό πορώδες και έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος (Davidovits, 1988a).

Πίνακας 2.3: % Συρρίκνωση των γεωπολυμερικών τσιμέντων σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland (Davidovits, 1988a)

	7 ημέρες	28 ημέρες
Τσιμέντο Portland τύπου Ι*	1,0	3,3
Τσιμέντο Portland τὑπου ΙΙΙ**	1,5	4,6
Γεωπολυμερικό τσιμέντο	0,2	0,5

* Τσιμέντο Portland γενικής χρήσης, χωρίς ιδιαίτερες ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε θερμοκρασία, προσβολή από θειϊκά ιόντα του εδάφους ή του νερού κλπ)

** Τσιμέντο Portland ταχείας πήξης με υψηλές αντοχές, που αποκτώνται σε χρόνο μικρότερο από 7 ημέρες

Τα γεωπολυμερή παρομοιάζονται με οργανικές ρητίνες (θερμοσκληρυνόμενα υλικά) που στερεοποιούνται υπό την επίδραση της θερμοκρασίας, με τη διαφορά ότι δεν διασπώνται έως τους 1000-1200°C. Επίσης, χαρακτηρίζονται από ιδιότητες όπως σκληρή επιφάνεια (4 - 7 στην κλίμακα Mohs), θερμική σταθερότητα, υψηλή ομοιογένεια επιφάνειας και ευκολία διάπλασης και κατά συνέπεια είναι χρήσιμα στην κεραμική και στην οικοδομική (Davidovits, 1988a; 1988d).

Όταν χρησιμοποιηθούν οι κατάλληλες πρώτες ύλες και οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, τα γεωπολυμερή αποκτούν επιθυμητές ιδιότητες όπως υψηλή πρώιμη αντοχή και ανθεκτικότητα σε κύκλους ψύξης - θέρμανσης (Davidovits, 1988c). Επιπλέον παρουσιάζουν χαρακτηριστική ανθεκτικότητα στην προσβολή με οξέα η οποία είναι μεγαλύτερη από του τσιμέντου Portland, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μεγάλης σημασίας διότι όχι μόνο δεν επηρεάζεται η αντοχή τους, αλλά ούτε διασπώνται έως περίπου τους 1000 °C σε αντίθεση με το σκυρόδεμα το οποίο αρχίζει να διασπάται στους 300 °C (Davidovits, 1999c; Kurz et al., 1999).

Μήτρα	H_2SO_4	HCl
Τσιμέντο Portland	95	78
Τσιμέντο Portland/μίγμα σκωρίας	96	15
Ca-Al τσιμέντο	30	50
Γεωπολυμερή	7	6

Πίνακας 2.4: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας) (Davidovits, 1988c)

Σύμφωνα με τον Davidovits (1999c), τα γεωπολυμερικά τσιμέντα τύπου (Na,Ca)-Poly(sialate) και (K,Ca)-Poly(sialate-siloxo) μπορούν να δράσουν ως ενεργά πυρίμαχα φράγματα εξαιτίας των ακόλουθων δύο αλληλένδετων ιδιοτήτων. Αρχικά, το τρισδιάστατο τεκτο-αργιλο-πυριτικό πλέγμα είναι μικροπορώδες και κατά συνέπεια επιτρέπει στο φυσικό και χημικό νερό του δεσμού (ομάδες υδροξυλίων) να μεταναστεύσει και να εξατμιστεί χωρίς να καταστρέφεται το γεωπολυμερές. Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών τύπου (K,Ca)-Poly(sialate-siloxo) φτάνει μετά από 3 ώρες στους 1100 °C περίπου τα 20 MPa (90 MPa στους 20°C). Συγκριτικά, αναφέρεται ότι ένα τσιμέντο Portland υψηλών επιδόσεων (100 MPa στους 20°C) εκρήγνυται σε θερμοκρασία 300°C - 400°C, εφόσον το στερεοποιημένο μίγμα δεν επιτρέπει την απελευθέρωση της πίεσης ατμών.

Κατά δεύτερο λόγο, οι ομάδες υδροξυλίων συντελούν στην ανάπτυξη υψηλών ενδοθερμικών ιδιοτήτων στο υπόστρωμα (η ενδοθερμική ρύθμιση είναι συνάρτηση του λόγου Si/Al). Για ένα τεμάχιο πάχους 10 mm που εκτίθεται από μια του πλευρά σε φλόγα 1000 °C, οι μετρούμενες θερμοκρασίες στην πίσω πλευρά μετά από 30 λεπτά είναι μόλις 180 °C, 270 °C και 300 °C για τις δομές Na-Poly(sialate), K-Poly(sialate-siloxo) και K-Poly(sialate-disiloxo), αντίστοιχα (Davidovits, 1999c).

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ικανοποιητική αποτελεσματικότητα όσον αφορά στη σταθεροποίηση επικίνδυνων τοξικών αποβλήτων (Comrie et al., 1988). Η συμπεριφορά τους είναι παρόμοια με αυτή των ζεολίθων και των αστριοειδών, δηλαδή σταθεροποιούν τα επικίνδυνα στοιχεία στη μήτρα τους και δρουν ως συνδετικά υλικά μετατρέποντας τα ημι-στερεά απόβλητα σε συνεκτικά στερεά. Κατά μια άποψη, η στερεοποίηση των επικίνδυνων αποβλήτων εντός της μήτρας των γεωπολυμερών μπορεί να θεωρηθεί παραπλήσια με την υαλοποίηση (vitrification), διότι προκύπτουν προϊόντα με υψηλές μηχανικές αντοχές, αντοχή σε οξέα και μακροχρόνια ανθεκτικότητα. Σε αντίθεση όμως με την υαλοποίηση, ο γεωπολυμερισμός δεν απαιτεί κατανάλωση ενέργειας για ξήρανση και τήξη. Αντίθετα, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την ανάμιξη των υλικών (όπως και στην περίπτωση του σκυροδέματος) είναι εξαιρετικά απλός, ενώ η στερεοποίηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου (Hermann et al., 1999).

Γενικότερα, οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών περιλαμβάνουν τη "θερμική ιστορία" της αργίλου που χρησιμοποιείται, τον τύπο και την ποσότητα των αλκαλικών κατιόντων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, το βαρύ μέταλλο που σταθεροποιείται (εάν ο γεωπολυμερισμός έχει και αυτό το στόχο) όπως επίσης και άλλες φυσικές παραμέτρους, όπως το μέγεθος των κόκκων και η ευκολία ανάμιξης των διαφόρων αντιδραστηρίων (Van Jaarsveld et al., 1999).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Το Σχήμα 2.7 παρουσιάζει το βάθος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου σε οξικό οξύ με pH=3, για γεωπολυμερή σκωρίας και για δοκίμια τσιμέντου Portland (Shi and Stegemann, 2000). Είναι φανερό ότι το βάθος διάβρωσης για τα γεωπολυμερή σκωρίας είναι μικρότερο σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Κατά την εμβάπτιση στο αρκετά διαβρωτικό οξικό οξύ, η διαφορά στα βάθη διάβρωσης είναι εμφανής. Μετά από 60 ημέρες εμβάπτισης διαβρώνονται 15 mm τσιμέντου Portland και μόνο 5 mm αλκαλικώς ενεργοποιημένης σκωρίας. Παρόμοια είναι η συμπεριφορά των υλικών αυτών και κατά την εμβάπιση σε νιτρικό οξύ.



Σχήμα 2.7: Διάβρωση γεωπολυμερών σκωρίας και τσιμέντου Portland σε διάλυμα οξικού οξέος με pH=3 (Shi, 2003)

Η σταθερότητα των γεωπολυμερών σκωρίας σε διαβρωτικά περιβάλλοντα εξαρτάται επίσης από την εσωτερική διάταξη του αργιλο-πυριτικού gel, ενώ η αντοχή τους κατά την εμβάπτιση σε 5% οξικό ή θειϊκό οξύ είναι καλύτερη από εκείνη του τσιμέντου Portland (Bakharev, 2005b).

Όσον αφορά στα γεωπολυμερή τέφρας, όταν εμβαπτίζονται σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό, διάλυμα θειϊκού νατρίου (4,4 % κ.β.), θειϊκού οξέος (0,001 M) ή σε αλκαλικά διαλύματα με pH=14, παρουσιάζουν καλύτερες αντοχές σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Τα διαβρωτικά διαλύματα έχουν μικρή αρνητική επίδραση στην εξέλιξη της μικροδομής, την κρυστάλλωση του gel και την αντοχή των γεωπολυμερών (Shi and Fernández-Jiménez, 2006; Sindhunata et al., 2008).

Ανάλογα με την προβλεπόμενη τελική χρήση, το γεωπολυμερές θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές και φυσικά ανθεκτικό προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω εκχύλιση τυχόν σταθεροποιημένων μετάλλων και άλλων συστατικών. Η φυσική αντοχή δεν αποτελεί απλώς ένα πλεονέκτημα όσον αφορά στον εγκλωβισμό των τοξικών συστατικών, αλλά συμβάλλει επίσης στη χρήση των προϊόντων αυτών σε δομικές εφαρμογές. Αν και οι φυσικές ιδιότητες, όπως η αντοχή σε θλίψη και το πορώδες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διακριτοποίηση διαφορετικών γεωπολυμερών, οι δοκιμές εκχύλισης προσφέρουν συνήθως πολύ σημαντικότερες πληροφορίες όσον αφορά στην ικανότητα σταθεροποίησης ρυπαντών, στη χημική σταθερότητα, στους μηχανισμούς και στην κινητική της σταθεροποίησης εντός του γεωπολυμερούς (Van Jaarsveld et al., 1999).

Η εκτίμηση της επίδρασης των μετάλλων ρυπαντών που περιέχονται στις πρώτες ύλες αποτελεί εξίσου σημαντική παράμετρο. Οι ρυπαντές είναι πιθανό να προκαλέσουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις και να επηρεάσουν τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων επηρεάζοντας τον χρόνο στερεοποίησης, τον χρόνο γήρανσης, την αντοχή και το βαθμό συρρίκνωσης. Οι παράμετροι αυτές έχουν διερευνηθεί διεξοδικά σε πρόσφατη έρευνα όσον αφορά στα γεωπολυμερή τέφρας (Duxson et al., 2007d).

2.8 Εφαρμογές των γεωπολυμερών

Η αύξηση των εμπορικών χρήσεων των γεωπολυμερών που παράγονται από βιομηχανικά απόβλητα, επιβάλλει τη λεπτομερή διερεύνηση και κατανόηση της δομής τους. Τα γεωπολυμερή λόγω των χαρακτηριστικών και ευεργετικών ιδιοτήτων τους, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών στο βιομηχανικό τομέα. Ήδη έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται σε πολλούς κλάδους όπως είναι η βιομηχανία πλαστικών, τα χυτήρια, τα δομικά έργα και η διακοσμητική. Προϊόντα μικρού βάρους, οικοδομικά υλικά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, στρώματα επικάλυψης ανθεκτικά σε οξέα και υλικά τοιχοποιίας πλάκες επίστρωσης έχουν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται με επιτυχία στην αγορά (Heidrich, 2002).

Ο λόγος Si/Al στις poly(sialate) δομές καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών. Εάν οι τιμές του λόγου αυτού είναι 1, 2 ή 3 προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Για τιμές του λόγου μεγαλύτερες από 15 προσδίδεται πολυμερικός χαρακτήρας στο γεωπολυμερές. Το Σχήμα 2.8 απεικονίζει την μορφή των γεωπολυμερικών δομών για διάφορους λόγους Si/Al, όπως επίσης τις ιδιότητες και τα διάφορα πεδία εφαρμογών (http://www.geopolymer.org/).

Ως προϊόντα με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου, όπως υψηλή αντοχή, γρήγορη στερεοποίηση, χαμηλή διαπερατότητα, αντοχή στην προσβολή με οξέα, όπως επίσης και χαμηλό κόστος σύνθεσης, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές με πιο σημαντικές τις ακόλουθες:

- Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, όπου απαιτείται μιας υψηλής αντοχής δομή ώστε να αποτραπεί η επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργηθεί ένα στερεό και ασφαλές κάλυμμα, το οποίο μπορεί να συμβάλει στην αξιοποίηση αυτών των περιοχών ακόμη και για οικοδομική δραστηριότητα.
- Χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε χωματερές όπου απαιτείται ελάχιστη εκχύλιση ρυπαντών και μεταφορά τους στο υπόγειο νερό ή ως χαμηλής διαπερατότητας καλύμματα (σε περιοχές όπου το ποσοστό αργίλου σε εδάφη είναι χαμηλό) σε δεξαμενές καθαρού νερού ώστε να αποφεύγονται διαρροές.



Σχήμα 2.8: Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al (<u>http://www.geopolymer.org/</u>)

- Κατακόρυφοι φραγμοί και κατασκευές συλλογής νερού, όπου απαιτείται εκτροπή του νερού πάνω και κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.
- Ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε μάζες αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων όταν αποτίθεται η μια πάνω στην άλλη.
- Κατασκευή φραγμάτων όπως επίσης και σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων, με τα τελευταία να αποτελούν σημαντικό πρόβλημα σε χώρες με υψηλή υγρασία. Η επί τόπου επεξεργασία των αποβλήτων προκειμένου να αυξηθεί το δυναμικό στερεοποίησής τους, μπορεί να επιτρέψει εκμεταλλεύσεις σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος όχι μόνο λόγω της φυσικής αστάθειας των αποβλήτων αλλά και λόγω πιθανών διαρροών εκχυλισμάτων με υψηλά φορτία τοξικών συστατικών προς υδατικούς αποδέκτες.
- Υπόβαθρα σε περιοχές εκχύλισης σε σωρούς όπου απαιτείται μια σχετικά μεγάλη, φθηνή, χαμηλού πορώδους, μη διαπερατή και ανενεργός επιφάνεια

για την εκχύλιση μεταλλευμάτων και τη συλλογή των εκχυλισμάτων προς περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. ανάκτηση μετάλλου, όπως Cu).

- Δομικές επιφάνειες όπως πατώματα και αποθηκευτικές περιοχές.
- Προκαταρκτική χύτευση απλών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη ειδικές χρήσεις, όπως φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης και σωλήνες χαμηλού κόστους. Ως πλεονεκτήματα θεωρούνται η ευκολία μορφοποίησης του γεωπολυμερικού μίγματος και το χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης του τελικού προϊόντος σε σχέση με το τσιμέντο Portland.
- Οποιοδήποτε δομικό υλικό όπως τούβλα, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο θα μπορούσε να αντικατασταθεί από γεωπολυμερή με παραπλήσιες ιδιότητες.
- Λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων, όπου επιβάλλεται γρήγορη στερεοποίηση και απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας. Η μεγάλη διαθεσιμότητα μεταλλευτικών αποβλήτων και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα υπόγεια έργα βοηθούν σημαντικά στη σύνθεση των γεωπολυμερών με αποτέλεσμα η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή να θεωρείται επιτακτική.
- Σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων που περιέχουν As, Hg και Pb. Η έρευνα στην κατεύθυνση αυτή πρέπει να εντατικοποιηθεί λόγω των μεγάλων πλεονεκτημάτων που προσφέρει ο γεωπολυμερισμός.
- Φθηνός αλλά και ανθεκτικός εγκιβωτισμός επικίνδυνων αποβλήτων, όπως ο αμίαντος και διάφορα ραδιενεργά απόβλητα. Τα γεωπολυμερή είναι ιδανικά για χρήσεις στις οποίες το τσιμέντο Portland θεωρείται πολύ ακριβό ή δεν προσδίδει την επιθυμητή αντοχή.

Σύμφωνα με τους Van Jaarsveld et al. (1999) οι κύριες εφαρμογές των γεωπολυμερών μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: δομικά υλικά και συστήματα σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων.

2.8.1 Δομικά υλικά

Τα γεωπολυμερικά δομικά υλικά διακρίνονται ανάλογα με τις χρήσεις τους σε δύο επιμέρους κατηγορίες (Smith and Comrie, 1988):

Α. Ενισχυμένα εδαφικά υλικά

Τα γεωπολυμερικά υλικά της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα για τη σταθεροποίηση του τσιμέντου ή της ασβέστου. Το μέσο αυτό απλώνεται στην επιφάνεια του φυσικού εδάφους προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές του, όπως π.χ. μείωση της υδροαπερατότητας. Σε άλλες περιπτώσεις, αρχικά αναμιγνύονται το έδαφος και το γεωπολυμερικό μέσο και στη συνέχεια μεταφέρονται και τοποθετούνται στην επιθυμητή περιοχή. Τα ενισχυμένα αυτά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για χαμηλού κόστους κατασκευές οδικών δικτύων, για μείωση της διαπερατότητας εδαφών σε περιπτώσεις φραγμάτων, για μείωση της ευαισθησίας στη διάβρωση των εδαφών που εξορύσσονται για αποχετευτικά έργα και για κατασκευή διαδρόμων αεροδρομίων.

Β. Υποκατάστατα του τσιμέντου

Τα γεωπολυμερή ως υποκατάστατα του τσιμέντου βρίσκουν πλήθος εφαρμογών είτε αναμεμιγμένα με άμμο και αδρανή υλικά είτε σε ορισμένες περιπτώσεις με απόβλητα ή φυσικά εδάφη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατασκευή δομικών τούβλων, προ-χυτευμένων σωλήνων και αγωγών, φρεατίων, τοίχων θεμελίωσης και πλακών δαπέδου.

2.8.2 Συστήματα σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων

Η ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων προκαλεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση λόγω της κινητικότητας των επικίνδυνων συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα βαρέα μέταλλα των μεταλλευτικών σκωριών τα οποία είναι αρκετά ευδιάλυτα και μπορεί να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα σε περιοχές επιφανειακής ή υποθαλάσσιας διάθεσης (Kontopoulos et al., 1996).

Για την επεξεργασία των μεταλλευτικών αποβλήτων αλλά και των ρυπασμένων εδαφών, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές στοχεύοντας στην αποδοτική και ασφαλή σταθεροποίηση των επικίνδυνων συστατικών. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην αρχή της σταθεροποίησης/στερεοποίησης (Σ/Σ) με τσιμέντο (Provis et al., 2005; Malviya and Chaudhary, 2006; Duxson et al., 2007d).

Η Σ/Σ είναι διεργασία η οποία περιλαμβάνει ανάμιξη των αποβλήτων με συνδετικά υλικά ώστε να μειωθεί η εκχυλισιμότητα των ρυπαντών, τόσο με φυσικές όσο και με χημικές διεργασίες και τελικά το επικίνδυνο απόβλητο να μετατραπεί σε περιβαλλοντικά αποδεκτό υλικό (π.χ. για επιφανειακή διάθεση ή χρήση στον κατασκευαστικό τομέα). Μέσω της Σ/Σ επιτυγχάνονται (Shi et al., 1992; 1994; Chen et al., 2009):

- Χημική δέσμευση των ρυπαντών, μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου και των ρυπαντών
- Φυσική προσρόφηση των ρυπαντών στην επιφάνεια των προϊόντων ενυδάτωσης
- Φυσικός εγκλωβισμός του αποβλήτου ή του ρυπασμένου εδάφους (χαμηλή διαπερατότητα του τελικού προϊόντος)

Τα δύο πρώτα στάδια εξαρτώνται από τη φύση των προϊόντων ενυδάτωσης και των ρυπαντών, ενώ το τρίτο στάδιο σχετίζεται τόσο με τη φύση των προϊόντων ενυδάτωσης όσο και με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής. Η Σ/Σ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επεξεργασία αποβλήτων με χαμηλή ραδιενέργεια, επικίνδυνων ή μικτών αποβλήτων καθώς και για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US Environmental Protection Agency – US EPA), η Σ/Σ είναι αποδεδειγμένα η καλύτερη τεχνική σταθεροποίησης για περισσότερα από 50 επικίνδυνα απόβλητα (USEPA, 1993). Όπως αναφέρεται χαρακτηριστικά, τεχνικές Σ/Σ έχουν χρησιμοποιηθεί σε περίπου 30% των περιπτώσεων διαχείρισης αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών (USEPA, 1996), ενώ στις περισσότερες από αυτές ως μέσο Σ/Σ χρησιμοποιήθηκε υδραυλικό τοιμέντο.

Ο γεωπολυμερισμός μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά στη σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων, όπως είναι τα οξειδωμένα και ευδιάλυτα μέταλλα που αποτελούν συστατικά βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και εκείνων που προέρχονται από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία. Τα γεωπολυμερή επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999b; Deja, 2002; Palomo and Palacios, 2003; Palacios and Palomo, 2004; Duxson et al., 2005b; 2007d; Van Deventer et al., 2007). Σε αρκετές περιπτώσεις εκτιμάται ότι τα μέταλλα μικρο-εγκλωβίζονται ως υδροξείδια ή πυριτικά μονομερή μικρών αλυσίδων εντός μιας άμορφης φάσης πλούσιας σε Al και Si (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999b).

Οι περισσότερες δοκιμές σταθεροποίησης μετάλλων μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας και έχει αποδειχθεί ότι τοξικά μέταλλα όπως Co, Cd, Ni, Zn, Pd, As, Ra και Ur εγκλωβίζονται στην τρισδιάστατη γεωπολυμερική δομή με πολύ ικανοποιητικό ποσοστό δέσμευσης. Τα μέταλλα που περιέχονται σε κάθε δομή δεν φαίνεται να επηρεάζουν το κρυσταλλικό μέρος του φάσματος και ως εκ τούτου συμπεραίνεται ότι δεσμεύονται στην άμορφη φάση. Η δέσμευση αυτή σχετίζεται άμεσα με την απελευθέρωση πυριτίου και αργιλίου από τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη, το βέλτιστο ποσοστό προσθήκης μετάλλου το οποίο είναι δυνατό να εγκλωβιστεί, καθώς και τις συνθήκες σύνθεσης και ωρίμανσης (Van Jaarsveld et al., 1999; Izquierdo et al., 2008).

Ο αριθμός σύνταξης των ιόντων Al³⁺ που περιέχονται στην πρώτη ύλη επηρεάζει την αποδοτικότητα σταθεροποίησης των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή τέφρας που παρασκευάζονται από πρώτες ύλες που περιέχουν Al³⁺ με αριθμό σύνταξης 6 (π.χ. καολινίτης), είναι πιο σταθερά κατά την εκχύλιση σε σχέση με τα γεωπολυμερή που παράγονται από πρώτες ύλες που περιέχουν Al³⁺ με αριθμό σύνταξης 4 (π.χ. μετακαολινίτης).

Εξάλλου, όταν τα βαρέα μέταλλα αναμιγνύονται με το γεωπολυμερικό μίγμα τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν παρουσιάζουν χαρακτηριστική αντοχή και ανθεκτικότητα με την πάροδο του χρόνου. Τελικά, τα γεωπολυμερή που προκύπτουν έχουν καλύτερη ικανότητα σταθεροποίησης όταν το πορώδες είναι μικρό και η αντοχή σε θλίψη υψηλή (Van Jaarsveld et al., 1998; Clift et al., 2000; Phair et al., 2004). Ο εγκλωβισμός βαρέων μετάλλων στα γεωπολυμερή θεωρείται ότι μεταβάλλει τη φύση του μετάλλου με φυσικό ή χημικό τρόπο (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999b).

Εξάλλου, τεχνικές όπως SEM, ΤΕΜ και FTIR αποδεικνύουν ότι τα προστιθέμενα βαρέα μέταλλα δε σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τις πολύαργιλοπυριτικές αλυσίδες. Θεωρείται δηλαδή ότι τα μέταλλα μικρο-εγκλωβίζονται ως υδροξείδια ή σε πυριτικές αλυσίδες εντός της άμορφης φάσης, ενισχύοντας τελικά την αποδοτικότητα σταθεροποίησης των γεωπολυμερών (Van Jaarsveld et al., 1998; Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999b).

2.9 Προοπτικές γεωπολυμερισμού στη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία

Είναι γνωστό ότι η μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία παράγει τεράστιες ποσότητες άγονων υλικών και αποβλήτων από διάφορα στάδια επεξεργασίας μεταλλευμάτων, τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις θεωρούνται τοξικά. Συνήθως αυτά αποτίθενται ανεξέλεγκτα χωρίς κατάλληλες τεχνικές διαχείρισης και προκαλούν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως ρύπανση εδαφών και υδατικών πόρων. Τα περισσότερα απόβλητα, όσον αφορά στον όγκο που καταλαμβάνουν, περιλαμβάνουν άγονα υλικά κατά την εξόρυξη γαιανθράκων, ιπτάμενη τέφρα θερμικών λιγνιτικών σταθμών, απόβλητα εμπλουτισμού με υψηλό δυναμικό παραγωγής οξύτητας, ερυθρά ιλύ από την παραγωγή αλουμίνας και σκωρίες μεταλλουργικών διεργασιών.

Η χρήση σκωριών με υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο δεν επιτρέπεται σε πολλά τεχνικά έργα, σύμφωνα με κανονισμούς της Ε.Ε. Η επιφανειακή διάθεση

είναι η πιο κοινή τεχνική διαχείρισης για τα περισσότερα από τα παραπάνω απόβλητα, ενώ σε ορισμένες χώρες οι σκωρίες και η ερυθρά ιλύς αποτίθενται στον πυθμένα των θαλασσών.

Η διαχείριση των αποβλήτων αυτών θα πρέπει να γίνεται με βάση την Κοινοτική Οδηγία 2006/21/EC (διαχείριση αποβλήτων από εξαγωγικές βιομηχανίες) και τα σχετικά έγγραφα βέλτιστων πρακτικών (best reference documents – BREFs) λαμβάνοντας υπόψη τις Οδηγίες 98/83/EC (ποιότητα υδατικών πόρων που προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο) και 2000/60/EC (καθιέρωση πλαισίου για δράση από την Κοινότητα στον τομέα της διαχείρισης υδάτων).

Στα πλαίσια εφαρμογής της Οδηγίας 2006/21/EC, η Ε.Ε. έχει ορίσει εξειδικευμένες επιτροπές για την τεχνική πρόοδο των οδηγιών (Technical Adaptation Committees and Ad Hoc Groups) ώστε να χαρακτηριστούν τα απόβλητα που παράγονται από εξαγωγικές μεταλλουργικές δραστηριότητες και να προσδιοριστούν εκείνα τα οποία είναι αδρανή. Η εφαρμογή της Οδηγίας 2006/21/EC αναμένεται να επιβάλλει τα επόμενα χρόνια πιέσεις στη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία ώστε με τη σειρά της να εισάγει νέες περιβαλλοντικά αποδεκτές τεχνικές διάθεσης και επιπλέον να αυξηθεί η ποσότητα των αποβλήτων που ανακυκλώνονται για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Ο γεωπολυμερισμός μπορεί να θεωρηθεί ως μια εναλλακτική τεχνική διαχείρισης διαφόρων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων, όπως είναι η τέφρα και οι σκωρίες. Μέσω του γεωπολυμερισμού μπορούν να αξιοποιηθούν μεγάλες ποσότητες εν δυνάμει επικίνδυνων αποβλήτων καθώς επίσης και να περιοριστούν οι αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επιπλέον μπορούν να επιλυθούν προβλήματα όπως η επιφανειακή επικάλυψη χώρων διάθεσης αποβλήτων, η κατασκευή στρωμάτων χαμηλής διαπερατότητας για τον πυθμένα χώρων διάθεσης αποβλήτων, οι κατασκευές συγκράτησης υδατικών ρευμάτων, η σταθεροποίηση σωρών αποβλήτων εφόσον απαιτείται ικανοποιητική αντοχή σε σύντομο χρονικό διάστημα. Συνεπώς ο γεωπολυμερισμός μπορεί να συμβάλλει στη βιώσιμη ανάπτυξη της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας και μεταξύ άλλων να καθιερωθεί ως αποδεκτή από την κοινωνία τεχνολογία.

2.10 Μελλοντική απαιτούμενη έρευνα για την καθιέρωση του γεωπολυμερισμού

Η έρευνα σχετικά με τη σύνθεση των γεωπολυμερών και τη διερεύνηση του μηχανισμού των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα έχει εντατικοποιηθεί τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, η πρόοδος σε θέματα εμπορικών εφαρμογών των αποβλήτων και η καθιέρωση του γεωπολυμερισμού ως βιώσιμη τεχνολογία για την κατασκευαστική και μεταλλευτική βιομηχανία, είναι περιορισμένη. Ως κυριότεροι λόγοι θεωρούνται οι ακόλουθοι (Komnitsas and Zaharaki, 2007):

- ⇒ Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει έναν αριθμό διεργασιών, όπως εκχύλιση, διάχυση, συμπύκνωση, σχηματισμό νανοκρυσταλλικών και άμορφων φάσεων και στερεοποίηση. Η βελτιστοποίηση ενός τέτοιου πολύπλοκου συστήματος απαιτεί τη διερεύνηση διαφόρων παραμέτρων αλλά και των αλληλεπιδράσεών τους – δηλαδή είναι ένα εξαιρετικά δύσκολο αντικείμενο.
- Η σύνθετη φύση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται, π.χ. οξείδια με χαμηλή ή υψηλή περιεκτικότητα σε Ca, ιπτάμενες τέφρες με χαμηλή ή υψηλή

περιεκτικότητα σε αλκάλια και μεταλλουργικές σκωρίες έχει ως αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να παρουσιάζουν διαφορετική αντιδραστικότητα σε συγκεκριμένες συνθήκες. Κατά συνέπεια, επηρεάζονται οι μηχανισμοί των αντιδράσεων και απαιτούνται διαφορετικές ποσότητες υλικών σε κάθε περίπτωση. Εάν μερικά από τα υλικά αυτά δεν αντιδράσουν οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων μπορεί να υποβαθμιστούν, ενώ η συμπεριφορά τους σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα γίνεται απρόβλεπτη.

- Οι χαμηλές θερμοκρασίες σύνθεσης παίζουν σημαντικό ρόλο στον γεωπολυμερισμό, αλλά δεν ευνοούν τις γεωπολυμερικές αντιδράσεις για συγκεκριμένα απόβλητα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μερικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγαλύτερες ταχύτητες παρεμποδίζοντας έτσι την πρόοδο άλλων πιο ευνοϊκών αντιδράσεων.
- Η περιορισμένη αποδοχή του γεωπολυμερισμού από τη βιομηχανία οφείλεται επίσης στην ισχυρή και καθιερωμένη θέση του τσιμέντου Portland. Είναι γνωστό ότι η βιομηχανία είναι αρκετά συντηρητική στην υιοθέτηση νέων και καινοτόμων τεχνολογιών καθώς και προϊόντων που πρόκειται να αντικαταστήσουν ήδη υπάρχοντα.

Μέσα στα επόμενα χρόνια η ερευνητική κοινότητα οφείλει να συνεχίσει και να εντατικοποιήσει τις προσπάθειές της για την καθιέρωση του γεωπολυμερισμού ως βιώσιμη τεχνολογία διερευνώντας εντατικά τα ακόλουθα θέματα:

- Χημική συμπεριφορά των πρώτων υλών (στερεών και διαλυμάτων) και διερεύνηση των μηχανισμών σε διάφορες συνθήκες. Είναι γνωστό ότι η παραδοσιακή χημεία διαλυμάτων δεν μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης τα οποία είναι σχετικά ασταθή ή μετασταθή.
- Πλήρη χαρακτηρισμό της μικροδομής των γεωπολυμερών που παράγονται σε διάφορες συνθήκες προκειμένου να προσδιοριστούν η ιδανική απαιτούμενη ποσότητα των πρώτων υλών, ο βαθμός πολυμερισμού, η ομοιογένεια και οι ιδιότητες των υλικών που παράγονται. Για τη διερεύνηση της ανάπτυξης της μικροδομής χρησιμοποιούνται συνήθως προηγμένες τεχνικές.
- Εκτίμηση της επίδρασης των ρυπαντών που περιέχονται στις πρώτες ύλες και προκαλούν αντιδράσεις μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος όπως είναι ο χρόνος στερεοποίησης, η αντοχή και ο βαθμός συρρίκνωσης. Η περιεκτικότητα σε ρυπαντές καθώς και η μορφή με την οποία απαντώνται στις πρώτες ύλες, θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά τη μοντελοποίηση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων καθώς και στην περίπτωση κατά την οποία τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων.
- Λεπτομερής διερεύνηση της χημείας των ζεολίθων και προσδιορισμός των φάσεων του γεωπολυμερικού gel που αποτελούνται από ζεολιθικούς νανοκρυστάλλους. Η διερεύνηση αυτή θεωρείται χρήσιμη από χημικής, θερμοδυναμικής και μηχανιστικής άποψης και βοηθά σημαντικά στην κατανόηση διαφόρων πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία μέχρι στιγμής δεν μπορούν να εξηγηθούν επαρκώς.
- Μοντελοποίηση της κινητικής των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού προκειμένου να προσδιοριστούν παράμετροι, όπως η βέλτιστη ποσότητα των πιο σημαντικών οξειδίων που περιέχονται στις πρώτες ύλες, ο βαθμός διαλυτοποίησης, η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης, η περίοδος γήρανσης και οι επιθυμητές τελικές ιδιότητες. Για τη δημιουργία του μοντέλου

θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και να εξεταστεί ο ρόλος των αυτοκαταλυόμενων αντιδράσεων.

- Ανάπτυξη θερμοδυναμικών μοντέλων που καθορίζουν τη σειρά διάταξης των τετραέδρων πυριτίου και αργιλίου στο γεωπολυμερικό πλέγμα, διευκολύνοντας σε θεωρητικές προβλέψεις πειραματικών δεδομένων.
- Δοκιμές ανθεκτικότητας γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα, π.χ. όξινα διαλύματα.

Αν και το κόστος παραγωγής του τσιμέντου Portland είναι ήδη σχετικά χαμηλό (~0,05-0,08 USD/kg, έτος 2009), οι σοβαρές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι σημαντικό κίνητρο για την αναζήτηση νέων τεχνολογιών, όπως είναι ο γεωπολυμερισμός μέσω του οποίου προκύπτουν προϊόντα με ιδιότητες παραπλήσιες ή ακόμη και καλύτερες από εκείνες του τσιμέντου Portland. Σύμφωνα με τους Rangan et al. (2005), οι οποίοι προσδιόρισαν τα διάφορα οικονομικά οφέλη από τη χρήση γεωπολυμερών που συντίθενται από ιπτάμενη τέφρα, το κόστος ενός τόνου ιπτάμενης τέφρας είναι συνήθως πολύ χαμηλό ή ακόμη και μηδενικό σε πολλά μέρη του κόσμου, σε σχέση με το κόστος ενός τόνου τσιμέντου Portland. Κατά συνέπεια, λαμβάνοντας υπόψη και το κόστος των διαλυμάτων ενεργοποίησης του γεωπολυμερικού μίγματος, εκτιμάται ότι το κόστος των γεωπολυμερών είναι μικρότερο κατά 10 έως 30 % σε σχέση με το σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland (www.geopolymer.org/).

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται γενικά στοιχεία όσον αφορά στη σύνθεση, τις ιδιότητες και την αντοχή του σκυροδέματος, ώστε ο αναγνώστης να μπορεί να προσδιορίσει ομοιότητες και διαφορές μεταξύ των υλικών αυτών και των γεωπολυμερών και να αντιληφθεί κάποιους λόγους για την περιορισμένη μέχρι σήμερα βιομηχανική αξιοποίησή τους.

3.1 Τσιμέντο

Οι όροι τσιμέντο και σκυρόδεμα πολλές φορές συγχέονται και χρησιμοποιούνται λανθασμένα, ενώ στην πραγματικότητα το τσιμέντο είναι συστατικό του σκυροδέματος. Ουσιαστικά το τσιμέντο είναι μια λεπτομερής σκόνη η οποία αναμιγνύεται με νερό, άμμο και χαλίκι ή λεπτομερή και χονδρομερή αδρανή υλικά σχηματίζοντας ένα μίγμα γνωστό ως σκυρόδεμα. Το τσιμέντο δρα ως συνδετικό υλικό και μετά από ανάμιξη με την κατάλληλη ποσότητα νερού λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις της ενυδάτωσης. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν σκλήρυνση του τσιμέντου και κατά συνέπεια ενισχύουν την αντοχή του σκυροδέματος (Neville, 1994).

Το τσιμέντο ανάλογα με τις ιδιότητες και τις χρήσεις του διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι (Neville, 1994; www.cementindustry.co.uk/):

Τσιμέντο Portland (Τύπου Ι)

Είναι η πιο γνωστή κατηγορία τσιμέντου που χρησιμοποιείται σε κατασκευαστικές εφαρμογές ανά τον κόσμο, γνωστό ως Ordinary Portland Cement (OPC) ή CEM I ώστε να συμφωνεί με τα Βρετανικά πρότυπα BS EN 197-1 (Popovics, 1992). Μέχρι σήμερα, η ποιότητα του τσιμέντου Portland έχει βελτιωθεί σημαντικά μέσω διαδικασιών εξευγενισμού, αυξάνοντας το εύρος των εφαρμογών. Τα σκυροδέματα και τα κονιάματα που παρασκευάζονται με βάση το τσιμέντο Portland χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα και ευελιξία. Ωστόσο, συγκεκριμένες ιδιότητες μπορούν να αποκτηθούν μεταβάλλοντας είτε τα ποσοστά ανάμιξης είτε το μέγεθος των υλικών που χρησιμοποιούνται.

Τσιμέντο Portland ταχείας πήξης (Τύπου ΙΙΙ)

Το τσιμέντο Portland ταχείας πήξης παρουσιάζει πολλές παρόμοιες ιδιότητες με το OPC. Όπως γίνεται αντιληπτό και από την ονομασία του, η αντοχή του αποκτάται σε συντομότερο χρονικό διάστημα (3 ημέρες) σε σχέση με το OPC (7 ημέρες). Το τσιμέντο Portland ταχείας πήξης παράγει μεγαλύτερα ποσά θερμότητας στα πρώιμα στάδια, γεγονός το οποίο μπορεί να φανεί χρήσιμο σε ψυχρά κλίματα. Συνήθως βρίσκει εφαρμογές στην κατασκευή προ-χυτευμένων σκυροδεμάτων των οποίων η υψηλή πρώιμη αντοχή επιτρέπει την ταχεία επαναχρησιμοποίηση των καλουπιών και γενικότερα σε κατασκευές στις οποίες απαιτείται υψηλή αντοχή στο συντομότερο δυνατό χρονικό διάστημα. Ειδικού τύπου τσιμέντο Portland ταχείας πήξης

Εκτός από το συνηθισμένο τσιμέντο Portland ταχείας πήξης της προηγούμενης κατηγορίας, υπάρχουν και άλλα τσιμέντα ταχείας πήξης ειδικού τύπου. Το πιο γνωστό είναι το extra τσιμέντο Portland ταχείας πήξης, το οποίο προκύπτει μετά από λειοτρίβηση και ανάμιξη του συνηθισμένου τσιμέντου Portland ταχείας πήξης με χλωριούχο ασβέστιο έως 2%. Η δεύτερη κατηγορία τσιμέντου γνωστό ως υψηλής πρώιμης αυτοχής τσιμέντο Portland κυκλοφορεί στην αγορά της Μ. Βρετανίας. Το τσιμέντο αυτό δεν περιέχει πρόσθετα υλικά και είναι κατάλληλο για εφαρμογές σε οπλισμένο και προεντεταμένο σκυρόδεμα. Η αντοχή που αποκτάται οφείλεται στα πολύ λεπτομερή σωματίδια του τσιμέντου (700-900 m²/kg).

Τσιμέντο Portland χαμηλής παραγόμενης θερμότητας (Τύπου IV)

Στο τσιμέντο αυτού του τύπου η θερμότητα που παράγεται κατά την ενυδάτωση και μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές ρωγματώσεις, ελαττώνεται σε 250 J/g μετά από 7 ημέρες ωρίμανσης και 290 J/g μετά από 28 ημέρες. Για την ανάπτυξη της αντοχής του σκυροδέματος απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με το OPC, αλλά η τιμή της τελικής αντοχής δεν επηρεάζεται.

Τσιμέντο Portland ανθεκτικό σε θειϊκά άλατα

Το τσιμέντο της κατηγορίας αυτής είναι τύπου Portland Ι με υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδια σιδήρου τα οποία προστίθενται ώστε να μεταβάλλουν τη σύστασή του και να αυξηθεί η ανθεκτικότητά του σε θειϊκά άλατα που μπορεί να περιέχονται σε εδάφη και υπόγεια νερά. Επιπλέον έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αντοχή του σκυροδέματος κατά την αντίδραση αλκαλίων-πυριτικών.

Τσιμέντο τοιχοποιίας

Τα τσιμέντα τοιχοποιίας χρησιμοποιούνται σε κονιάματα για την επίστρωση τούβλων, ογκόλιθων και για εργασίες σοβατισμάτων και επιστρώσεων. Γενικά αποτελούν μίγματα τσιμέντου Portland τύπου Ι με προσθήκη ορυκτών και χημικών, όπως πλαστικοποιητές που σχηματίζουν μικροσκοπικές φυσαλίδες αέρα στο κονίαμα. Τα τσιμέντα τοιχοποιίας χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άμμο και νερό παράγοντας ένα εύπλαστο και συνεκτικό κονίαμα με ανθεκτικότητα σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης.

Λευκό τσιμέντο

Το λευκό τσιμέντο είναι τσιμέντο Portland τύπου Ι που παρασκευάζεται από ειδικά επιλεγμένες πρώτες ύλες χωρίς προσμίξεις, συνήθως καθαρή κρητίδα και λευκή άργιλο (καολίνης) που περιέχουν μικρές ποσότητες οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου. Το λευκό τσιμέντο συνήθως επιλέγεται για χρήση σε λευκά και χρωματιστά σκυροδέματα για εσωτερικούς ή εξωτερικούς χώρους.

Τσιμέντο Portland με προσθήκη ποζολάνης (Τύπου IP και P)

Τα τσιμέντα τύπου IP και P παράγονται με ανάμιξη του τσιμέντου Portland με ποζολάνη, η οποία με προσθήκη νερού αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου.

Τσιμέντο Portland με προσθήκη σκωρίας υψικαμίνου (Τύπου IS)

Το τσιμέντο τύπου IS παράγεται με ανάμιξη του τσιμέντου Portland με σκωρία υψικαμίνου σε ποσοστό έως 65% κ.β. Απαιτεί μικρές ποσότητες ενέργειας για τη σύνθεσή του και χρησιμοποιείται ευρέως σε χώρες στις οποίες παράγονται μεγάλες ποσότητες σκωριών.

Τσιμέντο Portland με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας

Το τσιμέντο της κατηγορίας αυτής παράγεται με ανάμιξη του τσιμέντου Portland με ιπτάμενη τέφρα με στόχο την αξιοποίηση του αποβλήτου.

Αντι-βακτηριακό τσιμέντο

Είναι τσιμέντο Portland αναμεμιγμένο με αντι-βακτηριακά μέσα ώστε να προστατεύεται από τη βακτηριακή δράση. Συνήθως χρησιμοποιείται σε κατασκευές χώρων επεξεργασίας τροφίμων, όπου τα παραγόμενα οξέα μπορεί να εκχυλίσουν συστατικά του τσιμέντου λόγω παρουσίας βακτηρίων και υγρασίας.

Διογκωμένο τσιμέντο

Το διογκωμένο τσιμέντο παρασκευάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην συρρικνώνεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης.

3.2 Σκυρόδεμα

Το σκυρόδεμα είναι ουσιαστικά ένα ετερογενές σύνθετο υλικό. Αποτελεί μίγμα τσιμέντου, αδρανών, νερού και κατάλληλων προσθετικών υλικών τα οποία επηρεάζουν θετικά τις ιδιότητές του καλύπτοντας πλήθος εφαρμογών. Τα κύρια πλεονεκτήματα του σκυροδέματος περιλαμβάνουν ευκολία χύτευσης, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλό κόστος. Τα μειονεκτήματά του, όπως ευθραυστότητα, χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, μικρή πλαστικότητα, συρρίκνωση και μικρός λόγος αντοχής / βάρους, είναι ουσιαστικής σημασίας τόσο για τη βελτιστοποίηση της σύστασης όσο και για τη χρήση του σε ειδικές εφαρμογές (Shah, 1971; Neville, 1994).

3.2.1 Αντοχή σκυροδέματος

Η αντοχή του σκυροδέματος θεωρείται η πιο σημαντική ιδιότητά του, αν και στις περισσότερες εφαρμογές ουσιαστικό ρόλο παίζουν και άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητες όπως η ανθεκτικότητα και η χαμηλή διαπερατότητα. Ωστόσο, η αντοχή παρέχει μια γενική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος διότι σχετίζεται άμεσα με τη δομή του στερεοποιημένου προϊόντος.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι ελάχιστες τιμές αντοχής του σκυροδέματος (μέσος όρος αντοχής τριών δοκιμίων) για 3 και 28 ημέρες ωρίμανσης, σύμφωνα με τις προδιαγραφές των Βρετανικών Προτύπων BS 4550-3.4:1978. Επιπλέον, οι αντοχές του σκυροδέματος θα πρέπει να αυξάνονται με την αύξηση του χρόνου ωρίμανσης. Η αντίθετη περίπτωση αποτελεί ένδειξη αστοχίας ή ρωγματώσεων.

Ανάλογα με την αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη, οι εφαρμογές του ποικίλουν σύμφωνα με τον Πίνακα 3.2. Τα σκυροδέματα υψηλής αντοχής βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές κυρίως στην κατασκευή κτιρίων μεγάλου ύψους, γεφυρών κλπ. Η θλιπτική αντοχή δεν είναι η μόνη παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη στις πρακτικές εφαρμογές. Χαρακτηριστικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και άλλες ιδιότητες του υλικού όπως είναι το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η υψηλή πυκνότητα, η χαμηλή διαπερατότητα και η ανθεκτικότητα σε προσβολή σε διάφορα περιβάλλοντα (Neville, 1994).

	Έλεγχος αυτοχής σκυροδέματος		
Ημέρες ωρίμανσης	OPC (MPa)	Τσιμέντο Portland ταχείας πήξης (MPa)	
3	13	18	
28	29	33	

Πίνακας 3.1: Ελάχιστες τιμές αντοχής του σκυροδέματος (Βρετανικά Πρότυπα BS 4550-3.4:1978)

Πίνακας 3.2: Κατηγοριοποίηση σκυροδέματος σε σχέση με την αντοχή του σε θλίψη (Neville, 1994)

Κατηγορία σκυροδέματος	Αυτοχή (MPa)	Αναλογίες ανάμιξης (kg/m³) Τσιμέντο/Νερό/Λεπτά/Χονδρά	Εφαρμογές
Χαμηλής αντοχής	< 20	200 / 180 / 800 / 1220	Μη οικοδομικές (π.x. πεζοδρομήσεις)
Κανονικής αντοχής	20-50	300 / 180 / 700 / 1240	Δοκοί και πλάκες
Υψηλής αντοχής	> 50	500 / 180 / 550 / 1220	Κολώνες, προεντεταμένο σκυρόδεμα

Η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος εξαρτάται κυρίως από τους παρακάτω παράγοντες (Κερμετζόγλου κ.ά., 2003):

- Κατάλληλη επιλογή αδρανών τύπου τσιμέντου προσθετικών υλικών
- Κατάλληλη περιεκτικότητα σε τσιμέντο, με την προϋπόθεση ότι διασφαλίζεται η προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση σε αλκαλικό περιβάλλον (στις περισσότερες περιπτώσεις η ελάχιστη περιεκτικότητα σε τσιμέντο είναι 270 kg ανά m³ σκυροδέματος)
- Κατάλληλοι λόγοι νερό/τσιμέντο ώστε να εξασφαλίζεται μικρό πορώδες, μεγάλες αντοχές και υψηλή ανθεκτικότητα
- Επικάλυψη οπλισμού ώστε να προστατεύεται από τη διάβρωση
- Συμπύκνωση μέσω μείωσης του περιεχόμενου αέρα στο σκυρόδεμα
- Ενυδάτωση του τσιμέντου ώστε να αποτραπεί η δημιουργία ρωγματώσεων στην επιφάνεια του σκυροδέματος

3.2.2 Ανθεκτικότητα σκυροδέματος σε διάφορα περιβάλλοντα

Η αντίσταση του σκυροδέματος σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιείται, καθώς και από την πυκνότητα και τη διαπερατότητα του σκυροδέματος (Lea and Davey, 1949).

Τα θειϊκά άλατα δεν προσβάλλουν άμεσα το σκυρόδεμα, αλλά η παρουσία τους σε διαλύματα εμβάπτισης μπορεί να προκαλέσει αντιδράσεις με το στερεοποιημένο τσιμέντο. Για παράδειγμα θειϊκά άλατα νατρίου, μαγνησίου, ασβεστίου κ.ά. που περιέχονται σε αργίλους, αντιδρούν με το Ca(OH)₂ και με τις φάσεις C-S-H, υπό την επίδραση υπόγειων νερών. Τα προϊόντα των αντιδράσεων [3.1] και [3.2] καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο από τα συστατικά που αντικαθιστούν, με αποτέλεσμα να προκαλούν διόγκωση και ρήξη του σκυροδέματος.

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4.10 H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + 2NaOH + 8H_2O$$
 [3.1]

$$2(3CaO.Al_2O_3.12H_2O) + 3(Na_2SO_4.10H_2O) \rightarrow$$

3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O + 2Al(OH)_3 + 6NaOH + 17H_2O [3.2]

Με παρόμοιο τρόπο γίνεται και η προσβολή του σκυροδέματος από το θαλασσινό νερό. Εκτός από τη χημική δράση, λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση των αλάτων στους πόρους με αποτέλεσμα το σκυρόδεμα να καταστρέφεται λόγω πίεσης που ασκείται από τους κρυστάλλους των αλάτων. Κατασκευές από σκυρόδεμα που υποβάλλονται σε κύκλους διαβροχής και ξηρασίας (π.χ. άμπωτη και παλίρροια) προσβάλλονται σε σημαντικό βαθμό, ενώ μόνιμη διαβροχή από θαλασσινό νερό δεν είναι τόσο καταστροφική (Lea, 1970; Neville, 1994).

Ο βαθμός προσβολής από θαλασσινό νερό ποικίλει και μειώνεται με την πλήρωση των πόρων του σκυροδέματος λόγω εναπόθεσης υδροξειδίου του μαγνησίου. Σε τροπικά κλίματα η προσβολή είναι ταχεία. Ωστόσο η δράση του θαλασσινού νερού δεν προκαλεί διόγκωση του σκυροδέματος, εξαιτίας της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων χλωριούχων αλάτων τα οποία αντιστέκονται στη διόγκωση. Τα προϊόντα των αντιδράσεων [3.1] και [3.2] είναι διαλυτά σε διαλύματα πλούσια σε χλωριούχα άλατα και απομακρύνονται με έκπλυση.

Η προσβολή του σκυροδέματος από οξέα προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν σε βιομηχανικά περιβάλλοντα και εμφανίζεται σε τιμές pH κάτω από 6,5. Για τιμές pH μεταξύ 3 και 6, η προσβολή προχωρά με ρυθμό σχεδόν ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Η αντοχή του σκυροδέματος στην προσβολή με οξέα, ενισχύεται εάν το σκυρόδεμα υποβληθεί σε ξήρανση πριν την έκθεση, σχηματίζεται δηλαδή ένα στρώμα ανθρακικού ασβεστίου φράζοντας τους πόρους με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαπερατότητα της επιφάνειας.

Αν και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές φυσικές και χημικές δοκιμές όσον αφορά στην αντίσταση του σκυροδέματος σε οξέα, δεν έχουν καθοριστεί ακόμη πρότυπες δοκιμές. Ωστόσο, οι δοκιμές αυτές θα πρέπει να πραγματοποιούνται σε πραγματικές συνθήκες διότι όταν χρησιμοποιούνται οξέα υψηλών συγκεντρώσεων όλοι οι τύποι του τσιμέντου διαβρώνονται (Neville, 1994).

Τέλος, όταν το σκυρόδεμα υποβάλλεται σε ψύξη σε θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν, το νερό στους τριχοειδείς πόρους παγώνει και το σκυρόδεμα διαστέλλεται. Με επακόλουθη τήξη και συνεχείς κύκλους ψύξης-τήξης το σκυρόδεμα συνεχίζει να διαστέλλεται με αποτέλεσμα να προκαλούνται αστοχίες. Η διαδικασία αυτή επηρεάζει κυρίως το τσιμέντο, διότι οι μεγαλύτεροι πόροι του σκυροδέματος λόγω ανεπαρκούς συμπίεσης συνήθως πληρώνονται με αέρα (Powers, 1956; Podvalnyi, 1976).

3.3 Ενυδάτωση - ωρίμανση

Η ενυδάτωση του τσιμέντου Portland εξηγείται μέσω των χημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα από το στάδιο κατά το οποίο το κλίνκερ έρχεται σε επαφή με το νερό έως το στάδιο εκείνο όπου το μίγμα ωριμάζει και σκληραίνει. Επίσης περιλαμβάνει τη διεργασία απορρόφησης νερού στην επιφάνειά του (πραγματική ενυδάτωση) και τη διεργασία της υδρόλυσης (Young et al., 1977; Clark et al., 1999).

Το κύριο οξείδιο του τετραφασικού συστήματος του τσιμέντου Portland είναι το CaO (C), ενώ στα υπόλοιπα τρία περιλαμβάνονται τα SiO₂ (S), Al₂O₃ (A) και Fe₂O₃ (F). Το CaO προέρχεται από φυσικό ασβεστόλιθο ο οποίος αποτελεί περίπου το 80 % των πρώτων υλών του μίγματος. Τα υπόλοιπα οξείδια περιέχονται σε μάργες και αργίλους, ενώ εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σκωρία υψικαμίνων, απορρίμματα βωξίτη ή οξείδια σιδήρου. Ο Πίνακας 3.3 απεικονίζει μια τυπική χημική σύσταση κλίνκερ για τσιμέντο Portland (Gani, 1997).

Οξείδιο	% κ.β.
CaO	60 - 67
SiO_2	17 - 25
Al_2O_3	3 - 8
Fe_2O_3	0,5 - 6
Na ₂ O, K ₂ O	0,5 - 1,3
MgO	< 6
SO_3	1-3

Πίνακας 3.3: Τυπική χημική σύσταση κλίνκερ για τσιμέντο Portland

Η ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου Portland περιλαμβάνει τις ακόλουθες κύριες φάσεις (Neville, 1994):

 Αλίτη (tricalcium silicate, C₃S), σε υψηλές περιεκτικότητες. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί κάτω από 1250 °C, ο αλίτης διασπάται με αργό ρυθμό αλλά στην περίπτωση που η διαδικασία της ψύξης γίνεται πιο γρήγορα παραμένει στην αρχική του μορφή.

- Μπελίτη (dicalcium silicate, C_2S), σε τρεις διαφορετικές μορφές. Ο α- C_2S σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και μετατρέπεται σε β- C_2S περίπου στους 1450 °C, ο οποίος με τη σειρά του μετατρέπεται σε γ- C_2S στους 670 °C.

- Ασβεσταργιλική φάση (tricalcium aluminate, C₃A), σε μορφή ορθογωνίων κρυστάλλων.

- Φερρίτη (tetracalcium aluminoferrite, C₄AF), ο οποίος συμβάλλει στην απόκτηση πρώιμης αντοχής.

Η ωρίμανση του τσιμέντου λαμβάνει χώρα μέσω εξώθερμων αντιδράσεων ενυδάτωσης των τεσσάρων κυρίων φάσεων του κλίνκερ σχηματίζοντας ένυδρες ασβεστο-πυριτικές φάσεις (calcium silicate hydrates - CSH). Σύμφωνα με τον Gani (1997) οι κύριες αντιδράσεις ωρίμανσης είναι οι παρακάτω (όπου Η: H₂O):

 $2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4$ (calcium silicate hydrate) + 3CH [3.3]

$$C_3A + 3CSH_2$$
 (gypsum) + 26H $\rightarrow C_6AS_3H_{32}$ (ettringite) [3.4]

$$C_{6}ASH_{32} + 2C_{3}A + 4H \rightarrow 3C_{4}ASH_{12}$$
 (monosulphoaluminate hydrate) [3.5]

$$C_3A + CH + 18H \rightarrow C_4AH_{19}$$
 (calcium aluminate hydrate) [3.6]

$$2C_{3}A + 21H \rightarrow C_{4}AH_{8}$$
 (hexagonal hydrate) [3.7]

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 9H + 2C_3AH_6 \text{ (hydrogarnet)}$$
 [3.8]

$$C + H \rightarrow CH$$
 [3.9]

Το CSH το οποίο αποτελεί την κύρια φάση του μίγματος του τσιμέντου, έχει μικροκρυσταλλική ή ακόμη και μη κρυσταλλική δομή, ενώ θεωρείται ότι συμβάλλει στην απόκτηση αντοχής μακράς διάρκειας του τσιμέντου Portland (Gani, 1997). Το υδροξείδιο του ασβεστίου, το οποίο σχηματίζεται στις περισσότερες περιπτώσεις, καθιστά το τσιμέντο πολύ ευάλωτο σε επιθέσεις οξέων.

Η ενυδάτωση του C₂S λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση [3.3] συνήθως με αργό ρυθμό. Η ενυδάτωση του C₃A πραγματοποιείται παρουσία γύψου (αντίδραση [3.4]) ή απουσία γύψου (αντιδράσεις [3.5], [3.6] και [3.7]). Στις περισσότερες περιπτώσεις ο σχηματισμός του εττρινγκίτη (ettringite) εξυπηρετεί τη μείωση της ταχύτητας ενυδάτωσης αυξάνοντας κατά συνέπεια τη θερμοκρασία του μίγματος. Απουσία γύψου, το C₃A αντιδρά επίσης με υδροξείδιο του ασβεστίου (αντίδραση [3.6]) με τρόπο παρόμοιο με εκείνο των ποζολανικών αντιδράσεων (Gani, 1997).

Ο χρόνος ωρίμανσης συμβάλλει στην ενυδάτωση του τσιμέντου σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας. Ο ρόλος του χρόνου ωρίμανσης είναι να διατηρεί το σκυρόδεμα σε κατάσταση κορεσμού, μέχρι να επιτευχθεί ικανοποιητικός βαθμός ενυδάτωσης, ο οποίος απαιτείται για την απόκτηση αντοχής του σκυροδέματος. Η ενυδάτωση του τσιμέντου λαμβάνει χώρα μόνο σε τριχοειδείς πόρους οι οποίοι μπορούν να πληρωθούν με νερό. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να αποφεύγεται η απομάκρυνση του νερού λόγω εξάτμισης από τους τριχοειδείς πόρους, ενώ σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να προστεθεί νερό (Neville, 1994).

Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας κατά την ωρίμανση του σκυροδέματος επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις ενυδάτωσης και επιδρά θετικά τόσο στην πρώιμη αντοχή όσο και στην αντοχή που αποκτάται μετά το πέρας του χρόνου ωρίμανσης.

Ωστόσο, πολύ υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ανάπτυξη της πρώιμης αντοχής αλλά είναι πιθανό να έχουν αρνητική επίδραση στην τελική αντοχή μετά από επτά ή περισσότερες ημέρες. Αυτό συμβαίνει διότι πρώιμη ταχεία ενυδάτωση οδηγεί στο σχηματισμό δοκιμίων με κακή φυσική δομή και μεγάλο πορώδες, με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος των πόρων αυτών να μην πληρώνεται με τα προϊόντα της ενυδάτωσης. Τα δοκίμια αυτά αποκτούν χαμηλή αντοχή σε σχέση με εκείνα στα οποία ο λόγος gel/πόροι είναι μεγαλύτερος και έχουν μικρότερο πορώδες. Όταν η πρώιμη ενυδάτωση είναι ταχεία δεν επαρκεί ο χρόνος ωρίμανσης για τη διάχυση των προϊόντων της στα διάκενα μεταξύ των κόκκων τσιμέντου. Συνεπώς ο λόγος gel/πόροι είναι χαμηλός όπως και η αντοχή που αποκτάται (Neville, 1994).

3.4 Αντιδράσεις αλκαλίων-πυριτικών

Οι αντιδράσεις αλκαλίων-πυριτικών (αντιδράσεις [3.10] και [3.11]) λαμβάνουν χώρα μεταξύ των υδροξειδίων των αλκαλίων που σχηματίζονται από τα περιεχόμενα κυρίως στο τσιμέντο αλκάλια και του άμορφου SiO₂ που περιέχεται στα αδρανή (άμμος, χαλίκι). Οι χημικές αυτές αντιδράσεις απαιτούν την παρουσία νερού ώστε να παραχθεί το αντίστοιχο gel το οποίο στη συνέχεια διογκώνεται με την απορρόφηση νερού. Η συγκέντρωση των ιόντων OH- παίζει σημαντικό ρόλο στις παραπάνω αντιδράσεις ενώ τα αλκάλια απλά ενσωματώνονται στο gel που σχηματίζεται (Taylor, 1988; Swamy, 1992).

$$4\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$$

$$[3.10]$$

$$3SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2Si_3O_7 + H_2O$$

$$[3.11]$$

Το νερό αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη μεταφορά των αλκαλίων και των ιόντων OH-. Η περίσσεια νερού απορροφάται από το υγροσκοπικό gel το οποίο διογκώνεται και αναπτύσσονται πιέσεις που καταστρέφουν τη δομή του σκυροδέματος. Συνθήκες σχετικής υγρασίας <70% συντελούν συνήθως στη δημιουργία των αντιδράσεων χωρίς να προκαλούν διόγκωση (Swamy, 1992).

Οι αντιδράσεις μεταξύ αλκαλίων και πυριτικών αρχίζουν λόγω της δράσης των ιόντων OH- των οποίων η συγκέντρωση εξαρτάται από τον βαθμό διαλυτότητας των αλκαλίων τα οποία μπορεί να είναι μερικώς διαλυτά (π.χ. θειϊκά αλκάλια) ή αδιάλυτα (σε μορφή στερεού διαλύματος στις ενώσεις 3CaO.Al₂O₃ και 2CaO.SiO₂) (Diamond, 1975).

Η ποσότητα του σχηματιζόμενου gel και οι διογκωτικές πιέσεις που ασκούνται ποικίλουν ανάλογα με τη θερμοκρασία της αντίδρασης, τον τύπο και την αναλογία των πρώτων υλών, τη σύσταση του gel καθώς και άλλους παράγοντες. Ωστόσο, η διόγκωση του gel προκαλεί τη δημιουργία και διάδοση πλήθους μικρορωγμών στο σκυρόδεμα με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η δομή του. Τυπικά, οι αντιδράσεις αυτές αναπτύσσονται σε περίοδο 5-12 ετών, αν και υπάρχουν πολλές εξαιρέσεις, π.χ. σοβαρότερα προβλήματα προκαλούνται σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης αλκαλίων στο gel που περιέχεται στους πόρους του σκυροδέματος (Soroka, 1979; Swamy, 1992).

Προκειμένου να αποτραπεί ή περιοριστεί η δημιουργία ρωγματώσεων, σε πολλές περιπτώσεις προστίθεται στο μίγμα του σκυροδέματος ιπτάμενη τέφρα ή πυριτική παιπάλη, ώστε να προκληθούν αντιδράσεις με τα διαθέσιμα αλκάλια πριν την απόκτηση αντοχής του σκυροδέματος. Η αυξημένη αντιδραστικότητα των προστιθέμενων υλικών επιταχύνει το σχηματισμό των προϊόντων της αντίδρασης μεταξύ αλκαλίων και αδρανών, περιορίζοντας τα διαθέσιμα προς αντίδραση αλκάλια μετά την απόκτηση δομικής ακεραιότητας του σκυροδέματος (Chandra and Berntsson, 1997). Εξάλλου, η μακροχρόνια αντοχή του σκυροδέματος σχετίζεται άμεσα με τις αντιδράσεις μεταξύ υδροξειδίων καλίου ή νατρίου και αδρανών που περιέχουν πυριτικές ενώσεις, ενώ πολλές είναι οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο την ελαχιστοποίηση του συγκεκριμένου προβλήματος (Gani, 1997). Οι αντιδράσεις αλκαλίων-πυριτικών παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Και οι δύο διεργασίες πραγματοποιούνται παρουσία αλκαλίων και αφορούν σε άμορφες ενώσεις. Ωστόσο, η παρουσία αλκαλίων είναι ανεπιθύμητη στο τσιμέντο εξαιτίας της αλκαλικής ενεργοποίησης η οποία προκαλεί δημιουργία αυξημένων τάσεων. Αντίθετα, κατά τον γεωπολυμερισμό η αντίδραση διαλυτοποίησης και τα στάδια της πολυ-συμπύκνωσης προϋποθέτουν την παρουσία αλκαλίων τε οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόκτηση ικανοποιητικών τελικών αντοχών. Η περιορισμένη χρήση των αλκαλίων στο τσιμέντο, αποτελεί πιθανόν μια από τις αιτίες για τις οποίες η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού δεν έχει γίνει ακόμη αποδεκτή από την τσιμεντοβιομηχανία (Xu and Van Deventer, 2000a).

3.5 Ποζολανικές αντιδράσεις

Οι ποζολάνες έχουν ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του τσιμέντου, διότι αντιδρούν σε λεπτομερή μορφή και σε περιβάλλον υγρασίας με το Ca(OH)₂ σχηματίζοντας τα αντίστοιχα προϊόντα. Οι ποζολανικές αντιδράσεις δεν περιορίζονται μόνο μεταξύ πυριτικών ενώσεων και ασβέστου αλλά μπορεί να περιλαμβάνουν οξείδια σιδήρου και αργιλίου. Συνήθως επιταχύνονται παρουσία αλκαλίων ή με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Βέβαια, είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ των αντιδράσεων ενυδάτωσης του τσιμέντου και των ποζολανικών αντιδράσεων, διότι οι ποζολάνες συνηθίζεται να προστίθενται και σε μίγματα τσιμέντου. Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες προστίθενται στο τσιμέντο ποζολάνες, όπως ιπτάμενη τέφρα ή σκωρία, λαμβάνουν χώρα ποζολανικές αντιδράσεις και μέσω της αντίδρασης ενυδάτωσης απελευθερώνεται Ca(OH)₂ (Van Jaarsveld, 2000). Οι ποζολανικές αντιδράσεις εκφράζονται μέσω της γενικής αντίδρασης [3.12]:

$$xCH + yS + zH \rightarrow C_xS_yH_{x+z}$$
 [3.12]

Ο βαθμός στον οποίο λαμβάνει χώρα η παραπάνω αντίδραση στο τσιμέντο μπορεί να καθοριστεί μέσω της ποσότητας CH που καταναλώνεται καθώς το μίγμα ωριμάζει και σχηματίζονται τα αντίστοιχα προϊόντα. Η κύρια συνεισφορά του τσιμέντου στις ποζολανικές αντιδράσεις, είναι η διάθεση του υδροξειδίου του ασβεστίου ώστε να αντιδράσει με τις άμορφες πυριτικές ενώσεις και να σχηματιστεί gel CSH. Εξάλλου, η παρουσία αλκαλίων αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης των άμορφων συστατικών, ενώ το ίδιο συμβαίνει και κατά τον γεωπολυμερισμό όπου πολλά ποζολανικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες (Gani, 1997).

3.6 Προσθετικά υλικά

Δεδομένης της μεγάλης παραγωγής του τσιμέντου και κατά συνέπεια της αυξανόμενης ανταγωνιστικότητας στην αγορά, οι τιμές του διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα για αρκετά χρόνια. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το κόστος παραγωγής αλλά και να μειωθούν οι εκπομπές CO₂, συνήθως προστίθενται στο τσιμέντο ανόργανα υλικά, όπως φτηνά φυσικά υλικά ή ακόμη και βιομηχανικά απόβλητα. Εξάλλου η προσθήκη αποβλήτων, όπως ιπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνων αποτελεί έναν εξαιρετικό τρόπο αξιοποίησής τους (Hjorth, 1988). Οι χημικές αντιδράσεις των προσθετικών υλικών δεν είναι συνήθως τόσο γρήγορες όσο οι αντιδράσεις του τσιμέντου, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση των προϊόντων στους πόρους της δομής των προϊόντων τσιμέντου που έχει ήδη σχηματιστεί. Τα ιόντα ασβεστίου συνήθως καταναλώνονται από τις ποζολανικές αντιδράσεις, ωστόσο, μειώνεται η ποσότητα του κρυσταλλικού υδροξειδίου του ασβεστίου και ο λόγος Ca/Si των C-S-H προϊόντων της αντίδρασης. Όλες αυτές οι επιδράσεις των ποζολανικών αντιδράσεων οδηγούν σε αυξημένη αντοχή του σκυροδέματος. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα των προσθετικών υλικών υποκίνησαν τις έρευνες για τη χρησιμοποίησή τους στην παραγωγή ειδικών τσιμέντων με συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως καλύτερη αντοχή, ταχεία ανάπτυξη αντοχής, μικρότερη παραγωγή θερμότητας κατά την πήξη και χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης (Hjorth, 1988).

Στην τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποιούνται διάφορα προσθετικά υλικά προκειμένου να βελτιωθούν ή τροποποιηθούν οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται. Τα πιο συνηθισμένα προσθετικά περιλαμβάνονται στις ακόλουθες τρεις κύριες κατηγορίες (Paillere, 1995; Μαρσέλλος, 1997):

α. επιβραδυυτικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επιβράδυνση της πήξης ώστε να αυξηθεί ο χρόνος μεταφοράς του έτοιμου σκυροδέματος π.χ. υδροξυκαρβοξυλικά οξέα ή ποζολάνες.

β. επιταχυντικά, τα οποία επιταχύνουν τη διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου επιταχύνοντας επίσης τη σκλήρυνση και απόκτηση της αντοχής, π.χ. υδροξείδια αλκαλίων, πυριτικές ενώσεις, χλωριούχο νάτριο ή κάλιο.

γ. υπερ-ρευστοποιητικά, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται καλύτερη εργασιμότητα του σκυροδέματος, ευκολότερη διάστρωσή του και υψηλή πρώιμη αντοχή.

Το κάθε αλκάλιο επιδρά με διαφορετικό βαθμό στην ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Η επίδραση των κατιόντων των ανόργανων αλάτων κατά την πήξη εξηγείται με βάση τις ενώσεις χλωρίου. Σύμφωνα με τους Skalny και Maycock (1975), η αποδοτικότητα της επιτάχυνσης ακολουθεί τη σειρά Ca²⁺ > Sr²⁺ > Ba²⁺ > Li⁺ > Na⁺ > K⁺, δηλαδή το χλωριούχο ασβέστιο είναι ο πιο αποδοτικός επιταχυντής. Όσο πιο μικρή είναι η ιοντική ακτίνα του κατιόντος, τόσο πιο αποδοτική αναμένεται να είναι η ένωση που το περιέχει όσον αφορά στην επιτάχυνση της πήξης, αν και ο τρόπος με τον οποίο τα κατιόντα επιδρούν στην πήξη του ένυδρου τσιμέντου Portland δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί.

Στην περίπτωση του γεωπολυμερισμού, η επίδραση της προσθήκης ανόργανων αλάτων κατά την πήξη εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προστιθέμενων πυριτικών διαλυμάτων. Αυτό σημαίνει ότι η επίδραση αυτή μπορεί να προβλεφθεί ανεξάρτητα από τη χρησιμοποιούμενη στερεή πρώτη ύλη. Η πρόβλεψη της μεταβολής της χημείας του διαλύματος ενός γεωπολυμερικού συστήματος, μέσω προσθήκης ανόργανων αλάτων αποτελεί μια βιώσιμη μέθοδο για τον έλεγχο του χρόνου στερεοποίησης, αν και αξίζει να αναφερθεί ότι ο μηχανισμός αντιδράσεων σε ένα τέτοιο σύστημα είναι εξαιρετικά πολύπλοκος (Lee, 2003).

Ένα από τα πιο γνωστά προσθετικά υλικά που χρησιμοποιείται με στόχο τη μείωση του ρυθμού παραγωγής θερμότητας κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland, είναι η ποζολάνη. Όταν προστίθεται στο τσιμέντο μειώνεται η πιθανότητα θερμικής διάσπασης, ενώ επιπλέον βελτιώνεται η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος και η αντοχή του στην προσβολή με διάφορα χημικά περιβάλλοντα. Τα υλικά που χαρακτηρίζονται από ποζολανικές ιδιότητες μπορεί να είναι φυσικά (ηφαιστειακή τέφρα, τόφφοι, θηραϊκή γη) ή τεχνητά τα οποία παράγονται μετά από θερμική

επεξεργασία φυσικών υλικών (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, επεξεργασμένη άργιλος). Τόσο τα φυσικά όσο και τα τεχνητά υλικά είναι πυριτικές ενώσεις με μεγάλη ειδική επιφάνεια και τα περισσότερα από αυτά περιέχουν σχετικά μεγάλες ποσότητες άμορφων φάσεων, οι οποίες καθορίζουν τις ποζολανικές ιδιότητες των υλικών (Gani, 1997).

Η σκωρία υψικαμίνων έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση αλκαλικώς ενεργοποιημένων συνδετικών υλικών ή ως κύριο προσθετικό υλικό στα αλκαλικά τοιμέντα, λόγω της ικανότητάς της να ελαχιστοποιεί τις επιδράσεις των αλκαλίων στο τοιμέντο. Η φύση των προϊόντων της αντίδρασης ποικίλει και συνήθως σχηματίζονται φάσεις CSH, ακόμη και αν η περιεκτικότητά της σε ασβέστιο είναι χαμηλή (Wang and Scrivener, 1995). Άλλες έρευνες (Richardson et al., 1994; Shi, 1996) υποστηρίζουν ότι η δομή των νεοσχηματιζόμενων αυτών φάσεων είναι περισσότερο κρυσταλλική σε σχέση με τη δομή εκείνων που περιέχονται στο τοιμέντο Portland.

3.7 Εκπομπές CO2

Το τσιμέντο Portland παράγεται μέσω πύρωσης (calcination) του ασβεστολίθου σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 1450-1500 °C) και των αργιλοπυριτικών ενώσεων, σύμφωνα με την αντίδραση [3.13]. Στις μέρες μας, η διαδικασία αυτή θεωρείται εξαιρετικά ρυπογόνος λόγω της αυξημένης παραγωγής CO₂.

$$5CaCO_3 + 2SiO_2 \rightarrow (3CaO,SiO_2) + (2CaO,SiO_2) + 5CO_2$$

$$[3.13]$$

Η παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου Portland έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενός τόνου αερίου CO_2 , συνεπώς αύξηση της παραγωγής του τσιμέντου Portland έχει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη αύξηση των εκπομπών CO_2 . Με βάση την υπόθεση ότι η αύξηση φτάνει ετησίως το 5%, προβλέπεται ότι το έτος 2015 οι εκπομπές CO_2 παγκοσμίως θα έχουν εξισωθεί με τις εκπομπές CO_2 στην Ευρώπη κατά το έτος 1990, που προκαλούνται από βιομηχανικές δραστηριότητες ή θα αποτελούν το 65% των συνολικών εκπομπών CO_2 στις ΗΠΑ για το ίδιο έτος. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζονται οι εκπομπές CO_2 σε μορφή ιστογράμματος (www.geopolymer. org/).

Προκειμένου να περιοριστεί η χρήση του OPC, γίνονται προσπάθειες ανάμιξης ή αντικατάστασής του με διάφορα προσθετικά υλικά (π.χ. ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, πυριτική παιπάλη κλπ.). Στα σκυροδέματα, περίπου το 55-60% του OPC αντικαθίσταται από προσθετικά υλικά, που συνήθως είναι βιομηχανικά υποπροϊόντα. Η μείωση της περιεκτικότητας του τσιμέντου στο μίγμα καθιστά το σκυρόδεμα περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον διότι οι εκπομπές CO₂ μειώνονται κατά 10-15% (Aitcin, 2003).

Τα γεωπολυμερή τα οποία παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες μεταλλευτικά/μεταλλουργικά απόβλητα, εκπέμπουν έως και 80 % λιγότερο CO₂ σε σχέση με την τσιμεντοβιομηχανία (Davidovits, 1999). Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι κατά τη σύνθεση ενός τόνου γεωπολυμερικού τσιμέντου παράγονται μόλις 0,15-0,2 τόνοι CO₂ (Davidovits, 2005). Κατά αυτόν τον τρόπο ο γεωπολυμερισμός συμβάλλει στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όπως προκύπτει από τη συνθήκη του Kyoto. Επιπλέον, η σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτεί περίπου 60% μικρότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με το τσιμέντο Portland ενώ ακολουθούνται οι κανόνες βιώσιμης ανάπτυξης (Yip et al., 2004; Van Deventer et al., 2006). Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται δεδομένα σχετικά με το ενεργειακό κόστος και τις εκπομπές CO_2 για το τσιμέντο Portland και για τρεις διαφορετικές κατηγορίες γεωπολυμερών (Glass, Carbunculus1TM και Carbunculus2TM) τα οποία παρασκευάστηκαν στα πλαίσια του προγράμματος GEOCISTEM: "Glass Cement and two CARBUNCULUS CementsTM" (www.geopolymer.org/). Ως σημείο αναφοράς θεωρείται το 100, τόσο για τις εκπομπές όσο και για την ενεργειακή κατανάλωση του τσιμέντου Portland.



Σχήμα 3.1: Εκπομπές CO₂ για τα έτη 1988, 2000 και σύγκριση των προβλεπόμενων εκπομπών για το έτος 2015 με τις συνολικές εκπομπές της Ευρώπης και των ΗΠΑ (MT=Million Tones) (www.geopolymer.org/)

Πίνακας 3.4:	Ενεργειακό κόστος κ	αι εκπομπές	CO ₂ για το	τσιμέντο	Portland	και
	τρεις κατη	ιγορίες γεωπο	λυμερών			

Τσιμέντο	Θερμοκρασία σύνθεσης	Κατανάλωση ενέργειας	Εκπομπές CO2
Portland	1450-1500°C	100	100
Glass	750-1350°C	64 (-36%)	35 (-65%)
Carbunculus1 [™]	750-800°C	40 (-60%)	20 (-80%)
Carbunculus2™	20-80°C	30 (-70%)	10 (-90%)

Επιπλέον, χαρακτηριστικές διαφορές μεταξύ ΟΡC και γεωπολυμερών εντοπίζονται μετά από παρατήρηση των δύο υλικών σε οπτικό μικροσκόπιο (Σχήμα 3.2). Στην περίπτωση του ΟΡC η μάζα αποτελείται από αδρόκοκκα σωματίδια, τα οποία προκαλούν ρωγματώσεις και ασυνέχειες. Αντίθετα, το γεωπολυμερικό gel (μαύρο χρώμα) είναι λείο και ομοιογενές, σχηματίζοντας περισσότερο συνεκτικές δομές με αποτέλεσμα να αποκτώνται υψηλότερες αντοχές (www.geopolymer.org/).


Σχήμα 3.2: Δομή ΟΡC (αριστερά) και γεωπολυμερούς (δεξιά)

Η διαδικασία σκλήρυνσης του τσιμέντου Portland και των γεωπολυμερών γίνεται με διαφορετικούς μηχανισμούς και οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα. Στο αριστερό τμήμα του Σχήματος 3.3 απεικονίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης του τσιμέντου Portland μέσω απλής ενυδάτωσης ασβεστο-πυριτικών ενώσεων, προς ασβεστο-διπυριτικές ένυδρες ενώσεις (Ca-Di-silicate hydrate) και υδράσβεστο Ca(OH)₂. Στο δεξιό τμήμα απεικονίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης του γεωπολυμερούς μέσω πολυσυμπύκνωσης καλιούχων oligo-(sialate-siloxo) ενώσεων σε καλιούχες poly-(sialate-siloxo) δομές (www.geopolymer.org/).



Σχήμα 3.3: Διαδικασία σκλήρυνσης OPC και γεωπολυμερούς

Οι σκωρίες αποτελούν παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και προκύπτουν μετά από στερεοποίηση της ρευστής φάσης η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο στις καμίνους. Μικρό ποσοστό των παραγόμενων σκωριών επεξεργάζεται, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται ώστε να ανακτηθούν κάποια μέταλλα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απορρίπτεται σε περιοχές εντός ή εκτός της βιομηχανίας. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα διάφορα είδη σκωριών που παράγονται σε βιομηχανίες παραγωγής σιδηρονικελίου, χάλυβα κλπ.

4.1 Παραγωγή σκωριών

4.1.1 Σκωρία σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag)

Η ελληνική εταιρία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. παράγει σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου το οποίο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Το σιδηρονικέλιο παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη μέσω πυρομεταλλουργικής διεργασίας, που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Ανάμιξη μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα ώστε να προκύψει κατάλληλο μεταλλουργικό μίγμα (MM).
- Προθέρμανση και μερική αναγωγή του MM σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).
- Αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.
- 4. Δευτερογενής καθαρισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (M/T) OBM (Oxygen Blown Matte Converter).

Όπως προκύπτει από την παραγωγική διαδικασία, κατά την 3^η φάση πραγματοποιείται ο βασικός διαχωρισμός της σκωρίας από το σιδηρονικέλιο. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε Ni, ο όγκος της παραγόμενης σκωρίας είναι αρκετά μεγάλος.

Από περιβαλλοντικής άποψης, το βασικό πλεονέκτημα των πυρομεταλλουργικών διεργασιών είναι ότι δεν παράγουν σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα προέρχονται μόνο από το νερό που χρησιμοποιείται είτε για την ψύξη των μεταλλουργικών συσκευών και των προϊόντων, είτε για τον καθαρισμό των αερίων αποβλήτων. Η λειτουργία των καμίνων παράγει απόβλητα που αποτελούνται κυρίως από οξείδια του άνθρακα (CO & CO₂), άζωτο, σκόνη, καθώς και σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων, όπως οι σκωρίες οι οποίες αποτελούνται από οξείδια διαφόρων στοιχείων.

Οι Η/Κ και οι Μ/Τ αποτελούν τις βασικές πηγές παραγωγής σκωριών στη μεταλλουργία του σιδηρονικελίου. Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους (~1650 °C) παραλαμβάνεται σε κάδους και στη συνέχεια ψύχεται με νερό ώστε να κοκκοποιηθεί. Έπειτα μεταφέρεται στο τριβείο όπου λειοτριβείται και ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός. Το μαγνητικό μέρος της το οποίο μπορεί να

περιέχει 1-2 % Ni, επανατροφοδοτείται στους M/T. Μια μικρή ποσότητα πωλείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου ή ως υλικό αμμοβολής, ενώ η υπόλοιπη απορρίπτεται κυρίως στη θάλασσα (Κατσαμάκης, 2002).

4.1.2 Άλλα είδη σκωριών

Το Σχήμα 4.1 απεικονίζει το διάγραμμα ροής μιας σύγχρονης βιομηχανίας χάλυβα. Ως παραπροϊόντα παράγονται σκωρία υψικαμίνων (blast furnace slag) και σκωρία χαλυβουργίας (steel slag).



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής βιομηχανίας χάλυβα

Η σκωρία υψικαμίνων παράγεται ως παραπροϊόν κατά τη ανάμιξη μεταλλεύματος σιδήρου, συλλιπασμάτων (ασβεστόλιθος, δολομίτης) και κωκ. Το κωκ χρησιμοποιείται ως καύσιμο ώστε να παραχθεί CO για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Η σκωρία που παράγεται στην υψικάμινο σε θερμοκρασία περίπου 1500 °C είναι μη μεταλλικό προϊόν και αποτελείται κυρίως από πυριτικά και αργιλο-πυριτικά άλατα του ασβεστίου. Μια τυπική χημική σύσταση σκωρίας υψικαμίνων περιλαμβάνει 43% CaO, 31% SiO₂, 10% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ και 10% MgO (www.nationalslagassoc.org/).

Η σκωρία υψικαμίνων παρομοιάζεται με λιωμένη λάβα και στερεοποιείται συνήθως σε τρεις μορφές: ως αερόψυκτη, ως σκωρία σε μορφή pellets και ως κοκκοποιημένη σκωρία. Η αερόψυκτη σκωρία ψύχεται με αργό ρυθμό με τη βοήθεια του αέρα και υποβάλλεται σε επεξεργασία σε εγκαταστάσεις διαλογής και θραύσης ώστε να παραχθούν διάφορα μεγέθη, με στόχο την περαιτέρω χρήση της ως δομικό υλικό. Η σκωρία σε μορφή pellets προέρχεται από γρήγορη ψύξη με τη βοήθεια νερού προκειμένου να παραχθεί ένα ελαφρύ υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό υλικό ή στην παραγωγή τσιμέντου. Η κοκκοποιημένη σκωρία ψύχεται επίσης με γρήγορο ρυθμό χρησιμοποιώντας μεγάλες ποσότητες νερού, ώστε να κοκκοποιηθεί και στη συνέχεια λειοτριβείται προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή τσιμέντου. Η σκωρία αυτή είναι γνωστή ως GGBS (Ground Granulated Blast Slag) (<u>www.slag.com/</u>). Η σκωρία υψικαμίνων χρησιμοποιείται ευρέως στον κατασκευαστικό τομέα. Η χρήση της σε ποικίλες εφαρμογές οφείλεται στο γεγονός ότι προσδίδει στο τελικό προϊόν ιδιότητες όπως κατάλληλη διαπερατότητα, αντοχή σε θλίψη, σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, καλή μόνωση και μικρό βάρος κατασκευής.

Η σκωρία χαλυβουργίας μοιάζει με ηφαιστειακό πέτρωμα και σχηματίζεται όταν η άσβεστος αντιδρά με μετάλλευμα σιδήρου, scrap ή και άλλα συστατικά στην κάμινο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σύσταση της σκωρίας χαλυβουργίας ποικίλει από χώρα σε χώρα ή ακόμη και στην ίδια βιομηχανία και στην ίδια κάμινο, ενώ η διαφοροποίηση της χημικής σύστασής της είναι συγκριτικά μικρότερη (www.scientific.net). Μια τυπική χημική σύσταση σκωρίας χαλυβουργίας περιλαμβάνει 40-52% CaO, 10-19% SiO₂, 20-30% Fe₂O₃, 5-8% MnO, 5-10% MgO και 1-3% Al₂O₃.

4.2 Επεξεργασία - Διάθεση σκωριών

Η κοκκοποίηση της σκωρίας στη ΛΑΡΚΟ πραγματοποιείται με βίαιη ψύξη με χρήση θαλασσινού νερού με αποτέλεσμα να στερεοποιείται ως άμορφο υαλώδες υλικό. Η διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφεύγονται πιθανές εκρήξεις. Βραδύτερη ψύξη χωρίς υδροβολή είναι δυνατόν να δημιουργήσει συμπαγείς όγκους σκωρίας μερικώς ή ολικώς κρυσταλλωμένους με πολύ μειωμένο πορώδες.

Στο παρελθόν, οι σκωρίες θεωρούνταν ως μη τοξικές και χρησιμοποιούνταν σε διάφορες κατασκευαστικές εφαρμογές (λιμάνια, δρόμοι κλπ). Σήμερα η πιο συνηθισμένη εφαρμογή για την αξιοποίησή τους είναι η παραγωγή τσιμέντου Portland. Οι υπόλοιπες τεράστιες ποσότητες διατίθενται είτε σε επιφανειακούς χώρους διάθεσης είτε στον πυθμένα των θαλασσών, με αποτέλεσμα τόσο τη ρύπανση του περιβάλλοντος όσο και την αύξηση του κόστους διάθεσης.

Η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.700.000 τόνους. Περίπου 450.000 τόνοι χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου, ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο Portland ή ως υλικό αντικατάστασης των αδρανών καθώς και στην κατασκευή δρόμων αντί του ασβεστολίθου. Ποσότητα σκωριών περίπου 150.000 τόνων πωλείται σε βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής, ενώ ένα μικρό μέρος πωλείται σε παραγωγούς οικοδομικών προϊόντων (κεραμίδια, τούβλα κ.ά). Η υπόλοιπη ποσότητα απορρίπτεται στη θάλασσα. Εκτός από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες πρέπει να μελετώνται και να τεκμηριώνονται με επιστημονικό τρόπο, η διάθεση στη θάλασσα περιλαμβάνει και ένα σημαντικό οικονομικό κόστος (περίπου 650.000 €/έτος) (Κατσαμάκης, 2002; Kirillidi and Frogoudakis, 2005).

Σχεδόν όλη η ποσότητα της παραγόμενης σκωρίας υψικαμίνων στις ΗΠΑ (15,5 εκατομμύρια τόνοι ετησίως) βρίσκει διάφορες εφαρμογές χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα. Εκτιμάται ότι μόνο ένα σχετικά μικρό ποσοστό (περίπου 10%) διατίθεται σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους. Στην Ευρώπη η παραγωγή σκωρίας χαλυβουργίας ανέρχεται σε 12 εκατομμύρια τόνους τον χρόνο. Εξαιτίας όμως της εντατικής έρευνας τα τελευταία 30 χρόνια, σήμερα το 65% βρίσκει διάφορες εφαρμογές, ενώ απορρίπτεται το υπόλοιπο 35%. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να μειωθεί το ποσοστό αυτό στο ελάχιστο δυνατό.

4.3 Χρήσεις σκωριών

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά λόγω της ανθεκτικότητάς τους, της μεγάλης πυκνότητας και της σταθερότητας σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Κατά συνέπεια, συμβάλλουν στην καλύτερη αποστράγγιση σε σύγκριση με τα συμβατικά αδρανή υλικά της ίδιας κοκκομετρίας. Επιπλέον, η χρήση σκωριών αντί ασβεστολίθου προκαλεί μειωμένες εκπομπές CO₂, εξοικονομούνται σημαντικές ποσότητες ενέργειας και μειώνεται η ανάγκη για πρώτες ύλες όπως οι άργιλοι και οι αργιλικοί σχιστόλιθοι.

Εξίσου σημαντικά κριτήρια για τη χρησιμοποίηση των σκωριών είναι η σταθερότητα του όγκου λόγω μικρής περιεκτικότητας σε ελεύθερη άσβεστο (CaO) και μαγνησία (MgO). Και τα δύο οξείδια μπορούν να αντιδράσουν με το νερό προκαλώντας ενυδάτωση και διόγκωση δημιουργώντας διάφορα προβλήματα (π.χ. ρωγμές στα οδοστρώματα). Οι σκωρίες χαλυβουργίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή υλικά εκτίθενται σε υγρό περιβάλλον για αρκετούς μήνες (π.χ. στην επίδραση της βροχής ή σε διαβροχή με νερό) ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός ενυδάτωσης και μέγιστης διαστολής (Altun and Yılmaz, 2002).

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται στο ασφαλτικό τσιμέντο εξαιτίας της υψηλής ευστάθειας που παρέχουν καθώς και της αντίστασης στη φθορά. Για την παραγωγή ασφαλτικών προϊόντων υψηλής ποιότητας παίζουν σημαντικό ρόλο χαρακτηριστικά όπως η διαπερατότητα και η σκληρότητα. Η χρήση σκωριών συντελεί στην ελάχιστη ανάπτυξη αυλακώσεων στο οδόστρωμα, λόγω του γωνιώδους σχήματος των κόκκων. Η καλή συνοχή μεταξύ των κόκκων της σκωρίας, δίνει τη δυνατότητα στο ασφαλτικό υλικό να αντέξει υψηλά δυναμικά και στατικά φορτία χωρίς να παραμορφώνεται, ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πυρίμαχη αντοχή). Τα ασφαλτικά μίγματα που περιέχουν σκωρία εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τα συμβατικά ασφαλτικά μίγματα και επομένως βελτιώνεται η συμπίεση της ασφαλτόστρωσης.

Τα αδρόκοκκα κλάσματα της σκωρίας χρησιμοποιούνται ως έρματα σε όλους του τύπους των σιδηροδρομικών γραμμών (σιδηρογραμμές σε βιομηχανίες, ταχείας κυκλοφορίας κ.α.). Τα λεπτόκοκκα κλάσματα τοποθετούνται κάτω από τα αδρόκοκκα, προκειμένου να εμποδίσουν την μεταφορά των εδαφικών κόκκων στο στρώμα του έρματος. Επιπλέον, η σκωρία δημιουργεί καλύτερες συνθήκες απορροής κυρίως λόγω της υψηλής αντίστασης στην αποσύνθεση (degradation resistance), ενώ παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στη φθορά και στην τριβή, αντοχή σε υγρές και ξηρές συνθήκες, σε συνθήκες ψύξης και τήξης, σε ακραίες μεταβολές της θερμοκρασίας και σε χημικές προσβολές.

Οι σκωρίες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων (π.χ. χρωστικών ουσιών) από το νερό (Ramakrishna and Viraraghavan, 1997).

4.4 Εναλλακτικές χρήσεις σκωρίας σιδηρονικελίου

Η σκωρία σιδηρονικελίου, χρησιμοποιείται σε ποσοστό περίπου 20% ως υλικό αμμοβολής και στη βιομηχανία τσιμέντου λόγω της κατάλληλης κοκκομετρίας και σκληρότητάς της.

Άλλες εν δυνάμει χρήσεις της σκωρίας σιδηρονικελίου, όπως έχουν προκύψει από σχετικές πειραματικές εργασίες, περιλαμβάνουν:

- Χρήσεις ως υλικό υποστρώματος και κάλυψης. Ο τομέας αυτός παρουσιάζει ενδιαφέρον επειδή το υλικό, εκτός από την επικάλυψη σωλήνων και καλωδίων σε δίκτυα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα δρόμων. Επίσης υπάρχει δυνατότητα χρήσης της σκωρίας για επίχωση αστικών απορριμμάτων. Το πρόβλημα με τις χρήσεις αυτές έγκειται στο μεγάλο κόστος μεταφοράς της.
- Χρήσεις σε αντιολισθητικούς ασφαλιοτάπητες. Η εφαρμογή της μεθόδου βραδείας ψύξης στη σκωρία δίνει τη δυνατότητα προώθησης σημαντικών ποσοτήτων στην αγορά. Ο τομέας των αντιολισθητικών ταπήτων παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον, λόγω των αυξημένων αναγκών του Ελληνικού οδικού δικτύου και της σχετικής δυσκολίας χρήσης άλλων κατάλληλων και οικονομικών υλικών.
- Χρήσεις στη βιομηχανία κεραμικών, πυριμάχων και οικοδομικών υλικών. Η σκωρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κεραμική βιομηχανία και για την παραγωγή οικοδομικών υλικών π.χ. τούβλα, κεραμίδια. Στη βιομηχανία πυριμάχων κατασκευάζονται τούβλα με 50% σκωρία για θερμοσυσσωρευτές, τζάκια κλπ. Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής αυτής έγκειται στην παραγωγή νέων κεραμικών προϊόντων με λεπτότερα τοιχώματα και στην εξοικονόμηση πρώτων υλών και ηλεκτρικής ενέργειας.

Αν και οι παραπάνω χρήσεις της σκωρίας είναι δυνητικά εφαρμόσιμες, οικονομικοί και νομοθετικοί παράγοντες εμποδίζουν μέχρι σήμερα την ευρύτερη αξιοποίησή της. Η αποτελεσματική χρήση των σκωριών αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας αλλά και σημαντικό παράγοντα για την προστασία του περιβάλλοντος. Η σύνθεση γεωπολυμερών μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική εναλλακτική λύση για την αξιοποίηση των μεταλλουργικών σκωριών που παράγονται σε καμίνους παραγωγής χυτοσιδήρου, χάλυβα ακόμη και από καμίνους πρωτογενούς ή δευτερογενούς παραγωγής άλλων βασικών μετάλλων. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε σκωρία σιδηρονικελίου, διάφορα προσθετικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Το γεωπολυμερικό μίγμα που προκύπτει χυτεύεται σε μήτρες και υφίσταται επεξεργασία σε κατάλληλες συνθήκες. Μετά από σύντομο χρόνο γήρανσης, τα γεωπολυμερή υποβάλλονται σε δοκιμές αντοχής σε θλίψη, ανθεκτικότητας σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα και σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων. Οι μηχανισμοί του γεωπολυμερισμού διερευνώνται χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθόδους ορυκτολογικής ανάλυσης.

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε σκωρία ηλεκτροκαμίνων η οποία προκύπτει κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου από τις ηλεκτροκαμίνους της εταιρείας ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Χαρακτηρίζεται ως εύθρυπτο υλικό και αποτελείται από κόκκους διαστάσεων 0,075 έως 4 mm με επικρατέστερο μέγεθος μεταξύ 0,1-1,5 mm (Σχήμα 5.1(α)). Αρχικά η σκωρία ξηραίνεται στους 60 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια λειοτριβείται (-120 μm, d₅₀: -12 μm) σε συσκευή λειοτρίβησης FRITSCH-BICO pulverizer (Σχήμα 5.1(β)) ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και η αντιδραστικότητά της και τα γεωπολυμερή που παράγονται να αποκτήσουν μέγιστη αντοχή (Ζαχαράκη, 2005; Zaharaki et al., 2006; Yang et al., 2008).



Σχήμα 5.1: (α) Σκωρία σιδηρονικελίου όπως παραλαμβάνεται από τη ΛΑΡΚΟ Α.Ε. (β) Σκωρία σιδηρονικελίου μετά από ξήρανση και λειοτρίβηση

Ως προσθετικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν καολινίτης υψηλής καθαρότητας (Fluka), μετακαολινίτης που προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη στους 550 °C για 4 ώρες, CaO (Alfa Aesar), χαλαζιακή άμμος, ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης, ερυθρά ιλύς και εμπορικό γυαλί. Για την κοκκομετρική ανάλυση όλων των στερεών υλικών χρησιμοποιήθηκε αναλυτής Laser Mastersizer S, Malvern Instruments. Στον Πίνακα 5.1 δίνεται μια τυπική χημική σύσταση σκωρίας σιδηρονικελίου, όπως παραλαμβάνεται από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε., ενώ στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι συστάσεις των προσθετικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Όσον αφορά στη σκωρία, ο σίδηρος παρουσιάζεται με την μορφή Fe₂O_{3(tot)}, χωρίς να αποκλείεται η παρουσία FeO. Τα διάφορα ιχνοστοιχεία δίνονται σε στοιχειακή μορφή. Οι χημικές συστάσεις των προσθετικών υλικών προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας φασματόμετρο ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Bruker-AXS τύπου S2Range στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας.

	%
Fe ₂ O _{3(tot)}	43,83
SiO_2	32,74
Al_2O_3	8,32
CaO	3,73
Cr_2O_3	3,07
MgO	2,76
MnO	0,41
S	0,18
С	0,11
Ni	0,10
Co	0,02
Σύνολο	95,27

Πίνακας 5.1: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας σιδηρονικελίου

%	Ποζολάνη	Ι.Τ. Πτολε- μαΐδας	Ι.Τ. Μεγαλό- πολης	Ερυθρά ιλύς	Γυαλί
Fe ₂ O _{3(tot)}	1,09	5,60	7,52	41,65	0,84
SiO_2	72,22	33,40	47,68	9,28	81,57
Al_2O_3	17,73	13,10	18,44	15,83	0,50
CaO	0,95	31,85	9,94	10,53	8,52
MgO	1,10	3,67	2,65	1,13	0,30
MnO	0,08	0,18	-	-	-
Na_2O	3,30	0,46	0,37	2,26	6,29
K_2O	3,05	0,76	1,44	0,21	0,40
P_2O_5	0,56	-	0,28	0,12	0,38
TiO_2	0,14	0,71	0,76	4,73	0,13
SO_3	-	6,58	2,76	0,30	0,08
CO_2	-	-	3,87	-	-
LOI	-	2,70	4,30	16,77	0,91
Σύνολο	100,22	99,01	100,05	99,51	99,92

Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση προσθετικών υλικών

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της σκωρίας σιδηρονικελίου, από το οποίο προκύπτει ο σχηματισμός φάσεων όπως ολιβίνης (Mg,Fe)₂SiO₄, ανορθίτης CaAl₂Si₂O₈, χαλαζίας-τριδυμίτης-χριστοβαλίτης SiO₂, μαγνητίτης Fe₃O₄ και χρωμίτης FeCr₂O₄. Από το Σχήμα 5.2 προκύπτει επίσης η υψηλή περιεκτικότητα της σκωρίας σε άμορφο υλικό.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα XRD σκωρίας σιδηρονικελίου (Ol: ολιβίνης, A: ανορθίτης, Q: χαλαζίας, T: τριδυμίτης, Cr: χριστοβαλίτης, M: μαγνητίτης και Ch: χρωμίτης)

Η χαλαζιακή άμμος αποτελείται από SiO₂ και χαρακτηρίζεται ως κοκκώδες υλικό (-1+0.5 mm) το οποίο λειοτριβείται (-300 μm, d₅₀: -13 μm) πριν τη χρήση του. Η ποζολάνη (-350 μm, d₅₀: -25 μm) προέρχεται από το νησί της Μήλου και είναι υλικό πολύ χαμηλού κόστους, το οποίο χρησιμοποιείται στο τσιμέντο Portland προκειμένου να αυξηθεί με την πάροδο του χρόνου η αντοχή του σε θλίψη.

Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας (-400 μm, d₅₀: -32 μm) παράγεται στους θερμικούς σταθμούς της περιοχής και χαρακτηρίζεται ως τύπου C, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM. Αποτελείται από χαλαζία SiO₂, ασβεστίτη CaCO₃, ανυδρίτη CaSO₄, γκελενίτη Ca₂(Al(AlSi)O₇), πλαγιόκλαστα, άσβεστο CaO και πορτλανδίτη Ca(OH)₂. Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (-556 μm, d₅₀: -74 μm) προέρχεται από τον αντίστοιχο λιγνιτικό σταθμό της Πελοποννήσου και οι ορυκτολογικές της φάσεις περιλαμβάνουν χαλαζία SiO₂, ασβεστίτη CaCO₃, μαγνησιούχο ασβεστίτη (Mg_{0.2}Ca_{0.8})(CO₃), γελενίτη Ca₂(Al(AlSi)O₇), ανυδρίτη CaSO₄, αλβίτη NaAlSi₃O₈, άσβεστο CaO, αιματίτη Fe₂O₃ και μαγκεμίτη γ- Fe₂O₃. Τόσο η ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας όσο και της Μεγαλόπολης χαρακτηρίζονται από ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες, σε διαφορετικό βέβαια βαθμό (Skordas et al., 2007).

Η ερυθρά ιλύς (-76 μm, d₅₀: -4 μm) είναι απόβλητο της διαδικασίας παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη της εταιρίας «Αλουμίνιο της Ελλάδος». Αποτελείται από χαλαζία SiO₂, αιματίτη Fe₂O₃, γκιπσίτη Al(OH)₃, διάσπορο AlO(OH), ασβεστίτη CaCO₃, κανκρινίτη Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(CO₃)₂ και κατοΐτη Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈.

Το γυαλί είναι άμορφο υλικό και αποτελείται κυρίως από οξείδιο του πυριτίου, αλλά και οξείδια ασβεστίου και νατρίου. Μετά από λειοτρίβηση το μέγεθος κόκκων είναι -350 μm (d₅₀: -23 μm).

5.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Αρχικά η σκωρία και τα προσθετικά υλικά αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται και το μίγμα που προκύπτει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μετά από διαλυτοποίηση pellets NaOH ή KOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) σε απιονισμένο νερό και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, Na₂O:SiO₂ = 0,3). Η σύσταση του διαλύματος πυριτικού νατρίου δίνεται στον Πίνακα 5.3.

SiO_2	25,5 - 28,5 %
Na_2O	7,5 - 8,5 %
Fe	≤ 0,005 %
Pb	≤ 0,005 %
ε.β (g/mL)	1,3 - 1,4

Πίνακας 5.3: Σύσταση διαλύματος Na2SiO3

Τα ποσοστά ανάμιξης εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση, ώστε να προκύψει εύπλαστο μίγμα με στόχο την επακόλουθη στερεοποίησή του. Μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, το ομοιογενές γεωπολυμερικό μίγμα χυτεύεται σε κυβικές μήτρες κατασκευασμένες από ανθεκτικό πλαστικό εσωτερικών διαστάσεων 5 cm (Σχήμα 5.3). Οι μήτρες σφραγίζονται με καπάκι και δονούνται για περίπου πέντε λεπτά ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που ενδέχεται να έχουν εγκλωβιστεί κατά τη διαδικασία της ανάμιξης, τα δοκίμια που προκύπτουν είναι απόλυτα κυβικά και να μειωθεί η πιθανότητα απόκτησης χαμηλής αντοχής λόγω αυξημένου πορώδους. Σε κάθε πειραματική σειρά και για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς (control).

Μερικά από τα δοκίμια αφέθηκαν να ωριμάσουν σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 22 °C) για χρονική περίοδο 2 έως 4 ημερών. Στόχος είναι να αποφευχθεί η ταχεία εξάτμιση του περιεχόμενου νερού, το οποίο συμβάλλει στην ολοκλήρωση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων ώστε να βελτιωθεί η τελική αντοχή.

Μετά τον απαιτούμενο χρόνο ωρίμανσης, το γεωπολυμερικό μίγμα θερμαίνεται στις επιθυμητές θερμοκρασίες (40, 60 ή 80 °C) σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH) για 24 ή 48 ώρες. Στη συνέχεια, τα δοκίμια απομακρύνονται από τις μήτρες έχοντας ήδη αποκτήσει ικανοποιητική σκληρότητα και αφήνονται και πάλι σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ή 28 ημέρες, σε αντιστοιχία με το τσιμέντο, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται γεωπολυμερή που έχουν προκύψει μετά από θέρμανση στις επιθυμητές συνθήκες και επακόλουθη στερεοποίηση.



Σχήμα 5.3: Μήτρα χύτευσης γεωπολυμερικού μίγματος



Σχήμα 5.4: (a) Γεωπολυμερές σκωρίας-καολινίτη (60 °C, 24 h, 7 d), (β) Γεωπολυμερές σκωρίας-μετακαολινίτη (40 °C, 24 h, 7 d), (γ) Γεωπολυμερές γυαλιού (2 d, 80 °C, 48 h, 7 d) και (δ) Γεωπολυμερές γυαλιού-καολινίτη (2 d, 80 °C, 48 h, 7 d)

5.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μετά από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης μετράται η αντοχή των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη. Μέσω των δοκιμών αυτών, που χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος και απλό τρόπο εφαρμογής, εκτιμάται η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού καθώς και η χρησιμότητα των υλικών που προκύπτουν σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας.

Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, με έλεγχο μετατόπισης και ρυθμό φόρτισης 0,002 Full Scale (αντιστοιχεί σε 1 msec) της μηχανής MTS 1600 (ο αριθμός 1600 δηλώνει την μέγιστη δυνατή φόρτιση σε KN). Όλα τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εις διπλούν ώστε να ελαχιστοποιείται το πειραματικό σφάλμα, ενώ σε κάθε περίπτωση προσδιορίστηκε η μέση τιμή των αντοχών. Σε περιπτώσεις απόκλισης των τιμών της αντοχής σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%, τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εκ νέου και υποβλήθηκαν σε νέες δοκιμές αντοχής. Η μηχανή και το σύστημα των υπολογιστών απεικονίζονται στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Μηχανή MTS 1600 - σύστημα υπολογιστών

Οι επιφάνειες των δοκιμίων που έρχονται σε επαφή με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη, προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο συντελεστής τριβής κατά τη διαδικασία της θραύσης. Στη συνέχεια το δοκίμιο τοποθετείται στην κατώτερη πλάκα και ασκείται πίεση από κάτω προς τα πάνω, ώστε να έρθει σε επαφή με την ανώτερη πλάκα. Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται δοκίμιο κατά τη διαδικασία της φόρτισης.



Σχήμα 5.6: Δοκίμιο σε φόρτιση

Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται επί ενός δοκιμίου αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια της διατομής συνιστώσα ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής ονομάζεται διατμητική τάση. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, οι αντοχές σε θλίψη μετρώνται σε ΚΝ και μετατρέπονται σε MPa μέσω της εξίσωσης [5.1]:

$$1 \text{ MPa} = 1 \text{ MN} / \text{m}^2$$
 [5.1]

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας των δοκιμίων, προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις βάσης με παχύμετρο. Προσδιορίστηκε επίσης το ύψος κάθε δοκιμίου, προκειμένου να υπολογιστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη.

5.4 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών διερευνήθηκε μέσω εμβάπτισής τους σε διάφορα διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα. Μετά την εμβάπτισή τους υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής σε θλίψη και μετρήθηκε η εκχυλισιμότητα διαφόρων επικίνδυνων περιεχόμενων στοιχείων. Για τις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη (συνθήκες: 40 °C, 48 h, 28 d) και γεωπολυμερή σκωρίας (συνθήκες: 2 d, 80 °C, 48 h, 7 d) τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάφορα διαλύματα, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4.

Αρχικά το κάθε γεωπολυμερές εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 400 mL με περιοδική ανάδευση. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα, προστέθηκαν φρέσκα διαλύματα ώστε να παραμένει σταθερός ο όγκος και να αντισταθμίζονται οι απώλειες λόγω εξάτμισης. Αντίστοιχος αριθμός γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν ως "control" για λόγους σύγκρισης.

Διαλύματα εμβάπτισης	Γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη (έως 15 μήνες)	Γεωπολυμερή σκωρίας (έως 8 μήνες)
Απιονισμένο νερό	\checkmark	\checkmark
Θαλασσινό νερό	\checkmark	\checkmark
Προσομοιωμένη όξινη βροχή (διάλυμα απιονισμένου νερού με 60% H2SO4 και 40% HNO3 ώστε pH=3)	\checkmark	\checkmark
Υδροχλωρικό οξύ 0,5 Ν	\checkmark	_
Υδροχλωρικό οξύ 0,05 Ν	_	\checkmark

Πίνακας 5.4: Διαλύματα εμβάπτισης των γεωπολυμερών

Μηνιαία συλλέγονται 30 mL από τα διαλύματα εμβάπτισης και μετρώνται pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής (Hanna 211 pH/Eh meter) και ηλεκτρική αγωγιμότητα (Hanna EC215 conductivity meter). Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων (Fe, Ni, Ca, Mg, Mn, Cr, Al, Si, Na και K) που εκχυλίζονται από τα εμβαπτιζόμενα γεωπολυμερή λόγω διαλυτοποίησης των πρώτων υλών, μετρώνται με φασματοφωτομέτρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Perkin-Elmer Analyst 100 atomic absorption spectrophotometer). Η αντοχή των εμβαπτιζόμενων γεωπολυμερών σε θλίψη καθώς και η ποσοστιαία μεταβολή βάρους καταγράφονται ανά τρεις μήνες για τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη και ανά δύο μήνες για τα γεωπολυμερή σκωρίας.

Η επιλογή των διαλυμάτων βασίστηκε σε κοινές εφαρμογές του τσιμέντου. Το θαλασσινό νερό χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διάφορες παράκτιες ή υποθαλάσσιες δομικές κατασκευές. Τα οξέα χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών σε βιομηχανικά περιβάλλοντα, όπως εκείνα που επικρατούν σε μεταλλευτικές και μεταλλουργικές περιοχές.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15 °C και 60 °C, καθώς και δοκιμές αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 800 °C) για χρονικό διάστημα 6 ωρών. Σε κάθε περίπτωση, μετά το πέρας των δοκιμών, μετρήθηκε η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.

Στα Σχήματα 5.7 και 5.8 απεικονίζονται, αντίστοιχα, γεωπολυμερή σκωρίαςκαολινίτη και γεωπολυμερή σκωρίας κατά τον πρώτο μήνα των δοκιμών, που έχουν εμβαπτιστεί σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής και υδροχλωρικού οξέος. Μέχρι και τον τελευταίο μήνα των δοκιμών δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην εξωτερική εμφάνιση των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό και διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, όπως και σε αυτά που υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης.



Σχήμα 5.7: Γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής και υδροχλωρικού οξέος 0,5 Ν (αριστερά προς δεξιά)



Σχήμα 5.8: Γεωπολυμερή σκωρίας εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής και υδροχλωρικού οξέος 0,05 Ν (αριστερά προς δεξιά)

Αντίθετα, στα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (Σχήμα 5.9) παρατηρήθηκε σταδιακή αλλαγή στο χρώμα τους ακόμη και μετά από μερικές μόλις ημέρες εμβάπτισης, όπως είναι φανερό και από το Σχήμα 5.7. Παρόμοια συμπεριφορά, σε μικρότερη όμως έκταση, παρατηρείται και για τα γεωπολυμερή σκωρίας τα οποία εμβαπτίστηκαν στο λιγότερο διαβρωτικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,05 N (Σχήμα 5.8). Αξίζει να αναφερθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις, το διάλυμα απέκτησε ζελατινώδη υφή λόγω μερικής διαλυτοποίησης των φάσεων των εμβαπτίζομένων γεωπολυμερών.





5.5 Δοκιμές σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων

5.5.1 Προσθήκη βαρέων μετάλλων σε γεωπολυμερή σκωρίας

Η επίδραση βαρέων μετάλλων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας διερευνήθηκε μέσω προσθήκης Pb, Cu, Ni ή Cr σε μορφή νιτρικών ή θειϊκών αλάτων. Τα παραπάνω μέταλλα προστέθηκαν σε ποσοστό 0,5, 1, 2, 2,5 και 3 % κ.β. και η κωδικοποίηση που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 5.5. Δοκιμές σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων έχουν πραγματοποιηθεί επίσης για γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας ή σκωρίας υψικαμίνων από άλλες ερευνητικές ομάδες (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999b; Deja, 2002; Palomo and Palacios, 2003).

Κωδικοποίηση	Περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα
PBS	0,5-3 % κ.β. Pb από PbSO4
PBN	0,5-3 % κ.β. Pb από Pb(NO ₃) ₂
CUS	0,5-3 % κ.β. Cu από CuSO4.5H2O
CUN	0,5-3 % κ.β. Cu από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O
NIS	0,5-3 % κ.β. Ni από NiSO4.6H2O
NIN	0,5-3 % κ.β. Ni ano Ni(NO3)2.6H2O
CRS	0,5-3 % κ.β. Cr από Cr ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O
CRN	0,5-3 % κ.β. Cr από Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O

Πίνακας 5.5: Κωδικοποίηση γεωπολυμερών που περιέχουν βαρέα μέταλλα

5.5.2 Δοκιμή TCLP

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε το 1986 από την EPA (Environmental Protection Agency) (TCLP, 1990) ώστε να προκύψουν επαναλήψιμα αποτελέσματα τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρυπαντές. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων που προστίθενται στα γεωπολυμερή σκωρίας και κατ' επέκταση ο βαθμός σταθεροποίησής τους.

Τα γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.2, ενώ προστέθηκε επιπλέον 0,5% Pb, Cu, Cr ή Ni σε μορφή θειϊκών ή νιτρικών αλάτων. Στη συνέχεια τα γεωπολυμερή ωρίμασαν για 2 ημέρες και θερμάνθηκαν για 48 ώρες στους 80 °C. Ακολούθησε γήρανση 7 ημερών πριν τις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Μετά τη θραύση τα γεωπολυμερή λειοτριβήθηκαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τις δοκιμές TCLP.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Κομνίτσας, 2007). Το γεωπολυμερές λειοτριβείται ώστε να διέρχεται από κόσκινο 9,5 mm, η ειδική επιφάνειά του να είναι ίση ή μεγαλύτερη από 3,1 cm²/g ή το υλικό να είναι μικρότερο από 1 cm στη μικρότερή του διάσταση. Εάν η επιφάνειά του είναι μικρότερη ή το μέγεθός του μεγαλύτερο από αυτό που προαναφέρθηκε, τότε το υλικό πρέπει να λειοτριβηθεί περαιτέρω.

Στη συνέχεια επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης. Ζυγίζονται 5 g του γεωπολυμερούς (μέγεθος κόκκου <1 mm), προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και καταγράφεται η ένδειξη του pH. Η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.

Καταγράφεται εκ νέου η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCl, ακολουθεί πολφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50° C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1° διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5 χρησιμοποιείται το 2° διάλυμα εκχύλισης.

Το 1° διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 4,93±0,05. Το 2° διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 2,88±0,05.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, αναμιγνύεται με το γεωπολυμερές, σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος. Η φιάλη τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18 ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων σε συσκευή ατομικής απορρόφησης.

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας αποβλήτων. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια

συγκεντρώσεων (mg/L) επιλεγμένων τοξικών συστατικών σε παραγόμενα εκχυλίσματα με βάση τη δοκιμή TCLP, παρατίθενται στον Πίνακα 5.6 (Kiely, 1997).

Αρίθμηση τοξικού αποβλήτου (κατά ΕΡΑ)	Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
D004	Αρσενικό	5,0
D005	Βάριο	100,0
D006	Κάδμιο	1,0
D007	Χρώμιο	5,0
D008	Μόλυβδος	5,0
D009	Υδράργυρος	0,2
D010	Σελήνιο	1,0
D011	Άργυρος	5,0
D012	Endrin	0,02
D013	Lindane	0,4
D018	Βενζόλιο	0,5
D021	Χλωροβενζόλιο	100,0
D022	Χλωροφόρμιο	6,0
D023	Κρεζόλη	200,0
D038	Πυριδίνη	5,0
D040	Τριχλωροαιθυλένιο	0,5
D043	Χλωριούχο βινύλιο	0,2

Πίνακας 5.6: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών (mg/L) (Kiely, 1997)

5.6 Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης

Η μορφολογία των γεωπολυμερών καθώς και οι μηχανισμοί με τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις διερευνήθηκαν μέσω κατάλληλων μεθόδων ορυκτολογικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (X Ray Diffraction - XRD), οπτικής μικροσκοπίας ανακλωμένου φωτός, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis - TG).

5.6.1 XRD

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών

υλικών. Είναι επίσης χρήσιμη όσον αφορά στον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων ορυκτών που πιθανόν να βρίσκονται σε ένα δείγμα και παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-Χ. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-Χ είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας α) ίδιας συχνότητας όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και β) μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενοή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες.

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων-Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d. Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων-Χ διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί.

Θεωρώντας ότι παράλληλες ακτίνες-Χ (Α1, Α2) προσπίπτουν υπό γωνία θ πάνω σε ομάδα ισαπεχόντων κατά απόσταση d και παράλληλων μεταξύ τους πλεγματικών επιπέδων (Ε1, Ε2, Ε3), παρατηρείται ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας (Σχήμα 5.10). Μετρώντας τη διαφορά αυτή με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-Χ, προκύπτει η εξίσωση [5.2] γνωστή ως εξίσωση του BRAGG.

$n\cdot\lambda=2d\cdot\eta\mu\theta$ [5.2]

Για κάθε ακέραιο αριθμό η προκύπτει κατά την ανάκλαση θετική συμβολή των ακτίνων-Χ. Όταν το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ είναι σταθερό (μονοχρωματική ακτινοβολία), είναι δυνατό να προσδιοριστεί η απόσταση d υπολογίζοντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή.



Σχήμα 5.10: Ανάκλαση ακτίνων-Χ στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

Η μέθοδος του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων, στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή.

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1 g το κάθε ένα. Το επίπεδο παρασκεύασμα που προκύπτει σε κάθε περίπτωση τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ. Το επίπεδο του παρασκευάσματος είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min, ώστε ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας.

Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-Χ προερχόμενων από τη λυχνία, ώστε να ισχύει για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG. Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-Χ με σταθερή ταχύτητα είναι δυνατό να καταγραφούν επακριβώς οι ανακλάσεις και οι εντάσεις αυτών, που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d. Η εικόνα που προκύπτει είναι ανάλογη εκείνης που απεικονίζεται σε ένα φιλμ (Κωστάκης, 1999).

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως 70° 2θ, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

5.6.2 Οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός

Η οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός είναι μια μέθοδος οπτικού προσδιορισμού ισότροπων και ανισότροπων στερεών ουσιών (Bayer, 1977). Για τη μικροσκοπική εξέταση των γεωπολυμερών σε πραγματικές μεγεθύνσεις χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός, τύπου POL JENALAB Aus Jena και ψηφιακή κάμερα, στο εργαστήριο Πετρολογίας & Οικονομικής Γεωλογίας. Παρασκευάστηκαν στιλπνές τομές καθώς και στιλπνές λεπτές τομές. Το πάχος των λεπτών τομών είναι συνήθως 30-40 μm. Η παρατήρηση έγινε μέσω ξηρού αντικειμενικού φακού ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως σε μικρές μεγεθύνσεις.

5.6.3 SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια μέθοδος υψηλής ανάλυσης και χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια, όπως το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί ορατό φως. Τα πλεονεκτήματα της SEM σε σχέση με την οπτική μικροσκοπία έγκεινται στη μεγαλύτερη μεγέθυνση (έως 100.000χ) και το μεγαλύτερο βάθος πεδίου δράσης, ενώ επιτρέπεται η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων σε κλίμακα mm έως μm. Στα πλεονεκτήματα επίσης, περιλαμβάνονται η πολύ απλή προετοιμασία του δείγματος και το γεγονός ότι δεν απαιτείται συλλογή πλήθους δεδομένων (Flewitt and Wild, 1994; Watt, 1997).

Τόσο με τη μέθοδο ανακλώμενων όσο και με τη μέθοδο δευτερογενών ηλεκτρονίων προκύπτουν ευδιάκριτες εικόνες όσον αφορά στην τοπογραφία της επιφάνειας και στη σύσταση των υλικών. Ωστόσο, στη δεύτερη μέθοδο η εικόνα χαρακτηρίζεται από τοπογραφική αντίθεση, ενώ στην πρώτη μέθοδο είναι περισσότερο ευαίσθητη κατά την ανίχνευση ατομικής πυκνότητας που αποτελεί συνάρτηση του ατομικού αριθμού και της πυκνότητας των κόκκων του δείγματος (Flewitt and Wild, 1994; Watt, 1997; Mouret et al., 2001). Η ένταση της δέσμης των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού των στοιχείων του δείγματος και της πυκνότητάς του. Ανάλογα με τον σκοπό της παρατήρησης μπορεί να προκύψει μια μικροσκοπική εικόνα ή μια στοιχειακή κατανομή του δείγματος (Bentz and Stutzman, 1994; Mouret et al., 1999).

Η SEM παρέχει καλή φυσική περιγραφή της μορφολογίας του gel των γεωπολυμερών, το οποίο δεν μπορεί να περιγραφεί επιτυχώς από διάφορες άλλες τεχνικές. Η παρατήρηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Πετρολογίας & Οικονομικής Γεωλογίας. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL JSM-5400 εξοπλισμένο με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων-Χ διασπειρόμενης ενέργειας (EDS, Oxford Energy Dispersive X-ray), το οποίο είναι κατάλληλο για ποιοτική στοιχειακή ανάλυση (element mapping). Τα γεωπολυμερή λειοτριβούνται σε μέγεθος περίπου έως 5 mm και παρασκευάζονται στιλπνές τομές για παρατήρηση. Επειδή είναι κακοί ηλεκτρικοί αγωγοί πρέπει να επικαλυφθούν με άνθρακα (ή χρυσό κατά περίπτωση), καθώς μόνο τα ηλεκτρικά αγώγιμα δείγματα μπορούν να αναλυθούν μικροσκοπικά μέσω της SEM (Sas et al., 1990).

5.6.4 FTIR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό της χημικής δομής ανόργανων ενώσεων, μέσω καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος. Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να λάβουν χώρα όταν τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα που αποτελεί μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, σύμφωνα με το Σχήμα 5.11. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν κυρίως τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Η FTIR μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών (στερεών, υγρών ή αερίων) που περιέχονται σε ένα άγνωστο μίγμα (Pecsok et al., 1980).

Το φάσμα της FTIR για τις καθαρές ενώσεις είναι γενικά μοναδικό και παρομοιάζεται με «μοριακό αποτύπωμα». Οι οργανικές ενώσεις εμφανίζουν πολύ πλούσιο και λεπτομερές φάσμα σε αντίθεση με τις ανόργανες των οποίων το φάσμα είναι αρκετά πιο απλό. Για τον προσδιορισμό ασυνήθιστων ενώσεων, η FTIR χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές (π.χ. XRD, NMR, φασματομετρία μάζας, φασματοσκοπία εκπομπών). Επίσης, δεδομένου ότι η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, η ίδια τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτικές αναλύσεις.



Σχήμα 5.11: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (<u>www.astro.noa.gr/</u>)

Το φάσμα των διαφόρων ενώσεων εξηγείται με βάση τις συχνότητες γνωστών ζωνών. Αν και οι ζώνες συχνοτήτων εμφανίζονται σε στενά όρια, διάφορες παρεμβολές μπορεί να προκαλέσουν μετατόπισή τους είτε λόγω ηλεκτραρνητικότητας των γειτονικών ζωνών ή ατόμων, είτε λόγω της γεωμετρίας του μορίου. Οι χημικοί δεσμοί μερικές φορές μπορεί να σχετίζονται με περισσότερες από μια ζώνες απορρόφησης. Δηλαδή δύο ή περισσότεροι χημικοί δεσμοί που συνήθως απορροφούν στην ίδια περιοχή μπορούν να διαχωριστούν μεταξύ τους μέσω άλλων χαρακτηριστικών υπέρυθρων ζωνών, οι οποίες εμφανίζονται σε περιοχές που δεν αλληλεπικαλύπτονται (Socrates, 2001).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων έχει διαφορετικές επιδράσεις στους ατομικούς και μοριακούς δεσμούς. Η υψηλότερη ενέργεια της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκαλεί μεταπτώσεις των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων στις εξωτερικές τροχιές των ατόμων, οι οποίες εμφανίζονται ως ζώνες απορρόφησης στο τελικό φάσμα. Ωστόσο, όταν μόρια ή ομάδες ατόμων διεγείρονται από ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας παρατηρούνται μόνο παλμικές και περιστροφικές κινήσεις.

Τα μόρια ή οι ομάδες ατόμων με ισχυρούς δεσμούς βρίσκονται σε διαρκή κίνηση, παλλόμενα και περιστρεφόμενα περί του κέντρου βαρύτητάς τους. Οι συχνότητες αυτών των περιοδικών κινήσεων είναι συγκεκριμένες για κάθε ομάδα ατόμων. Σε μια ομάδα ατόμων, κάθε διατομικός δεσμός μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ελατήριο το οποίο δονείται σε καθορισμένη συχνότητα. Εκτός της γραμμικής παλμικής κίνησης παρατηρούνται καμπτικές και στρεπτικές κινήσεις. Κατά συνέπεια σε ένα σύμπλεγμα μορίων που περιλαμβάνει πολλούς τύπους ατόμων με διαφορετικά σθένη και γωνίες δεσμών, οι τελικές κινήσεις μπορούν να συγκριθούν με εκείνες ενός πολύπλοκου συστήματος που βρίσκεται σε συνεχή παλμική κίνηση. Εκτός από τις συχνότητες των θεμελιωδών δονήσεων, συνήθως εμφανίζονται στο φάσμα αδύναμες αρμονικές δονήσεις (harmonics ή overtones) και συνδυαστικές ζώνες (combination bands) οι οποίες προκύπτουν ως άθροισμα ή διαφορά μεταξύ δύο ή περισσοτέρων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων.

Οι συχνότητες κίνησης για ζεύγη συνδεόμενων ατόμων συμβάλλουν σημαντικά στο υπέρυθρο φάσμα και για την απλή περίπτωση ενός διατομικού μορίου Α-Β, η συχνότητα δίνεται θεωρητικά από την εξίσωση [5.3]:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$
 [5.3]

όπου ν: κυματαριθμός (cm⁻¹), k: σταθερά δύναμης (dynes/cm), c: ταχύτητα φωτός, μ: ανηγμένη μάζα του συστήματος Α-Β [M_{Ax}M_B]/[M_A+M_B] (Zussman, 1967).

Οι ζώνες απορρόφησης θεωρείται ότι έχουν δύο προελεύσεις, δηλαδή τις θεμελιώδεις δονήσεις (fundamental vibrations) από α) χημικούς δεσμούς όπως C=O, C=C, C=N, $-CH_2-$, $-CH_3$ και β) σκελετικούς δεσμούς όπως οι σκελετικές αλυσίδες μορίων, π.χ. C-C-C-C. Οι ζώνες απορρόφησης μπορούν επίσης να προκύψουν από δονήσεις τάσης (stretching vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές του μήκους του δεσμού (Σχήμα 5.12) ή από δονήσεις κάμψης (deformation ή bending vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές της γωνίας του δεσμού (Σχήμα 5.13). Κάθε μια από τις δονήσεις αυτές, σε ορισμένες περιπτώσεις προκύπτει από συμμετρικές (symmetric) ή ασύμμετρες (asymmetric) δονήσεις (Socrates, 2001).

Όλα τα παραπάνω διευκρινίζονται μέσω των Σχημάτων 5.12 και 5.13, όπου απεικονίζονται οι τρόποι δόνησης της ομάδας του μεθυλενίου CH₂. Γενικότερα κάθε άτομο που ενώνεται με άλλα δύο άτομα, δηλαδή κάθε ομάδα της μορφής AX₂ (π.х. NH₂, NO₂) θα υφίσταται συγκρίσιμες δονήσεις (Socrates, 2001).



Σχήμα 5.12: Δονήσεις τάσης του CH₂ (Socrates, 2001)

Κάμψεις εντός ετ	τός επιπέδου (in-plane) Κάμψεις εκτός επιπέδου		έδου (out-of-plane)
	R>	⊕	⊕ ⊕
	H ↓ H	H H	H H
C	С	С	С
Δονήσεις ψαλιδιού	Δονήσεις αιώρησης	Δονήσεις συστροφής	Δονήσεις σείσης
(scissoring)	(rocking)	(twisting)	(wagging)

Σχήμα 5.13: Δονήσεις κάμψης του CH₂ (με [⊕] απεικονίζεται η κίνηση επάνω από το επίπεδο της σελίδας και με ^Θ η κίνηση κάτω από αυτό) (Socrates, 2001)

Οι ζώνες δόνησης λόγω τάσης των χημικών δεσμών εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες από εκείνες που οφείλονται σε κάμψη. Αυτό συμβαίνει διότι απαιτείται περισσότερη ενέργεια προκειμένου να επιμηκυνθεί η ομάδα των μορίων παρά να καμφθεί, δεδομένου ότι η δύναμη του δεσμού αντιστέκεται στην αλλαγή. Γενικότερα οι δονήσεις των μορίων πραγματοποιούνται συλλογικά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις διαχωρίζονται σε δονήσεις ανά τμήματα του μορίου (ομάδες ή άτομα) ώστε να απλοποιηθεί η ερμηνεία του φαινομένου. Ένα γραμμικό μόριο (όπου όλα τα άτομα βρίσκονται σε ευθεία αλυσίδα στο χώρο, π.χ. CO_2) το οποίο αποτελείται από N άτομα, θα εμφανίζει 3N - 5 θεμελιώδεις δονήσεις. Ένα μη γραμμικό μόριο με N άτομα θα εμφανίζει 3N - 6 θεμελιώδεις δονήσεις. Σε μια τέτοια απλή προσέγγιση το μόριο θεωρείται απομονωμένο, δηλαδή αγνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων καθώς και οι δονήσεις του πλέγματος. Η συχνότητα δόνησης ενός δεσμού αναμένεται να αυξηθεί με την αύξηση της έντασης του δεσμού ή να μειωθεί με την αύξηση της μάζας των ανάλογων ατόμων. Για παράδειγμα, όσον αφορά στους δεσμούς η συχνότητα δόνησης αυξάνει με τη σειρά C-C < C=C < C=C, ενώ όσον αφορά στη μάζα η συχνότητα δόνησης μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: H-F > H-Cl > H-Br > H-I.

Η απουσία μιας συγκεκριμένης ζώνης απορρόφησης από το φάσμα μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι απουσιάζουν ή υπάρχουν λίγες από τις συγκεκριμένες δομικές μονάδες, με αποτέλεσμα το ανιχνεύσιμο σήμα να είναι χαμηλής έντασης. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η καθαρότητα του δείγματος. Όσα πιο πολλά συστατικά έχει ένα δείγμα τόσο πιο πολύπλοκο είναι το φάσμα και επομένως πιο δύσκολη η ανάλυσή του (Socrates, 2001).

Για την ανάλυση με τη μέθοδο FTIR, τα γεωπολυμερή λειοτριβούνται ώστε να αποφεύγεται η σκέδαση του προσπίπτοντος φωτός (Pecsok et al., 1980). Έπειτα, ακολουθεί ανάμιξη του υλικού με βρωμιούχο κάλιο KBr (είναι διαυγές κατά την υπέρυθρη φασματοσκοπία) ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα, η οποία στη συνέχεια συμπιέζεται σε λεπτούς σβώλους (pellets). Για την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000 και κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) Specac Model 7009 με ZnSe παράθυρα (part No. 7096), στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων.

5.6.5 TG

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση παρέχει πληροφορίες όσον αφορά σε χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Μέσω της τεχνικής αυτής μετράται η απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων.

Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας της μεθόδου, μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Η διαφορά θερμοκρασίας αποτελεί ένδειξη του είδους της μεταβολής που λαμβάνει χώρα στο δείγμα (ενδοθερμική ή εξωθερμική αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων), καθώς και του μεγέθους της μεταβολής αυτής.

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά ώστε να καθοριστεί η ολοκλήρωση των σταδίων απώλειας βάρους ή να διαχωριστούν οι καμπύλες TG που τυχόν αλληλεπικαλύπτονται (Willard et al., 1981).

Η θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Τα γεωπολυμερή λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος μερικών μm και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA 6 και το λογισμικό Pyris. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης φτάνει τους 950 °C με ρυθμό 10 °C/min. Για τα γεωπολυμερή που περιέχουν γυαλί, η μέγιστη θερμοκρασία φτάνει τους 700 °C ώστε να αποφευχθεί ενδεχόμενη τήξη με αποτέλεσμα να καταστραφεί ο δειγματοφορέας. Το άζωτο (22 mL/min) χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο απομακρύνοντας τα πτητικά και αέρια προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που ενδεχομένως λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών κυρίως από σκωρίες σιδηρονικελίου αλλά και άλλες πρώτες ύλες ή/και προσθετικά υλικά. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν και καθορίζουν την αντοχή των γεωπολυμερών είναι η συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων αλκαλίων και του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία και τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών, ο χρόνος ωρίμανσης (pre-curing), η θερμοκρασία θέρμανσης, η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης, η περιεκτικότητα σε νερό καθώς και η % κ.β. προσθήκη Pb, Cu, Ni ή Cr σε μορφή νιτρικών ή θειϊκών αλάτων. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μελετήθηκε μέσω εμβάπτισής τους σε διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα και προσδιορισμού των κλασμάτων των επικίνδυνων στοιχείων που διαλυτοποιούνται.

6.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή

6.1.1 Επίδραση αλκαλίων

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος NaOH ή KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας. Οι δύο καμπύλες έχουν παρόμοια μορφή και οι βέλτιστες τιμές των συγκεντρώσεων KOH ή NaOH κυμαίνονται στο ίδιο εύρος. Ωστόσο, τα γεωπολυμερή που παράγονται με χρήση διαλύματος KOH παρουσιάζουν γενικά καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με εκείνα που παράγονται χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH.



Σχήμα 6.1: Επίδραση συγκέντρωσης NaOH ή KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Η χρήση διαλύματος ΚΟΗ οδηγεί σε υψηλότερες αντοχές που φτάνουν ακόμη και τα 50 MPa. Η βέλτιστη τιμή της αντοχής επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση του διαλύματος ΚΟΗ είναι περίπου 8 M. Ωστόσο όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 4 και 8 M η αντοχή των γεωπολυμερών ξεπερνά τα 40 MPa, ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 8 M η αντοχή μειώνεται σταδιακά. Η χρήση περίσσειας ΚΟΗ δε συντελεί στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων, είτε διότι η περίσσεια δεν αντιδρά με τις πρώτες ύλες είτε διότι συμβάλλει στο σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής.

Αφ΄ ετέρου, όταν χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας είναι αρκετά χαμηλότερη και δεν ξεπερνά τα 25 MPa. Η υψηλότερη αντοχή επιτυγχάνεται για συγκεντρώσεις NaOH 4-6 M, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης προκαλεί σταδιακή μείωση της αντοχής. Όταν δεν χρησιμοποιείται αλκαλικό διάλυμα NaOH ή KOH το γεωπολυμερικό μίγμα χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες με συνέπεια να μη στερεοποιείται και τα γεωπολυμερή που προκύπτουν παρουσιάζουν πολύ χαμηλή αντοχή (0,22 MPa).

Σε κάθε περίπτωση, το υδροξείδιο του αλκαλίου που χρησιμοποιείται προκαλεί μερική διαλυτοποίηση του Si και του Al που περιέχονται στις πρώτες ύλες ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση και να σχηματιστούν γεωπολυμερικές δομές. Περίσσεια νατρίου στο σύστημα προκαλεί μείωση του λόγου Si/Na, παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή (Panias et al., 2007; Maragkos et al., 2009).

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν και με προηγούμενες έρευνες. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη αποκτούν υψηλότερες αντοχές όταν η ενεργοποίηση γίνεται με προσθήκη KOH avτi NaOH (Kong et al., 2008). Σύμφωνα με άλλες έρευνες (Xu and Van Deventer, 2000a; 2000b; Phair and Van Deventer, 2001), το νάτριο είναι περισσότερο αποτελεσματικό κατά τη διαλυτοποίηση των αργιλο-πυριτικών ενώσεων σε σχέση με το κάλιο, με αποτέλεσμα το μίγμα που προκύπτει από ενεργοποίηση με νάτριο να χαρακτηρίζεται από υψηλότερο ιξώδες και να απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη στερεοποίησή του. Αν και το μίγμα με νάτριο είναι αρχικά πιο εύπλαστο, τα γεωπολυμερή με κάλιο αποκτούν καλύτερες τελικές αντοχές (Xu and Van Deventer, 2000a).

Το Na⁺ με μικρότερο μέγεθος (ατομική ακτίνα 0,98 Å) από το K⁺ (ατομική ακτίνα 1,3 Å), σχηματίζει ζεύγη ισχυρών δεσμών με μικρότερα πυριτικά ολιγομερή (π.χ. μονομερή). Το μεγαλύτερο μέγεθος του K⁺ ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών με τα οποία προτιμά να δημιουργεί δεσμούς η μονάδα Al(OH)⁻₄. Κατά συνέπεια στα διαλύματα KOH, σε σύγκριση με τα διαλύματα NaOH, υπάρχουν περισσότερες πρόδρομες ενώσεις οδηγώντας στο σχηματισμό πιο σταθερών δεσμών και επομένως τα γεωπολυμερή αποκτούν μεγαλύτερη τελική αντοχή (Xu and Van Deventer, 2000b; Phair and Van Deventer, 2002).

Επιπλέον, το γεγονός ότι το K⁺ έχει μικρότερη σφαίρα ενυδάτωσης από το Na⁺ επιτρέπει τη δημιουργία πυκνών δομών μέσω των αντιδράσεων πολυ-συμπύκνωσης ενισχύοντας την τελική αντοχή των γεωπολυμερών (Phair and Van Deventer, 2001). Ωστόσο, τόσο το Na⁺ όσο και το K⁺ μπορούν να επηρεάσουν το βαθμό πολυσυμπύκνωσης, διότι συμμετέχουν σε αντιδράσεις διαλυτοποίησης και ιονισμού (Phair and Van Deventer, 2002).

Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζεται η επίδραση των διαλυμάτων ΚΟΗ και NaOH τα οποία προστίθενται ταυτόχρονα στο γεωπολυμερικό μίγμα. Τα γεωπολυμερή

σκωρίας του Σχήματος 6.2 παρασκευάστηκαν με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.1. Δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις 2 M KOH και 2 M NaOH που οδήγησαν στις χαμηλότερες τιμές αντοχής, καθώς και 8 M KOH και 4 M NaOH για τις οποίες τα γεωπολυμερή απέκτησαν τις υψηλότερες αντοχές. Ως control χρησιμοποιήθηκαν τα γεωπολυμερή σκωρίας με συγκεντρώσεις 2 και 8 M KOH, τα οποία απέκτησαν την χαμηλότερη και υψηλότερη τιμή αντοχής, αντίστοιχα.

Από το Σχήμα 6.2 προκύπτει ότι η ταυτόχρονη χρήση των δύο καυστικών διαλυμάτων ΚΟΗ και ΝαΟΗ, ενισχύει την αντοχή κατά 37% σε σχέση με το control 2 M KOH. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή χρησιμοποιείται διάλυμα 8 M KOH και 4 M NaOH η αντοχή μειώνεται κατά 10% σε σχέση με το control 8 M KOH. Ουσιαστικά, περίσσεια διαλύματος πέραν των 8 M (βέλτιστη συγκέντρωση) έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή.



Σχήμα 6.2: Επίδραση ταυτόχρονης χρήσης διαλυμάτων NaOH και KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τα γεωπολυμερή σκωρίαςκαολινίτη. Η τιμή της αντοχής δεν ξεπερνά τα 17 MPa, όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα με συγκεντρώσεις 2 M KOH και 3 M NaOH, αν και η αύξηση της θερμοκρασίας από 40 σε 80 °C επιδρά θετικά αυξάνοντας στην αντοχή έως και 128% (Komnitsas et al., 2009).

Το Σχήμα 6.3 παρουσιάζει την επίδραση της συγκέντρωσης διαλύματος ΚΟΗ σε σχέση με το ποσοστό του προστιθέμενου διαλύματος Na₂SiO₃, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας. Όταν δεν προστίθεται διάλυμα Na₂SiO₃ κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, το μίγμα απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να στερεοποιηθεί και η τελική τιμή της αντοχής δεν ξεπερνά τα 30 MPa, όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.3. Η προσθήκη 2% διαλύματος Na₂SiO₃ βελτιώνει τις ιδιότητες του μίγματος και η αντοχή που προκύπτει φτάνει έως 50 MPa όταν η συγκέντρωση του διαλύματος KOH είναι 8 Μ. Ελαφρώς υψηλότερες τιμές αντοχής προκύπτουν όταν το ποσοστό προσθήκης του διαλύματος Na₂SiO₃ είναι 8% κ.β. Στην περίπτωση αυτή η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας φτάνει τα 56 MPa όταν η συγκέντρωση του διαλύματος KOH είναι 8 Μ.



Σχήμα 6.3: Επίδραση της συγκέντρωσης διαλύματος ΚΟΗ όταν χρησιμοποιείται διάλυμα Na₂SiO₃ 0, 2 ή 8 % κ.β., στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Το διάλυμα Na₂SiO₃ δρα ως συνδετικό υλικό με αποτέλεσμα οι δομές που προκύπτουν να είναι πιο συνεκτικές. Επιπλέον προσφέρει διαλυτές πυριτικές ενώσεις ενισχύοντας την δημιουργία των δεσμών Si-O-Al και βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και την αντοχή των τελικών προϊόντων (Douglas et al., 1991; Van Jaarsveld et al., 1997; Phair, 2001; Duxson et al., 2005b; Lee and Van Deventer, 2007; Panias et al., 2007; Andini et al., 2008).

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η επίδραση της % κ.β. προσθήκης διαλύματος Na₂SiO₃, μεταξύ 0 και 14%, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας όταν χρησιμοποιείται διάλυμα ΚΟΗ ή NaOH. Η συγκέντρωση του ΚΟΗ ή NaOH μεταβάλλεται σε κάθε περίπτωση ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νερό, ώστε το μίγμα που προκύπτει να είναι εύπλαστο. Το βέλτιστο ποσοστό προσθήκης διαλύματος Na₂SiO₃ είναι περίπου 8% κ.β. είτε χρησιμοποιείται διάλυμα ΚΟΗ (8,7 M) είτε NaOH (12,2 M). Η μέγιστη τιμή της αντοχής φτάνει τα 56 MPa ενώ η προσθήκη διαλύματος Na₂SiO₃ σε ποσοστό μεγαλύτερο του 8% κ.β. προκαλεί σταδιακή μείωση της αντοχής.

6.1.2 Επίδραση προσθετικών υλικών

Προκειμένου να ενισχυθούν οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις μέσω διάθεσης περισσότερων ιόντων Si και Al στο μίγμα, διάφορα προσθετικά υλικά αναμίχθηκαν με τη σκωρία για τη σύνθεση γεωπολυμερών.

6.1.2.1 Καολινίτης, μετακαολινίτης

Η επίδραση των αργιλο-πυριτικών ορυκτών, καολινίτη και μετακαολινίτη, στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη για το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 40 και 80 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.5. Το γεωπολυμερές σκωρίας που έχει παρασκευαστεί στους 80 °C έχει αντοχή σχεδόν 45 MPa, ενώ η προσθήκη καολινίτη ή μετακαολινίτη δεν την ενισχύει. Είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε υψηλότερες τιμές αντοχής για τα γεωπολυμερή σκωρίαςκαολινίτη, ενώ στους 80 °C η αντοχή φτάνει σχεδόν τα 40 MPa. Όταν στα γεωπολυμερή σκωρίας προστίθεται μετακαολινίτης, η αντοχή που προκύπτει είναι σημαντικά χαμηλότερη και μόνο στους 80 °C πλησιάζει τα 20 MPa.



Σχήμα 6.4: Επίδραση % κ.β. προσθήκης διαλύματος Na₂SiO₃ στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας (χρήση KOH ή NaOH)



Σχήμα 6.5: Επίδραση καολινίτη/μετακαολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Η επίδραση της % κ.β. προσθήκης καολινίτη ή μετακαολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας, μελετήθηκε διεξοδικά σε θερμοκρασία 80 °C και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 6.6. Το ποσοστό προσθήκης κυμαίνεται

μεταξύ 0 (control) και 12 % κ.β. Κανένα από τα προστιθέμενα υλικά δεν βελτιώνει την αντοχή των γεωπολυμερών, όπως εξάλλου φαίνεται και από το Σχήμα 6.5. Όσο αυξάνεται το ποσοστό ανάμιξης καολινίτη ή μετακαολινίτη τόσο μειώνεται η αντοχή των γεωπολυμερών φτάνοντας μόλις 17 και 3 MPa, αντίστοιχα, για ποσοστό προσθήκης 12 % κ.β. Η προσθήκη μετακαολινίτη προκαλεί απότομη και συνεχή μείωση της αντοχής. Ακόμη και όταν προστίθεται σε πολύ μικρή ποσότητα, της τάξης του 3% κ.β., η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-μετακαολινίτη δεν ξεπερνά τα 25 MPa.



Σχήμα 6.6: Επίδραση % κ.β. προσθήκης καολινίτη ή μετακαολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν για γεωπολυμερή σκωρίας υψικαμίνουμετακαολινίτη. Τα γεωπολυμερή σκωρίας υψικαμίνου αποκτούν αντοχή της τάξης των 35 MPa, ενώ όταν προστίθεται μετακαολινίτης η αντοχή φτάνει μόλις τα 5 MPa (Buchwald et al., 2007).

Η αξιοσημείωτη μείωση της αντοχής στα γεωπολυμερή σκωρίας-μετακαολινίτη πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική δομή του μετακαολινίτη ο οποίος προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη (κρυσταλλικό υλικό) στους 550 °C για 4 ώρες. Συνοπτικά, αναφέρεται ότι η διεργασία της διάσπασης αρχίζει μέσω απομάκρυνσης της υγρασίας περίπου στους 100-120 °C και ακολουθεί το στάδιο της απομάκρυνσης των ιόντων υδροξυλίου, ενώ ο μετακαολινίτης σχηματίζεται περίπου στους 590 °C (Duxson et al., 2007a; 2007c; Mikowski et al., 2007). Η έψηση αποδυναμώνει τους δεσμούς μεταξύ των κρυστάλλων και της άμορφης φάσης και μειώνει την κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος. Η αμορφία του μετακαολινίτη παρουσιάζεται στα ακτινοδιαγράμματα του Σχήματος 7.1 (Κεφάλαιο 7).

Εξάλλου, η προσθήκη μετακαολινίτη προκαλεί αύξηση του πορώδους με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα νερού για τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Duxson et al., 2007d; Lampris et al., 2009). Η επίπεδη δομή των υπολειμματικών κόκκων του μετακαολινίτη δεν επιτρέπει τη δημιουργία επαρκών διόδων διαφυγής της υγρασίας σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την καταστροφή της γεωπολυμερικής μήτρας (Kong et al., 2007). Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η υψηλή περιεκτικότητα του μίγματος σε Al₂O₃, δηλαδή ο μικρός λόγος SiO₂/Al₂O₃, που οδηγεί σε τελικά προϊόντα με χαμηλή αντοχή (De Silva et al., 2007).

Σύμφωνα με άλλες έρευνες (Palomo et al., 1999a; Xu and Van Deventer, 2002b) η έψηση του καολινίτη μετατρέπει τα οκταεδρικά στρώματα Al σε μια πιο ενεργή τετραεδρική μορφή. Κατά συνέπεια, η αντοχή των γεωπολυμερών που περιέχουν μετακαολινίτη αναμένεται να είναι υψηλότερη σε σχέση με εκείνα που περιέχουν καολινίτη, επειδή τα ιόντα Al διαλυτοποιούνται πιο εύκολα στη δομή του μετακαολινίτη.

Το παραπάνω συμπέρασμα δεν προκύπτει πειραματικά από την παρούσα διδακτορική διατριβή καθώς και από άλλες έρευνες, αποδεικνύοντας ότι η σύνθεση των γεωπολυμερών είναι μια πολύπλοκη διεργασία και δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη διαλυτοποίηση των περιεχόμενων ιόντων (κυρίως Si και Al) και τη συμμετοχή τους σε χημικές αντιδράσεις. Εξάλλου, οι χημικές αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού, λαμβάνουν χώρα κυρίως στις επιφάνειες των σωματιδίων και η στρωματοειδής δομή του καολινίτη παραμένει ανεπηρέαστη καθώς τα σωματίδια συνδέονται μεταξύ τους σε μια συμπαγή μάζα (Van Jaarsveld et al., 2004).

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης με μαγνητική ανάδευση (400 rpm, 40 °C) για τη σκωρία, τον καολινίτη και τον μετακαολινίτη. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1 Ν ΚΟΗ και λόγος στερεού προς υγρό ίσος με 1:20. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.7 και 6.8, απ' όπου προκύπτει ότι η διαλυτοποίηση του μετακαολινίτη είναι αντίδραση πρώτης τάξης και μετά από 24 ώρες περιέχονται στο διάλυμα περίπου 850 mg/L Al. Αντίθετα, την ίδια χρονική περίοδο διαλυτοποιούνται πολύ μικρότερες ποσότητες Al από τον καολινίτη και τη σκωρία, 60 και 70 mg/L Al, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.7: Διαλυτοποίηση Al (mg/L) από καολινίτη, μετακαολινίτη και σκωρία



Σχήμα 6.8: Διαλυτοποίηση Si (mg/L) από καολινίτη, μετακαολινίτη και σκωρία

Η διαλυτοποίηση του Si παρουσιάζει παρόμοια τάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8. Όσον αφορά στο μετακαολινίτη, το Si που έχει διαλυτοποιηθεί μετά από 2 ώρες είναι περίπου 98 mg/L και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου φτάνοντας τα 504 mg/L μετά από 24 ώρες. Οι τιμές των συγκεντρώσεων Si είναι πολύ χαμηλότερες για τον καολινίτη και τη σκωρία και φτάνουν έως 73 και 309 mg/L Si, μετά από 24 ώρες. Θεωρείται, λοιπόν, ότι η περίσσεια Al και Si που παρέχεται στο σύστημα όταν χρησιμοποιείται μετακαολινίτης ως προσθετικό υλικό, δεν αντιδρά πλήρως με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να αποκτά χαμηλή αντοχή σε θλίψη.

Όσον αφορά στη σκωρία μετά από 24 ώρες εκχύλισης η διαλυτοποίηση Al αυξάνεται σταδιακά μέχρι 70 mg/L, ενώ η διαλυτοποίηση Si αυξάνεται απότομα σε 309 mg/L. Αυτό οφείλεται στην υψηλή διαλυτότητα του πυριτίου κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και την ταχεία διαλυτοποίηση του ολιβίνη και του ανορθίτη που περιέχονται στη σκωρία (Mason, 1966).

6.1.2.2 Ποζολάνη, χαλαζιακή άμμος, οξείδιο του ασβεστίου

Η επίδραση της ποζολάνης σε ποσοστό προσθήκης 5% κ.β. στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας μετά από αλκαλική ενεργοποίηση και θέρμανση για 48 ώρες στους 40, 60 και 80 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.9. Στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται, για λόγους σύγκρισης, η επίδραση της προσθήκης 5% κ.β. καολινίτη στην αντοχή. Η προσθήκη ποζολάνης έχει ως αποτέλεσμα μείωση της αντοχής πάνω από 50 % σε σχέση με το control γεωπολυμερές για το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Η αντοχή που προκύπτει κυμαίνεται μεταξύ 12 και 20 MPa. Η προσθήκη καολινίτη οδηγεί σε υψηλότερες αντοχές και στους 80 °C η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη φτάνει τα 43 MPa πλησιάζοντας την αντοχή του control γεωπολυμερούς.

Η επίδραση της χαλαζιακής άμμου ή του CaO σε ποσοστό προσθήκης 5, 10 και 20% κ.β. στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.10. Η προσθήκη χαλαζιακής άμμου βελτιώνει την αντοχή σε θλίψη, σε όλες τις περιπτώσεις, η οποία φτάνει περίπου τα 60 MPa. Η αντοχή μειώνεται ελάχιστα όταν το ποσοστό ανάμιξης της χαλαζιακής άμμου αυξάνεται από 5 σε 20% κ.β. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το διάλυμα ενεργοποίησης δεν επαρκεί
ώστε να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις με τη χαλαζιακή άμμο και να σχηματιστούν οι αντίστοιχοι ισχυροί γεωπολυμερικοί δεσμοί. Η κοκκομετρία της χαλαζιακής άμμου έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι δεν επηρεάζει ουσιαστικά την αντοχή των γεωπολυμερών. Θεωρείται ότι σε κάθε περίπτωση λόγω των ισχυρά αλκαλικών συνθηκών (pH=13) προσφέρεται στο διάλυμα η απαραίτητη ποσότητα πυριτίου ώστε να σχηματιστούν γεωπολυμερικές δομές (Zaharaki and Komnitsas, 2009).



Σχήμα 6.9: Επίδραση 5 % κ.β. προσθήκης ποζολάνης ή καολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



Σχήμα 6.10: Επίδραση % κ.β. προσθήκης χαλαζιακής άμμου ή CaO στην αντοχή των γεωπολυμερών

Η προσθήκη CaO μειώνει βαθμιαία και σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, όταν το ποσοστό ανάμιξης αυξάνεται από 5 σε 20% κ.β. Η μέγιστη τιμή της αντοχής δεν ξεπερνά τα 25 MPa. Στην περίπτωση αυτή η

περίσσεια ασβεστίου δεσμεύει σημαντική ποσότητα διαθέσιμου πυριτίου του συστήματος σχηματίζοντας ασθενείς γραμμικές αλυσίδες και συνεπώς οι εναπομένουσες ποσότητες πυριτίου δεν επαρκούν ώστε να σχηματιστεί το γεωπολυμερικό gel (Yip et al., 2008a).

Αν και η διαλυτοποίηση επιταχύνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, η παρουσία ασβεστίου δεν επιτρέπει το σχηματισμό του τρισδιάστατου γεωπολυμερικού πλέγματος. Δηλαδή τα γεωπολυμερή που δεν περιέχουν ασβέστιο εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες (MacKenzie et al., 2007; Temuujin et al., 2009). Ωστόσο, η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε ασβέστιο καθώς και η μορφή με την οποία προστίθεται (CaO, CaCO₃ κλπ) φαίνεται ότι επηρεάζουν την αντοχή των τελικών προϊόντων, αν και ο ακριβής ρόλος του διαθέσιμου ασβεστίου κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

6.1.2.3 Ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύς

Προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας (Μεγαλόπολης, Πτολεμαΐδας) ή της ερυθράς ιλύος μέσω της σύνθεσης γεωπολυμερών, τα απόβλητα αυτά αναμίχθηκαν με σκωρία σιδηρονικελίου σε ποσοστά 20 και 50% κ.β. Η επίδρασή τους στην αντοχή των τελικών προϊόντων, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.11.



Σχήμα 6.11: Επίδραση % κ.β. προσθήκης ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) Μεγαλόπολης, Πτολεμαΐδας ή ερυθράς ιλύος (Ε.Ι.) στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-τέφρας είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με το control γεωπολυμερές σκωρίας. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης μειώνει σημαντικά την αντοχή και όταν το ποσοστό ανάμιξης φτάνει έως 50 % κ.β. τα γεωπολυμερή αποκτούν μηδενική αντοχή. Η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-τέφρας Πτολεμαΐδας δεν ξεπερνά τα 4 MPa, ενώ η αντίστοιχη αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-ερυθράς ιλύος πλησιάζει τα 15 MPa. Τόσο η σκωρία όσο και τα προστιθέμενα απόβλητα αποτελούνται από οξείδια με διαφορετικό βαθμό διαλυτότητας και επομένως τα ιόντα πυριτίου και αργιλίου που προστίθενται στο σύστημα και μπορούν να συμμετάσχουν σε γεωπολυμερικές αντιδράσεις, δεν μπορούν να προσδιοριστούν σε κάθε περίπτωση με ακρίβεια.

Από τα Σχήματα 6.5, 6.6 και 6.9-6.11 προκύπτει ότι η προσθήκη καολινίτη, μετακαολινίτη, ποζολάνης, CaO, ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης / Πτολεμαΐδας ή ερυθράς ιλύος δε συμβάλλει στο σχηματισμό ισχυρών γεωπολυμερικών δεσμών. Οι ποσότητες ιόντων πυριτίου και αργιλίου που διαλυτοποιούνται από τα προσθετικά υλικά δεν συμμετέχουν ουσιαστικά στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, όπως παρατηρείται και από τις ορυκτολογικές αναλύσεις με XRD και SEM (Κεφάλαιο 7), με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να αποκτούν χαμηλή αντοχή.

6.1.2.4 Γυαλί

Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών όταν αυξάνεται η % κ.β. περιεκτικότητα σε γυαλί και μειώνεται αντίστοιχα η % κ.β. περιεκτικότητα σε σκωρία. Για λόγους σύγκρισης, στο ίδιο σχήμα παριστάνεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών σκωρίας και γυαλιού. Η προσθήκη γυαλιού έως 50% κ.β. πρακτικά δε βελτιώνει την αντοχή των γεωπολυμερών, η οποία κυμαίνεται γύρω στα 52 MPa. Καθώς αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα γυαλιού έως 90% κ.β. η τελική αντοχή αυξάνεται σταδιακά έως 64 MPa. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη μόνο γυαλί και διάλυμα ενεργοποίησης αποκτούν πολύ υψηλή αντοχή η οποία φτάνει σχεδόν τα 125 MPa. Η ομοιογένεια και η χαρακτηριστική άμορφη φύση του γυαλιού θεωρείται ότι συντελούν στη δημιουργία εξαιρετικά ισχυρών δεσμών όπως συμβαίνει στις τριοδιάστατες αργιλο-πυριτικές δομές.



Σχήμα 6.12: Μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με την % κ.β. περιεκτικότητα σε γυαλί

Η επίδραση της προσθήκης 20% κ.β. καολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών γυαλιού που παρασκευάζονται σε θερμοκρασίες 40, 60 και 80 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.13. Για λόγους σύγκρισης απεικονίζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών γυαλιού. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη καολινίτη προκαλεί μείωση της αντοχής η οποία μόλις ξεπερνά τα 35 MPa μετά από θέρμανση στους 80 °C. Στους 40 °C η τελική αντοχή φτάνει μόλις

τα 10 MPa. Ο καολινίτης δεν αντιδρά πλήρως στις συγκριμένες συνθήκες σύνθεσης, τα ιόντα Si και Al που διαλυτοποιούνται δε συμμετέχουν στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού και η αντοχή που προκύπτει είναι σχετικά χαμηλή. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, όπως είναι φανερό από το Σχήμα 6.5.

Από το Σχήμα 6.13 προκύπτει επίσης η θετική επίδραση της αυξανόμενης θερμοκρασίας θέρμανσης των γεωπολυμερών γυαλιού και γυαλιού-καολινίτη. Η αντοχή των γεωπολυμερών γυαλιού αυξάνεται περίπου κατά 30%, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από 40 σε 60 °C, ενώ επιπλέον αύξηση της αντοχής κατά 50% παρατηρείται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω έως τους 80 °C.



Σχήμα 6.13: Επίδραση προσθήκης 20% κ.β. καολινίτη στην αντοχή των γεωπολυμερών γυαλιού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θέρμανσης

6.1.3 Σύσταση μίγματος

Στον Πίνακα 6.1 απεικονίζονται τα ποσοστά ανάμιξης % κ.β. των πρώτων υλών και των διαλυμάτων ενεργοποίησης με στόχο να μελετηθεί η επίδρασή τους στην αντοχή των γεωπολυμερών. Τα control γεωπολυμερή παριστάνονται με το γράμμα C, ενώ στις υπόλοιπες στήλες του Πίνακα 6.1 τα γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν τροποποιώντας τα ποσοστά ανάμιξης % κ.β. καολινίτη, διαλύματος KOH και διαλύματος Na₂SiO₃. Για παράδειγμα στο γεωπολυμερές (1/3)*C τα ποσοστά ανάμιξης % κ.β. καολινίτη, διαλύματος KOH και διαλύματος Na₂SiO₃ μειώνονται κατά 1/3 σε σχέση με τη σύσταση του control γεωπολυμερούς C. Σε κάθε περίπτωση τα ποσοστά νερού και σκωρίας μεταβάλλονται ελάχιστα ώστε να προκύπτει ένα εύπλαστο μίγμα. Μερικά από τα γεωπολυμερή, μετά τη σύνθεσή τους αφέθηκαν να ωριμάσουν για 2 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια θερμάνθηκαν για 48 ώρες στους 80 °C. Η γήρανση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 7 ημέρες.

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 6.14 όταν τα ποσοστά των τριών συστατικών που μεταβάλλονται είναι χαμηλά [(1/3)*C και (1/2)*C] η αντοχή των γεωπολυμερών είναι επίσης χαμηλή, περίπου της τάξης των 10 MPa. Με την αύξηση των ποσοστών αυτών [(3/2)*C και 2*C] παρατηρείται σημαντική αύξηση της αντοχής φτάνοντας σε τιμές παραπλήσιες με του control. Από το Σχήμα 6.14 προκύπτει επίσης η θετική επίδραση του χρόνου ωρίμανσης των γεωπολυμερών για 2 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν από τη θέρμανσή τους, όπως παρουσιάζεται αναλυτικότερα στη συνέχεια (ενότητα 6.1.4).

	С	$\frac{1}{3}$ *C	$\frac{1}{2}$ *C	$\frac{3}{2}$ *C	2*C
Σκωρία	76,60	83,09	81,52	71,78	67,10
H_2O	12,45	13,27	13,00	11,80	11,00
Καολινίτης	5,43	1,80	2,72	8,14	10,86
KOH	2,97	0,99	1,48	4,46	5,94
Na_2SiO_3	2,55	0,85	1,28	3,82	5,10
Σύνολο	100	100	100	100	100

Πίνακας 6.1: Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη



Σχήμα 6.14: Επίδραση σύστασης μίγματος στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη

6.1.4 Συνθήκες θέρμανσης – Απώλεια νερού

Η επίδραση του χρόνου ωρίμανσης, μεταξύ 0 και 4 ημερών, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.15. Στη συνέχεια, τα γεωπολυμερή θερμάνθηκαν για 24 ώρες στους 40, 60 και 80 °C. Η γήρανση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 28 ημέρες. Όπως παρατηρείται από τα πειραματικά αποτελέσματα, εάν το γεωπολυμερικό μίγμα δεν ωριμάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (0 ημέρες χρόνος ωρίμανσης) αλλά αντιθέτως θερμανθεί αμέσως μετά τη σύνθεση σε θερμοκρασίες μεταξύ 40 και 80 °C, τότε η

τελική αντοχή κυμαίνεται από 19 έως 39 MPa. Αύξηση της αντοχής μεταξύ 48 και 88%, παρατηρείται όταν το γεωπολυμερικό μίγμα ωριμάσει για 2 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν τη θέρμανσή του. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου ωρίμανσης στις 4 ημέρες, προκαλεί ελάχιστη αύξηση της αντοχής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο είναι απόλυτα κυβικά και δεν εμφανίζουν επιφανειακές ρωγμές. Η δημιουργία ρωγμών επηρεάζεται από το ρυθμό θέρμανσης ο οποίος είναι φανερό ότι επηρεάζει με τη σειρά του και το ρυθμό εξάτμισης του νερού. Όταν το νερό που περιέχεται στο μίγμα εξατμίζεται γρήγορα δε συμμετέχει στις αντιδράσεις, ενώ παράλληλα δημιουργούνται πόροι και ρωγμές συμβάλλοντας στη μείωση της αντοχής (Bakharev, 2005b; Miller et al., 2005; Chindaprasirt et al., 2007).



Σχήμα 6.15: Επίδραση χρόνου ωρίμανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη

Η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας θέρμανσης στην αντοχή μελετήθηκαν σε γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη τα οποία θερμάνθηκαν στους 40, 60 και 80 °C για 24 ή 48 ώρες. Ο χρόνος γήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν 7 ημέρες. Από το Σχήμα 6.16 προκύπτει ότι όταν ο χρόνος θέρμανσης αυξηθεί από 24 σε 48 ώρες η αντοχή αυξάνεται μεταξύ 26 και 39% για το θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται. Αξιοσημείωτη αύξηση της αντοχής παρατηρείται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης, ανεξάρτητα από τον χρόνο θέρμανσης. Η μέγιστη τιμή της αντοχής, περίπου 40 MPa, επιτυγχάνεται μετά από 48 ώρες θέρμανσης στους 80 °C.

Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από άλλες έρευνες όπου χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες σκωρίες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο ή τέφρες (Astutiningsih and Liu, 2005; Duxson et al., 2007d; Perera et al., 2007a; Sofi et al., 2007; 'Alvarez-Ayuso et al., 2008; Li et al., 2009). Οι υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να επηρεάζουν το γεωπολυμερικό gel, μεταβάλλοντας τη δομή και την πυκνότητα του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 6.16: Επίδραση θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη

Ο ρόλος του νερού είναι πολύ σημαντικός όσον αφορά στη δομή των τελικών προϊόντων. Το προστιθέμενο νερό βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και συμβάλλει στην υδρόλυση των ιόντων Al³⁺ και Si⁴⁺ (Sathonsaowaphak et al., 2009; Zuhua et al., 2009). Το νερό μπορεί εξάλλου να χρησιμοποιηθεί ακόμη και ως διάλυμα ενεργοποίησης ώστε να προκύψουν γεωπολυμερή από διάφορες στερεές αργιλο-πυριτικές πρώτες ύλες (Hajimohammadi et al., 2008). Ωστόσο, η προσθήκη περίσσειας νερού στο μίγμα μπορεί να επιφέρει ανεπιθύμητα αποτελέσματα προκαλώντας αραίωση και να απομακρύνει τα διαλυτά συστατικά από τη ζώνη της αντίδρασης (Barbosa et al., 1999).

Σε θερμοκρασίες κοντά στους 90 °C η ταχεία απώλεια υγρασίας μπορεί να επιδράσει αρνητικά στη δομή των γεωπολυμερών και συνεπώς πρέπει να αποφεύγεται απότομη αύξηση της θερμοκρασίας (Bakharev, 2005a; Perera et al., 2007a). Τα γεωπολυμερή έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό που βρίσκεται συγκεντρωμένο σε μεγάλους πόρους και μπορεί να εξατμιστεί εάν δεν αντιδράσει. Το γεγονός αυτό εξηγεί τη σταθερότητα της δομής τους σε χαμηλές θερμοκρασίες (Barbosa et al., 2000; Barbosa and Mackenzie, 2003b). Μετά την εξάτμιση του νερού των πόρων, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του gel επειδή δημιουργούνται μικροί πόροι. Οι πόροι αυτοί προκαλούν συρρίκνωση της δομής με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να μην αποκτούν ικανοποιητική αντοχή (Okada et al., 2008).

Άλλες έρευνες (Khalil and Merz, 1994; Van Jaarsveld et al., 2002) αναφέρουν ότι η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, αποδυναμώνει τη δομή των γεωπολυμερών. Συνεπώς, η παρουσία κρυσταλλικού νερού θεωρείται απαραίτητη ώστε η κατανομή των τάσεων στην επιφάνεια των γεωπολυμερών να είναι ομοιόμορφη και να περιορίζεται η ανάπτυξη ρωγμών. Η παρατεταμένη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επιφέρει διάσπαση του gel προκαλώντας αφυδάτωση και συρρίκνωση (Bakharev, 2005a).

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, προκειμένου να αποκτήσουν τα γεωπολυμερή ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι βέλτιστες συνθήκες θέρμανσης και γήρανσης ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται (Teixeira-Pinto et al., 2002).

6.2 Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Για τον προσδιορισμό της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών μελετήθηκε η αντοχή τους σε διαβρωτικά και όξινα περιβάλλοντα καθώς και η διαλυτοποίηση διαφόρων επικίνδυνων στοιχείων. Τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη ή σκωρίας εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα απιονισμένου νερού, θαλασσινού νερού, προσομοιωμένης όξινης βροχής και υδροχλωρικού οξέος 0,5 N ή 0,05 N για χρονικό διάστημα έως και 15 μηνών. Επιπλέον τα γεωπολυμερή υποβλήθηκαν σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15 και 60 °C.

6.2.1 Αντοχή γεωπολυμερών σε διάφορα περιβάλλοντα

Η μεταβολή της αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη και των γεωπολυμερών σκωρίας τα οποία εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξης-θέρμανσης, παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.17 και 6.18, αντίστοιχα.

Από τα σχήματα αυτά παρατηρείται ότι η αντοχή των control γεωπολυμερών αυξάνεται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Για τα γεωπολυμερή σκωρίαςκαολινίτη (συνθήκες: 40 °C, 48 h, 28 d) η αντοχή φτάνει τα 32 MPa μετά από 15 μήνες, ενώ για τα γεωπολυμερή σκωρίας (συνθήκες: 2 d, 80 °C, 48 h, 7 d) η αντοχή αυξάνεται σταδιακά και φτάνει έως 67 MPa μετά από οχτώ μήνες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες κατά τις οποίες έχει αποδειχθεί ότι ο χρόνος γήρανσης επιδρά θετικά στην αντοχή των γεωπολυμερών (Ζαχαράκη, 2004; 2005).

Τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη που υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης-θέρμανσης παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση της αντοχής μετά από περίοδο εννέα μηνών. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται για τα γεωπολυμερή σκωρίας, όπου η αντοχή αυξάνεται μέχρι τους τέσσερις μήνες. Σε κάθε περίπτωση και για δοκιμές με μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σταδιακά αλλά αποκτά τιμές συγκρίσιμες με αυτές του control. Είναι λοιπόν φανερό, ότι οι γεωπολυμερικές δομές είναι ανθεκτικές σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και διατηρούν την ακεραιότητά τους σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες (-15 °C και 60 °C).

Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό δεν επηρεάζει σημαντικά την αντοχή ακόμη και μετά από 15 μήνες. Η μείωση της αντοχής κατά την εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό φτάνει περίπου έως 27%, αλλά η αντοχή που παραμένει σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερη από 37 MPa. Η ανθεκτικότητά τους κατά την εμβάπτιση σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό, καθιστά τα γεωπολυμερή χρήσιμα τόσο σε υπαίθριες όσο και σε παράκτιες εφαρμογές.

Συνεχής μείωση της αντοχής από 30 έως 50 % σημειώνεται για τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη που εμβαπτίζονται για εννέα μήνες σε προσομοιωμένη όξινη βροχή ή διάλυμα HCl 0,5 N, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, η αντοχή παραμένει στα ίδια επίπεδα ακόμη και μετά από 15 μήνες εμβάπτισης. Αντίθετα, τα γεωπολυμερή σκωρίας συμπεριφέρονται πολύ καλύτερα όταν εμβαπτίζονται σε διαλύματα προσομοιωμένης όξινης βροχής ή HCl 0,05 N. Οι τιμές της αντοχής που προκύπτουν παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις αλλά σε κάθε περίπτωση είναι υψηλότερες από 35 MPa.



Σχήμα 6.17: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξηςθέρμανσης για περίοδο 15 μηνών



Σχήμα 6.18: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας όταν εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα ή υποβάλλονται σε δοκιμές ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 8 μηνών

Όσον αφορά στα γεωπολυμερή που εμβαπτίζονται στο διάλυμα HCl 0,5 N η επιφάνειά τους διαβρώνεται και σχηματίζεται ένα στρώμα gel και επέρχεται παθητικοποίηση της επιφάνειας. Η μείωση της αντοχής, όταν η εμβάπτιση

λαμβάνει χώρα σε όξινα διαλύματα οφείλεται στο φαινόμενο του αποπολυμερισμού (depolymerisation) των αργιλο-πυριτικών ενώσεων εξαιτίας της παρουσίας ελεύθερων ιόντων Cl- και H+. Τα οξέα διασπούν τους δεσμούς Si-O-Al, με αποτέλεσμα να προκαλείται μερική αποσύνθεση των γεωπολυμερών. Το φαινόμενο του αποπολυμερισμού εξασθενεί λόγω εξουδετέρωσης του NaOH ή KOH από την παρουσία των πυριτικών φάσεων και την επακόλουθη μείωση του pH. Επιπλέον, τα ιόντα Η+ ή Η3O+ μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα Νa+ επηρεάζοντας τη διαδικασία της συμπύκνωσης (Ζαχαράκη, 2005; Komnitsas et al., 2007).

Η προσβολή των διαλυμάτων, εκτός από αυτή του HCl η οποία εξελίσσεται σε μεγαλύτερη έκταση, περιορίζεται στην επιφάνεια των γεωπολυμερών. Αυτό πιθανόν να αποτελεί ένδειξη αδρανοποίησης της επιφάνειας, λόγω σχηματισμού ενός στρώματος αποτελούμενου από διάφορα προϊόντα αντίδρασης με αποτέλεσμα η διάχυση να καθίσταται το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται κατά τη μελέτη διαλυτοποίησης μολυβδούχου σκωρίας σε θαλασσινό νερό (Kontopoulos et al., 1996).

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από άλλες έρευνες (Allahverdi and Škvára, 2001a; 2001b; 2005) σύμφωνα με τις οποίες τα γεωπολυμερή σκωρίας υψικαμίνου-ιπτάμενης τέφρας διαβρώνονται μετά από εμβάπτισή τους σε νιτρικό οξύ για περίοδο μόλις ενός μήνα. Η διάβρωση οφείλεται κυρίως σε ιοντοανταλλακτικές αντιδράσεις μεταξύ των θετικά φορτισμένων ιόντων του πλέγματος (Na⁺, K⁺, Ca⁺²) και των ιόντων Η⁺ που περιέχονται στο διάλυμα. Μια άλλη πιθανή αιτία είναι η ηλεκτροφιλική προσβολή των δεσμών Si-O-Al από τα πρωτόνια των οξέων, με αποτέλεσμα να αποβάλλεται το τετραεδρικό αργίλιο από το αργιλο-πυριτικό πλέγμα.

Τα Σχήματα 6.19 και 6.20 απεικονίζουν την ποσοστιαία μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη και γεωπολυμερών σκωρίας, αντίστοιχα, μετά την εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης. Το αρχικό βάρος μετράται πριν την εμβάπτιση των γεωπολυμερών στα αντίστοιχα διαλύματα, ενώ το τελικό βάρος μετράται περίπου μισή ώρα μετά την απομάκρυνσή τους από αυτά και πριν υποβληθούν σε δοκιμές αντοχής σε θλίψη.

Σύμφωνα με το Σχήμα 6.19, η μεταβολή βάρους των control γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη και εκείνων που υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη για περίοδο 15 μηνών. Τα γεωπολυμερή που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό παρουσίασαν αύξηση βάρους από 6,3 έως 7,5% λόγω απορρόφησης νερού. Εκείνα που εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό νερό ή προσομοιωμένη όξινη βροχή παρουσιάζουν επίσης μια μικρή αύξηση βάρους που κυμαίνεται σε ποσοστό 7 %.

Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του βάρους μετά από έξι μήνες έως 4%. Μετά την πάροδο έξι μηνών, η ποσοστιαία μεταβολή βάρους ελαττώνεται σταδιακά φτάνοντας έως 0,5%. Η ραγδαία μείωση του βάρους των γεωπολυμερών που εμβαπτίζονται σε HCl 0,5 N οφείλεται στο φαινόμενο της διάβρωσης που γίνεται εντονότερο με την πάροδο του χρόνου και καταστρέφει σταδιακά την επιφάνεια των δοκιμίων.



Σχήμα 6.19: % Μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη μετά την εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξηςθέρμανσης για περίοδο 15 μηνών



Σχήμα 6.20: % Μεταβολή βάρους των γεωπολυμερών σκωρίας μετά την εμβάπτισή τους σε διάφορα διαλύματα ή την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για περίοδο οχτώ μηνών

Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα 0,001 Μ θειϊκού οξέος, θειϊκού νατρίου, απιονισμένου και θαλασσινού νερού (Palomo et al., 1999b).

Όσον αφορά στα γεωπολυμερή σκωρίας (Σχήμα 6.20) η μεταβολή βάρους είναι σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις και κυμαίνεται από 0 έως 2,5%. Δηλαδή τα γεωπολυμερή σκωρίας εμφανίζονται πιο ανθεκτικά σε σχέση με τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη επειδή δεν απορροφούν νερό όταν εμβαπτίζονται στα διάφορα

διαλύματα. Εξάλλου η αντοχή τους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.18, είναι αρκετά υψηλή με ελάχιστη τιμή τα 35 MPa. Μόνο στην περίπτωση που υποβάλλονται σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης, η μεταβολή βάρους μεταβάλλεται σταδιακά από -5 σε -6,5%.

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σκωρίας, τα οποία παρουσιάζουν γενικότερα καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα γεωπολυμερή σκωρίαςκαολινίτη, ερευνήθηκε περαιτέρω μέσω δοκιμών αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα γεωπολυμερή μετά τη σύνθεση και γήρανσή τους θερμάνθηκαν για 6 ώρες σε θερμοκρασίες έως 800 °C. Από το Σχήμα 6.21 προκύπτει ότι η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους 200 °C αποκτώντας τη μέγιστη τιμή των 60 MPa. Όταν η θερμοκρασία θέρμανσης ξεπερνά τους 400 °C παρατηρείται ραγδαία μείωση της αντοχής. Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνει την απομάκρυνση του νερού του πλέγματος και προκαλεί αύξηση του πορώδους και διάσπαση των δεσμών Si-O-Al.



Σχήμα 6.21: Μεταβολή αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

6.2.2 pH, Eh, αγωγιμότητα

Στα Σχήματα 6.22 και 6.23 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίστηκαν τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη και γεωπολυμερή σκωρίας, αντίστοιχα, σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τόσο για τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη όσο και για τα γεωπολυμερή σκωρίας το pH στο απιονισμένο νερό μετά από μια αρχική αύξηση από 5,5 σε 10 μόλις μετά τις πρώτες δέκα ημέρες εμβάπτισης, μειώνεται ελαφρά και παραμένει γύρω στο 9,8 μέχρι το τέλος των δοκιμών. Παρόμοια τάση παρατηρείται και για το διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, ενώ το pH παρουσιάζει αρχικά απότομη αύξηση από 3 σε 10. Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε θαλασσινό νερό δεν προκαλεί πρακτικά καμία αλλαγή των τιμών pH, οι οποίες κυμαίνονται γύρω στο 8.

Η εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη στο ισχυρά διαβρωτικό διάλυμα HCl 0,5 N προκαλεί αύξηση του pH του διαλύματος από 0,27 σε 2,9 μετά τον πρώτο μήνα εμβάπτισης. Για τους υπόλοιπους μήνες το pH παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις γύρω από την τιμή 2,6. Τα γεωπολυμερή σκωρίας εμβαπτίστηκαν στο λιγότερο διαβρωτικό διάλυμα HCl 0,05 N με αποτέλεσμα το pH του διαλύματος να αυξάνεται από 1,3 σε 9,9 μετά από δύο μήνες εμβάπτισης, στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά έως 4,7 μετά από πέντε μήνες εμβάπτισης και παραμένει γύρω από την τιμή αυτή μέχρι τους οχτώ μήνες.



Σχήμα 6.22: Μεταβολή pH των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.23: Μεταβολή pH των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) σε συνάρτηση με τον χρόνο εμβάπτισης των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη και των γεωπολυμερών σκωρίας σε διάφορα διαλύματα, απεικονίζεται στα Σχήματα 6.24 και 6.25, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα σχήματα αυτά, η μεταβολή των τιμών του Eh είναι ανάλογη με τη συμπεριφορά των τιμών pH.



Σχήμα 6.24: Μεταβολή Eh (mV) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.25: Μεταβολή Eh (mV) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Οι τιμές του Eh στο απιονισμένο νερό μειώνονται μέχρι -210 mV μετά από δέκα ημέρες εμβάπτισης, ενώ μετά από ένα μήνα αυξάνουν περίπου στα -190 mV και παραμένουν σταθερές μέχρι το τέλος των δοκιμών. Όσον αφορά στο διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, το Eh μειώνεται από 209 σε περίπου -200 mV μετά τις πρώτες δέκα ημέρες εμβάπτισης και στη συνέχεια παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το απιονισμένο νερό. Κατά την εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό, παραιτηρείται σταδιακή μικρή αύξηση του Eh από -90 σε -50 mV για τα γεωπολυμερή σκωρίας οι τιμές κυμαίνονται γύρω στα -90 mV.

Οι τιμές Eh για το διάλυμα HCl 0,5 N όπου εμβαπτίστηκαν τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, μειώνονται από 390 σε 230 mV μετά από τρεις μήνες εμβάπτισης ενώ την υπόλοιπη περίοδο κυμαίνονται γύρω από την τιμή αυτή. Στο διάλυμα HCl 0,05 N όπου εμβαπτίστηκαν τα γεωπολυμερή σκωρίας το Eh παρουσιάζει συνεχή μείωση μέχρι τα -185 mV μετά από δύο μήνες, στη συνέχεια αυξάνεται έως 100 mV στους πέντε μήνες και έπειτα κυμαίνεται γύρω από την τιμή αυτή μέχρι τους οχτώ μήνες.

Η μεταβολή της αγωγιμότητας των διαλυμάτων εμβάπτισης (Σχήματα 6.26 και 6.27) είναι αντίστοιχη με τις μεταβολές pH και Eh. Στο απιονισμένο νερό και την προσομοιωμένη όξινη βροχή, η αγωγιμότητα είναι εξαιρετικά χαμηλή και δεν ξεπερνά τα 10 mS/cm ακόμη και μετά από 15 μήνες. Υψηλές τιμές αγωγιμότητας παρατηρούνται κατά την εμβάπτιση γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη στο θαλασσινό νερό, όπου η μέγιστη τιμή φτάνει τα 94 mS/cm. Αντίστοιχα, κατά την εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας στο θαλασσινό νερό, η αγωγιμότητα αυξάνεται έως 87 mS/cm μετά τους πρώτους δύο μήνες. Στη συνέχεια και μέχρι τους πέντε μήνες παρατηρείται απότομη πτώση έως 25 mS/cm, ενώ τους τελευταίους τέσσερις μήνες η αγωγιμότητα παρουσιάζει μικρή αύξηση και φτάνει περίπου τα 40 mS/cm.



Σχήμα 6.26: Μεταβολή αγωγιμότητας (mS/cm) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.27: Μεταβολή αγωγιμότητας (mS/cm) των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζονται τα γεωπολυμερή σκωρίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Όσον αφορά στο διάλυμα HCl 0,5 N η αγωγιμότητα αρχικά μειώνεται απότομα από 193 σε 29 mS/cm μετά από δέκα ημέρες εμβάπτισης των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη και στη συνέχεια παρουσιάζει συνεχείς διακυμάνσεις μεταξύ 20 και 82 mS/cm. Στο διάλυμα HCl 0,05 N όπου εμβαπτίστηκαν γεωπολυμερή σκωρίας, η αγωγιμότητα αρχικά μειώνεται από 25 σε 9 mS/cm και στη συνέχεια κυμαίνεται γύρω στα 13 mS/cm.

6.2.3 Διαλυτοποίηση στοιχείων μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε διάφορα διαλύματα

Για τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάφορα διαλύματα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Al και Si που διαλυτοποιούνται, μετά από τους τρεις πρώτους μήνες και στη συνέχεια μηνιαία. Για τα γεωπολυμερή σκωρίας μετρήθηκαν επιπλέον τα στοιχεία Cr, Na και K μετά από 48 ώρες, 15 ημέρες και στη συνέχεια μηνιαία.

Στα Σχήματα 6.28 και 6.29 παρουσιάζεται η διαλυτοποίηση των παραπάνω στοιχείων σε συνάρτηση με τον χρόνο εμβάπτισης των γεωπολυμερών σκωρίαςκαολινίτη και σκωρίας, αντίστοιχα, σε απιονισμένο νερό. Από τα σχήματα αυτά συμπεραίνεται ότι η διαλυτοποίηση των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Cr και Al μετά την εμβάπτιση είναι περιορισμένη. Επίσης, χαμηλές συγκεντρώσεις Si παρατηρούνται για τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη ή σκωρίας, χωρίς να ξεπερνούν τα 8 και 9 mg/L Si, αντίστοιχα. Το Si προέρχεται κυρίως από το διάλυμα πυριτικού νατρίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, αλλά και από πιθανή διαλυτοποίησή του από τις πρώτες ύλες (σκωρία, καολινίτης).

Στο Σχήμα 6.29, παρατηρούνται επίσης υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Να οι οποίες αυξάνουν συνεχώς έως περίπου 3000 mg/L Να μετά από πέντε μήνες, ενώ μετά από οχτώ μήνες ελαττώνονται στα 1850 mg/L Να. Όσον αφορά στο Κ, μετά από 15 ημέρες διαλυτοποιούνται 2400 mg/L ενώ με την πάροδο του χρόνου έως τους οχτώ μήνες η συγκέντρωση μειώνεται στα 1530 mg/L. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Να και Κ οφείλονται στην υψηλή περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών στο διάλυμα ενεργοποίησης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών.



Σχήμα 6.28: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε απιονισμένο νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.29: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε απιονισμένο νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Στα Σχήματα 6.30 και 6.31 απεικονίζεται η διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής. Η διαλυτοποίηση των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Cr και Al είναι περιορισμένη, όπως και στην περίπτωση του απιονισμένου νερού. Σχεδόν ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει και το Si, για το οποίο η μέγιστη τιμή δεν ξεπερνά τα 9 mg/L.



Σχήμα 6.30: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.31: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα προσομοιωμένης όξινης βροχής, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Υψηλές τιμές συγκεντρώσεων παρατηρούνται λόγω διαλυτοποίησης του Να και αυξάνουν σταδιακά έως περίπου 3050 mg/L Να μετά από τέσσερις μήνες, ενώ μετά από έξι μήνες ελαττώνονται στα 1700 mg/L Να και σταθεροποιούνται. Όσον αφορά στο Κ, μετά από δύο ημέρες διαλυτοποιούνται περίπου 3380 mg/L Κ, ενώ μετά από αρκετές αυξομειώσεις η συγκέντρωση τείνει να σταθεροποιηθεί γύρω στα 1330 mg/L K.

Κατά την εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε θαλασσινό νερό (Σχήματα 6.32 και 6.33) η διαλυτοποίηση των στοιχείων Mn, Fe, Ni, Cr, Al και Si είναι πολύ χαμηλή φτάνοντας μόλις τα 5 mg/L στην περίπτωση του Si. Όσον αφορά στο Mg που διαλυτοποιείται από τα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης φτάνοντας μετά από έξι μήνες εμβάπτισης τα 220 mg/L Mg, ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωσή του υφίσταται απότομες διακυμάνσεις μέχρι τα 210 mg/L και μετά τους δέκα μήνες μηδενίζεται και σταθεροποιείται. Για τα γεωπολυμερή σκωρίας, η μέγιστη ποσότητα (1350 mg/L Mg) διαλυτοποιείται μετά από πέντε μήνες, ενώ μετά από έξι μήνες η συγκέντρωση σταθεροποιείται γύρω στα 300 mg/L Mg.

Η αρχική συγκέντρωση Ca που διαλυτοποιείται από τα γεωπολυμερή σκωρίαςκαολινίτη σε τρεις μήνες είναι 72 mg/L Ca, ενώ στη συνέχεια μηδενίζεται μέχρι τους επτά μήνες. Έπειτα παρατηρείται απότομη αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι τα 180 mg/L Ca στους εννέα μήνες και ξανά πτώση μέχρι να μηδενιστεί και πάλι μετά από 12 μήνες και μέχρι το τέλος των δοκιμών. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει το Ca και για τα γεωπολυμερή σκωρίας, όπου η μέγιστη συγκέντρωση (30 mg/L Ca) παρατηρείται στους πέντε μήνες και στη συνέχεια μηδενίζεται.

Η διαλυτοποίηση Να από τα γεωπολυμερή σκωρίας που εμβαπτίζονται σε θαλασσινό νερό παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλές τιμές, φτάνοντας έως 9500 mg/L Να μετά από τέσσερις μήνες και σταδιακά μειώνεται στα 6500 mg/L Να μέχρι το τέλος των δοκιμών.



Σχήμα 6.32: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε θαλασσινό νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.33: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε θαλασσινό νερό, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Υψηλές τιμές συγκεντρώσεων παρατηρούνται και για το K, οι οποίες κυμαίνονται γύρω από τα 4500 mg/L K και μετά από έξι μήνες σταθεροποιούνται σε αυτή την τιμή. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις έχουν ληφθεί υπόψη και εξαιρεθεί οι περιεκτικότητες των στοιχείων στο θαλασσινό νερό.

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα διαλύματα, όταν τα γεωπολυμερή εμβαπτίζονται σε διάλυμα HCl 0,5N και 0,05N (Σχήματα 6.34 έως 6.37) λαμβάνει χώρα σημαντική διαλυτοποίηση των περισσότερων στοιχείων που μελετήθηκαν με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις στο διάλυμα να είναι αρκετά υψηλές.

Οι χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων παρατηρούνται για τα στοιχεία Cr και Ni κατά την εμβάπτιση στο διάλυμα 0,05N (Σχήμα 6.36). Το Mn στο διάλυμα 0,05N εμφανίζεται επίσης σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (μέγιστη τιμή 5 mg/L), ενώ κατά την εμβάπτιση γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5N παρουσιάζει αυξητική τάση μέχρι τα 170 mg/L, μετά από 15 μήνες. Η συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου Si κυμαίνεται γύρω από τα 100 mg/L στο διάλυμα HCl 0,5N, ενώ στο διάλυμα HCl 0,05N μειώνεται από 130 σε 30 mg/L Si, μετά από οχτώ μήνες.

Η διαλυτοποίηση Al και Fe παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Στο διάλυμα HCl 0,5N η συγκέντρωση για τους δέκα πρώτους μήνες εμβάπτισης κυμαίνεται γύρω από τα 490 mg/L Al και 3450 mg/L Fe και στη συνέχεια παρουσιάζει ανοδική τάση έως τα 915 mg/L Al και 4300 mg/L Fe. Οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Fe είναι αναμενόμενες εφόσον με την εμβάπτιση των γεωπολυμερών στο διαβρωτικό διάλυμα HCl 0,5 N λαμβάνει χώρα μερική διαλυτοποίηση του περιεχόμενου Fe της σκωρίας. Η διαλυτοποίηση του Fe και η υψηλή περιεκτικότητά του στο γεωπολυμερικό gel διαπιστώνονται επίσης μέσω της SEM (ενότητα 7.3). Στο διάλυμα HCl 0,05N οι αρχικές συγκεντρώσεις Al (58 mg/L) και Fe (160 mg/L) μειώνονται ραγδαία και σχεδόν μηδενίζονται μετά από

15 ημέρες και ένα μήνα, αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο σχηματισμό υδροξειδίων Al και Fe, τα οποία καθιζάνουν και δημιουργούν ένα ζελατινώδες στρώμα. Αυτό διαπιστώνεται και από το Σχήμα 6.23, όπου το pH στο διάλυμα HCl 0,05N έχει ξεπεράσει την τιμή 3,8 αμέσως μετά τις δύο πρώτες ημέρες εμβάπτισης.



Σχήμα 6.34: Διαλυτοποίηση Fe, Ca, Mg και Al (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.35: Διαλυτοποίηση Si, Mn και Ni (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη σε διάλυμα HCl 0,5 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.36: Διαλυτοποίηση στοιχείων (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα HCl 0,05 N, σε συνάρτηση με τον χρόνο



Σχήμα 6.37: Διαλυτοποίηση Να και Κ (mg/L) μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα HCl 0,05 Ν, σε συνάρτηση με τον χρόνο

Η συγκέντρωση Mg στο διάλυμα HCl 0,5N παρουσιάζει αυξητική τάση μέχρι περίπου τους εννέα μήνες όπου κυμαίνεται γύρω στα 1740 mg/L Mg και στη συνέχεια μειώνεται απότομα και παραμένει σταθερή μέχρι τους 15 μήνες με τελική τιμή γύρω στα 710 mg/L Mg. Η συγκέντρωση Mg στο διάλυμα HCl 0,05N παρουσιάζει συνεχείς διακυμάνσεις γύρω από τα 20 mg/L Mg. Γενικά αυξητική τάση με διάφορες διακυμάνσεις παρουσιάζει η συγκέντρωση του Ca καταλήγοντας περίπου στα 5000 mg/L Ca μετά από 15 μήνες εμβάπτισης στο διάλυμα HCl 0,5N και στα 22 mg/L Ca μετά από οχτώ μήνες εμβάπτισης στο διάλυμα HCl 0,05N. Σημειώνεται ότι τόσο το Mg όσο και το Ca, έχουν μεγάλο ιοντικό δυναμικό και μπορούν εύκολα να διαλυτοποιηθούν και να παραμείνουν στο διάλυμα.

Στο Σχήμα 6.37 απεικονίζεται η διαλυτοποίηση Να και Κ μετά από εμβάπτιση των γεωπολυμερών σκωρίας σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,05 Ν. Η συγκέντρωση του Να αυξάνεται σταδιακά μέχρι τα 2907 mg/L μετά από πέντε μήνες εμβάπτισης και στη συνέχεια μειώνεται απότομα φτάνοντας έως 1850 mg/L Να στους οχτώ μήνες. Το Να προέρχεται κυρίως από το διάλυμα πυριτικού νατρίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστό 8% κ.β., για την ενεργοποίηση της σκωρίας. Η διαλυτοποίηση του Κ παρουσιάζει διακυμάνσεις γύρω από τα 1750 mg/L. Η παρουσία Κ στο διάλυμα HCl 0,05 Ν οφείλεται στο ΚΟΗ που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

6.3 Δοκιμές σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων

6.3.1 Επίδραση βαρέων μετάλλων στην αντοχή

Στα Σχήματα 6.38 και 6.39 παρουσιάζεται η επίδραση της % κ.β. προσθήκης Pb, Cu, Ni ή Cr σε μορφή νιτρικών και θειϊκών αλάτων, αντίστοιχα, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας. Η αντοχή των γεωπολυμερών στα οποία δεν έχουν προστεθεί βαρέα μέταλλα είναι 52 MPa και χρησιμοποιείται ως τιμή αναφοράς.

Από το Σχήμα 6.38 προκύπτει ότι η προσθήκη Pb σε μορφή Pb(NO₃)₂ προκαλεί σταδιακή μείωση της αντοχής κατά 11 έως 70 % όταν το ποσοστό προσθήκης του μετάλλου αυξάνεται από 0,5 σε 3 % κ.β., αντίστοιχα. Σημειώνεται ωστόσο ότι ακόμη και όταν ο Pb προστίθεται σε ποσοστό μέχρι 2% κ.β. η αντοχή των τελικών προϊόντων παραμένει ικανοποιητική σε τιμές μεγαλύτερες των 30 MPa. Η προσθήκη Pb σε ποσοστό 3% κ.β. μειώνει την αντοχή των γεωπολυμερών σε 16 MPa.

Η προσθήκη Cu, Ni ή Cr προκαλεί απότομη μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών. Αξιοσημείωτη είναι η ραγδαία μείωση της αντοχής ακόμη και στην περίπτωση κατά την οποία τα παραπάνω μέταλλα προστίθενται σε μικρό ποσοστό (0,5 % κ.β.). Η προσθήκη Cu, Ni ή Cr σε ποσοστά μεγαλύτερα από 2, 1,5 και 1 % κ.β., αντίστοιχα, καταστρέφει τη δομή του γεωπολυμερούς και το τελικό προϊόν αποκτά μηδενική αντοχή.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.39, τα γεωπολυμερή που περιέχουν Pb σε μορφή θειϊκού άλατος παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα γεωπολυμερή που περιέχουν Pb σε μορφή νιτρικού άλατος του Σχήματος 6.38. Ωστόσο, προσθήκη 0,5 % κ.β. Pb ως PbSO₄ δεν επηρεάζει την αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας. Αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας έως 2 % κ.β. Pb μειώνει την τελική αντοχή έως 28% (37 MPa). Περαιτέρω αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας Pb έως 3 % κ.β. προκαλεί απότομη μείωση της αντοχής έως 70 % (15 MPa). Η ικανοποιητική αντοχή των γεωπολυμερών που περιέχουν Pb, όταν προστίθεται ως νιτρικό ή θειϊκό άλας, εκτιμάται ότι οφείλεται στον εγκλωβισμό του Pb στην άμορφη φάση του γεωπολυμερικού gel, όπως παρουσιάζεται κατά την ανάλυση με XRD (ενότητα 7.1).



Σχήμα 6.38: Επίδραση της % προσθήκης βαρέων μετάλλων σε μορφή νιτρικών αλάτων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας



Σχήμα 6.39: Επίδραση της % προσθήκης βαρέων μετάλλων σε μορφή θειϊκών αλάτων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας

Η προσθήκη Cu, Ni ή Cr σε μορφή θειϊκών αλάτων προκαλεί σημαντική μείωση στην αντοχή των γεωπολυμερών, όπως συμβαίνει και με την προσθήκη των παραπάνω μετάλλων ως νιτρικά άλατα. Και στην περίπτωση αυτή η δομή των γεωπολυμερών καταστρέφεται και η αντοχή τους μηδενίζεται για ποσοστά προσθήκης μεγαλύτερα από 2,5 % κ.β.

Γενικότερα, όλα τα προστιθέμενα μέταλλα έχουν αρνητική επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας με σειρά Pb < Cu <= Ni < Cr. Η προσθήκη των βαρεών μετάλλων σε μορφή θειϊκών αλάτων έχει μικρότερη αρνητική επίδραση στην αντοχή, ενώ τα νιτρικά άλατα προκαλούν απότομη μείωσή της.

Στο Σχήμα 6.40 παρουσιάζεται η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με την ταυτόχρονη προσθήκη Pb, Cu και Cr σε μορφή νιτρικών ή θειϊκών αλάτων. Όπως είναι φανερό, η προσθήκη των τριών βαρέων μετάλλων στα γεωπολυμερή σκωρίας μειώνει ραγδαία την αντοχή και στις δύο περιπτώσεις. Κατά την προσθήκη βαρέων μετάλλων σε μορφή θειϊκών αλάτων η αντοχή δεν ξεπερνά τα 1,2 MPa, ενώ όταν προστίθενται νιτρικά άλατα το γεωπολυμερικό μίγμα σχεδόν δε στερεοποιείται και αποκτά μηδενική αντοχή.



% κ.β. Pb, Cu, Cr

Σχήμα 6.40: Αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σε συνάρτηση με την ταυτόχρονη προσθήκη Pb, Cu και Cr σε μορφή νιτρικών ή θειϊκών αλάτων

Στο Σχήμα 6.41 παρουσιάζεται η αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας που περιέχουν Pb, Cu, Ni ή Cr σε συνάρτηση με το ποσοστό δέσμευσης των διαθέσιμων moles KOH από τις NO₃⁻² και SO₄⁻² ρίζες, θεωρώντας ότι όλη η ποσότητα των νιτρικών και θειϊκών ριζών αντιδρά με το KOH. Η κωδικοποίηση των γεωπολυμερών του Σχήματος 6.41 δίνεται στον Πίνακα 5.4 του Κεφαλαίου 5.

Από το Σχήμα 6.41 συμπεραίνεται ότι η αντοχή των γεωπολυμερών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθέσιμη ποσότητα ΚΟΗ, η οποία διαλυτοποιεί την πρώτη ύλη ώστε να προκύψει γεωπολυμερικό gel με υψηλή αντοχή (βλέπε Σχήμα 6.1). Στην περίπτωση κατά την οποία μεγάλο ποσοστό του ΚΟΗ αντιδράσει με SO₄⁻² ή NO₃ ρίζες, η διαθέσιμη ποσότητά του για συμμετοχή σε γεωπολυμερικές αντιδράσεις μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να προκαλείται αντίστοιχη μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών. Είναι χαρακτηριστικό ότι η μορφή των καμπυλών του Σχήματος 6.41 ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό με τις αντίστοιχες καμπύλες των Σχημάτων 6.38 και 6.39.



Σχήμα 6.41: Αντοχή γεωπολυμερών σκωρίας που περιέχουν βαρέα μέταλλα σε συνάρτηση με το ποσοστό δέσμευσης των διαθέσιμων moles KOH από τις NO₃⁻² και SO₄⁻² ρίζες

Στα γεωπολυμερή που περιέχουν SO_4^{-2} ρίζες (PBS, CUS, NIS και CRS) δεσμεύονται μικρότερες ποσότητες KOH σε σχέση με τα γεωπολυμερή που περιέχουν NO_3^- ρίζες (PBN, CUN, NIN και CRN). Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κατά την προσθήκη συγκεκριμένου ποσοστού μετάλλου ο αριθμός των SO_4^{-2} και NO_3^- ριζών που προστίθενται είναι διαφορετικός. Για παράδειγμα, όταν προστίθεται στο γεωπολυμερικό μίγμα 3% κ.β. Pb ως Pb(NO₃)₂ προστίθενται 5,8 g NO_3^- , ενώ κατά την προσθήκη του ίδιου ποσοστού Pb ως PbSO₄ προστίθενται 4,5 g SO_4^{-2} . Με βάση την προηγούμενη υπόθεση, δεσμεύονται περισσότερα διαθέσιμα moles KOH στα γεωπολυμερή PBN, CUN, NIN και CRN με αποτέλεσμα η παραμένουσα ποσότητα να μην επαρκεί για την ολοκλήρωση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων. Συμπερασματικά αναφέρεται ότι ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών είναι ο τύπος του άλατος του μετάλλου που προστίθεται και όχι το μέταλλο αυτό καθεαυτό.

Σε προηγούμενες εργασίες έχει αναφερθεί ότι η παρουσία NO_3^- ή/και SO_4^{-2} ριζών στο γεωπολυμερικό μίγμα, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις, επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη και τη στερεοποίηση του gel και κατ' επέκταση στην αντοχή των γεωπολυμερών (Lee and Van Deventer, 2002; Van Deventer et al., 2007). Τα διαθέσιμα ιόντα K⁺ που παρέχονται από το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης αντιδρούν με τις NO_3^- και SO_4^{-2} ρίζες με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ενώσεις όπως KNO₃ και K₂SO₄, οι οποίες δεν έχουν ικανοποιητική αντοχή (Blackford et al., 2007; Provis et al., 2008). Επιπλέον, η μειωμένη ποσότητα του γεωπολυμερικού gel που σχηματίζεται δεν επιτρέπει τον εγκλωβισμό των βαρέων μετάλλων στην άμορφη γεωπολυμερική δομή (Provis et al., 2008; Sindhunata et al., 2008). Τέλος, εκτιμάται ότι η προσθήκη βαρέων μετάλλων σε μορφή οξειδίων, μέχρι κάποια συγκεκριμένη ποσότητα, θα είχε μικρότερη επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών. Το αντικείμενο αυτό θα διερευνηθεί μελλοντικά.

6.3.2 Βαθμός σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων

Ο βαθμός σταθεροποίησης των βαρέων μετάλλων που προστίθενται στα γεωπολυμερή σκωρίας, προσδιορίζεται μέσω της δοκιμής τοξικότητας TCLP. Σύμφωνα με την πρότυπη αυτή δοκιμή, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Pb, Cu, Cr και Ni στο διάλυμα μετά από 18 ώρες εκχύλισης. Αντίστοιχες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και για τη σκωρία και όπως προκύπτει οι συγκεντρώσεις Cu και Cr είναι μηδενικές, η συγκέντρωση του Pb είναι αρκετά χαμηλή (0,09 mg/L), ενώ του Ni φτάνει έως 13,37 mg/L. Όσον αφορά στο Cr και τον Pb που διαλυτοποιούνται από τη σκωρία, δεν ξεπερνώνται τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων με βάση τον Πίνακα 5.6.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις Pb, Cu, Cr και Ni (mg/L) στο διάλυμα για γεωπολυμερή στα οποία έχει προστεθεί 0,5 % κ.β. από το κάθε μέταλλο, καθώς και ο % βαθμός σταθεροποίησης για το κάθε μέταλλο. Από τον Πίνακα 6.2 συμπεραίνεται η ικανοποιητική αποδοτικότητα σταθεροποίησης των προστιθέμενων μετάλλων σε γεωπολυμερή σκωρίας. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όταν τα μέταλλα προστίθενται σε μορφή νιτρικών αλάτων η σταθεροποίησή τους είναι πιο αποδοτική. Ο μεγαλύτερος βαθμός σταθεροποίησης παρατηρείται για τα γεωπολυμερή που περιέχουν Cr φτάνοντας σχεδόν έως 100 % και για τις δύο περιπτώσεις. Ο βαθμός σταθεροποίησης του Pb είναι επίσης εξαιρετικός και στις δύο περιπτώσεις. Για τον Cu και το Ni ο βαθμός σταθεροποίησης μειώνεται σημαντικά έως 81,4 και 81,1 %, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζεται η συσχέτιση της ιοντικής ακτίνας των μετάλλων (Pb, Cu, Cr και Ni) με τον % βαθμό σταθεροποίησής τους στα γεωπολυμερή. Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.3 δε φαίνεται να υπάρχει σαφής συσχέτιση του βαθμού σταθεροποίησης και της ιοντικής ακτίνας. Παρ' όλα αυτά είναι φανερό ότι ο Pb με τη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα σταθεροποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το Ni και τον Cu, τα οποία έχουν το ίδιο σθένος αλλά μικρότερη ιοντική ακτίνα από τον Pb. Εξαίρεση αποτελεί το τρισθενές ιόν Cr πιθανόν λόγω του διαφορετικού σθένους του σε σχέση με τα υπόλοιπα ιόντα. Συνήθως τα μεγαλύτερα σε μέγεθος ιόντα σταθεροποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό, ενώ υπάρχει και μια λογική συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους του ιόντος και της αποδοτικότητας σταθεροποίησής του. Φυσικά, υπάρχουν και περιπτώσεις εξαιρέσεων που οφείλονται στην οξειδωτική κατάσταση του ιόντος.

Παρ' όλα αυτά υπάρχει μια οριακή τιμή για την ποσότητα κάθε μετάλλου που μπορεί να σταθεροποιηθεί αποδοτικά στη μάζα των γεωπολυμερών. Αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας πέραν την τιμής αυτής προκαλεί ραγδαία μείωση της αντοχής και ταχεία εκχύλιση των επικίνδυνων μετάλλων. Η οριακή τιμή προσθήκης είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, όπως είναι η παρουσία διαφόρων ανιόντων (NO_3^- , SO_4^{-2} , Cl^- κλπ), η συγκέντρωση του διαλύματος πυριτικού αλκαλίου που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση, ο λόγος Si/Al στο γεωπολυμερικό gel, το σχήμα των πόρων και το συνολικό πορώδες, η κοκκομετρία του υλικού κλπ (Van Jaarsveld, 2000; Perera et al., 2005; Shi and Fernández-Jiménez, 2006; Zhang et al., 2008).

Γεωπολυμερή σκωρίας	Συγκέντρωση (mg/L)	% Βαθμός σταθεροποίησης
PBS05	9,0	96,4
(0,5 % Pb από PbSO4)		
PBN05	7,9	96,8
(0,5 % Pb από Pb(NO ₃) ₂)		
CUS05	46,6	81,4
(0,5 % Cu από CuSO ₄ .5H ₂ O)		
CUN05	25,5	89,8
(0,5 % Cu από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O)		
NIS05	47,3	81,1
(0,5 % Ni από NiSO4.6H2O)		
NIN05	34,7	86,1
(0,5 % Ni από Ni(NO3)2.6H2O)		
CRS05	0,1	99,9
(0,5 % Cr апо́ Cr2(SO4)3.хH2O)		
CRN05	0,3	99,9
(0,5 % Cr από Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O)		

Πίνακας 6.2: Σταθεροποίηση % Pb, Cu, Cr ή Νί σε γεωπολυμερή σκωρίας (δοκιμή TCLP)

Πίνακας 6.3: Συσχέτιση ιοντικής ακτίνας με τον % βαθμό σταθεροποίησης

Ιόυ	Aĸtiva (Å)	% Βαθμός σταθεροποίησης	
Pb^{2+}	1,20	96,4 - 96,8	
Ni^{2+}	0,83	81,1 - 86,1	
Cr ³⁺	0,76	99,9	
Cu^{2+}	0,72	81,4 - 89,8	

Στο παρόν κεφάλαιο διερευνάται η μορφολογία των γεωπολυμερών καθώς και οι μηχανισμοί με τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις. Σε επιλεγμένα γεωπολυμερή, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές όπως η περίθλαση ακτίνων-Χ (X Ray Diffraction - XRD), η οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) και η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TG).

7.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε με στόχο να προσδιοριστούν οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον γεωπολυμερισμό, να καθοριστεί ο βαθμός αντίδρασης των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται καθώς και να εκτιμηθεί ο βαθμός αμορφίας των τελικών προϊόντων.

Χαρακτηριστικά διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών T1, T2, T3 και T4 (οι συνθήκες σύνθεσης δίνονται στον Πίνακα 7.1), παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.1. Δεν παρουσιάζονται οι εντάσεις των κορυφογραμμών στον κατακόρυφο άξονα διότι τα τέσσερα ακτινοδιαγράμματα απεικονίζονται για λόγους σύγκρισης σε ένα σύστημα αξόνων. Στα γεωπολυμερή αυτά παρατηρείται η παρουσία χαλαζία, καολινίτη, φαϋαλίτη και μαγνητίτη καθώς και ο σχηματισμός νέων φάσεων όπως μαγκεμίτης, υδροξυσοδάλιθος, ασβεστίτης, τρόνα και ένυδρες ασβεστο-πυριτικές φάσεις. Το χαρακτηριστικό ευρύ φάσμα των ακτινοδιαγραμμάτων μεταξύ 25° και 45° 2θ αποδεικνύει ότι τα γεωπολυμερή T1 και T4 χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό αμορφίας.

Γεωπολυμερές	Σύσταση	Συνθήκες	Αυτοχή
T1	Σκωρία 77%, Μετακαολινίτης 5%, NaOH 3%, Na ₂ SiO ₃ 3%, H ₂ O 12%	60 °C, 24 h, 7 d	1,5 MPa
T2	Σκωρία 77%, Καολινίτης 5%, NaOH 3%, Na ₂ SiO ₃ 3%, H ₂ O 12%	60 °C, 48 h, 7 d	18 MPa
Т3	Σκωρία 77%, Καολινίτης 5%, ΚΟΗ 3%, Na ₂ SiO ₃ 3%, H ₂ O 12%	60 °C, 24 h, 28 d	53 MPa
T4	Σκωρία 75%, Μετακαολινίτης 5%, KOH 6%, Na2SiO3 3%, H2O 12%	80 °C, 48 h, 7 d	7 MPa

Πίνακας 7.1: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών
Τ1, Τ2, Τ3 και Τ4



Σχήμα 7.1: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών T1, T2, T3 και T4 (1: χαλαζίας, 2: καολινίτης, 3: φαϋαλίτης, 4: ασβεστίτης, 5: μαγνητίτης, 6: μαγκεμίτης, 7: υδροξυσοδάλιθος, 8: τρόνα, 9: πιθανές ένυδρες φάσεις Ca-Si)

Η παρουσία υπολειμματικής ποσότητας καολινίτη στα γεωπολυμερή T2 και T3, δείχνει ότι η αρχική προστιθέμενη ποσότητα δεν αντιδρά πλήρως κατά τον γεωπολυμερισμό (Van Jaarsveld et al., 2004; Komnitsas et al., 2007). Η παρουσία φαϋαλίτη, που εντοπίζεται στα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών T1 και T2 σε υπολειμματικές ποσότητες, προέρχεται από τη σκωρία.

Ο υδροξυσοδάλιθος, Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂, που εντοπίζεται μόνο στα γεωπολυμερή σκωρίας-καολινίτη T2 και T3 που παρουσιάζουν τις υψηλότερες αντοχές, σχηματίζεται σύμφωνα με την εξίσωση [7.1]. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μεταξύ του καολινίτη και του NaOH, όπου τα ιόντα OH- αντικαθιστούν τα ιόντα Cl- στο πλέγμα του σοδάλιθου Na₄Al₃(SiO₄)₃Cl, το οποίο αποτελείται από ισάριθμα τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ (Komnitsas et al., 2007).

$$3Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 + 8NaOH \rightarrow Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2(H_2O)_2 + 7H_2O$$
 [7.1]

Σύμφωνα με τους Engelhardt et al. (1992) και Dombrowski et al. (2007), τα διαθέσιμα ιόντα OH- που προκύπτουν από τη διαλυτοποίηση του καολινίτη επιταχύνουν την αντίδραση [7.1]. Αντίθετα η διαλυτοποίηση του μετακαολινίτη που αποτελεί προϊόν αφυδροξυλίωσης δεν ευνοεί το σχηματισμό υδροξυσοδάλιθου. Σε παλαιότερες έρευνες αναφέρεται ωστόσο ότι ο σοδάλιθος σχηματίζεται παρουσία καολινίτη ή μετακαολινίτη σε υδροθερμικές συνθήκες και χαμηλές θερμοκρασίες (Barrer et al., 1968; Barrer και Mainwaring, 1972a; 1972b). Επιπλέον εκτιμάται ότι η συγκέντρωση του NaOH που χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση των πρώτων υλών επηρεάζει το σχηματισμό υδροξυσοδάλιθου (Krivenko and Kovalchuk, 2007). Ο σχηματισμός υδροξυσοδάλιθου στο γεωπολυμερές T3 για τη σύνθεση του οποίου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH αντί για NaOH, πιθανότατα οφείλεται στη δράση των ιόντων Na⁺ που περιέχονται στο διάλυμα πυριτικού νατρίου. Ωστόσο, στις περιπτώσεις που το διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει KOH αντί για NaOH είναι πιθανό να σχηματίζεται K/σοδάλιθος σε περιορισμένες ποσότητες. Σύμφωνα με τους Ogura et al. (2008), κατά τη θέρμανση διαλύματος νιτρικού καλίου στους 80 °C για 24 h λαμβάνει χώρα μερική αντικατάσταση του Na από K με αποτέλεσμα το σχηματισμό K/σοδάλιθου.

Ο μαγκεμίτης, γ-Fe₂O₃, σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω οξείδωσης των σιδηρούχων φάσεων της σκωρίας (Gadsden, 1975). Γενικότερα, ο σχηματισμός του μαγκεμίτη οφείλεται σε οξείδωση σπινελίων (είτε με την πάροδο του χρόνου, είτε σε χαμηλή θερμοκρασία) που περιέχουν σίδηρο. Αναφέρεται ότι ο μαγκεμίτης μπορεί να σχηματιστεί σχετικά εύκολα από γκαιτίτη σε όξινα θειϊκά εδάφη (Grogan et al., 2003).

Ο ασβεστίτης, CaCO₃, που εντοπίζεται στα γεωπολυμερή T1, T2, T3 και T4 προκύπτει μετά από αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζεται σε συνθήκες υψηλού pH, όπως εκείνες που χαρακτηρίζουν τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Στην επιφάνεια των γεωπολυμερών σχηματίζεται τρόνα, Na₃(CO₃)(HCO₃)·2(H₂O) που αποτελεί μέλος της ομάδας του ανθρακικού νατρίου, μέσω της αντίδρασης [7.2]. Επιπλέον θεωρείται πιθανός ο σχηματισμός ένυδρων φάσεων Ca-Si, εξαιτίας της περιεκτικότητας που γεωπολυμερικού gel σε πυρίτιο και σβέστιο.

$$3NaOH + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$$

$$[7.2]$$

Τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας - χαλαζιακής άμμου καολινίτη (S80) και σκωρίας - ποζολάνης (P80) (συνθήκες σύνθεσης: 80 °C, 48 h, 7 d), απεικονίζονται στο Σχήμα 7.2. Στα διαγράμματα αυτά εντοπίζονται υπολειμματικός καολινίτης, καθώς επίσης χαλαζίας και μαγνητίτης που περιέχονται στη σκωρία που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη. Ο μαγκεμίτης και ο ασβεστίτης σχηματίζονται και στα γεωπολυμερή του Σχήματος 7.2, όπως αναφέρθηκε αντίστοιχα και για το Σχήμα 7.1.

Τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών γυαλιού (G80), γυαλιού-καολινίτη (GK80), καθώς και του εμπορικού γυαλιού (G) που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, απεικονίζονται στο Σχήμα 7.3. Το χαρακτηριστικό ευρύ φάσμα που παρατηρείται στο ακτινοδιάγραμμα του γυαλιού μεταξύ 17° και 32° αποδεικνύει την άμορφη φύση του. Για τα γεωπολυμερή G80 και GK80, το φάσμα μετατοπίζεται ελαφρώς προς τα δεξιά (μεταξύ 23° και 34°). Ο πυρσονίτης, CaNa₂(CO₃)₂(H₂O)₂, ο οποίος ανιχνεύεται στα γεωπολυμερή G80 είναι ένας εβαπορίτης που σχηματίζεται μέσω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης του γυαλιού, το οποίο περιέχει ασβέστιο σε ποσοστό περίπου 9 % κ.β.

Ορυκτολογικές φάσεις, όπως ο χαλαζίας και ο καολινίτης είναι υπολειμματικές φάσεις που υπάρχουν στις πρώτες ύλες και επανεμφανίζονται στα γεωπολυμερή GK80. Επιπλέον, εντοπίζεται νατρόλιθος Na₂Al₂Si₃O₁₀ ο οποίος ανήκει στην ομάδα των ζεολίθων. Σε τμήμα της επιφάνειας των γεωπολυμερών σχηματίζεται λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης, ένα λεπτό στρώμα που αποτελείται από συνθετικό θερμονατρίτη, Na₂CO₃.H₂O και τρόνα, Na₃(CO₃)(HCO₃)·2(H₂O).



Σχήμα 7.2: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών P80 και S80 (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, M1: μαγνητίτης, M2: μαγκεμίτης, C1: ασβεστίτης)



Σχήμα 7.3: Διαγράμματα XRD του εμπορικού γυαλιού (G) και των γεωπολυμερών γυαλιού (G80) και γυαλιού-καολινίτη (GK80) (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, Ν: νατρόλιθος, Ρ: πυρσονίτης)

Τα διαγράμματα XRD των επιφανειών των γεωπολυμερών σκωρίας-καολινίτη που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό (OD), θαλασσινό νερό (OS), διάλυμα HCl 0,5N (OH) και προσομοιωμένης όξινης βροχής (OA) παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4. Οι φάσεις που εντοπίζονται έχουν ήδη προσδιοριστεί στο Σχήμα 7.1 για τα γεωπολυμερή T2 και T3, τα οποία δεν έχουν εμβαπτιστεί στα αντίστοιχα διαλύματα. Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και για τα γεωπολυμέρη σκωρίας τα οποία εμβαπτίστηκαν στα παραπάνω διαλύματα.



Σχήμα 7.4: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών OD, OS, OH και OA (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, CSH: πιθανές ένυδρες φάσεις Ca-Si, M1: μαγνητίτης, M2: μαγκεμίτης, Η: υδροξυσοδάλιθος)

Τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας που υποβάλλονται σε θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, απεικονίζονται στο Σχήμα 7.5. Τα ακτινοδιαγράμματα των γεωπολυμερών που θερμαίνονται στους 80 °C (Z80) και στους 200 °C (Z200), έχουν παραπλήσια μορφή, δηλαδή σε θερμοκρασίες θέρμανσης έως 200 °C δεν σχηματίζονται ουσιαστικά νέες φάσεις σε ανιχνεύσιμες ποσότητες. Όταν τα γεωπολυμερή θερμαίνονται στους 800 °C (Z800) σχηματίζονται αιματίτης Fe₂O₃, καθώς και διοψίδιος CaMgSi₂O₆, σύμφωνα με την αντίδραση [7.3].

$$CaO + 2SiO_2 + MgO \rightarrow CaMgSi_2O_6$$
[7.3]

Το οξείδιο νατρίου-αργιλίου, NaAl₁₁O₁₇, συνυπάρχει με τις ένυδρες φάσεις Ca-Si που πιθανόν σχηματίζονται στα γεωπολυμερή Z80 και Z200, δηλαδή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200 °C. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 800 °C λαμβάνει χώρα εξάτμιση του νερού που περιέχεται στο γεωπολυμερές και κατά συνέπεια δεν μπορούν να σχηματιστούν ένυδρες φάσεις Ca-Si. Ο φαϋαλίτης και ο τριδυμίτης που εντοπίζονται στο ακτινοδιάγραμμα του γεωπολυμερούς Z800, είναι υπολειμματικές φάσεις από τη σκωρία.



Σχήμα 7.5: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας Z80, Z200 και Z800 (Q: χαλαζίας, Κ: καολινίτης, M1: μαγνητίτης, M2: μαγκεμίτης, F: φαϋαλίτης, CSH: πιθανές ένυδρες φάσεις Ca-Si, D: διοψίδιος, Τ: τριδυμίτης, H: αιματίτης, N: οξείδιο Na-Al)

Τα Σχήματα 7.6 και 7.7 απεικονίζουν τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών που περιέχουν 3% κ.β. Cu ως νιτρικό (CUN3) ή θειϊκό άλας (CUS3) και 3% κ.β. Pb ως νιτρικό (PBN3) ή θειϊκό άλας (PBS3). Οι νιτρικές και θειϊκές ρίζες που προστίθενται στο γεωπολυμερικό μίγμα συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις αντικατάστασης, επηρεάζοντας τις αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού και κατά συνέπεια την αντοχή των τελικών προϊόντων.

Στο Σχήμα 7.6 εκτός από τις φάσεις που ανιχνεύονται ως συνήθως στα γεωπολυμερή σκωρίας (χαλαζίας, μαγνητίτης, αλβίτης, ορθόκλαστο) εντοπίζονται επιπλέον νιτρικές και θειϊκές ενώσεις. Στο γεωπολυμερές CUN3 σχηματίζεται η κρυσταλλική ένωση Cu₂(OH)₃NO₃, σύμφωνα με την αντίδραση [7.4].

$$3KOH + 2Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_3NO_3 + 3KNO_3 + 3H_2O$$

$$[7.4]$$

Με βάση την αντίδραση αυτή και λαμβάνοντας υπόψη τη μηδενική αντοχή του γεωπολυμερούς CUN3, συμπεραίνεται ότι στην άμορφη φάση δεν εγκλωβίζεται καμία ποσότητα χαλκού, ο οποίος αντιδρά σχεδόν πλήρως για την δημιουργία ένυδρων νιτρικών ενώσεων. Ο σχηματισμός KNO₃ υποδεικνύει ότι σημαντική ποσότητα KOH συμμετέχει στην αντιδράση [7.4] και όχι σε αντιδράσεις γεωπολυμερισμού. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100 °C οι NO₃⁻ ρίζες αντιδρούν και στις γεωπολυμερικές δομές ανιχνεύεται κανκρινίτης, Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(CO₃)₂ (Bao et al., 2005).

Από το ίδιο Σχήμα 7.6 προκύπτει ότι στο γεωπολυμερές CUS3 σχηματίζονται οι ένυδρες φάσεις Na₂S₂O₃·5H₂O και MgSO₃·6H₂O, όπως επίσης και κρυσταλλικός FeSO₃, ο οποίος σχηματίζεται μόνο σε αναγωγικό περιβάλλον. Οι φάσεις αυτές ασκούν πιέσεις και συμβάλλουν στη χαλάρωση των δεσμών μεταξύ των κρυστάλλων με αποτέλεσμα η γεωπολυμερική δομή να χάνει τη συνοχή της και να καταστρέφεται.



Σχήμα 7.6: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας που περιέχουν 3% κ.β. Cu σε μορφή νιτρικού (CUN3) ή θειϊκού άλατος (CUS3) (1: χαλαζίας, 2: μαγνητίτης, 3: αλβίτης, 4: ορθόκλαστο, 5: Cu₂(OH)₃NO₃, 6: FeSO₃, 7: Na₂S₂O₃·5H₂O, 8: MgSO₃·6H₂O)

Στα διαγράμματα XRD του Σχήματος 7.7 εκτός από τις φάσεις που περιέχονται στη σκωρία (χαλαζίας, μαγνητίτης, αλβίτης) ανιχνεύεται επίσης τρόνα η οποία είναι προϊόν ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.1. Στο ακτινοδιάγραμμα του γεωπολυμερούς PBN3 δεν ανιχνεύονται νεο-σχηματιζόμενες φάσεις, με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται ότι φάσεις οι οποίες συμβάλλουν στη μείωση της αντοχής σχηματίζονται σε σχετικά μικρές ποσότητες. Αυτό επιβεβαιώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό από την αντοχή του γεωπολυμερούς PBN3 η οποία είναι περίπου 16 MPa. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές εκτιμάται ότι σημαντική ποσότητα του προστιθέμενου Pb δεσμεύεται στην άμορφη φάση.

Όταν ο Pb προστίθεται ως θειϊκό άλας (γεωπολυμερές PBS3, Σχήμα 7.7), σχηματίζονται οι ένυδρες φάσεις Na₂Mg(SO₃)₂(H₂O)₂ και NaAl(SO₄)₂(H₂O)₁₂, όπως επίσης και Na₆PbO₅, ο οποίος χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή διαλυτότητα δεσμεύοντας σημαντική ποσότητα Pb. Η τελική αντοχή του γεωπολυμερούς PBS3 κυμαίνεται στις ίδιες τιμές με την αντοχή που αποκτά το γεωπολυμερές PBN3 και φτάνει τα 15 MPa. Εκτιμάται ότι ο σχηματισμός του Na₆PbO₅ λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης [7.5]:

$$PbSO_4 + 3Na_2SiO_3 + 2KOH \rightarrow Na_6PbO_5 + K_2SO_4 + 3SiO_2 + H_2O$$

$$[7.5]$$



Σχήμα 7.7: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών σκωρίας που περιέχουν 3% κ.β. Pb σε μορφή νιτρικού (PBN3) ή θειϊκού άλατος (PBS3) (1: χαλαζίας, 2: μαγνητίτης, 3: αλβίτης, 4: τρόνα, 5: Na₂Mg(SO₃)₂(H₂O)₂, 6: NaAl(SO₄)₂(H₂O)₁₂, 7: Na₆PbO₅)

7.2 Οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός

Η οπτική μικροσκοπία ανακλωμένου φωτός παρέχει μια ορατή περιγραφή της μορφολογίας των γεωπολυμερών, μέσω παρατήρησης σε κλίμακα του φυσικού σχήματος και μεγέθους των διαφόρων συστατικών τους (Van Jaarsveld, 2000). Στα Σχήματα 7.8 έως 7.10 παρουσιάζονται εικόνες από παρατήρηση σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο των γεωπολυμερών 50% κ.β. σκωρίας-γυαλιού, 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη και γυαλιού, σε παράλληλα και διασταυρωμένα Nicols.

Στο Σχήμα 7.8(α) με λευκό χρώμα είναι ευδιάκριτοι οι γωνιώδεις κόκκοι γυαλιού σε διάφορα μεγέθη. Στο Σχήμα 7.8(β) όπου διασταυρώνονται τα Nicols οι κόκκοι γυαλιού εμφανίζουν σκούρο χρώμα λόγω ισοτροπίας και αμορφίας. Οι κόκκοι σκωρίας εμφανίζονται διάσπαρτοι στο γεωπολυμερικό gel από το οποίο δεν διαχωρίζονται οπτικά με ευκολία. Το gel το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, σχηματίζεται σε όλη τη μάζα του γεωπολυμερούς. Η πολύ καλή ανάμιξη της σκωρίας και του γυαλιού, έχει ως αποτέλεσμα η αντοχή του γεωπολυμερούς να φτάνει τα 52 MPa.

Στο Σχήμα 7.9 εντοπίζονται οι κόκκοι γυαλιού κατανεμημένοι ομοιόμορφα στο gel του γεωπολυμερούς γυαλιού-καολινίτη. Στο Σχήμα 7.9(β) το σκούρο χρώμα των κόκκων είναι περισσότερο έντονο σε σχέση με το Σχήμα 7.8(β). Γύρω από τον μεγαλύτερο κόκκο γυλιού του Σχήματος 7.9(β) παρατηρείται ένα λεπτό περίγραμμα ενεργής φάσης το οποίο αποτυπώνεται με λευκό χρώμα και πιθανόν οφείλεται στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων σε προϊόντα αντίδρασης του γυαλιού με το γεωπολυμερικό gel. Οι ενεργές αυτές φάσεις είναι ακόμη πιο ευδιάκριτες γύρω από τους κόκκους γυαλιού των Σχημάτων 7.11 και 7.22, που παρουσιάζονται στη συνέχεια.


Σχήμα 7.8: Γεωπολυμερές 50% κ.β. σκωρίας-γυαλιού σε οπτικό μικροσκόπιο (κλίμακα 200 μm) σε παράλληλα Nicols (αριστερά) και διασταυρωμένα Nicols (δεξιά)



Σχήμα 7.9: Γεωπολυμερές 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη σε οπτικό μικροσκόπιο (κλίμακα 200 μm)σε παράλληλα Nicols (αριστερά) και διασταυρωμένα Nicols (δεξιά)



Σχήμα 7.10: Γεωπολυμερές γυαλιού σε οπτικό μικροσκόπιο (κλίμακα 200 μm) σε παράλληλα Nicols (αριστερά) και διασταυρωμένα Nicols (δεξιά)

Στο Σχήμα 7.10 είναι εμφανής η παρουσία άμορφου υλικού διότι δεν διακρίνονται κόκκοι γυαλιού και η μάζα που προκύπτει είναι απόλυτα ομοιόμορφη, λόγω πολύ καλής ανάμιξης και διαλυτοποίησης του γυαλιού με την προσθήκη του διαλύματος ενεργοποίησης. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις γεωπολυμερισμού και το τελικό προϊόν, όπως έχει ήδη αναφερθεί (Σχήμα 6.13), αποκτά αξιοσημείωτη αντοχή της τάξης των 125 MPa. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι όσο πιο ομοιογενές είναι το γεωπολυμερικό μίγμα τόσο πιο υψηλές είναι οι αντοχές που προκύπτουν.

Η χαμηλότερη αντοχή (περίπου 35 MPa) των γεωπολυμερών γυαλιού-καολινίτη σε σχέση με τα γεωπολυμερή γυαλιού σχετίζεται άμεσα με τη δομή του τελικού προϊόντος και πιθανόν να οφείλεται σε χαλαρότερους δεσμούς μεταξύ των κόκκων καολινίτη και γυαλιού που δεν έχουν αντιδράσει ή σε μη αποδοτική ομοιογενοποίηση των πρώτων υλών.

Οι φωτεινές περιοχές που εντοπίζονται στα Σχήματα 7.8(β), 7.9(β) και 7.10(β) είναι ζώνες που περιέχουν ενεργό υλικό (π.χ. καολινίτης ή κρυσταλλικές φάσεις) ή γενικότερα ανισότροπα υλικά με χαρακτηριστική φωτεινότητα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι από τη μελέτη των γεωπολυμερών γυαλιού με χρήση XRD (Σχήμα 7.3) δεν εντοπίζονται κρυσταλλικές φάσεις. Κατά συνέπεια, στο Σχήμα 7.10(β) οι φωτεινές περιοχές υποδηλώνουν την παρουσία φάσεων όπως τρόνα ή πυρσονίτης, οι οποίες δημιουργούνται στην επιφάνεια των γεωπολυμερών λόγω ενανθράκωσης μερικές ημέρες μετά τη σύνθεση.

7.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης θεωρείται ως εξαιρετικά κατάλληλη τεχνική για την οπτική παρατήρηση υλικών σε κλίμακα mm έως μm. Παρέχει τοπογραφικές πληροφορίες και χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μορφολογίας κρυσταλλικών αλλά και άμορφων υλικών, τα οποία δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ικανοποιητικά με άλλες τεχνικές (Lee, 2003; Duxson et al., 2006).

Οι κόκκοι της σκωρίας που δεν έχουν αντιδράσει και παραμένουν στη μάζα του γεωπολυμερούς, παρέχουν πληροφορίες όσον αφορά στη διαδικασία σχηματισμού του γεωπολυμερικού gel. Οι υπολειμματικοί κόκκοι αντιπροσωπεύουν τις φάσεις οι οποίες δε διαλυτοποιήθηκαν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση. Συνήθως, η μορφολογία και η χημεία των υπολειμματικών κόκκων αποτελούν ενδείξεις διαλυτοποίησης των πρώτων υλών (Lloyd et al., 2009b).

Η εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (BSI-backscattered electron image) του Σχήματος 7.11 απεικονίζει τη μορφολογία ενός γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίας-γυαλιού σε κλίμακα 90 μm. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η γεωπολυμερής μήτρα είναι ετερογενής και οι κόκκοι σκωρίας (S) και γυαλιού (G) διακρίνονται με βάση το χρώμα και τα όριά τους. Το γεωπολυμερικό gel (B) αποτελεί το συνδετικό υλικό μεταξύ των κόκκων της σκωρίας και του γυαλιού.

Στο Σχήμα 7.12 παρουσιάζεται η στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς σκωρίας-γυαλιού του Σχήματος 7.11. Οι φωτεινές περιοχές υποδεικνύουν την παρουσία καλίου, σιδήρου, πυριτίου, αργιλίου, νατρίου και ασβεστίου. Το κάλιο (Σχήμα 7.12(α)) παρέχεται από το διάλυμα ΚΟΗ που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Εντοπίζεται σε όλη τη μάζα του γεωπολυμερικού gel, ενώ δεν περιέχεται στους κόκκους γυαλιού ή σκωρίας. Ο

σίδηρος ανιχνεύεται μόνο στους κόκκους της σκωρίας όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.12(β).



Σχήμα 7.11: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίας-γυαλιού (G: κόκκοι γυαλιού, S: κόκκοι σκωρίας, B: γεωπολυμερικό gel) σε κλίμακα 90 μm

Τα Σχήματα 7.12(γ) και (δ) δείχνουν την κατανομή πυριτίου και αργιλίου τα οποία διαλυτοποιούνται τόσο από τη σκωρία όσο και από το γυαλί. Επιπλέον ιόντα πυριτίου διατίθενται και από το πυριτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Το αργίλιο εμφανίζεται σε όλη τη μάζα του γεωπολυμερούς αλλά κυρίως στους κόκκους σκωρίας.

Το νάτριο (Σχήμα 7.12(ε)) παρέχεται κυρίως από το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης και διακρίνεται με δυσκολία στο γεωπολυμερικό gel, ενώ παρατηρείται και στους κόκκους γυαλιού. Στο Σχήμα 7.12(ζ) το ασβέστιο είναι περισσότερο ευδιάκριτο και κατανεμημένο στο gel και στους κόκκους του γυαλιού.

Τα Σχήματα 7.13 έως 7.15 παρουσιάζουν τα στοιχειακά φάσματα της σκωρίας, του γυαλιού και του gel, αντίστοιχα, για το γεωπολυμερές 50% κ.β. σκωρίαςγυαλιού. Στο στοιχειακό φάσμα της σκωρίας (Σχήμα 7.13), ο λόγος Si/Al ισούται με 3 ενώ εντοπίζονται επίσης σίδηρος, ασβέστιο και σε περιορισμένες ποσότητες χρώμιο, μαγνήσιο και κάλιο. Από το στοιχειακό φάσμα του γυαλιού (Σχήμα 7.14), διαπιστώνεται ότι οι κόκκοι του γυαλιού περιέχουν κυρίως πυρίτιο (Si/Al≈19) και σε μικρότερες περιεκτικότητες ασβέστιο και μαγνήσιο.

Τα ίδια στοιχεία εντοπίζονται και στο στοιχειακό φάσμα του gel (Σχήμα 7.15), εξαιτίας της διαλυτοποίησης των πρώτων υλών ή της διάθεσης των στοιχείων αυτών από το αλκαλο-πυριτικό διάλυμα ενεργοποίησης. Ο λόγος Si/Al (~13) στο gel του γεωπολυμερούς σκωρίας-γυαλιού είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο λόγο στη σκωρία (3) και μικρότερος του λόγου Si/Al στο γυαλί (~19), ενώ εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του διαλύματος KOH που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση (Schneider et al., 2001). Λόγω της περιεκτικότητας του gel σε ασβέστιο και πυρίτιο (Ca/Si \approx 0,3) θεωρείται πιθανός ο σχηματισμός φάσεων Ca-Si οι οποίες διαφέρουν από τις αντίστοιχες που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland ως προς την περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο (Ca/Si \approx 1,6) (Gani, 1997; Yip et al., 2005).



Σχήμα 7.12: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίαςγυαλιού του Σχήματος 7.11 ((α) κάλιο, (β) σίδηρος, (γ) πυρίτιο, (δ) αργίλιο, (ε) νάτριο και (ζ) ασβέστιο)



Σχήμα 7.13: Στοιχειακό φάσμα σκωρίας του γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίαςγυαλιού του Σχήματος 7.11



Σχήμα 7.14: Στοιχειακό φάσμα γυαλιού του γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίαςγυαλιού του Σχήματος 7.11



Σχήμα 7.15: Στοιχειακό φάσμα gel του γεωπολυμερούς 50% κ.β. σκωρίαςγυαλιού του Σχήματος 7.11

Επιπλέον, από το στοιχειακό φάσμα του γεωπολυμερικού gel (Σχήμα 7.15) εντοπίζονται ποσότητες σιδήρου και χρωμίου. Κατά συνέπεια, είναι φανερό ότι τα παραπάνω στοιχεία διαλυτοποιούνται ακόμη και όταν η θέρμανση των γεωπολυμερών λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (<80 °C). Ο λόγος Fe/Cr στη σκωρία και στο gel είναι σχεδόν ίδιος (~7) δηλαδή ο ρυθμός διαλυτοποίησης των σιδηρούχων και των χρωμιούχων ενώσεων που περιέχονται στις πρώτες ύλες είναι σχεδόν όμοιος. Με παρόμοιους μηχανισμούς λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες εγκλωβισμού και σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων στο γεωπολυμερικό gel (Van Jaarsveld et al., 1998; 1999; Perera et al., 2005; Shi and Fernández-Jiménez, 2006; Zhang et al., 2008).

Η μορφολογία του γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη απεικονiζεται στην εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM του Σχήματος 7.16 σε κλίμακα 100 μm. Στην εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM του Σχήματος 7.17 παρουσιάζεται τμήμα του Σχήματος 7.16 σε μεγέθυνση (κλίμακα 40 μm). Είναι φανερή η ετερογένεια της μήτρας του Σχήματος 7.16, ενώ διακρίνονται κόκκοι γυαλιού (περιοχές B και G), ενώσεις πλούσιες σε ασβέστιο (περιοχές A, D και H) καθώς και το γεωπολυμερικό gel (περιοχή C, E, F και M). Οι λευκές λεπτές γραμμές (περιοχές J, K και L) που διακρίνονται στο Σχήμα 7.17 αντιστοιχούν σε μικρορωγμές που σχηματίστηκαν μετά την περίοδο γήρανσης του γεωπολυμερούς και με την πάροδο του χρόνου, λόγω εξάτμισης του περιεχόμενου νερού. Οι μικρορωγμές αυτές αποτελούν ιδανικά σημεία για το σχηματισμό ανθρακικών αλάτων λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης.

Στα Σχήματα 7.18 και 7.19 παρουσιάζεται η στοιχειακή χαρτογράφηση των γεωπολυμερών των Σχημάτων 7.16 και 7.17, αντίστοιχα. Τα στοιχεία πυρίτιο, αργίλιο, κάλιο και ασβέστιο παριστάνονται από τις αντίστοιχες φωτεινές περιοχές. Τα Σχήματα 7.18(α), (β) και 7.19(α), (β) δείχνουν την κατανομή πυριτίου και αργιλίου που διαλυτοποιούνται τόσο από το γυαλί όσο και από την προστιθέμενη ποσότητα καολινίτη. Το πυρίτιο που περιέχεται στο γεωπολυμερικό gel προέρχεται επίσης από το διάλυμα πυριτικού νατρίου. Το κάλιο και το ασβέστιο (Σχήματα 7.18(γ), (δ) και 7.19(γ), (δ)) βρίσκονται σε διασπορά στο gel, ενώ είναι ευδιάκριτοι οι κόκκοι γυαλιού διότι δεν περιέχουν κάλιο στη σύστασή τους. Αναφέρεται ότι είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια η ποσότητα που διαλυτοποιείται, για το κάθε στοιχείο.



Σχήμα 7.16: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη σε κλίμακα 100 μm (Α και D: ενώσεις πλούσιες σε ασβέστιο, Β: κόκκος γυαλιού, C: γεωπολυμερικό gel)



Σχήμα 7.17: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη σε κλίμακα 40 μm (E, F, M: γεωπολυμερικό gel, G: κόκκος γυαλιού, Η: ενώσεις πλούσιες σε ασβέστιο, J, K, L: μικρορωγμές)



Σχήμα 7.18: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.16 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)

Το στοιχειακό φάσμα του gel στο γεωπολυμερές γυαλιού-καολινίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.20. Ο λόγος Si/Al (~27) είναι μεγαλύτερος του αντίστοιχου λόγου στο γυαλί (~19). Αυτό συμβαίνει διότι στο gel η περιεκτικότητα σε πυρίτιο είναι αυξημένη λόγω διαλυτοποίησής του από το γυαλί και τον καολινίτη καθώς και εξαιτίας της διάθεσής του από το διάλυμα πυριτικού νατρίου. Εκτός από το πυρίτιο, στο gel περιέχονται επίσης σημαντικές ποσότητες ασβεστίου λόγω διαλυτοποίησής του από το διάλυμα το οποίο προέρχεται από το διάλυμα υδροξειδίου του καλίου.

Στο Σχήμα 7.21 παρουσιάζεται το στοιχειακό φάσμα της περιοχής Α του γεωπολυμερούς του Σχήματος 7.16, όπου παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Ο λόγος Ca/Si για την περιοχή Α είναι πολύ υψηλός (~6) και θεωρείται πιθανός ο σχηματισμός ενώσεων που είναι πλούσιες σε ασβέστιο, π.χ. πυρσονίτης CaNa₂(CO₃)₂(H₂O)₂ ο οποίος έχει ανιχνευτεί μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων-Χ (ενότητα 7.1).



Σχήμα 7.19: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.17 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)



Σχήμα 7.20: Στοιχειακό φάσμα gel του γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιούκαολινίτη του Σχήματος 7.16



Σχήμα 7.21: Στοιχειακό φάσμα περιοχής "Α" του γεωπολυμερούς 80-20% κ.β. γυαλιού-καολινίτη του Σχήματος 7.16

Στο Σχήμα 7.22 απεικονίζεται σε εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM, η μορφολογία του γεωπολυμερούς γυαλιού σε κλίμακα 100 μm. Ένα τμήμα του Σχήματος 7.22 απεικονίζεται σε μεγέθυνση στην εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM του Σχήματος 7.23 (κλίμακα 40 μm). Η περιοχή C του Σχήματος 7.22 απεικονίζει το ομοιογενές gel του γεωπολυμερούς γυαλιού, ενώ οι περιοχές A και B του ίδιου σχήματος αντιπροσωπεύουν τους κόκκους γυαλιού.

Η στοιχειακή χαρτογράφηση των γεωπολυμερών των Σχημάτων 7.22 και 7.23, για τα στοιχεία πυρίτιο, αργίλιο, κάλιο και ασβέστιο, παρουσιάζεται στα Σχήματα 7.24 και 7.25, αντίστοιχα. Το πυρίτιο εμφανίζεται στους κόκκους γυαλιού αλλά και στο γεωπολυμερικό gel. Διάσπαρτες περιοχές συγκέντρωσης του αργιλίου εμφανίζονται επίσης σε όλη τη μάζα του γεωπολυμερούς. Η απουσία καλίου από τους κόκκους του γυαλιού βοηθά στη διάκρισή τους από το gel το οποίο περιέχει κάλιο λόγω της προσθήκης διαλύματος KOH, αλλά και ασβέστιο διάσπαρτο σε όλη τη μάζα (Σχήμα 7.26). Αξίζει τέλος, να σημειωθεί ότι ο λόγος Si/Al στο gel του γεωπολυμερούς γυαλιού είναι μεγαλύτερος (~45) σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο στο γυαλί (~19), υποδεικνύοντας την αυξημένη περιεκτικότητα σε πυρίτιο λόγω προσθήκης διαλύματος πυριτικού νατρίου, όπως παρατηρείται και στο γεωπολυμερές γυαλιού-καολινίτη.

Στα Σχήματα 7.27 και 7.28 απεικονίζονται τα στοιχειακά φάσματα των περιοχών D και E των Σχημάτων 7.22 και 7.23, αντίστοιχα. Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλούς λόγους Si/Ca (~5 για την περιοχή D και ~1,5 για την περιοχή E).



Σχήμα 7.22: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς γυαλιού σε κλίμακα 100 μm (Α και Β: κόκκοι γυαλιού, C: γεωπολυμερικό gel, D: ενώσεις πλούσιες σε πυρίτιο και ασβέστιο)



30µm

Σχήμα 7.23: Εικόνα SEM γεωπολυμερούς γυαλιού σε κλίμακα 30 μm (F: κόκκος γυαλιού, G: γεωπολυμερικό gel, E, H: ενώσεις πλούσιες σε πυρίτιο και ασβέστιο)



Σχήμα 7.24: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς γυαλιού του Σχήματος 7.22 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)



Σχήμα 7.25: Στοιχειακή χαρτογράφηση του γεωπολυμερούς γυαλιού του Σχήματος 7.23 ((α) πυρίτιο, (β) αργίλιο, (γ) κάλιο και (δ) ασβέστιο)



Σχήμα 7.26: Στοιχειακό φάσμα gel του γεωπολυμερούς γυαλιού του Σχήματος 7.22



Σχήμα 7.27: Στοιχειακό φάσμα περιοχής "D" του γεωπολυμερούς γυαλιού του Σχήματος 7.22



Σχήμα 7.28: Στοιχειακό φάσμα περιοχής "Η" του γεωπολυμερούς γυαλιού του Σχήματος 7.23

7.4 Υπέρυθρη φασματοσκοπία

Η FTIR παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή των γεωπολυμερών τα οποία χαρακτηρίζονται ως άμορφα αργιλο-πυριτικά υλικά με υψηλή ετερογένεια μάζας (Lee and Van Deventer, 2002). Μέσω των ζωνών απορρόφησης υπερύθρου, καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός συγκεκριμένων μοριακών δομών. Στο Σχήμα 7.29 απεικονίζονται τα φάσματα της σκωρίας και των γεωπολυμερών T1, T2, T3 και T4. Μέσω των διαφορών των συχνοτήτων απορρόφησης μεταξύ της σκωρίας και των γεωπολυμερών προσδιορίζονται οι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τον γεωπολυμερισμό. Ο θόρυβος που προκαλεί διαταραχές σε ορισμένες περιοχές των καμπυλών πιθανόν να οφείλεται στο όργανο ή/και στην παρουσία κάποιας παραμένουσας υγρασίας.



Μήκος κύματος, cm⁻¹

Σχήμα 7.29: Απεικόνιση φάσματος FTIR σκωρίας και γεωπολυμερών T1, T2, T3 και T4

Οι ζώνες απορρόφησης στα 460 - 465 cm⁻¹ που διακρίνονται στο φάσμα των γεωπολυμερών T2, T3 και T4 οφείλονται σε κάμψεις Si–O εντός επιπέδου και σε δεσμούς Al–O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα (Van Jaarsveld et al., 2002). Η μικρή ζώνη απορρόφησης στα ~ 530 cm⁻¹ των γεωπολυμερών T2 και T3 οφείλεται κυρίως σε κάμψεις Si–O εκτός επιπέδου, ενώ είναι πιθανό να επικαλύπτεται από τη ζώνη απορρόφησης του αιματίτη η οποία εμφανίζεται ως ισχυρή κορυφή μεταξύ 520 και 610 cm⁻¹. Η παρουσία δεσμών Al-O υποδηλώνεται από την εμφάνιση ζωνών απορρόφησης στα ~680 cm⁻¹ (Socrates, 2001). Η παρουσία των ζωνών αυτών οφείλεται επίσης σε συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Si–O–Al (Bakharev, 2005b).

Η μικρή κορυφή που εμφανίζεται κοντά στα 864 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει τις πυριτικές και/ή αργιλοπυριτικές ενώσεις, η παρουσία των οποίων υποδηλώνει τη μερική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών (Bass and Turner, 1997; Rees et al., 2007). Γενικότερα, οι ζώνες απορρόφησης κοντά στα 850 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις τάσης T-OH (T: Si ή Al) (Bakharev, 2005b). Οι χαρακτηριστικές ζώνες γύρω στα 965 cm⁻¹ εμφανίζονται λόγω ασύμμετρων δονήσεων τάσης T–O–Si ή T–O–Na (950-1200 cm⁻¹) ως αποτέλεσμα αναδιοργάνωσης του δεσμού που λαμβάνει χώρα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Gadsden, 1975; Rees et al., 2007). Η ακριβής θέση των ζωνών εξαρτάται τόσο από το μήκος όσο και τη γωνία των δεσμών. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ενσωμάτωση αργιλίου σε ένα πυριτικό πλέγμα μειώνει την ένταση της αντίστοιχης ζωνής (Innocenzi, 2003; Rees et al., 2008).

Οι ζώνες απορρόφησης κοντά στα 1088 cm⁻¹ αποδίδονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Al–O και Si–O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα (Madani, 1990). Οι ζώνες αυτές αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερικών δομών και υποδηλώνουν την πολυσυμπύκνωση των δεσμών Al–O και Si–O ή/και την ενσωμάτωση του αργιλίου στις τελικές δομές (Gadsden, 1975; Phair and Van Deventer, 2002).

Η ατμοσφαιρική ενανθράκωση ή/και η παρουσία Na₂CO₃ εμφανίζεται στην περιοχή απορρόφησης 1410-1570 cm⁻¹ (Mollah et al., 1993; Barbosa et al., 1999; Barbosa et al., 2000). Η ευδιάκριτη ζώνη στα 1630 cm⁻¹ για το γεωπολυμερές T4 οφείλεται στην παρουσία νερού και συγκεκριμένα σε δονήσεις κάμψης του δεσμού H–O–H, οι οποίες χαρακτηρίζουν κυρίως τις αργιλο-πυριτικές πολυμερικές δομές (Bakharev, 2005b; Mozgawa and Deja, 2009). Οι μικρές ζώνες απορρόφησης γύρω στα 2504 cm⁻¹ πιθανόν να οφείλονται σε ιόντα HCO⁻₃ (Socrates, 2001).

Στο Σχήμα 7.30 απεικονίζονται τα φάσματα FTIR του εμπορικού γυαλιού που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, όπως επίσης και των γεωπολυμερών γυαλιού (G80), γυαλιού-καολινίτη (GK80) και γυαλιού-σκωρίας (SG80).



Σχήμα 7.30: Απεικόνιση φάσματος FTIR γυαλιού και γεωπολυμερών G80, GK80 και SG80

Οι καμπύλες του Σχήματος 7.30 έχουν την ίδια μορφή με εκείνες του Σχήματος 7.29 ενώ σε γενικές γραμμές, οι ζώνες απορρόφησης που εντοπίζονται αντιστοιχούν στα προαναφθέντα μήκη κύματος. Επιπλέον, παρατηρούνται ζώνες απορρόφησης στην περιοχή γύρω στα 3450 cm⁻¹ (3200-3600 cm⁻¹), οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις στρέψεις του δεσμού –ΟΗ, λόγω των ασθενών δεσμών των μορίων του H₂O που έχουν απορροφηθεί στην επιφάνεια ή εγκλωβιστεί σε κοιλότητες των γεωπολυμερικών δομών (Bakharev, 2005a; 2005b). Η ακριβής θέση του δεσμού –OH εξαρτάται από το πόσο ισχυρός είναι ο δεσμός (Socrates, 2001).

Οι ισχυρότερες κορυφές των γεωπολυμερών του Σχήματος 7.30 στα 460-465 cm⁻¹ και 1002 cm⁻¹, σε σχέση με εκείνες του Σχήματος 7.29, οφείλονται στην παρουσία δεσμών μεγαλύτερου μήκους και στην περίσσεια αργιλο-πυριτικού gel που σχηματίζεται (Bakharev, 2005a). Η εμφάνιση ζωνών στα ~763 cm⁻¹ και στα ~688 cm⁻¹ στο Σχήμα 7.30 οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al (Bakharev, 2005b).

Συμπερασματικά, μέσω της FTIR εντοπίζονται δεσμοί όπως Si–O, Al–O και T– OH, οι οποίοι προκύπτουν λόγω διαλυτοποίησης των πρώτων υλών στο αλκαλικό διάλυμα. Οι δονήσεις τάσης των δεσμών T–O–Si που βρίσκονται στην περιοχή μεταξύ 950-1200 cm⁻¹ είναι αντιπροσωπευτικές της παρουσίας γεωπολυμερικών δομών διότι μετά από πολυσυμπύκνωση σχηματίζεται το γεωπολυμερικό αργιλοπυριτικό gel.

7.5 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η μείωση του βάρους ενός υλικού μετά από ελεγχόμενη θέρμανση και έτσι διερευνώνται οι μηχανισμοί εξάτμισης του περιεχόμενου νερού (Joo and Yong, 2007). Το Σχήμα 7.31 απεικονίζει τις θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών T1, T2, T3 και T4, δηλαδή τη μεταβολή βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Για όλα τα γεωπολυμερή, θεωρήθηκαν ως αρχικό βάρος 100 mg. Η συνολική απώλεια βάρους είναι 4 mg, 7 mg, 6,5 mg και 5 mg αντίστοιχα για το κάθε γεωπολυμερές.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C, η απώλεια βάρους οφείλεται σε εξάτμιση του απορροφημένου νερού, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί συρρίκνωση και καταστροφή της δομής (Kong and Sanjayan 2008; Kong et al., 2008). Το νερό που παραμένει είτε είναι συγκρατημένο με ισχυρούς δεσμούς εντός της μάζας του υλικού είτε είναι δύσκολη η διάχυσή του στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να εξατμίζεται με αργό ρυθμό κατά τη θέρμανση (Subaer and Van Riessen, 2007). Η συνεχής απώλεια βάρους μέχρι περίπου τους 550 °C οφείλεται σε απομάκρυνση των ιόντων OH- που περιέχονται στο γεωπολυμερικό gel ή στον υπολειμματικό καολινίτη.

Κατά συνέπεια, προκύπτει ότι η ύπαρξη βέλτιστης ποσότητας νερού είναι απαραίτητη στο αρχικό μίγμα ώστε τα γεωπολυμερή να αποκτήσουν την επιθυμητή αντοχή σε θλίψη. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η αντοχή του γεωπολυμερούς T3 φτάνει τα 53 MPa ενώ του T1 μόλις τα 1,5 MPa. Εξάλλου το νερό αποτελεί χαρακτηριστικό τμήμα κάθε γεωπολυμερικής δομής (M_n((SiO₂)_z-AlO₂)_n.wH₂O) και για το λόγο αυτό η περίοδος ωρίμανσης θεωρείται ως πολύ σημαντικός παράγοντας και συμβάλλει στην ανάπτυξη της τελικής αντοχής.



Σχήμα 7.31: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών Τ1, Τ2, Τ3 και Τ4

Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες, που δείχνουν το ρυθμό απώλειας βάρους των γεωπολυμερών Τ1, Τ2, Τ3 και Τ4, παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.32 και έχουν χαρακτηριστική poly(sialate-siloxo) μορφή. Οι καμπύλες αυτές χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά με εκείνες του Σχήματος 7.31.



Σχήμα 7.32: Διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών Τ1, Τ2, Τ3 και Τ4

Τα ενδόθερμα φαινόμενα που παρατηρούνται στο Σχήμα 7.32 περίπου στους 110 °C οφείλονται σε εξάτμιση του νερού των πόρων που έχει ως αποτέλεσμα μερική αύξηση του πορώδους (Duxson et al., 2007b; Perera et al., 2007a). Όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος της κορυφής γύρω από τους 110 °C τόσο πιο αργά εξατμίζεται το νερό, ενώ το στενότερο εύρος (π.χ. γεωπολυμερές T1) αντιπροσωπεύει ταχεία εξάτμιση με αποτέλεσμα η αντοχή που αποκτάται να είναι πολύ μικρή. Για το γεωπολυμερές T1 η αντοχή φτάνει μόλις το 1,5 MPa. Το μεγαλύτερο εύρος των κορυφών των γεωπολυμερών T2 και T3, υποδηλώνει ότι το περιεχόμενο νερό είναι ισχυρά συνδεδεμένο στο γεωπολυμερικό gel σε μορφή ζεολιθικών φάσεων. Τα παραπάνω συμπέρασματα επιβεβαιώνονται από τη συνεχή απώλεια βάρους που παρατηρείται για τα γεωπολυμερή του Σχήματος 7.31 έως περίπου τους 110 °C.

Το Σχήμα 7.33 απεικονίζει τις θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών γυαλιού (G80), γυαλιού-καολινίτη (GK80) και γυαλιού-σκωρίας (SG80. Η συνολική απώλεια βάρους φτάνει έως 12,3 mg, 16,2 mg και 8,6 mg, για το κάθε γεωπολυμερές αντίστοιχα. Σε θερμοκρασίες έως 100 °C παρατηρείται ταχεία απώλεια βάρους λόγω απομάκρυνσης της υγρασίας. Το εγκλωβισμένο νερό απομακρύνεται έως τους 500 °C, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια τάση σταθεροποίησης του βάρους επειδή δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που προκαλούν το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων.



Σχήμα 7.33: Θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών G80, GK80 και SG80

Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών γυαλιού (G80), γυαλιού-καολινίτη (GK80) και γυαλιού-σκωρίας (SG80), παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.34 και είναι αντίστοιχες με αυτές του Σχήματος 7.32. Για τα γεωπολυμερή G80 και GK80, η κορυφή των ενδόθερμων φαινομένων εντοπίζεται γύρω στους 100 °C, ενώ για το γεωπολυμερές SG80 το νερό εξατμίζεται ταχύτερα. Οι διαταραχές που επηρεάζουν σε κάποιο βαθμό την ευκρίνεια των καμπυλών οφείλονται σε θόρυβο κατά τη λειτουργία του θερμοζυγού.



Σχήμα 7.34: Διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες των γεωπολυμερών G80, GK80 και SG80

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση των στερεών πρώτων υλών και απελευθέρωση ιόντων Si και Al τα οποία πολυμερίζονται με τη δράση του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης ώστε να σχηματιστεί ένα άμορφο Al-Si gel.

Οι παράγοντες που επιδρούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σε θλίψη, είναι η συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων αλκαλίων και του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών καθώς και τα ποσοστά ανάμιξής τους, η περιεκτικότητα σε νερό, ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία θέρμανσης καθώς και η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης.

Για την απόκτηση υψηλών αντοχών πρέπει να σχηματιστεί gel με συγκεκριμένο λόγο Si/Al, ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό διαλυτοποίησης των συστατικών αυτών από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, καθώς και από τις συνθήκες σύνθεσης, ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση των αργιλο-πυριτικών υλικών.

Υψηλές αντοχές (έως περίπου 60 MPa) αποκτούν τα γεωπολυμερή σκωρίας που παράγονται χρησιμοποιώντας αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης 8 M KOH και 8 % κ.β. Na₂SiO₃. Περίσσεια των παραπάνω διαλυμάτων δεν βελτιώνει την τελική αντοχή. Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης είναι χρόνος ωρίμανσης 2 ημερών, θέρμανση στους 80 °C για 48 ώρες και γήρανση 28 ημερών. Αύξηση του χρόνου και της θερμοκρασίας θέρμανσης προκαλεί αύξηση της αντοχής έως 25 και 110 %, αντίστοιχα.

Η παρουσία ιδανικής ποσότητας νερού στο αρχικό μίγμα βελτιώνει την πλαστικότητά του, συμμετέχει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού και περιορίζει τη δημιουργία πόρων και ρωγμών. Ως εκ τούτου, για το σχηματισμό γεωπολυμερικού gel με επιθυμητές ιδιότητες απαιτείται χρόνος ωρίμανσης 2 ημερών.

Χρήση προσθετικών υλικών όπως καολινίτης, μετακαολινίτης, ποζολάνη, CaO, ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης/Πτολεμαΐδας ή ερυθρά ιλύς, σε ποσοστά που κυμαίνονται από 5-50 % κ.β., μειώνει σημαντικά την αντοχή. Προσθήκη χαλαζιακής άμμου σε ποσοστό έως 20 % κ.β. βελτιώνει την αντοχή σε μικρό ποσοστό (περίπου 15 %).

Προσθήκη εμπορικού γυαλιού σε ποσοστό 20 % κ.β. σε γεωπολυμερή σκωρίας βελτιώνει την αντοχή τους σε ποσοστό μόλις 4 %. Ωστόσο, τα γεωπολυμερή γυαλιού που παράγονται στις ίδιες βέλτιστες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν και για τα γεωπολυμερή σκωρίας (2 d, 80 °C, 48 h, 7 d), χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη δομή και αποκτούν πολύ υψηλή αντοχή η οποία φτάνει σχεδόν τα 125 MPa.

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από την εμβάπτισή τους σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό, ούτε όταν υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης-θέρμανσης (-15 και 60 °C), για διάστημα έως 15 μηνών. Αντίθετα, η εμβάπτισή τους σε διαλύματα όξινης βροχής, HCl 0,5 N ή 0,05 N, τα οποία προσομοιώνουν εξαιρετικά έντονες και ακραίες συνθήκες προκαλεί απώλεια αντοχής έως 50 % λόγω αποπολυμερισμού των αργιλο-πυριτικών ενώσεων.

Κατά την εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό παρατηρείται περιορισμένη διαλυτοποίηση των στοιχείων Mn, Fe, Ca, Ni, Mg, Cr, Al και Si. Όταν τα γεωπολυμερή εμβαπτίζονται σε διάλυμα HCl 0,5N και 0,05N λαμβάνει χώρα σημαντική διαλυτοποίηση των περιεχόμενων στοιχείων.

Ο βαθμός σταθεροποίησης του Cr όταν προστίθεται υπό μορφή θειϊκού ή νιτρικού άλατος σε ποσοστό 0,5 % κ.β. είναι σχεδόν πλήρης. Όταν το ποσοστό προσθήκης τόσο για το Cr όσο και για τα βαρέα μέταλλα Pb, Cu και Ni αυξάνεται έως 3 % κ.β. τότε η αντοχή των γεωπολυμερών μειώνεται σημαντικά. Οι NO₃⁻² και SO₄⁻² ρίζες που προστίθενται στο γεωπολυμερικό μίγμα δεσμεύουν ένα ποσοστό των διαθέσιμων moles KOH του διαλύματος ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται νιτρικές και θειϊκές ενώσεις σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις και έτσι να επηρεάζεται η αντοχή.

 $\begin{aligned} 3\text{KOH} + 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + 3\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{PbSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{KOH} &\rightarrow \text{Na}_6\text{PbO}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ συμβάλλει κυρίως στον προσδιορισμό α) νεοσχηματιζόμενων φάσεων όπως υδροξυσοδάλιθος και μαγκεμίτης β) φάσεων των προσθετικών υλικών οι οποίες δεν έχουν αντιδράσει με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή και γ) του βαθμού αμορφίας της τελικής γεωπολυμερικής δομής.

Η ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού και οπτικού μικροσκοπίου συμβάλλει επίσης σημαντικά στον προσδιορισμό της τελικής δομής. Από την ανάλυση του στοιχειακού φάσματος του gel γυαλιού-σκωρίας προκύπτει ότι η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών λαμβάνει χώρα ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες και ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης των σιδηρούχων και χρωμιούχων ενώσεων που περιέχονται στη σκωρία είναι σταθερός. Ο λόγος Si/Al στο gel του γεωπολυμερούς γυαλιού είναι περίπου 45, ενώ για το γεωπολυμερές 50 % κ.β. γυαλιού-σκωρίας είναι περίπου 14.

Μέσω της τεχνικής FTIR, προσδιορίζεται η παρουσία ζωνών απορρόφησης κυρίως λόγω ασύμμετρων δονήσεων τάσης των δεσμών Al–O, Si–O και T–O–Si (T: Si ή Al), που αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερικών δομών.

Μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η απώλεια βάρους των γεωπολυμερών και εξηγείται η μείωση της αντοχής σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα η καταστροφή της δομής τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού.

Ενδιαφέρουσες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο είναι:

- Η προσθήκη νανοϋλικών για την αύξηση της αντοχής.
- ✓ Η χρήση τεχνικών όπως π.χ. NMRS, για την καλύτερη διερεύνηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών.
- Ο βαθμός σταθεροποίησης περισσότερων βαρέων μετάλλων τα οποία προστίθενται σε άλλη μορφή (π.χ. οξείδια) όπως επίσης και η γεωχημική σταθερότητα των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τον χρόνο σε άλλα περιβάλλοντα.
- Η δημιουργία μοντέλου για την πρόβλεψη του βαθμού πολυσυμπύκνωσης με βάση τις συνθήκες σύνθεσης.

Ελληνική

- Ζαχαράκη Δ. (2004). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Ζαχαράκη Δ. (2005). Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 3. Κατσαμάκης Β. (2002). Πρότυπα περιβαλλοντικής διαχείρισης στη Μεταλλουργική Βιομηχανία, Διπλωματική Εργασία, Σχολή ΜΜ-ΜΜ, Ε.Μ.Π.
- Κομνίτσας Κ. (2007). Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 5. Κωστάκης Γ. (1999). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 6. Μαρσέλλος Ν. (1997). Νέος Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ-97), Εκπαιδευτικά Σεμινάρια, πSystems International ΑΕ, Αθήνα.

Ξενόγλωσση

- 1. Aitcin P.C. (2003). The durability characteristics of high performance concrete: a review, Cement and Concrete Composites 25(4-5), 409-420.
- 2. Allahverdi A. and F. Škvára (2001a). Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements Part 1, Ceram-Silikaty 45, 81-88.
- 3. Allahverdi A. and F. Škvára (2001b). Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements Part 2, Ceram-Silikaty 45, 143-149.
- 4. Allahverdi A. and F. Škvára (2005). Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements. Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations, Ceram-Silikaty 49, 225-229.
- 5. Alonso S. and A. Palomo (2001a). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, Mater. Lett. 47, 55-62.
- 6. Alonso S. and A. Palomo (2001b). Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures, Cement and Concrete Research 31, 25-30.
- 7. Altun A. and I. Yılmaz (2002). Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement, Cement and Concrete Research 32(8), 1247-1249.
- 8. 'Alvarez-Ayuso E., X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, N. Moreno, M. Izquierdo, O. Font, T. Moreno, S. Diez, E. Vázquez and M. Barra (2008).

Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes, Journal of Hazardous Materials 154(1–3), 175-183.

- 9. Ambroise J., S. Maximilien and J. Pear (1994). Properties of metakaolin blended cements, Adv Cem Bas Mat 1, 161-168.
- Andini S., R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro and L. Santoro (2008). Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymerbased products, Waste Management 28, 416-423.
- 11. Astutiningsih S. and Y.Liu (2005). Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 69-73.
- 12. Bakharev T. (2005a). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, Cement and Concrete Research 35, 1224-1232.
- 13. Bakharev T. (2005b). Resistance of geopolymer materials to acid attack, Cement and Concrete Research 35, 658-670.
- 14. Bankowski P., L. Zou, R. Hodges, P.S. Singh and M. Trigg (2002). Brown Coal Fly Ash Stabilisation by Inorganic Polymers, In Proceedings of the International Conference on Geopolymers, Melbourne, Australia, 28-29 October, in CD-ROM.
- 15. Bao Y., M.W. Grutzeck and C.M. Jantzen (2005). Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste, Journal of the American Ceramic Society 88(12), 3287-3302.
- 16. Barbosa V.F.F. and K.J.D. Mackenzie (2003a). Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, Mater Lett 57, 1477-1482.
- 17. Barbosa V.F.F. and K.J.D. Mackenzie (2003b). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, Mater Res Bull 38, 319-331.
- 18. Barbosa V.F.F., K.J.D. Mackenzie and C. Thaumaturgo (1999). Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica', In Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere '99, Saint-Quentin, France, 65–77.
- 19. Barbosa V.F.F., K.J.D. MacKenzie and C. Thaumaturgo (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, Int. J. Inorg. Mater. 2, 309-317.
- Barrer R.M., J.F. Cole and H. Sticher (1968). Chemistry of soil minerals. Part V. Low temperature hydrothermal transformations of kaolinite, J Chem Soc A, 2475-2485.
- 21. Barrer R.M. and D.E. Mainwaring (1972a). Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide, J Chem Soc Dalton 12, 1254-1259.
- 22. Barrer R.M. and D.E. Mainwaring (1972b). Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases, J Chem Soc Dalton 22, 2534-2546.

- 23. Bass J.L. and G.L. Turner (1997). Anion distributions in sodium silicate solutions. Characterization by ²⁹SI NMR and infrared spectroscopies, and vapor phase osmometry, J Phys Chem B 50, 10638-10644.
- 24. Bayer H. (1977). Handbuch der Mikroskopie VEB Vaerlag Technik, Berlin.
- 25. Bentz D.P. and P.E. Stutzman (1994). SEM Analysis and Computer Modeling of Hydration of Portland Cement Particles, ASTM Spec. Tech. Publ., STP 1215 (Petrography of Cementitious Materials), 60-69.
- 26. Blackford M.G., J.V. Hanna, K.J. Pike, E.R. Vance and D.S.Perera (2007). Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization, Journal of the American Ceramic Society 90(4), 1193-1199.
- Bortnovsky O., J. Dědeček, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík and J. Šubrt (2008). Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials, Journal of the American Ceramic Society 91(9), 3052-3057.
- 28. BS 4550-3.4:1978, Methods of testing cement. Physical tests. Strength tests
- 29. Buchwald A., K. Dombrowski and M. Weil (2005). The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 35-39.
- 30. Buchwald A., H. Hilbig and C. Kaps (2007). Alkali-activated metakaolinslag blends—performance and structure in dependence of their composition, J Mater Sci 42, 3024-3032.
- 31. Chandra S. and L. Berntsson (1997). Use of silica fume in concrete, Waste materials used in concrete manufacture, Noyes Publications, Westwood, New Jersey.
- 32. Cheng T.W. and J.P. Chiu (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, Miner Eng 16, 205-210.
- 33. Chen Q.Y., M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang and P. Carey (2009). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review, Waste Management 29, 390-403.
- 34. Chindaprasirt P., T. Chareerat and V. Sirivivatnanon (2007). Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, Cement & Concrete Composites 29, 224-229.
- 35. Chindaprasirt P., C. Jaturapitakkul, W. Chalee and U. Rattanasak (2009). Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash Geopolymers, Waste Management 29, 539-543.
- 36. Cioffi R., L. Maffucci and L. Santoro (2003). Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue, Resour Conserv Recy 40(1), 27-38.
- 37. Clark S.M., G.R. Morrison and W.D. Shi (1999). The Use of Scanning Transmission X-ray Microscopy for the Real-time Study of Cement Hydration, Cement and Concrete Research 29, 1099-1102.

- 38. Clift R., A. Doig and G. Finnveden (2000). The Application of Life Cycle Assessment to Integrated Solid Waste Management: Part 1-Methodology, Process Safety and Environmental Protection 78(4), 279-287.
- 39. Comrie D.C., J.H. Paterson and D.J. Ritcey (1988). Geopolymer Technologies in Toxic Waste Management, In Proceeding of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, v.1:107-123.
- 40. Davidovits J. (1984). Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process, US Patent 4, 472, 199.
- 41. Davidovits J. (1987). Ancient and modern concretes: What is the real difference?, Concrete International 9, 23-35.
- 42. Davidovits J. (1988a). Geopolymer Chemistry and Properties, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, v.1:25-48.
- 43. Davidovits J. (1988b). Geopolymers of the First Generation: SILIFACE-Process, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, v.1: 49-67.
- 44. Davidovits J. (1988c). Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, v.1: 93-106.
- 45. Davidovits J. (1988d). Soft Mineralurgy and Geopolymers, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, v.1:19-23.
- 46. Davidovits J. (1989). Geopolymers and geopolymeric materials, J. Therm. Anal. 35(2), 429-441.
- 47. Davidovits J. (1991). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, J. Therm. Anal. 37, 1633-1656.
- 48. Davidovits J. (1994a). Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials, US Patent 5, 349, 118.
- 49. Davidovits J. (1994b). Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained, US Patent 5, 342, 595.
- 50. Davidovits J. (1994c). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, J. Mater. Ed. 16, 91-139.
- 51. Davidovits J. (1994d). Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, J. Mater. Educ. 16, 91-137.
- 52. Davidovits J. (1994e). Properties of geopolymer cements. In Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine 131-149.
- 53. Davidovits J. (1999a). Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, 111- 121.

- 54. Davidovits J. (1999b). Chemistry of geopolymeric systems, Terminology, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, 9-39.
- 55. Davidovits J. (1999c). Fire proof geopolymeric cements, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, 165-169.
- 56. Davidovits J. (2005). Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June-1 July, 9-15.
- 57. Davidovits J. and M. Davidovics (1988). Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites, Ceram. Eng. Sci. Proc. 9, 835-842.
- 58. Davidovits J. and G. Demortier (1999). Construction of the Egyptian great pyramids (2500 B.C.) with agglomerated stone. Part I: Update of the latest research, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, 327-368.
- 59. Deja J. (2002). Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkaliactivated slag binders, Cement and Concrete Research 32(12), 1971-1979.
- 60. De Silva P., K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 , Cement and Concrete Research 37(4), 512–518.
- 61. Diamond S. (1975). A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms. I Alkalis in Cements and in Concrete Pore Solutions, Cement and Concrete Research 5(4), 329-426.
- 62. Directive 98/83/EC, of the Council on the quality of water intended for human consumption, 3 November 1998.
- 63. Directive 2000/60/EC, of the European Parliament and of the Council, establishing a framework for Community action in the field of water policy, 23 October 2000.
- 64. Directive 2006/21/EC, of the European Parliament and of the Council on the management of waste from extractive industries and amending Directive 2004/35/EC, 15 March 2006.
- 65. Dombrowski K., A. Buchwald and M. Weil (2007). The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers, J Mater Sci 42, 3033-3043.
- 66. Douglas E., A. Bilodeau, J. Brandstetr and V.M. Malhotra (1991). Alkali activated ground granulated blast-furnace slag concrete: preliminary investigation, Cement and Concrete Research 21, 101-108.
- 67. Duxson P. and J.L. Provis (2008). Designing Precursors for Geopolymer Cements, J. Am. Ceram. Soc. 919(12), 3864-3869.
- 68. Duxson P., G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, S.W. Mallicoat and W.M. Kriven (2005a). Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, Ceramic Transactions 165, 71-85.
- 69. Duxson P., J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven and J.S.J. Van Deventer (2005b). Understanding the relationship between

geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloid Surface A 269(1-3), 47-58.

- 70. Duxson P., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2006). Nanostructural design of multifunctional geopolymeric materials, Ceramic Transactions 175, 203–214.
- Duxson P., S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven and J.S.J. Van Deventer (2007a). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 292(1), 8–20.
- 72. Duxson P., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2007b). Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, J. Mater. Sci. 42, 3044-3054.
- 73. Duxson P., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2007c). The thermal evolution of metakaolin geopolymers. Part 2. Phase stability and structural development, J. Non-Cryst. Solids 353, 2186-2200.
- 74. Duxson P., A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo and J.S.J. Van Deventer (2007d). Geopolymer technology: the current state of the art, J. Mater. Sci. 42(9), 2917-2933.
- 75. Engelhardt G., J.Felsche and P. Sieger (1992). The Hydrosodalite System Na_{6+X}[SiAlO₄]₆(OH)_x.nH₂O: Formation, Phase Composition, and De- and Rehydration Studied by ¹H, ²³Na, and ²⁹Si MAS-NMR Spectroscopy in Tandem with Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and IR Spectroscopy' *J* Am Chem Soc 114, 1173-1182.
- 76. Fernández-Jiménez A. and A. Palomo (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, Fuel 82(18), 2259-2265.
- 77. Fernández-Jiménez A., A. Palomo and M. Criado (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, Cement and Concrete Research 35(6), 1204-1209.
- 78. Fletcher R.A., K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson and S. Shimada (2005). The composition range of aluminosilicate geopolymers, Journal of the European Ceramic Society 25, 1471-1477.
- 79. Flewitt P.E.J. and R.K. Wild (1994). Physical Methods for Materials Characterisation; IOP Publishing: Bristol.
- 80. Gadsden A. (1975), Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds, London, Butterworths.
- 81. Gani M.S.J. (1997). Cement and Concrete, Chapman and Hall, Melbourne.
- 82. Giancaspro J., C. Papakonstantinou and P. Balaguru (2008). Mechanical Behavior of Fire-Resistant Biocomposite, Composites Part B: Engineering 40(3), 206-211.
- 83. Giancaspro J., C. Papakonstantinou and P. Balaguru (2009). Mechanical behavior of fire-resistant biocomposite, Composites: Part B 40, 206-211.
- 84. Glukhovsky V.D. (1965). Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application. Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine.

- 85. Glukhovsky V.D. (1989). In Proceedings of the 2nd International Seminar on "Some Aspects of Admixtures and Industrial By-Products on the Durability of Concrete", Gothenburg, Sweden, June 26–27, 53-62.
- 86. Glukhovsky V.D. (1994). Ancient, modern and future concretes, In Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, 1–9, 11–14 October.
- 87. Grogan K.L., R.J. Gilkes and B.G. Lottermoser (2003). Maghemite Formation in Burnt Plant Litter at East Trinity, North Queensland, Australia, Clays and Clay Minerals 51(7), 390-396.
- 88. Hajimohammadi A., J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2008). One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 9396-9405.
- 89. Heidrich C. (2002). Slag Not a dirty world, In Proceedings of the International Conference on Geopolymers, Melbourne, Australia, 28-29 October, in CD-ROM.
- 90. Hermann E., C. Kunze, R. Gatzweiler, G.Kießig and J. Davidovits (1999). Solidification of various radioactive residues by géopolymère® with special emphasis on long-term-stability, Part I: Laboratory investigations Part II: Pilot-scale experiment, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, 30 June-2 July, 211-228.
- 91. Hjorth L. (1988). Development of Cementitious Materials, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, 197-203.
- 92. Hu S., H. Wang, G. Zhang, Q. Ding (2008). Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag, Cement & Concrete Composites 30, 239-244.
- 93. Ikeda K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use, Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan 114, 497-500.
- 94. Innocenzi P. (2003). Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview, J Non-Cryst Solids 316(2-3), 309-319.
- 95. Ivanova I., R. Aiello, J.B. Nagy, F. Crea, E.G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic and F. Testa (1994). Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors: II. Multinuclear magnetic resonance characterization, Microporous Materials 3(3), 245–257.
- 96. Izquierdo M., X. Querol, J. Davidovits, D. Antenucci, H. Nugteren, C. Fernández-Pereira (2008). Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching, Journal of Hazardous Materials, in press.
- 97. Joo H.H. and H.C. Yong (2007). Physico-chemical properties of proteinbound polysaccharide from Agaricus blazei Murill prepared by ultrafiltration and spray drying process, Int J Food Sci Technol 42, 1-8.
- 98. Kiely G. (1997). Environmental Engineering, Irwin McGraw-Hill.

- 99. Kirillidi Y. and E. Frogoudakis (2005). Electric arc furnace slag utilization, In Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 768–772.
- 100. Khale D. and R. Chaudhary (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, Journal of Materials Science 42, 729-746.
- 101. Khalil M.Y. and E. Merz (1994). Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers, Journal of Nuclear Materials 211(2), 141-148.
- 102. Komnitsas K. and D. Zaharaki (2007). Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, Miner. Eng. 20, 1261-1277.
- 103. Komnitsas K., D. Zaharaki and V. Perdikatsis (2007). Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, J. Mater. Sci. 42, 3073-3082.
- 104. Komnitsas K., D. Zaharaki and V.Perdikatsis (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, Journal of Hazardous Materials 161(2-3), 760-768.
- 105. Kong D.L.Y. and J.G. Sanjayan (2008). Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures, Cement and Concrete Composites 30(10), 986-991.
- 106. Kong D.L.Y., J.G. Sanjayan and K. Sagoe-Crentsil (2007). Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, Cement and Concrete Research 37, 1583-1589.
- 107. Kong D.L.Y., J.G. Sanjayan and K. Sagoe-Crentsil (2008). Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, Journal of Materials Science 43(3), 824-831.
- 108. Kontopoulos A., K. Komnitsas and A. Xenidis (1996). Environmental Characterisation of the lead smelter slags in Lavrion, In Proceedings of the IMM Minerals Metals and the Environment II Conference, Prague, 3-6 September, 405-419.
- 109. Krivenko P. and J. Skurchinskaya (1991). In Proceedings of the International Conference on the Utilization of Fly Ash and Other Coal Combustion By-products, Shanghai, 64.1–64.7.
- 110. Krivenko P.V. and G.Yu. Kovalchuk (2007). Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix, J. Mater. Sci. 42(9), 2944-2952.
- 111. Kurz S., P. Balaguru, R. Lyon and J. Davidovits (1999). Geopolymer composites layers for strengthening concrete structures, Proceedings of 2nd International Conference Geopolymer '99, France, 173-180.
- 112. Lampris C., R. Lupo and C.R. Cheeseman (2009). Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants, Waste Management 29, 368-373.
- 113. Lea F.M. (1970). The chemistry of cement and concrete, London, Arnold.
- 114. Lea F.M. and N. Davey (1949). The deterioration of concrete in structures, J. Inst. C. E. 7, London, 248-295.

- 115. Lee W.K. (2003). Solid Gel Interactions in Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- 116. Lee W.K.W. and J.S.J. Van Deventer (2002). The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 211, 115-126.
- 117. Lee W.K.W. and J.S.J. Van Deventer (2007). Chemical interactions between siliceous aggregates and low-Ca alkali-activated cements, Cement Concrete Res. 37, 844-855.
- 118. Li X., F. Xing and S. Liu (2009). Regression model and analysis of factors contributing to the compressive strength of geopolymer-alkaline activated byproducts composite materials, Journal of the Chinese Ceramic Society 37(1), 120-124.
- 119. Lloyd R.R., J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2009a). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles, Journal of Materials Science 44(2), 608-619.
- 120. Lloyd R.R., J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2009b). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder, Journal of Materials Science 44(2), 620-631.
- 121. MacKenzie K.J.D., M.E. Smith and A. Wong (2007). A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers, J. Mater. Chem. 17, 5090-5096.
- 122. Madani A. (1990). 29Si and 27Al NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation, J. Phys. Chem. 94, 760-765.
- 123. Malviya R. and R. Chaudhary (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/ stabilization: a review, J. Hazard. Mater. B137, 267-276.
- 124. Maragkos I., I.P. Giannopoulou and D. Panias (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, Minerals Engineering 22(2), 196-203.
- 125. Mason B. (1966). Principles of geochemistry, Third edition, John Wiley & Sons Inc., USA.
- 126. McCormick A.V., A.T. Bell and C.J. Radke (1989a). Influence of alkalimetal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions, J. Phys. Chem. 93(5), 1737-1741.
- 127. McCormick A.V., A.T. Bell and C.J. Radke (1989b). Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions, Journal of Physical Chemistry 93(5), 1741-1744.
- 128. Mikowski A., P. Soares, F. Wypych, J.E.F.C. Gardolinski and C.M. Lepienski (2007). Mechanical properties of kaolinite 'macro-crystals', Philos. Mag. 87, 4445-4459.
- 129. Miller N.A., C.D. Stirling and C.L. Nicholson (2005). The relationship between cure conditions and flexural properties in flyash-based geopolymers, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 121-122.
- 130. Minaríková M. and F. Škvára (2005). Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash, In Proceeding of the

World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June – 1 July, 45-49.

- 131. Mollah Y.M., T.R. Hess, Y-N Tsai and D.L. Cocke (1993). FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification /stabilization of cement based system-Portland type V with zinc, Cement Concrete Res 23(4), 773-784.
- 132. Mouret M., A. Bascoul and G. Escadeillas (1999). Microstructural Features of Concrete in Relation to Initial Temperature-SEM and ESEM Characterization, Cem. Concr. Res. 29(3), 369-380.
- 133. Mouret M., E. Ringot and A. Bascoul (2001). Image Analysis: A Tool for the Characterisation of Hydration of Cement in Concrete Metrological Aspects of Magnification on Measurement, Cem. Concr. Compos. 23, 201-211.
- 134. Mozgawa W. and J. Deja (2009). Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers, Journal of Molecular Structure, Journal of Molecular Structure 924-926(C), 434-441.
- 135. Nair B.G., Q. Zhao and R.F. Cooper (2007). Geopolymer matrices with improved hydrothermal corrosion resistance for high-temperature applications, Journal of Materials Science 42, 3083-3091.
- 136. Neville A.M. (1994). Properties of Concrete, 3rd edition, Longman Scientific & Technical, England.
- 137. North M.R. and T.W. Swaddle (2000). Kinetics of silicate exchange in alakaline aluminosilicate solutions, Inorg. Chem. 39(12), 2661-2665.
- 138. Ogura M., K. Morozumi, S.P. Elangovan, H. Tanada, H. Ando and T.Okubo (2008). Potassium-doped sodalite: a tectoaluminosilicate for the catalytic material towards continuous combustion of carbonaceous matters, Appl. Catal. B-Environ. 77, 294-299.
- 139. Okada K., A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima and K.J.D. MacKenzie (2008). Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications, Journal of the European Ceramic Society 29(10), 1917-1923.
- 140. Pacheco-Torgal F., J. Castro-Gomes and S. Jalali (2008). Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, Construction and Building Materials 22, 1305-1314.
- 141. Paillere A.M. (1995). Application of Admixtures in Concrete, Rilem Report No. 10, Chapman & Hall, London.
- 142. Palacios M. and A. Palomo (2004). Alkali-activated fly ash matrices for lead inmobilisation: a comparison of different leaching test, Adv. Cem. Res. 16, 137-144.
- 143. Palomo A. and M. Palacios (2003). Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes—Part II. Stabilisation of chromium and lead, Cement Concrete Res. 33(2), 289-295.
- 144. Palomo A., A. Macias, M.T. Blanco and F. Puertas (1992). Physical, chemical and mechanical characterisation of Geopolymers, In Proceedings

of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, 505-511.

- 145. Palomo A., M.W. Grutzeck and M.T. Blanco (1999a). Alkali-activated fly ashes- A cement for the future, Cement Concrete Res 29(8), 1323-1329.
- 146. Palomo A., M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez and M.W. Grutzeck (1999b). Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, Cement and Concrete Research 29(7), 997-1004.
- 147. Panias D., I.P. Giannopoulou and T. Perraki (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, Colloid Surf. A 301, 246-254.
- 148. Perera D.S., M.G. Blackford, E.R. Vance, J.V. Hanna, K.S. Finnie and C.L. Nicholson (2004). Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. In Proceedings of the Materials Research Society Symposium, 824, art. no. CC8.35, 607-612.
- 149. Perera D.S., Z. Aly, E.R. Vance and M. Mizumoz (2005). Immobilization of Pb in a Geopolymer Matrix, J Am Ceram Soc 88(9), 2586-2588.
- 150. Perera D.S., O. Uchida, E.R. Vance and K.S. Finnie (2007a). Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers, J. Mater. Sci. 42, 3099-3106.
- 151. Perera D.S., J.D. Cashion, M.G. Blackford, Z. Zhang and E.R. Vance (2007b). Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2, Journal of the European Ceramic Society 27(7), 2697-2703.
- 152. Phair J.W. (2001). Compositional Effects and Microstructure of Fly Ash-Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- 153. Phair J.W. and J.S.J. Van Deventer (2001). Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, Miner Eng 14(3), 289-304.
- 154. Phair J.W. and J.S.J. Van Deventer (2002). Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, Int J Miner Process 66(1-4), 121-143.
- 155. Phair J.W., J.S.J. Van Deventer and J.D. Smith (2000). Mechanism of Polysialation in the Incorporation of Zirconia into Fly Ash Based Geopolymers, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2925-2934.
- 156. Phair J.W., J.S.J. Van Deventer and J.D. Smith (2004). Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based "geopolymers", Applied Geochemistry 19(3), 423-434.
- 157. Podvalnyi A.M. (1976). Phenomenological aspect of concrete durability theory, Matériaux et Constructions 9(3), 151-162.
- 158. Popovics S. (1992). Concrete Materials: Properties, Specifications and Testing, Noyes Publications, Park Ridge.
- 159. Powers T.C. (1956). Resistance to weathering-freezing and thawing, ASTM Sp. Tech. Publicn. No 169, 182-187.

- 160. Provis J.L. and J.S.J. Van Deventer (2007). Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry, Journal of Materials Science 42, 2974-2981.
- 161. Provis J.L., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites?-a reexamination of existing results, Chem. Mater. 17(12), 3075-3085.
- 162. Provis J.L., P.A. Walls and J.S.J. Van Deventer (2008). Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts, Chemical Engineering Science 63, 4480-4489.
- 163. Provis J.L., C.Z. Yong, P. Duxson and J.S.J. Van Deventer (2009). Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 336, 57-63.
- 164. Purdon A.O. (1940). The action of alkalis on blast furnace slag, J Soc Chem Ind 59, 191-202.
- 165. Rahier H., B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels and X. Wu (1996). Low temperature synthesised aluminosilicate glasses Part I: low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound, Journal of Materials Science 31, 71-79.
- 166. Rahier H., W. Simons, B.V. Mele and M. Biesemans (1997). Low-Temperature Synthesized Aluminosilicate Glasses: Part III Influence of the Composition of the Silicate Solution on Production, Structure and Properties, J. Mater. Sci. 32, 2237-2247.
- 167. Rahier H., J.F. Denayer and B. Van Mele (2003). Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part IV. Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses, Journal of Materials Science 38(14), 313-3136.
- 168. Ramakrishna K.R. and T. Viraraghavan (1997). Use of slag for dye removal, Waste Management 17(8), 483-488.
- 169. Rangan B.V., D. Hardjito, S.E. Wallah and D.M.J. Sumajouw (2005). Studies on fly ash-based geopolymer concrete, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June – 1 July, 133-137.
- 170. Rees C.A., J.L. Provis, G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2007). Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, Langmuir 23, 8170-8179.
- 171. Rees C.A., J.L. Provis, G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2008). The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 318, 97–105.
- 172. Richardson I.G., A.R. Brough, G.W. Groves and C.M. Dobson (1994). The characterisation of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase, Cem. Concr. Res. 24(5), 813-829.
- 173. Sas L., Z. Revay and F.D. Tamas (1990). A Note on the Preparation of Clinker and Cement Paste Samples for Scanning Electron Microscopy, Cem. Concr. Res. 20(1), 159-162.

- 174. Sathonsaowaphak A., P. Chindaprasirt and K. Pimraksab (2009). Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar, Journal of Hazardous Materials, in press.
- 175. Schneider J., M.A. Cincotto and H. Panepucci (2001). ²⁹Si and ²⁷Al highresolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes, Cement Concrete Res 31(7), 993-1001.
- 176. Shah S.P. (1971). Mechanical Properties of Concrete, Schweiz. Arch., 37(12), 405.
- 177. Shi C. (1996). Strength pore structure and permeability of alkali-activated slag cements, Cem. Concr. Res. 26, 1789-1799.
- 178. Shi C. (2003). Corrosion resistance of alkali-activated slag cement, Adv. Cem. Res. 15(2), 77-81.
- 179. Shi C. and J.A. Stegemann (2000). Acid corrosion resistance of different cementing materials, Cement and Concrete Research 30(5), 803-808.
- 180. Shi C. and A. Fernández-Jiménez (2006). Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements, J. Hazard. Mater B137, 1656-1663.
- 181. Shi C., R.L. Day, X. Wu and M. Tang (1992). Uptake of metal ions by autoclaved cement pastes, In: Proceedings of Materials Research Society, Materials Research Society 245, Boston, 141-149.
- 182. Shi C., X. Shen, X. Wu and M. Tang (1994). Immobilization of radioactive wastes with Portland and alkali-slag cement pastes, Il Cemento 91, 97-108.
- 183. Sindhunata, J.L. Provis, G.C. Lukey, H. Xu and J.S.J. Van Deventer (2008). Structural Evolution of Fly Ash Based Geopolymers in Alkaline Environments, Ind. Eng. Chem. Res. 47(9), 2991-2999.
- 184. Skodras G., P. Grammelis, E. Kakaras, D. Karangelos, M. Anagnostakis and E. Hinis (2007). Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses, Fuel Processing Technology 88(1), 77-85.
- 185. Skalny J. and J.N. Maycock (1975). Mechanisms of Acceleration by Calcium Chloride: A Review, J. Test. Eval. 3, 303.
- 186. Smith J.W. and D.C. Comrie (1988). Geopolymeric building materials in third world countries, In Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiegne, France, v.1: 89-92.
- 187. Socrates G. (2001). Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons Ltd, 3rd edition, England.
- 188. Sofi M., J.S.J. Van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey (2007). Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs), Cement Concrete Res. 37, 251-257.
- 189. Soroka I. (1979). Portland Cement Paste and Concrete, Macmillan Press, London.
- 190. Subaer and A. Van Riessen (2007). Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers, J Mater Sci 42(9), 3117-3123.

- 191. Swaddle T.W. (2001). Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems - review article, Coordination Chemistry Reviews 219-221, 665-686.
- 192. Swamy R.N. (1992). The alkali-silica reaction in concrete, Blackie & Son Ltd, Van Nostrand Reinhold, New York.
- 193. Swanepoel J.C. and C.A. Strydom (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, Appl Geochem 17(8), 1143-1148.
- 194. Taylor H.F.W. (1988). A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, Advanc Cement Res 1, 5-17.
- 195. Teixeira-Pinto A., P. Fernandes and S. Jalali (2002). Geopolymer manufacture and application main problems when using concrete technology, In Proceedings of the International Conference on Geopolymers, 28–29 October, Melbourne, Australia.
- 196. Temuujin J. and A. Van Riessen (2009). Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer, Journal of Hazardous Materials 164(2-3), 634-639.
- 197. Temuujin J., A. Van Riessen and R. Williams (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, Journal of Hazardous Materials, in press.
- 198. Toxicity Characteristics Leaching Procedure, Method 1311, Revision 0, Nov. 1990.
- 199. USEPA, Technology Resource Document—Solidification/Stabilization and Its Application to Waste Materials, USEPA, June 1993 (EPA/530/R-93/012).
- 200. USEPA, Innovative Treatment Technologies: Annual Status Report, eighth ed., November 1996 (EPA/542/R-96/010).
- 201. Van Deventer J.S.J. (2000). The conversion of mineral waste to modern materials using geopolymerisation, In Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy; The Australian Institute of Mining and Metallurgy, 11-13 September, Melbourne, Australia, 33-41.
- 202. Van Deventer J.S.J., J.L. Provis, P. Duxson and G.C. Lukey (2006). Technological, environmental and commercial drivers for the use of geopolymers in a sustainable materials industry, In Proceedings of the 2006 TMS Fall Extraction and Processing Division: Sohn International Symposium, vol. 3, San Diego, California, 27–31 August, 241-252.
- 203. Van Deventer J.S.J., J.L. Provis, P. Duxson and G.C. Lukey (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganicwaste to useful products, J. Hazard. Mater. A139(3), 506-513.
- 204. Van Jaarsveld, J.G.S. (2000). The Physical and Chemical Characterisation of Fly Ash Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- 205. Van Jaarsveld J.G.S. and J.S.J. Van Deventer (1999a). Effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers, Ind Eng Chem Res 38(10), 3932-3941.
- 206. Van Jaarsveld J.G.S. and J.S.J. Van Deventer (1999b). The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers, Cement Concrete Res 29(8), 1189-1200.
- 207. Van Jaarsveld J.G.S., J.G.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, Miner Eng 10(7), 659-669.
- 208. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, Metall Mater Trans B 29, 283-291.
- 209. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and A. Schwartzman (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, Miner Eng 12(1), 75-91.
- 210. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, Chem Eng J 89(1-3), 63-73.
- 211. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey (2004). A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals, Chem. Eng. Commun. 191, 531-549.
- 212. Wang S.-D. and K.L. Scrivener (1995). Hydration products of alkaliactivated slag cement, Cem. Concr. Res. 25(3), 561-571.
- 213. Watt I.M. (1997). The Principles and Practice of Electron Microscopy; Cambridge University Press: Cambridge.
- 214. Weng L., K. Sagoe-Crentsil and T. Brown (2002). Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems, In proceedings of the Geopolymer International Conference, 28–29 October, Melbourne, Australia.
- 215. Willard H.H., L.L. Merritt, J.A. Dean and F.A. Settle (1981). Instrumental methods of analysis, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California.
- 216. Xu H. (2001). Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- 217. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (1999). The geopolymerisation of natural alumino-silicates, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, June 30-July 2, 43-64.
- 218. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, Int J Miner Process 59(3), 247-266.
- 219. Xu H. And J.S.J. Van Deventer (2000b). Ab initio calculations on the fivemembered alumino-silicate framework rings model: implications for dissolution in alkaline solutions, Computers and Chemistry 24, 391-404.
- 220. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2002a). Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM, Cement Concrete Res 32, 1705-1716.

- 221. Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2002b). Geopolymerisation of multiple minerals, Miner Eng 15, 1131-1139.
- 222. Yang X., W. Ni, X. Zhang and Y. Wang (2008). Effect of alkali-activation on aluminosilicate-based cementitious materials, Journal of University of Science and Technology Beijing 15(6), 796-801.
- 223. Yip C.K. (2004). The role of calcium in geopolymerisation. PhD Thesis, The University of Melbourne, Australia.
- 224. Yip C.K. and J.S.J. Van Deventer (2001). Effect of granulated blast furnace slag on geopolymerisation, In Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, in CD-ROM.
- 225. Yip C.K. and J.S.J. Van Deventer (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, J Mater Sci 38, 3851-3860.
- 226. Yip C.K., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2004). Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials, Ceramic Transactions 153, 187-209.
- 227. Yip C.K., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, Cement and Concrete Research 35(9), 1688-1697.
- 228. Yip C.K., G.C. Lukey, J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2008a). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, Cement and Concrete Research 38, 554-564.
- 229. Yip C.K., J.L. Provis, G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2008b). Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, Cement & Concrete Composites 30, 979-985.
- 230. Young J.F., H.S. Tong and R.L. Berger (1977). Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes, J. Am. Ceram. Soc. 60, 193-198.
- 231. Yunsheng Z., S. Wei, C. Qianli and C. Lin (2007). Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymers, Journal of Hazardous Materials 143(1–2), 206-213.
- 232. Zaharaki D. and K. Komnitsas (2009). Effect of additives on the compressive strength of slag-based inorganic polymers, Global NEST Journal; accepted, (presented in 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, Patras, Greece, 3-5 June)
- 233. Zaharaki D., K. Komnitsas and V. Perdikatsis (2006). Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, In Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 25-27 September, Chania, Crete, Greece, 63-68.
- 234. Zhang J., J.L. Provis, D. Feng and J.S.J. Van Deventer (2008). Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb^{2+'}, J Hazard Mater 157, 587-598.
- 235. Zibouche F., H. Kerdjoudj, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, H. Van Damme (2009). Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, Applied Clay Science 43, 453-458.

- 236. Zuhua Z., Y. Xiao, Z. Huajun and C. Yue (2009). Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, Applied Clay Science 43, 218-223.
- 237. Zussman J., 1967. Physical methods in determinative mineralogy, Academic press, London and New York.

Διαδίκτυο

- 1. <u>www.astro.noa.gr/</u> [πρόσβαση 22/02/2009]
- 2. <u>www.cementindustry.co.uk/</u> [πρόσβαση 08/11/2006]
- 3. <u>www.geopolymer.org/</u> [πρόσβαση 08/02/2007]
- 4. <u>www.nationalslagassoc.org/</u> [πρόσβαση 12/10/2007]
- 5. <u>www.slag.com/</u> [πρόσβαση 17/10/2007]
- 6. <u>www.scientific.net</u> [πρόσβαση 03/03/2008]

Παράρτημα

Η Δήμητρα Ζαχαράκη είναι διπλωματούχος Μηχανικός Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης από τον Ιούλιο του 2004. Στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων παρακολούθησε επίσης με επιτυχία το Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» (Σεπτέμβριος 2004 – Σεπτέμβριος 2005). Τον Νοέμβριο του 2005 έγινε αποδεκτή από το ίδιο Τμήμα για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής για την οποία μετά από διαγωνισμό, έλαβε υποτροφία από το ΙΚΥ.

Συμμετοχές σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια:

- 22-23/10/2008: "First International Conference on Indicators for Land Rehabilitation and Sustainable Development (ILR-SUD 2008)", Beijing, China <u>http://www.ilr-sud.cn/</u>
- 8-9/9/2008: "2nd International Workshop in Geoenvironment and Geotechnics 2008", Milos island, Greece, <u>http://milos.conferences.gr/geoenv2008</u>
- 3-5/06/2008: "2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation", Patras, Greece, <u>http://www.wasteeng08.org/</u>
- 14-19/7/2007: "23rd International Applied Geochemistry Symposium", Oviedo, Spain, <u>http://www.uniovi.es/IAGS2007/</u>
- 25-27/9/2006: "2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology", Chania, Crete, Greece, <u>http://heliotopos.conferences.gr/amireg2006</u>
- 12-14/9/2005: "1st International Workshop in Geoenvironment and Geotechnics", Milos island, Greece, <u>http://milos.conferences.gr/geoenv2005</u>
- 7-9/6/2004: "1st International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology", Chania, Crete, Greece, <u>http://heliotopos.conferences.gr/amireg2004</u>

Πρώτες σελίδες δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

🗸 Εργασία 1:

Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 760–768
Contents lists available at ScienceDirect
Journal of Hazardous Materials
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers

Kostas Komnitsas*, Dimitra Zaharaki, Vasillios Perdikatsis

Department of Mineral Resources Engineering, Technical University Crete, Hania 73100, Greece

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history: Received 25 January 2008 Received in revised form 4 April 2008 Accepted 7 April 2008 Available online 22 April 2008

commonly formed by alkali activation of aluminosilicates, makes these materials useful for a variety of applications. In the present experimental study inorganic polymers are synthesised from low-Ca electric arc ferronickel slag. The effect of experimental conditions on the compressive strength of the final products is assessed.

The wide range of physical and chemical properties of inorganic polymers, also known as geopolymers,

Keywords: Inorganic polymer Slag Compressive strength A number of techniques, namely XRD, FTIR and TG-DTG were used to identify new phases and subsequently elucidate to some degree the mechanisms involved. Finally, the paper discusses briefly the potential of inorganic polymer technology as a feasible option

for the utilisation of certain potentially hazardous mining and metallurgical wastes towards an increased sustainability of the wider minerals sector.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Glukhovsky was the first who attempted to model cementitious systems in accordance with low temperature and pressure transformation of rocks into zeolites. These systems, formed by alkali activation of aluminosilicates present in industrial materials or wastes, were first called soll silicates [1].

Inorganic polymers (geopolymers) are amorphous tridimensional aluminosilicates, synthesised at ambient temperature and short time when aluminosilicate powder reacts with a caustic concentrated alkali metal silicate solution [2,3]. Such novel materials, exhibiting excellent physical and chemical properties [4,5] may be also obtained under specific conditions from utilisation of mining and metallurgical wastes [6]. Nowadays, several other names are used to describe these materials, including alkali-boundedceramics, hydroceramics and alkali-activated-cements, creating thus some confusion; however, in all cases alkali-activation is essentially involved [7].

The formation of these cementitious materials ($M_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$) is in general complex and involves destruction of primary solid phases, formation of certain units of unstable structure as well as contact interactions between the units; these mechanisms result in the formation of hydrated products hav-

0304-3894/S - see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.3016/j.jhazmat.2008.04.055 ing coagulated thixotropic and condensed/crystalline structures [8,9]. De Silva and Sagoe-Crenstil [10] state that the initial molar content of Na₂O, Al₂O₃ and SiO₂ plays a key role in controlling transformations from amorphous to crystalline phase; a tentative link exists between phase transformation/stability and strength characteristics, since systems that favour the formation of zeolitic products usually possess lower strength.

Inorganic polymers are similar to zeolites in chemical composition but they are characterised by higher density and amorphous to semi-crystalline three-dimensional alumino-silicate microstructure [11]. The factors affecting the synthesis of zeolites such as temperature, pH and presence of specific cations seem also to affect the synthesis of inorganic polymers [12,13].

The amorphous inorganic polymer structure is due to aluminosilicate precursor gels from which zeolites are hydrothermally generated [14,15]. It is worth mentioning that zeolitic materials are often detected in geopolymeric systems [11,16]; high-resolution microscopic techniques may be used to determine relations between inorganic polymer and zeolite synthesis [14].

A wide range of natural AL–Si minerals, wastes such as fly ash and various types of slags could serve as potential source materials for the synthesis of inorganic polymers characterised by less porous microstructure, advanced mechanical and thermal properties, good resistance to attack by aggressive solutions as well as by high added value [17–25].

Reactivity and solubility of the source materials, water content as well as the type of metal silicate used during synthesis of

^{*} Corresponding author. TeL: +30 28210 37686; fax: +30 28210 69554. E-mail address: komni@mred.tuc.gr (K. Komnitsas).

🗸 Εργασία 2:



KEYWORDS: inorganic polymer, compressive strength, slag, glass

1. INTRODUCTION

Alkali activated systems formed under low temperature and pressure and containing calcium silicate hydrated (CSH) and aluminosilicate phases, were first introduced by Glukhovsky (1965). Later, these products were called soil silicates while nowadays the most commonly used terms are inorganic polymers or geopolymers (Davidovits, 2005).

Inorganic polymers are similar to zeolites in chemical composition but they are characterised by an amorphous to semi-crystalline three-dimensional alumino-silicate microstructure (Davidovits, 1991; 1994). The exothermic process of inorganic polymer synthesis starts with the dissolution of Si and Al in alkaline solutions forming thus a $M_x(AlO_2)_y(SiO_2)_z \cdot nMOH \cdot mH_2O$ gel (M: K* or Na*) that quickly hardens (Xu and Van Deventer, 2000; Xu, 2001). Due to the complex nature of most raw materials present in the initial mixture, the exact mechanisms involved in synthesis of inorganic polymers need to be further elucidated; it is believed though that the main mechanisms are dissolution, transportation or orientation and polycondensation.

The structure and physical properties of inorganic polymers depend on several parameters such as particle size, thermal history, alkali metal and water content as well as degree of crystallinity (or amorphicity) (Van Jaarsveld *et al.*, 2003). Depending on synthesis conditions, structural integrity and strength may be acquired in a relatively short time, even within 60 min. The products are often characterised by excellent durability and chemical resistance as well as by a much smaller CO_2 footprint compared to Portland cement (Duxson *et al.*, 2007). Some inorganic polymers such as new special and blended cements, building materials and temperature stable resins are already used in industrial applications (Davidovits, 1988). Other environmentally oriented applications may include immobilisation of hazardous elements present in wastes, surface capping of waste dumps and stabilisation of tailing dams (Van Jaarsveld *et al.*, 1999).

🗸 Εργασία 3:



🗸 Εργασία 4:

J Mater Sci (2007) 42:3073–3082 DOI 10.1007/s10853-006-0529-2

ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY

Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags

K. Komnitsas · D. Zaharaki · V. Perdikatsis

Received: 5 September 2005/Accepted: 6 June 2006/Published online: 19 December 2006 © Springer Science+Business Media, LLC 2006

Abstract The present experimental study investigates the feasibility of geopolymer synthesis from low Ca electric arc ferronickel slags. Additives used include kaolinite, sodium silicate, sodium hydroxide and water. The effect of the main factors considered (heating temperature, heating time and aging period) as well as of their interactions on the final compressive strength of the geopolymers produced was studied through a 2³ factorial design. The experimental results and the variance analysis have shown that only aging period has a statistically very significant and positive effect on the final compressive strength while the effect of the other factors as well as of their interactions were either less significant or negligible. Identification of new phases formed in order to elucidate geopolymerisation mechanisms was carried out by XRD and FTIR. Sodalite, maghemite, thermonatrite, trona and calcite are the major phases identified. The structural integrity of the produced geopolymers was studied by subjecting them to accelerated freeze-thaw cycles. Finally, the durability of the produced geopolymers when immersed in various aquatic and acidic solutions was investigated.

Introduction

Millions of tons of metallurgical slags are produced every year worldwide from several types of furnaces

K. Komnitsas (⊠) · D. Zaharaki · V. Perdikatsis Department of Mineral Resources Engineering, Technical University Crete, Chania 73100, Greece e-mail: komni@mred.tuc.gr during nonferrous, ferrous and steel production. Molten slag is usually fast cooled with water forming thus fine grained silicate and glassy phases. Slags were considered in the past as nontoxic and have been used extensively in several applications (harbour-, road construction etc.) Today, the most common use of metallurgical slags is in Portland cement production. The remaining substantial quantities are disposed of in surface disposal sites or under the sea.

Traditional mining and metallurgical waste disposal practices do not often comply with environmental standards for safe disposal and therefore do not guarantee immobilisation of the contained hazardous elements. Solubilisation of these elements under various environmental conditions and subsequent migration through a number of mechanisms endangers the quality of surface- and groundwater causing often severe damages to ecosystems. Therefore, physical and chemical stabilisation of large quantities of mining and metallurgical wastes is necessary. In addition, the implementation of new strict environmental regulations through the adoption of recent EC and other waste management directives [1] requires in most countries the development of an integrated management scheme that prohibits disposal of wastes such as metallurgical slags without a prior detailed environmental characterisation [2]. Since traditional uses of these wastes are expected to be abandoned in the following years the need for the development of new low cost technologies that utilise mining and metallurgical wastes and produce new stabilised products with a potential high added value, such as geopolymers or cements, is expected to increase.

Geopolymers are similar to zeolites in chemical composition but they are characterised by an amorphous

🖉 Springer

✓ Εργασία 5:



The process of geopolymensation starts with the dissolution of Si and AI in alkaline solutions forming thus a M₄(AIO₂),(SiO₂), nMOH mH₂O gei (M K² or Na²) that after a relatively short setting time hardens (Babushkin et al. 1985; Xu and Van Deventer, 2000a).

BULETIN Resurse Minerale Nr. 1/2007

activation is essentially involved (Davidovits 2005).

The sialate (silicon-oxo-aluminate) network consists of

SiO4 and AlO4 tetrahedra linked alternately by sharing

all oxygen atoms. Positive ions such as Na*, K* and

69

Ετεροαναφορές δημοσιεύσεων:

 \succ *Epyaoia ap. 3*

Carvalho J., P. Carvalho, A.T. Pinto and J. A. Labrincha (2009). Activation of mixtures of natural clay and glass cullet rejects, Clay Minerals 43(4), 657-667.

Kamseu E., C. Leonelli, D.S. Perera, U.C. Melo and P.N. Lemougna (2009). Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials, InterCeram: International Ceramic Review 58(2-3), 136-140.

Leonelli C., E. Kamseu and V.M. Sglavo (2009). Bi-axial four points flexural and compressive strength of geopolymer materials based $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ systems, Ceramic Engineering and Science Proceedings 29(10), 155–164.

Simonsen M.E., C. Sønderby and E.G. Søgaard (2009a). Synthesis and characterization of silicate polymers, Journal of Sol-Gel Science and Technology 50, 372–382.

Simonsen M.E., C. Sønderby, Z. Li and E.G. Søgaard (2009b). XPS and FT-IR investigation of silicate polymers, Journal of Materials Science 44(8), 2079–2088.

Temuujin J. and A.Van Riessen (2009). Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymers, Journal of Hazardous Materials 164(2-3), 634–639.

Temuujin, J., R.P. Williams and A. Van Riessen, (2009a). Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, Journal of Materials Processing Technology, 209(12-13), 5276-5280.

Temuujin J., A. Van Riessen and R. Williams (2009b). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, Journal of Hazardous Materials, in press.

Lin H.-T., K. Koumoto, W.M. Kriven, D.P. Norton, E. Garcia and I.E. Reimanis (2008). Developments in Strategic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, ISBN 978-0-470-34500-9.

Wang, S.B., (2008). Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis, Environmental Scince and Technology, 42(19), 7055-7063.

Zhang Y.J., Y.L. Zhao, H.H. Li and D.L. Xu (2008). Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag, Journal of Materials Science 43(22), 7141-7147.

Zhu H.-J., X. Yao, Z.-H. Zhang, S.-D. Hua and Y. Chen (2008). Study on the activation of calcined kaolin, Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology 16 (SUPPL. 1), 126-129.

Εργασία αρ. 4

Maragkos I., I.P. Giannopoulou and D. Panias (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, Minerals Engineering 22(2), 196-203.

Duxson P. and J.L. Provis (2008). Designing precursors for geopolymer cements, Journal of the American Ceramic Society 91(12), 3864-3869.

Duxson P., J.L. Provis, G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete', Cement and Concrete Research 37(12), 1590-1597.

Το έναυσμα και η αφορμή για να ασχοληθώ επί σειρά ετών (περίπου 6) με την τεχνολογία του γεωπολυμερισμού, υπήρξε η συνεργασία μου με τον κ. Κ. Κομνίτσα και η εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας μεταξύ Ιανουαρίου - Ιουνίου 2004. Ήταν η πρώτη από μια σειρά εργασιών που εκπονήθηκε στην ερευνητική μονάδα «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών».

Το επόμενο στάδιο ήταν η μεταπτυχιακή μου εργασία η οποία εκπονήθηκε μεταξύ Σεπτεμβρίου 2005-Οκτωβρίου 2006 με περισσότερη εμπειρία και γνώσεις επί του συγκεκριμένου αντικειμένου. Ο κύκλος αυτός κλείνει με την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, γεμάτος εμπειρίες, γνώσεις, προβληματισμούς, ανησυχίες, επιτυχίες, ταξίδια, συζητήσεις, χαρά, συνεργασίες και φιλίες.

Στις σελίδες που ακολουθούν επισυνάπτονται μερικά από τα στοιχεία που αποδεικνύουν πόσο με ωφέλησε η ενασχόλησή μου με ένα τόσο πρωτότυπο και ενδιαφέρον αντικείμενο ...

 Βραβείο της μεταπτυχιακής μου εργασίας από την Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων.



 Απόσπασμα από το blog του περιοδικού Minerals Engineering για την εργασία "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry"

(<u>http://min-eng.blogspot.com/</u>, πρόσβαση: 12/2/2009)

FRIDAY, 6 FEBRUARY 2009	
ScienceDirect downloads	
I've just been looking at some stats from Elsevier's ScienceDirect, and see that in 2008 there were 288,845 downloads of papers from Minerals Engineering. Yes, over TWO HUNDRED AND EIGHTY EIGHT THOUSAND, a truly staggering figure. In the same period, International Journal of Mineral Processing had 145,026 and Hydrometallurgy 243,390 downloads.	
These figures show the enormous usage of these journals in industry and academia, and personally I rate downloads as a much more valuable indication of a journal's worthiness than the often biased impact factor (see <u>http://www.meionline.proboards2.com/index.cgi?</u> <u>board=general&action=display&thread=1</u> for a general discussion on impact factors).	
In looking at these stats, I have to congratulate Kostas Komnitsas and Dimitra Zaharaki of Technical University of Crete, whose paper "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry" (Volume 20 Number 14) was the most downloaded Minerals Engineering article in the last quarter of 2008.	
Posted by MEL at <u>12.52</u>	Labels: Journals
THURSDAY, 5 FEBRUARY 2009	
Conference News	
We hear that the recent Canadian Mineral Processors' conference in Ottawa had a good turnout of approx 425. The usual numbers are 380- 450. According to our Canadian contact the base metal operators are keenly looking for operations efficiency ideas. This bodes well for mineral processing conferences, despite the recession.	
Other good news is that the AMIRA P9 meeting in November is being arranged in Cape Town, to correspond with MEI's <u>Flotation '09</u> conference	
Posted by MEI at <u>15:50</u>	2 comments Labels: <u>Conference News</u>
Falmouth in the snow	
	Not really a news item to kick-off this blog, but those of you who are familiar with Falmouth, the venue for many

Αξιολόγηση, από την υποψήφια διδάκτορα, δύο εργασιών σε θέματα γεωπολυμερισμού για δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό

From: Gerasimos Lyberatos [mailto:lyberatos@chemeng.upatras.gr] Sent: Thursday, September 18, 2008 11:02 AM To: zaharaki@mred.tuc.gr Subject: Reviews for WasteEng08 GNEST Special Issue

Dear colleague,

I am sending you a paper submitted to the special issue and I would appreciate receiving your review comments (in a regular word file) by Oct.15,2008. In order to speed up the process, I will be sending two such papers for review to each author. Thus you will be receiving two such e-mails. If the paper is not exactly in your area of expertise, do not worry, just do your best!

Thank you for your collaboration!

Professor Gerasimos Lyberatos Laboratory of Biochemical Engineering and Environmental Technology Department of Chemical Engineering University of Patras, Greece Telephone +302610997573 Fax +302610993070 url: www.chemeng.upatras.gr

From: Dimitra Zaharaki [mailto:zaharaki@mred.tuc.gr] Sent: Thursday, September 18, 2008 11:26 AM To: 'Gerasimos Lyberatos' Subject: RE: Reviews for WasteEng08 GNEST Special Issue

Dear Prof. Lyberatos,

Thank you very much for your invitation to review these papers. You will receive my review comments as soon as possible.

Kind regards

Dimitra Zaharaki Mineral Resources Engineer, MSc Technical University Crete Dpt. Mineral Resources Engineering 73100 Hania, Greece Tel. +30 28210 37864 Email: zaharaki@mred.tuc.gr