ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Π.Μ.Σ: «ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

Μεταπτυχιακή εργασία:

«Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου»

Ζαχαράκη Δήμητρα

Εξεταστική επιροπή
Κ. Κομνίτσας, Αναπλ. Καθηγητής (επιβλέπων)
Β. Περδικάτσης, Καθηγητής
Γ. Κωστάκης, Καθηγητής

Χανιά

Σεπτέμβριος, 2005

Στην οικογένειά μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα μεταξύ Οκτωβρίου 2004 - Σεπτεμβρίου 2005. Αποτελεί μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας του εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων στο γνωστικό αντικείμενο της σύνθεσης γεωπολυμερών από μεταλλευτικά - μεταλλουργικά απόβλητα.

Συγκεκριμένα ερευνά πειραματικά τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, με σκοπό την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας. Στόχος είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης τεσσάρων παραγόντων (θερμοκρασία θέρμανσης γεωπολυμερών, χρόνος παραμονής στο φούρνο, περίοδος γήρανσης και κλάσμα κόκκων της σκωρίας) στην αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη και ο καθορισμός των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών.

Επιθυμώ να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κων/νο Κομνίτσα για την επιλογή του θέματος, την γενικότερη συμπαράσταση κατά την πειραματική και στατιστική επεξεργασία, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, την συμβολή στην συγγραφή του κειμένου και την άψογη συνεργασία. Πολύτιμη υπήρξε η βοήθεια των καθηγητών κ. Β. Περδικάτση και κ. Γ. Κωστάκη κατά τις ορυκτολογικές αναλύσεις των δοκιμίων, όπως επίσης και η γενικότερη καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ. Ζ. Αγιουτάντη για τη σημαντική βοήθειά του κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη, την κα Όλγα Παντελάκη και τον κ. Αντώνη Στρατάκη για τη βοήθεια και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αξιοποίηση των διαφόρων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων καθίσταται επιτακτική ανάγκη τις τελευταίες δεκαετίες με αποτέλεσμα να αναζητούνται νέες τεχνολογίες, ώστε να περιοριστούν τα διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ο γεωπολυμερισμός αναδύεται ως μια πιθανή επίλυση στο πρόβλημα της διαχείρισης μερικών αποβλήτων δημιουργώντας νέα υλικά με υψηλή προστιθέμενη αξία, ενώ παράλληλα ελαχιστοποιείται το κόστος απόθεσης.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως στόχο τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, με σκοπό την αξιοποίησή τους και την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων.

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών η σκωρία αναμιγνύεται με καολινίτη, στη συνέχεια με διαλύματα NaOH (8.3 N) και $Na_2O.SiO_2$ και ο πολφός που προκύπτει, χυτεύεται σε ειδικές μήτρες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο σε χαμηλές θερμοκρασίες για επιθυμητά χρονικά διαστήματα. Μετά από συγκεκριμένους χρόνους γήρανσης μετράται η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη (μεταβλητή απόκρισης).

Η εκτέλεση των πειραμάτων βασίζεται σε παραγοντικό σχεδιασμό 2^4. Δηλαδή χρησιμοποιούνται 4 παράγοντες, θερμοκρασία θέρμανσης (παράγοντας A), χρόνος θέρμανσης (παράγοντας B), περίοδος γήρανσης (παράγοντας C) και κλάσμα κόκκων της σκωρίας H/K (παράγοντας D) σε 2 επίπεδα. Τα χαμηλά και υψηλά επίπεδα κάθε παράγοντα είναι 60 και 80 ^oC, 24 και 48 ώρες, 7 και 28 ημέρες και -0,25 mm και (-1+0,25) mm, αντίστοιχα. Η μέγιστη και ελάχιστη αντοχή των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν είναι 14,83 MPa και 0,90 MPa, αντίστοιχα.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει υπολογισμό των κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη. Προκύπτει ότι οι παράγοντες με τις μεγαλύτερες επιδράσεις είναι το "κλάσμα κόκκων της σκωρίας H/K" και η "περίοδος γήρανσης" των δοκιμίων, ενώ μόνο η αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων (αλληλεπίδραση CD) θεωρείται σημαντική.

Για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις. Η ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ (X Ray Diffraction – XRD) αποδεικνύει τον σχηματισμό συνθετικού σοδάλιθου, μαγκεμίτη, θερμονατρίτη, τρόνας, αλβίτη και ασβεστίτη. Η

τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της χημικής δομής των ενώσεων των γεωπολυμερών, μέσω καταγραφής της απορρόφησης διαφόρων υπέρυθρων μηκών κύματος.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας των γεωπολυμερών στην προσβολή με οξέα και υδατικά διαλύματα, όπως επίσης και σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης, οι οποίες απέδειξαν ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν χαρακτηριστική αντίσταση σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα.

1. Γεωπολυμερισμός

1.1 Εισαγωγή

Η φυσική και χημική σταθεροποίηση των αποβλήτων καθίσταται αναγκαία και επιτακτική, δεδομένου ότι η διαλυτοποίηση των επικίνδυνων περιεχόμενων συστατικών κάτω από διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος και η επακόλουθη κινητοποίησή τους μέσω διαφόρων μηχανισμών εκθέτει σε κίνδυνο τα εδάφη, τα επιφανειακά και υπόγεια νερά και συχνά προκαλεί καταστροφές στα οικοσυστήματα.

Επιπλέον, η επιβολή νέων αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών από την Ευρωπαϊκή Ένωση (European Commission - IPPC Bureau, 2002) αναγκάζει τις περισσότερες χώρες να αναπτύξουν ένα ολοκληρωμένο σχέδιο διαχείρισης αποβλήτων σύμφωνα με το οποίο απαγορεύεται η απόθεση αποβλήτων, όπως είναι οι μεταλλουργικές σκωρίες, χωρίς προηγουμένως να έχει γίνει λεπτομερής περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός (Kontopoulos et al., 1996).

Ο όρος "γεωπολυμερές" αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Davidovits στα μέσα της δεκαετίας του 1970 και στην συνέχεια εκπονήθηκαν προς αυτή την κατεύθυνση πολλά ερευνητικά προγράμματα, αν και η θεωρία των γεωπολυμερών αντιμετωπίζεται ακόμη και σήμερα με σκεπτικισμό από πολλούς επιστήμονες. Οι έρευνες αυτές οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας ορυκτών με χαρακτηριστικές συνδετικές ιδιότητες (Davidovits, 1994).

Τα γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως άμορφο ισοδύναμο της σύνθεσης των ζεολίθων και έχουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την ίδια χημική σύσταση αν και απουσιάζει η χαρακτηριστική ζεολιθική δομή, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται ως άμορφα κατά την ανάλυση με ακτίνες-Χ (Van Jaarsveld et al., 1997). Σύμφωνα με τον Davidovits τα γεωπολυμερή αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si - O - Al, όμοιο με εκείνο των ζεολίθων, με εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία συνδέονται σε τρεις διευθύνσεις μοιραζόμενα τα άτομα του οξυγόνου. Αυτή είναι φυσικά μια πολύ απλοποιημένη παρουσίαση της πραγματικής δομής αν και βοηθά σε σημαντικό βαθμό στην κατανόηση των βασικών αρχών του γεωπολυμερισμού. Το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο, καθιστά αναγκαία την παρουσία κατιόντων K^+ ή Na^+ ώστε η γεωπολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα.

Προκειμένου να περιγραφούν καλύτερα οι τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές, προτείνεται μια νέα ορολογία σύμφωνα με την οποία οι δομές αναφέρονται ως:

- Poly(sialate) με [-Si-O-Al-O-] ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και Si/Al=1
- Poly(sialate-siloxo) με [-Si-O-Al-O-Si-O-] ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και Si/Al=2
- Poly(sialate-disiloxo) με [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-] ως επαναλαμβανόμενη μονάδα και Si/Al=3

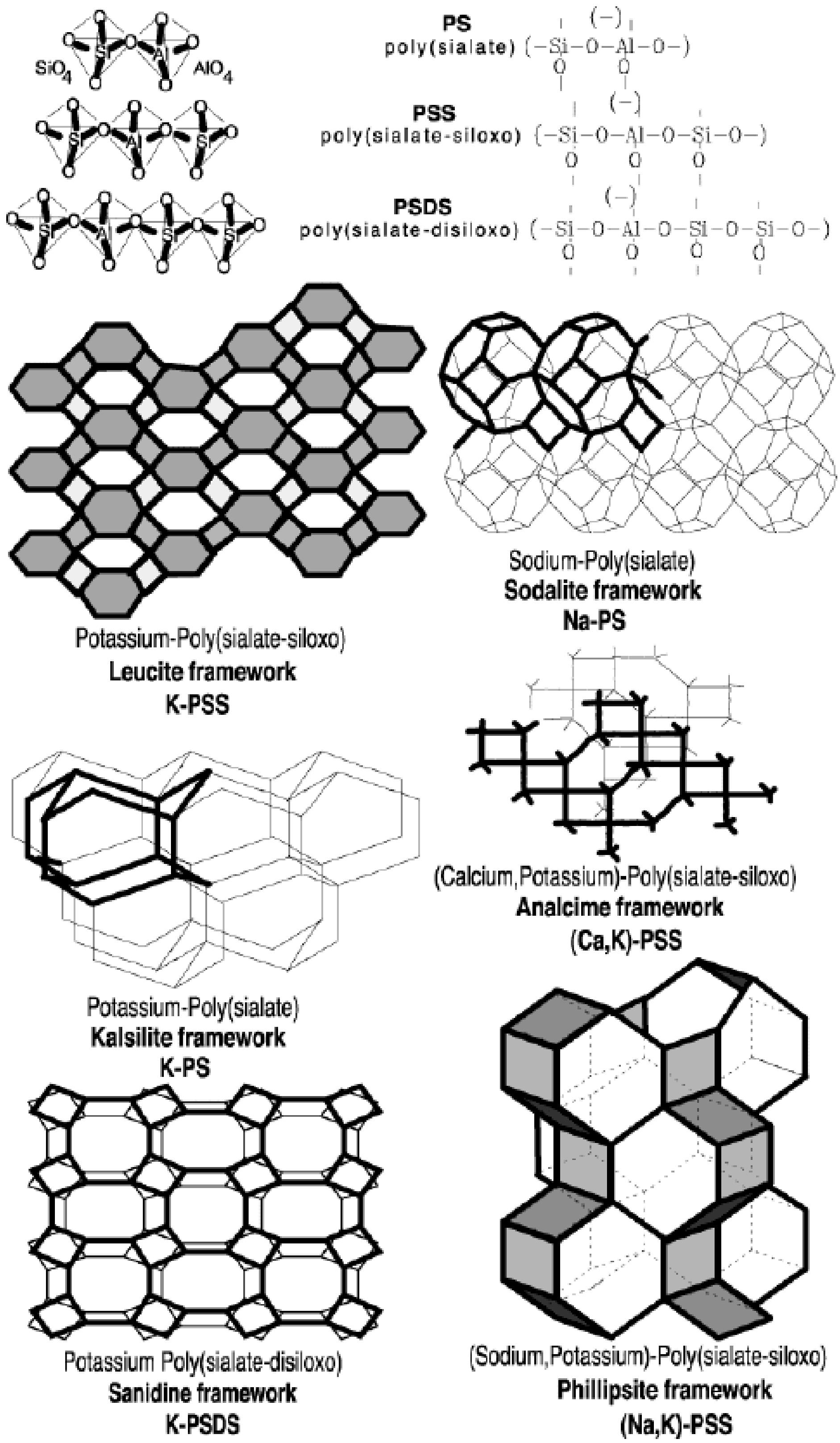
Ως γεωπολυμερισμός θεωρείται η γεωσύνθεση (χημική αντίδραση σχηματισμού ορυκτών) που βασίζεται κυρίως σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα άτομα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν προκειμένου να σχηματιστούν μόρια, τα οποία είναι χημικά και δομικά, συγκρίσιμα με εκείνα του δεσμού των φυσικών ορυκτών.

Σύμφωνα με τον Davidovits (Davidovits, 1999) ″γεωσύνθεση″ είναι η επιστήμη της κατασκευής τεχνητών πετρωμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 ^oC προκειμένου να παρατηρηθεί η μεταβολή κάποιων φυσικών χαρακτηριστικών τους (σκληρότητα, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, διάρκεια ζωής κλπ).

Τα προϊόντα της γεωσύνθεσης περιλαμβάνουν ορυκτά πολυμερή (γεωπολυμερή), σύνθετα κεραμικά υλικά που σχηματίζονται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε κλιβάνους, τσιμέντο με μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη αντοχή η οποία μάλιστα επιτυγχάνεται μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα (π.χ. 4 ώρες), καθώς και μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά του χρόνου. Τα υλικά αυτά βρίσκουν σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερος εξοπλισμός υψηλού κόστους ή υψηλές θερμοκρασίες.

Εκτιμάται ότι η σύνθεση των γεωπολυμερών λαμβάνει χώρα μέσω ολιγομερών (διμερών, τριμερών) τα οποία παρέχουν κατάλληλες μοναδιαίες τρισδιάστατες δομές μακρομορίων, όπως προκύπτει από το Σχήμα 1.1.

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα γεωπολυμερών με εμπορικές χρήσεις.



Σχήμα 1.1: Τρισδιάστατη δομή μακρομορίων (http://www.geopolymer.org)

Σχήμα 1.2: Γεωπολυμερή με εμπορικές χρήσεις

Πολλά από τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ορισμένες κύριες ιδιότητες που τα καθιστούν πιο εύχρηστα σε σχέση με τα κεραμικά και τα πλαστικά. Παρουσιάζουν υψηλή ανθεκτικότητα κατά τη θέρμανση, ενώ δεν απαιτείται να θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Διάφορες δοκιμές που έχουν διεξαχθεί σε γεωπολυμερή που περιέχουν άνθρακα απέδειξαν ότι δεν είναι εύφλεκτα, ακόμη και αν η θέρμανση είναι επαναλαμβανόμενη. Αναφέρεται επίσης ότι τα γεωπολυμερή αντιστέκονται σε όλα τα οργανικά διαλύματα, ενώ επηρεάζονται μόνο από ισχυρό υδροχλωρικό οξύ.

1.2 Μηχανισμός αντίδρασης και σχηματισμός δομών

Στους αρχαίους χρόνους, τα συνθετικά πετρώματα σχηματίζονταν με ανάμιξη καολινίτη, δολομίτη ή ασβεστόλιθο, Na_2CO_3 ή K_2CO_3 (προερχόμενα από στάχτη φυτών ή αλατούχες λίμνες) και SiO_2 (Davidovits,1987). Το μίγμα αυτό παράγει NaOH και KOH κατά την ανάμιξή του με νερό, το οποίο διαλυτοποιεί μερικώς το SiO_2 και αντιδρά ισχυρά με τα υπόλοιπα προσθετικά προκειμένου να σχηματιστεί ένα γεωπολυμερές συνδετικό υλικό.

Η δράση του NaOH μελετήθηκε σε μια ποικιλία ορυκτών και γυαλιών που περιέχουν πυρίτιο και/ή αργίλιο και μπορεί να αναλυθεί σε δύο στάδια. Πρώτον παρατηρείται αποδέσμευση του SiO_2, του Al_2O_3 και της ασβέστου και δεύτερον σχηματισμός πυριτικών και αργιλικών ενυδατωμένων ασβεστιούχων φάσεων καθώς και ύπαρξη σημαντικής ποσότητας καυστικού διαλύματος. Οι διεργασίες αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το υδροξείδιο του νατρίου δρα ως καταλύτης και αυτό απεδείχθη με εκχύλιση του μετάλλου από το στερεοποιημένο αλκαλικώς ενεργό συνδετικό υλικό περίπου στην ίδια ποσότητα με εκείνη που προστέθηκε κατά την σύνδεση του υλικού.

Κατά τη δεκαετία του 1980 (Glukhovsky et al., 1980) ανακαλύφθηκαν αλκαλικώς ενεργά συνδετικά υλικά από σκωρίες με αποτέλεσμα να αναγνωριστούν οι ασβεστιούχες και νατριούχες αργιλοπυριτικές ένυδρες φάσεις ως προϊόντα στερεοποίησης και να διαπιστωθεί ότι τα αργιλικά ορυκτά αντιδρούν κατά τη διάρκεια αλκαλικής επεξεργασίας σχηματίζοντας ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις (ζεόλιθοι).

Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στη Ρωσία τη δεκαετία του 1980, βοήθησαν στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού στερεοποίησης του αλκαλικώς ενεργοποιημένου τσιμέντου σκωρίας ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία στερεοποίησης είναι πιο σύνθετη απ' ότι θεωρούνταν. Ο μηχανισμός στερεοποίησης μπορεί να αναλυθεί στις ακόλουθες φάσεις:

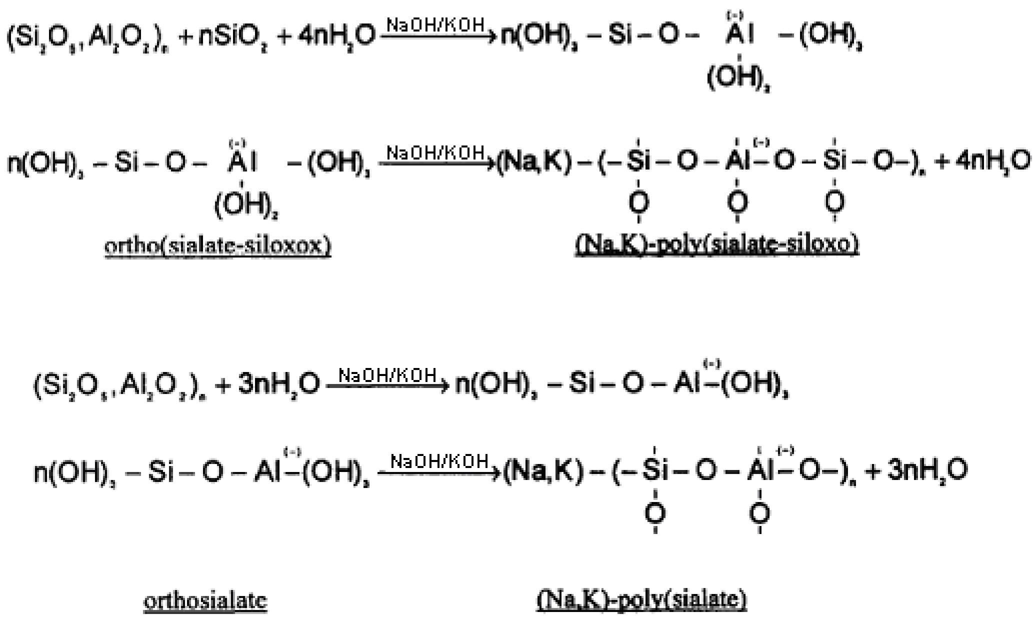
1. Διαλυτοποίηση αλκαλίων σε διάλυμα
2. Σχηματισμός κολλοειδούς στρώματος πυριτικού νατρίου στους κόκκους της σκωρίας
3. Διαλυτοποίηση των αργιλούχων οξειδίων απευθείας από το πυριτικό νάτριο
4. Σχηματισμός ημικρυσταλλικού τομπερμορίτη - ($Ca_{10}(Si_{12}O_{31})(OH)_6.8H_2O$)
5. Εμφάνιση ασβεστιούχων αργιλοπυριτικών ενυδατωμένων φάσεων με επίδραση νερού και
6. Σχηματισμός ζεολίθων και προϊόντων όμοιων με ζεολίθους διαφόρων συστάσεων

Σύμφωνα με τον Davidovits, ο μηχανισμός στερεοποίησης κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού ουσιαστικά περιλαμβάνει αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης των πρόδρομων δομών (συνήθως είναι οξείδια αργιλίου και πυριτίου) με πυριτικά ορυκτά, προκαλώντας τον σχηματισμό πολυμερικών δομών Si-O-Al, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3.

Κάθε ποζολανικό συστατικό ή πηγή πυριτίου και αργιλίου που διαλυτοποιείται σε αλκαλικό διάλυμα μπορεί να δράσει ως πηγή πρόδρομων ενώσεων γεωπολυμερισμού. Η διαδικασία σχηματισμού των γεωπολυμερών μοιάζει με εκείνη των ζεολίθων, η οποία αποτελείται από τρία κύρια βήματα:

1. Διαλυτοποίηση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων μέσω σύνθετης δράσης των ιόντων υδροξειδίου.
2. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών πολυ-πυριτικών δομών (polysialates).
3. Επανακαθίζηση κατά την οποία το όλο σύστημα στερεοποιείται σε ανόργανη πολυμερική δομή.

Ωστόσο υπάρχουν αρκετές διαφορές μεταξύ της διαδικασίας σχηματισμού των ζεολίθων και των γεωπολυμερών εκ των οποίων οι περισσότερες σχετίζονται με τη σύνθεση του αρχικού μίγματος αντίδρασης.



Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης κατά τον γεωπολυμερισμό

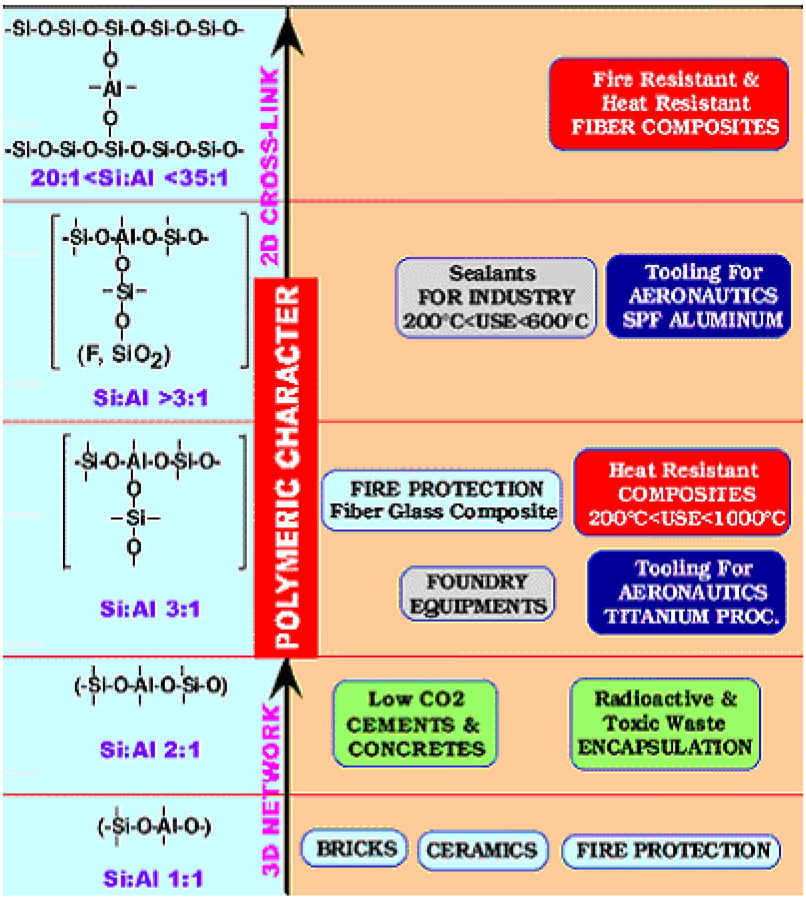
Σύμφωνα με τον Davidovits, υπάρχουν κάποια βασικά κριτήρια τα οποία πρέπει να ικανοποιηθούν προκειμένου να λάβει χώρα το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού:

- Ο γραμμομοριακός λόγος SiO_2:M_2O πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 4:1 και 6,6:1 στο υδατικό πυριτικό διάλυμα (Μ: κατιόν μετάλλου)
- Το αργιλοπυριτικό οξείδιο θα πρέπει να περιέχει ευδιάλυτες ποσότητες Al
- Ο συνολικός γραμμομοριακός λόγος Al_2O_3:SiO_2 πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1:5,5 και 1:6,5

Άλλες έρευνες (Van Jaarsveld et al., 1995) όμως απέδειξαν ότι οι παραπάνω λόγοι δεν είναι πολύ σημαντικοί όταν πρόκειται για απόβλητα και στις περισσότερες περιπτώσεις, απλώς αποτελούν ένδειξη προσεγγιστικής σύστασης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτοί οι λόγοι βασίζονται σε χημικές αναλύσεις και είναι σχεδόν απίθανο να λαμβάνει μέρος στην αντίδραση σύνθεσης όλη η ποσότητα SiO_2 ή Al_2O_3.

Ο λόγος Si:Al στην poly(sialate) δομή 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 του 15 προσδίδεται πολυμερικός χαρακτήρας στο γεωπολυμερές. Το Σχήμα 1.4 απεικονίζει την μορφή των γεωπολυμερικών δομών για διάφορους λόγους Si:Al, όπως επίσης τις ιδιότητες και τις πιθανές εφαρμογές της κάθε δομής (http://www. geopolymer. org/).

Οι πιο σημαντικές διαφορές μεταξύ της διαδικασίας σχηματισμού ζεολίθων και γεωπολυμερών, οφείλονται στην συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων καθώς και στο γεγονός ότι οι ζεόλιθοι συνήθως σχηματίζονται σε κλειστά υδροθερμικά περιβάλλοντα, σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή. Οι ζεόλιθοι συνήθως κρυσταλλώνονται από αρκετά αραιωμένα υδατικά διαλύματα, όπου οι πρόδρομες ενώσεις είναι ευκίνητες και το χρονικό διάστημα είναι επαρκές ώστε να υποστούν κατάλληλο προσανατολισμό και διάταξη πριν δεσμευτούν στην κρυσταλλική δομή. Αντιθέτως, η στερεοποίηση του αντιδρώντος μίγματος σε κάθε γεωπολυμερές παρατηρείται σε σύντομο χρονικό διάστημα, χωρίς να υπάρχει επαρκής χρόνος για τη δημιουργία κρυσταλλικών δομών με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικρο-κρυσταλλικές, άμορφες ή ημιάμορφες δομές εξαρτώμενες από τις συνθήκες αντίδρασης.



Σχήμα 1.4: Γεωπολυμερικές δομές για διάφορες τιμές του λόγου Si:Al (http://www. geopolymer. org/)

Είναι γνωστό ότι κατά την σύνθεση των ζεολίθων, οι λόγοι SiO_2:Al_2O_3 και (Na_2O+K_2O):SiO_2 καθορίζουν την τελική κρυσταλλική δομή και σε συνδυασμό με την περίθλαση ακτίνων-Χ (X Ray Diffraction - XRD) χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό διαφόρων ζεολίθων. Προφανώς οι λόγοι αυτοί επηρεάζουν επίσης και τον σχηματισμό της δομής των γεωπολυμερών, αν και αυτό δεν έχει αποδειχθεί επιστημονικά και συνήθως δεν ισχύει στην περίπτωση κατά την οποία τα γεωπολυμερή συντίθενται από απόβλητα, κυρίως επειδή δεν επιτυγχάνεται ολική διαλυτοποίησή τους.

1.3 Φύση και δομή των γεωπολυμερών

1.3.1 Αμορφία γεωπολυμερών

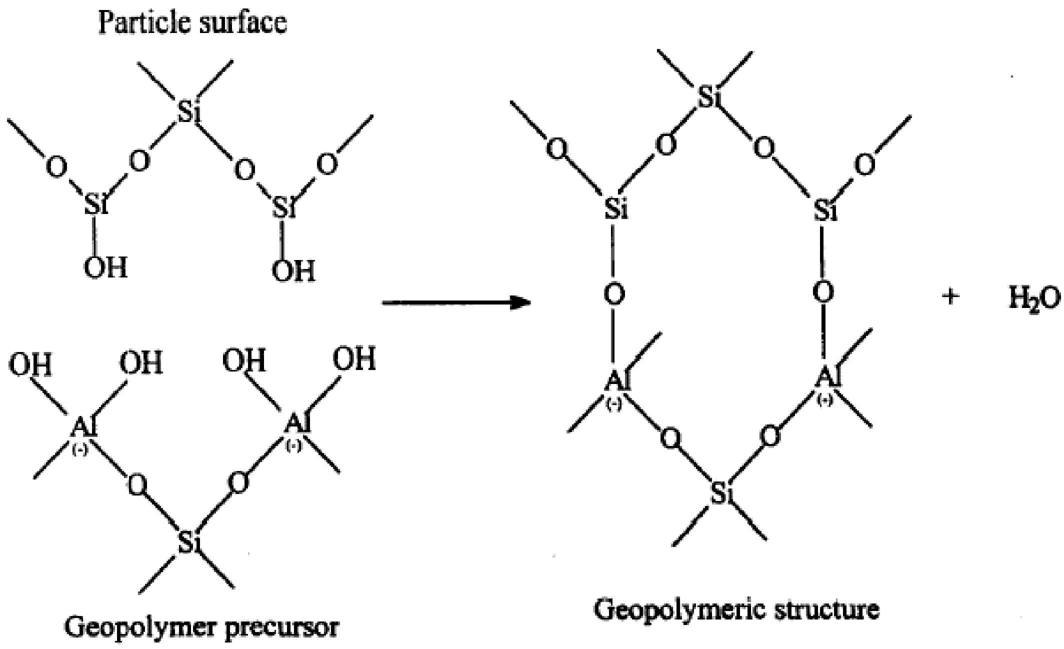
Η άμορφη φύση των γεωπολυμερών καθιστά αναποτελεσματική τη μελέτη της δομής τους με XRD. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες άλλες τεχνικές όπως ή υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscory), ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance / MAS-NMR) και η διερχόμενη ηλεκτρονική μικροσκοπία (Transmission Electron Microscopy - TEM). Αν και οι μέθοδοι αυτές έχουν αποδειχθεί πιο αποδοτικές, η δομή των γεωπολυμερών παραμένει ακόμη ασαφής.

Η ακριβής φύση της αμορφίας των γεωπολυμερών δεν έχει πλήρως προσδιοριστεί λόγω της ασάφειας της έννοιας “άμορφος”. Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι παρά το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζονται ως άμορφα, δεν αποκλείεται η παρουσία μικρών διαταραγμένων κρυστάλλων, συνεπώς κάποια κρυσταλλικότητα μπορεί να είναι εμφανής σε μικρότερη ή μεγαλύτερη έκταση. Όπως έχει αναφερθεί από αρκετούς ερευνητές, το μεγαλύτερο ποσοστό της φυσικής αντοχής των γεωπολυμερών οφείλεται στην αυξημένη κρυσταλλοποίηση που παρατηρείται σε γειτνιάζουσες περιοχές.

1.3.2 Γενική αντίδραση γεωπολυμερισμού

Τα ποζολανικά υλικά με αυξημένη περιεκτικότητα σε SiO_2 (και συνήθως Al_2O_3), λόγω της αντιδραστικότητάς τους, κατά την ανάμιξή τους με νερό και CaO σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγουν ένυδρες ασβεστιοπυριτικές ενώσεις (calcium silicate hydrate - CSH) οι οποίες δρουν ως υδραυλικά τσιμέντα (Taylor, 1997). Γενικότερα οι ποζολανικές αντιδράσεις επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και ιδιαίτερα με την παρουσία υδροξειδίων μετάλλων. Κατά την σύνθεση των γεωπολυμερών υπάρχει μια καθοριστική αλληλεπίδραση μεταξύ των ποζολανικών υλικών και των αλκαλικών μέσων και κυρίως των υδατικών διαλυμάτων των polysilicates.

Προκειμένου να εμφανιστεί το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού, όπως προαναφέρθηκε, απαιτείται ένα αλκαλικό μέσο το οποίο μπορεί να διαλυτοποιήσει κάποια ποσότητα πυριτίου και αλουμινίου και να υδρολύσει την επιφάνεια των κόκκων των αποβλήτων. Η συγκέντρωση του διαλυμένου πυριτίου μπορεί να αυξηθεί τεχνητά με προσθήκη ευδιάλυτων πυριτικών ενώσεων, εφόσον η διαλυτοποίηση δεν προχωρεί με γρήγορο ρυθμό. Η παρουσία ιόντων K^{+}, Na^{+} και Ca^{+2} είναι απαραίτητη εξαιτίας της ισορροπίας φορτίου λόγω παρουσίας Al σε τετραεδρικές θέσεις, καθώς και του καταλυτικού τους ρόλου. Το ακόλουθο Σχήμα 1.5 παρουσιάζει την αντίδραση μεταξύ της άμορφης μήτρας και της επιφάνειας των κόκκων.



Σχήμα 1.5: Αντίδραση σχηματισμού γεωπολυμερικής δομής

Είναι εμφανές ότι η αντίδραση αυτή προκαλεί τη διασύνδεση των κόκκων του αποβλήτου καθώς και την σταθεροποίηση των τοξικών μετάλλων που μπορεί να περιέχονται σε αυτό.

Η φύση του δεσμού μεταξύ της άμορφης φάσης και των κόκκων του αποβλήτου είναι μια από τις αιτίες που προκαλεί την ασάφεια κατά την ορυκτολογική ανάλυση με XRD, καθώς το αδιάλυτο μέρος των κόκκων συμμετέχει στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας. Η αντίδραση στην επιφάνεια των κόκκων όπως επίσης και η συμμετοχή τους στην αντίδραση σύνθεσης εξαρτάται από τέσσερις κύριους παράγοντες: (1) την ορυκτολογία, (2) την περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και πυρίτιο, (3) την κοκκομετρία της επιφάνειας αντίδρασης και (4) τη μορφολογία. Οι ιδιότητες αυτές μπορεί να ποικίλουν ανάλογα με την κοκκομετρία του αποβλήτου με αποτέλεσμα η συνολική δομή σπάνια να είναι ομογενής.

Η εφαρμογή της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού αναπτύσσεται με απλή ανάμιξη των διαφόρων αποβλήτων με μικρές ποσότητες χημικών ενώσεων (ανάλογα με την παρουσία / απουσία των ενώσεων αυτών στα αρχικά απόβλητα υλικά). Επομένως, ο προσδιορισμός της ακριβούς ποσότητας του περιεχομένου πυριτίου και αργιλίου είναι ουσιαστική, αν και λίγα είναι γνωστά σχετικά με την επίδραση των αντίστοιχων κρυσταλλικών δομών στο τελικό προϊόν. Άλλοι παράγοντες οι οποίοι μπορούν να επηρεάζουν τον σχηματισμό των γεωπολυμερικών δομών σε απόβλητα, είναι τα κατιόντα των μετάλλων, ο ακριβής αριθμός σύνταξης των ιόντων του Al^{+3}, όπως επίσης και η επίδραση των ιόντων των βαρέων μετάλλων.

1.4 Σύνθεση γεωπολυμερών

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών πρέπει να χρησιμοποιηθούν τρία συστατικά: πρώτες ύλες, αδρανή πληρωτικά υλικά και ρευστά που βοηθούν στο γεωπολυμερισμό.

Οι πρώτες ύλες μπορεί να περιλαμβάνουν βιομηχανικά απόβλητα όπως σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, απόβλητα υαλουργίας ή ακόμη φυσικά ορυκτά και πετρώματα (Swanepoel and Strydom, 2002). Τα αδρανή πληρωτικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} μπορεί να είναι καολινίτης ή μετακαολινίτης, ενώ τα υγρά γεωπολυμερισμού περιλαμβάνουν διάλυμα πυριτικού νατρίου που δρα ως συνδετικό υλικό και διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (ή του καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών.

1.4.1 Καολινίτης

Ο καολινίτης, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, οφείλει το όνομά του στον τόπο όπου εντοπίζεται (Kao-Ling, Jianxi, Κίνα) και είναι ένα κοινό φυλλοπυριτικό ορυκτό. Προέρχεται από εξαλλοίωση των πλούσιων σε αργίλιο πυριτικών ορυκτών (αστρίων) και έχει δώσει το όνομά του στην «ομάδα καολινίτη» μέλη της οποίας ανήκουν στη μεγαλύτερη και γενικότερη ομάδα των αργίλων. Η δομή του καολινίτη αποτελείται από στρώσεις τετραέδρων Si_2O_5 ενωμένες με στρώσεις οκταέδρων $Al_2(OH)_4$, τα ονομαζόμενα στρώματα γκιπσίτη. Ο γκιπσίτης είναι ένα αργιλικό ορυκτό που έχει την ίδια δομή με αυτά τα στρώματα στον καολινίτη. Τα στρώματα πυριτίου και γκιπσίτη (στρώματα s-g) είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με αδύναμους δεσμούς με αποτέλεσμα να προκαλείται σχισμός και μαλακότητα.

Ο καολινίτης έχει την ίδια χημική σύσταση με τα ορυκτά αλλοϋσίτης, δικίτης και νακρίτης. Τα τέσσερα αυτά ορυκτά είναι πολύμορφα, έχουν δηλαδή την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετικές δομές και σχηματίζονται μετά από εξαλλοίωση αργιλοπυριτικών ορυκτών όπως οι άστριοι. Το ποσοστό καολινίτη στις αργίλους μπορεί να κυμαίνεται από πολύ μικρά ποσοστά έως σχεδόν 100 %.

Ο καολινίτης είναι σημαντικός στην παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης. Χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, στα ελαστικά και πλαστικά δεδομένου ότι είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός. Η μεγαλύτερη ζήτηση για καολινίτη παρουσιάζεται στη βιομηχανία χάρτου για την παραγωγή γυαλιστερού χαρτιού (χρήση σε περιοδικά) (http://mineral.galleries.com/minerals /silicate/kaolinit/kaolinit.htm).

1.5 Ιδιότητες των γεωπολυμερών

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών όπως επίσης και οι συνθήκες που απαιτούνται για τη σύνθεσή τους, δημιουργούν νέες προοπτικές όσον αφορά στην επεξεργασία διαφόρων τύπων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων.

Η θερμοκρασία που απαιτείται για τον γεωπολυμερισμό κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80 ^oC (Davidovits and Davidovics, 1988) ενώ η χρήση πίεσης δεν θεωρείται σε γενικές γραμμές απαραίτητη. Πίεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στις περιπτώσεις κατά τις οποίες το πορώδες του τελικού προϊόντος πρέπει να είναι χαμηλότερο από το κανονικό. Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης η δομική συνοχή και η αντοχή τους μπορούν να αποκτηθούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, το οποίο πιθανόν να μην υπερβαίνει τα 60 λεπτά της ώρας. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70 % της τελικής αντοχής σε θλίψη αποκτάται κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες της στερεοποίησης.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1.1 η χαμηλή διαπερατότητα είναι ένα ακόμη χαρακτηριστικό που καθιστά τα γεωπολυμερή κατάλληλα ως συστήματα αδρανοποίησης τοξικών μετάλλων.

Πίνακας 1.1: Διαπερατότητα (cm/s)

Υλικό	*Διαπερατότητα (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}

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν επιπλέον χαρακτηριστική αντίσταση στην προσβολή με οξέα η οποία είναι μεγαλύτερη της αντίστασης που παρουσιάζει το τσιμέντο Portland, όπως εξάλλου φαίνεται και στον Πίνακα 1.2 (Davidovits et al., 1990).

Πίνακας 1.2: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας)

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

Εκτός από τον σύντομο χρόνο στερεοποίησης και τη χαμηλή διαπερατότητα σε σύγκριση με το τσιμέντο, τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή σε θλίψη και μικρό ποσοστό συρρίκνωσης κατά τη στερεοποίηση (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3: % Συρρίκνωση των γεωπολυμερικών τσιμέντων σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland

Μήτρα	*7 ημέρες*	*28 ημέρες*
Τσιμέντο Portland τύπου I*	1.0	3.3
Τσιμέντο Portland τύπου III**	1.5	4.6
Γεωπολυμερικό τσιμέντο	0.2	0.5

* Τσιμέντο Portland γενικής χρήσεως, χωρίς ιδιαίτερες ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε θερμοκρασία, προσβολή με θειϊκά από έδαφος ή νερό κ.λ.π.)

** Τσιμέντο Portland υψηλών αντοχών, που αποκτώνται σε λιγότερο από 1 εβδομάδα

Άλλες αποδεδειγμένες ιδιότητες των γεωπολυμερών είναι η καλή αντίσταση σε κύκλους ψύξης - θέρμανσης όπως επίσης και η τάση τους να μειώνουν σε σημαντικό βαθμό την κινητικότητα των περισσότερων βαρέων μετάλλων τα οποία "εγκλωβίζονται" στη γεωπολυμερική δομή. Πειραματικά στοιχεία που επιβεβαιώνουν τις ιδιότητες αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4: Συγκέντρωση κατιόντων σε εκχυλίσματα μεταλλευτικών αποβλήτων και ιλύες βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων πριν και μετά το γεωπολυμερισμό (ppm)

	As	*Fe*	*Zn*	*Cu*	*Ni*	*Ti*	
Μη επεξεργασμένα απόβλητα	42	9726	1858	510	5	20	
Γεωπολυμερισμένα απόβλητα	2	123	1115	4	3	7	
	Mg	*Cr*	*Zn*	*Mn*	*Co*	*Ti*	*V*
Μη επεξεργασμένη ιλύς	1024	55	384	64	84	6	9
Γεωπολυμερισμένη ιλύς	512	7	7	6	9	3	1

Αναφέρεται επίσης (Cheng and Chiu, 2003) ότι τα γεωπολυμερή σε αντίθεση με τα συμβατικά οργανικά πολυμερή, το γυαλί, τα κεραμικά ή το τσιμέντο πέραν του γεγονότος ότι σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και έχουν μεγάλη αντοχή στην προσβολή με οξέα, έχουν μεγάλη θερμική αντοχή και δεν αναφλέγονται εύκολα.

1.5.1 Μηχανικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών

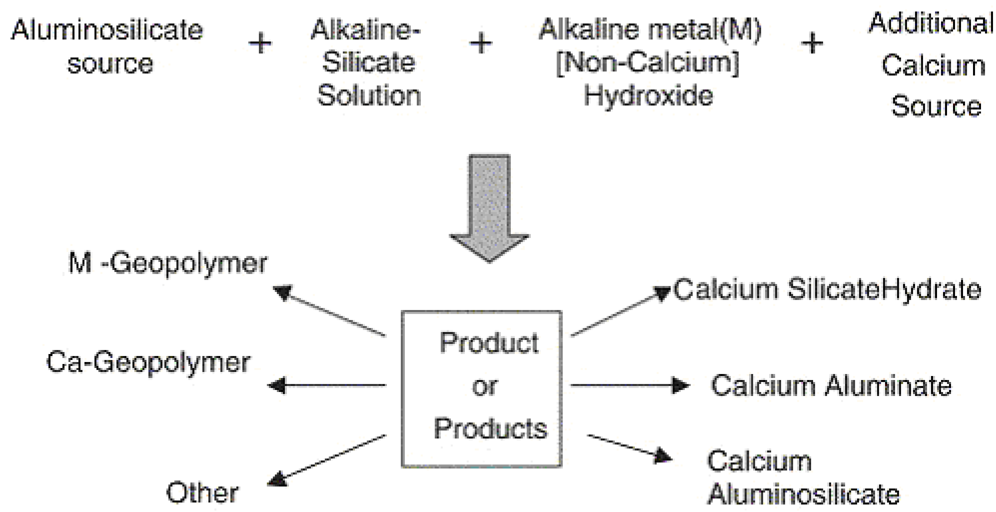
Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις μηχανικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Αυτοί περιλαμβάνουν την "θερμική ιστορία" της αργίλου που χρησιμοποιείται, τον τύπο και την ποσότητα των αλκαλικών κατιόντων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, το βαρύ μέταλλο που αδρανοποιείται (εάν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

Ανάλογα με την προβλεπόμενη τελική χρήση, το γεωπολυμερές θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές και φυσικά ανθεκτικό προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω εκχύλιση τυχόν αδρανοποιημένων 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 αδρανοποίησης (ακινητοποίησης) ρυπαντών, στη χημική σταθερότητα, στους μηχανισμούς και στην κινητική της αδρανοποίησης εντός του γεωπολυμερούς.

Η μελέτη και η κατανόηση της δομής των γεωπολυμερών που παράγονται από βιομηχανικά απόβλητα αναμένεται να γίνει περισσότερο ουσιαστική με την αύξηση των εμπορικών χρήσεων αυτών των υλικών. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό οι πιθανές εφαρμογές των γεωπολυμερών είναι πολλές, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεσή τους απόβλητα από διάφορες διεργασίες και χώρες. Είναι δυνατόν να συντεθούν γεωπολυμερή με αρκετά υψηλές αντοχές σε θλίψη και με σημαντική ικανότητα ακινητοποίησης βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών.

Όσον αφορά στην σύνθεση των γεωπολυμερών, έχει επίσης αποδειχθεί ότι δεν απαιτείται πλήρης διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και επιπλέον ότι η στερεοποιημένη τελική μήτρα αποτελείται από μια άμορφη φάση που είναι συνδεδεμένη με την επιφάνεια των κόκκων του αποβλήτου που δεν έχουν αντιδράσει. Στην περίπτωση που ένα τέτοιο σύστημα χρησιμοποιείται για την ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων, η ακινητοποίηση πραγματοποιείται μέσω ενός συνδυασμού φυσικού εγκλωβισμού και χημικής δέσμευσης στην άμορφη φάση της μήτρας. Βέβαια, αν και τα βαρέα μέταλλα δεν είναι μέρος της βασικής τετραεδρικής δομής των γεωπολυμερών επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητές τους, όπως την αντοχή σε θλίψη και την ειδική επιφάνεια.

Όσον αφορά στη χημική σύσταση, η κύρια διαφορά μεταξύ του τσιμέντου και των γεωπολυμερών είναι το ασβέστιο το οποίο όμως δεν αποτελεί σημαντικό τμήμα της βασικής γεωπολυμερικής δομής. Δεδομένου ότι η παρουσία ευδιάλυτου ασβεστίου και πυριτικών ενώσεων σε ουδέτερο ή ήπιο pH έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (Calcium Silicate Hydrate - CSH), θεωρείται ότι η προσθήκη ικανοποιητικής ποσότητας ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό σύστημα θα επιφέρει τον σχηματισμό ενός προϊόντος παρόμοιο με το τσιμέντο. Το Σχήμα 1.6 παρουσιάζει τα πιθανά προϊόντα που μπορούν να προκύψουν με την προσθήκη ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό σύστημα (Yip et al., 2005).



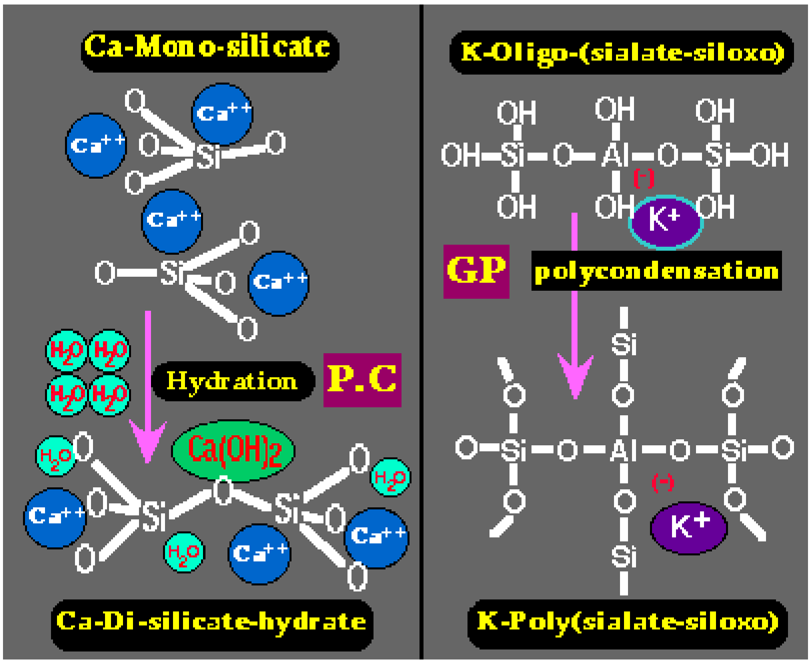
Σχήμα 1.6: Πιθανά προϊόντα που προκύπτουν από την αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών πηγών από την παρουσία ασβεστίου (Yip et al., 2005)

Προηγούμενες έρευνες έχουν αποδείξει ότι η προσθήκη ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό μίγμα μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητές του (Yip et al., 2005) ή να έχει θετική επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (Van Jaarsveld et al., 1999; Phair και Van Deventer, 2001; Yip et al., 2005). Ωστόσο δεν είναι ακόμη ξεκάθαρο γιατί και πώς η παρουσία ασβεστίου παίζει τόσο σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών.

Η φύση του τελικού προϊόντος ως αποτέλεσμα αλκαλικής ενεργοποίησης μιας αργιλοπυριτικής πηγής από την παρουσία ασβεστίου, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (Alonso S. and A. Palomo, 2001a, 2001b) όπως η σύσταση, η ορυκτολογία και οι φυσικές ιδιότητες (πχ. ιδιότητες επιφάνειας, κατανομή μεγέθους κόκκων) τόσο των αργιλοπυριτικών όσο και των ασβεστούχων αρχικών ενώσεων, η αλκαλικότητα, η φύση του ευδιάλυτου αλκαλίου καθώς και οι συνθήκες στερεοποίησης.

Στο αριστερό τμήμα του Σχήματος 1.7 απεικονίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης του τσιμέντου Portland (P.C) μέσω απλής ενυδάτωσης ασβεστοπυριτικών ενώσεων, σε ασβεστο-διπυριτικές ένυδρες ενώσεις (Ca-Di-silicate hydrate) και υδράσβεστο

($Ca(OH)_2$). Στο δεξιό τμήμα απεικονίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης γεωπολυμερικής ρητίνης (GP) μέσω πολυσυμπύκνωσης καλιούχων ολιγο-(sialate-siloxo) ενώσεων σε καλιούχα πολυ-(sialate-siloxo) διασταυρωμένα δίκτυα.



Σχήμα 1.7: Διαδικασία σκλήρυνσης τσιμέντου Portland και γεωπολυμερικής ρητίνης (http://www. geopolymer. org/)

Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται όχι μόνο από τον τύπο των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους, αλλά τόσο από τις συνθήκες σύνθεσης όσο και από τις επιπτώσεις που προκαλούνται από την παρουσία βαρέων μετάλλων που έχουν ακινητοποιηθεί στην τελική δομή.

1.6 Επεξεργασία αποβλήτων

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία αποβλήτων και την παραγωγή εμπορικών προϊόντων τα οποία όταν στερεοποιηθούν έχουν ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου. Το τελικό προϊόν είναι ένα πολύ σκληρό αδιαπέρατο στερεό που "εγκλωβίζει" και "ακινητοποιεί" τα τοξικά συστατικά των αποβλήτων σε διάφορες φάσεις.

Παρόμοιες διεργασίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντου Portland, ενώ τα γεωπολυμερή δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως μέχρι σήμερα κυρίως για οικονομικούς λόγους, παρά τις σε αρκετές περιπτώσεις καλύτερες φυσικές τους ιδιότητες.

Η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή για την εξεύρεση μιας πρακτικής και αποδεκτής λύσης για την επεξεργασία τοξικών αποβλήτων της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας, πρέπει να έχει δύο αντικειμενικούς στόχους:

- ✓ την αποδοτικότητα της αδρανοποίησης και την κατανόηση του μηχανισμού, και
- ✓ τη δημιουργία προϊόντων με σταθερές φυσικές ιδιότητες, τα οποία όχι μόνο θα εγκλωβίζουν τους ρυπαντές αλλά θα πρέπει να είναι κατάλληλα και για άλλες κατασκευαστικές εφαρμογές.

Τα περισσότερα από τα απόβλητα αυτά όπως η ιπτάμενη τέφρα, τα ρυπασμένα εδάφη, τα μεταλλευτικά απόβλητα, ακόμη και τα απόβλητα κατεδάφισης περιέχουν σημαντικά ποσοστά διοξειδίου του πυριτίου και τριοξειδίου του αργιλίου, τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια στις επιτόπου αντιδράσεις γεωπολυμερισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις μόνο ένα μικρό ποσοστό των οξειδίων αυτών που υπάρχει στην επιφάνεια των τεμαχιδίων, απαιτείται να διαλυτοποιηθεί και να συμμετάσχει στις αντιδράσεις έτσι ώστε το σύνολο του μίγματος να στερεοποιηθεί και όλα τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα να ακινητοποιηθούν.

Η διαφορά μεταξύ αυτού του συστήματος και του τσιμέντου Portland, εντοπίζεται στο γεγονός ότι δεν απαιτείται κανένα πρόσθετο συστατικό επειδή οι ιδιότητες των περιεχομένων οξειδίων επηρεάζουν τις αντιδράσεις σύνθεσης των γεωπολυμερών.

1.6.1 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα περιβαλλοντικών και άλλων εφαρμογών. Προσφέρουν ελκυστικές επιλογές σε απλές βιομηχανικές χρήσεις, όπου μεγάλες ποσότητες αποβλήτων πρέπει να σταθεροποιηθούν.

Η διάθεση των αποβλήτων σε πρόχειρα κατασκευασμένες χωματερές ή σε άλλες ακατάλληλα σχεδιασμένες περιοχές διάθεσης θεωρείται πολύ διαδεδομένη πρακτική διαχείρισης της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας. Η αυξανόμενη πιθανότητα ρύπανσης των επιφανειακών και υπογείων νερών, λόγω κινητοποίησης επικίνδυνων ρυπαντών, αποτελεί μόνο ένα μικρό μέρος του υπαρκτού προβλήματος.

Η φυσική σταθεροποίηση μεγάλων ποσοτήτων μεταλλευτικών αποβλήτων θεωρείται σήμερα με βάση και την αυστηρή νομοθεσία ως μια περιβαλλοντική, κοινωνική και πολιτική αναγκαιότητα. Είναι φανερό ότι υπάρχει άμεση ανάγκη για την ανάπτυξη μιας νέας απλής και οικονομικής τεχνολογίας, η οποία θα μπορεί να διαχειριστεί μεγάλες ποσότητες αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων των ρυπασμένων εδαφών, της ιπτάμενης τέφρας και πολλών μεταλλουργικών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικό αριθμό βαρέων μετάλλων. Ο γεωπολυμερισμός ικανοποιεί πολλές από τις απαιτήσεις αυτές και μπορεί να συνεισφέρει επικερδώς στην ανακύκλωση και χρήση των μέχρι σήμερα μη χρησιμοποιούμενων αποβλήτων.

Ως προϊόντα με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου, όπως υψηλή αντοχή, γρήγορη σταθεροποίηση, 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 με σκοπό 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.

- Κατακόρυφοι φραγμοί και κατασκευές συλλογής νερού, όπου απαιτείται εκτροπή του νερού πάνω και κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.

- 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.
- Ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε μάζες αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων που αποτίθενται η μια πάνω στην άλλη.
- 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.
- 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.
- Ακινητοποίηση 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 παρέχει την επιθυμητή αντοχή.
- Οποιοδήποτε δομικό υλικό όπως τούβλα, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο μπορεί να αντικατασταθεί από γεωπολυμερή με παραπλήσιες ή ακόμη και καλύτερες ιδιότητες.

1.7 Γεωπολυμερισμός αργιλοπυριτικών ορυκτών

Ο γεωπολυμερισμός πραγματοποιείται με συμπολυμερισμό διαφόρων αργιλοπυριτικών ορυκτών και διαλυτοποίηση του πυριτίου και του αργιλίου, τα οποία πιθανόν να υπάρχουν στο χρησιμοποιούμενο απόβλητο, σε συνθήκες υψηλού pH. Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τον γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών ορυκτών και τη μελέτη της επίδρασης των ορυκτολογικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων προϊόντων. Όλα αυτά τα ορυκτά είναι σε κάποιο βαθμό διαλυτά σε διαλύματα αλκαλίων με υψηλότερο βαθμό διαλυτοποίησης στο KOH παρά στο NaOH, του οποίου η χρήση θεωρείται ως πιο ευεργετική διότι προκύπτουν γεωπολυμερή με υψηλότερες αντοχές. Έχει αποδειχθεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών ορυκτών, τόσο μεγαλύτερη αντοχή αποκτάται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Η ικανότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά μελετήθηκε λεπτομερώς από τους Xu και van Deventer (2000). Μελετήθηκαν 16 ορυκτά τα οποία περιέχουν SiO_2 και Al_2O_3, με το ποσοστό του SiO_2 να κυμαίνεται από 27,57% στον σοδάλιθο έως 64,38% στον ευλανδίτη. Τα κύρια μεταλλικά τους στοιχεία είναι Fe, Ca, Mg, K και Na, ενώ εννέα εξ' αυτών (αλμανδίνης, αυγίτης, ιλλίτης, ανορθίτης, κυανίτης, γροσσουλάριος, σποδούμενος, πομπελεΰτης, ευλανδίτης) περιέχουν μικρές ποσότητες σιδήρου.

Είναι γνωστό ότι στη βιομηχανία τσιμέντου ο Fe_2O_3, ως ένα εκ των 5 κυρίων συστατικών (Al_2O_3, SiO_2, SiO_3, CaO, Fe_2O_3) συμβάλλει στη βελτίωση της αντοχής του τσιμέντου Portland με την πάροδο του χρόνου. Στο γεωπολυμερισμό δεν έχει απαντηθεί ακόμη το ερώτημα εάν ο σίδηρος συμβάλλει στη βελτίωση της αντοχής των τελικών προϊόντων.

Δέκα ορυκτά (γροσσουλάριος, ανδαλουσίτης, πομπελεΰτης, αυγίτης, κελσιανός, σοδάλιθος, υδροξυ-αποφιλίτης, στιλβίτης, ευλανδίτης και ανορθίτης) περιέχουν ασβέστιο με περιεκτικότητα CaO μεταξύ 2,25 % κ.β. (στον ευλανδίτη) και 25,41 % κ.β (στον γροσσουλάριο). Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι επηρεάζει τη γρήγορη στερεοποίηση και τις τελικές αντοχές του τσιμέντου, ενώ υπάρχουν ενδείξεις ότι ίσως επηρεάζει και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Τα ορυκτά κυανίτης, αυγίτης, ανορθίτης, αλμανδίνης, γροσσουλάριος, πομπελεΰτης, σποδούμενος και ιλλίτης περιέχουν MgO με τα τρία πρώτα να εμφανίζουν σχετικά υψηλό ποσοστό. Κατά την παραγωγή τσιμέντου, η περιεκτικότητα του MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5 % κ.β. αλλά όσον αφορά στο γεωπολυμερισμό δεν είναι ακόμη γνωστή η επίδραση που μπορεί να προκαλέσει η παρουσία MgO.

Έξι ορυκτά (ανδαλουσίτης, κυανίτης, ιλλίτης, σποδούμενος, λεπιδόλιθος, υδροξυ-αποφιλίτης) έχουν σημαντική περιεκτικότητα σε K_2O, ενώ τα ορυκτά σοδάλιθος και ευλανδίτης εμφανίζουν σημαντική περιεκτικότητα σε Na_2O. Στο τσιμέντο είναι ανεπιθύμητη η παρουσία αλκαλίων εξαιτίας της αλκαλικής ενεργοποίησης, η οποία προκαλεί δημιουργία αυξημένων τάσεων. Στο γεωπολυμερισμό η αντίδραση διαλυτοποίησης και τα στάδια της πολυ-συμπύκνωσης προϋποθέτουν την παρουσία αλκαλίων, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόκτηση ικανοποιητικών τελικών αντοχών.

1.7.1 Διαλυτοποίηση ορυκτών σε αλκαλικά μέσα

Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού, σύμφωνα με τα παραπάνω, ξεκινά με τη διαλυτοποίηση του Al και του Si των αργιλοπυριτικών ορυκτών σε αλκαλικά διαλύματα και την παραγωγή gel $[M_x(AlO_2)_y(SiO_2)_z.nMOH.mH_2O]$. Μετά από σύντομο χρονικό διάστημα αρχίζει η διαδικασία της στερεοποίησης και το gel μετατρέπεται σε γεωπολυμερές το οποίο αποκτά σημαντική σκληρότητα. Συνεπώς ο προσδιορισμός του βαθμού διαλυτοποίησης των φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών είναι απαραίτητος για την κατανόηση της προόδου των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού.

Μετά από αρκετές πειραματικές προσπάθειες έχουν προκύψει τα ακόλουθα συμπεράσματα (Xu και Van Deventer, 2000):

1. Τα ορυκτά παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος.
2. Τα περισσότερα ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης σε διάλυμα NaOH παρά σε KOH, εκτός του σοδάλιθου.
3. Οι συγκεντρώσεις του Si είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες του Al, γεγονός το οποίο οφείλεται εν μέρει στην υψηλότερη περιεκτικότητα των ορυκτών σε Si αλλά και στο μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης του Si σε σχέση με το Al.
4. Ο συντελεστής συσχέτισης των ποσοστών διαλυτοποίησης Si και Al είναι 0,93. Συνεπώς τα δύο αυτά στοιχεία διαλυτοποιούνται παράλληλα σε αλκαλικά διαλύματα, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι μπορούν να διαλυτοποιηθούν από την επιφάνεια των ορυκτών με παραπλήσιο τρόπο.

1.7.2 Αντοχή σε θλίψη

Ο Πίνακας 1.5 παρουσιάζει τις τιμές αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών που προκύπτουν από φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά με χρήση NaOH και KOH. Παρατηρείται ότι ορισμένα ορυκτά με μεγαλύτερη τάση διαλυτοποίησης όπως ο σοδάλιθος και ο στιλβίτης, αναπτύσσουν υψηλότερες από τις μέσες τιμές αντοχής σε θλίψη κατά το γεωπολυμερισμό. Ορυκτά με μικρότερο βαθμό διαλυτοποίησης, όπως ο σιλλιμανίτης και ο γροσσουλάριος δεν εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά, γεγονός το οποίο αποδεικνύει την πολυπλοκότητα αυτών των αντιδράσεων.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι σχεδόν όλα τα ορυκτά εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή σε θλίψη κατά τον γεωπολυμερισμό όταν χρησιμοποιείται διάλυμα KOH παρά NaOH, παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης στο NaOH. Με χρήση KOH οι μέσες αντοχές των ορυκτών σε θλίψη πλησιάζουν τα 11 MPa, δηλαδή είναι 42 % υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες κατά τη χρήση NaOH.

Παράγοντες όπως η % περιεκτικότητα σε CaO και K_2O, όπως επίσης η περιεκτικότητα Si - Al στα αρχικά ορυκτά, ο τύπος του χρησιμοποιούμενου αλκαλίου, η έκταση της διαλυτοποίησης του Si και ο λόγος Si/Al στο διάλυμα κατά την διάρκεια των δοκιμών διαλυτοποίησης, επηρεάζουν σημαντικά την τελική αντοχή σε θλίψη. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν θετικά την τελική τιμή της αντοχής σε θλίψη εκτός της % περιεκτικότητας σε K_2O και της χρήσης διαλύματος NaOH.

Πίνακας 1.5: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά ορυκτά (Xu και Van Deventer, 2000)

Ορυκτό	***Αντοχή σε θλίψη (MPa)***	
	KOH	*NaOH*
Αλμανδίνης	10,3	8,5
Γροσσουλάριος	16,7	14,5
Σιλλιμανίτης	12,7	6,5
Ανδαλουσίτης	11,1	8,8
Κυανίτης	6,8	6,3
Πομπελεΰτης	10,8	8,8
Σποδούμενος	13,1	5
Αυγίτης	6,7	2,5
Λεπιδόλιθος	4,3	5,8

Ιλλίτης	7,1	8,7
Κελσιανός	9,7	10,3
Σοδάλιθος	15	14,2
Στιλβίτης	18,9	5,6
Ευλανδίτης	7,4	6
Ανορθίτης	14,4	-

Αξίζει να αναφερθεί ότι η σκληρότητα των αρχικών ορυκτών, η οποία αποτελεί ένδειξη της αρχικής αντοχής σχετίζεται θετικά με την αποκτώμενη τελική αντοχή, αλλά δεν θεωρείται τόσο σημαντική όσο οι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Συνεπώς τα γεωπολυμερή δεν σχηματίζονται απλώς και μόνο από διαφορετικούς κόκκους ορυκτών που δρουν ως πληρωτικά υλικά ή ως συσσωματώματα σε ένα σταθεροποιημένο gel, που προκύπτει από την διαλυτοποίηση του καολινίτη παρουσία πυριτικού νατρίου. Αντίθετα, η σημαντικότητα του λόγου Si/Al κατά τη διάρκεια της διαλυτοποίησης των αρχικών ορυκτών σε αλκαλικό διάλυμα υποδεικνύει ότι η τελική αντοχή σε θλίψη είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων αντιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας του ορυκτού, του καολινίτη και πυκνών διαλυμάτων αλκαλίων και πυριτικού νατρίου.

Μετά το γεωπολυμερισμό οι αδιάλυτοι κόκκοι παραμένουν συνδεδεμένοι με τη μήτρα με αποτέλεσμα η σκληρότητα των ορυκτών να επηρεάζει θετικά τις τελικές αντοχές σε θλίψη. Έχει αποδειχθεί ότι οι παράγοντες α) τύπος του αλκαλίου β) % περιεκτικότητα του ορυκτού σε K_2O και γ) περιεκτικότητα Si στο διάλυμα (ppm), έχουν τη μεγαλύτερη θετική επίδραση στην τελική αντοχή, με επίπεδο σημαντικότητας 95 %. Η εξίσωση [1.1] είναι μια ενδεικτική εξίσωση παλινδρόμησης που υπολογίζει την τελική αντοχή σε θλίψη ως συνάρτηση των παραγόντων αυτών.

$$\text{Αντοχή σε θλίψη (MPa)} = 14{,}1 - 3{,}29 \cdot \text{χρησιμοποιούμενο αλκάλιο} - 0{,}573 \cdot K_2O + 0{,}00937 \cdot Si\ (ppm) \qquad [1.1]$$

Βέβαια η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, δεν μπορεί πάντα να εκφραστεί ως απλοποιημένη συνάρτηση των μεταβλητών αυτών.

Στο γεωπολυμερισμό η αναλογία βάρους μεταξύ της αλουμινο-πυριτικής πρώτης ύλης και του διαλύματος αλκαλίων είναι πολύ υψηλή και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5,5. Μόλις η αλουμινο-πυριτική πρώτη ύλη αναμιχθεί με το αλκαλικό διάλυμα σχηματίζεται μια πάστα η οποία γρήγορα μετατρέπεται σε ένα σκληρό γεωπολυμερές. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει ικανοποιητικός χρόνος ώστε η πάστα αυτή (ή το gel) να αποκτήσει κρυσταλλική δομή όπως συμβαίνει στην περίπτωση σχηματισμού των ζεολίθων.

Εάν ο χρόνος στερεοποίησης και σκλήρυνσης είναι σύντομος, τα γεωπολυμερή αποκτούν 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, για τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης στο γεωπολυμερισμό προτείνεται η ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων:

$$Al\text{ - }Si \text{ υλικό } (s) + MOH(aq) + Na_2SiO_3\ (s \text{ ή } aq) \qquad [1.2]$$

$$\downarrow$$

$$Al\text{ - }Si \text{ υλικό } (s) + [M_z(AlO_2)_x(SiO_2)_y.nMOH.mH_2O]\ gel \qquad [1.3]$$

$$\downarrow$$

$$\downarrow$$

$$Al\text{ - }Si \text{ υλικό } (s) + [M_a((AlO_2)_a(SiO_2)_b)\ nMOH.mH_2O] \qquad [1.4]$$

Γεωπολυμερή με άμορφη δομή

Η ποσότητα των Al - Si υλικών που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις [1.2] και [1.3] εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, την έκταση της 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 αλουμινοπυριτικοί κόκκοι διαλυτοποιούνται σχετικά εύκολα στο σχηματιζόμενο gel.

Ο σχηματισμός του gel $M_z(AlO_2)_x(SiO_2)_y.MOH.H_2O$ που οφείλεται κυρίως στον βαθμό της διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών ορυκτών είναι ένα πολύ σημαντικό στάδιο κατά το γεωπολυμερισμό. Τα στερεά αργιλοπυριτικά ορυκτά αντιδρούν με το διάλυμα MOH με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα στρώμα gel στις επιφάνειές τους. Επισημαίνεται ότι το σχηματιζόμενο gel διαχέεται από την εξωτερική επιφάνεια προς μεγαλύτερους διάκενους χώρους μεταξύ των κόκκων. Όταν το gel αρχίζει και σκληραίνει, επέρχεται διασύνδεση μεταξύ των κόκκων των αργιλοπυριτικών ορυκτών δεδομένου ότι το gel δρα ως συνδετικό υλικό.

Το gel σχηματίζεται με διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών καθώς και του προστιθέμενου καολινίτη. Για να εξηγηθεί ο μηχανισμός της διαλυτοποίησης χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι όροι gel(Al-Si) και gel(kao) για τα αργιλοπυριτικά ορυκτά και τον καολινίτη, αντίστοιχα. Εκτιμάται ότι ο λόγος gel(kao) / gel(Al-Si) εξαρτάται από το σχετικό βαθμό διαλυτοποίησης του καολινίτη και των Al-Si ορυκτών. Αν και ο καολινίτης έχει πολύ μικρότερο μέγεθος κόκκων (το 70 % είναι μικρότερο από 2 μm) από τα υπόλοιπα Al-Si ορυκτά, η συνεισφορά των Al-Si ορυκτών στο σχηματισμό του gel είναι εξίσου σημαντική (Xu και Van Deventer, 2000).

Πειραματικά δεδομένα για το σύστημα στιλβίτη-καολινίτη, όσον αφορά τη σύσταση του gel, δίνουν τιμές του λόγου gel(kao) / gel(Al-Si) περίπου 1/1,33. Η σημαντική συμμετοχή του στιλβίτη στο σχηματισμό του gel πιθανόν να οφείλεται στην επανασυμπύκνωση του gel, προκαλώντας περαιτέρω διαλυτοποίηση των Al-Si ορυκτών. Όταν ο λόγος gel(kao) / gel(Al-Si) είναι πολύ μικρός, έχει παρατηρηθεί ότι τα γεωπολυμερή που προκύπτουν εμφανίζουν ρωγμές, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι το gel έχει σχηματιστεί κυρίως από διαλυτοποίηση των Al-Si ορυκτών, χωρίς όμως να αποτελεί ικανοποιητικό συνδετικό υλικό. Εάν ο λόγος είναι πολύ μεγάλος, όπως ισχύει στην περίπτωση του λεπιδόλιθου ο οποίος εμφανίζει χαμηλό βαθμό διαλυτοποίησης και επομένως ελάχιστο σχηματισμό gel, το γεωπολυμερές που προκύπτει εμφανίζει μικρή αντοχή σε θλίψη. Η πιθανή αιτία γι'αυτό είναι η φτωχή ικανότητα διαβροχής μεταξύ του gel(kao) και της στερεής επιφάνειας του λεπιδόλιθου.

Κατά το γεωπολυμερισμό χρησιμοποιούνται υψηλές συγκεντρώσεις πυριτικών ορυκτών, ειδικά στην περίπτωση που προστίθεται πυριτικό νάτριο. Συνεπώς αναμένονται ισχυρότεροι δεσμοί μεταξύ ιόντων, δημιουργώντας μεγαλύτερες αλυσίδες πυριτικών ολιγομερών καθώς και σύμπλοκα Al-O-Si, όπως διάφορες πρόδρομες ενώσεις γεωπολυμερών (McCormick et al., 1989).

Τα σύμπλοκα Al-O-Si μπορούν να σχηματιστούν σε ένα πυκνό αλκαλικό διάλυμα αργιλίου και πυριτίου από διάφορα πυριτικά ορυκτά. Δεδομένου ότι το $Al(OH)_4^-$ δεν ενώνεται άμεσα με μικρού φορτίου πυριτικά ολιγομερή (όπως τα πυριτικά μονομερή), όσο πιο πολλά πυριτικά ολιγομερή υπάρχουν με μακριές αλυσίδες τόσο πιο εύκολα και άμεσα θα σχηματιστούν πρόδρομες ενώσεις γεωπολυμερών. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο η επιπλέον προσθήκη Na_2SiO_3 είναι ουσιώδης (αντίδραση 1.2), καθώς τα περισσότερα αργιλοπυριτικά ορυκτά δεν μπορούν να προσφέρουν ικανοποιητικές ποσότητες πυριτίου στο αλκαλικό διάλυμα προκειμένου να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού.

Τα ιόντα Na που έχουν μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα ιόντα K δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με τα μικρότερα πυριτικά ολιγομερή (όπως τα μονομερή). Τα ιόντα K συντελούν στον σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών με τα οποία προτιμά να δεσμευτεί το $Al(OH)_4^-$. Επομένως σε διαλύματα KOH υπάρχουν πολλές πρόδρομες ενώσεις γεωπολυμερών, με αποτέλεσμα τα γεωπολυμερή που σχηματίζονται να παρουσιάζουν καλύτερη στερεοποίηση και μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με διαλύματα NaOH.

Τελικά τα φυσικά Al-Si ορυκτά μπορούν να αποτελέσουν σημαντική πρώτη ύλη για το γεωπολυμερισμό. Ωστόσο οι αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στο μηχανισμό της διαλυτοποίησης, ο σχηματισμός του gel και οι φάσεις στερεοποίησης και σκλήρυνσης είναι αρκετά πολύπλοκες διεργασίες και επομένως απαιτούν περαιτέρω έρευνα. Ακόμη και σήμερα δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποσοτικά ποιο συγκεκριμένο αργιλοπυριτικό ορυκτό είναι το πλέον κατάλληλο για τον γεωπολυμερισμό.

2. Μεταλλουργικές σκωρίες

2.1 Παραγωγή σιδηρονικελίου

Στη χώρα μας παράγονται σημαντικές ποσότητες σιδηρονικελίου από την ΛΑΡΚΟ Α.Ε., το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου σιδηρονικελίου εξάγεται επιφέροντας υψηλές χρηματικές εισροές κάθε χρόνο.

Το σιδηρονικέλιο παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη μέσω πυρο-μεταλλουργικής διεργασίας, η οποία μπορεί να αναλυθεί στις παρακάτω επιμέρους φάσεις:

1. Ανάμιξη μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα για τη διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος (ΜΜ).
2. Προθέρμανση και μερική αναγωγή του ΜΜ σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).
3. Αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.
4. Εμπλουτισμός σε νικέλιο και εξευγενισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (Μ/Τ) OBM – Oxygen Blown Matte Converter, κοκκοποίηση, διακίνηση, αποθήκευση και διάθεση του τελικού προϊόντος σε πελάτες.

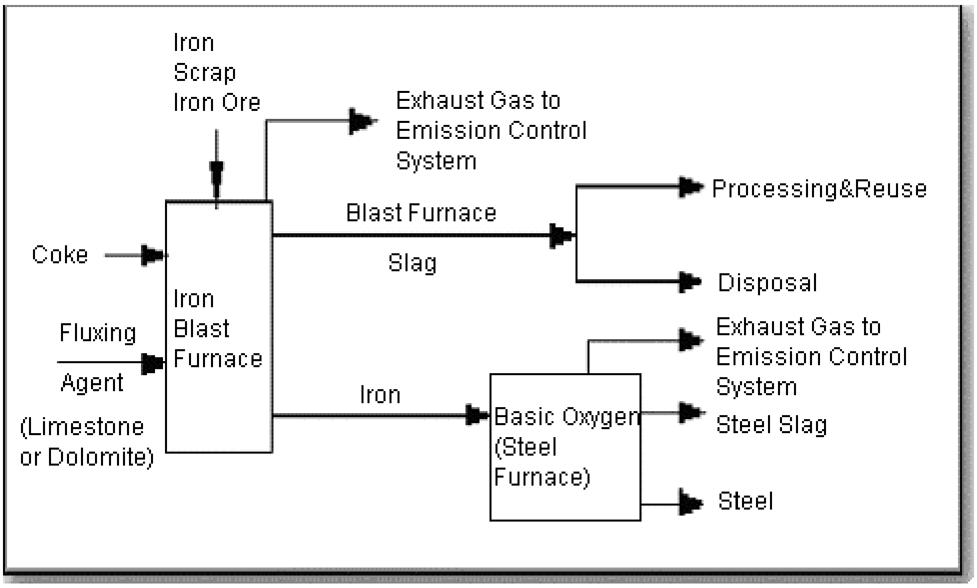
Όπως προκύπτει από την παραγωγική διαδικασία, κατά την 3^{η} φάση πραγματοποιείται ο βασικός διαχωρισμός της σκωρίας από το FeNi. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε Ni, ο όγκος της παραγόμενης σκωρίας είναι αρκετά μεγάλος.

Το βασικό πλεονέκτημα των πυρομεταλλουργικών μεθόδων από περιβαλλοντικής άποψης, είναι ότι δεν παράγουν υγρά απόβλητα. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα προέρχονται από το νερό που χρησιμοποιείται είτε για τη ψύξη των μηχανημάτων και των προϊόντων, είτε για τον καθαρισμό των αερίων αποβλήτων.

Η λειτουργία των μεταλλουργικών αντιδραστήρων παράγει απόβλητα που αποτελούνται κυρίως από οξείδια του άνθρακα (CO & CO_2), άζωτο, σκόνη, καθώς και σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων, όπως οι σκωρίες οι οποίες αποτελούνται από οξείδια διαφόρων στοιχείων (κυρίως του σιδήρου αλλά και του πυριτίου, του ασβεστίου και του αλουμινίου) (Κατσαμάκης, 2002).

2.2 Είδη σκωριών

Οι σκωρίες αποτελούν παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και απαντώνται με τη μορφή τήγματος, το οποίο στερεοποιείται μετά από ψύξη. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι σκωριών, ενώ οι δυο πιο συχνά απαντώμενοι είναι η σκωρία χαλυβουργίας και η σκωρία υψικαμίνων. Το ακόλουθο διάγραμμα ροής απεικονίζει την παραγωγή σκωρίας σε μια σύγχρονη βιομηχανία χάλυβα.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής παραγωγής σκωριών

Οι σκωρίες καμίνων επεξεργάζονται για να ανακτηθούν σιδηρούχα μέταλλα. Αυτή η διαδικασία (χρήση μαγνητικού διαχωρισμού ή ηλεκτρομαγνητισμού) είναι πολύ σημαντική για τον παραγωγό, καθώς τα μέταλλα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία στις υψικαμίνους για την παραγωγή σιδήρου.

2.2.1 Σκωρία σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag)

Οι Η/Κ και οι Μ/Τ αποτελούν τις βασικές πηγές παραγωγής αποβλήτων (σκωριών, κόνεων, απαερίων και νερού ψύξης για το κέλυφος και για την κοκκοποίηση της σκωρίας) στη μεταλλουργία του σιδηρονικελίου.

Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου (~1650 ^oC) παραλαμβάνεται σε κάδους και μεταφέρεται σε κατάλληλο χώρο όπου αποτίθεται από ύψος 3-5 m και ψύχεται με νερό. Στην συνέχεια μεταφέρεται στο τριβείο όπου λειοτριβείται, ενώ ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός. Το μαγνητικό μέρος της, το οποίο μπορεί να περιέχει 1-2 % Ni, επανατροφοδοτείται στους Μ/Τ. Η υπόλοιπη ποσότητα αποθηκεύεται σε σωρούς και πωλείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου ή ως υλικό αμμοβολής.

Η σκωρία Η/Κ είναι εύθρυπτη και αποτελείται από κόκκους διαστάσεων 0,075 έως 4 mm με επικρατέστερο μέγεθος μεταξύ 0,1-1,5 mm. Η χημική και η ορυκτολογική σύστασή της παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 2.1 και 2.2:

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση σκωρίας Η/Κ (Κατσαμάκης, 2002)

Συστατικό	*Περιεκτικότητα (%)*
FeO	38,8
Fe_2O_3	0,76
Ni	0,10
Co	0,02
SiO_2	32,74
CaO	3,73
MgO	2,76
Al_2O_3	8,32
Cr_2O_3	3,07
Mn_3O_4	0,44
S	0,18
C	0,11

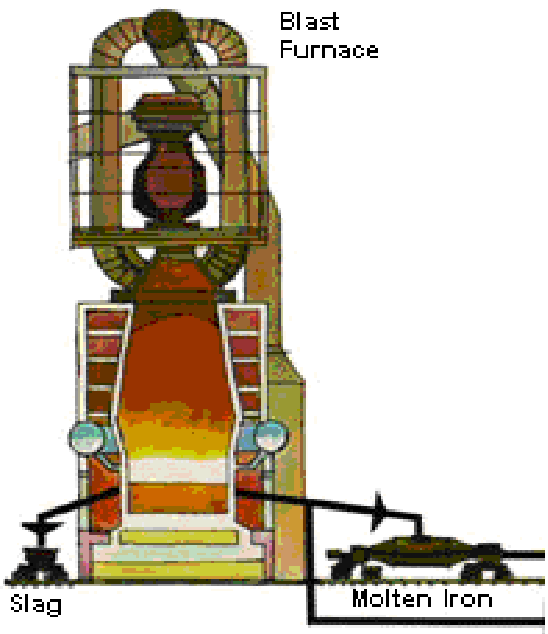
Πίνακας 2.2: Ορυκτολογική σύσταση σκωρίας Η/Κ (Κατσαμάκης, 2002)

Ορυκτό (Χημικός τύπος)	*Περιεκτικότητα (%)*
Χρωμίτης ($FeCr_2O_4$)	5
Ανορθίτης ($CaAl_2Si_2O_8$)	20
Μαγνητίτης (Fe_3O_4)	4
Φορστερίτης (Mg_2SiO_4)	7
Φαϋαλίτης (Fe_2SiO_4)	50

Χριστοβαλίτης-Τριδυμίτης (SiO_2)	9

2.2.2 Σκωρία υψικαμίνων (Blast Furnace Slag)

Η σκωρία υψικαμίνων είναι ένα μη μεταλλικό προϊόν, το οποίο αποτελείται κυρίως από πυριτικά και αλουμινοπυριτικά άλατα ασβεστίου (Σχήμα 2.2). Προκύπτει ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή τετηγμένου σιδήρου, όπου οι πρώτες ύλες είναι μετάλλευμα σιδήρου, συλλίπασμα πετρωμάτων (ασβεστόλιθος, δολομίτης) και κωκ για καύσιμο (το κωκ καίγεται για να παράγει CO, το οποίο μειώνει το περιεχόμενο μετάλλευμα σιδήρου στο προϊόν τετηγμένου σιδήρου). Η σκωρία υψικαμίνων μοιάζει με λιωμένη λάβα, δεδομένου ότι παράγεται σε θερμοκρασία 1483 ^oC. Τυπική χημική σύσταση σκωρίας υψικαμίνων δίνεται στον Πίνακα 2.3.



Σχήμα 2.2: Παραλαβή σκωρίας (slag) και τηγμένου σιδήρου (molten iron) σε υψικάμινο (http://www.nationalslagassoc.org/)

Πίνακας 2.3: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας υψικαμίνων

Συστατικό	*Περιεκτικότητα %*
CaO	34 - 43
SiO_2	27 - 38
FeO ή Fe_2O_3	0,2 - 1,6
MnO	0,15 - 0,76
MgO	7 - 15
Al_2O_3	7 - 12

S	1,0 - 1,9

Το Σχήμα 2.3 απεικονίζει την ροή τηγμένης σκωρίας υψικαμίνων. Συνήθως στερεοποιείται σε 3 μορφές: την αερόψυκτη, την σκωρία σε μορφή pellets και την κοκκοποιημένη σκωρία.

Σχήμα 2.3: Τηγμένη σκωρία υψικαμίνων ρέει στο αερόψυκτο κοίλωμα από το δρομέα σκωρίας (http://www.nationalslagassoc.org/)

Η *αερόψυκτη σκωρία* αφήνεται να ψυχθεί με αργό ρυθμό με τη βοήθεια του αέρα και υποβάλλεται σε επεξεργασία σε εγκαταστάσεις διαλογής και θραύσης σε διάφορα μεγέθη, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί πρωτίστως ως δομικό υλικό. Η *σκωρία σε μορφή pellets* ψύχεται γρήγορα 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 με γρήγορο ρυθμό με μεγάλες ποσότητες νερού προκειμένου να σχηματιστούν κόκκοι οι οποίοι λειοτριβούνται και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου. Η σκωρία αυτή είναι γνωστή ως GGBS (Ground Granulated Blast Slag) (http://www.slag.com/faq.html).

Γενικότερα η σκωρία υψικαμίνων βρίσκει ποικίλες εφαρμογές διότι προσδίδει στο τελικό προϊόν τις ακόλουθες ιδιότητες:

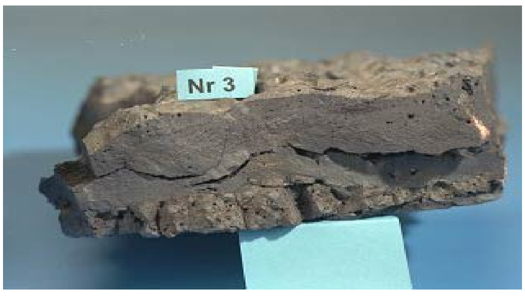
- ✓ Μέγιστη διαπερατότητα
- ✓ Μέγιστη αντοχή σε θλίψη
- ✓ Μέγιστη σκληρότητα
- ✓ Αντίσταση στην ολίσθηση
- ✓ Υψηλή αντοχή στην πυρά
- ✓ Καλύτερη μόνωση
- ✓ Μικρότερο βάρος κατασκευής

Η σκωρία υψικαμίνων είναι ένα παραπροϊόν ευρέως χρησιμοποιούμενο στις διάφορες κατασκευές. Το Σχήμα 2.4 απεικονίζει τη δημιουργία αναχώματος σε γέφυρα, με χρήση σκωρίας υψικαμίνων λόγω του μικρού βάρους και των ιδιοτήτων σταθεροποίησής της.

Σχήμα 2.4: Δημιουργία αναχώματος με χρήση σκωρίας υψικαμίνων (http://www.nationalslagassoc.org/)

2.2.3 Σκωρία χαλυβουργίας (Steel Slag)

Η σκωρία χαλυβουργίας σχηματίζεται όταν η άσβεστος αντιδρά με μετάλλευμα τετηγμένου σιδήρου, scrap ή και άλλα συστατικά στην κάμινο. Με την παραγωγή 1 t χάλυβα παράγονται συνήθως 90 kg σκωρίας. Η σκωρία ανάλογα με την εμφάνισή της αποτελείται από δύο διαφορετικά μέρη, το πυκνό και το σπογγώδες (το οποίο αποτελεί περίπου το 2,31% της συνολικής σκωρίας). 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 σύστασης της σκωρίας υψικαμίνων είναι συγκριτικά μικρότερη (http://www.scientific.net). Η σκωρία χαλυβουργίας μοιάζει, όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 2.5 με ηφαιστειακό πέτρωμα. Τυπική χημική σύσταση σκωρίας χαλυβουργίας δίνεται στον Πίνακα 2.4.



Σχήμα 2.5: Σκωρία χαλυβουργίας

Πίνακας 2.4: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας χαλυβουργίας

Συστατικό	*Περιεκτικότητα %*
CaO	40 - 52
SiO_2	10 - 19
FeO ή Fe_2O_3	70 - 80 FeO ή 20 - 30 Fe_2O_3
MnO	5 - 8
MgO	5 - 10
Al_2O_3	1 - 3
P_2O_5	0,5 - 1
S	$< 0,1$
Μεταλλικός Fe	0,5 - 10

Στην πραγματικότητα είναι πολύ δύσκολο να διαχωριστεί η στερεοποιημένη σκωρία σε υαλώδη φάση και κρυστάλλους. Για τη μελέτη της σειράς κρυστάλλωσης χρησιμοποιούνται οι τεχνικές της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Η τήξη και η σειρά κρυστάλλωσης κατά τη στερεοποίηση της σκωρίας, μελετώνται προκειμένου να καθοριστούν οι παράμετροι ελέγχου για την ψύξη της στο εσωτερικό μέρος των μεταλλακτών. Γνωρίζοντας την σειρά κρυστάλλωσης είναι εφικτό να ακολουθηθεί μια συγκεκριμένη πορεία ψύξης κατά την παραγωγική διαδικασία, προσδίδοντας στην παραγόμενη σκωρία τις επιθυμητές ιδιότητες.

Η σκωρία χαλυβουργίας γνωστή και ως "Furnastone™", συλλέγεται σε σωρούς (Σχήμα 2.6) και βρίσκει εφαρμογές στις διάφορες κατασκευές.

Σχήμα 2.6: Σωροί σκωρίας χαλυβουργίας

2.3 Τεχνικές επεξεργασίας - Διάθεση σκωριών

Η βίαιη ψύξη με χρήση θαλασσινού νερού για την κοκκοποίηση της σκωρίας έχει ως συνέπεια την πολύ ταχεία ψύξη και στερεοποίησή της σε άμορφη υαλώδη μορφή. Βραδύτερη ψύξη χωρίς υδροβολή είναι δυνατόν να δημιουργήσει συμπαγείς όγκους σκωρίας μερικώς ή ολικώς κρυσταλλωμένους με πολύ μειωμένο πορώδες.

Είναι προφανές ότι η χρήση θαλασσινού νερού (εάν είναι διαθέσιμο κοντά στη μεταλλουργία) είναι προτιμότερη για τους εξής λόγους:

- Για την απαγωγή εξαιρετικά μεγάλης ποσότητας ενέργειας, η οποία απαιτεί μεγάλη ποσότητα νερού.
- Για την τήρηση των συνθηκών ασφαλείας κατά την κοκκοποίησή της, η οποία είναι εξαιρετικά βίαιη διεργασία. Αυτό ουσιαστικά επιτυγχάνεται με τη συνεχή διαθεσιμότητα νερού χωρίς εξάρτηση από την επάρκεια της πηγής. Σε αντίθετη περίπτωση, εάν διαρρεύσει ρευστή σκωρία τότε μπορούν να προκληθούν μικρές ή μεγάλες εκρήξεις κατά την επαφή της με το νερό.

Ο ρυθμός ψύξης της σκωρίας χαλυβουργίας είναι τόσο χαμηλός ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικών ενώσεων. Οι κυρίαρχες ενώσεις είναι το πυριτικό διασβέστιο (C_2S), το πυριτικό τριασβέστιο (C_3S), ο διασβεστούχος φερρίτης, ο μερβινίτης, το αλουμινούχο ασβέστιο, η άσβεστος (CaO) και η μαγνησία (περίκλαστο). Οι σχετικές αναλογίες αυτών των ενώσεων εξαρτώνται από τη μέθοδο παραγωγής χάλυβα και το ρυθμό ψύξης της παραγόμενης σκωρίας.

Στο παρελθόν, οι σκωρίες θεωρούνταν μη τοξικές και χρησιμοποιούνταν σε διάφορες κατασκευαστικές εφαρμογές (λιμάνια, δρόμοι κλπ). Σήμερα ο πιο συνηθισμένος τρόπος αξιοποίησης των σκωριών είναι στην παραγωγή τσιμέντου

Portland. Οι υπόλοιπες τεράστιες ποσότητες αποτίθενται είτε σε επιφανειακούς χώρους διάθεσης είτε στον πυθμένα των θαλασσών. Αυτό όμως έχει ως αποτέλεσμα τη ρύπανση του περιβάλλοντος αλλά και την αύξηση του κόστους απόθεσης.

Η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.700.000 τόνους, εκ των οποίων 450.000 τόνοι χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία τσιμέντου και 150.000 τόνοι από βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής. Ένα μικρό μέρος της σκωρίας πωλείται σε παραγωγούς οικοδομικών προϊόντων (κεραμίδια, τούβλα, κ.ά). Η υπόλοιπη ποσότητα απορρίπτεται στη θάλασσα. Εκτός από τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες θα πρέπει να μελετηθούν και τεκμηριωθούν με επιστημονικό τρόπο, η διεργασία αυτή περιλαμβάνει και ένα σημαντικό οικονομικό κόστος (περίπου 650.000 € / έτος) (Κατσαμάκης, 2002).

Σχεδόν όλη η ποσότητα της παραγόμενης σκωρίας υψικαμίνων στις ΗΠΑ (15,5 εκατομμύρια t ετησίως) βρίσκει διάφορες εφαρμογές χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα. Εκτιμάται ότι ένα σχετικά μικρό ποσοστό - λιγότερο από 10% της σκωρίας υψικαμίνων - διατίθεται σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους απόθεσης αποβλήτων. Στην Ευρώπη η παραγωγή σκωρίας χαλυβουργίας ανέρχεται σε 12 εκατομμύρια t το χρόνο. Εξαιτίας όμως της εντατικής έρευνας τα τελευταία 30 χρόνια, σήμερα το 65% βρίσκει διάφορες εφαρμογές και το υπόλοιπο 35% αποτίθεται. Βέβαια απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να μειωθεί το ποσοστό αυτό στο ελάχιστο δυνατό.

Σήμερα η αποτελεσματική χρήση των διαφόρων σκωριών αποτελεί ένα αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας αλλά και σημαντικό παράγοντα για την προστασία του περιβάλλοντος. Πολλές βιομηχανίες παραγωγής σκωρίας ανά τον κόσμο έχουν ήδη αναπτύξει νέες τεχνολογίες ανακύκλωσής της, με απώτερο στόχο το ποσοστό να πλησιάσει το 100% (http://www.scientific.net).

Η σύνθεση γεωπολυμερών πιστεύεται ότι αποτελεί μια σημαντική εναλλακτική λύση για την αξιοποίηση κάθε είδους μεταλλουργικών σκωριών από καμίνους παραγωγής χυτοσιδήρου, χάλυβα ακόμη και από καμίνους πρωτογενούς ή δευτερογενούς παραγωγής άλλων βασικών μετάλλων.

2.4 Χρήσεις σκωριών

Μετά από απαιτούμενη λειοτρίβηση και κοσκίνιση, οι σκωρίες μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμες πρώτες ύλες. Μερικές από τις κύριες εφαρμογές τους παρατίθενται στη συνέχεια.

2.4.1 Αδρανές υλικό

Η σκωρία χαλυβουργίας ως αδρανές υλικό έχει αποδειχθεί ότι είναι αρκετά ανθεκτική, έχει μεγάλη πυκνότητα, απαιτεί ελάχιστη συντήρηση, είναι πολύ σταθερή κάτω από όλες τις πιθανές συνθήκες υγρασίας και συντελεί στην αποστράγγιση καλύτερα από τα συμβατικά αδρανή υλικά της ίδιας κοκκομετρίας. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή και στην σταθεροποίηση βαθμίδων πρανών.

Ένα σημαντικό κριτήριο για τη χρησιμοποίηση της σκωρίας είναι η σταθερότητα του όγκου της, ενώ η περιεκτικότητά της σε ελεύθερη άσβεστο (CaO) και μαγνησία (MgO) θεωρείται πολύ σημαντική. Και τα δύο οξείδια μπορούν να αντιδράσουν με νερό με αποτέλεσμα να προκληθεί ενυδάτωση και διόγκωση επηρεάζοντας τον όγκο της και προκαλώντας προβλήματα (π.χ. ρωγμές στα οδοστρώματα). Η σκωρία χαλυβουργίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υλικό, πρέπει να εκτεθεί σε υγρό περιβάλλον για αρκετούς μήνες (π.χ. στην επίδραση της βροχής ή σε διαβροχή με νερό). Σκοπός είναι να προκληθεί ενυδάτωση και να αποκτηθεί η μέγιστη διαστολή. Η χρονική διάρκεια απόθεσης μπορεί να ξεπεράσει τους 18 μήνες (Altun and Yılmaz, 2002).

Η χρήση αδρανών υλικών που προέρχονται από σκωρίες μπορεί να είναι επικερδής στις περιπτώσεις όπου τα καλής ποιότητας αδρανή υλικά δεν είναι ευκόλως διαθέσιμα ή πρέπει να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Ο Πίνακας 2.5 δίνει τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες αδρανών προερχόμενων από λειοτριβημένο ασβεστόλιθο και από σκωρίες χαλυβουργίας, αντίστοιχα. Το ποσοστό ανάμιξης, τόσο στον ασβεστόλιθο όσο και στη σκωρία είναι 60%.

Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες αδρανών από λειοτριβημένο ασβεστόλιθο και σκωρία χαλυβουργίας (Maslehuddin et al., 2003)

Δοκιμές	***Λειοτριβημένος ασβεστόλιθος (60%)***	***Σκωρία χαλυβουργίας (60%)***
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	39,7	41,6
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	3,96	3,81

Αντοχή σε τάνυση (MPa)	6,33	6,26
Απορρόφηση %	5,33	3,71

Με χρήση σκωρίας αντί ασβεστολίθου μπορούν να αποφευχθούν σημαντικές εκπομπές CO_2, επειδή η σκωρία δεν περιέχει CO_2 όπως ο ασβεστόλιθος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τόσο τη μειωμένη απαίτηση σε ασβεστόλιθο, όσο και την εξοικονόμηση σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας. Επιπλέον μειώνεται η ανάγκη για πρώτες ύλες όπως οι άργιλοι και οι αργιλικοί σχιστόλιθοι.

2.4.2 Ασφαλτικό τσιμέντο

Η σκωρία χαλυβουργίας χρησιμοποιείται στο ασφαλτικό τσιμέντο εξαιτίας της υψηλής ευστάθειας που παρέχει καθώς και της αντίστασης στη φθορά. Η διαπερατότητα, η σκληρότητα και τα χαρακτηριστικά τόσο της σκωρίας χαλυβουργίας όσο και της σκωρίας υψικαμίνων συντελούν ευεργετικά στην παραγωγή ασφαλτικών προϊόντων υψηλής ποιότητας. Η χρήση της παρέχει μεγαλύτερη σταθερότητα στις ασφαλτικές οδοστρώσεις, επιτρέποντας ακόμη και τη μείωση του πάχους των στρωμάτων οδόστρωσης. Επίσης συντελεί στην ελάχιστη ανάπτυξη αυλακώσεων στο οδόστρωμα, λόγω του γωνιώδους σχήματος των κόκκων. Η καλή διασύνδεση 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 στη θέρμανση από ότι τα συμβατικά ασφαλτικά μίγματα και επομένως υποβοηθάται η καλύτερη συμπίεση της ασφαλτόστρωσης.

2.4.3 Έρμα σιδηρογραμμών

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 της σκωρίας χρησιμοποιούνται κάτω από τα αδρόκοκκα, προκειμένου να εμποδίσουν την εισβολή των εδαφικών κόκκων στο στρώμα του έρματος. Επιπλέον, η σκωρία δημιουργεί καλύτερες συνθήκες απορροής κυρίως λόγω της υψηλής αντίστασης στη διάβρωση (degradation resistance), ενώ παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στη φθορά και στην τριβή, αντοχή σε υγρές, ξηρές συνθήκες, σε συνθήκες ψύξης και τήξης, σε ακραίες αλλαγές της θερμοκρασίας και σε χημικές προσβολές.

2.4.4 Απομάκρυνση χρωστικών ουσιών

Οι τεχνικές απορρόφησης με χρήση ενεργού άνθρακα είναι πολύ αποτελεσματικές για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από το νερό. Παρόλα αυτά αναζητείται ένα υλικό οικονομικότερο αλλά και φυσικά διαθέσιμο. Η ιδιότητα της σκωρίας να απομακρύνει ρυπαντές, συγκρινόμενη με εκείνη του κοκκοποιημένου ενεργού άνθρακα, αποδεικνύεται ευεργετική στην απομάκρυνση διασπαρμένων χρωστικών ουσιών σε ποσοστό 94% έναντι 49% που επιτεύχθηκε με χρήση ενεργού άνθρακα. Επίσης η απομάκρυνση όξινων χρωστικών ουσιών κυμαίνεται από 47-74%, ένα αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό, αν και ο ενεργοποιημένος άνθρακας πλησιάζει το 100% (Konduru and Viraraghavan, 1997).

3. Παραγοντικός σχεδιασμός

Ο παραδοσιακός τρόπος διεξαγωγής των πειραμάτων, που εξακολουθεί να εφαρμόζεται σε κάποιο βαθμό ακόμη και σήμερα, χαρακτηρίζεται από τη διαδοχική μεταβολή των τιμών των διαφόρων παραγόντων διατηρώντας κάθε φορά όλους τους υπόλοιπους παράγοντες σταθερούς. Το βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αδυνατεί να λάβει υπόψη και να προσδιορίσει τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων. Προκειμένου να εξεταστούν όχι μόνο οι κύριες επιδράσεις αλλά τόσο οι αλληλεπιδράσεις όσο και τα επίπεδα τιμών των διαφόρων παραγόντων, είναι αναγκαίο αυτοί να μεταβάλλονται ταυτόχρονα και μάλιστα κατά οργανωμένο και συγκεκριμένο τρόπο.

Οποιαδήποτε διεργασία όσο ακριβής και αν είναι, υφίσταται πάντοτε την επίδραση τυχαίων παραγόντων, θορύβου ή διακυμάνσεων. Αν εξεταστεί κάθε ένας από αυτούς τους παράγοντες ξεχωριστά μπορεί να μην θεωρηθεί σημαντικός, όμως αν συνδυαστούν μεταξύ τους μπορούν να αποτελέσουν την αιτία σημαντικής απόκλισης από το βέλτιστο, όσον αφορά στην απόδοση μιας διεργασίας.

Ένα παραγοντικό πείραμα (factorial experiment) μελετά την επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής δύο ή περισσοτέρων παραγόντων σε μια παρατηρούμενη μεταβλητή που ονομάζεται μεταβλητή απόκρισης. Ο όρος παράγοντας (factor) χρησιμοποιείται για να δηλώσει κάποιο χαρακτηριστικό των πειραματικών συνθηκών το οποίο μεταβάλλεται κατά βούληση από δοκιμή σε δοκιμή, π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση αντιδραστηρίου, pH κλπ. Οι διάφορες τιμές που μπορεί να λάβει ένας παράγοντας σε κάθε πείραμα ονομάζονται επίπεδα (levels). Οι παράγοντες παρίστανται με κεφαλαία γράμματα, ενώ τα επίπεδα με τα μικρά γράμματα των αντίστοιχων κεφαλαίων που παριστάνουν τους παράγοντες. Το σύνολο των επιπέδων όλων των παραγόντων μιας δεδομένης δοκιμής καλείται πειραματικός συνδυασμός (treatment combination) (Αγατζίνη, 1983, 1984).

Κοινό χαρακτηριστικό των παραγοντικών πειραμάτων όταν επαναλαμβάνονται σε διάφορα επιστημονικά πεδία, ακόμη και για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, είναι ότι τα αποτελέσματά τους διαφέρουν από δοκιμή σε δοκιμή. Αυτή η διακύμανση των αποτελεσμάτων εισάγει έναν βαθμό αβεβαιότητας, πολλές φορές τόσο μεγάλο ώστε ο πειραματιστής να μη μπορεί να συμπεράνει με σιγουριά π.χ. ποια εκ των δύο διεργασιών είναι η καλύτερη. Οι στατιστικές μέθοδοι σχεδιασμού και ανάλυσης των πειραμάτων αποτελούν τον πιο αποδοτικό και οικονομικό τρόπο λήψης των απαραίτητων πληροφοριών.

Η χρήση των στατιστικών μεθόδων μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα μιας πειραματικής διεργασίας διότι επιτρέπει στον ερευνητή (Box et al., 1978):

- Να σχεδιάζει με τον πιο οικονομικό τρόπο ένα σύνολο πειραμάτων, ώστε να αποσπά τις απαραίτητες πληροφορίες
- Να εξάγει το μέγιστο ποσό πληροφοριών από δεδομένο σύνολο πειραμάτων
- Να εξάγει τα ορθά συμπεράσματα παρά τη μεταβλητότητα των δεδομένων
- Να παρουσιάζει τα αποτελέσματά του με τον απλούστερο και σαφέστερο τρόπο

3.1 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων

Εάν n_1 είναι τα επίπεδα του πρώτου παράγοντα A, n_2 του δεύτερου και n_K του τελευταίου παράγοντα K, τότε η πλήρης διάταξη των δοκιμών καλείται $n_1 x n_2 x \ldots x n_K$ παραγοντικός σχεδιασμός. Στην απλούστερη περίπτωση όπου $n_1=n_2=\ldots=n_K=2$ προκύπτει ο παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων (two level factorial design).

Η ανάλυση της μεταβλητότητας γενικεύεται στη μελέτη της επίδρασης περισσότερων παραγόντων αλλά περιπλέκεται περισσότερο ιδιαίτερα από υπολογιστική και λιγότερο από θεωρητική άποψη, εξαιτίας της αύξησης των δυνατών επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων. Στην ειδική περίπτωση όμως όπου όλοι οι παράγοντες εξετάζονται σε 2 επίπεδα, η ανάλυση απλοποιείται σημαντικά. Επιπλέον τα πειράματα αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον, κυρίως κατά τα αρχικά στάδια πειραματισμού όπου ο αριθμός των παραγόντων είναι κατά κανόνα μεγάλος και η ταυτόχρονη εξέτασή τους σε περισσότερα επίπεδα θεωρείται απαγορευτικά δαπανηρή.

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους τα παραγοντικά πειράματα εκτελούνται με τον κάθε παράγοντα σε 2 μόνο επίπεδα. Κυρίως διότι απαιτούν λίγες δοκιμές ανά μελετούμενο παράγοντα και παρ΄όλο που δεν μπορούν να εξερευνήσουν πλήρως μια ευρεία περιοχή επιπέδων των παραγόντων, όταν καταστεί αναγκαία μια πιο λεπτομερής διερεύνηση σε κάποια πειραματική περιοχή, τα πειράματα αυτά μπορούν να μεγαλώσουν σχηματίζοντας "σύνθετους πειραματισμούς".

Εξάλλου, τα παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων αποτελούν τη βάση για τους κλασματικούς παραγοντικούς σχεδιασμούς 2 επιπέδων. Οι σχεδιασμοί αυτοί είναι πολύ χρήσιμοι στα πρώτα στάδια της έρευνας, όπου αποτελεί καλή πρακτική να εξεταστεί ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων επιφανειακά, παρά μικρός αριθμός παραγόντων ενδελεχώς. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως "λίθοι" πάνω στους οποίους χτίζονται κι άλλοι, ώστε εύκολα να προκύψει ένας σχεδιασμός που να ανταποκρίνεται στην πολυπλοκότητα του προβλήματος.

Εάν ο αριθμός των ελεγχόμενων παραγόντων είναι Κ, το παραγοντικό πείραμα κατά το οποίο όλοι αυτοί οι παράγοντες εξετάζονται σε 2 επίπεδα τιμών αναφέρεται ως παραγοντικό πείραμα 2^K ή παραγοντικός σχεδιασμός 2^K ή πιο απλά πείραμα 2^K. Τα επίπεδα τιμών χαρακτηρίζονται συνήθως ως υψηλό (συμβολίζεται με + ή 1 ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει τη μεταβλητή) και χαμηλό (συμβολίζεται με - ή 0 ή 1), αλλά μπορεί να εκφράζουν είτε συνεχή μεγέθη (π.χ. δύο τιμές ή περιοχές θερμοκρασίας) είτε ασυνεχή (π.χ. δύο διαφορετικές μηχανές ή παρουσία /απουσία κάποιου παράγοντα).

Ο αριθμός των δοκιμών που απαιτεί ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα 2^K , στο οποίο εξετάζονται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των 2 επιπέδων των διαφόρων παραγόντων, αυξάνει γεωμετρικά όσο το Κ αυξάνει. Στις περιπτώσεις εκείνες που το Κ είναι μεγάλο, είναι δυνατόν να ληφθούν οι απαιτούμενες πληροφορίες εκτελώντας μόνο ένα μέρος του πλήρους παραγοντικού πειράματος. Οι κατάλληλοι σχεδιασμοί γι' αυτόν τον σκοπό ονομάζονται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί (fractional factorial designs).

Στα πειράματα 2^K χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Στην περίπτωση που εξετάζεται στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκτελέστηκε ένα 2^4 παραγοντικό πείραμα με K=4 παράγοντες A, B, C και D. Για έναν παράγοντα σε 2 επίπεδα έχουμε απλώς τους συνδυασμούς (1) και a. Για 2 παράγοντες έχουμε τους επιπλέον συνδυασμούς b και ab, που προκύπτουν πολλαπλασιάζοντας τους 2 πρώτους με το γράμμα b (ο παράγοντας που εισάγεται). Για 3 παράγοντες, έχουμε επιπλέον τους συνδυασμούς c, ac, bc, abc, που προκύπτουν με πολλαπλασιασμό των προηγουμένων με τον παράγοντα c. Ενώ, τέλος για τους 4 παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν προκύπτουν οι επιπλέον συνδυασμοί d, ad, bd, abd, cd, acd, bcd, abcd.

Ο παράγοντας A αντιστοιχεί στη θερμοκρασία θέρμανσης των δοκιμίων (heating temperature) στους 60 ^oC και 80 ^oC, ο παράγοντας B στο χρόνο παραμονής στο φούρνο (heating time) στις 24 h και 48 h, ο παράγοντας C στην περίοδο γήρανσης (χρόνος στερεοποίησης του δοκιμίου - aging period) στις 7 ημέρες και 28 ημέρες και ο παράγοντας D στο κλάσμα κόκκων της χρησιμοποιούμενης σκωρίας (grain size) στα (-0,25 mm) και (-1 mm+0,25 mm), αντίστοιχα. Ως μεταβλητή απόκρισης θεωρείται η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη (compressive strength) μετρούμενη σε MPa.

Ο Πίνακας 3.1, ο οποίος χαρακτηρίζεται και ως πίνακας προσήμων, περιγράφει το σχεδιασμό του πειράματος 2^4 χρησιμοποιώντας τους παραπάνω συμβολισμούς.

Πίνακας 3.1: Σχεδιασμός παραγοντικού πειράματος 2^4

Π.Σ.	*A*	*B*	*C*	*D*	*AB*	*AC*	*AD*	*BC*	*CD*	*ABC*	*ABD*	*ACD*	*BCD*	*ABCD*	*Μ.Α.*
(1)	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	Y_1
a	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	Y_2
b	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	-	Y_3
ab	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	Y_4
c	-	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	Y_5
ac	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+	Y_6
bc	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	Y_7
abc	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	Y_8
d	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	+	+	+	-	Y_9
ad	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	Y_{10}
bd	-	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+	Y_{11}
abd	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	Y_{12}
cd	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	Y_{13}
acd	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	Y_{14}
bcd	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	Y_{15}
abcd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Y_{16}

Τα πρόσημα στις στήλες των αλληλεπιδράσεων AB, AC, AD, BC, CD, ABC, ABD, ACD, BCD και ABCD προκύπτουν ως γινόμενα των προσήμων των αντίστοιχων στηλών, δηλαδή των παραγόντων που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο παρουσιάζονται τα επίπεδα των παραγόντων με -1 και +1. Τα πρόσημα στις στήλες αυτές δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όσον αφορά στο σχεδιασμό και την εκτέλεση του πειράματος, αλλά αξιοποιούνται στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Όπου Π.Σ. είναι οι πειραματικοί συνδυασμοί μεταξύ των παραγόντων και Μ.Α. οι τιμές των μεταβλητών απόκρισης.

3.2 Επιδράσεις - Αλληλεπιδράσεις παραγόντων

Στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές η κατανομή τιμών μιας τυχαίας μεταβλητής Y η οποία εκφράζει το χαρακτηριστικό ποιότητας που ενδιαφέρει, εξαρτάται από δύο ή περισσότερους παράγοντες οι οποίοι σε γενικές γραμμές αλληλεπιδρούν. Κύρια επίδραση ενός παράγοντα (π.χ. της θερμοκρασίας) σε μια τυχαία μεταβλητή Y λέγεται η μεταβολή της τυχαίας μεταβλητής (π.χ. ποσοστό ανάκτησης μετάλλου) που οφείλεται σε αλλαγή της τιμής του παράγοντα (π.χ. αύξηση της θερμοκρασίας από 180 ^oC σε 240 ^oC). Αλληλεπίδραση μεταξύ παραγόντων (π.χ. μεταξύ θερμοκρασίας και συγκέντρωσης εκχυλιστικού μέσου, π.χ. H_2SO_4) υπάρχει όταν η μεταβολή της Y μεταξύ 2 τιμών ενός παράγοντα (π.χ. θερμοκρασία 180 ^oC ή 240 ^oC) εξαρτάται από τα επίπεδα τιμών των άλλων παραγόντων (π.χ. κανονικότητα διαλύματος H_2SO_4 1 ή 3N).

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε δύο μόνο επίπεδα, η επίδρασή του είναι απλώς η διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών της μεταβλητής απόκρισης με τον παράγοντα στο υψηλό και το χαμηλό επίπεδο, αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση δύο παραγόντων προκύπτει από τη διαφορά των επιδράσεων που έχει ο παράγοντας σε κάθε ένα από τα δύο επίπεδα οποιουδήποτε από τους υπόλοιπους παράγοντες, διαιρούμενη δια του 2. Η αλληλεπίδραση δεν αποδίδεται απλώς ως διαφορά δύο επιδράσεων, αλλά διαιρείται δια του 2 ώστε να υπάρχει αναλογία με την κύρια επίδραση. Με βάση τον Πίνακα 3.1 μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των επιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων.

Για παράδειγμα για τον παράγοντα A η κύρια επίδραση δίνεται από τη σχέση (βλέπε πρόσημα στήλης A του Πίνακα 3.1):

$$\frac{Y_2+Y_4+Y_6+Y_8+Y_{10}+Y_{12}+Y_{14}+Y_{16}}{8}-\frac{Y_1+Y_3+Y_5+Y_7+Y_9+Y_{11}+Y_{13}+Y_{15}}{8}$$

Γενικότερα, για την επίδραση ενός παράγοντα A ισχύει:

Κύρια επίδραση Α = $Y_A^+ - Y_A^-$

όπου Y_A^+ είναι η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης για το υψηλό επίπεδο του παράγοντα Α και Y_A^- η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης για το χαμηλό επίπεδο.

Με τον ίδιο τρόπο προκύπτουν και οι υπόλοιπες επιδράσεις καθώς και οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων. Για παράδειγμα, η ακόλουθη σχέση προσδιορίζει την αλληλεπίδραση των παραγόντων ΑΒ (βλέπε πρόσημα στήλης ΑΒ του Πίνακα 3.1):

$$\frac{Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8 + Y_9 + Y_{12} + Y_{13} + Y_{16}}{8} - \frac{Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{14} + Y_{15}}{8}$$

Γενικότερα, για την αλληλεπίδραση δύο παραγόντων Α και Β ισχύει:

Αλληλεπίδραση Α = $Y_{AB}^+ - Y_{AB}^-$

όπου Y_{AB}^+ είναι η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης για το υψηλό επίπεδο της αλληλεπίδρασης ΑΒ και Y_{AB}^- η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης για το χαμηλό επίπεδο (Αγατζίνη, 1983).

3.3 Ανάλυση διασποράς (Analysis of Variance - ANOVA)

Μετά την εκτέλεση του κατάλληλου σχεδιασμού ενός πειράματος και τη συλλογή των αποτελεσμάτων, απαιτείται μια τυποποιημένη μέθοδος προκειμένου να γίνει η στατιστική ανάλυσή τους. Η διαδικασία αυτή διαφέρει από την συνηθισμένη πρακτική που ακολουθείται σε ένα πείραμα ενός παράγοντα κάθε φορά, όπου εξάγονται συμπεράσματα μετά από μια απλή σύγκριση των αποτελεσμάτων μιας σειράς δοκιμών με τα αποτελέσματα μιας προηγούμενης ή επόμενης σειράς.

Στην περίπτωση κατάλληλα σχεδιασμένων πειραμάτων, ο ερευνητής θα πρέπει να περιμένει έως ότου ολοκληρωθούν όλες οι πειραματικές δοκιμές (εκτός από τις περιπτώσεις όπου εμφανώς θεωρείται περιττός ο περαιτέρω πειραματισμός) ώστε στη συνέχεια να προβεί σε στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

Μια από τις πλέον σημαντικές στατιστικές μεθόδους ανάλυσης των δεδομένων, είναι η μέθοδος της ανάλυσης διασποράς η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως γενίκευση του t-τεστ δύο δειγμάτων. Το t τεστ εκτιμά εάν οι μέσοι δύο πληθυσμών είναι στατιστικώς διαφορετικοί μεταξύ τους. Είναι πολύ χρήσιμο σε πειραματικούς σχεδιασμούς και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου δύσκολα μπορούν να διεξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μέσο και την τυπική απόκλιση ενός μικρού πληθυσμού, μεγέθη τα οποία μπορεί να αποκλίνουν από τις πραγματικές τους τιμές. Η στατιστική t υπολογίζεται ως λόγος της διαφοράς μεταξύ των δύο μέσων προς το τυπικό σφάλμα της διαφοράς (τετραγωνική ρίζα της διασποράς διαιρούμενη με τον αριθμό των μελών του πληθυσμού).

Πράγματι αν ένα t-τεστ δυο δειγμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση μεταξύ των επιπέδων ενός παράγοντα δυο επιπέδων, η ANOVA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση μεταξύ των επιπέδων ενός πολυεπίπεδου παράγοντα και μεταξύ των επιπέδων πολλών παραγόντων.

Η ANOVA είναι ένα στατιστικό εργαλείο που βασίζεται στους λόγους F και μετρά εάν ένας παράγοντας συμβάλλει σημαντικά στη διασπορά μιας μεταβλητής απόκρισης. Καθίσταται έτσι δυνατό να προσδιοριστεί το ποσό της διασποράς που οφείλεται σε καθαρό σφάλμα.

Ο σκοπός της ανάλυσης διασποράς είναι να καθοριστεί η επίδραση ενός ή περισσοτέρων πειραματικών παραγόντων πάνω στις τιμές της μεταβλητής απόκρισης, ενώ η βασική ιδέα είναι ο διαχωρισμός της ολικής μεταβλητότητας (των πειραματικών αποτελεσμάτων) σε στοιχεία διασποράς και κατόπιν ο υπολογισμός της σημαντικότητάς τους. Τα στοιχεία διασποράς είναι εκείνα που σχετίζονται με τις επιδράσεις των παραγόντων (κύριων επιδράσεων ή αλληλεπιδράσεων) ενώ αυτό που συνδέεται με την τυχαία διασπορά και συνήθως αναφέρεται ως *υπόλοιπο (υπ)* μπορεί να θεωρηθεί το μέγεθος της διασποράς που αναμένεται εάν κανένας παράγοντας δεν έχει επίδραση. Αυτό μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

Ολική διασπορά = Διασπορά λόγω επιδράσεων παραγόντων + υπόλοιπο

Η σημαντικότητα των στοιχείων της διασποράς που σχετίζονται με τις επιδράσεις των παραγόντων υπολογίζεται σε σύγκριση με το υπόλοιπο. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται το συνηθισμένο F-τεστ για τη σύγκριση των διασπορών. Το F τεστ το οποίο είναι γενικότερη περίπτωση του t τεστ, ελέγχει εάν δύο δείγματα που προέρχονται από διαφορετικούς πληθυσμούς έχουν την ίδια τυπική απόκλιση σε προκαθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

3.4 Ανάλυση Γραμμικής Παλινδρόμησης

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις στις οποίες υπάρχει μια ανεξάρτητη μεταβλητή Χ, η οποία μπορεί να ελεγχθεί και μια εξαρτημένη μεταβλητή ή απόκριση Υ, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί σε διαφορετικά επίπεδα του Χ. Με βάση κάποιες παρατηρήσεις του δείγματος, πρέπει να προκύψει μια βέλτιστη συνάρτηση για τις Υ και Χ. Αν είναι επιτυχής ο προσδιορισμός αυτής της σχέσης, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη των τιμών της Υ για κάποιες τιμές της Χ.

Υπάρχει μια απλή μέθοδος, γνωστή ως *ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis)*, με την οποία μπορεί να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ Υ και Χ μέσω ενός γραμμικού μοντέλου που μπορεί να υπολογιστεί με βάση ένα περιορισμένο μόνο μέγεθος δεδομένων του δείγματος. Κατόπιν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το πόσο στενή είναι αυτή η σχέση, καθώς και για την ικανότητα πρόβλεψης ή την απροσδιοριστία του μοντέλου. Η μέθοδος μπορεί να γενικευτεί σε περιπτώσεις που εμπεριέχουν περισσότερες από μια ανεξάρτητες μεταβλητές (πολλαπλή ανάλυση παλινδρόμησης).

Οι στατιστικές συναρτήσεις του δείγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των παραμέτρων του πληθυσμού. Αυτές οι συναρτήσεις όμως είναι μόνο "σημειακές εκτιμήσεις" καθώς δίνουν μόνο έναν αριθμητικό υπολογισμό και όχι το μέτρο του πιθανού βαθμού ακριβείας του. Παρ’ όλα αυτά ο βαθμός ακρίβειας μπορεί να εκτιμηθεί υπολογίζοντας εκτιμητές διαστημάτων που σχετίζονται με έναν προκαθορισμένο βαθμό εμπιστοσύνης - τα διαστήματα εμπιστοσύνης (ΔΕ). Τα διαστήματα εμπιστοσύνης μπορούν να διαμορφωθούν για κάθε μεμονωμένη παράμετρο του πληθυσμού (όπως μ ή σ) ή ακόμη και για τυχόν συνδυασμό παραμέτρων από περισσότερους από έναν πληθυσμούς, π.χ. μ_1-μ_2, σ_1/σ_2.

Αν ληφθεί υπόψη η εκτιμήτρια διαστήματος του μέσου και θεωρηθεί ως Θ μια παράμετρος του πληθυσμού (ή συνδυασμός παραμέτρων) και ως θ μια εκτιμήτρια για το Θ, τότε ένα (100 – α) % διάστημα εμπιστοσύνης για το (πραγματικό) Θ θα έχει γενικό τύπο:

$$ΔΕ(Θ):[θ\pm t(βε,α)ΤΣ(θ)] \qquad [3.\ 1]$$

Όπου ΤΣ(θ) είναι το τυπικό σφάλμα (τυπική απόκλιση) της εκτιμήτριας θ και t(βε,α) είναι μια τιμή (t - τιμή) προερχόμενη από στατιστικούς πίνακες (t - πίνακες). Οι t-τιμές εξαρτώνται από τους βαθμούς ελευθερίας βε που σχετίζονται με το δείγμα και από το επίπεδο σημαντικότητας α, το οποίο είναι μια προκαθορισμένη σταθερά που συνδέεται με το βαθμό εμπιστοσύνης που απαιτείται (ή με το επιτρεπόμενο ρίσκο). Τυπικές τιμές του α είναι 1%, 5% ή 10%.

Υπάρχει μια (100 - α)% πιθανότητα ότι το πραγματικό Θ θα λαμβάνει τιμές μέσα στο εύρος που καθορίζεται από τη σχέση [3.1]. Εάν για παράδειγμα θεωρηθεί ότι α=5%, με συνέπεια το Θ να ανήκει στο ΔΕ(Θ), τότε στις 95% των περιπτώσεων το αποτέλεσμα θα είναι σωστό - αυτό συχνά αναφέρεται ως 95% βεβαιότητα ότι το Θ ανήκει στο ΔΕ(Θ).

3.5 Έλεγχος σημαντικότητας - Τυχαιοποίηση δειγματοληψίας

Έστω k πειραματικοί συνδυασμοί. Αν καθένας από τους k πειραματικούς συνδυασμούς επαναληφθεί άπειρες φορές, τότε θα παραχθούν για τον κάθε συνδυασμό άπειρες τιμές απόκρισης. Οι άπειρες αυτές τιμές συνιστούν έναν πληθυσμό, ο οποίος ακολουθεί μια κατανομή με κάποια μέση τιμή και κάποια διακύμανση. Έτσι για τους k πειραματικούς συνδυασμούς θα υπάρχουν k διαφορετικοί πληθυσμοί.

Κάθε απόκριση, που αποτελεί στοιχείο κάποιου συγκεκριμένου πληθυσμού, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τη μέση τιμή μ του πληθυσμού και ένα σφάλμα ε:

$$y_{ji}=\mu_j + \varepsilon_{ji} \qquad [3.2]$$

όπου το ε_i περιλαμβάνει την επίδραση όλων των αγνώστων παραγόντων στην απόκριση και καλείται "πειραματικό σφάλμα". Ο Πίνακας 3.2 είναι ένας χαρακτηριστικός πίνακας αποκρίσεων.

Πίνακας 3.2: Πίνακας αποκρίσεων

Πειραματικός συνδυασμός	*Χαρακτηριστικά πληθυσμού*	*Αποκρίσεις*
1	μ_1,σ_1^2	$y_{1i}=\mu_1+\varepsilon_{1i}$
2	μ_2,σ_2^2	$Y_{2i}=\mu_2+\varepsilon_{2i}$
j	μ_j,σ_j^2	$Y_{ji}=\mu_j+\varepsilon_{Ji}$
k	μ_k,σ_k^2	$Y_{ki}=\mu_k+\varepsilon_{ki}$

Στην πράξη κάθε πειραματικός συνδυασμός επαναλαμβάνεται λίγες μόνο φορές. Έστω λοιπόν η γενική περίπτωση όπου ο πειραματικός συνδυασμός 1 επαναλαμβάνεται λ_1 φορές, ο 2 λ_2 φορές κ.ο.κ. Για κάθε έναν από τους k πληθυσμούς υπολογίζεται από τα δεδομένα μια εκτιμήτρια της διακύμανσης του πληθυσμού με τους αντίστοιχους βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή προκύπτει:

$$s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\lambda_\xi}(y_{ji}-\overline{y}_j)^2}{\lambda_j - 1} \qquad [3.3]$$

Μετά την ολοκλήρωση των δυνατών πειραματικών συνδυασμών, η οποία ταυτίζεται με την ολοκλήρωση των $N=\lambda_1+\lambda_2+....+\lambda_j+....+\lambda_k$ δοκιμών, είναι αναγκαίο να διαπιστωθεί εάν οι διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών των παρατηρήσεων για τους k πειραματικούς συνδυασμούς οφείλονται σε τυχαίες διακυμάνσεις ή είναι σημαντικές, εκφράζοντας μια πραγματική διαφοροποίηση των πειραματικών συνδυασμών. Επομένως κρίνεται απαραίτητο να γίνει σύγκριση μεταξύ του συνόλου των ληφθέντων από το πείραμα παρατηρήσεων και ενός συνόλου αναφοράς, το οποίο θα προέκυπτε εάν όλοι οι πειραματικοί συνδυασμοί είχαν ακριβώς την ίδια επίδραση πάνω στην απόκριση. Οι διαφορές που βρίσκονται να είναι σημαντικές καλούνται *στατιστικώς σημαντικές* (statistically significant) και η διαδικασία που εφαρμόζεται καλείται *δοκιμή σημαντικότητας* (test of significance).

Στο συγκεκριμένο παραγοντικό πείραμα το κριτήριο για την εκτέλεση της δοκιμής σημαντικότητας είναι η μεταβλητή "επίδραση", η οποία υπολογίζεται από τα δεδομένα. Εφόσον η επίδραση ενός παράγοντα (κύρια επίδραση ή αλληλεπίδραση) αποτελεί το αλγεβρικό άθροισμα των παρατηρήσεων συμπεραίνεται ότι είναι και αυτή μεταβλητό μέγεθος και συνεπώς συνιστά πληθυσμό με κάποια μέση τιμή και κάποια διακύμανση. Έτσι, κάθε επίδραση που υπολογίζεται από τα δεδομένα (π.χ. κύρια επίδραση του παράγοντα Α, αλληλεπίδραση ΑΒ των παραγόντων Α και Β κ.ο.κ.) αφορά στον αντίστοιχο πληθυσμό (δηλαδή στον πληθυσμό των κυρίων επιδράσεων του παράγοντα Α, στον πληθυσμό των αλληλεπιδράσεων ΑΒ κ.ο.κ.)

Για να εξακριβωθεί λοιπόν εάν όλοι οι πειραματικοί συνδυασμοί έχουν ακριβώς την ίδια επίδραση στην απόκριση ελέγχεται η *μηδενική υπόθεση* (εάν οι μέσες τιμές όλων των πληθυσμών των επιδράσεων είναι μηδέν, π.χ. $\mu=0$) έναντι της *εναλλακτικής υπόθεσης* (εάν η μέση τιμή ενός τουλάχιστον από τους πληθυσμούς των επιδράσεων είναι διάφορη του μηδενός - μπορεί να είναι είτε αμφίπλευρη (π.χ. $\mu\neq0$) είτε μονόπλευρη (π.χ. $\mu>0$)).

Λαμβάνοντας αφενός υπόψη ότι η επίδραση είναι το αλγεβρικό άθροισμα των παρατηρήσεων και αφετέρου της σχέσης [3.1], η προηγούμενη μηδενική υπόθεση ισοδυναμεί με την υπόθεση:

$$\mu_1=\mu_2=.....=\mu_j=.....=\mu_k=\mu \qquad [3.4]$$

δηλαδή ότι οι μέσες τιμές των πληθυσμών των διαφόρων πειραματικών συνδυασμών είναι ίσες μεταξύ τους.

Οι δοκιμές σημαντικότητας που χρησιμοποιούνται στο παραγοντικό πείραμα είναι οι δοκιμές Student *t*-test και F test με σκοπό τη σύγκριση των μέσων τιμών και των διακυμάνσεων των πληθυσμών. Η εφαρμογή των δοκιμών αυτών όμως βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις:

1. Τα σφάλματα ε_{ji} είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι η τιμή του ε σε μια παρατήρηση δεν επηρεάζεται από την τιμή του ε σε κάποια άλλη παρατήρηση. Η συνθήκη αυτή εξασφαλίζεται με την τυχαιοποίηση των δοκιμών, δηλαδή η εξέταση των διαφόρων πειραματικών συνδυασμών γίνεται με τυχαία σειρά.
2. Τα σφάλματα ε_{ji} κατανέμονται κανονικά. Και αυτή η προϋπόθεση εξασφαλίζεται στον πειραματικό χώρο της Χημείας - Μεταλλουργίας, λόγω της ισχύος του Κεντρικού Οριακού Θεωρήματος, σύμφωνα με το οποίο αν $X_1, X_2, \ldots, X_n$ είναι ανεξάρτητες όμοια κατανεμημένες τυχαίες μεταβλητές, με μέσους μ και διασπορές σ^2 τότε για αρκετά μεγάλο n κατά προσέγγιση ισχύει $X_\mu \sim N(\mu, \frac{\sigma^2}{n})$ ή ισοδύναμα $\frac{X_\mu - \mu}{\sigma/n} \sim N(0,1)$.
3. Οι διασπορές $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \ldots, \sigma_k^2$ των πληθυσμών που προκύπτουν από την επανάληψη των k πειραματικών συνδυασμών είναι ίσες μεταξύ τους. Η προϋπόθεση αυτή ελέγχεται με την δοκιμή Bartlett ή τη δοκιμή Cochran. Σύμφωνα με τη δοκιμή Cochran η υπόθεση $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \ldots = \sigma_k^2$ είναι αποδεκτή σε επίπεδο σημαντικότητας α, αν και μόνο αν $\frac{\max S_i^2}{\sum_{i=1}^{k} S_i^2} \le g_\alpha$, όπου:

   - S_i^2, i=1,2,…k αποτελούν k ανεξάρτητες εκτιμήτριες της σ_i^2

   - g_α παίρνει τιμές από πίνακες για επίπεδα σημαντικότητας

   - α είναι το επίπεδο σημαντικότητας (συνήθως 1%, 5%,10%)

   Αντίστοιχα η δοκιμή Bartlett χρησιμοποιείται για να αποδείξει εάν οι διασπορές από την επανάληψη των k πειραματικών συνδυασμών παρουσιάζουν μεταξύ τους ομοιογένεια και είναι ευαίσθητη σε αποκλίσεις από την κανονική κατανομή.

Εφόσον ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις, η μηδενική υπόθεση ελέγχεται με την δοκιμή t ή Student. Σύμφωνα με τη δοκιμή αυτή, αν μια μεταβλητή z κατανέμεται κανονικά με μέση τιμή μ_z και διακύμανση σ_z^2 η οποία όμως είναι άγνωστη και προσεγγίζεται με την εκτιμήτρια της s_z^2, τότε η μεταβλητή :

$$t = \frac{z - \mu_z}{s_z} \qquad [3.5]$$

ακολουθεί την κατανομή Student με παράμετρο τους βαθμούς ελευθερίας με τους οποίους έχει υπολογιστεί η εκτιμήτρια της διακύμανσης. Στη συγκεκριμένη μηδενική υπόθεση, z είναι η επίδραση (κύρια ή αλληλεπίδραση) και $\mu_z=0$ και $s_z=s_{επιδρ}$.

Η δοκιμή t εφαρμόζεται για όλες ανεξαιρέτως τις επιδράσεις (κύριες ή αλληλεπιδράσεις) και αν η μεταβλητή $t = \frac{επίδραση - 0}{s_{επιδρ}}$ βρεθεί ότι ακολουθεί την κατανομή t, σημαίνει ότι ισχύει η μηδενική υπόθεση με καθορισμένη τιμή επιπέδου σημαντικότητας και άρα η συγκεκριμένη επίδραση είναι "στατιστικώς μη σημαντική".

Η ύπαρξη στατιστικώς σημαντικών επιδράσεων σημαίνει πρακτικά, ότι κάποιοι από τους πειραματικούς συνδυασμούς προκαλούν διαφορετική από τους άλλους συμπεριφορά του υπό μελέτη συστήματος και έτσι η στατιστική ανάλυση των δεδομένων θα συμβάλλει στον προσδιορισμό των καλύτερων συνθηκών.

4. Σύνθεση γεωπολυμερών

4.1 Πρώτες ύλες - Αντιδραστήρια

Η σκωρία ηλεκτροκαμίνων που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την σύνθεση των γεωπολυμερών, προμηθεύτηκε από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Μετά από λειοτρίβηση της σκωρίας στο εργαστήριο Εμπλουτισμού, με σπαστήρα περιστρεφόμενων δίσκων (BICO pulverizer) και στη συνέχεια κοσκίνιση επιλέχθηκε το κοκκομετρικό κλάσμα (-1 mm + 0,25 mm) και το πλέον λεπτόκοκκο κλάσμα (-0,25 mm). Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται σκωρία Η/Κ με μέγεθος κόκκων (-1 mm + 0,25 mm), ενώ στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η κοκκομετρική της ανάλυση (%).

Σχήμα 4.1: Σκωρία Η/Κ με μέγεθος κόκκων (-1 mm + 0,25 mm)

Πίνακας 4.1*:* Κοκκομετρική ανάλυση σκωρίας Η/Κ

Άνοιγμα κοσκίνου (mm)	*Κλάσμα κόκκων (%)*
+ 1	3,2
- 1 + 0,25	80
- 0,25	16,8

Η σύνθεση των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε μέσω ανάμιξης της σκωρίας με καολινίτη (Fluka) υψηλής καθαρότητας και επακόλουθη προσθήκη διαλυμάτων NaOH 8,3 N (από pellets NaOH υψηλής καθαρότητας, ACS-ISO for analysis) και $Na_2O.SiO_2$ (Merck), του οποίου η σύσταση δίνεται στον Πίνακα 4.2. Τα ανάλογα ποσοστά ανάμιξης δίνονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.2*:* Σύσταση διαλύματος $Na_2O.SiO_2$

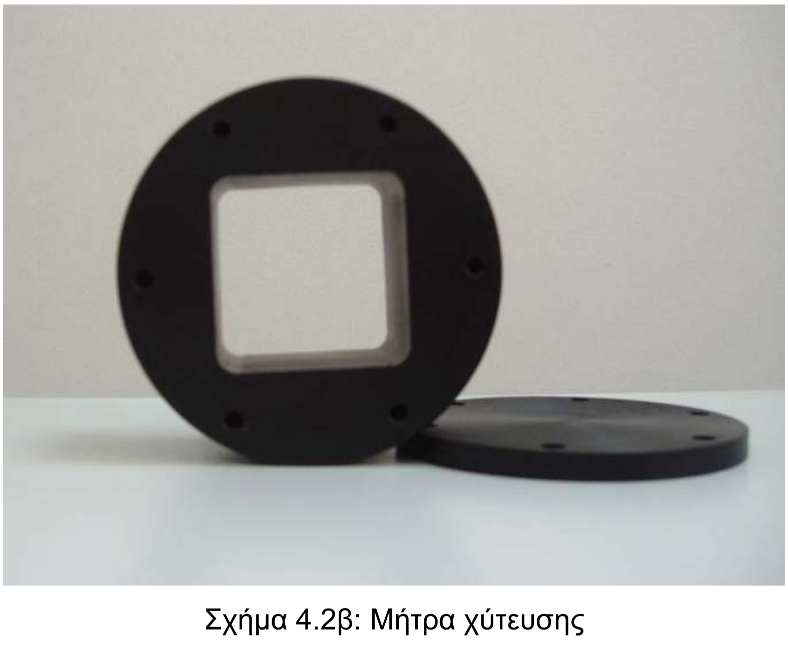
SiO_2	25,5 – 28,5 %
Na_2O	7,5 – 8,5 %
Fe	≤ 0,005 %
Pb	≤ 0,005 %
ε.β (g/ml)	1,3 – 1,4

Πίνακας 4.3: Ποσοστό ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων

Συστατικό	*Ποσοστό ανάμιξης (%)*
Σκωρία Η/Κ	69
Καολινίτης	9
H_2O	13
NaOH	4,5
$Na_2O.SiO_2$	4,5

Αρχικά προετοιμάστηκαν τα διαλύματα και έπειτα προστέθηκαν σιγά-σιγά οι πρώτες ύλες. Μετά από απαραίτητη ομογενοποίηση ο πολφός (που μοιάζει με τσιμέντο) μεταφέρεται σε κυβικές μήτρες από ανθεκτικό πλαστικό κατασκευασμένες σε μηχανουργείο, εσωτερικών διαστάσεων (5 cm) που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2α – 4.2β .

Σχήμα 4.2α: Μήτρα χύτευσης



Σχήμα 4.2β: Μήτρα χύτευσης

4.2 Εργαστηριακή Μεθοδολογία

Η κάθε μήτρα δονήθηκε για μερικά λεπτά ώστε να επέλθει πλήρης ομοιογενοποίηση του υλικού και να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που ενδέχεται να έχουν εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του πολφού και τα δοκίμια που προκύπτουν να είναι απόλυτα κυβικά.

Στην συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH) και θερμάνθηκαν στις επιθυμητές θερμοκρασίες (60 ^{o}C ή 80 ^{o}C). Μετά την επιθυμητή περίοδο θέρμανσης (24 h ή 48 h) απομακρύνθηκαν από το φούρνο και αφού αφαιρέθηκαν από την μήτρα (είχαν ήδη αποκτήσει ικανοποιητική σκληρότητα) αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ή 28 ημέρες, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Μετά από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη.

Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιώντας τους παράγοντες A (θερμοκρασία θέρμανσης 60 ^{o}C και 80 ^{o}C), B (χρόνος θέρμανσης 24 h και 48 h), C (περίοδος γήρανσης 7 ημέρες και 28 ημέρες) και D (κοκκομετρικό κλάσμα σκωρίας -0,25 mm και -1 mm + 0,25 mm). Ως μεταβλητή απόκρισης θεωρείται η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη μετρούμενη σε MPa.

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τυχαία σειρά, ενώ τα δοκίμια 1 - 16 κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τις ίδιες παραμέτρους με εκείνες των δοκιμίων 17 - 32 σε διαφορετική όμως χρονική στιγμή, προκειμένου να προσδιοριστεί το ενδεχόμενο πειραματικό σφάλμα.

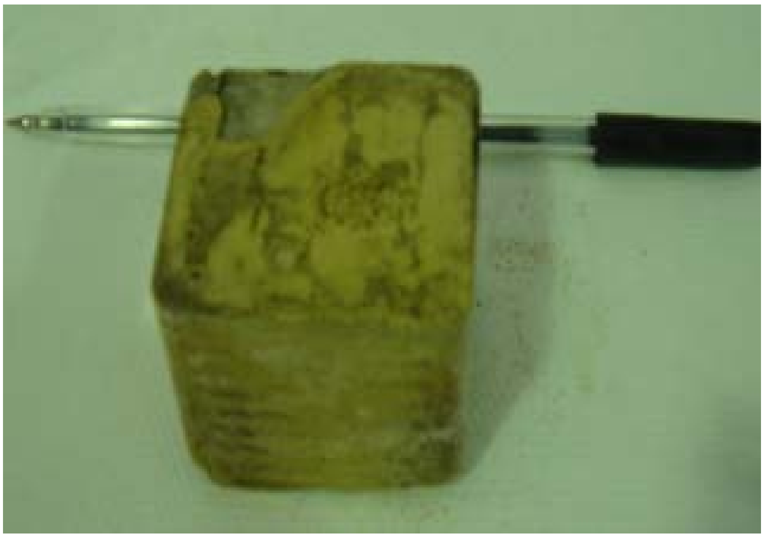
Τα Σχήματα 4.3 και 4.4 απεικονίζουν δοκίμια που έχουν προκύψει μετά από θέρμανση στις επιθυμητές συνθήκες και στερεοποίηση μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Στα δοκίμια που απεικονίζονται τόσο στο Σχήμα 4.3 όσο και στο Σχήμα 4.4 παρατηρήθηκαν φυσαλίδες οι οποίες δημιουργούνται κατά το στάδιο της χύτευσης και ομοιογενοποίησης του μίγματος στη μήτρα. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι ο αριθμός των φυσαλίδων είναι εξαιρετικά μικρός με συνέπεια τόσο η ανάμιξη όσο και η ομοιογενοποίηση του μίγματος εντός της μήτρας να θεωρούνται πολύ ικανοποιητικές.

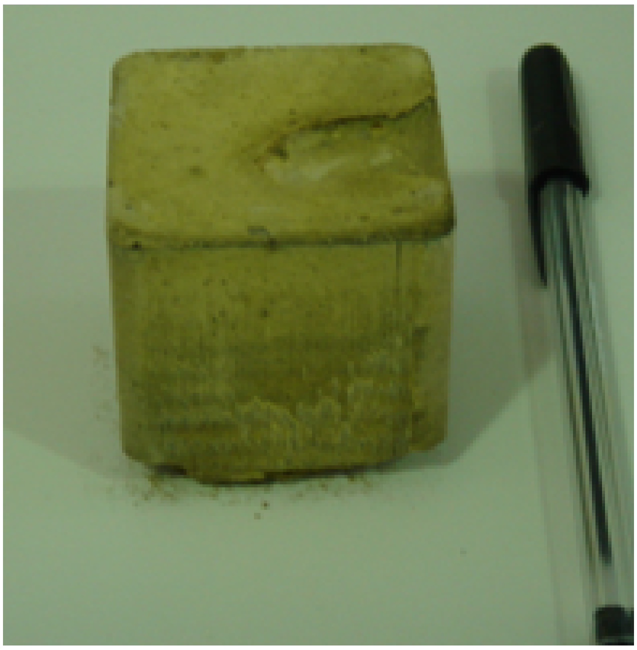
Πίνακας 4.4: Συνθήκες παραγοντικού πειράματος

α/α	*Θερμοκρασία Θέρμανσης (^oC)*	*Χρόνος Θέρμανσης (h)*	*Περίοδος Γήρανσης (d)*	*Κλάσμα Κόκκων (mm)*
1	60	24	7	- 0,25
2	60	48	7	- 0,25
3	80	24	7	- 0,25
4	80	48	7	- 0,25
5	60	24	7	- 1 + 0,25
6	60	48	7	- 1 + 0,25
7	80	24	7	- 1 + 0,25
8	80	48	7	- 1 + 0,25
9	60	24	28	- 0,25
10	60	48	28	- 0,25
11	80	24	28	- 0,25
12	80	48	28	- 0,25
13	60	24	28	- 1 + 0,25
14	60	48	28	- 1 + 0,25
15	80	24	28	- 1 + 0,25
16	80	48	28	- 1 + 0,25
17	60	24	7	- 0,25
18	60	48	7	- 0,25
19	80	24	7	- 0,25
20	80	48	7	- 0,25
21	60	24	7	- 1 + 0,25
22	60	48	7	- 1 + 0,25
23	80	24	7	- 1 + 0,25
24	80	48	7	- 1 + 0,25
25	60	24	28	- 0,25
26	60	48	28	- 0,25
27	80	24	28	- 0,25
28	80	48	28	- 0,25
29	60	24	28	- 1 + 0,25

30	60	48	28	- 1 + 0,25
31	80	24	28	- 1 + 0,25
32	80	48	28	- 1 + 0,25



Σχήμα 4.3: Δοκίμιο 1 (60 ^oC, 24 h, 7 d, - 0,25 mm)



Σχήμα 4.4: Δοκίμιο 12 (80 ^oC, 48 h, 28 d, - 0,25 mm)

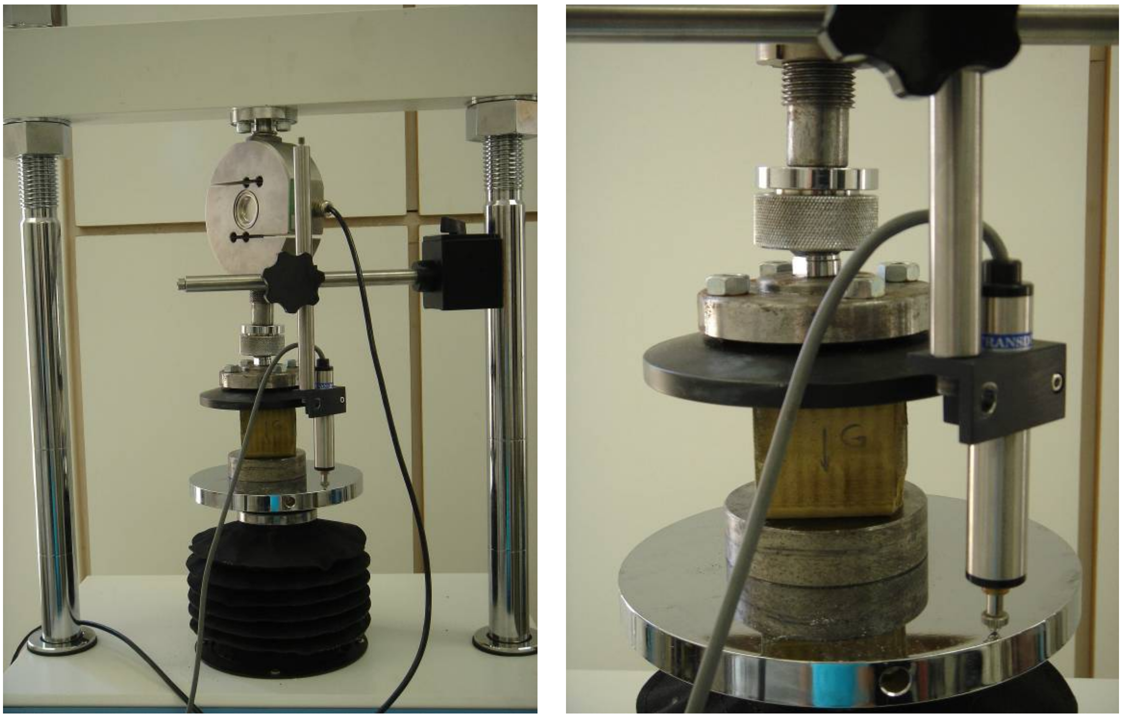
5. Δοκιμές Μονοαξονικής Θλίψης

5.1 Διαδικασία θραύσης

Μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης (παράγοντας C) και αφού τα δοκίμια εξωθήθηκαν από το εσωτερικό της μήτρας, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, με μηχανή TRI-SCAN 50, η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα 5.1.

Σχήμα 5.1*:* Μηχανή TRI-SCAN 50

Προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο συντελεστής τριβής κατά τη διαδικασία της θραύσης οι επιφάνειες επαφής των δοκιμίων με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετούνται στην κατάλληλη θέση, ενώ ασκείται πίεση από το κάτω μέρος ωθώντας έτσι το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το άνω μέρος της μηχανής. Το Σχήμα 5.2 απεικονίζει δοκίμια κατά την διαδικασία της φόρτισης.



Σχήμα 5.2*:* Δοκίμιο σε φόρτιση

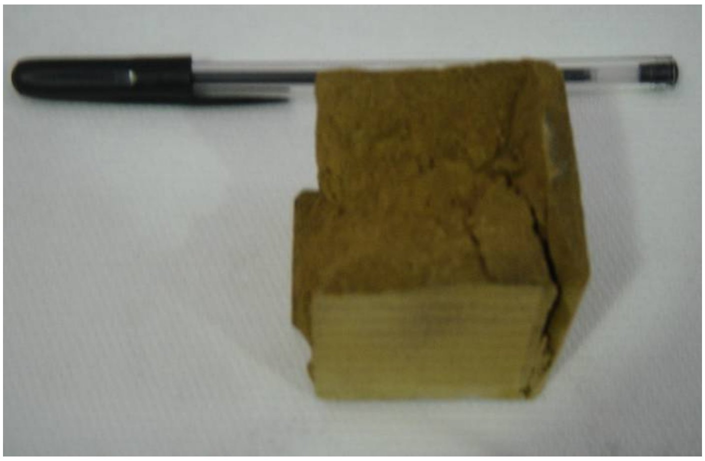
Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται επί ενός δοκιμίου αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια της διατομής συνιστώσα ονομάζεται *ορθή τάση*, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής ονομάζεται *διατμητική τάση*. Οι τάσεις έχουν διαστάσεις δύναμη / επιφάνεια και μετρώνται σε N/m^2. Η μονάδα μέτρησης της τάσης που χρησιμοποιείται ευρέως είναι το Pascal (Pa) ($1\ Pa=1\ N/m^2$) και πιο συγκεκριμένα το MegaPascal (MPa).

Τα δεδομένα φόρτισης συλλέγονται σε υπολογιστή μετρούμενα σε KN. Προκειμένου να γίνει μετατροπή σε MPa χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

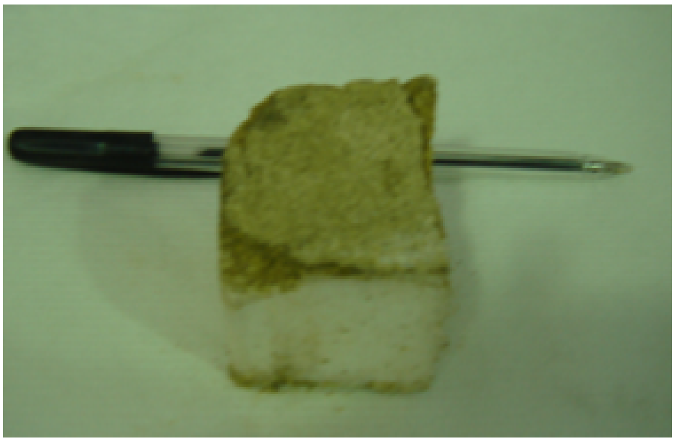
$$1\ MPa = 1\ MN / m^2 \qquad [5.1]$$

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού επιφανείας των δοκιμίων σε m^2, μετρήθηκαν οι διαστάσεις της βάσης του κάθε δοκιμίου με παχύμετρο. Μετρήθηκε επίσης το ύψος του κάθε δοκιμίου, προκειμένου να προσδιοριστεί η μετατόπιση κατά τη μοναξονική θλίψη.

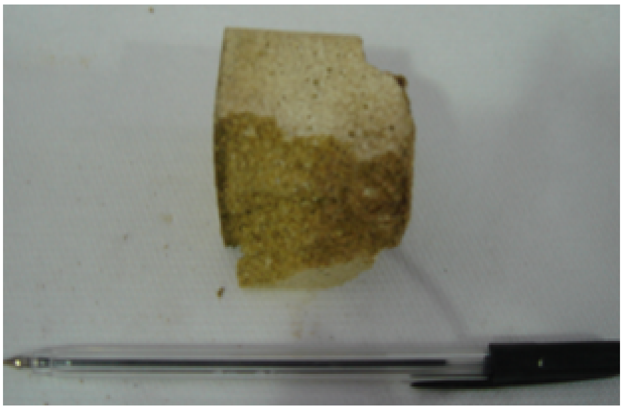
Τα Σχήματα 5.3, 5.4 και 5.5 απεικονίζουν δοκίμια μετά τη δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη. Είναι πλέον εμφανείς τόσο οι ρωγμές που σχηματίζονται στα δοκίμια όσο και η αποκόλληση τεμαχίων από τη συνολική μάζα.



Σχήμα 5.3: Δοκίμιο μετά από θραύση
(πειραματικές συνθήκες 80 ^{o}C, 48 h, 28 d, - 0,25 mm)



Σχήμα 5.4: Δοκίμιο μετά από θραύση
(πειραματικές συνθήκες 60 ^{o}C, 24 h, 28 d, (-1mm + 0,25 mm))



Σχήμα 5.5: Δοκίμιο μετά από θραύση
(πειραματικές συνθήκες 80 ^{o}C, 24 h, 28 d, (-1mm + 0,25 mm))

5.2 Αντοχή σε Θλίψη - Παραμόρφωση

Καθώς αυξάνεται η φόρτιση επί του δοκιμίου το μήκος αυξάνεται γραμμικά με το φορτίο, με πολύ μικρό ρυθμό. Έτσι, το αρχικό τμήμα του διαγράμματος είναι ευθεία γραμμή με μεγάλη κλίση. Μετά από κάποια τιμή της τάσης το δοκίμιο παρουσιάζει μεγάλες παραμορφώσεις με μικρή αύξηση του φορτίου. Η παραμόρφωση συνοδεύεται με ολίσθηση του υλικού κατά μήκος κεκλιμένων επιφανειών. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως σε διατμητικές τάσεις. Μετά από μια καθορισμένη τιμή της επιβαλλόμενης τάσης, η διάμετρος του δοκιμίου αρχίζει να μειώνεται λόγω τοπικής αστάθειας - το φαινόμενο αυτό ονομάζεται λαιμός. Μετά το φαινόμενο του λαιμού, παρατηρείται ότι λίγο μικρότερο φορτίο είναι αρκετό για να συνεχίσει την επιμήκυνση μέχρι τη θραύση έως την τελική τιμή της τάσης. Η τελική τιμή της τάσης ονομάζεται όριο θραύσης, η μέγιστη τιμή όριο αντοχής και η τιμή της τάσης όπου η ευθεία αρχίζει να καμπυλώνει όριο διαρροής.

Τα ψαθυρά υλικά όπως το γυαλί, το σκυρόδεμα κλπ. χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι η θραύση συμβαίνει χωρίς σημαντική αλλαγή του ρυθμού της επιμήκυνσης. Στα υλικά αυτά δεν υπάρχει ευδιάκριτη διαφορά μεταξύ του ορίου αντοχής και του ορίου διαρροής. Επομένως δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο του λαιμού και η θραύση συμβαίνει σε επιφάνεια κάθετη στο φορτίο. Δηλαδή σε ψαθυρά υλικά, όπως στην περίπτωση που εξετάζεται στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, η θραύση οφείλεται κυρίως στην ορθή τάση.

Παρατηρείται επίσης ότι η θραύση συμβαίνει κατά μήκος μιας κωνικής επιφάνειας που σχηματίζει γωνία περίπου 45^{o} με την αρχική επιφάνεια του δοκιμίου. Δηλαδή η διάτμηση είναι η κύρια καταπόνηση και αποδεικνύει ότι κατά την μονοαξονική καταπόνηση η μέγιστη διατμητική τάση εμφανίζεται στις 45^o (Προβιδάκης, 1998).

Μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων φόρτισης, μέσω του Excel προκύπτει για το κάθε δοκίμιο το αντίστοιχο διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Compressive Strength - Strain). Σε κάθε ένα από τα διαγράμματα μπορεί να διακριθεί το σημείο μέγιστης αντοχής του δοκιμίου σε θλίψη καθώς και η ελαστική περιοχή, όπου ισχύει η σχέση:

$$\sigma = E * \varepsilon \qquad [5.2]$$

όπου: σ η αντοχή σε θλίψη (MPa), Ε το μέτρο ελαστικότητας (coefficient of elasticity - MPa) και ε η παραμόρφωση του δοκιμίου (καθαρός αριθμός). Αναλυτικότερα οι μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη καθώς και του μέτρου ελαστικότητας για όλα τα δοκίμια, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Τιμές μέγιστης αντοχής σε θλίψη και μέτρου ελαστικότητας

α/α δοκιμίου	*Αντοχή σε θλίψη (MPa)*	*E (MPa)*	*α/α δοκιμίου*	*Αντοχή σε θλίψη (MPa)*	*E (MPa)*
1	7,53	490,67	*17*	9,04	-
2	10,39	582,53	*18*	6,60	272,17
3	8,83	570,33	*19*	7,14	207,58
4	11,45	810,29	*20*	6,91	81,66
5	0,90	82,84	*21*	0,91	33,09
6	1,75	164,35	*22*	1,67	-
7	1,39	162,52	*23*	1,24	-
8	1,79	173,01	*24*	1,45	-
9	10,62	666,09	*25*	14,43	628,08
10	13,54	801,83	*26*	14,83	673,81
11	12,14	641,52	*27*	14,08	642,47
12	8,12	990,78	*28*	9,86	481,40
13	0,91	77,92	*29*	1,76	119,20
14	3,36	343,09	*30*	3,58	225,38
15	2,48	414,18	*31*	2,42	113,23

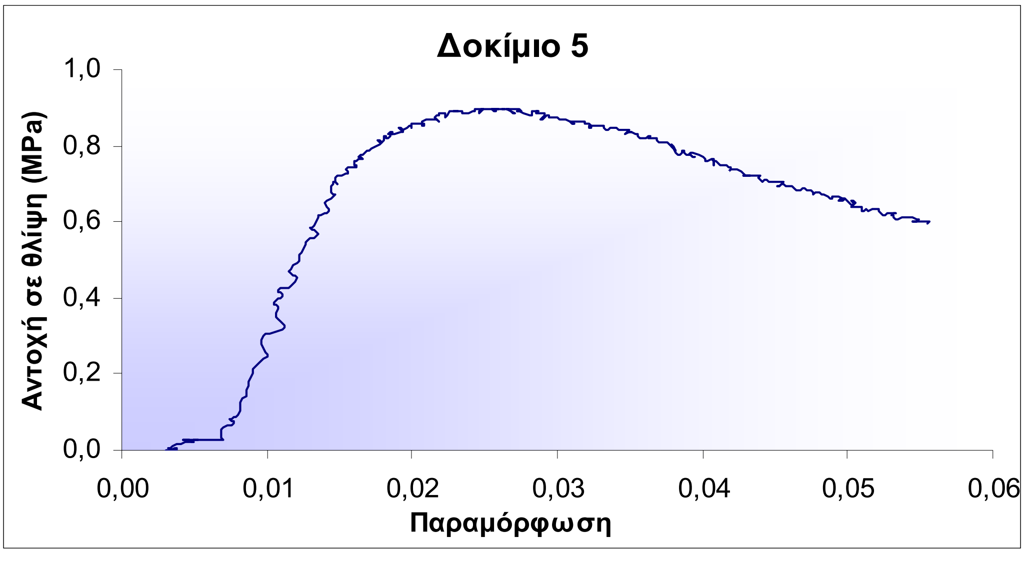
16	3,78	358,36	*32*	2,93	310,25

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.1 παρατηρείται σημαντικό εύρος τιμών της μεταβλητής απόκρισης για τα επίπεδα τιμών των παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

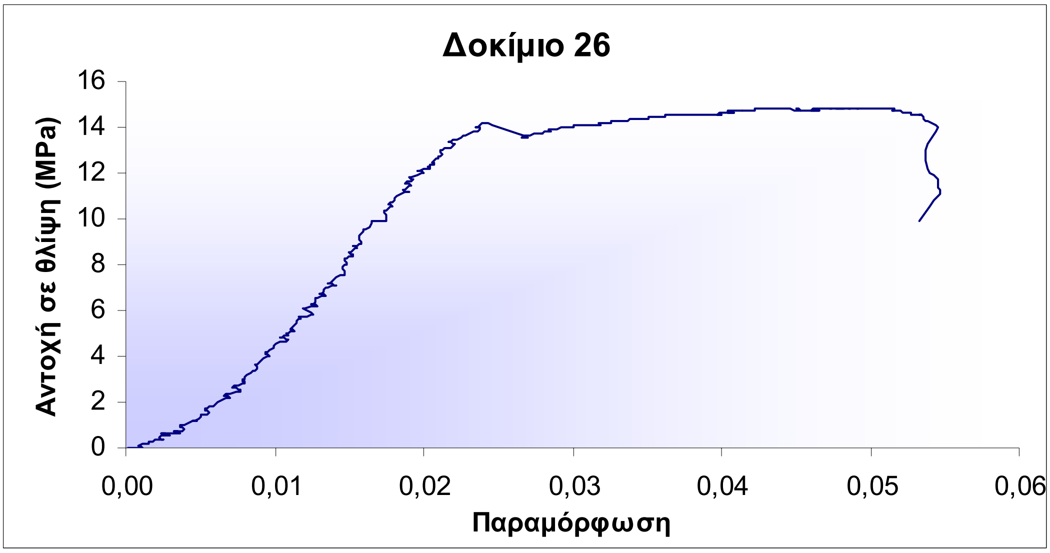
Η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,90 MPa και 14,83 MPa. Τη μικρότερη αντοχή εμφανίζει το δοκίμιο 5 (και το δοκίμιο 21, το οποίο έχει παρασκευαστεί στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με το δοκίμιο 5) και τη μεγαλύτερη το δοκίμιο 10 (και το δοκίμιο 26, το οποίο έχει παρασκευαστεί στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με το δοκίμιο 10).

Το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 33,09 MPa και 990,78 MPa με το δοκίμιο 5 να εμφανίζει ομοίως την ελάχιστη τιμή και το δοκίμιο 12 τη μέγιστη τιμή. Για τα δοκίμια 1, 6, 7 και 8 δεν δίνονται τιμές του μέτρου ελαστικότητας διότι δεν ήταν δυνατό να καθοριστούν με βάση τα διαγράμματα αντοχής σε θλίψη - παραμόρφωσης. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν μπορούν να προσομοιωθούν στο εργαστήριο οι ιδανικές πειραματικές συνθήκες δεδομένου ότι υπεισέρχεται ο ανθρώπινος παράγοντας, με αποτέλεσμα τα δοκίμια να εμφανίζουν είτε αυξημένο αριθμό ρωγμών και φυσαλίδων είτε διάφορες ακαθαρσίες.

Ακολούθως παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα των δοκιμίων που παρουσίασαν ελάχιστη και μέγιστη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη. Τα Σχήματα 5.6 και 5.7 απεικονίζουν τα διαγράμματα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης για τα δοκίμια 5 (60 ^{o}C, 24 h, 7 d, (-1+0,25 mm)) και 26 (60 ^{o}C, 48 h, 28 d, -(0,25 mm)), αντίστοιχα.



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης (δοκίμιο 5)



Σχήμα 5.7: Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης (δοκίμιο 26)

Στα παραπάνω διαγράμματα διακρίνεται η ελαστική περιοχή η οποία εκτείνεται περίπου μέχρι το όριο διαρροής, το όριο αντοχής καθώς και το όριο θραύσης των δοκιμίων. Τα διαγράμματα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης για όλα τα δοκίμια παρατίθενται αναλυτικά στο Παράρτημα στο τέλος της εργασίας.

5.3 Επίδραση παραγόντων στην αντοχή σε θλίψη

Δεδομένου ότι οι διακυμάνσεις των τιμών της αντοχής σε θλίψη είναι μεγάλες, είναι φανερό ότι κάποιοι παράγοντες επιδρούν σημαντικά σε αυτή. Πέραν των τεσσάρων εξεταζόμενων παραγόντων, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διάφορα νέα αντιδραστήρια, ώστε να διαπιστωθεί εάν η αντοχή σε θλίψη επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες.

Εξετάστηκε η χρήση μετακαολινίτη αντί για καολινίτη και διαλύματος KOH αντί για διάλυμα NaOH. Ο χρησιμοποιούμενος μετακαολινίτης προέκυψε μετά από έψηση του αρχικού καολινίτη (Fluka) στους 600 ^{o}C για χρονικό διάστημα 3 ωρών. Δοκιμάστηκαν επίσης δύο κλάσματα κόκκων σκωρίας Η/Κ (-0,106 mm) και (-0,25 + 0,106 mm). Όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των παραμέτρων και οι τιμές αντοχής σε θλίψη που προέκυψαν δίνονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Συνδυασμοί παραμέτρων στην κατασκευή δοκιμίων

			Κοκκομ.σκωρίας (mm)	***Αντοχή σε θλίψη (MPa)***
A	KOH	Μετακαολινίτης	- 0,106	0,90
B	KOH	Μετακαολινίτης	- 0,25+0,106	0,38
C	KOH	Καολινίτης	- 0,106	14,45
D	KOH	Καολινίτης	- 0,25+0,106	3,03
E	NaOH	Μετακαολινίτης	- 0,106	7,89
F	NaOH	Μετακαολινίτης	- 0,25+0,106	2,78
G	NaOH	Καολινίτης	- 0,106	7,75
H	NaOH	Καολινίτης	- 0,25+0,106	6,29

Από τον Πίνακα 5.2 είναι φανερό ότι η χρήση σκωρίας μικρότερης κοκκομετρίας και πιο συγκεκριμένα -0,106 mm οδηγεί σε μεγαλύτερες αντοχές των δοκιμίων σε θλίψη, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού για το πείραμα 2^4 που εξετάστηκε. Επίσης υψηλότερες αντοχές απέδωσε η χρήση NaOH και καολινίτη σε σχέση με την χρήση KOH και μετακαολινίτη.

Η σύσταση που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των δοκιμίων είναι ίδια με εκείνη των αρχικών δοκιμών και φαίνεται στον Πίνακα 4.3. Κατά την εργαστηριακή προετοιμασία του γεωπολυμερικού πολφού παρατηρήθηκε ότι τα pellets KOH παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό απ'ότι τα pellets NaOH, ενώ με τη χρήση μετακαολινίτη παρατηρείται μεγαλύτερη και γρηγορότερη απορρόφηση νερού κατά την ανάμιξη του πολφού, απ' ότι με την χρήση καολινίτη.

Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι προηγούμενες έρευνες (Ζαχαράκη, 2004) έχουν δείξει πως με τη μείωση της θερμοκρασίας θέρμανσης (π.χ. 40 ^{o}C) των γεωπολυμερών που έχουν ως πρώτη ύλη σκωρία ηλεκτροκαμίνων, προκύπτει ανάλογη μείωση στις τιμές της αντοχής σε θλίψη.

6. Στατιστική Επεξεργασία

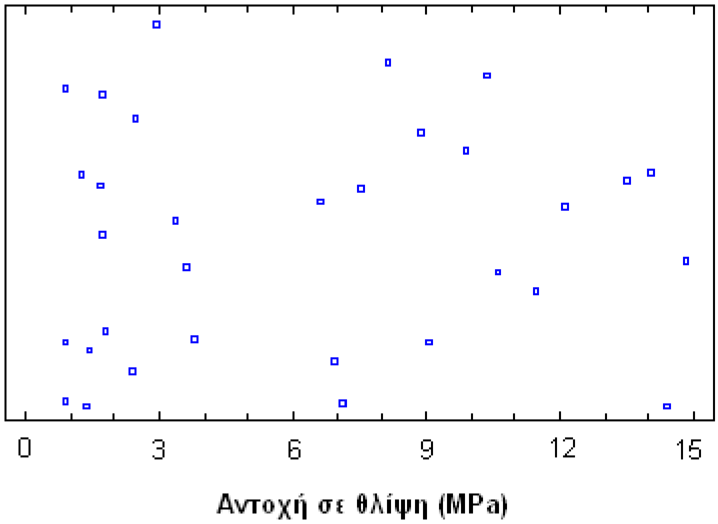
Για την στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό λογισμικό STATGRAPHICS Plus 5 (2000), με την βοήθεια του οποίου πραγματοποιούνται χρήσιμες στατιστικές αναλύσεις. Αντίστοιχες αναλύσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και με τον παραδοσιακό τρόπο επεξεργασίας των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από παραγοντικό σχεδιασμό 2 επιπέδων, χρησιμοποιώντας πίνακες δεδομένων ή ακόμη και το Microsoft Excel. Ως μεταβλητή απόκρισης Υ θεωρείται η αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη (μετρούμενη σε MPa), ενώ ως ανεξάρτητες μεταβλητές η θερμοκρασία θέρμανσης (παράγοντας A), ο χρόνος θέρμανσης (παράγοντας B), η περίοδος γήρανσης (παράγοντας C) και το κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ (παράγοντας D) με τα επίπεδα τιμών που αναφέρονται στο κεφάλαιο 3.

6.1 Διάγραμμα διασποράς

Το Σχήμα 6.1 καλείται διάγραμμα διασποράς (Scatterplot) και σχηματίζεται προκειμένου να συνοψίσει τις τιμές της απόκρισης για ένα απλό δείγμα 32 μετρήσεων, οι οποίες προέκυψαν από την εκτέλεση των 32 πειραμάτων. Ο οριζόντιος άξονας απεικονίζει το εύρος των τιμών των δεδομένων (τιμές αντοχής σε θλίψη), ενώ ο κατακόρυφος άξονας δεν έχει πραγματικό νόημα αλλά έχει υποστεί κατάλληλη διαμόρφωση. Με βάση τις μετρήσεις αυτές μπορούν να υπολογισθούν διάφορα στατιστικά μεγέθη και να σχεδιαστούν επεξηγηματικά γραφήματα.

Ο Πίνακας 6.1 παρουσιάζει συνοπτικά τα βασικά στατιστικά μεγέθη για τη μεταβλητή που χαρακτηρίζει την απόκριση (αντοχή σε θλίψη). Περιλαμβάνει προσδιορισμό κεντρικής τάσης (central tendency), μεταβλητότητας (variability) και σχήματος (shape). Στην συγκεκριμένη περίπτωση ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η τυπική λοξότητα (ασυμμετρία) (standardized skewness) και η τυπική κύρτωση (standardized kurtosis), προκειμένου να καθοριστεί εάν το δείγμα προέρχεται από κανονική κατανομή. Τιμές των μεγεθών αυτών εκτός του εύρους -2 έως +2, δείχνουν σημαντικές αποκλίσεις από την κανονικότητα. Οι τιμές 1,07 και

-1,41 βρίσκονται εντός του προαναφερόμενου εύρους και επομένως τα δεδομένα προέρχονται από κανονική κατανομή.



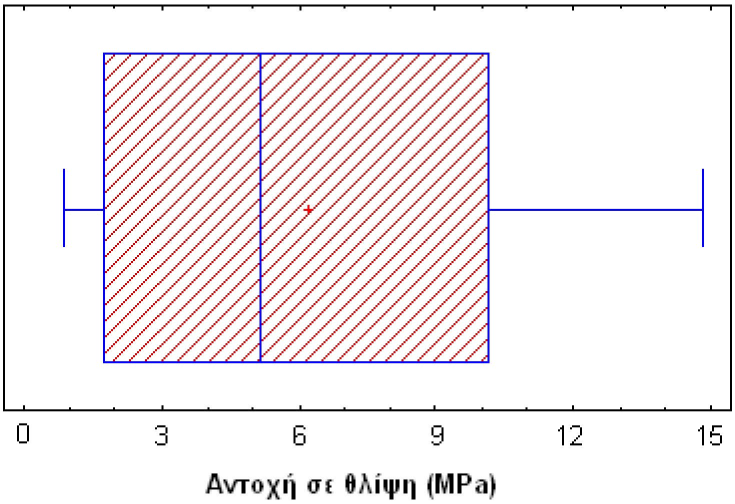
Σχήμα 6.1: Διάγραμμα διασποράς

Πίνακας 6.1: Συνοπτικά στατιστικά στοιχεία

Αριθμός δειγμάτων	**32**
Μέση τιμή αντοχής	6,18
Διασπορά	22,16
Τυπική απόκλιση	4,71
Ελάχιστη τιμή αντοχής	0,90
Μέγιστη τιμή αντοχής	14,83
Εύρος τιμών αντοχής	13,93
Τυπική λοξότητα	1,07
Τυπική κύρτωση	-1,41

6.2 Διάγραμμα Box και Whisker

Σύμφωνα με το διάγραμμα Box και Whisker, Σχήμα 6.2, τα δεδομένα διαιρούνται σε 4 περιοχές ίσης συχνότητας (τεταρτημόρια). Το μήκος του ορθογωνίου πλαισίου, το οποίο εκτείνεται από το χαμηλότερο προς το υψηλότερο τεταρτημόριο και περιλαμβάνει το μεσαίο 50% των τιμών, αναπαριστά το εύρος μεταξύ των ποσοστιαίων σημείων (interquartile range) το οποίο θεωρείται ως μέτρο της μεταβλητότητας. Η κεντρική κάθετη γραμμή εντός του πλαισίου προσδιορίζει τη θέση του διάμεσου ενώ το σύμβολο (+) υποδεικνύει τη θέση της μέσης τιμής.



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα Box και Whisker

Όσο πλατύτερο είναι το πλαίσιο τόσο μεγαλύτερη είναι η μεταβλητότητα της απόκρισης. Η πληροφορία αυτή είναι σημαντική όταν συγκρίνονται δύο ομάδες σημείων.

Οι οριζόντιες γραμμές, γνωστές ως whiskers («μουστάκια»), εκτείνονται από το πλαίσιο προς τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή κάθε δείγματος, εκτός από σημεία που είναι απομακρυσμένα ή πολύ απομακρυσμένα και τα οποία παρουσιάζονται ξεχωριστά. Τα απομακρυσμένα σημεία βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από 1,5 φορά από το εύρος μεταξύ του interquartile range και σημειώνονται ως μικρά πλαίσια (δεν ισχύει στη συγκεκριμένη περίπτωση). Τα πολύ απομακρυσμένα σημεία βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από 3 φορές το interquartile range και σημειώνονται επίσης ως μικρά πλαίσια με πρόσημο (δεν ισχύει στη συγκεκριμένη περίπτωση).

Το μήκος του κάθε whisker θεωρείται επίσης σημαντικό. Εάν το ένα whisker είναι σαφώς μακρύτερο από το άλλο, τότε η κατανομή είναι ασύμμετρη προς την κατεύθυνση του μακρύτερου whisker.

6.3 Υπολογιζόμενες επιδράσεις & αλληλεπιδράσεις

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης, οι επιδράσεις και οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων για διάστημα εμπιστοσύνης 95

% βασιζόμενο σε συνολικό σφάλμα με 16 βαθμούς ελευθερίας (t=2,12). Στην τελευταία στήλη του πίνακα, αναγράφονται τα αντίστοιχα τυπικά σφάλματα.

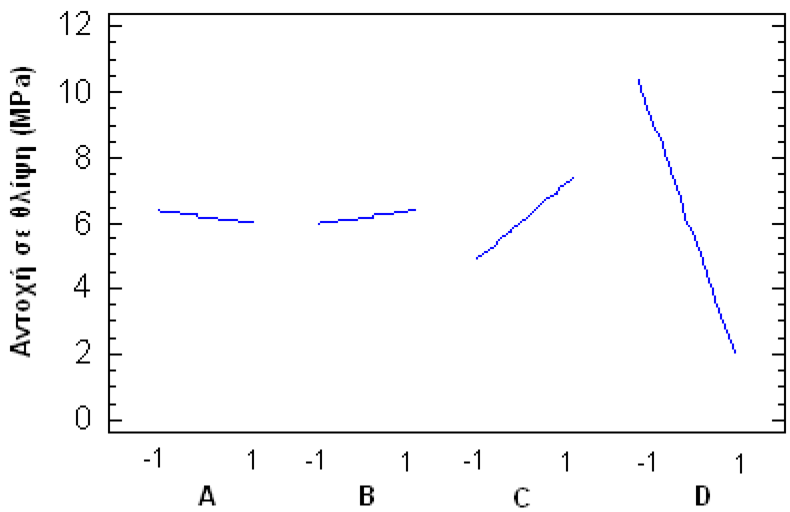
Πίνακας 6.2: Υπολογιζόμενες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις

	Επιδράσεις	***Τυπικά σφάλματα***
M.T.	6,18	+/- 0,57
A	- 0,36	+/- 1,14
B	0,39	+/- 1,14
C	2,49	+/- 1,14
D	- 8,32	+/- 1,14
AB	- 0,82	+/- 1,14
AC	- 0,54	+/- 1,14
AD	0,70	+/- 1,14
BC	- 0,24	+/- 1,14
BD	0,65	+/- 1,14
CD	- 1,23	+/- 1,14
ABC	- 0,94	+/- 1,14
ABD	0,38	+/- 1,14
ACD	0,71	+/- 1,14
BCD	0,72	+/- 1,14
block*	- 0,01	+/- 1,14

* Ο όρος block δείχνει την απόκλιση των τιμών των δύο ομάδων πειραμάτων

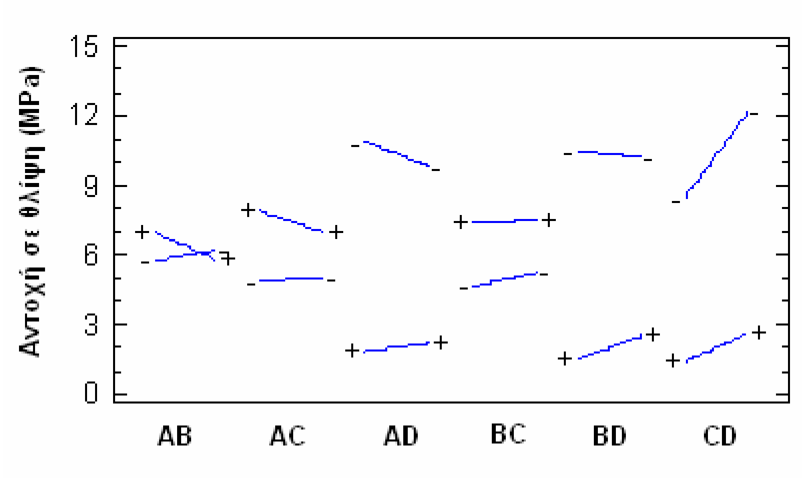
Η μεγαλύτερη (απόλυτη) τιμή του Πίνακα 6.2 είναι 8,32 και αντιστοιχεί στον παράγοντα D, συνεπώς η επίδραση του παράγοντα αυτού θεωρείται ως στατιστικώς πολύ σημαντική, αλλά και αρνητική με συνέπεια αύξηση της τιμής του από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο ([-0,25 mm] σε [-1+0,25 mm]) να προκαλεί μείωση της αντοχής σε θλίψη. Στατιστικώς σημαντική είναι η θετική επίδραση του παράγοντα C (περίοδος γήρανσης) με τιμή 2,49 ενώ η αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων (με τιμή -1,23) θεωρείται ως στατιστικώς λιγότερο σημαντική. Όλες οι υπόλοιπες τιμές του Πίνακα 6.2 είναι συγκριτικά πολύ μικρότερες και ουσιαστικά δεν λαμβάνονται υπόψιν, καθιστώντας τις υπόλοιπες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στατιστικώς μη σημαντικές.

Το Σχήμα 6.3 παρουσιάζει τις κύριες επιδράσεις του κάθε πειραματικού παράγοντα στις τιμές της μεταβλητής απόκρισης. Ο κάθε παράγοντας κυμαίνεται από το χαμηλότερο έως το υψηλότερο επίπεδο, ενώ οι άλλοι τρεις παράγοντες παραμένουν σταθεροί στις μέσες τους τιμές. Είναι φανερό ότι η επίδραση του παράγοντα D (κλάσμα κόκκων σκωρίας Η/Κ), ο οποίος έχει και τη μεγαλύτερη κλίση, εμφανίζει το μεγαλύτερο εύρος τιμών όσον αφορά στην αντοχή σε θλίψη με αποτέλεσμα η επίδρασή του να θεωρείται ως στατιστικώς πολύ σημαντική αλλά αρνητική. Αύξηση της τιμής του από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο ([-0,25 mm] σε [-1+0,25 mm]) επιφέρει σημαντική μείωση της αντοχής σε θλίψη από 11 σε 2 MPa περίπου. Η επίδραση του παράγοντα C (περίοδος γήρανσης) θεωρείται ως στατιστικώς σημαντική και θετική, ενώ οι επιδράσεις των παραγόντων A (θερμοκρασία θέρμανσης) και B (χρόνος θέρμανσης) θεωρούνται ως μη σημαντικές λόγω της μικρής κλίσης των ευθειών μεταξύ του χαμηλότερου και υψηλότερου επιπέδου.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα κυρίων επιδράσεων

Το Σχήμα 6.4 παρουσιάζει τις τιμές της μεταβλητής απόκρισης ως συνάρτηση των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων (θεωρουμένων ως ζεύγη). Σε κάθε περίπτωση, οι αντίστοιχοι παράγοντες κυμαίνονται από το χαμηλότερο έως το υψηλότερο επίπεδό τους. Στη μια ευθεία ο δεύτερος παράγοντας διατηρείται σταθερός στο χαμηλότερο επίπεδό του, ενώ στην άλλη ευθεία ο δεύτερος παράγοντας διατηρείται σταθερός στο υψηλότερο επίπεδό του. Όλοι οι άλλοι παράγοντες, εκτός από τους 2 που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση, παραμένουν σταθεροί στις μέσες τους τιμές. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο εύρος τιμών της αντοχής σε θλίψη (από 8 σε 12 MPa) προέρχεται από την αλληλεπίδραση CD των παραγόντων "κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ" και "περίοδος γήρανσης δοκιμίων". Συνεπώς μόνο η αλληλεπίδραση των παραγόντων CD θεωρείται σημαντική, ενώ η αλληλεπίδραση των παραγόντων ΑΒ θεωρείται ελάχιστα σημαντική. Οι υπόλοιπες αλληλεπιδράσεις θεωρούνται ασήμαντες.

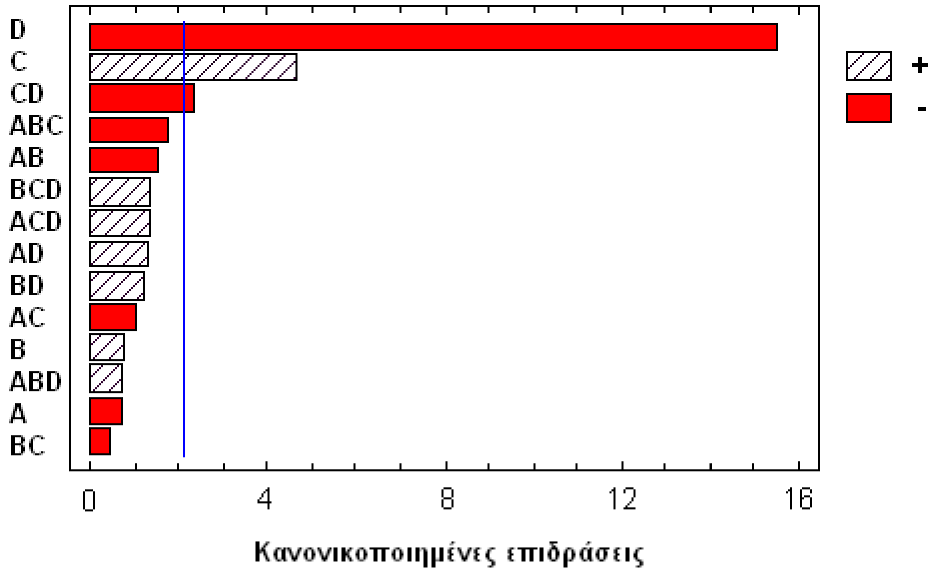


Σχήμα 6.4: Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων

6.4 Διάγραμμα Pareto

Το Σχήμα 6.5 αποτυπώνει την ανάλυση Pareto των κυρίων επιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων. Η ανάλυση Pareto είναι μια τεχνική ταξινόμησης αιτιών ή προβλημάτων από τα περισσότερο στα λιγότερο σημαντικά. Με τον τρόπο αυτό εντοπίζονται οι πλέον σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις και οι προσπάθειες μπορούν να επικεντρωθούν σε αυτές, παρέχοντας έτσι το μέγιστο όφελος με τη μικρότερη προσπάθεια. Η ανάλυση χρησιμοποιεί το διάγραμμα Pareto, το οποίο είναι μια ειδική κατηγορία του διαγράμματος ομαδοποίησης. Το διάγραμμα ομαδοποίησης είναι μια γραφική παράσταση ασυνεχών ομάδων ή κατηγοριών δεδομένων, οι οποίες παριστάνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε εύκολα να μπορούν να γίνονται σαφείς συγκρίσεις ανάμεσά τους (Λογοθέτης Ν., 1992).

Το διάγραμμα Pareto παρουσιάζει σε φθίνουσα σειρά τη σχετική συνεισφορά κάθε αιτίου (ή προβλήματος) στο σύνολο. Η σχετική συνεισφορά μπορεί να βασίζεται στον αριθμό των εμφανίσεων, τη ζημία της χαμηλής ποιότητας ή το κόστος που σχετίζεται με κάθε αίτιο (ή πρόβλημα). Η κατακόρυφη γραμμή του διαγράμματος αποτελεί το όριο για τις στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις, δηλαδή οι ράβδοι που εκτείνονται πέραν της γραμμής αυτής αντιστοιχούν σε στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα Pareto

Το μήκος της κάθε ράβδου του διαγράμματος δηλώνει συνήθως την τιμή ή την συχνότητα που αντιπροσωπεύει η ράβδος. Ο άξονας Y δείχνει τις εκτιμώμενες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις ενώ ο άξονας X τις κανονικοποιημένες επιδράσεις, οι οποίες προκύπτουν διαιρώντας τις εκτιμώμενες τιμές των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων με τα αντίστοιχα πειραματικά σφάλματα (= τυπικό σφάλμα / t).

Από το διάγραμμα Pareto συμπεραίνεται επίσης ότι οι παράγοντες με τις μεγαλύτερες επιδράσεις είναι το "κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ" (παράγοντας D) και η "περίοδος γήρανσης των δοκιμίων" (παράγοντας C), ενώ μόνο η αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων (αλληλεπίδραση CD) θεωρείται σημαντική. Η αλληλεπίδραση των παραγόντων A, B και C θεωρείται ως ελάχιστα σημαντική, ενώ όλες οι υπόλοιπες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις θεωρούνται ως μη σημαντικές.

6.5 Πίνακας ANOVA

Ο Πίνακας 6.3 χαρακτηρίζεται ως πίνακας ANOVA και προσδιορίζει τη μεταβλητότητα της αντοχής σε θλίψη με διαφορετικά σημεία για την κάθε επίδραση και αλληλεπίδραση. Στην συνέχεια ελέγχεται η στατιστική σημαντικότητα της κάθε επίδρασης και αλληλεπίδρασης, συγκρίνοντας τη μέση τετραγωνική τιμή (mean square) με μια εκτιμήτρια του πειραματικού σφάλματος.

Πίνακας 6.3: Πίνακας ANOVA

	Sum of squares	***DF***	***Mean Square***	***F-Ratio***	***P-Value***
A	1,05	1	1,05	0,46	0,51
B	1,20	1	1,20	0,52	0,48
C	49,56	1	49,56	21,49	0,00
D	554,29	1	554,29	240,39	0,00
AB	5,32	1	5,32	2,31	0,15
AC	2,34	1	2,34	1,01	0,33
AD	3,87	1	3,87	1,68	0,21
BC	0,46	1	0,46	0,20	0,66
BD	3,40	1	3,40	1,47	0,24
CD	12,02	1	12,02	5,22	0,04
ABC	7,01	1	7,01	3,04	0,10
ABD	1,17	1	1,17	0,51	0,49
ACD	4,01	1	4,01	1,74	0,21
BCD	4,20	1	4,20	1,82	0,20
block	0,00	1	0,00	0,00	0,99
Total error	36,89	16	2,30		
Total (corr.)	686,81	31			

R- squared = 94,63 %, R- squared (adjusted for d.f.) = 90,20 %,

Standard Error of Est. = 1,52, Mean absolute error = 0,83,

Durbin – Watson statistic = 2,18 (P=0,26), Lag 1 residual autocorrelation = -0,09

Όπου:

- *Sum of squares:* Άθροισμα των τετραγώνων - στατιστικά θεωρείται το μέτρο της μεταβλητότητας μεταξύ διαφορετικών μετρήσεων.
- *DF:* Βαθμοί ελευθερίας (βε) - δηλώνουν τον αριθμό των παρατηρήσεων οι οποίες μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μια από την άλλη.
- *Mean square:* Άθροισμα των τετραγώνων για την πηγή της διασποράς διαιρούμενο με τους βε.

- *F - Ratio:* Μέση τετραγωνική τιμή (mean square value) των επιδράσεων A, B, C, D, των αλληλεπιδράσεων AB, AC, AD, BC, BD, CD, ABC, ABD, ACD, BCD και του block, διαιρούμενη με το συνολικό σφάλμα (total error). Ο λόγος F χρησιμοποιείται προκειμένου να συγκριθεί η διασπορά που αποδίδεται σε μια συγκεκριμένη (κύρια ή αλληλεπίδραση) παραγοντική επιρροή με την διασπορά που αποδίδεται σε τυχαίο γεγονός (διασπορά υπολοίπου). Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί η σημαντικότητα της επίδρασης. Οι κρίσιμες τιμές του λόγου F προκύπτουν από πίνακες F, για κάποιο προκαθορισμένο επίπεδο σημαντικότητας. Αν ο λόγος F είναι μεγάλος (εμπειρικός κανόνας: μεγαλύτερος από 4) το αποτέλεσμα κρίνεται ως σημαντικό, δηλαδή θεωρείται ότι η διασπορά δεν μπορεί να αποδοθεί σε τυχαίο γεγονός. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση (πολύ σημαντικές ή σημαντικές) έχουν υψηλό λόγο F (Λογοθέτης, 1992).

- *P - Value:* Επίπεδο σημαντικότητας. Μικρά επίπεδα σημαντικότητας (συνήθως με τιμή $P < 0{,}05$ για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές) δείχνουν ότι υπάρχει μια στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών των μεταβλητών στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

- *Total (corr.):* Μέτρο της μεταβλητότητας για όλα τα δεδομένα σε σχέση με τη μέση τιμή.

- Οι τιμές του συντελεστή *R - Squared* κυμαίνονται μεταξύ 0 έως 1. Τιμές ίσες με τη μονάδα υποδηλώνουν ότι η εξίσωση παλινδρόμησης προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τις τιμές των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων, επομένως η τιμή 94,63% η οποία φαίνεται στον Πίνακα 6.3 είναι πολύ ικανοποιητική.

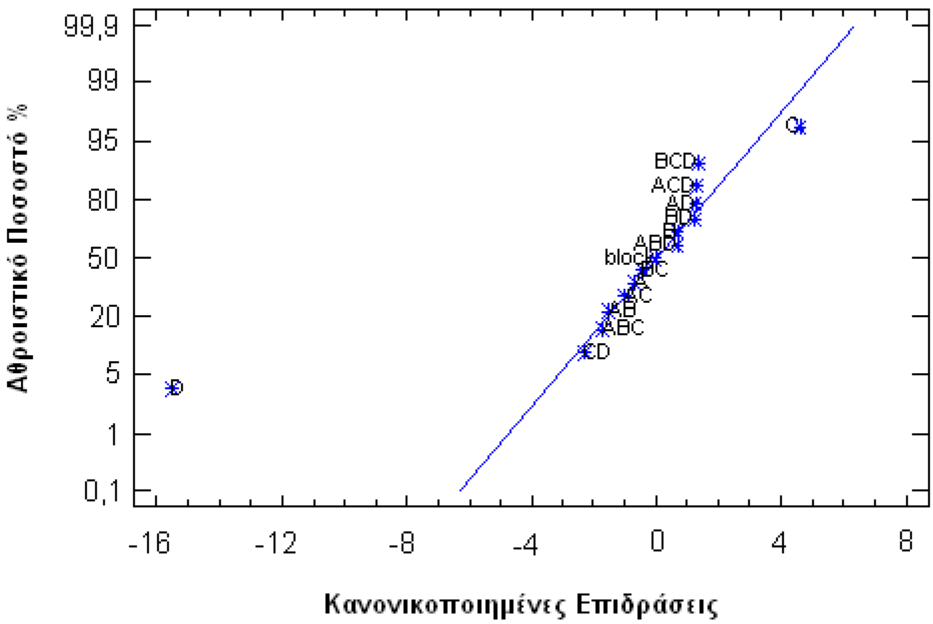
- *R - Squared (adjusted for d.f.):* Πιο κατάλληλη τιμή για σύγκριση μοντέλων με διαφορετικό αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών.

- *Standard Error of Estimate:* Τυπική απόκλιση των υπολοίπων.

- *Mean absolute error (MAE):* Σταθμισμένη μέση τιμή του σφάλματος.

- *Durbin - Watson (DW) statistic:* Χρησιμοποιείται στην ανάλυση παλινδρόμησης ως δείκτης συσχέτισης πρώτης τάξεως των υπολοίπων με βάση την σειρά εμφάνισής τους στα δεδομένα. Η τιμή του είναι περίπου ίση με $2*(1-R)$ όπου R ο συντελεστής συσχέτισης των υπολοίπων. Εάν οι τιμές είναι πλησίον του 2 σημαίνει ότι τα υπόλοιπα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Το επόμενο βήμα μετά τη δημιουργία του πίνακα ANOVA, είναι η κατασκευή του Διαγράμματος Κανονικής Κατανομής (Δ.Κ.Κ. - Normal Probability Plot), προκειμένου να ελεγχθεί εάν τα στοιχεία του δείγματος (στη συγκεκριμένη περίπτωση οι υπολογιζόμενες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις) προέρχονται από έναν πληθυσμό με κανονική κατανομή. Το Δ.Κ.Κ χρησιμοποιείται ώστε να επαληθευθεί η σημαντικότητα των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων. Στατιστικά σημαντικές θεωρούνται οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις που βρίσκονται σε ικανοποιητική απόσταση από την ευθεία του διαγράμματος. Το Σχήμα 6.6 δίνει το Δ.Κ.Κ. για την αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη.



Σχήμα 6.6: Δ.Κ.Κ. των επιδράσεων - αλληλεπιδράσεων για την αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη

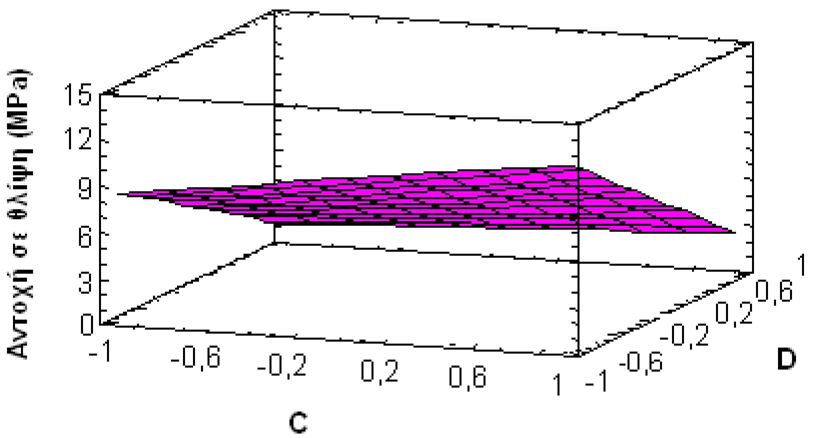
Το Δ.Κ.Κ. διαχωρίζει τις πραγματικές επιδράσεις από εκείνες που δηλώνουν απλώς θόρυβο. Είναι χρήσιμο όταν είναι διαθέσιμοι λίγοι έως και καθόλου βαθμοί ελευθερίας για την εκτίμηση των πειραματικών παραγόντων. Το βασικό σημείο είναι ότι οι επιδράσεις οι οποίες δεν είναι πραγματικές αλλά απλώς συμπτώματα θορύβου, συμπεριφέρονται ως να προήλθαν από μια κανονική κατανομή με κέντρο το σημείο 0. Το διάγραμμα λοιπόν σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι μη σημαντικές επιδράσεις να σχηματίζουν ευθεία γραμμή, ενώ οι σημαντικές να έχουν ικανοποιητική απόσταση από την γραμμή.

Η ευθεία η οποία προκύπτει με βάση τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, διέρχεται από το διάμεσο των σημείων με κλίση καθορισμένη από την περιοχή των τεταρτημορίων. Όσο πιο κοντά στην ευθεία βρίσκονται τα σημεία τόσο πιο πιθανό είναι αυτά να ακολουθούν την κανονική κατανομή, ενώ σημαντική καμπυλότητα των δεδομένων οδηγεί σε σημαντική ασυμμετρία (skewness).

Τα σημεία του διαγράμματος συμβολίζουν τις επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των παραγόντων και είναι τοποθετημένα σε ανιούσα φορά, ανάλογα με την εκάστοτε τιμή (από τη μικρότερη προς τη μεγαλύτερη). Ο οριζόντιος και ο κατακόρυφος άξονας είναι βαθμονομημένοι έτσι ώστε η συνάρτηση αθροιστικής κατανομής (cumulative distribution function) να σχηματίζει ευθεία γραμμή. Οι τιμές του οριζόντιου άξονα είναι οι κανονικοποιημένες επιδράσεις (όπως και στο Σχήμα 6.5).

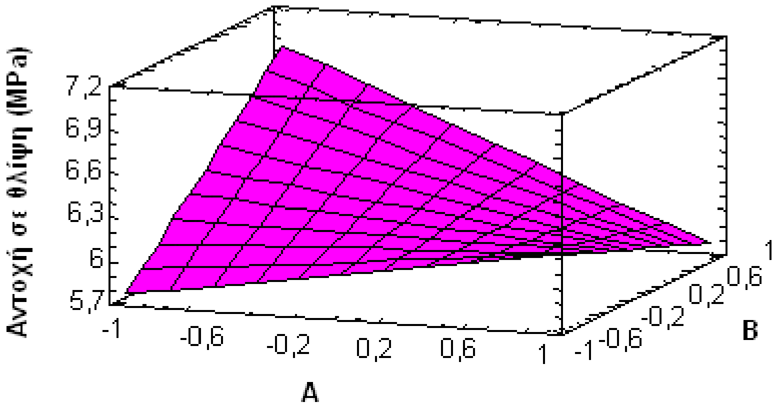
6.6 Διαγράμματα επιφάνειας απόκρισης

Τα διαγράμματα επιφάνειας απόκρισης είναι χρήσιμα για τον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης των παραγόντων πάνω στη μεταβλητή απόκρισης και για τον εντοπισμό των βέλτιστων περιοχών. Μπορούν να εμφανίζονται με 4 μορφές, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια (Σχήματα 6.7 έως 6.11). Το Σχήμα 6.7 είναι ένα διάγραμμα αλληλεπιδράσεων για δύο εκ των τεσσάρων παραγόντων (D και C) που επιδρούν στη μεταβλητή απόκρισης. Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένοι δύο παράγοντες γιατί τόσο η επίδρασή τους όσο και η αλληλεπίδρασή τους θεωρούνται σημαντικές. Οι υπόλοιποι δύο παράγοντες παραμένουν σταθεροί στις μέσες τιμές τους. Οι τιμές που λαμβάνουν οι άξονες Χ και Υ κυμαίνονται από το χαμηλότερο επίπεδο (-1) έως το υψηλότερο (+1), ενώ ο άξονας Ζ λαμβάνει τιμές της μεταβλητής απόκρισης. Όπως προκύπτει λοιπόν από το διάγραμμα αυτό η αλληλεπίδραση CD είναι σημαντική και αρνητική, γεγονός που σημαίνει ότι αύξηση της τιμής της επιφέρει μείωση στη μεταβλητή απόκρισης (αντοχής σε θλίψη).



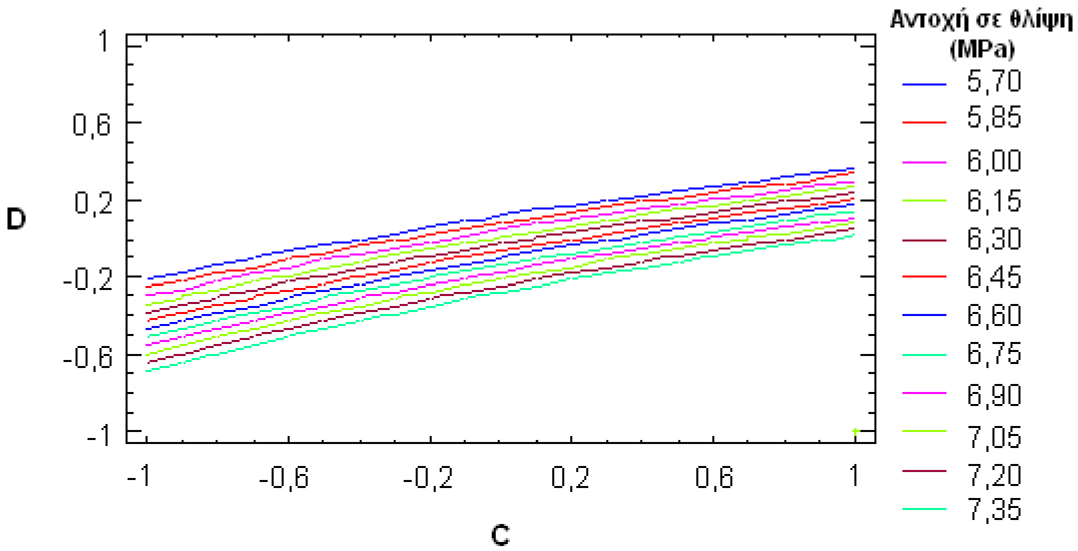
Σχήμα 6.7: Τρισδιάστατο διάγραμμα επιφάνειας απόκρισης (παράγοντες C, D)

Ενδεικτικά παρατίθεται στη συνέχεια (Σχήμα 6.8) το τρισδιάστατο διάγραμμα επιφάνειας απόκρισης για τους παράγοντες Α και Β, οι οποίοι έχουν τη μικρότερη επίδραση στην αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη. Οι υπόλοιποι δύο παράγοντες παραμένουν σταθεροί στις μέσες τιμές τους. Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, η αλληλεπίδραση ΑΒ είναι αρνητική δηλαδή αύξηση της τιμής της επιφέρει μείωση στην αντοχή σε θλίψη.



Σχήμα 6.8: Τρισδιάστατο διάγραμμα επιφάνειας απόκρισης (παράγοντες Α, Β)

Το Σχήμα 6.9 απεικονίζει την αλληλεπίδραση των παραγόντων C και D πάνω στη μεταβλητή απόκρισης υπό μορφή ισοϋψών (καμπυλών ίσων τιμών απόκρισης). Κάθε ισοϋψής απεικονίζει τους συνδυασμούς των δύο παραγόντων οι οποίοι δίνουν μια συγκεκριμένη τιμή στη μεταβλητή απόκρισης, ενώ οι υπόλοιποι δύο παράγοντες παραμένουν σταθεροί στις μέσες τιμές τους. Η τιμή της αντοχής σε θλίψη για την κάθε ισοϋψή καμπύλη, αυξάνεται από το ανώτερο προς το κατώτερο σημείο του διαγράμματος.

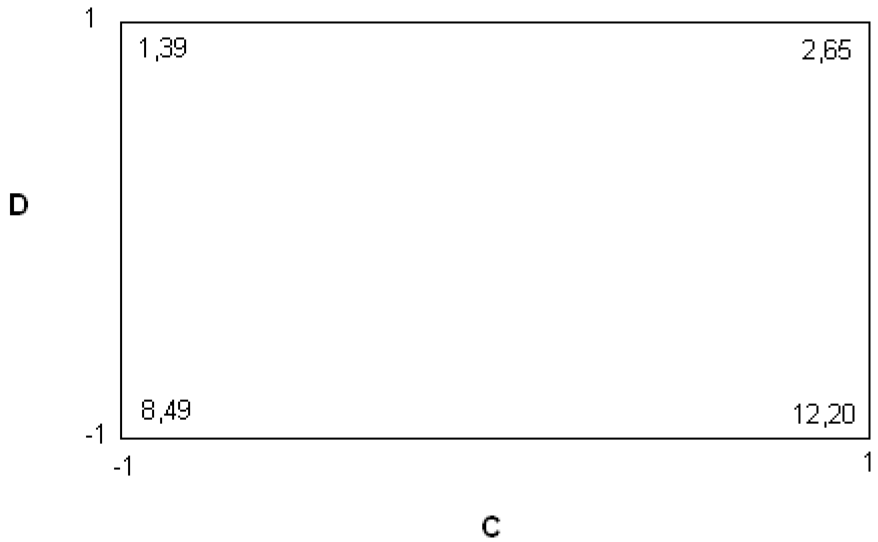


Σχήμα 6.9: Διάγραμμα ισοϋψών εκτίμησης απόκρισης

Από το Σχήμα 6.9 είναι φανερό ότι για σταθερές τιμές του παράγοντα C αύξηση του παράγοντα D επιφέρει μείωση στην αντοχή σε θλίψη, ενώ για σταθερές τιμές του παράγοντα D αύξηση του παράγοντα C επιφέρει αύξηση στην αντοχή σε θλίψη. Επομένως, η επίδραση του παράγοντα D (κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ) είναι σαφώς περισσότερο σημαντική από την επίδραση του παράγοντα C (περίοδος γήρανσης).

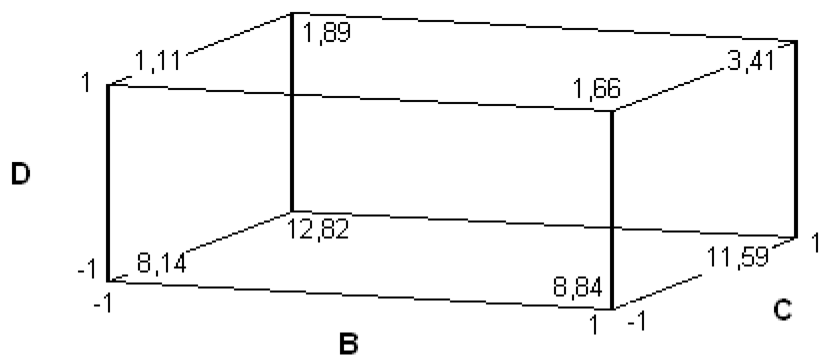
Οι πίνακες δύο δρόμων των αλληλεπιδράσεων φανερώνουν τη φυσική σημασία μιας αλληλεπίδρασης. Προκύπτουν με την εύρεση του μέσου όρου των αποκρίσεων για τα επίπεδα των παραγόντων που βρίσκονται στις άκρες του πίνακα. Με τον τρόπο αυτό οι πίνακες δείχνουν τη διαφορετική επίδραση που μπορεί να έχει το χαμηλό (ή το υψηλό) επίπεδο ενός παράγοντα στην απόκριση του συστήματος, ανάλογα με το επίπεδο στο οποίο βρίσκεται ο παράγοντας με τον οποίο αλληλεπιδρά ο πρώτος.

Το Σχήμα 6.10 απεικονίζει τον πίνακα δύο δρόμων για την αλληλεπίδραση των παραγόντων C και D, δεδομένου ότι οι πίνακες δύο δρόμων δημιουργούνται μόνο στην περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές (Κομνίτσας, 1988). Από το Σχήμα αυτό είναι φανερό ότι η υψηλότερη τιμή της αντοχής σε θλίψη προκύπτει όταν ο παράγοντας D βρίσκεται στο χαμηλότερο επίπεδο, δηλαδή όταν το κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ είναι - 0,25 mm, ενώ ο παράγοντας C στο υψηλότερο δηλαδή όταν η περίοδος γήρανσης φτάνει τις 28 ημέρες.



Σχήμα 6.10: Πίνακας δύο δρόμων για την αλληλεπίδραση CD

Το Σχήμα 6.11 απεικονίζει το κυβικό διάγραμμα για τους τρεις πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη. Η υψηλότερη τιμή της αντοχής σε θλίψη (12,82 MPa) προκύπτει όταν οι παράγοντες B και D βρίσκονται στο χαμηλό επίπεδο (διάρκεια έψησης 24 ώρες και κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ -0,25 mm, αντίστοιχα) ενώ ο παράγοντας C στο υψηλό επίπεδο (περίοδος γήρανσης 28 ημέρες). Η χαμηλότερη τιμή της αντοχής σε θλίψη (1,11 MPa) προκύπτει όταν οι παράγοντες B και C βρίσκονται στο χαμηλό επίπεδο (διάρκεια έψησης 24 ώρες και περίοδος γήρανσης 7 ημέρες, αντίστοιχα) ενώ ο παράγοντας D στο υψηλό επίπεδο (κλάσμα κόκκων της σκωρίας Η/Κ -1+0,25 mm).



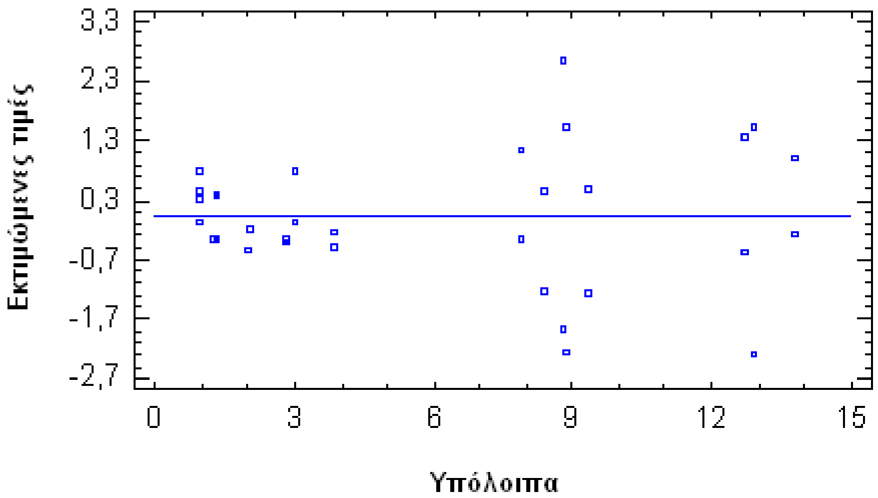
Σχήμα 6.11: Κυβικό διάγραμμα

6.7 Διαγνωστικό διάγραμμα

Το Σχήμα 6.12 παρουσιάζει τη γραφική παράσταση των υπολοίπων συναρτήσει των προβλεπόμενων τιμών, όσον αφορά στη μεταβλητή απόκρισης. Κάθε μη τυχαίος σχεδιασμός μπορεί να είναι μια ένδειξη ότι το μοντέλο που έχει επιλεγεί δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα. Το διαγνωστικό διάγραμμα λοιπόν, είναι χρήσιμο στην ανίχνευση περιοχών ετερογένειας (heteroscedasticity), δηλαδή των περιοχών εκείνων όπου οι μετρήσεις διαφοροποιούνται σημαντικά (παρουσιάζονται ανωμαλίες) σε σχέση με αυτές που μετρώνται σε άλλες περιοχές.

Για παράδειγμα, αναφέρεται ότι στη μεταλλουργία διαφοροποιήσεις στη σύσταση του μεταλλεύματος μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στις μεταλλουργικές καμίνους, οι οποίες έχουν σχεδιαστεί να λειτουργούν για μια συγκεκριμένη σύσταση τροφοδοσίας. Επιπλέον, διαφοροποιήσεις στη διαπερατότητα ενός ρεζερβουάρ πετρελαίου έχει επιπτώσεις στην αποτελεσματικότητα πολλών μεθόδων άντλησης. Στην κλασσική γεωστατιστική για τον εντοπισμό τέτοιων ανωμαλιών ως προς τη μέση τιμή μιας μεταβλητής και την τυπική της απόκλιση, χρησιμοποιείται η στατιστική του κινούμενου μέσου. Η περιοχή χωρίζεται σε πλαίσια (παράθυρα) ίσου μεγέθους και τα δεδομένα κάθε πλαισίου αναλύονται στατιστικά.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ετερογένεια σχετίζεται με τις τιμές που αναμένονται όταν μεταβάλλεται η διασπορά και η μέση τιμή μιας εξαρτημένης μεταβλητής. Αν τα σημεία σχηματίζουν ένα χοανοειδές σχήμα τότε υπάρχει ένδειξη σημαντικής ετερογένειας. Η διακύμανση των υπολοίπων διαφοροποιείται όταν αλλάζουν οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής. Εάν το μοντέλο είναι ικανοποιητικό τότε τα υπόλοιπα θα πρέπει να έχουν ικανοποιητικό εύρος και διασπορά όπως φαίνεται να ισχύει στο Σχήμα 6.12. Η οριζόντια γραμμή στο κέντρο του διαγράμματος προσδιορίζει τη μέση τιμή του εύρους των τιμών των υπολοίπων.



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα εκτιμώμενων τιμών - υπολοίπων

6.8 Εξίσωση παλινδρόμησης

Με βάση τα αποτελέσματα του πειραματικού σχεδιασμού και τον προσδιορισμό των στατιστικώς σημαντικών κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων, προκύπτει ότι η απόκριση (αντοχή σε θλίψη) των παραγόμενων γεωπολυμερών μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση παλινδρόμησης:

$$Y = 6,18 + (-8,32/2)*X_4 + (2,49/2)*X_3 + (-1,23/2)*X_3*X_4 \quad [6.1]$$

Όπου:

Y: απόκριση

6,18: μέση τιμή αντοχής

-8,32: κύρια επίδραση D

2,49: κύρια επίδραση C

-1,23: αλληλεπίδραση CD

X_3 και X_4: -1 ή +1, ανάλογα με το επίπεδο που εξετάζεται κάθε παράγοντας C ή D.

Οι τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση [6.1] συμφωνούν με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία. Αυτό είναι φανερό από τον Πίνακα 6.4, όπου απεικονίζονται οι πραγματικές τιμές, οι τιμές που προκύπτουν μέσω της εξίσωσης 6.1 καθώς και η μεταξύ τους απόκλιση. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας την εξίσωση αυτή μπορούν να εκτιμηθούν με πολύ καλή ακρίβεια οι αναμενόμενες αντοχές των γεωπολυμερών που προκύπτουν. Οι συντελεστές που χρησιμοποιούνται για την εξίσωση παλινδρόμησης είναι εκείνοι οι οποίοι εμφανίζουν τις πιο σημαντικές στατιστικές επιδράσεις. Οι υπόλοιπες οι οποίες έχουν και την μικρότερη επίδραση στις τιμές της μεταβλητής απόκρισης, θεωρούνται αμελητέες και δεν λαμβάνονται υπόψιν στην εξίσωση παλινδρόμησης.

Πίνακας 6.4: Σύγκριση πραγματικών και υπολογιζόμενων τιμών της αντοχής σε θλίψη (MPa)

α/α	*Πραγματικές τιμές*	*Υπολογιζόμενες τιμές*	*Διαφορά*
1	8,29	8,48	0,19
2	8,50	8,48	-0,02
3	7,99	8,48	0,49
4	9,18	8,48	-0,70
5	0,90	1,39	0,49
6	1,71	1,39	-0,32
7	1,32	1,39	0,07
8	1,62	1,39	-0,23
9	12,53	12,20	-0,33
10	14,18	12,20	-1,98
11	13,11	12,20	-0,91
12	8,99	12,20	3,21
13	1,33	2,65	1,32
14	3,47	2,65	-0,82
15	2,45	2,65	0,20

16	3,36	2,65	-0,71

7. Ορυκτολογική μελέτη γεωπολυμερών

Ο καθορισμός των νέων φάσεων που σχηματίζονται κατά το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά την κατανόηση των μηχανισμών του φαινομένου. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές όπως η περίθλαση ακτίνων-Χ (X Ray Diffraction- XRD) και η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR).

7.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανακαλύφθηκε από τον C.W. Rontgen το 1895. Η πλήρης απόδειξη της κυματικής μορφής των ακτίνων-Χ δόθηκε από τον M.V. Laue το 1912 με την περίθλασή τους πάνω σε κρυστάλλους. Έτσι ως ακτίνες-Χ εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ 0,1 και 100 A^o περίπου (1 A^o = 10^{-8} cm).

Ακτίνες-Χ δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη ταχύτητα ή άλλες ακτίνες-Χ, προσπίπτουν σε ένα σώμα και διακρίνονται ως προς τον μηχανισμό γένεσής τους κυρίως σε 2 κατηγορίες: τις ακτίνες-Χ συνεχούς και χαρακτηριστικού φάσματος.

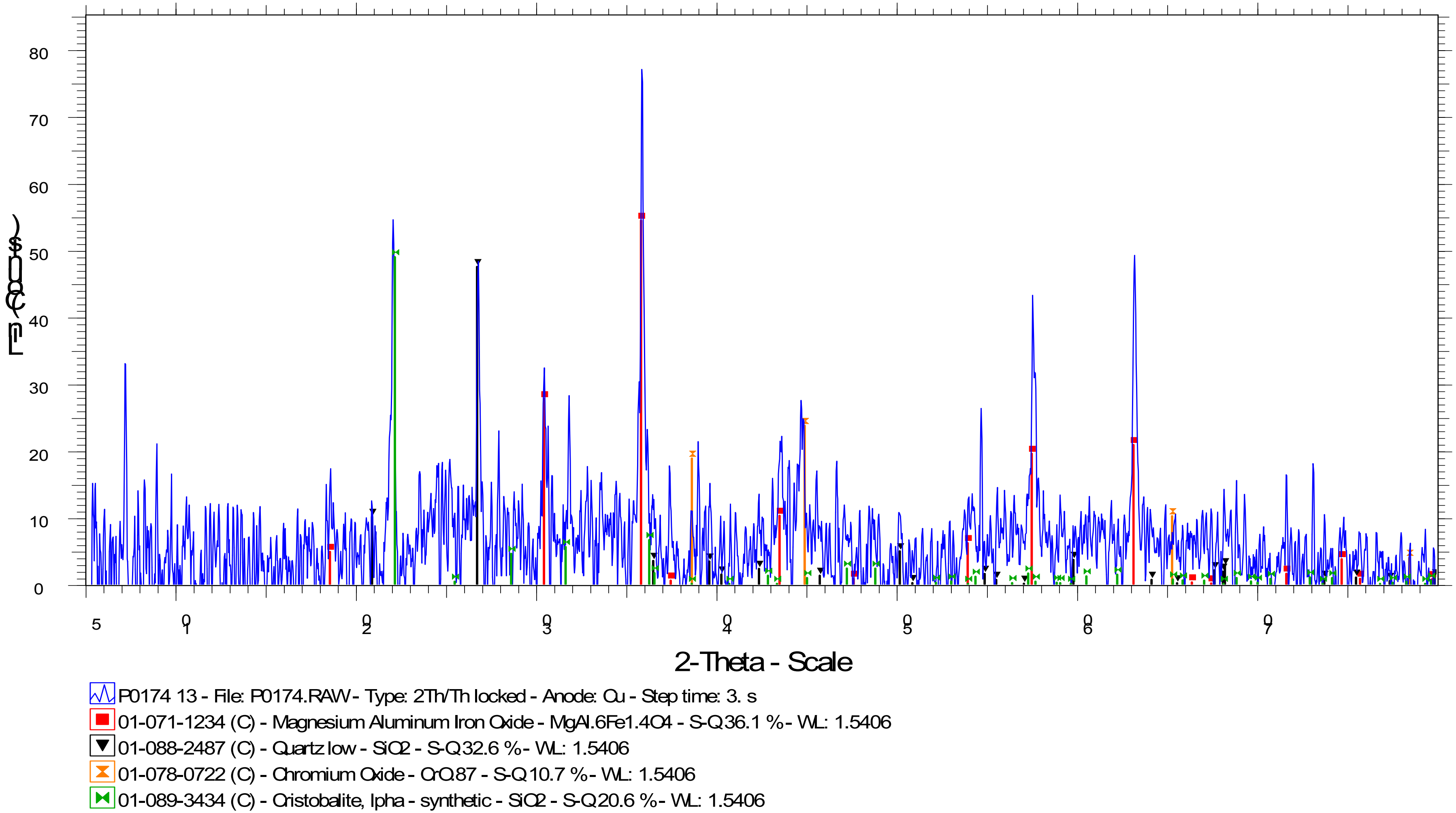
Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει σαν αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-Χ. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδανύει ακτίνες-Χ είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του.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

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται ως αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών υλικών. Είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων ορυκτών που πιθανόν να βρίσκονται σε ένα δείγμα και παρέχει πληροφορίες για τον βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο άμορφης φάσης.

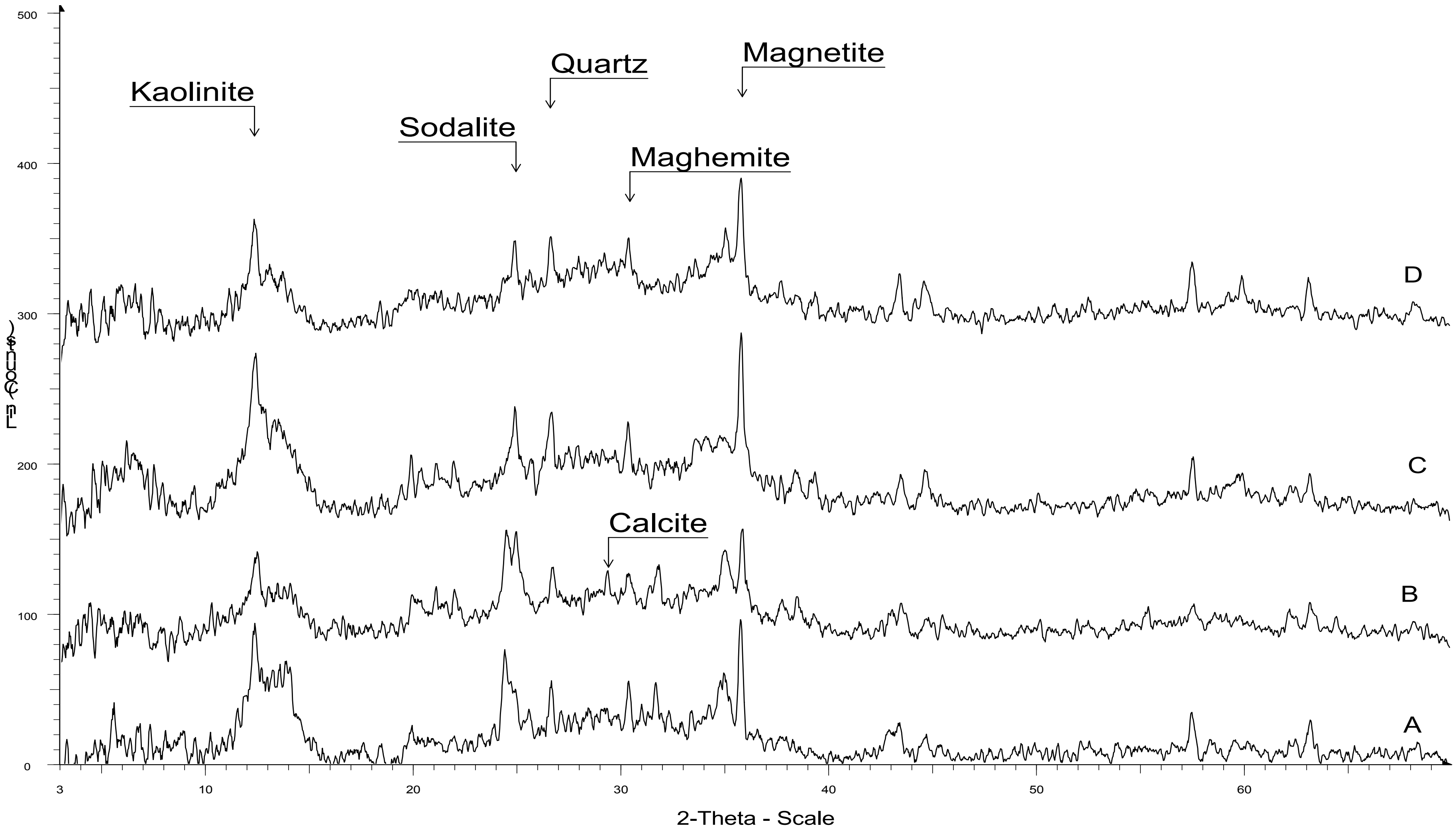
Παρά το γεγονός ότι η άμορφη σε γενικές γραμμές φύση των γεωπολυμερών καθιστά δύσκολη τη μελέτη της δομής τους με XRD, η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε σε κάποια αντιπροσωπευτικά δείγματα των γεωπολυμερών που κατασκευάστηκαν. Σκοπός είναι να προσδιορισθούν νέες φάσεις που σχηματίζονται κατά την ανάμιξη των αντιδραστηρίων και να γίνουν κάποιες υποθέσεις όσον αφορά το μηχανισμό του γεωπολυμερισμού.

Για την ορυκτολογική ανάλυση με XRD επιλέχθηκαν τέσσερα δείγματα, δύο εκ των οποίων αντιστοιχούν στα δοκίμια στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες (όσον αφορά την αντοχή τους σε θλίψη) και τα υπόλοιπα δύο στις πειραματικές συνθήκες που απέδωσαν ελάχιστη αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη. Αρχικά τα δείγματα λειοτριβήθηκαν με τη βοήθεια εργαστηριακού σφαιρόμυλου και έπειτα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς προκειμένου να αναλυθούν. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 που χρησιμοποιεί λυχνία Cu με φάσμα σάρωσης από 3° έως 70° 2-theta, βήμα 0.03^{o} και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για το δείγμα της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων. Χαρακτηριστικά διαγράμματα ακτιναναλύσεων για τα δείγματα γεωπολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.2.



Σχήμα 7.1: Ανάλυση XRD δείγματος σκωρίας



Σχήμα 7.2: Διαγράμματα ακτιναναλύσεων για τα δείγματα γεωπολυμερών (A:60 ^{o}C/24 h/7 d/[-1+0,25 mm], B:60 ^{o}C/24 h/28 d/[-1+0,25 mm], C:60 ^{o}C/48 h/28 d/[-0,25 mm], D:80 ^{o}C/48 h/28 d/[-0,25 mm])

Στη σκωρία διαπιστώθηκαν:

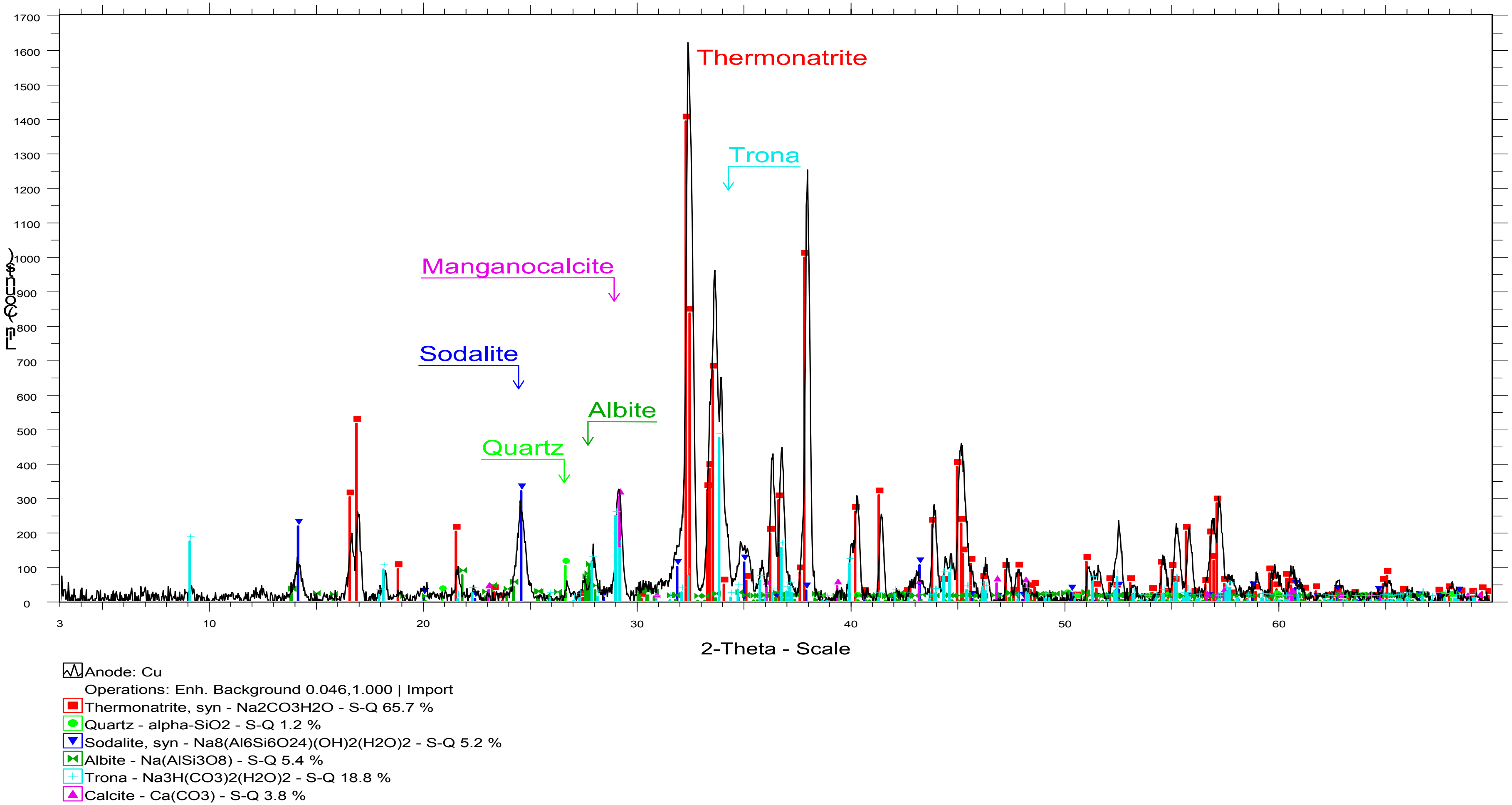
- Μικτά οξείδια μαγνησίου - αλουμινίου - σιδήρου, Magnesium Aluminum Iron Oxide [$MgAl_{0.6}Fe_{1.4}O_4$]
- Χαλαζίας - Quartz low [SiO_2]
- Οξείδιο του χρωμίου - Chromium Oxide [$CrO_{0.87}$]
- Χριστοβαλίτης, Cristobalite lpha-synthetic [SiO_2]

Συνεπώς, η σκωρία έχει τυπική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στην οποία τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά είναι ο χαλαζίας, τα οξείδια του χρωμίου και τα μικτά οξείδια μαγνησίου - αλουμινίου - σιδήρου.

Σε όλα τα δοκίμια των γεωπολυμερών που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκαν σχεδόν οι ίδιες ορυκτολογικές φάσεις (Σχήμα 7.2) με κύριο χαρακτηριστικό την ύπαρξη καολινίτη, μαγνητίτη και χαλαζία. Παρατηρείται επίσης δευτερογενής σχηματισμός συνθετικού σοδάλιθου και μαγκεμίτη. Ο χαλαζίας που εμφανίζεται στα γεωπολυμερή προέρχεται κυρίως από τη σκωρία, όπως και ο μαγνητίτης και ο φαϋαλίτης. Ο καολινίτης δεν έχει αντιδράσει πλήρως κατά τις αντιδράσεις σχηματισμού των γεωπολυμερων, γι' αυτό και επανεμφανίζεται στα δείγματα που εξετάστηκαν.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι ο αρχικός όγκος νερού που χρησιμοποιείται καθώς και οι ένυδρες φάσεις που σχηματίζονται, επηρεάζουν την τελική αντοχή των γεωπολυμερών. Εφόσον χρησιμοποιείται περίσσεια νερού ή η ποσότητα νερού δεν καταναλώνεται κατά την ενυδάτωση, τότε το ελεύθερο νερό πιθανόν να εξατμιστεί και σε υψηλές θερμοκρασίες θα εμφανίζονται πόροι ή ρωγμές ή άλατα στην επιφάνεια των γεωπολυμερών.

Το Σχήμα 7.3 δείχνει την ανάλυση με XRD των αλάτων που σχηματίζονται στην επιφάνεια των γεωπολυμερών κατά την περίοδο γήρανσης. Παρατηρείται ότι εκτός του σοδαλίθου που σχηματίζεται και στα αρχικά δοκίμια, παρατηρείται η εμφάνιση συνθετικού θερμονατρίτη, τρόνας, ασβεστίτη και αλβίτη.



Σχήμα 7.3: Διάγραμμα ακτινανάλυσης σκόνης γεωπολυμερών

7.1.1 Σοδάλιθος

Ο σοδάλιθος είναι ένα σπάνιο ορυκτό το οποίο συμμετέχει σε σχηματισμό πετρωμάτων. Σχηματίζεται κυρίως σε πετρώματα νεφελινικών συηνιτών και φωνολίθων, όπως επίσης σε μετασωματωμένα ασβεστολιθικά πετρώματα και σε κοιλότητες όπου έχει αποτεθεί ηφαιστειακό υλικό (http://www.minweb.co.uk/silicates/sodalite.html).

Ο κλασσικός χημικός του τύπος είναι $Na_4Al_3(SiO_4)_3Cl$ και αποτελείται από ένα αλουμινο-πυριτικό πλέγμα, με ισάριθμη παρουσία τετραέδρων SiO_4 και AlO_4. Οι δακτύλιοι των τετράεδρων σχηματίζουν κανάλια τα οποία φιλοξενούν τα ιόντα νατρίου και χλωρίου. Τα ιόντα του νατρίου περιβάλουν τα ιόντα του χλωρίου σε μια τετραεδρική διάταξη. Στο Σχήμα 7.4 απεικονίζονται καθαροί κρύσταλλοι σοδαλίθου με περοβσκίτη (perovskite).

Σχήμα 7.4: Καθαροί κρύσταλλοι σοδαλίθου με περοβσκίτη

Ο συνθετικός σοδάλιθος, $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2(H_2O)_2$, ο οποίος ανιχνεύτηκε στα γεωπολυμερή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, περιέχει OH^- αντί Cl^- στο πλέγμα του όπως επίσης και H_2O. Τα ιόντα υδροξυλίων προέρχονται από το NaOH το οποίο αντιδρά με τον καολινίτη, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [7.1]:

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

Ο σοδάλιθος, του οποίου ο σχηματισμός φαίνεται να ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες θέρμανσης, αποτελεί βασικό συστατικό της απόκτησης αντοχής στα γεωπολυμερή λαμβάνοντας υπόψη ότι η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs (όταν περιέχει Cl) κυμαίνεται μεταξύ 5,5 - 6 αλλά και επειδή λειτουργεί ως συνδετικό υλικό μεταξύ των αδρανών κόκκων. Αναφέρεται για λόγους σύγκρισης ότι η σκληρότητα του χαλαζία στην ίδια κλίμακα είναι 7.

7.1.2 Μαγνητίτης

Ο μαγνητίτης, Fe_2O_3, οφείλει το όνομά του στη χαρακτηριστική μαγνητική του ιδιότητα. Είναι μέλος της ομάδας των σπινελίων (spinel group) με τύπο $A(B)_2O_4$, όπου τα A και B αντιπροσωπεύουν συνήθως διαφορετικά ιόντα μετάλλων τα οποία καταλαμβάνουν διαφορετικές θέσεις στην κρυσταλλική δομή. Στην περίπτωση του μαγνητίτη το μέταλλο A είναι ο Fe^{+2} και το μέταλλο B ο Fe^{+3}, δηλαδή εμφανίζονται δύο ιόντα μετάλλων σε δύο συγκεκριμένες θέσεις. Η διάταξη αυτή προκαλεί μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ των διαφορετικών ιόντων σιδήρου και αυτό το ηλεκτρικό άνυσμα (vector) δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο. Ο μαγνητίτης αποτελεί σημαντική πηγή μεταλλεύματος σιδήρου και διαλύεται αργά σε υδροχλωρικό οξύ.

Οι κρύσταλλοι του μαγνητίτη είναι οκταεδρικοί, χωρίς σχισμό και με σκληρότητα 5,5-6,5 στην κλίμακα Mohs. Ο μαγνητίτης εμφανίζεται είτε ως συμπαγής είτε ως κοκκώδης σε μεταμορφωμένα και ιζηματογενή πετρώματα, καθώς και σε προσχωσιγενείς σχηματισμούς (http://www.mineralsocal.org/bulletin/2001/2001_aug.htm).

7.1.3 Μαγκεμίτης

Ο μαγκεμίτης, γ-Fe_2O_3, σχηματίζεται από οξείδωση σπινελίων (είτε με την πάροδο του χρόνου είτε σε χαμηλή θερμοκρασία) που περιέχουν σίδηρο, κοινώς μαγνητίτη ή τιτανομαγνίτη. Επίσης μπορεί να σχηματιστεί σχετικά εύκολα από γκαιτίτη σε όξινα θειϊκά εδάφη (Grogan et al., 2003). Εμφανίζεται σε γρανιτικά και άλλα πυριγενή πετρώματα ενώ έχει σκληρότητα 6 σε κλίμακα Mohs (http://webmineral.com/data/Maghemite.shtml).

Ο μαγκεμίτης συναντάται σε πολύ μικρές ποσότητες, ενώ συνήθως σχηματίζεται ως συμπαγές προϊόν μετατροπής στην επιφάνεια του μαγνητίτη. Η κρυσταλλική μορφή του είναι πολύ σπάνια - συνήθως παρατηρούνται μικροσκοπικά βελονοειδή οκτάεδρα.

7.1.4 Φαϋαλίτης

Ο φαϋαλίτης, Fe_2SiO_4, οφείλει το όνομά του στο νησί Fayal στις Αζόρες. Είναι πλούσιος σε σίδηρο και μαζί με τον φορστερίτη (Mg_2SiO_4) ο οποίος είναι πλούσιος σε μαγνήσιο, είναι γνωστά σαν ολιβίνες. Ο φαϋαλίτης λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε σίδηρο εμφανίζει υψηλό δείκτη διάθλασης, είναι βαρύτερος και πιο σκουρόχρωμος από τον φορστερίτη.

Ο φαϋαλίτης συναντάται σε πυριγενή πετρώματα πλούσια σε σίδηρο και μαγνήσιο. Τα ορυκτά της ομάδας του ολιβίνη, γενικότερα, έχουν υψηλό σημείο τήξης και είναι τα πρώτα ορυκτά που κρυσταλλώνονται από ένα σιδηρο-μαγνησιούχο μάγμα. Αρχικά κρυσταλλώνεται ο ολιβίνης, ενώ άλλα ορυκτά όπως οι πυρόξενοι, μόλις αρχίζουν να σχηματίζονται. Εξάλλου η γρήγορη κρυστάλλωση του ολιβίνη είναι και ο λόγος για τον οποίο η λιωμένη λάβα μπορεί να περιέχει κρυσταλλωμένους κόκκους ολιβίνη. Ο φαϋαλίτης μπορεί να βρίσκεται επίσης και σε σιδηρονικελιούχους μετεωρίτες με τη μορφή μεγάλων κρυστάλλων, που σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να καταλαμβάνουν περισσότερο από το 50% του όγκου των μετεωριτών (http://mineral.galleries.com/ minerals/silicate/fayalite/fayalite.htm).

7.1.5 Θερμονατρίτης - Τρόνα

Ο θερμονατρίτης, $Na_2CO_3.(H_2O)$, οφείλει το όνομά του στο γεγονός ότι σχηματίζεται από ξηρή σόδα. Είναι μέλος της ομάδας των ορυκτών του ανθρακικού νατρίου, η οποία αποτελείται επιπλέον από τα ορυκτά νατρίτης (natrite γ- Na_2CO_3) nahcolite ($NaHCO_3$), wegscheiderite ($Na_5H_3(CO_3)_4$), ένυδρο ανθρακικό νάτριο (natron $Na_2CO_3.10(H_2O)$) και τρόνα (trona $Na_3H(CO_3)_2{\cdot}2H_2O$) (webmineral.com/data/ Thermonatrite.shtml). Τα Σχήματα 7.5 και 7.6 απεικονίζουν κρυστάλλους θερμονατρίτη.

Σχήμα 7.5: Κοκκώδης θερμονατρίτης (Vesuvius, Campania, Italy)

Σχήμα 7.6: Μήτρα nacaphite ($Na_2Ca(PO_4)F$ με λευκούς κρυστάλλους θερμονατρίτη (Ρωσία)

Ο θερμονατρίτης σχηματίζεται στα γεωπολυμερή μέσω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης λόγω περίσσειας υδροξειδίου του νατρίου, σύμφωνα με την αντίδραση [7.2]:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \qquad [7.2]$$

Έχει σκληρότητα 1 και γενικότερα συναντάται κοντά σε αλμυρές λίμνες ως προϊόν εξάτμισης ή σε άγονα εδάφη. Τόσο το ένυδρο ανθρακικό νάτριο όσο και το ορυκτό τρόνα μετατρέπονται σε θερμονατρίτη σε συνθήκες μερικής αφυδάτωσης (π.χ. με την επίδραση του αέρα).

Το ορυκτό τρόνα είναι ίσως το πιο γνωστό από τα μέλη της ομάδας του ανθρακικού νατρίου με σκληρότητα 2,5 - 3 ενώ ο σχηματισμός του στην επιφάνεια των γεωπολυμερών οφείλεται στην αντίδραση [7.3]:

$$3NaOH + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Na_3(CO_3)(HCO_3)\cdot 2H_2O \qquad [7.3]$$

Τα ορυκτά της ομάδας του ανθρακικού νατρίου είναι δύσκολο να διακριθούν μεταξύ τους εκτός και αν παρατηρούνται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι. Όλα τα μέλη υπόκεινται σε αφυδάτωση και/ή ενυδάτωση σε μερικό βαθμό και για το λόγο αυτό πρέπει να αποθηκεύονται σε σφραγισμένα δοχεία. Επίσης μπορούν να σχηματιστούν ως κρούστα στα τοιχώματα σπηλαίων ή ορυχείων ή ακόμη και σε ξηρές περιοχές (http://mineral.galleries.com/minerals/ carbonat/trona/trona.htm).

7.1.6 Αλβίτης

Ο αλβίτης είναι ο Na-άστριος με χημικό τύπο $NaAlSi_3O_8$ και αποτελεί ακραίο μέλος της σειράς των πλαγιοκλάστων, η οποία περιλαμβάνει τους αστρίους με χημική σύσταση από καθαρό $NaAlSi_3O_8$ έως καθαρό $CaAl_2Si_2O_8$ (ανορθίτης). Τα διάφορα πλαγιόκλαστα διακρίνονται μεταξύ τους από τη διαβάθμιση που εμφανίζουν στο δείκτη διάθλασης, την πυκνότητά τους και διάφορα άλλα οπτικά χαρακτηριστικά.

7.2 Τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Η τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) είναι μια αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό της χημικής δομής των ανόργανων ενώσεων, μέσω καταγραφής της απορρόφησης ακτινοβολίας διαφόρων υπέρυθρων μηκών κύματος. Αυτές οι ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν συγκεκριμένα μοριακά στοιχεία αλλά και δομές. Η FTIR μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για τον ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών (στερεών, υγρών ή αερίων) που περιέχονται σε ένα άγνωστο μίγμα.

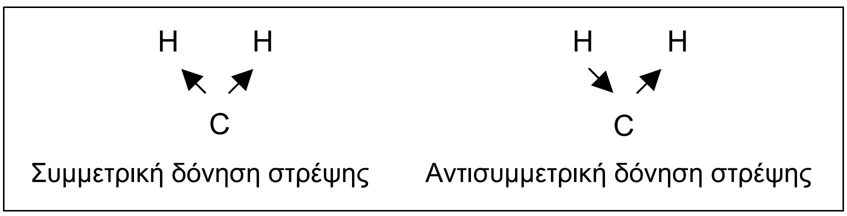
Το φάσμα της FTIR για τις καθαρές ενώσεις είναι γενικά μοναδικό και παρομοιάζεται με μοριακό αποτύπωμα, ενώ οι οργανικές ενώσεις εμφανίζουν πολύ πλούσιο και λεπτομερές φάσμα σε αντίθεση με τις ανόργανες των οποίων το φάσμα είναι αρκετά πιο απλό. Για τον προσδιορισμό ασυνήθιστων ενώσεων, η τεχνική FTIR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

Το φάσμα διαφόρων ενώσεων εξηγείται βάσει γνωστών ζωνών συχνοτήτων. 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.

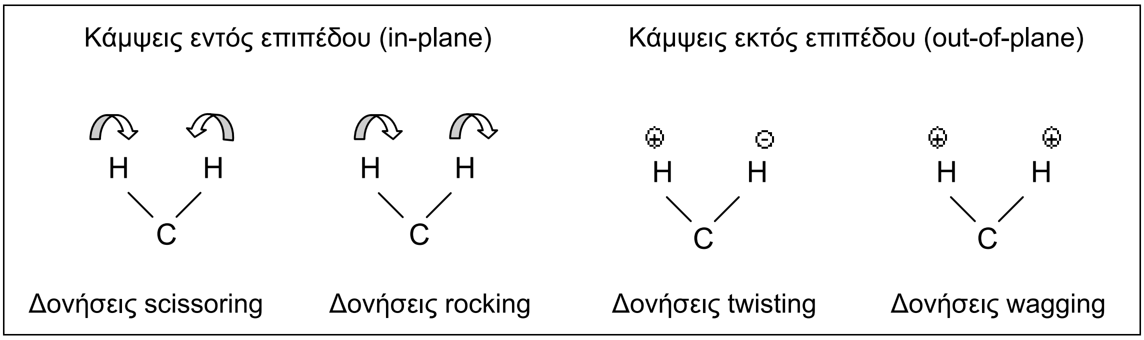
Οι χημικοί δεσμοί μερικές φορές μπορεί να σχετίζονται με περισσότερες από μια ζώνες απορρόφησης. Δηλαδή δύο ή περισσότεροι χημικοί δεσμοί συνήθως απορροφούν στην ίδια περιοχή και μπορούν να διαχωριστούν μεταξύ τους μέσω άλλων χαρακτηριστικών υπέρυθρων ζωνών, οι οποίες εμφανίζονται σε περιοχές που δεν αλληλεπικαλύπτονται.

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 μοριακές σκελετικές αλυσίδες μορίων, π.χ. C-C-C-C. Οι ζώνες απορρόφησης μπορούν επίσης να προκύψουν από δονήσεις στρέψης (stretching vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές του μήκους του δεσμού (Σχήμα 7.7) ή από δονήσεις κάμψης (deformation ή bending vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές της γωνίας του δεσμού (Σχήμα 7.8). Κάθε μια από τις δονήσεις αυτές, σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να προκύπτει από συμμετρικές (symmetric) ή αντισυμμετρικές (asymmetric) δονήσεις.

Όλα τα παραπάνω αποσαφηνίζονται στα Σχήματα 7.7 και 7.8, όπου απεικονίζονται οι τρόποι δόνησης της ομάδας του μεθυλενίου CH_2. Γενικότερα κάθε άτομο που ενώνεται με άλλα δύο άτομα, δηλαδή κάθε ομάδα της μορφής AX_2 (π.χ. NH_2, NO_2) θα υφίσταται συγκρίσιμες δονήσεις.



Σχήμα 7.7: Τρόποι δονήσεων στρέψης του CH_2



Σχήμα 7.8: Τρόποι δονήσεων κάμψης του CH_2

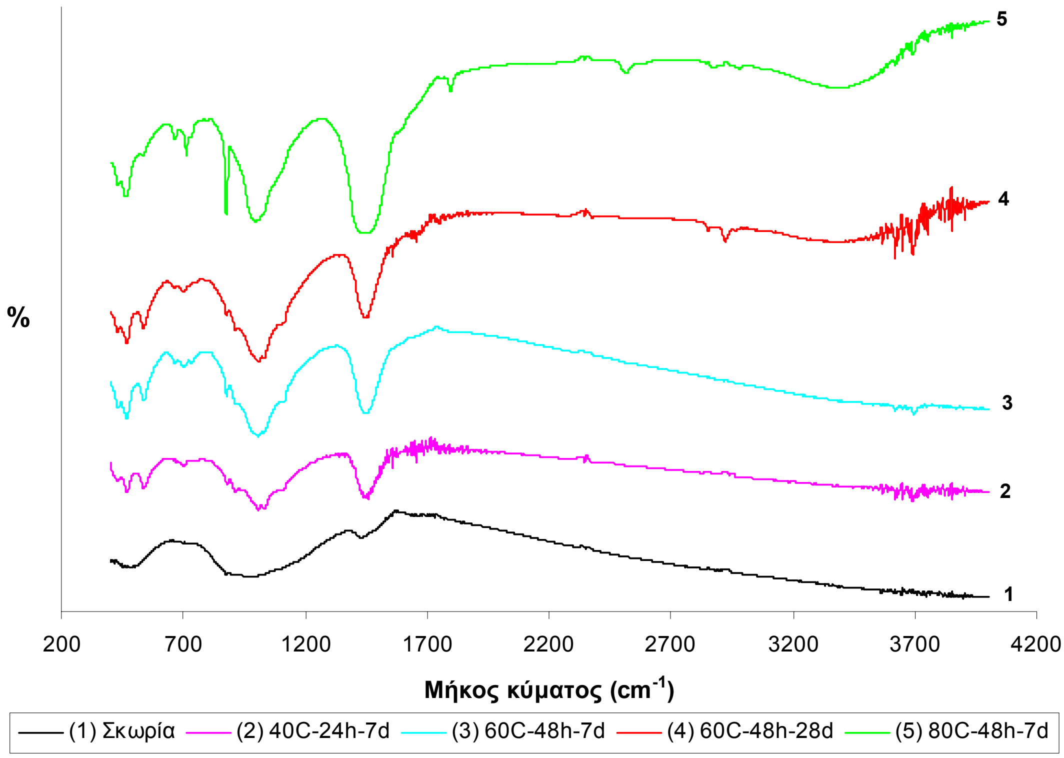
Οι ζώνες δόνησης λόγω στρέψης των χημικών δεσμών εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες από εκείνες που οφείλονται σε κάμψη. Αυτό συμβαίνει διότι απαιτείται περισσότερη ενέργεια προκειμένου να στραφεί η ομάδα των μορίων παρά να καμφθεί, δεδομένου ότι η δύναμη του δεσμού αντιτίθεται στην αλλαγή. Γενικότερα οι δονήσεις των μορίων πραγματοποιούνται συλλογικά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις διαχωρίζονται σε δονήσεις τμημάτων 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 Ν άτομα, θα εμφανίζει 3Ν - 5 θεμελιώδεις δονήσεις. Ένα μη γραμμικό μόριο με Ν άτομα θα εμφανίζει 3Ν - 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, ενώ αναμένεται να μειωθεί με την αύξηση της μάζας των ανάλογων ατόμων. Για παράδειγμα, όσον αφορά στους δεσμούς η συχνότητα δόνησης αυξάνει με την 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 (Socrates, 2001).

Η απουσία μιας συγκεκριμένης ζώνης απορρόφησης από το φάσμα μπορεί να οφείλεται είτε στο γεγονός ότι απουσιάζει ο συγκεκριμένος χημικός δεσμός από το δείγμα, είτε στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του χημικού δεσμού είναι πολύ χαμηλή και δεν μπορεί να αποδώσει ικανοποιητικά σήματα υψηλής έντασης ώστε να ανιχνευτούν. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η καθαρότητα του δείγματος που εξετάζεται. Όσα πιο πολλά συστατικά έχει ένα δείγμα τόσο πιο πολύπλοκο είναι το φάσμα και επομένως πιο δύσκολη η ανάλυση.

Για την προετοιμασία των στερεών δειγμάτων χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι, αφού προηγουμένως τα δείγματα λειοτριβηθούν έως ότου γίνουν σκόνη. Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο η σκόνη του δείγματος αναμιγνύεται με βρωμιούχο κάλιο KBr (το οποίο είναι διαυγές κατά την υπέρυθρη φασματοσκοπία) ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα. Η μάζα αυτή στη συνέχεια συμπιέζεται σε λεπτούς σβώλους (pellets) που μπορούν να αναλυθούν. Εναλλακτικά, σύμφωνα με τη δεύτερη μέθοδο τα στερεά δείγματα μπορούν να διαλυτοποιηθούν σε διαλύτη, όπως π.χ. χλωριούχο μεθυλένιο. Στην συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται αφήνοντας πίσω του ένα λεπτό στρώμα του αρχικού υλικού στην πλάκα. Αυτό καλείται στρώμα χύτευσης και συνήθως χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των πολυμερών.

Για την ανάλυση μέσω της τεχνικής FTIR χρησιμοποιήθηκε σκόνη δείγματος από τέσσερα δοκίμια γεωπολυμερών καθώς και δείγμα σκωρίας ηλεκτροκαμίνων, ενώ για την προετοιμασία των δειγμάτων ακολουθήθηκε ο πρώτος εκ των δύο προαναφερόμενων τρόπων. Στην συνέχεια 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 Σχήμα 7.9 απεικονίζονται τα φάσματα των γεωπολυμερών που εξετάστηκαν.



Σχήμα 7.9: Απεικόνιση φάσματος FTIR σκωρίας και γεωπολυμερών

Οι διαφορές μεταξύ των συχνοτήτων απορρόφησης όσον αφορά στη σκωρία και τα γεωπολυμερή, αποδεικνύουν τους μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού. Οι ζώνες απορρόφησης στα ~ 530 cm^{-1} οφείλονται σε κάμψεις Si – O εκτός επιπέδου, ενώ οι ζώνες απορρόφησης στα 450 - 465 cm^{-1} οφείλονται σε κάμψεις Si – O εντός επιπέδου και σε δεσμούς Al – O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα. Οι ζώνες απορρόφησης στα ~ 680 cm^{-1} υποδηλώνουν την ύπαρξη δεσμών AlO_2. Το τετραεδρικό αλουμίνιο μπορεί επίσης να ανιχνευτεί από την παρουσία μικρών ζωνών απορρόφησης στα ~ 800 cm^{-1} λόγω συμμετρικών δονήσεων στρέψης του Al – O (Phair and Van Deventer, 2002). Η αλλαγή του αριθμού σύνταξης του Al από 6 σε 4 προκαλεί τις κορυφές που εμφανίζονται περίπου στα 850 cm^{-1} (Van Jaarsveld et al., 2002).

Η ευρεία ζώνη απορρόφησης της σκωρίας στα 942 cm^{-1} έχει μετατοπιστεί στα γεωπολυμερή στα 990 cm^{-1}, λόγω δονήσεων στρέψης του δεσμού T – O – Si (T: Si ή Al) (950-1200 cm^{-1}). Οι ζώνες απορρόφησης στα 1088 και 1094 cm^{-1} αποδίδονται σε αντισυμμετρικές δονήσεις στρέψης των δεσμών Al – O και Si – O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα (Madani, 1990). Αυτές οι ζώνες αποτελούν κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερών και προσδιορίζουν την έκταση της πολυσυμπύκνωσης ή της ενσωμάτωσης του αργιλίου με ταυτόχρονη μείωση της ενέργειας της ζώνης (Phair and Van Deventer, 2002).

Οι ευρείες ζώνες απορρόφησης περίπου στα 1450 cm^{-1} αναφέρεται ότι οφείλονται σε ενανθράκωση (Yousuf et al., 1993) ή στην παρουσία Na_2CO_3. Εφόσον χρησιμοποιείται περίσσεια Na κάποια ποσότητα μπορεί να μεταβεί στην επιφάνεια όπου και ενανθρακώνεται (Barbosa et al., 1999). Η μικρή ζώνη απορρόφησης στα 2504 cm^{-1} που εμφανίζεται στα γεωπολυμερή τα οποία έχουν θερμανθεί στους 80 ^oC, πιθανόν να οφείλεται σε ιόντα HCO^-_3 (Socrates, 2001).

8. Δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας

Σύμφωνα με τον Davidovits (Davidovits et al., 1990), όπως αναφέρεται και στο πρώτο κεφάλαιο, τα γεωπολυμερή μπορεί να παρουσιάζουν χαρακτηριστική αντίσταση στην προσβολή με οξέα η οποία είναι μεγαλύτερη της αντίστασης που παρουσιάζει το τσιμέντο Portland, όπως επίσης και χαμηλή διαπερατότητα.

Οι δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας θεωρούνται απαραίτητες για τον προσδιορισμό της ακινητοποίησης / στερεοποίησης διαφόρων επικίνδυνων ιόντων στα γεωπολυμερικά συστήματα. Προηγούμενες έρευνες (Khalil and Merz, 1994; Van Jaarsveld et al., 1999) έχουν αποδείξει ότι, ανάλογα με τα ιόντα των μετάλλων που πρέπει να ακινητοποιηθούν, παρατηρείται και διαφορετική αποδοτικότητα του γεωπολυμερικού συστήματος.

8.1 Πειραματικές συνθήκες

Προκειμένου να μελετηθεί η γεωχημική σταθερότητα των παραγόμενων γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εμβάπτισης των δοκιμίων σε διάφορα διαλύματα για χρονική περίοδο 4 μηνών και μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη και η ποσοστιαία μεταβολή βάρους. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι απιονισμένο και θαλασσινό νερό, υδροχλωρικό οξύ 1 N και τεχνητή όξινη βροχή (διάλυμα απιονισμένου νερού με προσθήκη 60% H_2SO_4 και 40% HNO_3 ώστε το τελικό pH=3). Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές αντοχής των δοκιμίων σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης μεταξύ -15 ^oC και 60 ^oC.

Ο γεωπολυμερικός πολφός με σκωρία ηλεκτροκαμίνων κοκκομετρίας - 0,25 mm, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 80 ^oC για 48 ώρες και μετά την απομάκρυνσή του αφέθηκε να στερεοποιηθεί για διάστημα 28 ημερών. Τα δοκίμια που προέκυψαν (με την ίδια διαδικασία όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο 4) τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως 600 ml τα οποία περιέχουν τα προαναφερόμενα διαλύματα, για χρονικά διαστήματα 1, 2, 3 και 4 μηνών. Τα διαλύματα αναδεύονταν περιοδικά ενώ προστέθηκαν, όταν ήταν αναγκαίο, ποσότητες φρέσκων διαλυμάτων ώστε να αντισταθμιστούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης.

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

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος της αντοχής των δοκιμίων σε θλίψη, με τον ίδιο τρόπο όπως και στα δοκίμια του παραγοντικού πειράματος. Αντίστοιχος αριθμός δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν ως "μάρτυρες" (control), για λόγους σύγκρισης. Στο Σχήμα 8.1 απεικονίζονται δοκίμια εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό και σε διάλυμα όξινης βροχής, κατά τον πρώτο μήνα των δοκιμών.

Σχήμα 8.1: Δοκίμια εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό και όξινη βροχή (αριστερά προς δεξιά)

Μετά την πάροδο των 4 μηνών δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην εμφάνιση των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό και διάλυμα τεχνητής όξινης βροχής, όπως και σε αυτά που υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης. Αντίθετα, στα δοκίμια τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος παρατηρήθηκε σταδιακή αλλαγή στο χρώμα τους, ενώ το διάλυμα έγινε πιο πυκνό όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.2.

Σχήμα 8.2: Δοκίμιο εμβαπτισμένο σε διάλυμα HCl, 1 N (αριστερά προς δεξιά: $1^{η}$ εβδομάδα, $1^{ος}$ μήνας, $4^{ος}$ μήνας)

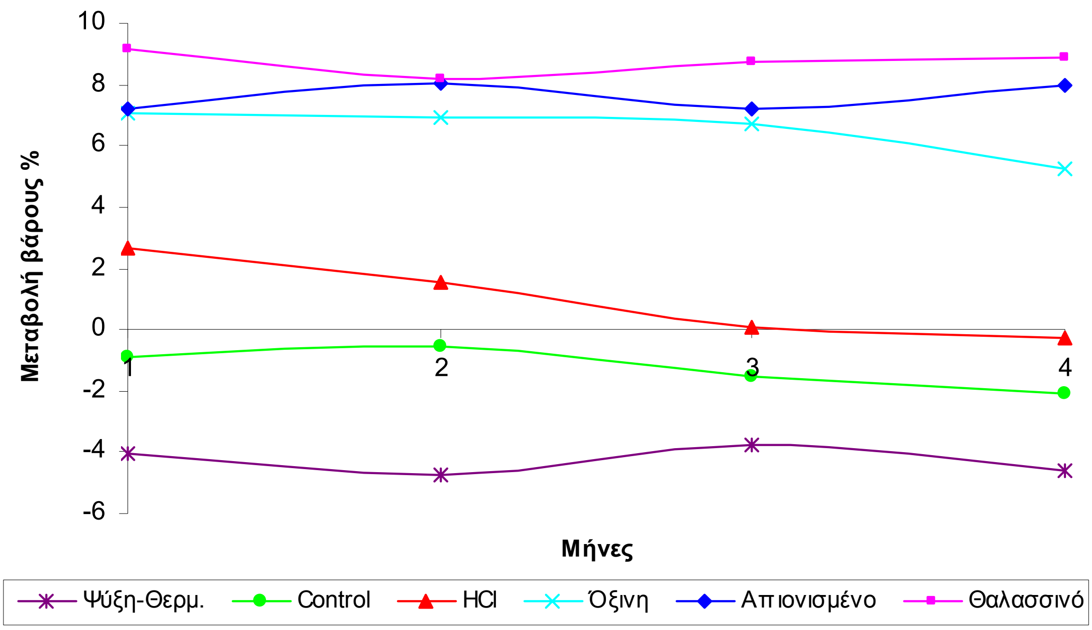
Στο Σχήμα 8.3 απεικονίζεται δοκίμιο το οποίο έχει εμβαπτιστεί σε διάλυμα HCl για χρονικό διάστημα 3 μηνών. Η φωτογραφία έχει τραβηχτεί μια μέρα μετά την απομάκρυνση του δοκιμίου από το διάλυμα. Η αλλαγή του χρώματος του δοκιμίου είναι εμφανής (σε σχέση με το δοκίμιο του Σχήματος 5.3 - βλέπε κεφάλαιο 5) και πιο συγκεκριμένα η ανώτερη επιφάνεια χρώματος γκρι είναι πιο εύθρυπτη σε σχέση με την κατώτερη επιφάνεια χρώματος καφέ. Το Σχήμα 8.4 απεικονίζει δοκίμιο εμβαπτισμένο σε θαλασσινό νερό για χρονικό διάστημα 3 μηνών, όπου παρατηρείται μικρή αλλαγή χρώματος στο εξωτερικό του.

Σχήμα 8.3: Δοκίμιο εμβαπτισμένο σε διάλυμα HCl για 3 μήνες

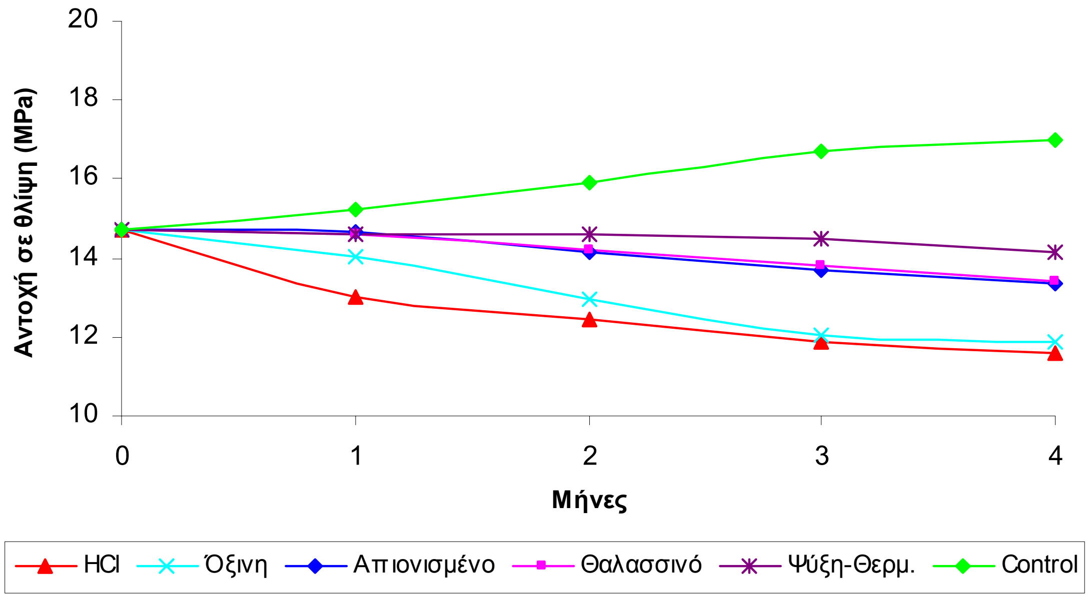
Σχήμα 8.4: Δοκίμιο εμβαπτισμένο σε θαλασσινό νερό για 3 μήνες

8.2 Αντοχή σε θλίψη - Μεταβολή βάρους εμβαπτισμένων γεω-πολυμερών

Πριν τα δοκίμια εμβαπτιστούν στα αντίστοιχα διαλύματα, ζυγίστηκαν με τη βοήθεια εργαστηριακού ζυγού (αρχικό βάρος) ενώ περίπου μισή ώρα μετά την απομάκρυνσή τους από αυτά και πριν τη θραύση, προσδιορίστηκε το τελικό τους βάρος. Το Σχήμα 8.5 απεικονίζει τη μεταβολή βάρους % για το κάθε εμβαπτισμένο δοκίμιο και το Σχήμα 8.6 την μεταβολή της αντοχής σε θλίψη, κατά τις δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας για χρονική περίοδο 4 μηνών.



Σχήμα 8.5: Μεταβολή βάρους % των γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 8.6: Μεταβολή αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου

Από τα Σχήματα 8.5 και 8.6 προκύπτει ότι:

- Η αντοχή σε θλίψη για τα δοκίμια control αυξάνει σταδιακά με την πάροδο του χρόνου και μετά από 4 μήνες είναι 17 MPa. Μικρή μείωση της αντοχής σε θλίψη παρατηρείται για τα δοκίμια που υπόκεινται σε δοκιμές κύκλων ψύξης - θέρμανσης ή εμβαπτίζονται σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό. Οι αντίστοιχες τιμές μετά από 4 μήνες φτάνουν τα 14,12, 13,35 και 13,39 MPa. Πιο αξιοσημείωτη μείωση της αντοχής σε θλίψη παρατηρείται για τα δοκίμια που εμβαπτίζονται σε διαλύματα HCl 1 N και τεχνητής όξινης βροχής, ενώ σε αυτή την περίπτωση τα δοκίμια χάνουν 21,2 και 19,2 % της αντοχής τους σε θλίψη, αντίστοιχα.

- Στα γεωπολυμερή που εμβαπτίζονται σε διάλυμα HCl παρατηρείται σταδιακή αλλαγή στην εμφάνισή τους, ενώ η επιφάνειά τους μαλακώνει αρκετά λόγω σχηματισμού μιας φάσης gel (πιθανόν άμορφη πυριτία). Όλα τα υπόλοιπα γεωπολυμερή δεν επέδειξαν κάποια αλλαγή στην εξωτερική τους εμφάνιση. Η απώλεια αντοχής σχετίζεται με το φαινόμενο αποπολυμερισμού (depolymerisation) των αλουμινοπυριτικών πολυμερών σε όξινα μέσα και τον πιθανό σχηματισμό ζεολίθων, οι οποίοι επίσης προκαλούν απώλεια βάρους. Τα οξέα σπάνε τους δεσμούς Si-O-Al, προκαλούν απομάκρυνση του αργιλίου, αποδέσμευση του πυριτικού οξέος και μερική αποσύνθεση των γεωπολυμερών. Το φαινόμενο του αποπολυμερισμού εξασθενεί μέσω εξουδετέρωσης του NaOH από την παρουσία του οξέος και την επακόλουθη μείωση του pH.

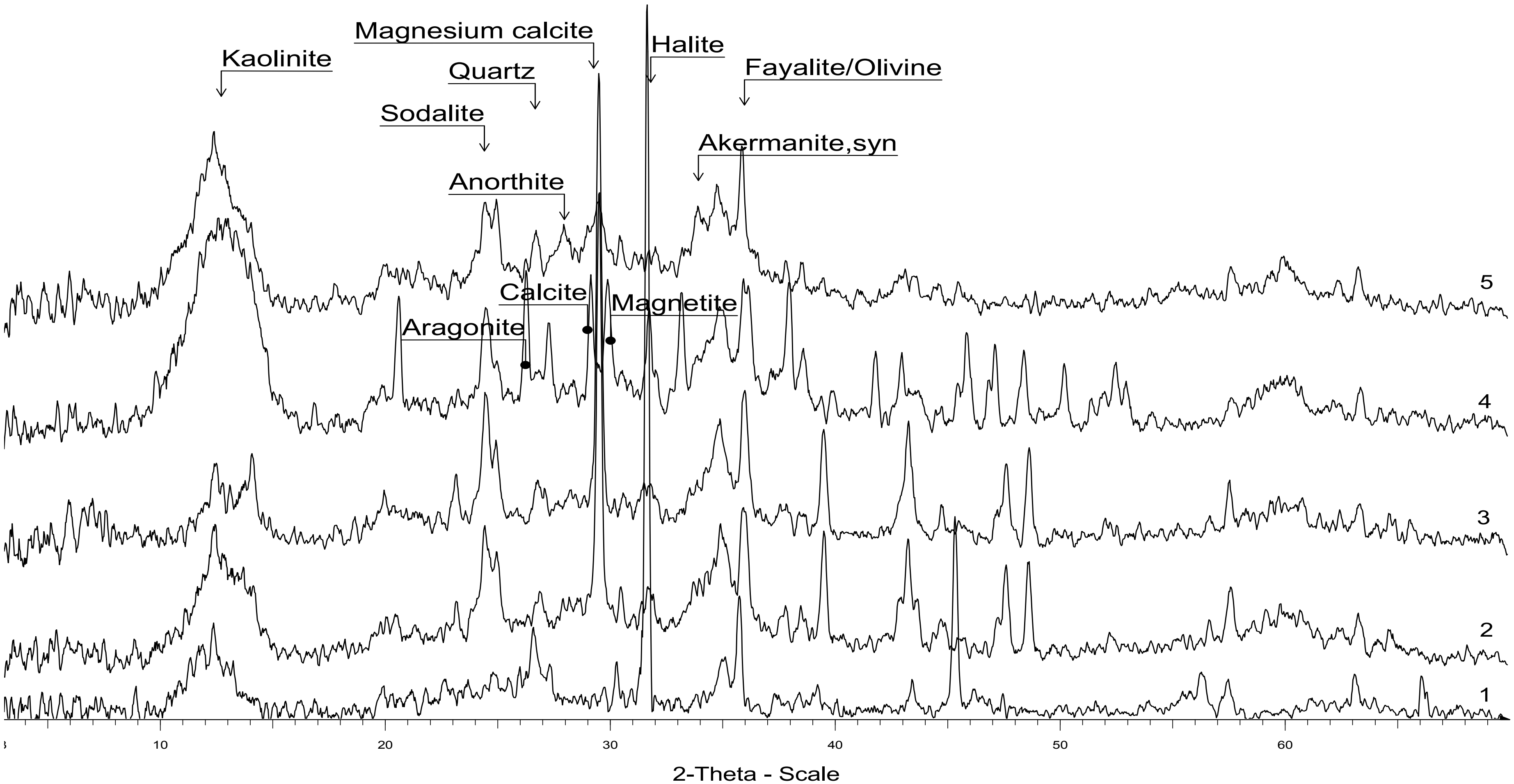
Επιπλέον, τα ιόντα H^+ ή H_3O^+ μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα Na^+ επηρεάζοντας τη διαδικασία της συμπύκνωσης.

- Η προσβολή των διαλυμάτων, εκτός του HCl το οποίο εξελίσσεται σε μεγαλύτερη έκταση, περιορίζεται στην επιφάνεια των δοκιμίων. Αυτό πιθανόν να αποτελεί ένδειξη αδρανοποίησης της επιφάνειας, λόγω σχηματισμού ενός στρώματος διαφόρων προϊόντων αντίδρασης με αποτέλεσμα η διάχυση να καθίσταται το βραδύτερο στάδιο. Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται κατά τη μελέτη της διαλυτοποίησης κόκκων μολυβδούχου σκωρίας σε θαλασσινό νερό (Kontopoulos et al., 1996).

- Η μεταβολή βάρους των δοκιμίων παραμένει σχεδόν σταθερή για τα δοκίμια control και εκείνα που υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης για περίοδο 4 μηνών (η μεταβολή βάρους ήταν 5,7 και 4,6 %, αντίστοιχα). Τα δοκίμια που εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό παρουσίασαν αύξηση βάρους που κυμαίνεται μεταξύ 8 και 9 %, ενώ τα δοκίμια που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα τεχνητής όξινης βροχής μόνο τον 4^{ο} μήνα παρουσίασαν ουσιαστική απώλεια βάρους. Τέλος, τα δοκίμια που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα HCl 1 N επέδειξαν συνεχή απώλεια βάρους (Σχήμα 8.5).

8.3 Ορυκτολογικές αναλύσεις εμβαπτισμένων δοκιμίων

Μετά το πέρας των δοκιμών γεωχημικής σταθερότητας και τη θραύση των εμβαπισμένων δοκιμίων, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ, προκειμένου να προσδιοριστούν οι νέες ορυκτολογικές φάσεις και να εξηγηθεί καλύτερα η μεταβολή των τιμών της αντοχής σε θλίψη. Παρατηρήθηκε ότι μετά τον πρώτο και το δεύτερο μήνα των δοκιμών δεν δημιουργήθηκε κάποια νεότερη ορυκτολογική φάση σε σχέση με εκείνες που είχαν προσδιοριστεί στην παράγραφο 7.1. Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων για τις δοκιμές γεωχημικής σταθερότητας μετά από περίοδο 4 μηνών απεικονίζονται στο Σχήμα 8.7. Παρατηρείται η παρουσία χαλαζία, καολινίτη, φαϋαλίτη, μαγκεμίτη, σοδάλιθου, ακερμανίτη, ενώ σχηματίζονται νέες ορυκτολογικές φάσεις όπως αλίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης, ασβεστίτης και αραγονίτης.



Σχήμα 8.7: Ορυκτολογική ανάλυση εμβαπτισμένων γεωπολυμερών 4^{ου} μήνα (1:HCl, 2:όξινη βροχή, 3:απιονισμένο νερό, 4:θαλασσινό νερό, 5:κύκλοι ψύξης-θέρμανσης)

8.3.1 Αλίτης

Ο αλίτης, NaCl, εντοπίζεται κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων που εμβαπτίζονται σε διάλυμα HCl και σε μικρότερες ποσότητες στα δοκίμια που εμβαπτίζονται σε θαλασσινό νερό. Ο σχηματισμός του αιτιολογείται μέσω της αντίδρασης [8.1].

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ [8.1]

Ο αλίτης μπορεί εύκολα να εντοπιστεί από τη χαρακτηριστική του γεύση. Το χρώμα του ποικίλει από το σύνηθες λευκό έως μπλε, μοβ, ροζ, κίτρινο ή γκρι. Συναντάται σε πολλές περιοχές της Αμερικής (Salt Lake City-Utah, Searles Lake California-U.S.) όπου κρυσταλλώνεται σε αλμυρές λίμνες, καθώς και σε παλαιά βραχώδη υποστρώματα σε περιοχές όπου έχουν εξατμιστεί μεγάλες αλμυρές λίμνες και θάλασσες εκατομμύρια χρόνια πριν, αφήνοντας πίσω τους αλατούχα κοιτάσματα μεγάλου πάχους.

Συνήθως ο αλίτης εντοπίζεται σε κυβοειδή σχήματα και σπανιότερα σε κοκκώδη, ινώδη ή συμπαγή μορφή. Οι κρύσταλλοί του σχηματίζονται με πολύ γρήγορους ρυθμούς. Μερικοί μάλιστα χρωματίζονται με ένα ιδιαίτερο παστέλ ροζ χρώμα, λόγω εγκλεισμάτων με βακτήρια τα οποία παγιδεύονται κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης (Σχήμα 8.8) (http://mineral.galleries.com/minerals/halides/halite/halite.htm).

Σχήμα 8.8: Κρύσταλλοι αλίτη (Searles Lake, California)

8.3.2 Αραγονίτης - Ασβεστίτης

Ο ασβεστίτης, $CaCO_3$, σχηματίζεται στην επιφάνεια των δοκιμίων που εμβαπίζονται σε θαλασσινό νερό ή υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης-θέρμανσης, επειδή το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σύμφωνα με την αντίδραση [8.2].

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ [8.2]

Ο αραγονίτης (Σχήμα 8.9) ο οποίος εντοπίζεται μαζί με τον ασβεστίτη, είναι ένα κοινό ανθρακικό ορυκτό. Αποτελεί πολύμορφο του ασβεστίτη, έχει δηλαδή την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή.

Σχήμα 8.9: Αραγονίτης ο οποίος μετατρέπεται σύντομα σε ασβεστίτη

Η δομή του αραγονίτη οφείλεται στην ύπαρξη τριγωνικών ανθρακικών ομάδων (CO_3) όπου ο άνθρακας βρίσκεται στο κέντρο του τριγώνου και τα τρία οξυγόνα στις αντίστοιχες κορυφές. Σε αντίθεση με τον ασβεστίτη οι ανθρακικές ομάδες δεν εντοπίζονται σε ένα επίπεδο ίδιας κατεύθυνσης, αλλά κατατάσσονται σε δύο επίπεδα αντίθετων κατευθύνσεων καταστρέφοντας κατά αυτόν τον τρόπο την τριγωνική συμμετρία, που είναι χαρακτηριστική της δομής του ασβεστίτη.

Ο αραγονίτης είναι ασταθής σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Είναι σταθερός σε πιο υψηλές πιέσεις αλλά όχι και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αν και ο ασβεστίτης είναι πιο σταθερό ορυκτό, κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να ευνοείται ο σχηματισμός αραγονίτη. Μετά την απόθεση και την πάροδο των ετών, ο αραγονίτης μετατρέπεται σε ασβεστίτη (http://mineral.galleries.com/minerals/carbonat/aragonit/aragonit.htm).

8.3.3 Ακερμανίτης

Ποσότητα ακερμανίτη ανιχνεύτηκε στην εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων που υπόκεινται σε κύκλους ψύξης - θέρμανσης. Ο ακερμανίτης, $Ca_2Mg(Si_2O_7)$, είναι προϊόν μεταμόρφωσης επαφής πυριτικών ασβεστολίθων και δολομιτών ή σχηματίζεται από αλκαλικά μάγματα πλούσια σε ασβέστιο. Μπορεί να παραχθεί σύμφωνα με την αντίδραση [8.3] μεταξύ του ασβεστίτη και των οξειδίων του μαγνησίου και του πυριτίου τα οποία προέρχονται από την σκωρία που χρησιμοποιείται στη σύνθεση των γεωπολυμερών.

$$2CaCO_3 + 2SiO_2 + MgO \xrightarrow{(>850^o C)} Ca_2MgSi_2O_7 + 2CO_2 \qquad [8.3]$$

Το Σχήμα 8.10 απεικονίζει λευκούς ημιδιαφανείς κρυστάλλους ακερμανίτη.

Σχήμα 8.10: Κρύσταλλοι ακερμανίτη Lago de Vico, Italy

9. Συμπεράσματα - Προτάσεις

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποδεικνύει ότι η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού μπορεί να αξιοποιήσει μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα και ειδικότερα σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, οι οποίες παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στη χώρα μας.

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτείται πολύ καλή ανάμιξη της σκωρίας με καολινίτη και στη συνέχεια προσθήκη διαλυμάτων NaOH (8.3 N) και $Na_2O.SiO_2$. Ο πολφός χυτεύεται σε ειδικές μήτρες και θερμαίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η % κ.β. περιεκτικότητα της σκωρίας στο αρχικό μίγμα είναι πολύ υψηλή, 69%.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση των τεσσάρων παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν (παράγοντας Α: θερμοκρασία θέρμανσης γεωπολυμερών, παράγοντας Β: χρόνος παραμονής στο φούρνο, παράγοντας C: περίοδος γήρανσης, παράγοντας D: κλάσμα κόκκων της σκωρίας) στην μεταβλητή απόκρισης (αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη), εκτελέστηκε παραγοντικός σχεδιασμός 2^4. Οι παράγοντες με την μεγαλύτερη επίδραση στην τελική αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, είναι οι D και C, ενώ μόνο η αλληλεπίδρασή τους θεωρείται στατιστικώς σημαντική.

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες στις οποίες επιτεύχθηκε η υψηλότερη τιμή της αντοχής σε θλίψη (14,83 MPa), είναι:

- ✓ Θερμοκρασία θέρμανσης 60 ^oC
- ✓ Χρόνος θέρμανσης 48 ώρες
- ✓ Περίοδος γήρανσης 28 ημέρες
- ✓ Κλάσμα κόκκων σκωρίας -0,25 mm

Ο σοδάλιθος είναι η φάση εκείνη η οποία συμβάλλει στην αύξηση της τελικής αντοχής των γεωπολυμερών. Μέσω της τεχνικής XRD προσδιορίστηκαν επίσης φάσεις όπως μαγκεμίτης, θερμονατρίτης, τρόνα, αλβίτης και ασβεστίτης ενώ ο σχηματισμός τους παρέχει χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στην εξέλιξη των μηχανισμών του γεωπολυμερισμού.

Από την ανάλυση FTIR προκύπτει ότι οι περισσότερες ζώνες απορρόφησης των γεωπολυμερών οφείλονται σε κάμψεις Si – O εντός και εκτός επιπέδου καθώς και σε δονήσεις δεσμών όπως Al – O ή T – O – Si (T: Si ή Al).

Η ανθεκτικότητα και η δομική ακεραιτότητα των γεωπολυμερών δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από την εμβάπτισή τους σε απιονισμένο ή θαλασσινό νερό, ούτε όταν υποβάλλονται σε εβδομαδιαίους κύκλους ψύξης - θέρμανσης. Αντίθετα, η εμβάπτιση σε διαλύματα HCl 1 N ή τεχνητής όξινης βροχής προκαλεί αξιοσημείωτη απώλεια αντοχής. Ορυκτολογικές αναλύσεις αποδεικνύουν τον σχηματισμό φάσεων στην επιφάνεια των εμβαπτισμένων γεωπολυμερών όπως αλίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης και ασβεστίτης.

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων γεωπολυμερών προτείνεται όπως στη συνέχεια μελετηθούν:

- Η διεξοδικότερη επίδραση των ποσοστών ανάμιξης των προσθετικών υλικών
- Η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αντοχή σε θλίψη (π.χ. προσθήκη άλλων αργιλοπυριτικών ορυκτών, χρήση KOH κλπ.)
- Η μελέτη της εκχυλισιμότητας πιθανών επικίνδυνων συστατικών που περιέχονται στα αρχικά απόβλητα
- Οι μηχανισμοί του γεωπολυμερισμού

Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

1. Αγατζίνη - Λεονάρδου, Σ. (1983). Χρήση του παραγοντικού σχεδιασμού στον μεταλλουργικό πειραματισμό, *Μεταλλειολογικά – Μεταλλουργικά Χρονικά*, **54**, 51-54.
2. Ζαχαράκη Δ. (2004). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
3. Κατσαμάκης Β. (2002). Πρότυπα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης στη Μεταλλουργική Βιομηχανία, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα ΜΜ-ΜΜ, Ε.Μ.Π.
4. Κομνίτσας Κ. (1988). Εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ υπό πίεση, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
5. Λογοθέτης Ν. (1992). Μάνατζμεντ Ολικής Ποιότητας, Έκδοση Prentice Hall International (UK) Ltd, Αθήνα.
6. Προβιδάκης Π. Κων/νος (1998). Μηχανική ΙΙ – Αντοχή των υλικών, Διδακτικές Σημειώσεις, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ξενόγλωσση

1. Agatzini - Leonardou, S. (1984). Factorial designs in the strategy of chemical experimentation, *Mineral Wealth*, **32**, 37-48.
2. 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**, pp. 55–62.
3. Alonso, S. and A. Palomo, (2001b). Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures, *Cem. Concr. Res.* **31**, pp. 25–30.
4. Altun, A. and I. Yılmaz, (August 2002). Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 8, Pages 1247-1249.

5. Barbosa, V.F.F., K.J.D. Mackenzie, C. Thaumaturgo, (1999). Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: Proc. 2nd Internat. Conf. Geopolymere '99, pp. 65–77.

6. Box, G.E.P, W.G. Hunter, J.S. Hunter, (1978). Statistics for Experimenters, John Wiley, New York.

7. Cheng, T.W., J.P. Chiu, (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering*, **16**, 205-210.

8. Davidovits, J., (1987). Ancient and modern concretes: What is the real difference?, *Concrete International*, **9**, 23-35.

9. Davidovits, J., M. Davidovics, (1988). Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**, 835-842.

10. Davidovits, J., D.C. Comrie, J.H. Paterson, D.J. Ritcey, (1990). Geopolymeric concretes for environmental protection, *Concrete International*, 30-40.

11. Davidovits, J., (1994). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, *J. Materials Education*, **16**, 91-139.

12. Davidovits, J., (1999). Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: Proc. 2nd International Conference Geopolymere '99, 9-39.

13. European Commission - IPPC Bureau, Draft reference document on best available techniques for management of tailings and waste-rock in mining activities (2002), http://eippcb.jrc.es/pages/Fmembers.htm

14. Glukhovsky, V.D., G.S. Rostovskaja & G.V. Rumyna, (1980). High strength slag-alkaline cements, *Communications of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, **3**, pp.164-168.

15. 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,** pp. 390-396 (7).

16. Khalil, M.Y. and E. Merz, (1994). Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers, *J Nuclear Materials,* **211** 2, pp. 141–148.

17. Konduru, R., R. and T. Viraraghavan, (1997). Waste Management - Use of slag for dye removal, Volume 17, Issue 8, Pages 483-488.

18. Kontopoulos, A., K. Komnitsas and A. Xenidis, (3-6 September 1996). Environmental Characterisation of the lead smelter slags in Lavrion, *Proceedings*

of the IMM Minerals Metals and the Environment II Conference, Prague, pp. 405-419.

19. Madani, A., (1990). ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation, *J. Phys. Chem.* **94**, pp. 760–765.

20. Maslehuddin, M., Alfarabi M. Sharif, M. Shameem, M. Ibrahim and M. S. Barry, (March 2003). Construction and Building Materials, Volume 17, Issue 2, Pages 105-112.

21. McCormick, A.V., A.T. Bell, C.J. Radke, (1989). Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. J. Phys. Chem. 93 (5), 1741-1744.

22. 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**, pp. 289–304.

23. Phair, J.W. and J.S.J. van Deventer, (September 2002). Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, *International Journal of Mineral Processing, Volume 66, Issues 1-4, Pages 121-143.*

24. Socrates, G., (2001). Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons Ltd, third edition, England.

25. STATGRAPHICS Plus 5, A Manugistics Product, (2000). Reference Manual, Manugistics Inc., U.S.A.

26. Swanepoel, J.C, C.A. Strydom, (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*, **17**, 1143-1148.

27. Taylor, H.F.W., (1997). Cement Chemistry, 2nd edition, Tomas Telford Ltd, London.

28. Van Jaarsveld, J.G.S., J.G.J. van Deventer and L. Lorenzen, (1995). Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash, *Research Report,* Department of Chemical Engineering, University of Stellenbosch, South Africa.

29. 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, *Minerals Engineering, Volume 10, Issue 7, July 1997, Pages 659-669.*

30. Van Jaarsveld, J.G.S, J.S.J. van Deventer, A. Schwartzman, (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering*, **12**(1), 75-91.

31. Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. van Deventer and G.C. Lukey, (October 2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, *Chemical Engineering Journal, Volume 89, Issues 1-3, 28, Pages 63-73.*

32. Xu, H. and J.S.L. van Deventer, (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Process.,* **59**, 247-266.

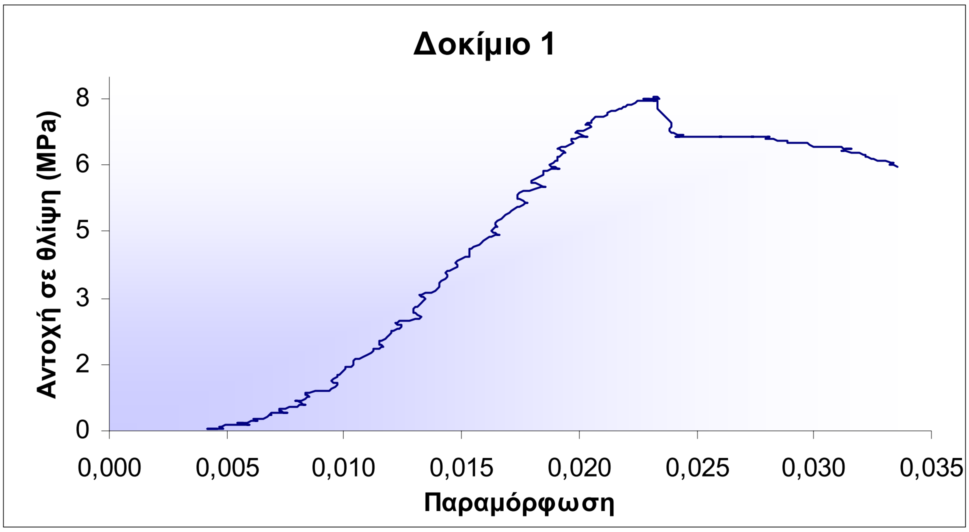
33. Yip, C.K., G.C. Lukey and J.S.J. van Deventer, (May 2005*).* The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and Concrete Research, In Press, Corrected Proof.*

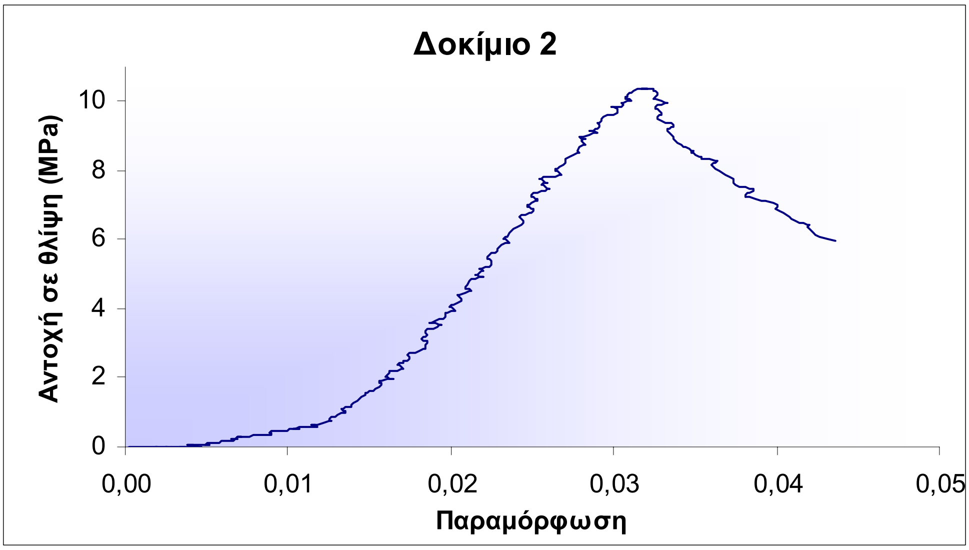
34. Yousuf, M., A. Mollah, T. Hess, Y.-N. Tsai and D. L. Cocke, (1993). An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation of the solidification/stabilization of cement based systems—Portland type V with zinc, *Cem. Concr. Res.* **23,** pp. 773–784.

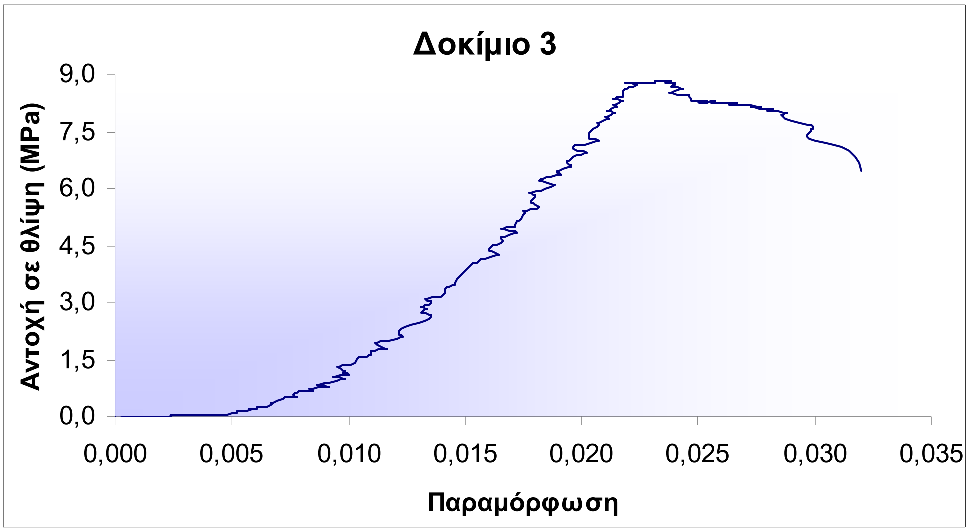
Πηγές στο διαδίκτυο

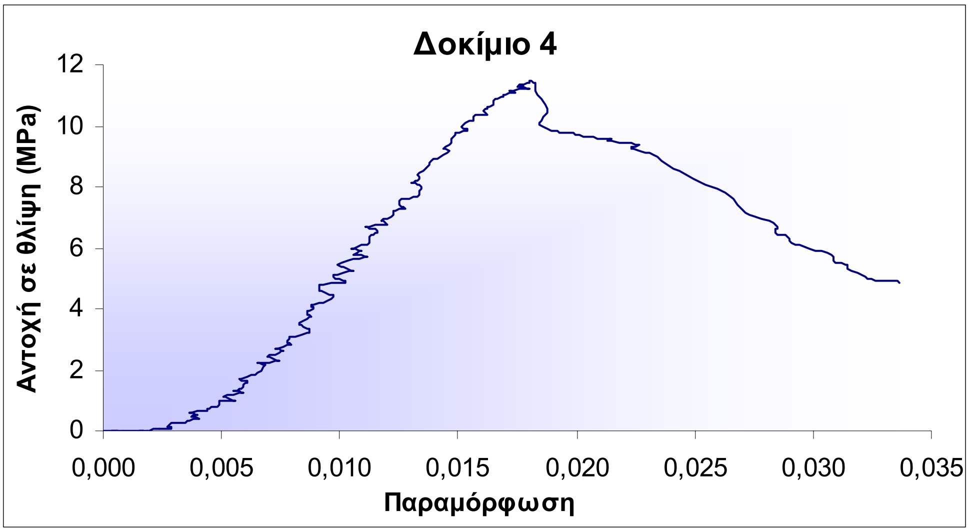
1. http://mineral.galleries.com/minerals/halides/halite/halite.htm
2. http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/fayalite/fayalite.htm
3. http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/kaolinit/kaolinit.htm
4. http://webmineral.com/data/Maghemite.shtml
5. http://webmineral.com/data/Thermonatrite.shtml
6. http://www.galleries.com/minerals/carbonat/aragonit/aragonit.htm
7. http://www.geopolymer.org/
8. http://www.mineralsocal.org/bulletin/2001/2001_aug.htm
9. http://www.minweb.co.uk/silicates/ sodalite.html
10. http://www.nationalslagassoc.org/
11. http://www.scientific.net
12. http://www.slag.com/faq.html

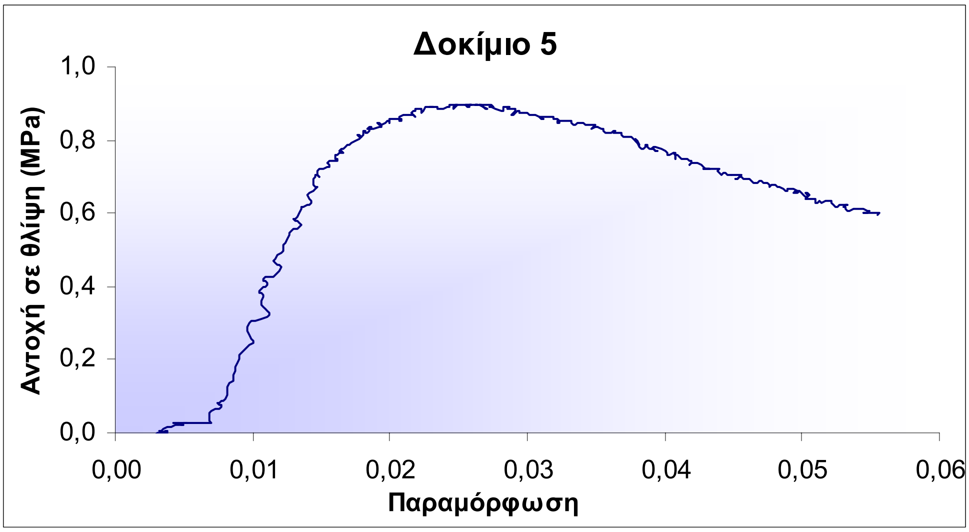
Παράρτημα

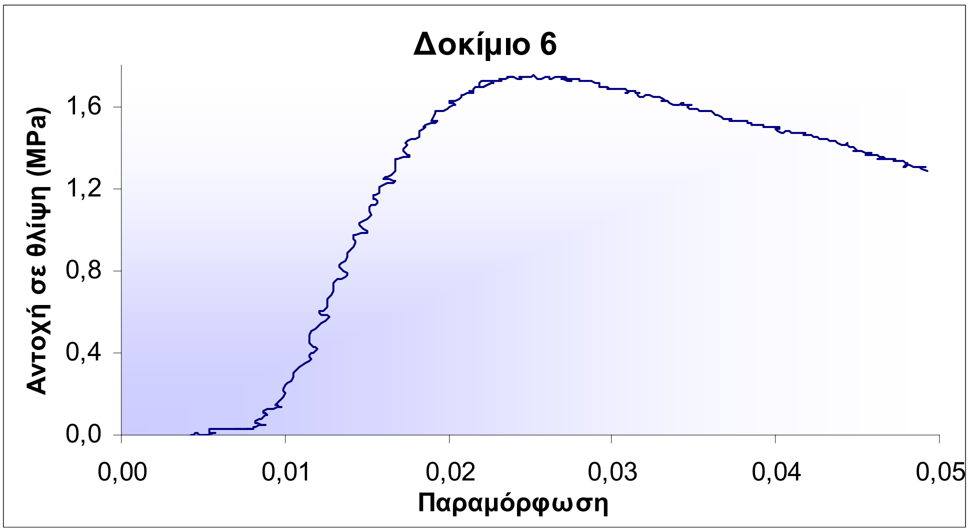

Δοκίμιο 1
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
3
5
6
8
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020
0,025
0,030
0,035
Παραμόρφωση

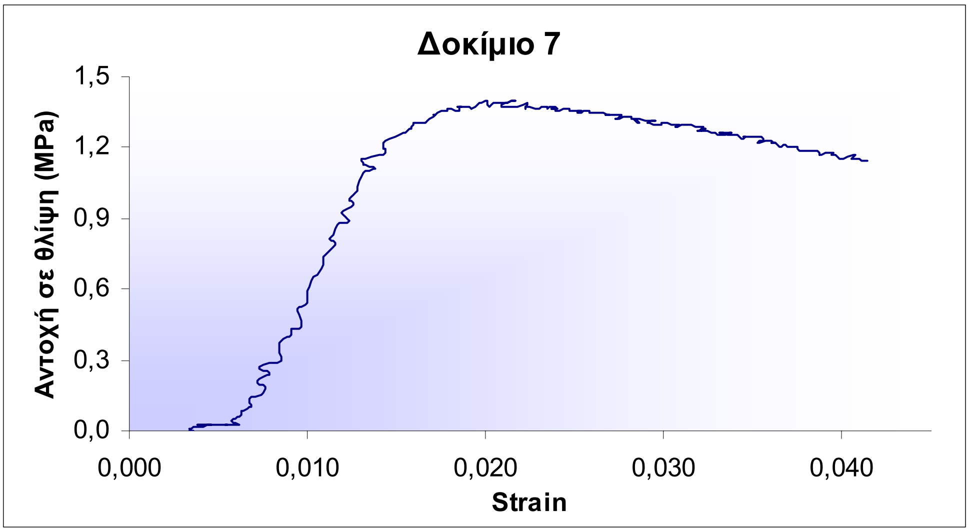

Δοκίμιο 2
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
4
6
8
10
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

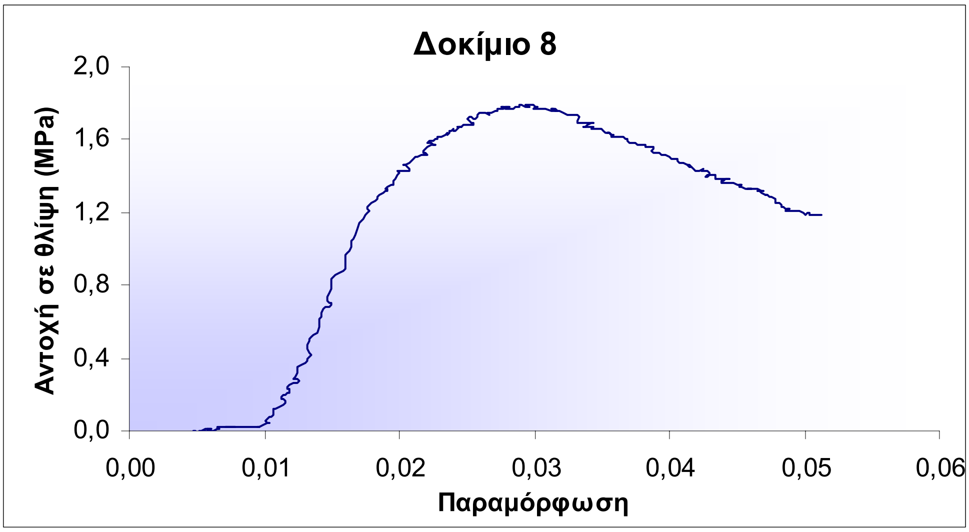

Δοκίμιο 3
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0,0
1,5
3,0
4,5
6,0
7,5
9,0
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020
0,025
0,030
0,035
Παραμόρφωση

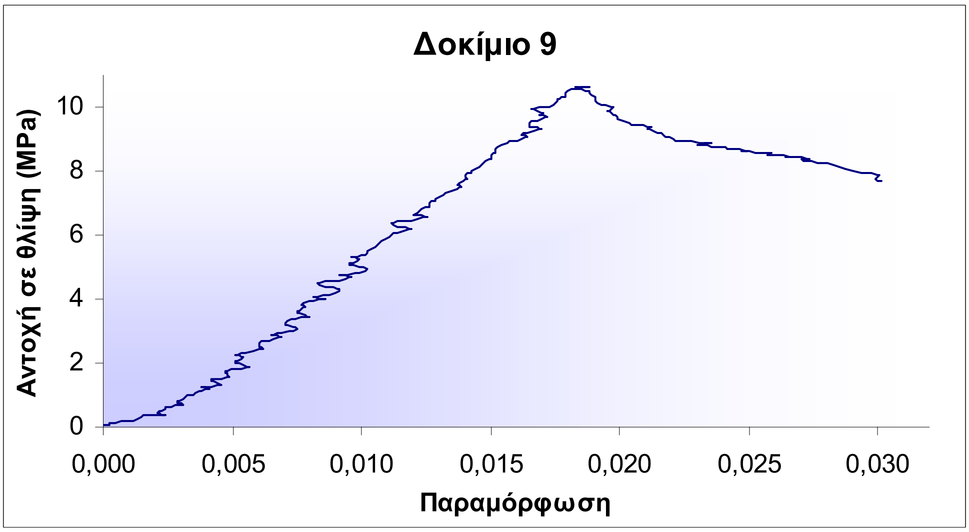

Δοκίμιο 4
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020
0,025
0,030
0,035
Παραμόρφωση

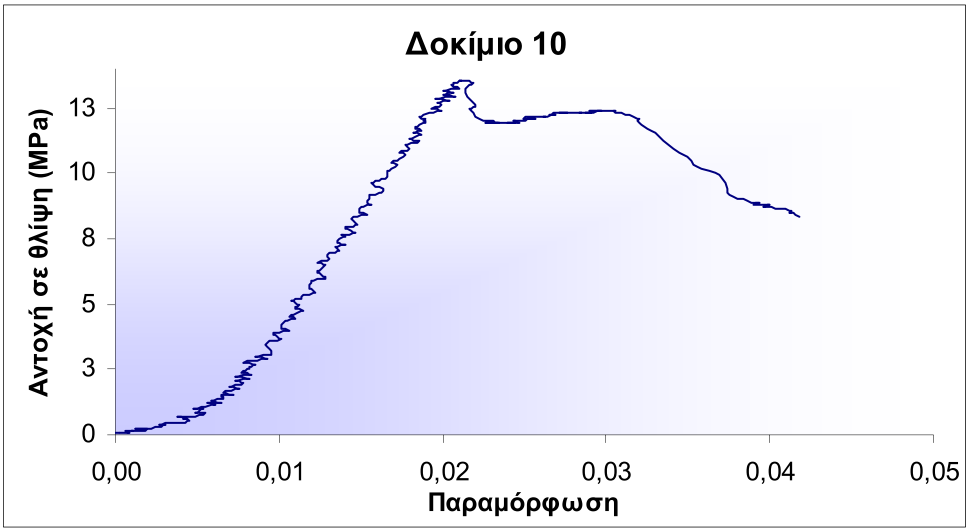

Δοκίμιο 5
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Παραμόρφωση

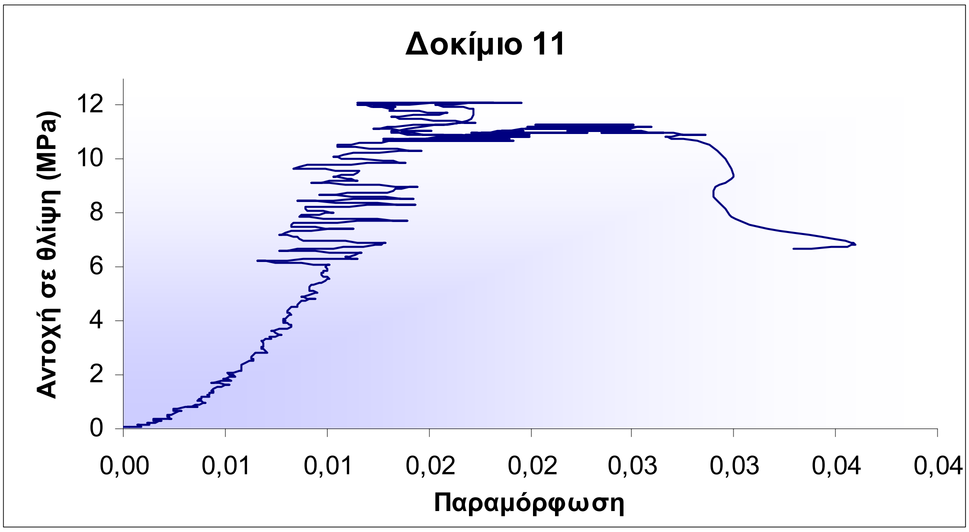

Δοκίμιο 6
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0,0
0,4
0,8
1,2
1,6
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

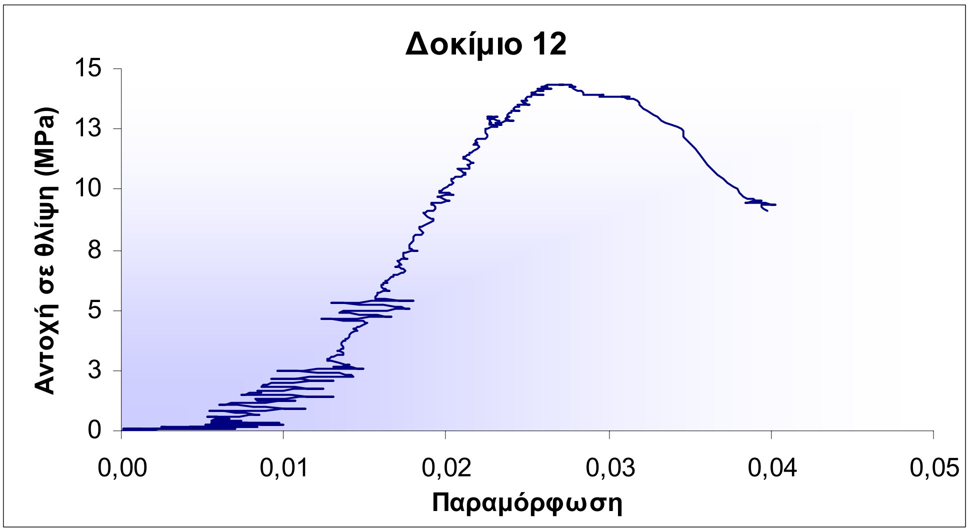

Δοκίμιο 7
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
1,5
1,2
0,9
0,6
0,3
0,0
0,000
0,010
0,020
0,030
0,040
Strain

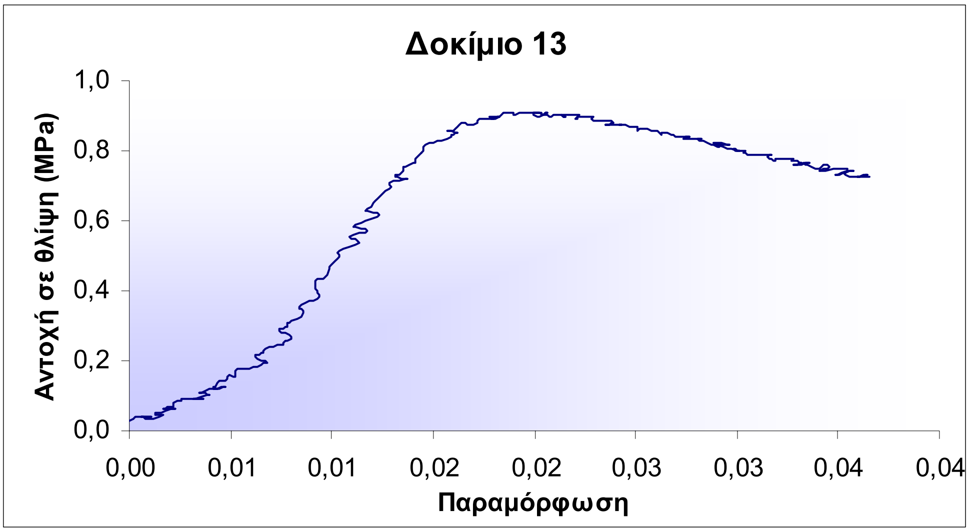

Δοκίμιο 8
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
2,0
1,6
1,2
0,8
0,4
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Παραμόρφωση

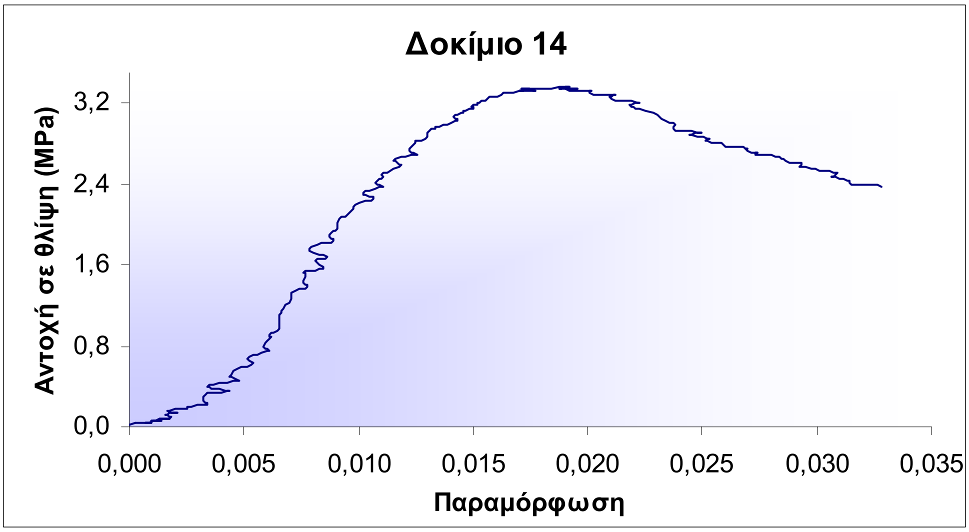

Δοκίμιο 9
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
10
8
6
4
2
0
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020
0,025
0,030
Παραμόρφωση

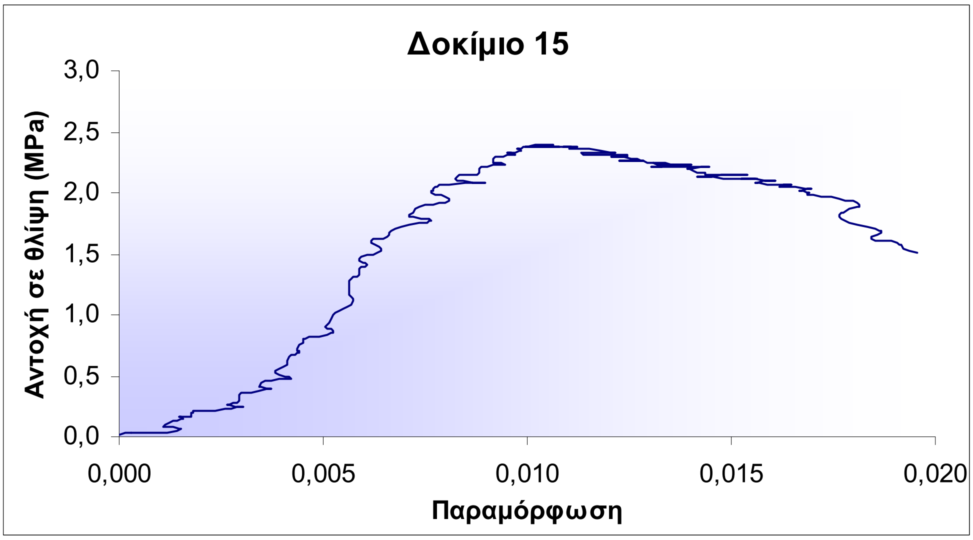

Δοκίμιο 10
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
3
5
8
10
13
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

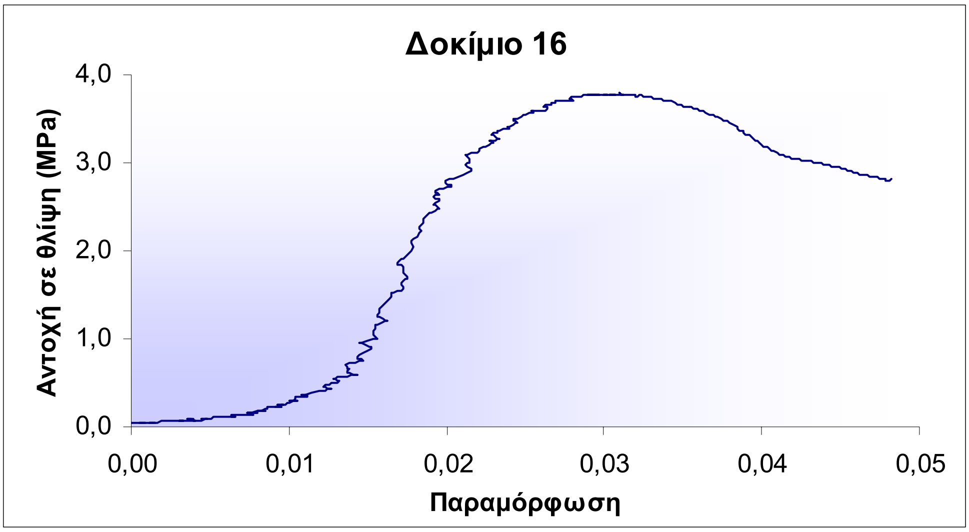

Δοκίμιο 11
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
0,00
0,01
0,01
0,02
0,02
0,03
0,03
0,04
0,04
Παραμόρφωση

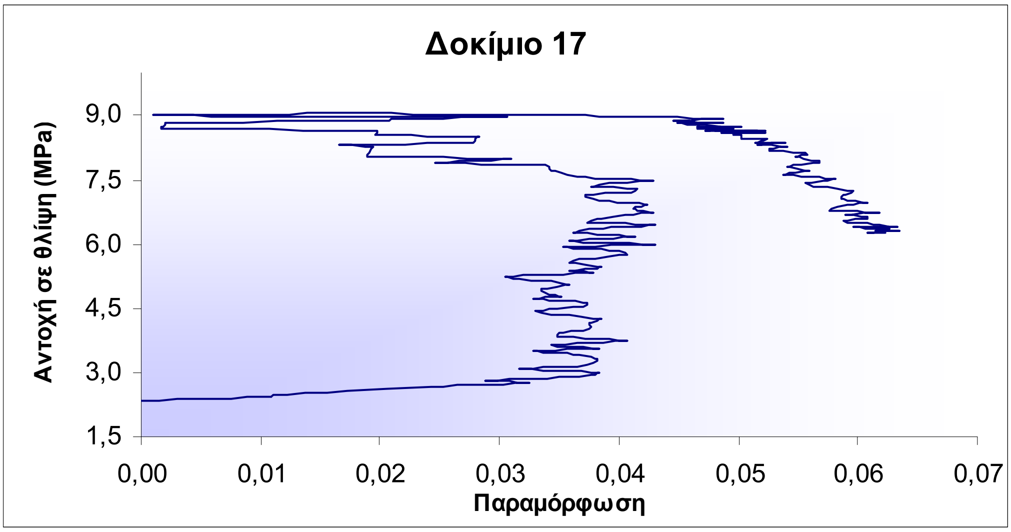

Δοκίμιο 12
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
3
5
8
10
13
15
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

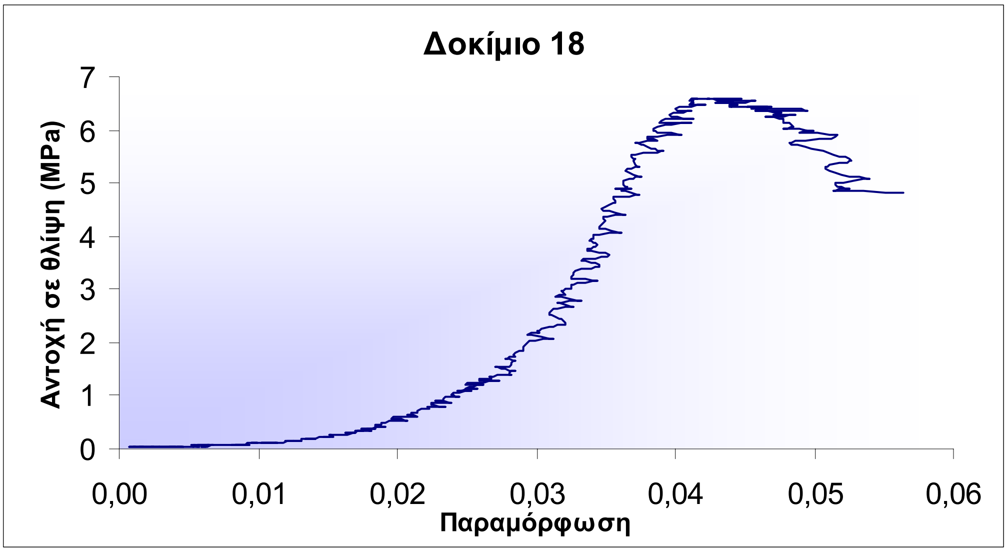

Δοκίμιο 13
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,00
0,01
0,01
0,02
0,02
0,03
0,03
0,04
0,04
Παραμόρφωση

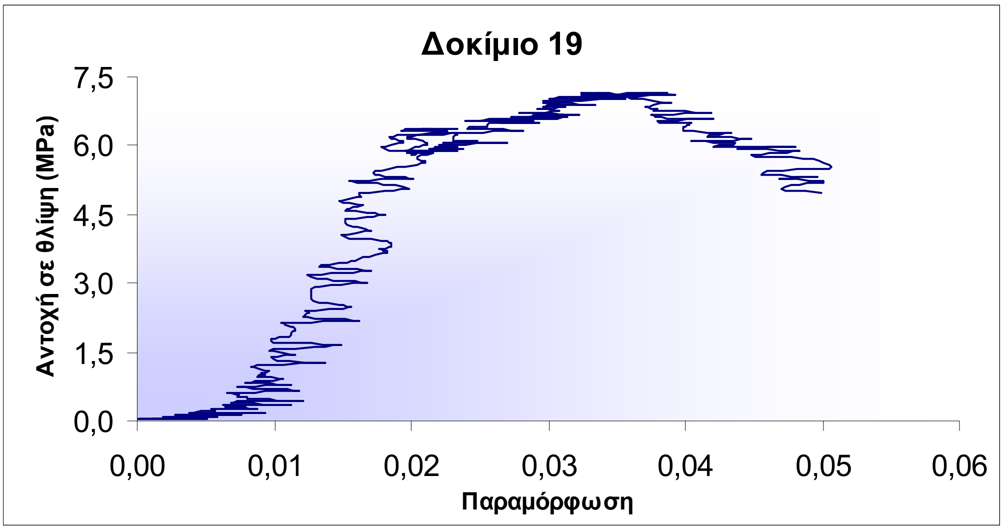

Δοκίμιο 14
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
3,2
2,4
1,6
0,8
0,0
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020
0,025
0,030
0,035
Παραμόρφωση

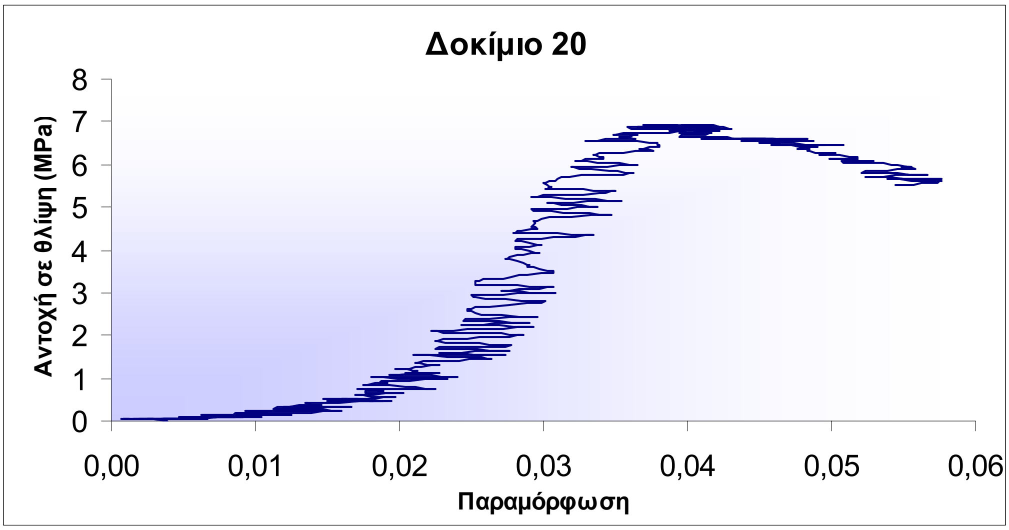

Δοκίμιο 15
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020
Παραμόρφωση

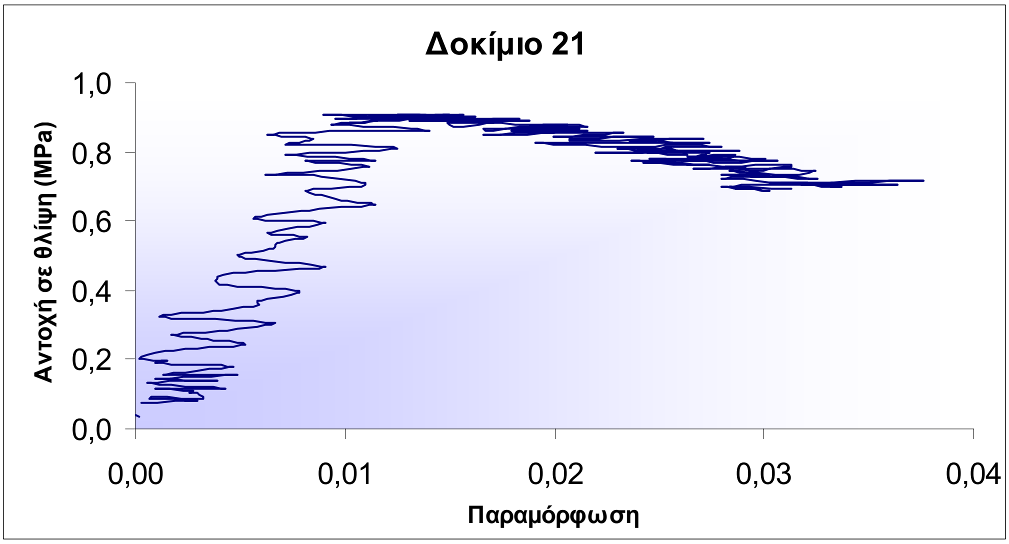

Δοκίμιο 16
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

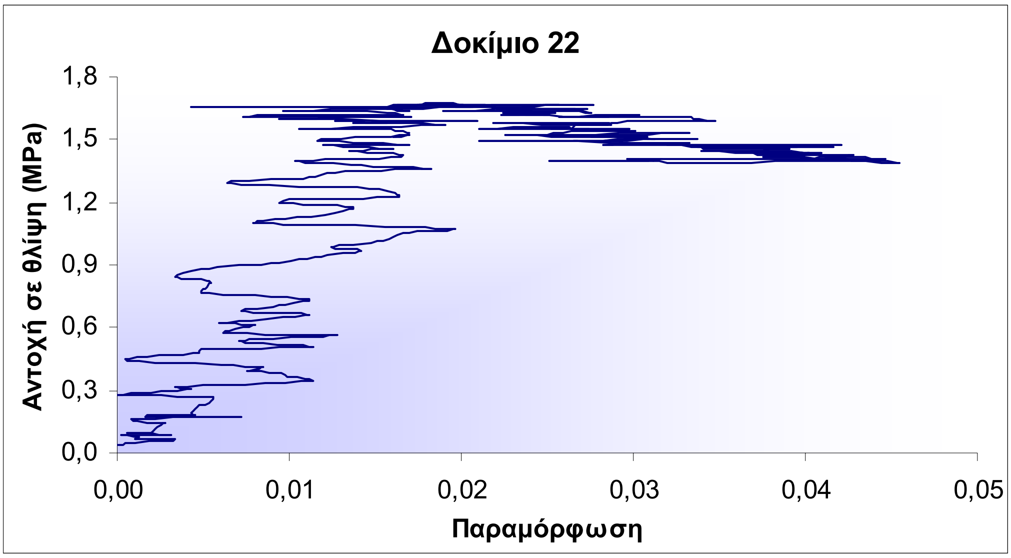

Δοκίμιο 17
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
9,0
7,5
6,0
4,5
3,0
1,5
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
Παραμόρφωση

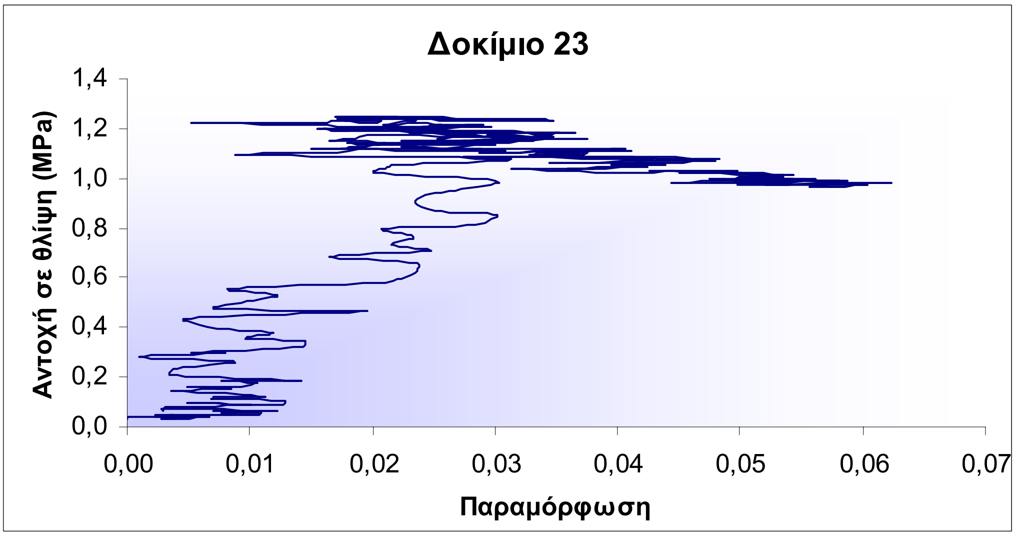

Δοκίμιο 18
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
7
6
5
4
3
2
1
0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Παραμόρφωση

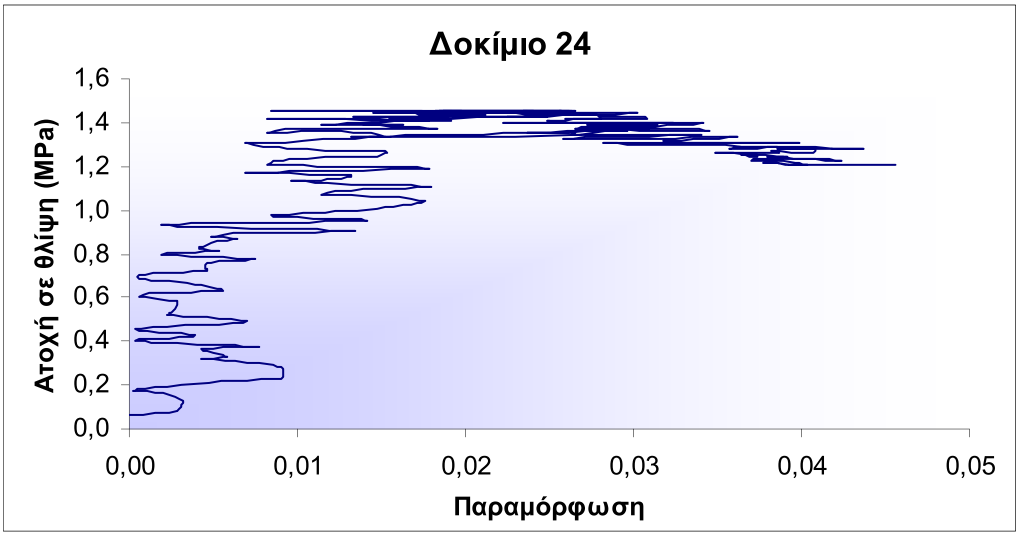

Δοκίμιο 19
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
7,5
6,0
4,5
3,0
1,5
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Παραμόρφωση

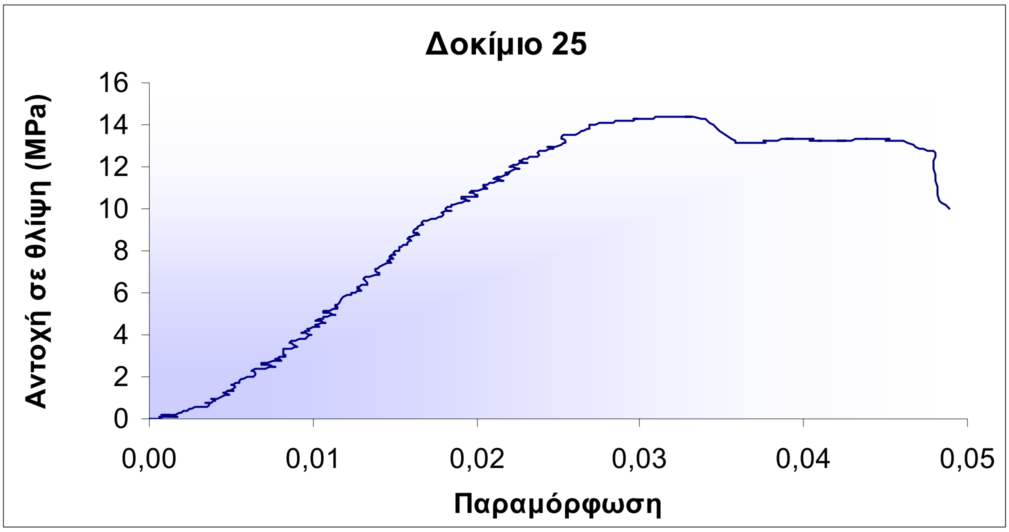

Δοκίμιο 20
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Παραμόρφωση

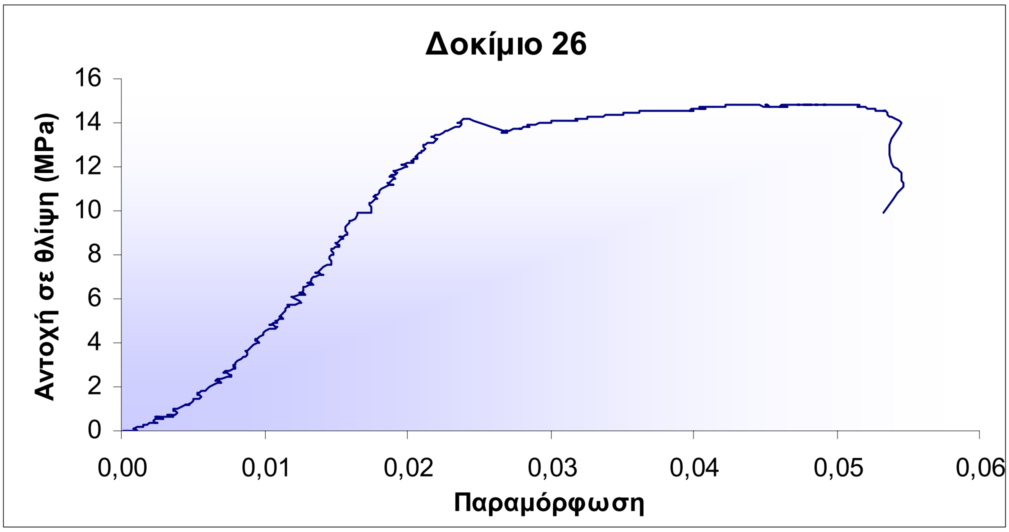

Δοκίμιο 21
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
Παραμόρφωση

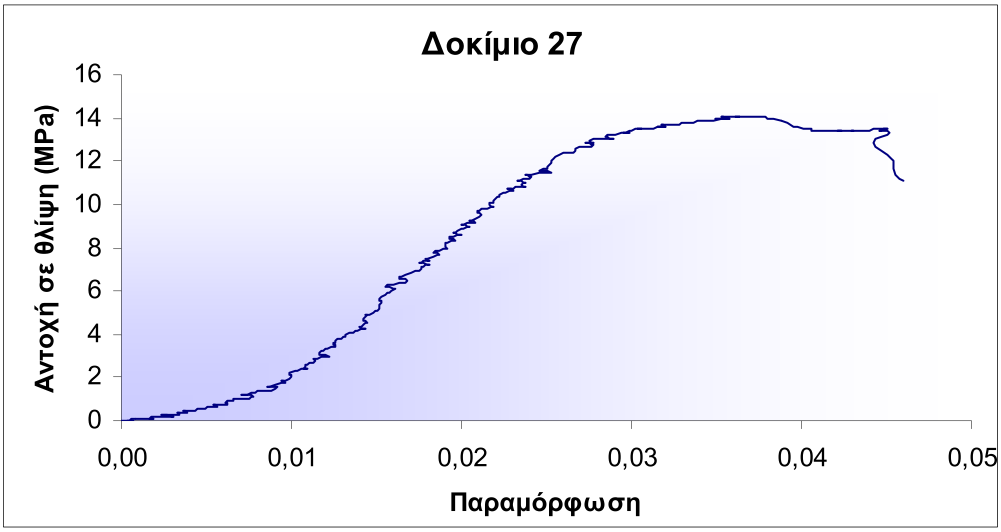

Δοκίμιο 22
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
1,8
1,5
1,2
0,9
0,6
0,3
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

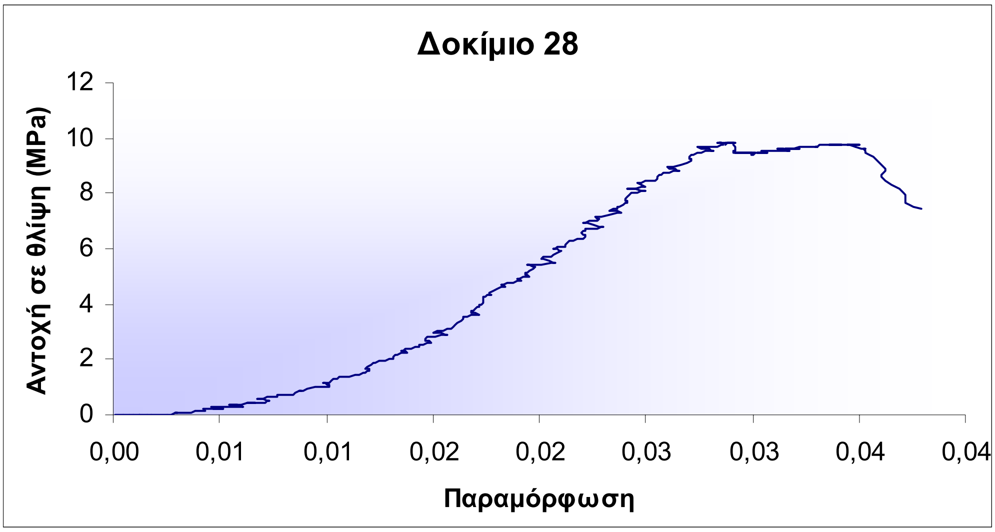

Δοκίμιο 23
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
Παραμόρφωση

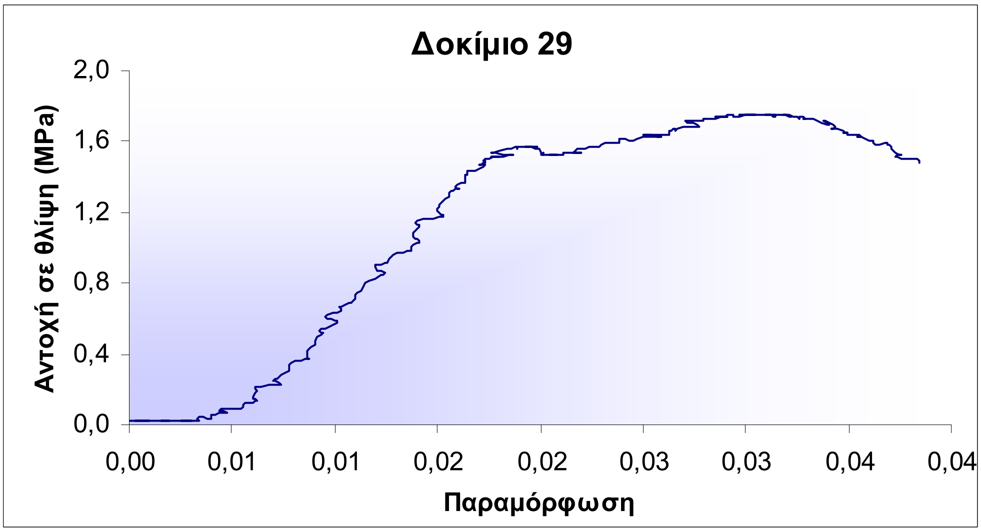

Δοκίμιο 24
Ατοχή σε θλίψη (MPa)
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

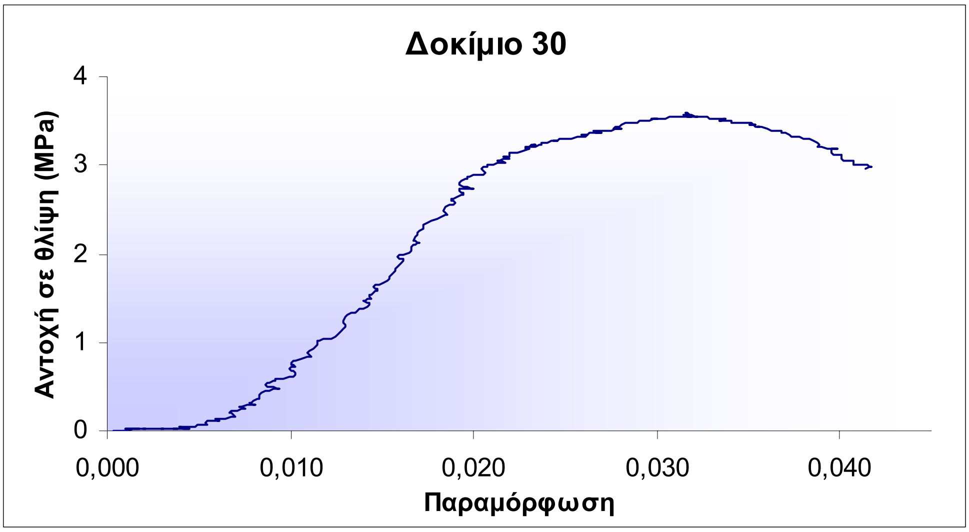

Δοκίμιο 25
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση

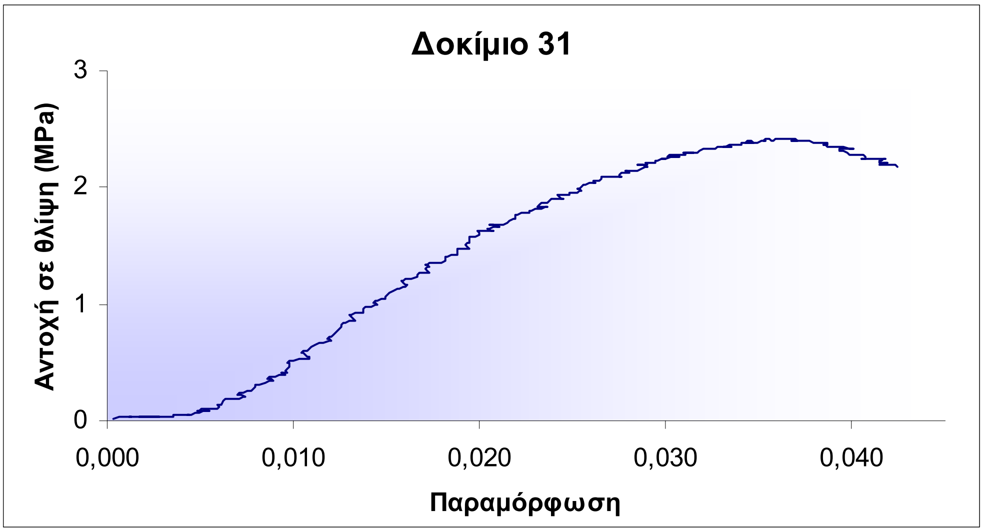

Δοκίμιο 26
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Παραμόρφωση

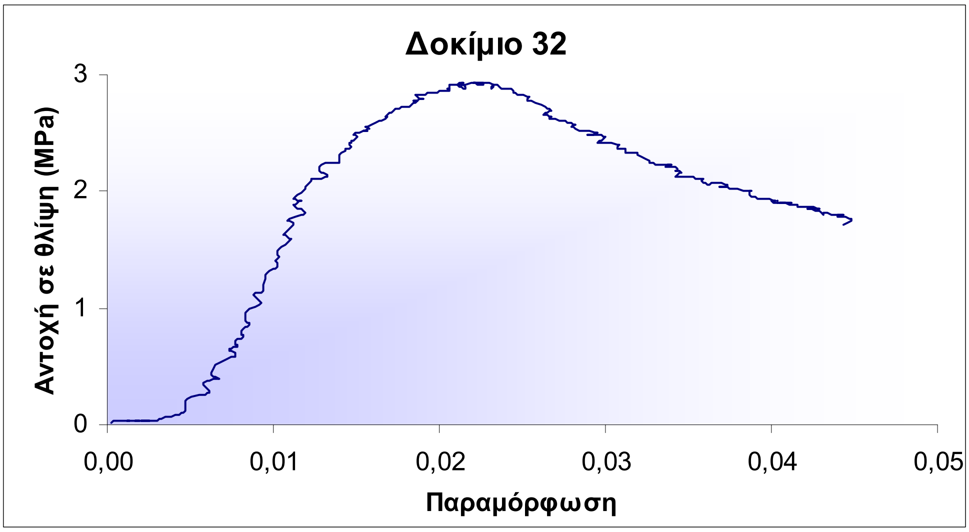

Δοκίμιο 27
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση


Δοκίμιο 28
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
12
10
8
6
4
2
0
0,00
0,01
0,01
0,02
0,02
0,03
0,03
0,04
0,04
Παραμόρφωση


Δοκίμιο 29
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
2,0
1,6
1,2
0,8
0,4
0,0
0,00
0,01
0,01
0,02
0,02
0,03
0,03
0,04
0,04
Παραμόρφωση


Δοκίμιο 30
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
4
3
2
1
0
0,000
0,010
0,020
0,030
0,040
Παραμόρφωση


Δοκίμιο 31
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
1
2
3
0,000
0,010
0,020
0,030
0,040
Παραμόρφωση


Δοκίμιο 32
Αντοχή σε θλίψη (MPa)
0
1
2
3
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Παραμόρφωση