



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
Π.Μ.Σ «ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

«Επίδραση βαρέων μετάλλων στην αντοχή
γεωπολυμερών σκωρίας»

Τάνος Στέργιος

Εξεταστική επιτροπή:

Κ. Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)

Γ. Κωστάκης, Καθηγητής

Ζ. Αγιουτάντης, Καθηγητής

Χανιά

Σεπτέμβριος 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Εντάσσεται στα πλαίσια των δραστηριοτήτων της ερευνητικής μονάδας «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών» του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο γνωστικό αντικείμενο της σύνθεσης γεωπολυμερών από μεταλλευτικά - μεταλλουργικά απόβλητα. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης των μετάλλων Cd, Co και Mn υπό μορφή θειϊκών και νιτρικών ενώσεων στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών σκωρίας.

Θέλω να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για τη συμπαράσταση του κατά την πειραματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω την Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη για την πολύτιμη βοήθεια της στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και τη συμβολή της στη συγγραφή του κειμένου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη για τη βοήθεια του στην πειραματική διαδικασία.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή.....	1
---------------	---

Κεφάλαιο 2

Γεωπολυμερισμός

2.1 Ορισμός γεωπολυμερών.....	2
2.2 Σύνθεση γεωπολυμερών.....	4
2.3 Κατηγοριοποίηση πυριτικών ενώσεων στα γεωπολυμερή.....	5
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών.....	8
2.5 Ο γεωπολυμερισμός ως φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία.....	11
2.6 Ιδιότητες γεωπολυμερών.....	12
2.7 Επίδραση μετάλλων στην αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών.....	19
2.8 Εφαρμογές και εξελίξεις στον γεωπολυμερισμό	26
2.9 Εμπορευματοποίηση γεωπολυμερών	29

Κεφάλαιο 3

Πειραματική διαδικασία

3.1 Χαρακτηρισμός υλικών.....	32
3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία.....	34
3.3 Δοκιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.....	37
3.3.1 Προετοιμασία δοκιμών.....	37
3.3.2 Διαδικασία.....	37
3.3.3 Εξοπλισμός.....	38
3.3.4 Πειραματικοί υπολογισμοί.....	39
3.4 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	40

Κεφάλαιο 4

Πειραματικά αποτελέσματα

4.1 Επίδραση μετάλλων στην αντοχή των γεωπολυμερών.....42

4.2 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-Χ.....46

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα.....52

Κεφάλαιο 6

Βιβλιογραφία.....54

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της εργασίας είναι να προσδιοριστεί η επίδραση της προσθήκης Cd, Co και Mn υπό μορφή νιτρικών, θειϊκών και χλωριούχων ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε σκωρία σιδηρονικελίου και διάλυμα ενεργοποίησης το οποίο περιλαμβάνει Na_2SiO_3 , KOH και νερό. Η σκωρία σιδηρονικελίου αναμείχθηκε με Cd, Co και Mn υπό μορφή θειϊκών και νιτρικών ενώσεων και έπειτα προστέθηκε το αλκαλικό διάλυμα σχηματίζοντας τον γεωπολυμερικό πολφό. Ο πολφός χυτεύτηκε σε κατάλληλες μήτρες, οι οποίες τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 80°C για διάστημα δύο ημερών. Μετά από διάστημα 7 ή 28 ημερών μετρήθηκε η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη. Για την κατανόηση και διερεύνηση των μηχανισμών του γεωπολυμερισμού, σε επιλεγμένα γεωπολυμερή, πραγματοποιήθηκε ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων-X (X Ray Diffraction – XRD) ώστε να προσδιοριστούν οι νεοσχηματιζόμενες φάσεις όπως συνθετικός σοδάλιθος, θερμονατρίτης και τρόνα. Από τα αποτελέσματα είναι φανερό πως προσθήκη μικρής ποσότητας (0,5% κ.β.) μετάλλων Cd, Co και Mn υπό τη μορφή νιτρικών και θειϊκών ενώσεων βελτιώνει την αντοχή των δοκιμίων. Προβλήματα όμως παρουσιάζονται στη συνοχή των γεωπολυμερών αλλά και στη μηχανικές τους ιδιότητες (αντοχή σε θλίψη) με τη προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας μετάλλων και συγκεκριμένα 1 και 2% κ.β.

ABSTRACT

The present master thesis aims to investigate the effect of Cd, Co and Mn (as nitrate and sulfate salts) in the compressive strength of slag geopolymers.

In the present study geopolymers are synthesized using ferronickel slag and alkaline solution. Alkaline solution consists of Na_2SiO_3 , KOH and water. First of all, ferronickel slag is mixed with Cd, Co and Mn as nitrate and sulfate salts, in a solid form. Then alkaline solution is added in the mixture, placed into molds and put in the oven at 80°C for 2 days. After a period of 7 or 28 days the compressive strength is measured. XRD (X Ray Diffraction) analysis of the surface of the specimens reveals the presence of thermonatrite, synthetic sodalite and trona. Curing temperature and time are very important parameters. It was found that the compressive strength of slag geopolymers is slightly improved when 0,5% w/w of Cd, Co and Mn are added. Addition 1 and 2% of Cd, Co and Mn has a detrimental effect on the mechanical properties.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι μεταλλουργικές βιομηχανίες είναι η ασφαλής διάθεση των αποβλήτων τους, αλλά και των εκάστοτε υποπροϊόντων τους. Μεγάλες ποσότητες υπτάμενης τέφρας, παράγονται καθημερινώς, από τη καύση των γαιανθράκων, αλλά και σκωρίας από τη παραγωγή σιδηρονικελίου. Η υγειονομική ταφή δεν είναι η καταλληλότερη λύση διότι προκαλεί μεγάλα οικονομικά βάρη στη βιομηχανία αλλά και επίσης την καθιστά υπεύθυνη για μελλοντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Ακόμα η αυξανόμενη συσσώρευση τοξικών μετάλλων που περιέχονται στα απόβλητα συμβάλλει στη ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα. Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθιστούν την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση των μεταλλουργικών αποβλήτων ως την καταλληλότερη μέθοδο διαχείρισης.

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων μεταλλουργικά απόβλητα. Τα γεωπολυμερή έχουν εξαιρετικές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή σε θλίψη, κάμψη, χαμηλό πορώδες, χαμηλή υδροπερατότητα, υψηλή θερμική και χημική αντίσταση και αμελητέα συρρίκνωση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως: σε προκατασκευασμένα υλικά, σε πεζοδρόμια, σε προϊόντα σκυροδέματος και στην ακινητοποίηση τοξικών αποβλήτων.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή χρησιμοποιώντας σκωρία σιδηρονικελίου, αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης και προστέθηκαν μέταλλα υπό μορφή νιτρικών ή θειϊκών ενώσεων. Ο στόχος της εργασίας είναι να προσδιοριστεί η επίδραση της προσθήκης Cu, Co και Mn υπό μορφή νιτρικών και θειϊκών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών. Επίσης για τη διερεύνηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ.

Ακόμα, παρουσιάζονται εκτενώς οι εξελίξεις στον γεωπολυμερισμό, οι προσπάθειες εμπορευματοποίησης τους και οι νέες έρευνες στη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

Κεφάλαιο 2

Γεωπολυμερισμός

2.1 Ορισμός γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή μπορούν να παραχθούν από διάφορα υλικά όπως: σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, στερεά υπολείμματα από ρευστοποιημένο στρώμα άνθρακα μετά από καύση, αργιλοπυριτικά υλικά κ.ά. (Roy, 1987). Επίσης μπορούν να μετασχηματιστούν, να συμπυκνωθούν και να πάρουν σχήμα σε χαμηλές θερμοκρασίες (μερικές ώρες στους 30°C, λίγα λεπτά στους 85°C και σε μερικά δευτερόλεπτα με μικροκύματα). Χαρακτηρίζονται ως υλικά τα οποία είναι ανθεκτικά σε δυσμενείς καιρικές συνθήκες και σε υψηλές θερμοκρασίες (Davidovits, 1989).

Προκειμένου να περιγραφούν καλύτερα οι τρισδιάστατες γεωπολυμερικές δομές, προτείνεται (Davidovits, 2008) μια νέα ορολογία σύμφωνα με την οποία οι δομές αναφέρονται ως:

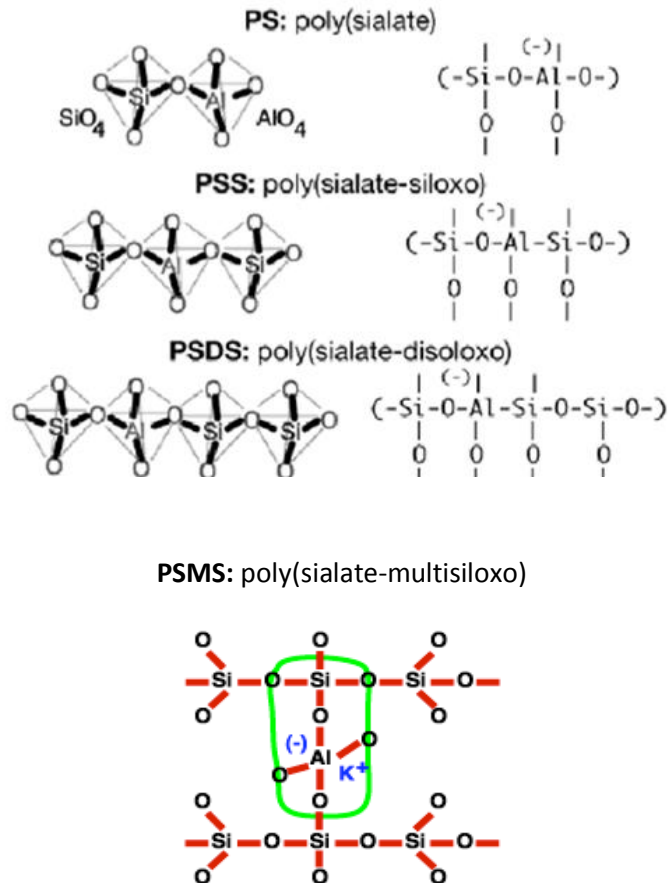
- Poly(sialate) με τύπο $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-]$ και λόγο $\text{Si}/\text{Al}=1$
- Poly(sialate-siloxo) με τύπο $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$ και λόγο $\text{Si}/\text{Al}=2$
- Poly(sialate-disiloxo) με τύπο $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$ και λόγο $\text{Si}/\text{Al}=3$
- Sialate link, poly (sialate-multisiloxo), προσδιορίζει τη γέφυρα $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ μεταξύ δύο poly(sialate), poly(silanol) ή poly(sialate) αλυσίδων και λόγο $\text{Si}:\text{Al}>3$

Τα polysialates είναι πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις με δομή αλυσίδας ή δακτυλίων, όπου το Si^{4+} και το Al^{3+} έχουν αριθμό σύνταξης 4 σε σχέση με το οξυγόνο και έχουν άμορφη ή ημι-κρυσταλλική δομή. Ο εμπειρικός τύπος του gel που σχηματίζεται, δίνεται από την παρακάτω εμπειρική σχέση:



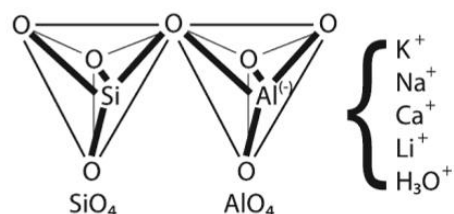
όπου z είναι 1, 2, 3 ή υψηλότερο, M είναι ένα μονοσθενές κατιόν όπως το νάτριο ή το κάλιο, ενώ το n είναι ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (Davidovits, 2008).

Στο παρακάτω Σχήμα 2.1, διακρίνονται οι δομές των γεωπολυμερών



Σχήμα 2.1: Δομές γεωπολυμερών (Davidovits, 2008)

Τα φυσικά αργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και χαμηλές θερμοκρασίες, σε τρισδιάστατες αργιλο-πυριτικές δομές. Το πλέγμα Si-O-Al (silicon-oxo-aluminate ή sialate network) αποτελείται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου (Σχήμα 2.2). Η παρουσία θετικών ιόντων, όπως Na^+ , K^+ και Ca^{2+} , είναι απαραίτητη στο πλέγμα ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα (Davidovits, 1988).

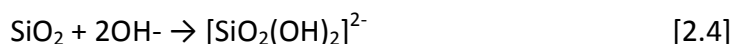
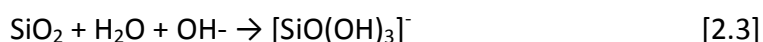


Σχήμα 2.2: Τετράεδρα αναπαράσταση του sialate Si-O-Al-O (Davidovits, 1988)

2.2 Σύνθεση γεωπολυμερών

Οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το σχηματισμό γεωπολυμερών περιλαμβάνουν δύο στάδια: 1) διαλυτοποίηση των πρώτων υλών σε αλκαλικό διάλυμα για το σχηματισμό gel Si και Al στην επιφάνειά τους και 2) πολυ-συμπύκνωση για το σχηματισμό δικτύου δομών πολυμερικών οξειδίων.

Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης και υδρόλυσης γεωπολυμερούς μετακαολινίτη που αποτελεί μία από τις πιο συνηθισμένες χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες παριστάνονται ως εξής (Weng et al., 2002):



Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών πρέπει να χρησιμοποιηθούν τρία συστατικά: πρώτες ύλες, αδρανή πληρωτικά υλικά και διάλυμα γεωπολυμερισμού ή διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης. Οι πρώτες ύλες, μπορεί να περιλαμβάνουν βιομηχανικά απόβλητα όπως σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, απόβλητα υαλουργίας ή ακόμη και φυσικά ορυκτά και πετρώματα. 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 (ή καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών (Κορνίτσας, 2007).

Ο καολινίτης είναι ένα κοινό φυλλοπυριτικό ορυκτό και η δομή του αποτελείται από πυριτικά τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^-$ τα οποία είναι συνδεδεμένα με επίπεδα οξειδίου / υδροξειδίου του αργιλίου $(\text{Al}_2(\text{OH})_4)$. Προέρχεται από την εξαλλοίωση των πλούσιων σε αργίλιο πυριτικών ορυκτών (αστρίων) και είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός. Ο καολινίτης παρουσιάζει περιορισμένη αντιδραστικότητα και απαιτεί χρόνο ώστε να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να σχηματιστεί το τελικό gel. Παρόλα αυτά η προσθήκη του καολινίτη θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή gel. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Al που περιέχεται στην πρώτη ύλη δεν επαρκεί για το σχηματισμό gel επιθυμητής σύστασης (Χυ και Van Deventer, 2000).

Ο καολινίτης χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία χάρτου, ως πυρίμαχο υλικό, στη σύνθεση του fiberglass (συνθετικό υλικό ενισχυμένο με ίνες γυαλιού), στη βιομηχανία κεραμικών σε επιτραπέζια σκεύη, ιατρικά είδη, πλακάκια και

πορσελάνη. Ακόμα χρησιμοποιείται ως πληρωτικό κατά την παραγωγή χρωμάτων, ελαστικών και πλαστικών.

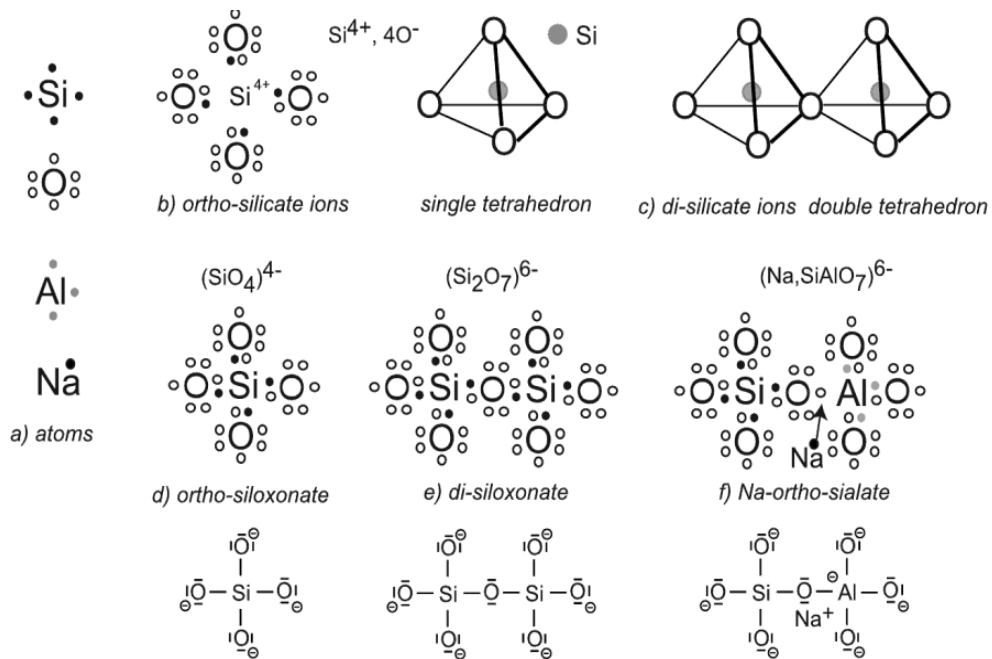
Ο μετακαολινίτης προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη στους 550 - 650°C για 4 ώρες (Ambroise et al., 1994). Σύμφωνα με τους Valeria and Kenneth (2003) τα γεωπολυμερή από μετακαολινίτη, συγκεκριμένα polysialate με προσθήκη καλίου, παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα και αντοχή μέχρι τους 1400°C.

Ο κύριος ρόλος του αλκαλικού διαλύματος στον γεωπολυμερισμό είναι να παρέχει υψηλό pH έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν οι κατάλληλες αντιδράσεις στα αργιλοπυριτικά υλικά και να υπάρχει ισορροπία ώστε να σχηματιστεί το κατάλληλο γεωπολυμερικό gel Si και Al (Duxson et al., 2005). Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρητικά, μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο, ωστόσο το νάτριο και το κάλιο έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στις περισσότερες έρευνες (Van Jaarsveld et al., 1999). Η επιλογή του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld, 2000). Στον γεωπολυμερισμό, η περιεκτικότητα των αντιδρώντων στερεών σε αλκάλια μπορεί να αυξήσει σημαντικά την τελική αντοχή, σε αντίθεση με το τσιμέντο όπου η παρουσία αλκαλίων είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας των τάσεων που αναπτύσσονται μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης (Xu and Van Deventer, 2000).

2.3 Κατηγοριοποίηση πυριτικών ενώσεων στα γεωπολυμερή

Το 1937 ο W.L.Bragg κατηγοριοποίησε όλα τα είδη πυριτικών ενώσεων, καθώς και τις κρυσταλλικές τους δομές. Αυτή η κατηγοριοποίηση είναι βασισμένη στην ιονική θεωρία του L.Pauling. Η θεμελιώδης δομή είναι ένας τετραεδρικός σύνδεσμος ο οποίος αποτελείται από μικρά κατιόντα όπως το Si^{4+} ή το Al^{3+} σε τετραεδρικό συνδυασμό με 4 οξυγόνα (βασική αρχή του Pauling) (Davidovits, 2008).

Στο Σχήμα 2.3 παρατίθενται έξι ατομικές παραδοχές. Αυτές χρησιμοποιούνται για να παρουσιαστούν η δομή του πυριτικού άλατος καθώς και η ομοιοπολική δομή των siloxonate/sialate



Σχήμα 2.3: Ιοντικές και ομοιοπολικές απεικονίσεις των ομάδων του πυριτίου αλλά και του siloxonate / sialate (Davidovits, 2008)

α) Κατανομή ηλεκτρονίων στο εξωτερικό στρώμα ηλεκτρονίων των ατόμων του Si, O, Al και του Na. Σύμφωνα με τους ετεροπολικούς κανόνες η παρουσία οκτώ ηλεκτρονίων στο εξωτερικό περίβλημα εφαρμόζεται είτε προσφέροντας ηλεκτρόνια είτε αποδέχοντάς τα.

- Το Si έχει 4 ηλεκτρόνια.
- Το O έχει 6 ηλεκτρόνια.
- Το Al έχει 3 ηλεκτρόνια.
- Το Na έχει 1 ηλεκτρόνιο.

β) Ιοντική αρχή τετράεδρων: τα ιόντα (Si, O) στη δομή του ορθό-πυριτικού άλατος δημιουργούν το τετράεδρο SiO₄. Το Si προσφέρει 4 ηλεκτρόνια στα 4 άτομα οξυγόνου και μετατρέπεται σ' ένα κατιόν Si⁴⁺. Για να επιτευχθεί ιοντική ισορροπία, κάθε οξυγόνο χρειάζεται ένα όγδοο ηλεκτρόνιο από ένα μέταλλο (Na, K, Ca, Mg, Fe, κ.τ.λ.) ή άλλο ένα πυρίτιο.

γ) Ιοντική αρχή: από την κοινή συνεισφορά ενός ανιόντος O²⁻ δύο ή περισσότερα τετράεδρα μπορούν να συνδεθούν έτσι ώστε να προσφέρουν πολυ-ανιονικές ομάδες.

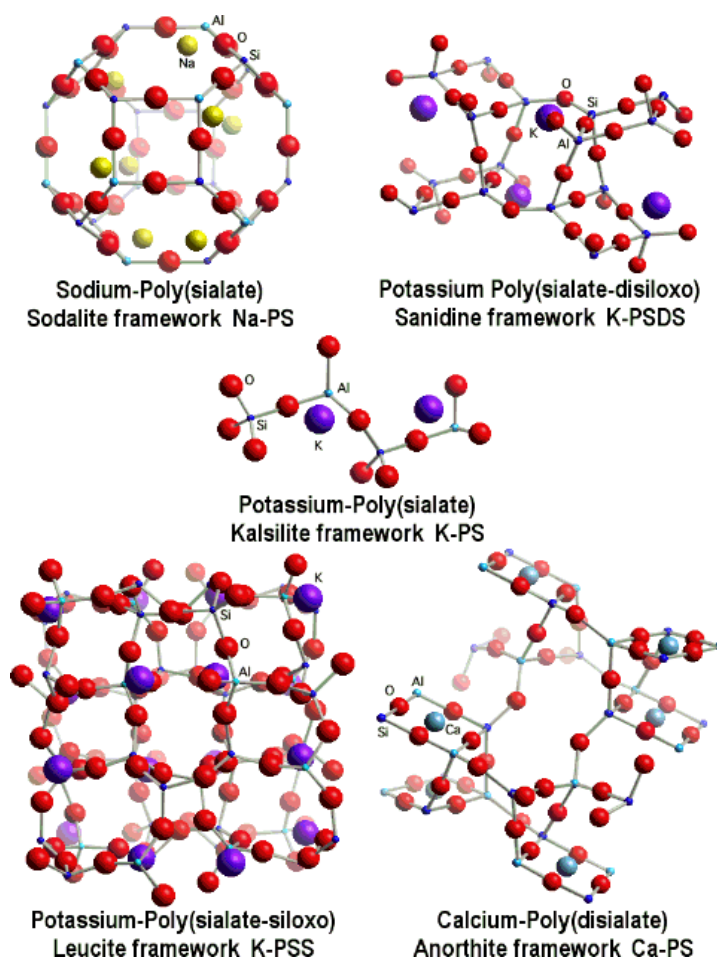
δ) η ένωση (SiO₄) προκύπτει από τη κοινή συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων του Si και των τεσσάρων ατόμων οξυγόνου δίνοντας Si-O

ομοιοπολικούς δεσμούς (τετρασθενείς). Το ορθο-siloxonate μόριο (SiO_4)⁴⁻ απαιτεί επιπλέον δωρητές μεταλλικών ιόντων (Na, K, Ca, Mg, Fe).

ε) η πολυσυμπύκνωση μέσα στο di-siloxonate καθώς και σε άλλες υψηλότερες πολυμερικές ομάδες siloxonate γίνεται από επιπλέον συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του Si και του O. Το μόριο του di-siloxonate (Si_2O_7)⁶⁻ απαιτεί επιπλέον μεταλλικά ιόντα δωρητές (Na, K, Ca, Mg, Fe)

στ) ο σχηματισμός του μορίου του ορθο-sialate με θετικό δεσμό Si-O-Al λαμβάνει χώρα σε αλκαλικό περιβάλλον. Το άτομο του Al δεσμεύει ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε τετρασθενή ένωση (Davidovits, 2008).

Στο Σχήμα 2.4 παρατηρούνται οι τρισδιάστατες δομές των γεωπολυμερών σύμφωνα με τη μέθοδο του Bragg.



Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση τρισδιάστατων δομών μακρομορίων γεωπολυμερών. Τα άτομα του Si και του Al απεικονίζονται μικρότερα σε σχέση με το άτομο του οξυγόνου (<http://www.geopolymer.org>)

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών

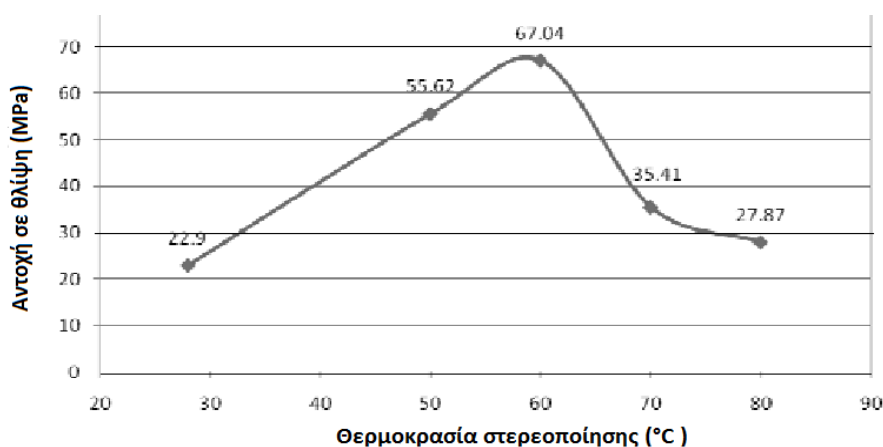
Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών με υψηλή αντοχή σε θλίψη, η πρώτη ύλη θα πρέπει να έχει υψηλή αντιδραστικότητα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των πρώτων υλών, αλλά και μεταξύ των πρώτων υλών και του αλκαλικού διαλύματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας (Khale and Chaudhary, 2007).

Οι σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη είναι:

Θερμοκρασία στερεοποίησης

Η θερμοκρασία στερεοποίησης των γεωπολυμερών είναι σημαντικός παράγοντας διότι επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε θλίψη. Έχει διαπιστωθεί ότι για θερμοκρασία 70°C βελτιώθηκε η αντοχή δοκιμίου γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας εν συγκρίσει με τους 30°C για το ίδιο χρονικό διάστημα. Η στερεοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες, για περισσότερο από δυο ώρες, πιθανώς επηρεάζει την εξέλιξη της αντοχής σε θλίψη του δοκιμίου (Wiles, 1988; Papadakis, 2000).

Ακόμα, σύμφωνα με μελέτη (Mustafa al Bakri et al., 2011) που αφορά γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία στερεοποίησης κατά την οποία επιτυγχάνεται η καλύτερη αντοχή σε θλίψη (67 MPa), είναι 60°C. Η χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη (23 MPa) επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασία υψηλότερη των 60°C η αντοχή σε θλίψη μειώνεται και παρουσιάζονται ρωγμές στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλές θερμοκρασίες το νερό εξατμίζεται με αποτέλεσμα να μη γίνονται οι απαραίτητες γεωπολυμερικές αντιδράσεις που συμβάλλουν στην αύξηση της αντοχής του δοκιμίου (Chindaprasirt et al, 2007). Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στερεοποίησης στην αντοχή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε θλίψη.



Σχήμα 2.5: Μεταβολή αντοχής σε θλίψη για γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας σε διαφορετικές θερμοκρασίες στερεοποίησης (Mustafa Al Bakri et al., 2011)

Χρόνος στερεοποίησης

Ο χρόνος στερεοποίησης είναι επίσης πολύ σημαντικός παράγοντας. Δεν απαιτείται χρόνος στερεοποίησης μεγαλύτερος από 48 ώρες, διότι τα γεωπολυμερή μπορούν να αναπτύξουν ήδη αξιόλογη αντοχή σε θλίψη (45 MPa) σε μόλις 24 ώρες (Palomo and Lopez dela Fuente, 2003; Hardjito et al., 2004b). Η αντοχή σε θλίψη μειώνεται όταν το δοκίμιο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαβρώνεται το γεωπολυμερές μίγμα, να αφυδατώνεται και να συρρικνώνεται υπερβολικά (Van Jaarsveld et al., 2002).

Συγκέντρωση αλκαλίων

Η συγκέντρωση των αλκαλίων είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες στον γεωπολυμερισμό. Τα αλκάλια ελέγχουν και επηρεάζουν σχεδόν όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού, ενώ κατά τη στερεοποίηση του gel και το σχηματισμό των κρυστάλλων τα κατιόντα συμμετέχουν κυρίως στο σχηματισμό της δομής (Van Jaarsveld, 2000). Στον γεωπολυμερισμό, η περιεκτικότητα των αντιδρώντων στερεών σε αλκάλια μπορεί να αυξήσει σημαντικά την τελική αντοχή, σε αντίθεση με το τσιμέντο όπου η παρουσία αλκαλίων είναι ανεπιθύμητη λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης (Xu and Van Deventer, 2000). Οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση του Na επαρκεί ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου και να δημιουργούνται οι συνθήκες για αντικατάσταση του τετραεδρικού Si και Al. Η περίσσεια Na προκαλεί το σχηματισμό ανεπιθύμητου ανθρακικού νατρίου λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης (Barbosa et al., 1999).

Η διαλυτοποίηση του Si και του Al αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης υδροξειδίου του αλκαλίου που χρησιμοποιείται (Gasteiger et al., 1992). Υψηλότερη συγκέντρωση NaOH αυξάνει την αντοχή σε θλίψη (Hardjito et al., 2004b). Υπερβολική όμως συγκέντρωση OH⁻ στο διάλυμα επιφέρει τα αντίθετα αποτελέσματα στην αντοχή σε θλίψη (Palomo et al., 1999). Σύμφωνα με τους Wang et al. (2004), σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, η προσθήκη 5% NaOH αυξάνει την αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων, σε διάστημα 7 ημερών. Όμως σε μεγαλύτερο διάστημα η αντοχή των δοκιμίων άρχισε σταδιακά να μειώνεται.

pH

Σε χαμηλές τιμές pH το γεωπολυμερές μίγμα παραμένει παχύρρευστο και συμπεριφέρεται ως τσιμέντο, ενώ για υψηλές τιμές το μίγμα αποκτάει ρευστή μορφή gel το οποίο είναι λιγότερο παχύρρευστο και περισσότερο κατεργάσιμο. Έχει διαπιστωθεί, σε γεωπολυμερές μίγμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο ως προσθετικό, ότι για pH 14 η αντοχή είναι 5 φορές μεγαλύτερη από ότι για pH 12

(Phair and Deventer, 2001). Γενικά διαπιστώνεται ότι οι τιμές pH 13-14 προσδίδουν την καλύτερη μηχανική αντοχή για τα γεωπολυμερή (Khale and Chaudhary, 2007).

Λόγος Si/Al

Για τη σύνθεση του αργίλο-πυριτικού gel είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό ποσοστό πυριτίου το οποίο παρέχει σταθερούς γεωπολυμερικούς δεσμούς καθώς και φυσική αντοχή (Lee and Van Deventer, 2002). Σε πειράματα που έχουν γίνει σε γεωπολυμερή σκωρίας οι καλύτερες ιδιότητες όσον αφορά την αντοχή τους παρατηρούνται σε μίγματα με λόγους $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ μεταξύ 3,16-3,46. Μεταβολές του λόγου Si/Al πέραν του προαναφερόμενου εύρους τιμών έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερες αντοχές. Φυσικά οι παραπάνω λόγοι αναμένεται να είναι διαφορετικοί σε περίπτωση χρήσης άλλων πρώτων υλών (Cheng and Chiu, 2002). Επίσης σύμφωνα με τον Bakharev (2005a) παρατηρείται ότι αύξηση της θερμοκρασίας στερεοποίησης προκαλεί μείωση στο λόγο Si/Al ($\text{Si/Al} = 1,8-3,6$ για θερμοκρασία 75°C , ενώ στους 95°C ο λόγος μειώθηκε στους 1,6-2,8).

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

Μείωση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, δηλαδή υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο, οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή (De Silva et al., 2007). Αυξημένη περιεκτικότητα των στερεών Al-Si πρώτων υλών σε Al, που έχει την τάση να διαλυτοποιείται πιο εύκολα σε σχέση με το Si, έχει ως αποτέλεσμα να είναι διαθέσιμα για συμπύκνωση περισσότερα ιόντα $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Αδρανή πληρωτικά υλικά

Γεωπολυμερή τα οποία παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας αργλικές ενώσεις (καολινίτης και μετακαολινίτης) έχει διαπιστωθεί ότι έχουν υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (Phair et al., 2004). Η βέλτιστη αντιδραστικότητα φαίνεται ότι επιτυγχάνεται όταν προστίθεται μετακαολινίτης σε ποσοστά 10% και 15% κ.β. προσδίδοντας καλύτερα μηχανικά χαρακτηριστικά στα τελικά προϊόντα (Courard et al., 2003).

Λόγος υγρού/στερεού

Η αντοχή μειώνεται καθώς αυξάνεται ο λόγος του υγρού σε σχέση με το στερεό στο γεωπολυμερές μίγμα. Αυτή η τάση που παρατηρείται είναι παρόμοια με το ποσοστό νερού – τσιμέντου το οποίο επηρεάζει τη σύνθεση του τσιμέντου Portland (Hardjito et al., 2004a; Hardjito et al., 2004b; Sumajouw et al., 2004; Zhang et al., 2004).

Θερμική επεξεργασία

Θερμικά επεξεργασμένα υλικά όπως η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία και ο μετακαολινίτης παρουσιάζουν υψηλότερη αντιδραστικότητα κατά τον γεωπολυμερισμό σε σχέση με φυσικά υλικά. Η θερμική επεξεργασία ενεργοποιεί τα υλικά αλλάζοντας τη κρυσταλλική τους δομή σε άμορφη με αποτέλεσμα να αποθηκεύουν περισσότερη ενέργεια, αυξάνοντας την αντοχή σε θλίψη (Sumajouw et al., 2004). Η θερμική επεξεργασία επηρεάζει επίσης την ποσότητα του Al και του Si που απελευθερώνεται από τη πρώτη ύλη του γεωπολυμερούς, μεταβάλλοντας το λόγο τους (Mohammadi and Pak, 2003). Επίσης διαπιστώθηκε ότι το οξείδιο του ασβεστίου βοηθάει θετικά τη θερμική επεξεργασία. Προσθήκη υψηλής ποσότητας CaO μειώνει το πορώδες και αυξάνει την αντοχή του γεωπολυμερούς σχηματίζοντας άμορφο gel, πλούσιο σε Ca, Al και Si (Xu and Deventer, 2002; Wang et al., 2004).

2.5 Ο γεωπολυμερισμός ως φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία

Η παγκόσμια αύξηση παραγωγής του κοινού τσιμέντου Portland, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εκπομπών CO₂ στο περιβάλλον. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου είναι απαραίτητη η ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών όπως τα γεωπολυμερή με μειωμένες εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον. Αυτή η μείωση οφείλεται στο γεγονός ότι ο ασβεστόλιθος δε χρειάζεται να θερμανθεί κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Duxson et al., 2007). Παρόλα αυτά εκπέμπουν μία μικρή ποσότητα CO₂ από τη χρήση αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης και συγκεκριμένα καυστικής σόδας (NaOH), γι αυτό προτείνεται η μειωμένη χρήση του (McLellan et al., 2011). Άλλη περιβαλλοντική έρευνα απέδειξε ότι το κοινό τσιμέντο Portland απελευθερώνει 306 kg ισοδύναμου CO₂ για κάθε κυβικό μέτρο, ενώ το γεωπολυμερικό τσιμέντο απελευθερώνει μόνο 169 kg ισοδύναμου CO₂ για κάθε κυβικό μέτρο. Αυτό υποδεικνύει μείωση των εκπομπών CO₂ κατά 45% (Habert et al., 2011).

Τα γεωπολυμερή με βασική πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα και τη σκωρία υψικαμίνων έχουν χαμηλότερη συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από

ότι τα γεωπολυμερή που παράγονται από μετακαολινίτη. Για να επιτευχθεί η κατάλληλη αντοχή σε θλίψη σε γεωπολυμερές μετακαολινίτη ο λόγος του Si/Al θα πρέπει να είναι περίπου 2 (Rowles and O'Connor, 2003). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη χρήση Na_2SiO_3 ως διάλυμα ενεργοποίησης του γεωπολυμερούς μετακαολινίτη. Το Na_2SiO_3 , όμως αυξάνει τις εκπομπές CO_2 στο περιβάλλον. Αντίθετα, για τα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας υψικαμίνων δεν απαιτείται επιπλέον χρήση Na_2SiO_3 .

Ακόμα, τα γεωπολυμερή σκωρίας υψικαμίνων είναι ο μοναδικός τύπος γεωπολυμερών, ο οποίος έχει τη χαμηλότερη συνεισφορά στη παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη, ιπτάμενης τέφρας και το καθαρό τσιμέντο Portland. Επίσης, εκτός από το καθαρό τσιμέντο τα γεωπολυμερή σκωρίας έχουν χαμηλότερη συνεισφορά στη παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας και από το αναμειγμένο σκυρόδεμα (σκυρόδεμα με προσθήκη 30 % ιπτάμενης τέφρας) (Habert et al., 2011).

2.6 Ιδιότητες γεωπολυμερών

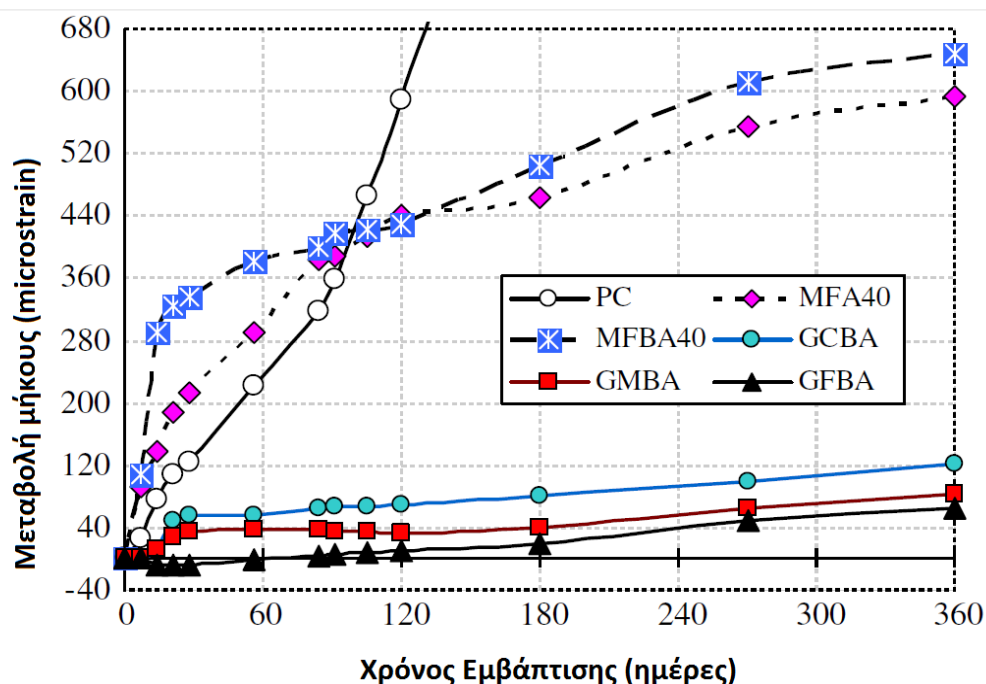
Ανθεκτικότητα σε προσβολή με διάλυμα θειϊκού νατρίου

Έχει αποδειχθεί ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν πολύ μικρότερη διάβρωση σε προσβολή με διάλυμα θειϊκού νατρίου σε σχέση με το κοινό τσιμέντο Portland. Οι Sata et al. (2012) χρησιμοποίησαν κοινό τσιμέντο Portland, αναμειγμένο σκυρόδεμα με προσθήκη λιγνιτικής τέφρας και γεωπολυμερή λιγνιτικής τέφρας σε διάφορες κοκκομετρίες.

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν παρουσιάζονται αναλυτικά στο Σχήμα 2.6. Για τη μεταβολή του μήκους χρησιμοποιείται η μονάδα microstrain η οποία προσδιορίζει το λόγο της μεταβολής του μήκους προς το αρχικό μήκος του δοκιμίου (microstrain = 10^{-6} inch/inch).

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.6 παρατηρείται ότι τα δοκίμια από τσιμέντο Portland παρουσιάζουν αρχικά μικρή μεταβολή στο μήκος τους. Όμως μετά τη πάροδο 105 ημερών οι μεταβολές στο μήκος των δοκιμίων απλού τσιμέντου Portland υπερβαίνουν αυτές του αναμειγμένου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το κοινό τσιμέντο Portland παρουσίασε τη μεγαλύτερη μεταβολή (7600 microstrain). Η υπερβολική μεταβολή του μήκους του οφείλεται στην αντίδραση του θείου με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αλλά και με το $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ τα οποία σχηματίζουν γύψο ($2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και εττρινγκίτη ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Κατ' επέκταση αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής, την εμφάνιση ρωγμών

και τραχείας επιφάνειας των δοκιμών (Yang et al., 1996; Snelson and Kinuthia, 2010).



Σχήμα 2.6: Μεταβολή μήκους δοκιμών με προσθήκη 5% διαλύματος Na_2SO_4 (όπου PC: τσιμέντο Portland, MFA: τσιμέντο Portland με ανάμειξη λεπτόκοκκης τέφρας, MFBA: τσιμέντο Portland με ανάμειξη χονδρόκοκκης τέφρας, GCBA: γεωπολυμερή χονδρόκοκκης τέφρας, GMBA: γεωπολυμερή τέφρας μέτριας κοκκομετρίας, GFBA: γεωπολυμερή λεπτόκοκκης τέφρας) (Sata et al., 2012)

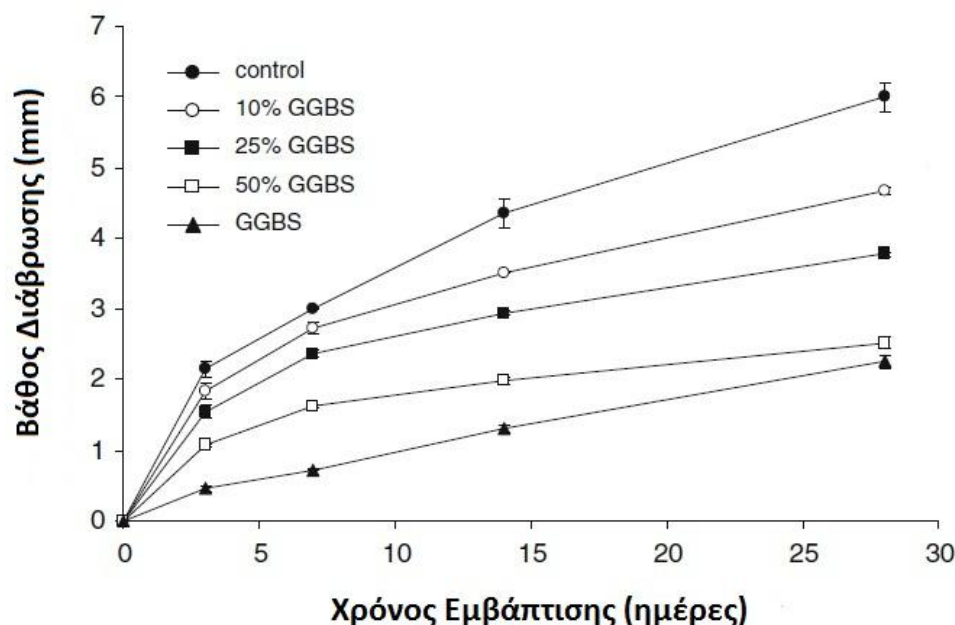
Τα γεωπολυμερή υλικά ωστόσο επέδειξαν διαφορετική συμπεριφορά σε προσβολή με διάλυμα θειϊκού νατρίου και παρουσίασαν εξαιρετικές επιδόσεις. Μετά από 1 σχεδόν χρόνο η μεταβολή μήκους των δοκιμών τους ήταν μόλις 65 – 121 microstrain, ενώ στα αναμειγμένα σκυροδέματα ήταν 595 – 648. Τα γεωπολυμερή περιείχαν λιγότερα ένυδρα συστατικά σε σχέση με το κοινό τσιμέντο και αυτό τα καθιστούσε λιγότερο ευπαθή. Ο Bakharev, ο οποίος εξέτασε τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε προσβολή με θειϊκό νάτριο και μαγνήσιο, απέδωσε αυτή τη συμπεριφορά τους στο γεγονός ότι η αργιλο-πυριτική τους δομή είναι πιο σταθερή και πιο καλά συνδεδεμένη (Bakharev, 2005b; Sata et al., 2012).

Εκτός από την ελάχιστη μεταβολή μήκους η οποία διαπιστώθηκε στα γεωπολυμερή, παρατηρείται πως ούτε και η αντοχή σε θλίψη επηρεάζεται από την προσβολή σε διάλυμα θειϊκού νατρίου. Γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας

εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 5 % Na_2SO_4 , αφέθηκαν για διάστημα ενός χρόνου και διαπιστώθηκε πολύ μικρή μεταβολή στην αντοχή σε θλίψη (Wallah and Rangan, 2006).

Ανθεκτικότητα σε προσβολή με διάλυμα οξέος

Σε ερευνητική μελέτη (Lloyd et al., 2011) σε γεωπολυμερές υπτάμενης τέφρας προστέθηκε σκωρία υψικαμίνων σε διάφορα ποσοστά από 0 έως 100% και διερευνήθηκε η ανθεκτικότητα του δοκιμίου σε προσβολή με θειϊκό οξύ. Όπως παρατηρείται στο παρακάτω Σχήμα 2.7, η προσθήκη σκωρίας υψικαμίνων βελτιώνει την ανθεκτικότητα του γεωπολυμερούς σε θειϊκό οξύ. Στη πραγματικότητα, για τα γεωπολυμερή σκωρίας παρατηρείται μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση.



Σχήμα 2.7: Εμβάπτιση γεωπολυμερούς σκωρίας σε διάλυμα θειϊκού οξέος και μελέτη βάθους διάβρωσης ($\text{pH} = 1$). (GGBS: σκωρία υψικαμίνων) (control: χωρίς προσθήκη σκωρίας (Lloyd et al., 2011))

Εκτός από τα γεωπολυμερή σκωρίας, και τα γεωπολυμερή υπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε διάβρωση. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι ο σχηματισμός ένυδρου πυριτικού ασβεστίου στο γεωπολυμερές υπτάμενης τέφρας συμβάλλει θετικά στην αντίσταση σε διάβρωση.

Από το Σχήμα 2.7 είναι φανερό ότι ο βαθμός διάβρωσης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό φανερώνει ότι το διαβρωμένο στρώμα δεν εμποδίζει τη διάχυση και η αντίδραση γίνεται όλο και πιο έντονη. Το γεωπολυμερές σκωρίας

είναι σημαντικά πιο αντιδραστικό από το γεωπολυμερές υπτάμενης τέφρας. Επιπλέον η διαπερατότητα και το μέγεθος των πόρων του δοκιμίου μειώνονται δραστικά με την προσθήκη σκωρίας. Όλοι αυτοί οι παράγοντες έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της επίδρασης του οξέος (Lloyd et al., 2011).

Επιπλέον, τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Κατά την εμβάπτιση σε διάλυμα οξικού οξέως, η διαφορά στο βάθος διάβρωσης είναι σημαντική. Μετά από 60 ημέρες εμβάπτισης διαβρώνονται 15 mm τσιμέντου Portland και μόνο 5 mm αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας, σε pH = 3.0, κάτω από τις ίδιες συνθήκες (Shi and Stegemann, 2000).

Σύμφωνα με άλλη έρευνα (Sata et al., 2012) τα γεωπολυμερή λιγνιτικής τέφρας επιδεικνύουν μικρότερη αλλοίωση στη σύστασή τους μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θειϊκού οξέος, σε σχέση με το κοινό τσιμέντο Portland. Στον Πίνακα 2.1 παρατηρείται αυτό το συμπέρασμα σε σχέση με το κοινό τσιμέντο αλλά και το τσιμέντο Portland με ανάμειξη λιγνιτικής τέφρας.

Πίνακας 2.1: Απώλεια βάρους γεωπολυμερών μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 3% H₂SO₄ (Sata et al., 2012)

	Απώλεια βάρους (%)					
	7 ημέρες	14 ημέρες	28 ημέρες	56 ημέρες	84 ημέρες	120 ημέρες
Τσιμέντο Portland	9,8	23,1	42,2	66,5	85,9	95,7
Αναμειγμένο σκυρόδεμα	0,1	1,4	7,3	28,5	52,5	77,2
Γεωπολυμερή λιγνιτικής τέφρας	0,1	0,4	0,8	0,9	1,1	1,4

Μετά από 120 ημέρες το αναμειγμένο σκυρόδεμα έχασε το 77.2% του βάρους του, ενώ το κοινό τσιμέντο το 95.7%. Η απώλεια βάρους του αναμειγμένου τσιμέντου οφείλεται στο γεγονός ότι, τα πυριτικά συστατικά της λιγνιτικής τέφρας αντιδρούν με το περιεχόμενο ασβέστιο σχηματίζοντας ένα πιο σταθερό προϊόν ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, το οποίο γεμίζει τους ελεύθερους πόρους μέσα στο δοκίμιο (Aydin et al., 2007).

Εν αντιθέσει τα γεωπολυμερή έχασαν μόλις το 1,4% του βάρους τους. Ο λόγος αυτής της ελάχιστης μείωσης βρίσκεται στη μικρή απορρόφηση νερού αλλά και στη χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο σε σχέση με το τσιμέντο (Pasheco-Torgal and Jalali, 2010).

Επίσης ο Bakharev (2005a) μελέτησε την αντίσταση που επιδεικνύουν τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας σε οξικό και θειϊκό οξύ μετά από έκθεση σε διάρκεια 5 μηνών. Και σε αυτή τη περίπτωση τα γεωπολυμερή έδειξαν πολύ καλή συμπεριφορά σε σχέση με το τσιμέντο Portland.

Ανθεκτικότητα σε θαλασσινό νερό

Σύμφωνα με έρευνα (Zhang et al., 2010) τα γεωπολυμερή έχουν χαμηλή διαπερατότητα στο νερό, καλή αντίσταση στη διάβρωση σε θαλασσινό νερό καθώς και υψηλή αντοχή ως συνδετικά υλικά σε κονιάματα. Συγκεκριμένα γεωπολυμερή με 90% μετακαολινίτη και 10% σκωρία υψικαμίνων με λόγο υγρού/ στερεού 0,60 ml/g έχουν πορώδες 22.3% και 94% ανοιχτούς πόρους <20 nm. Εν αντιθέσει το τσιμέντο Portland έχει πορώδες 29.5% και 73.7% ανοιχτούς πόρους >50 nm. Αυτή η αντίσταση στη διάβρωση οφείλεται στη συμπαγή μικροδομή των γεωπολυμερών η οποία είναι πιο ομοιογενής από αυτή του τσιμέντου.

Στην έρευνα του Zhang εξετάστηκαν γεωπολυμερή με διάφορες συστάσεις σε μετακαολινίτη και σκωρία. Την καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση επέδειξε το γεωπολυμερές με 90 % MK και 10% σκωρία. Αυτό οφείλεται στη παρουσία μικρής ποσότητας σκωρίας η οποία είχε ως αποτέλεσμα τα διαλυμένα ιόντα ασβεστίου να αντιδράσουν ισχυρά με υδροξείδια του πυριτίου ή του αργιλίου. Έτσι σχηματίστηκαν υδροξείδια του Ca, Si και Al. Καμία κρυσταλλική φάση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ή ασβεστο-πυριτικών υδροξειδίων δεν ανιχνεύτηκε. Παρόμοιες μέθοδοι επιβεβαίωσαν ότι το θαλασσινό νερό δεν επηρέασε τη δομή των γεωπολυμερών.

Τα αργιλο-πυριτικά γεωπολυμερή προϊόντα, αντίθετα από τα υδατικά προϊόντα του τσιμέντου Portland, δεν επηρεάζονται όταν εμβαπτίζονται στο θαλασσινό νερό δίνοντας στο υποθαλάσσιο σκυρόδεμα χημική προστασία. Η παραπάνω μελέτη ενθαρρύνει τη χρήση των γεωπολυμερών μετακαολινίτη ως επενδυτικά υλικά για δομές υποθαλάσσιων σκυροδεμάτων (Zhang et al., 2010).

Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες

Τα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά, καθώς και η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σκωρίας υψικαμίνων σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαρτώνται από τη χημική τους σύσταση. Όταν ένα γεωπολυμερές υλικό σκωρίας, πάχους 10 mm εκτίθεται σε φλόγα 1100°C, η μετρούμενη θερμοκρασία επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του KOH και μπορεί να φτάσει μόνο στους 240 – 283°C μετά από 35 λεπτά. Η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του KOH.

Ακόμα παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη μετακαολινίτη η ανθεκτικότητα βελτιώνεται. Η θερμοκρασία σε όλα τα δοκίμια της συγκεκριμένης μελέτης ήταν μικρότερη από 350°C μετά από 35 λεπτά. Αυτό υποδεικνύει ότι η σκωρία υψικαμίνων είναι ένα πολύ καλό υλικό για σύνθεση γεωπολυμερών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες και το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορες μηχανικές εφαρμογές (Cheng and Chiu, 2002).

Σύμφωνα με άλλη έρευνα (Pan and Sanjayan, 2010) σε γεωπολυμερή υπτάμενης τέφρας, παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής τους μετά από θέρμανση στους 200 έως 290°C. Έπειτα το γεωπολυμερές θερμάνθηκε στους 380 έως 520°C και διαπιστώθηκε μία επιπλέον αύξηση της αντοχής, αλλά μετά τους 520 °C το δοκίμιο άρχισε να καταστρέφεται. Συγκεκριμένα, στους 520°C η αντοχή ήταν 14% υψηλότερη από τους 380°C. Αυτή η αύξηση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών στους 380-520°C, οφείλεται στην αποβολή υγρασίας από το δοκίμιο, που συνεπάγεται αύξηση των επιφανειακών τάσεων μεταξύ των μορίων του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης (Pan and Sanjayan, 2010).

Πρόσφατη έρευνα (Zhang et al., 2011) απέδειξε ότι γεωπολυμερή μετακαολινίτη και σκωρίας υψικαμίνων, με προσθήκη ρητίνης, παρουσιάζουν υψηλότερη ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες από τα γεωπολυμερή χωρίς προσθήκη ρητίνης. Συγκεκριμένα η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε σταδιακά από τους 150 έως τους 300°C. Ωστόσο στους 450 - 850°C η αντοχή σε θλίψη και κάμψη άρχισαν βαθμιαία να μειώνονται. Αυτό οφείλεται στην αφυδάτωση του γεωπολυμερικού μίγματος και στην θερμική αποσύνθεση της ρητίνης.

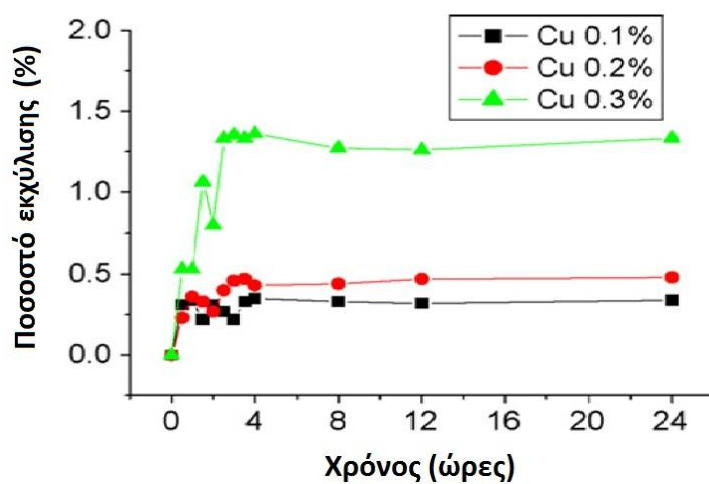
Ακίνητοποίηση βαρέων μετάλλων

Οι δοκιμές εκχύλισης είναι ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τον προσδιορισμό της αποδοτικότητας της ακίνητοποίησης διαφόρων βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με μελέτη των Yunsheng et al. (2006) χρησιμοποιήθηκε Pb και Cu, σε γεωπολυμερή σκωρίας, σε διάφορες συγκεντρώσεις όπως απεικονίζεται στον Πίνακα 2.2 και υπολογίστηκαν οι ανάλογες αποδόσεις ακίνητοποίησης.

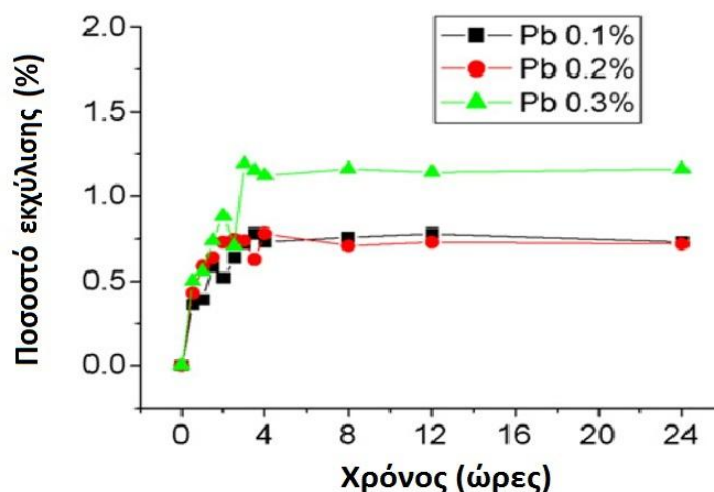
Όπως διακρίνεται στα Σχήματα 2.8 και 2.9 τα βαρέα μέταλλα εκχυλίζονται σε μικρό ποσοστό από τα γεωπολυμερή σκωρίας και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Μετά από περίπου 4 ώρες ο βαθμός εκχύλισης ουσιαστικά σταματά και επέρχεται ισορροπία. Συμπερασματικά, ο βαθμός εκχύλισης των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των μετάλλων στον αρχικό πολφό. Όταν προστίθεται μικρή ποσότητα μετάλλων στο γεωπολυμερές μίγμα, όπως 0,2% κ.β. ή λιγότερο, η ακίνητοποίηση των μετάλλων φτάνει σε ποσοστό 99% ή και παραπάνω. Ωστόσο για μεγαλύτερα ποσοστά βαρέων μετάλλων η ικανότητα ακίνητοποίησης μειώνεται δραστικά (Yunsheng et al., 2006).

Πίνακας 2.2: Αποδοτικότητα ακινητοποίησης γεωπολυμερών σκωρίας για διάφορες περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων (Yunsheng et al., 2006)

Περιεκτικότητα (%)	Αποδοτικότητα ακινητοποίησης (%)
Cu 0.1	99.7
Cu 0.2	99.5
Cu 0.3	98.7
Pb 0.1	99.3
Pb 0.2	99.3
Pb 0.3	98.8



Σχήμα 2.8 : Εκχύλιση Cu σε γεωπολυμερές σκωρίας (Yunsheng et al., 2006)



Σχήμα 2.9: Εκχύλιση Pb σε γεωπολυμερές σκωρίας (Yunsheng et al., 2006)

2.7 Επίδραση μετάλλων στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη

Σύμφωνα με έρευνα (Zhang et al., 2008a) σε γεωπολυμερή υπτάμενης τέφρας προκύπτει ότι η προσθήκη των στοιχείων Cr, Cd και Pb σε ποσοστά 0,5 και 1% προσδίδουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών, στα οποία προστέθηκε Cr, Cd και Pb ως Na_2CrO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε $1.5\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:11\text{H}_2\text{O}$ ως αλκαλικός ενεργοποιητής.

Προσθήκη μολύβδου υπό μορφή $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ή χρωμίου υπό μορφή Na_2CrO_4 αυξάνουν περισσότερο την αντοχή σε θλίψη, μετά από 28 ημέρες, σε σχέση με το $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Η καλύτερη αντοχή επιτεύχθηκε με προσθήκη 1% Pb (75.5 MPa). Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρέασε την αντοχή σε θλίψη είναι ο λόγος Na/Si στο διάλυμα ενεργοποίησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε προσθήκη PbCrO_4 , με αποτέλεσμα να αυξηθεί η αντοχή σε θλίψη κατά 5%. Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του γεωπολυμερούς F2, παρατηρείται ότι ο μολύβδος βρίσκεται σε διασπορά στο γεωπολυμερικό gel. Ωστόσο για το δοκίμιο F3 εμφανίζονται διάφορες περιοχές συγκέντρωσης του μολύβδου στη μάζα του γεωπολυμερούς. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι λόγοι Pb/Si και Pb/Al διπλασιάζονται διότι προστίθεται μικρότερο ποσοστό υπτάμενης τέφρας (σε περίπτωση που θεωρηθεί ότι η άμμος δεν επηρεάζει τους λόγους Pb/Si και Pb/Al) και κατά συνέπεια μικρότερο ποσοστό πυριτίου και αργιλίου (Πίνακας 2.4) σε σχέση με το δοκίμιο F2.

Πίνακας 2.3: Αντοχή γεωπολυμερών σε θλίψη στα οποία έχει προστεθεί Pb, Cd και Cr ως $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ και Na_2CrO_4 αντίστοιχα (Zhang et al., 2008a)

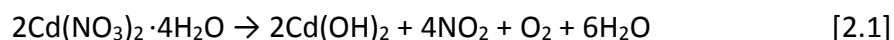
Κωδικός πειράματος	Πρώτες ύλες	Λόγος διαλύματος ενεργοποίησης / Στερεού	Προσθήκη μετάλλων	Αντοχή σε θλίψη (MPa)		
				7 ημέρες	14 ημέρες	28 ημέρες
F1	50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	-	41.9	62.2	60.6
F2	100% ιπτάμενη τέφρα	0.38	0.5 % Pb	49.5	37.0	71.2
F3	50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	0.5 % Pb	33.5	49.8	57.5
F4	50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	0.5 % Cd	38.7	51.0	61.4
F5	50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	0.5 % Cr	38.4	50.4	67.4
F6	50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	0.5 % Pb, 0.125 % Cr	46.4	53.6	63.3
F7	50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	1.0 % Pb	50.9	60.2	75.5

Πίνακας 2.4: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας (Zhang et al., 2008a)

	%
SiO ₂	46,4
Al ₂ O ₃	28,3
Fe ₂ O ₃	11,7
TiO ₂	1,4
MnO	0,2
CaO	5,1
MgO	1,4
K ₂ O	0,6
Na ₂ O	0,3
P ₂ O ₅	0,9
SO ₃	0,3
Σύνολο:	96,6

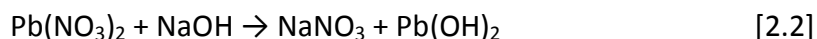
Όσον αφορά το κάδμιο εμφανίζεται σε διάσπαρτες περιοχές, στη μάζα του γεωπολυμερούς. Το Cd υπό μορφή $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ μετατρέπεται μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης σε $Cd(OH)_2$ σύμφωνα με την αντίδραση [2.1]. Το $Cd(OH)_2$

παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα (σε 100 g νερού διαλύονται 269 μg $\text{Cd}(\text{OH})_2$, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και είναι υπεύθυνο για την ακινητοποίηση του Cd στο γεωπολυμερές F4.



Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στο δοκίμιο F5, το Cr υπό μορφή Na_2CrO_4 εμφανίζεται σε διασπορά μέσα στο γεωπολυμερικό gel. Προσθήκη όμως Cr υπό μορφή PbCrO_4 (F6) δεν εμφανίζει τα ίδια αποτελέσματα διασποράς, λόγω της χαμηλότερης διαλυτότητας των αλάτων του.

Η προσθήκη νιτρικών ιόντων στο γεωπολυμερικό μίγμα είναι ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την αντοχή των τελικών προϊόντων. Είναι γνωστό ότι τα νιτρικά ιόντα έχουν μια ελαφρά επιβραδυντική επιρροή στη στερεοποίηση των γεωπολυμερών (Lee and Van Deventer, 2002) και σχηματίζουν, πιθανώς μέσω της αντίδρασης [2.2], NaNO_3 (Blackford et al., 2007).



Για τη περαιτέρω διερεύνηση του ζητήματος παρασκευάστηκαν δείγματα με προσθήκη NaNO_3 (Πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.5: Αντοχή γεωπολυμερών με προσθήκη NaNO_3 (Zhang et al., 2008a)

Πρώτες ύλες	Λόγος διαλύματος ενεργοποίησης / Στερεού	Προσθήκη μετάλλων	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
			7 ημέρες	14 ημέρες	28 ημέρες	105 ημέρες
50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	-	41.9	62.2	60.6	70.9
50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	0.5 % PbNO_3	33.5	49.8	57.5	69.5
50% ιπτάμενη τέφρα + 50% άμμος	0.238	0.3 % NaNO_3	45.7	64.5	59.2	56.6

Παρατηρείται ότι η προσθήκη NaNO_3 αυξάνει αρχικά την αντοχή του δοκιμίου αλλά με την πάροδο του χρόνου η αντοχή μειώνεται σταδιακά. Ενώ με τη προσθήκη PbNO_3 παρατηρείται ελάχιστα μικρότερη αντοχή (μετά από διάστημα 105 ημερών) σε σχέση με το δοκίμιο χωρίς τη προσθήκη μεταλλικών ενώσεων. Η προσθήκη νιτρικών ιόντων εμποδίζει τη διαλυτότητα των πυριτικών ενώσεων, χωρίς ωστόσο να είναι ξεκάθαρο ότι αυτό οφείλεται στην επίδραση των νιτρικών ιόντων τα οποία συγκεντρώνονται στη μάζα του γεωπολυμερούς. Επιπλέον η

επίδραση των νιτρικών ιόντων σχετίζεται με τη προστιθέμενη ποσότητα αλκαλικού διαλύματος μέσα στο μίγμα (Weber and Hunt, 2003).

Εκτός από την επίδραση των νιτρικών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών οι Zhang et al. (2008b) μελέτησαν την επίδραση που έχει το θείο στις μηχανικές ιδιότητές τους. Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη 50 % ιπτάμενη τέφρα και 50 % αργιλική άμμος. Επίσης προστέθηκαν Cr(VI) και Pb υπό τη μορφή ενώσεων $PbCrO_4$ και Na_2CrO_4 σε διάφορες αναλογίες μέσα στο μίγμα (Πίνακας 2.6). Αλκαλικός ενεργοποιητής σε όλα τα δοκίμια ήταν πυριτικό νάτριο $1.5SiO_2:Na_2O:11H_2O$, ενώ σε τρία δοκίμια προστέθηκε 0,5 % (επί της συνολικής μάζας) θείο υπό μορφή $Na_2S \cdot 9H_2O$. Αξίζει να σημειωθεί ότι το θείο αναμείχθηκε αρχικά με το αλκαλικό διάλυμα και έπειτα έγινε ανάμιξη με την πρώτη ύλη. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο για 24 ώρες στους $40^\circ C$ και μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη μετά από περίοδο γήρανσης 7, 14 και 28 ημερών (Πίνακας 2.6).

Πίνακας 2.6 : Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (Zhang et al., 2008b)

Κωδικός πειράματος	Προσθήκη μετάλλων	Προσθήκη θείου	Αντοχή σε θλίψη (MPa)		
			7 ημέρες	14 ημέρες	28 ημέρες
FS0	-	-	41.9	62.2	60.6
FS1	-	0,5 % ως $Na_2S \cdot 9H_2O$	45.9	60.0	60.4
FS2	0,5% Cr ως Na_2CrO_4	-	38.4	50.4	67.4
FS3	0,5% Cr ως Na_2CrO_4	0,5 % ως $Na_2S \cdot 9H_2O$	47.7	56.4	79.1
FS4	0,5% Pb και 0,125% Cr ως $PbCrO_4$	-	46.4	53.6	63.3
FS5	0,5% Pb και 0,125% Cr ως $PbCrO_4$	0,5 % ως $Na_2S \cdot 9H_2O$	51.8	63.8	75.7

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η προσθήκη θείου στο δείγμα FS1 δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου την αντοχή σε θλίψη. Όμως στα δοκίμια με το συνδυασμό προσθήκης Cr (υπό μορφή $PbCrO_4$ και Na_2CrO_4) και θείου, η αντοχή σε θλίψη επηρεάζεται θετικά.

Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), παρατηρείται ότι το Cr υπό μορφή Na_2CrO_4 βρίσκεται σε διασπορά σε όλη τη μάζα του γεωπολυμερούς, ενώ το Cr υπό μορφή PbCrO_4 δεν εμφανίζει τον ίδιο βαθμό διασποράς λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του.

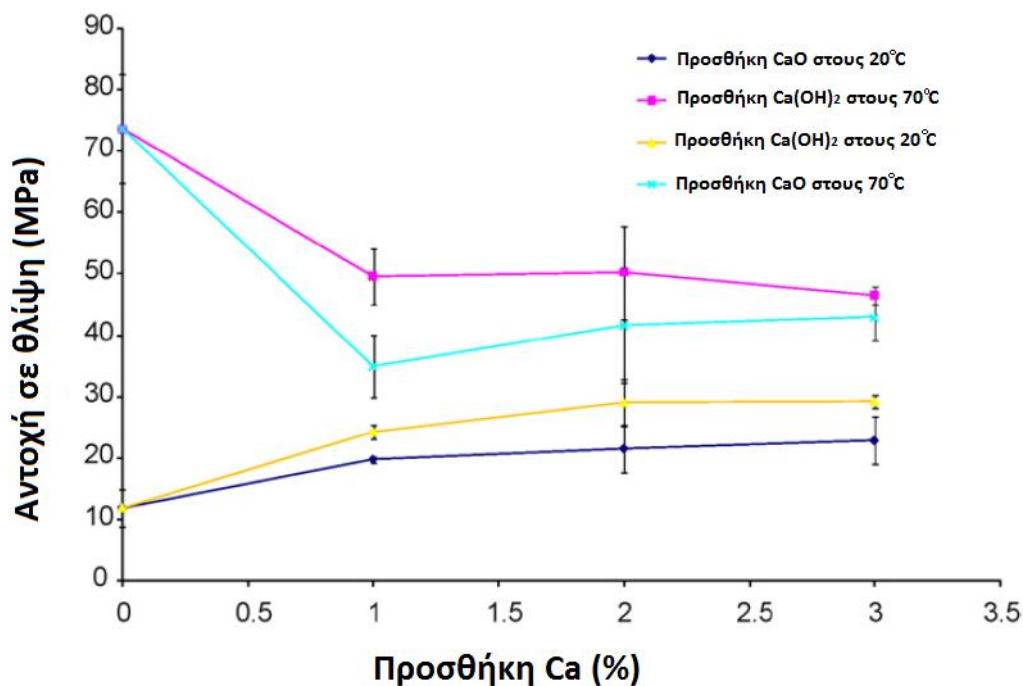
Για τη μελέτη της δομής των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) έτσι ώστε να εντοπιστεί σε ποιο μήκος κύματος εντοπίζονται οι γεωπολυμερικοί δεσμοί. Παρατηρήθηκε ότι στο δοκίμιο με προσθήκη θείου υπό τη μορφή $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (FS1) οι ζώνες απορρόφησης που διακρίνονται στο φάσμα του γεωπολυμερούς ήταν 969 cm^{-1} και οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Στο δοκίμιο με προσθήκη Cr υπό τη μορφή Na_2CrO_4 (FS2) οι ζώνες απορρόφησης, που οφείλονται στους δεσμούς Si-O-Si και Si-O-Al, ήταν στα 959 cm^{-1} και στο δοκίμιο με προσθήκη Cr και θείου (FS3) οι ζώνες απορρόφησης εντοπίζονται στα 954 cm^{-1} . Αυτές οι διαφορές δείχνουν ότι η προσθήκη αλάτων έχει σημαντικές επιπτώσεις στη δομή του γεωπολυμερικού πολφού.

Εκτός από την αντοχή σε θλίψη το θείο παίζει σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση του Cr(VI) μετατρέποντας το σε αδιάλυτο Cr(III). Το Na_2CrO_4 αντιδρά με το $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, σχηματίζοντας $\text{Cr}(\text{OH})_3$, πιθανώς μέσω της αντίδρασης [2.3]. Το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είναι λιγότερο τοξικό και λιγότερο ευκίνητο.



Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή σε θλίψη είναι η προσθήκη ασβεστίου. Σύμφωνα με έρευνα (Temuujin et al., 2009) αναμίχθηκε ιπτάμενη τέφρα μαζί με ασβέστιο υπό μορφή ενώσεων CaO και $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε ποσοστό 0,5 έως 3 %. Έπειτα προστέθηκε αλκαλικό διάλυμα για το σχηματισμό του πολφού, χυτεύτηκε σε κατάλληλες μήτρες και στη συνέχεια θερμάνθηκε στο φούρνο σε θερμοκρασία 70°C και 20°C . Η περίοδος γήρανσης των δοκιμίων ήταν 7 ημέρες.

Τα αποτελέσματα που διακρίνονται στο Σχήμα 2.10 δείχνουν ότι το ασβέστιο βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων που θερμάνθηκαν στους 20°C , ενώ για τα δοκίμια που θερμάνθηκαν στους 70°C η προσθήκη ασβεστίου επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα δοκίμια τα οποία θερμάνθηκαν στους 70°C , παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Si και του Al. Όμως αυτή η αύξηση δεν δίνει τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να πραγματοποιηθούν οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα να προκύπτει χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με το δοκίμιο χωρίς προσθήκη μετάλλων.



Σχήμα 2.10: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με προσθήκη Ca (Temuujin et al., 2009)

Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η προσθήκη Ca(OH)_2 δίνει μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη από ότι η προσθήκη CaO . Το υδροξείδιο του ασβεστίου το οποίο προστέθηκε στην ιπτάμενη τέφρα αντιδρά με το Na_2Si_3 και το NaOH του αλκαλικού διαλύματος σχηματίζοντας ένυδρες ενώσεις πυριτικού ασβεστίου. Ενώ με τη προσθήκη CaO σχηματίζεται Ca(OH)_2 μέσω της αντίδρασης υδρόλυσης [2.4]. Ωστόσο απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για τη πραγματοποίηση της αντίδρασης με αποτέλεσμα να προκύπτουν γεωπολυμερή με χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη.



Επίσης, τα δοκίμια που θερμάνθηκαν στους 70°C απέκτησαν υψηλότερο πορώδες και χαμηλότερη πυκνότητα. Ένας πιθανός λόγος της ύπαρξης υψηλού πορώδους είναι η εξάτμιση του νερού κατά τη διάρκεια στερεοποίησης.

Εκτός από την προσθήκη μετάλλων σε στερεά μορφή οι Lee και van Deventer (2002) πρότειναν τη προσθήκη Mg, Ca και K υπό μορφή αλάτων στο διάλυμα ενεργοποίησης. Για τη παρασκευή των γεωπολυμερών αναμείχθηκε ιπτάμενη τέφρα με καολινίτη. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιείχε 15M ή 20M KOH , Na_2SiO_3 και νερό. Τα άλατα διαλύθηκαν σε 20 g νερού και προστέθηκαν στο μείγμα 5 λεπτά αργότερα. Τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν καθώς και οι αναλογίες τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7: Αναλογίες γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας
(Lee and van Deventer, 2002)

	Ιπτάμενη τέφρα (g)	Καολινίτης (g)	Διάλυμα Na ₂ SiO ₃ (g)	Διάλυμα KOH (g)
Δείγμα 1	9.00	0.18	0.28	120 (15M)
Δείγμα 2	9.00	0.22	0.28	120 (20M)

Τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν είναι Mg, Ca και K σε μορφή ανόργανων αλάτων : KCl, K₂CO₃, CaCl₂, CaCO₃, Ca(OH)₂, MgCl₂, MgCO₃ και Mg(OH)₂. Μετά τη παρασκευή των δοκιμίων και τη στερεοποίησή τους προσδιορίστηκε η αντοχή σε θλίψη μετά από 7, 21, 90, 180 και 270 ημέρες. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8

Πίνακας 2.8: Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων 1 και 2 του Πίνακα 2.7
(Lee and van Deventer, 2002)

Ημέρες	Αντοχή σε θλίψη (MPa)				
	7	21	90	180	270
Δείγμα 1					
Control	27.4	38.4	52.3	62.3	65.6
KCl	44.7	33.3	29.0	25.4	24.9
K ₂ CO ₃	39.8	47.4	57.2	65.5	65.7
CaCl ₂	31.4	37.9	23.2	19.3	18.4
CaCO ₃	25.4	37.0	63.0	68.1	70.0
Ca(OH) ₂	25.8	41.9	49.3	55.8	60.7
MgCl ₂	28.4	29.7	13.4	12.1	12.2
MgCO ₃	-	-	-	-	-
Mg(OH) ₂	-	-	-	-	-
Δείγμα 2					
Control	12.3	22.9	34.7	40.3	44.1
KCl	22.1	31.7	32.8	33.1	33.9
K ₂ CO ₃	15.3	27.3	34.4	38.9	45.3
CaCl ₂	12.1	22.1	34.3	40.3	43.2
CaCO ₃	14.5	25.0	41.8	49.3	56.3
Ca(OH) ₂	16.7	31.7	40.7	47.8	51.6
MgCl ₂	18.5	25.3	33.9	45.2	44.2
MgCO ₃	17.9	25.8	47.9	58.9	68.3
Mg(OH) ₂	21.3	31.8	39.2	43.2	45.6

Στα γεωπολυμερή με προσθήκη χλωριούχων αλάτων KCl, CaCl₂, MgCl₂ η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε μετά από 7 ημέρες, σε σχέση με το control γεωπολυμερές, αλλά στις 270 ημέρες η αντοχή μειώθηκε αισθητά στα περισσότερα δοκίμια. Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) παρατηρείται ο σχηματισμός κρυσταλλικής φάσης (Ca₂SiO₃Cl₂) στη δομή των γεωπολυμερών. Στο δείγμα 2 ο χρόνος σχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης είναι πιο σύντομος από ότι στο δείγμα 1.

Ακόμα παρατηρείται ότι η αντοχή των γεωπολυμερών με προσθήκη υδροξειδίων Ca(OH)₂ και Mg(OH)₂, στο δείγμα 2, αυξήθηκε κατά 17 και 3% αντίστοιχα μετά από 270 ημέρες. Ενώ στο δείγμα 1 (γεωπολυμερές με προσθήκη Ca(OH)₂) η αντοχή σε θλίψη μειώθηκε για το ίδιο χρονικό διάστημα. Η μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη επιτεύχθηκε με τη προσθήκη ανθρακικών αλάτων στα γεωπολυμερή. Στο δείγμα 1 η αντοχή αυξήθηκε μέχρι και 7% σε σχέση με το control γεωπολυμερές ενώ στο δείγμα 2 η αντοχή αυξήθηκε κατά 55% (γεωπολυμερές με προσθήκη MgCO₃). Στα γεωπολυμερή με προσθήκη υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων δεν υπήρξε σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων.

2.8 Εφαρμογές και εξελίξεις στον γεωπολυμερισμό

Πριν από 25 χρόνια μελετούσαν την επιστήμη των γεωπολυμερών πολύ λίγα εργαστήρια και ινστιτούτα. Μέσα στα τελευταία 10 χρόνια παρατηρήθηκε μία παγκόσμια έκρηξη στην έρευνα των γεωπολυμερών. Στο Σχήμα 2.12 διακρίνεται ο ανερχόμενος αριθμός των εργαστηρίων που ασχολούνται με την έρευνα σε θέματα γεωπολυμερών από το 1999 μέχρι το 2010.

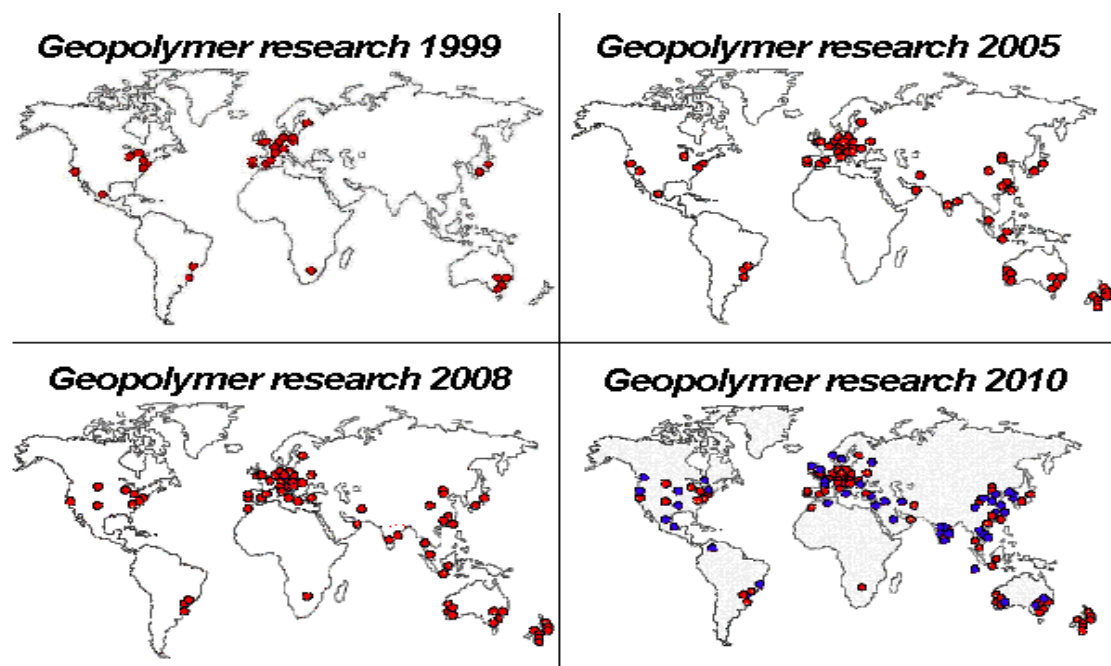
Στο σχήμα 2.11 απεικονίζονται διάφορες εφαρμογές των γεωπολυμερών



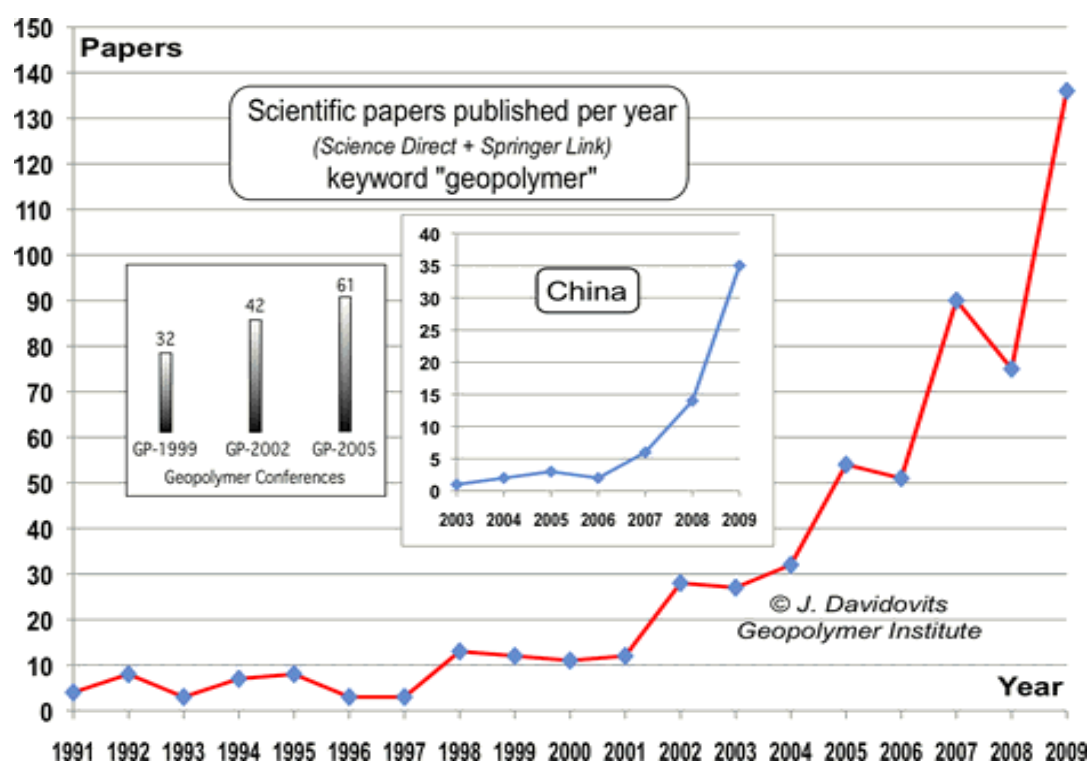
Σχήμα 2.11: Γεωπολυμερή με εμπορικές χρήσεις

Ο αριθμός των επιστημονικών εργασιών που αφορούν την τεχνολογία των γεωπολυμερών, παρουσιάζει εκθετική άνοδο. Οι γραφικές παραστάσεις στο Σχήμα 2.13 απεικονίζουν την εξέλιξη του αριθμού των σχετικών δημοσιεύσεων. Οι

δημοσιεύσεις αφορούν το διάστημα από το 1991 έως το 2009 και αναφέρονται σε επιστημονικά περιοδικά.



Σχήμα 2.12: Χάρτης έρευνας σε θέματα γεωπολυμερών
(<http://www.geopolymer.org>)



Σχήμα 2.13: Γραφική παράσταση επιστημονικών εργασιών σχετικών με θέματα γεωπολυμερών (<http://www.geopolymer.org>)

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει θεαματική τεχνολογική πρόοδος όσον αφορά θέματα σύνθεσης και εφαρμογής των γεωπολυμερών. Αυτή η νέα γενιά υλικών μπορεί και ήδη βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο. Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία αυτοκινήτων, αεροπλάνων, σε χυτήρια μη σιδηρούχων μετάλλων και μεταλλεία, στη μηχανική, σε τσιμεντοβιομηχανίες, σε βιομηχανίες πλαστικών και κεραμικών, στη διαχείριση απορριμμάτων, στη διακόσμηση και στη μετασκευή κτιρίων.

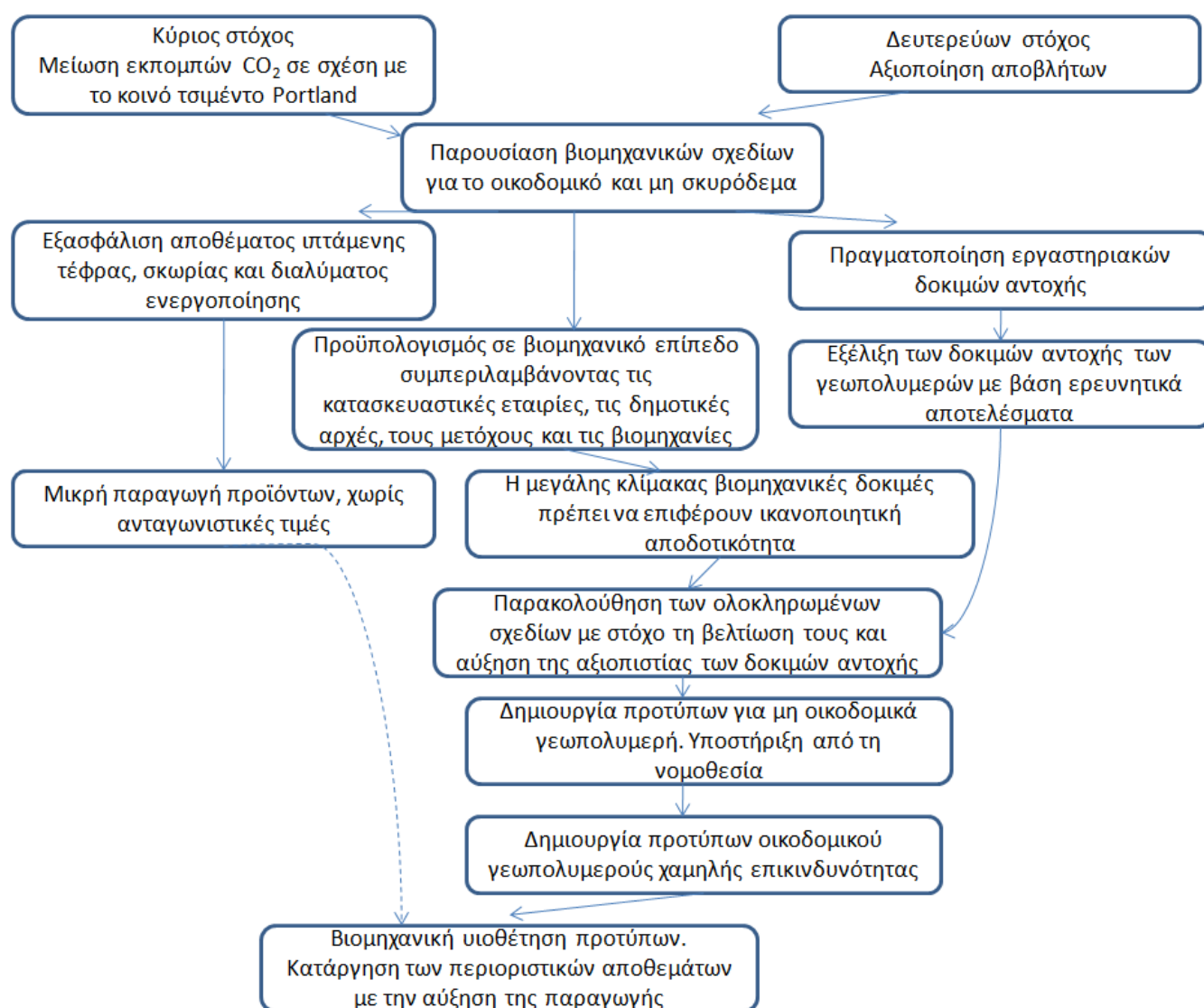
Η ευελιξία αυτών των υλικών εκτιμάται από τις εφαρμογές στη κατασκευαστική βιομηχανία όπως υψηλής αντοχής τσιμέντο και σκυρόδεμα, γρήγορη επιδιόρθωση της δομής αρχαιολογικών ευρημάτων και στην αντιμετώπιση της φθοράς από το χρόνο στο οδικό δίκτυο. Ακόμη η προετοιμασία μεταλλικών καλουπιών χύτευσης καθιστά τα γεωπολυμερή ως πρόδρομο των μονολιθικών κεραμικών.

Πίνακας 2.9: Εφαρμογές γεωπολυμερών (Kumar, 2008)

Τομέας μηχανικής	Χαμηλή εκπομπή CO ₂ , γρήγορη στερεοποίηση του τσιμέντου, προκατασκευασμένα προϊόντα τσιμέντου και έτοιμα σύμμεικτου τσιμέντου
Κατασκευαστικά υλικά	Οικοδομικά τούβλα, υλικά οδοστρωσίας, στιλβωμένα πλακάκια, πίνακες, σωλήνες
Αρχαιολογία	Αποκατάσταση και επιδιόρθωση αρχαιολογικών ευρημάτων
Σύνθετα υλικά	Εξοπλισμός στην αεροναυπηγική παρέχοντας δομικά σύνθετα κεραμικά
Ανθεκτικά υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες	Ανθεκτικές ανθρακικές σύνθετες ίνες
Πυρίμαχες εφαρμογές	Τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται ως προσθετικά για πυρίμαχα καλούπια χύτευσης
Αξιοποίηση αποβλήτων	Χρήση ιπτάμενης τέφρας, σκωρίας καμίνων και απορριμμάτων για γεωπολυμερή υλικά
Ακινητοποίηση τοξικών συστατικών	Εγκιβωτισμός οικιακών, επικίνδυνων, ραδιενεργών και άλλων αποβλήτων μέσα σε αδιαπέραστο και υψηλής αντοχής υλικό
Άλλα	Στη ζωγραφική και γενικά ως πρόσθετα υλικά

2.9 Εμπορευματοποίηση γεωπολυμερών

Όπως και στην εφαρμογή του σκυροδέματος έτσι και στην εμπορευματοποίηση των γεωπολυμερών είναι αναγκαία η ανάπτυξη προτύπων. Για τη δημιουργία τους είναι απαραίτητη η μελέτη των κριτηρίων που εφαρμόζονται στη βιομηχανία του σκυροδέματος. Συγκεκριμένα, πρέπει να εφαρμόζονται δύο σημαντικά πρότυπα. Το πρώτο είναι της Ευρωπαϊκής ένωσης EN 197 και το δεύτερο των Ηνωμένων πολιτειών ASTM C150/C595/C1157. Τα συγκεκριμένα πρότυπα αναπτύχθηκαν με τη συνεργασία των κατασκευαστικών εταιρειών και βασίζονται στη χημική συμπεριφορά του σκυροδέματος. Στο παρακάτω διάγραμμα ροής (Σχήμα 2.14) παρουσιάζονται τα απαραίτητα βήματα για την εμπορευματοποίηση των γεωπολυμερών.



Σχήμα 2.14 : Διάγραμμα ροής εμπορευματοποίησης γεωπολυμερών (van Deventer et al., 2011).

Στην Αυστραλία τα γεωπολυμερή που παράγονται βρίσκουν μη-οικοδομικές εφαρμογές αντίστοιχες με εκείνες στις οποίες χρησιμοποιείται το κοινό τσιμέντο Portland. Ωστόσο κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών θα πρέπει να τηρούνται κάποιες προδιαγραφές όπως: βέλτιστη περιεκτικότητα σε συνδετικά υλικά, νερό και αδρανή υλικά με στόχο την απόκτηση υψηλής αντοχής. Επίσης χρειάζονται συγκεκριμένες μεθοδολογίες παρασκευής και στερεοποίησης. Ακόμα, γίνονται προσπάθειες για τη χρήση των γεωπολυμερών ως οικοδομικών υλικών. Τα γεωπολυμερή που χρησιμοποιούνται, εφαρμόζονται σε διάφορα κατασκευαστικά σχέδια, που αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 70 % της χρήσης του σκυροδέματος.

Στο Σχήμα 2.15 διακρίνεται ένα πεζοδρόμιο κατά μήκος ενός αυτοκινητόδρομου στον οποίο χρησιμοποιήθηκε γεωπολυμερές. Για αυτό το μικρό έργο χρειάστηκε η συνεργασία κατασκευαστικών εταιρειών, καθώς και η συγκατάθεση των δημοτικών αρχών της περιοχής. Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζονται προκατασκευασμένα πλαίσια πεζοδρομίου κατά μήκος ενός δρόμου. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα οι προδιαγραφές και οι έλεγχοι ήταν αυστηροί λόγω της εφαρμογής τους σε γέφυρα.



Σχήμα 2.15 : Κατασκευή πεζοδρομίου με γεωπολυμερή υπτάμενης τέφρας κατά μήκος του αυτοκινητόδρομου Westgate, Μελβούρνη, Αυστραλία

Το γεγονός ότι όλα τα πρότυπα αναφέρονται στη χρήση του κοινού τσιμέντου Portland παραμένει το κύριο εμπόδιο για την εμπορευματοποίηση των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή αναπτύχθηκαν την τελευταία δεκαετία και γι' αυτό δε μπορούν να δώσουν μακροχρόνια αποτελέσματα σχετικά με την αντοχή σε θλίψη. Επίσης, σημαντικό εμπόδιο στην είσοδο των γεωπολυμερών στην αγορά είναι η σωστή χρήση και ο συνδυασμός των πρώτων υλών σε αναλογία με το προστιθέμενο διάλυμα ενεργοποίησης. Παρόλα αυτά η εμπορευματοποίηση των γεωπολυμερών μπορεί να επιτευχθεί με τη σωστή συνεργασία των ερευνητών με

τους παραγωγούς και την ανάπτυξη νέων μεθόδων που θα προσφέρουν μεγαλύτερη αντοχή στα τελικά προϊόντα (van Deventer et al., 2011).



Σχήμα 2.16: Προκατασκευασμένα πάνελ, με γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, κατά μήκος της γέφυρας Salmon, Μελβούρνη, Αυστραλία

Κεφάλαιο 3

Πειραματική διαδικασία

3.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε σκωρία ηλεκτροκαμίνων η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Χαρακτηρίζεται ως εύθρυπτο υλικό και αποτελείται από κόκκους διαστάσεων 0,075 έως 4 mm με επικρατέστερο μέγεθος μεταξύ 0,1-1,5 mm (Σχήμα 3.1 (α)). Αρχικά η σκωρία ξηραίνεται στους 60°C για 24 ώρες και στη συνέχεια λειοτριβείται (-120 μm , d_{50} : -12 μm) με τη βοήθεια συσκευής FRITSCH-BICO pulverizer (Σχήμα 3.1 (β)) ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και η αντιδραστικότητα της και τα γεωπολυμερή που παράγονται να αποκτήσουν μέγιστη αντοχή (Ζαχαράκη, 2009).



(α)

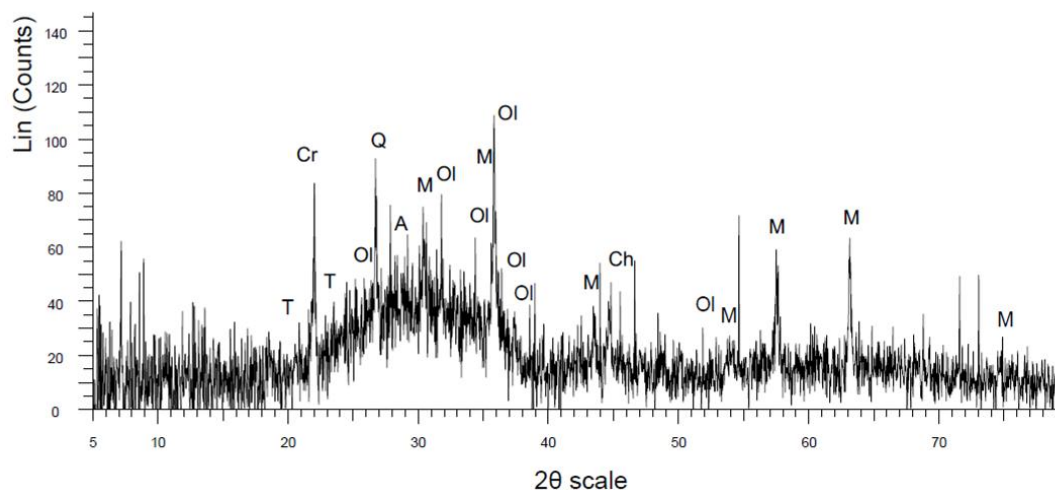


(β)

Σχήμα 3.1: (α) Σκωρία σιδηρονικελίου όπως παραλαμβάνεται από τη ΛΑΡΚΟ Α.Ε.

(β) Σκωρία σιδηρονικελίου μετά από ξήρανση και λειοτρίβηση

Στο σχήμα 3.2 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της σκωρίας σιδηρονικελίου από το οποίο προκύπτει η παρουσία φάσεων όπως ολιβίνης ($\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$), ανορθίτης $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, χαλαζίας-τριδυμίτης-χριστοβαλίτης SiO_2 , μαγνητίτης Fe_3O_4 και χρωμίτης FeCr_2O_4 .



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα XRD σκωρίας σιδηρονικελίου (Ol: ολιβίνης, A: ανορθίτης, Q: χαλαζίας, T: τριδυμίτης, Cr: χριστοβαλίτης, M: μαγνητίτης και Ch: χρωμίτης)

Η χημική σύσταση της σκωρίας σιδηρονικελίου απεικονίζεται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

Συστατικά:	Περιεκτικότητα (%)
Fe ₂ O ₃	43,83
SiO ₂	32,74
Al ₂ O ₃	8,32
CaO	3,73
Cr ₂ O ₃	3,07
MgO	2,76
MnO	0,41
S	0,18
C	0,11
Ni	0,1
Co	0,02
Σύνολο:	95,27

Μέταλλα όπως Cd, Co, Mn προστέθηκαν στο γεωπολυμερικό μίγμα σε μορφή νιτρικών ή θειικών ενώσεων και συγκεκριμένα 3CdSO₄·8H₂O, CoSO₄·7H₂O, MnCl₂·4H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O. Μόνο τα control γεωπολυμερή

(δοκίμια ελέγχου) παρασκευάστηκαν χωρίς την προσθήκη θειικών ή νιτρικών ενώσεων και περιέχουν 80% σκωρία και 20% διάλυμα ενεργοποίησης.

3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών αναμείχθηκε αρχικά, η σκωρία σιδηρονικελίου μαζί με τα μέταλλα Cd, Co και Mn σε μορφή νιτρικών και θειικών ενώσεων, σε στερεά μορφή. Έπειτα προστέθηκε το διάλυμα ενεργοποίησης ώστε να σχηματιστεί ο πολφός. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μετά από διαλυτοποίηση pellets KOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis) σε απιονισμένο νερό και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0,3$)

Ο γεωπολυμερικός πολφός έχει την εξής σύσταση:

Πίνακας 3.2: Σύσταση γεωπολυμερών σκωρίας

Συστατικά	Περιεκτικότητα (%)
H_2O	8
KOH	3
Na_2SiO_3	9
Σκωρία	80
Σύνολο:	100

Μετά από απαραίτητη ομογενοποίηση ο πολφός μεταφέρθηκε σε κατάλληλες μήτρες από ανθεκτικό πλαστικό οι οποίες έχουν εσωτερικές διαστάσεις 5×5×5 cm (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3 : Μήτρα χύτευσης γεωπολυμερούς δείγματος

Στη συνέχεια οι μήτρες δονήθηκαν έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που τυχόν έχουν εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του πολφού. Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν απολύτως κυβικά δοκίμια.

Έπειτα τα δοκίμια αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για δύο ημέρες, ώστε να ξεκινήσουν οι απαραίτητες γεωπολυμερικές αντιδράσεις με τη βοήθεια της περιεχόμενης υγρασίας. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο στους 80 °C για δύο ημέρες (48h). Μετά από την απομάκρυνσή τους από το φούρνο, αφαιρέθηκαν από τη μήτρα και αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε να αποκτήσουν σταθερή δομική συνοχή για 7 ή 28 ημέρες σε αντιστοιχία με τις δοκιμές σε σκυρόδεμα. Μετά τη περίοδο γήρανσης υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής σε θλίψη στη μηχανή MTS 1600.

Μέσω των δοκιμών αντοχής σε θλίψη προκύπτει το διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων και προσδιορίζεται η μέγιστη αντοχή των παραγόμενων δοκιμών.

Η επίδραση βαρέων μετάλλων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας διερευνήθηκε μέσω προσθήκης Cd, Co και Mn σε μορφή νιτρικών και θειϊκών αλάτων. Τα παραπάνω μέταλλα προστέθηκαν σε ποσοστό 0,5, 1 και 2% κ.β. Η κωδικοποίηση που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 3.3 .

Πίνακας 3.3: Κωδικοποίηση γεωπολυμερών με προσθήκη βαρέων μετάλλων

Κωδικοποίηση	Περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα
CDS05-CDS2	0,5 - 2% κ.β Cd από $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
CDN05-CDN2	0,5 - 2% κ.β Cd από $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
COS05-COS2	0,5 - 2% κ.β Co από $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
CON05-CON2	0,5 - 2% κ.β Co από $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
MN05-MN2	0,5 - 2% κ.β Mn από $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Στους Πίνακες 3.4 – 3.8 διακρίνονται τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία και η σύσταση τους.

Πίνακας 3.4: (%) κ.β προσθήκη Cd (σε μορφή $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) σε γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου

(%) κ.β προσθήκη Cd	0,5	1	2
Σκωρία	78,86	77,72	75,44
CdSO₄	1,14	2,28	4,56
Διάλυμα	20,00	20,00	20,00
Σύνολο:	100,00	100,00	100,00

Πίνακας 3.5: (%) κ.β προσθήκη Cd (σε μορφή $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) σε γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου

(%) κ.β προσθήκη Cd	0,5	1	2
Σκωρία	78,63	77,26	74,51
CdNO_3	1,37	2,74	5,49
Διάλυμα	20,00	20,00	20,00
Σύνολο:	100,00	100,00	100,00

Πίνακας 3.6: (%) κ.β προσθήκη Co (σε μορφή $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) σε γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου

(%) κ.β προσθήκη Co	0,5	1	2
Σκωρία	77,62	75,23	70,46
CoSO_4	2,38	4,77	9,54
Διάλυμα	20,00	20,00	20,00
Σύνολο:	100,00	100,00	100,00

Πίνακας 3.7: (%) κ.β προσθήκη Co (σε μορφή $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου

(%) κ.β προσθήκη Co	0.5	1	2
Σκωρία	77.53	75.06	70.12
CoNO_3	2.47	4.94	9.88
Διάλυμα	20.00	20.00	20.00
Σύνολο:	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 3.8: (%) κ.β προσθήκη Mn (σε μορφή $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) σε γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου

(%) κ.β σύσταση Mn	0.5	1	2
Σκωρία	78.20	76.40	72.80
MnCl_2	1.80	3.60	7.20
Διάλυμα	20.00	20.00	20.00
Σύνολο:	100.00	100.00	100.00

3.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

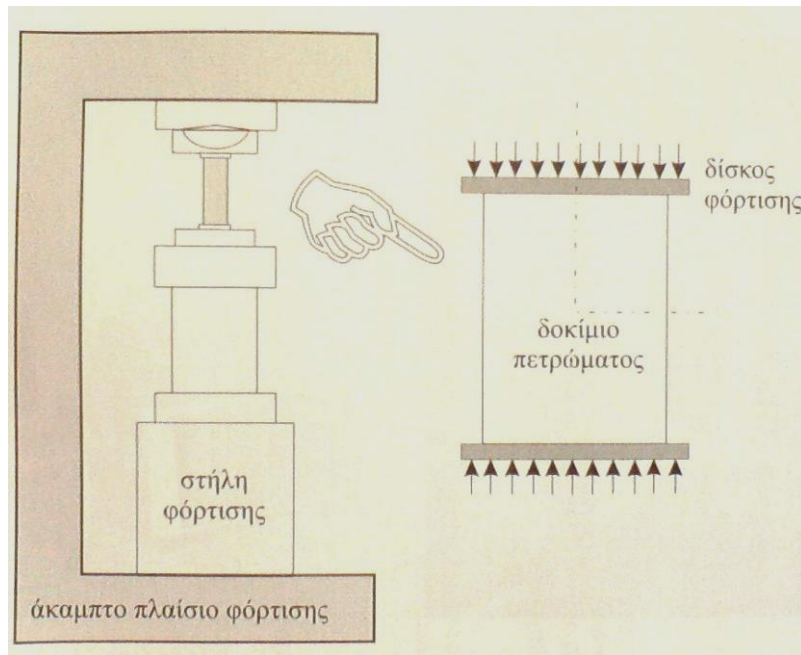
3.3.1 Προετοιμασία δοκιμών

- Οι βάσεις του δοκιμίου πρέπει να είναι παράλληλες μεταξύ τους με ανοχή περίπου 0,02 mm και ορθογώνιες ως προς τον άξονα συμμετρίας του δοκιμίου.
- Οι πλευρές του δοκιμίου πρέπει να είναι λείες και χωρίς ανωμαλίες, με ανοχές 0,3 mm σε όλο το μήκος του δοκιμίου.
- Δεν επιτρέπεται η χρήση πρόσθετων υλικών για ενίσχυση ή κατεργασία των άκρων του δοκιμίου.
- Δεν πρέπει να επηρεάζεται η φυσική υγρασία του δοκιμίου. Γι αυτό ο χρόνος αποθήκευσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 30 ημέρες (Αγιουτάντης, 2002).

3.3.2 Διαδικασία

- 1) Η αντοχή μειώνεται καθώς αυξάνεται το ύψος, γι αυτό θα πρέπει να μετρούνται οι τρεις διαστάσεις x , y , z του κάθε δοκιμίου. Συγκεκριμένα μετράται η κάθε διάσταση 3 φορές με ακρίβεια 0,1 mm (με παχύμετρο) και υπολογίζεται ο μέσος όρος. Οι δύο διαστάσεις χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας φόρτισης
- 2) Ο ελάχιστος αριθμός δοκιμών που απαιτείται για τη δοκιμή εξαρτάται από την επιθυμητή ακρίβεια των αποτελεσμάτων, τη δυνατότητα προετοιμασίας επαρκούς αριθμού δοκιμών από ένα δείγμα κ.τ.λ.
- 3) Οι κεφαλές έδρασης πρέπει να λιπανθούν με ελαφρό ορυκτέλαιο.
- 4) Το φορτίο κατά τη διάρκεια της δοκιμής πρέπει να επιβάλλεται χωρίς διακοπές με σταθερό ρυθμό φόρτισης μεταξύ 0.5 – 1.0 MPa/sec
- 5) Το μέγιστο φορτίο πρέπει να καταγράφεται με ακρίβεια 1%

Στο Σχήμα 3.4 διακρίνεται η συσκευή θλιπτική φόρτισης καθώς και οι τάσεις στις οποίες υπόκειται το δοκίμιο.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής θλιπτικών δοκιμών (Αγιουτάντης, 2002)

3.3.3 Εξοπλισμός

Η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία είναι η MTS 1600 (Σχήμα 3.5) και αποτελείται από τα ακόλουθα εξοπλιστικά μέρη:

1. Συσκευή δοκιμής: Η συσκευή πρέπει να μπορεί να επιβάλλει σταθερό ρυθμό φόρτισης στο δοκίμιο και συγχρόνως να έχει τη δυνατότητα να μετρήσει ή/και να καταγράψει το επιβαλλόμενο φορτίο.
2. Πλάκες φόρτισης: Οι πλάκες φόρτισης χρησιμεύουν στο να μεταφέρουν το φορτίο του δοκιμίου και πρέπει να είναι παράλληλες μεταξύ τους. Στην περίπτωση που υπάρχει σφαιρική κεφαλή έδρασης που δεν πληροί τις προδιαγραφές του εδαφίου (4), πρέπει να αφαιρεθεί ή να στερεωθεί στην οριζόντια θέση.
3. Σύστημα μέτρησης παραμορφώσεων: Η μέτρηση τουλάχιστον δύο αξονικών και δύο πλευρικών τιμών των ανηγμένων παραμορφώσεων για κάθε στάδιο φόρτισης γίνεται χρησιμοποιώντας διάφορα όργανα ακρίβειας, όπως ηλεκτρικά μηχανοσκόπια, γραμμικούς μεταβλητούς διαφορικούς πρεσοστάτες (linear variable differential transducers), οπτικά μέσα, κ.α. Η ευαισθησία των συστημάτων αυτών πρέπει να είναι της τάξης του 5×10^{-6} . Οι αξονικές και εγκάρσιες ανηγμένες παραμορφώσεις πρέπει να προσδιορίζονται με ακρίβεια 0.2%. Αν χρησιμοποιούνται ηλεκτρικά μηχανοσκόπια (τα οποία πρέπει να προσκολληθούν στο δοκίμιο), τότε το

μήκος τους πρέπει να είναι τουλάχιστον δεκαπλάσιο από τον μεγαλύτερο κόκκο του υλικού. Τα ηλεκτρικά μηκυνσιόμετρα και οι γραμμικοί διαφορικοί πρεσσοστάτες πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση μεγαλύτερη από μία ακτίνα του κυλίνδρου από τα άκρα του δοκιμίου.

4. Καταγραφικό όργανο: Συνιστάται η απευθείας καταγραφή της καμπύλης φορτίου – μετατόπισης με τη χρήση καταγραφικού οργάνου με δύο εισόδους (X – Y recorder).



Σχήμα 3.5: Μηχανή MTS 1600 – σύστημα υπολογιστών, στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης

3.3.4 Πειραματικοί υπολογισμοί

Στην απλή θλίψη τα φορτία που επιβάλλονται στα σώματα είναι αντίθετης φοράς από αυτή του εφελκυσμού και προκαλούν σε αυτά βράχυνση της διάστασής τους κατά την οποία ενεργούν και αντίστοιχα αύξηση της εγκάρσιας διάστασής τους. Συνεπώς οι θλιπτικές τάσεις σ_c προκαλούν μια θλιπτική παραμόρφωση ϵ_c , η οποία μετρά την ένταση της παραμόρφωσης (ανά μονάδα μήκους). Άρα $\epsilon_c = \Delta h/h_0 = (h - h_0)/h_0$, όπου h_0 το αρχικό ύψος του δοκιμίου και h το ύψος του δοκιμίου κατά την φόρτιση για την οποία θα υπολογιστούν οι αντίστοιχες θλιπτικές τάσεις. Η σχέση ανάμεσα στα δύο αυτά μεγέθη είναι η εξής:

$$E = \sigma_c / \epsilon_c$$

Όπου E: μέτρο ελαστικότητας (MPa)

σ : αντοχή σε θλίψη (MPa)

ϵ : παραμόρφωση

Αφού τα δοκίμια εξωθήθηκαν από το εσωτερικό της μήτρας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης στο Εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων του τμήματος ΜΗΧ.Ο.Π.

Μετά την θλιπτική καταπόνηση προσδιορίζονται τα ακόλουθα μεγέθη:

1. Η αντοχή σε θλίψη σ_c (compressive strength) που εκφράζεται σε μονάδες τάσης. Ως αντοχή σε θλίψη ορίζεται το πηλίκο του μέγιστου φορτίου P_m , το οποίο δέχεται το δοκίμιο μήκους h_o , όταν θλίβεται, προς την αρχική εγκάρσια διατομή A_o , ($\sigma = P_m / A_o$).
2. Όριο αναλογίας σ_A (proportional limit) είναι η μέγιστη τάση για την οποία το υλικό μετά την αφαίρεση του φορτίου δεν παρουσιάζει παραμένουσα παραμόρφωση και για την οποία ισχύει ο νόμος την αναλογίας τάσεων - παραμορφώσεων του Hooke.

3.4 Περίθλαση ακτίνων Χ

Με την μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ μετρώνται απευθείας τόσο οι γωνίες, όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων -Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι μονάδες σύνθεσης του περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ είναι: η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από εξέταση του δείγματος.

Το προς μελέτη παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων Χ και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.



Σχήμα 3.6: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (τύπου D-500 της εταιρίας SIEMENS)

Την ίδια στιγμή, ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ($2\theta/\text{min}$) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min), την μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, με τέτοιο τρόπο ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων Χ της λυχνίας. Τοιουτοτρόπως, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων Χ, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (όπου n : τάξη ανάκλασης, λ : μήκος κύματος, θ : γωνία πρόσπτωσης και d : η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου (Κωστάκης, 1988).

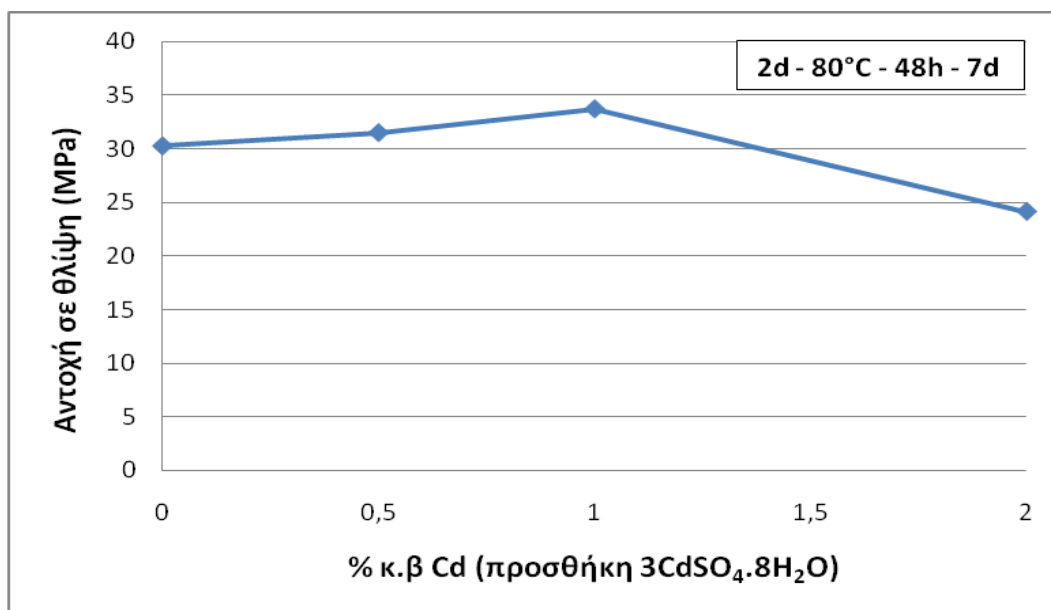
Κεφάλαιο 4

Πειραματικά αποτελέσματα

4.1 Επίδραση μετάλλων στην αντοχή των γεωπολυμερών

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η επίδραση της % κ.β. προσθήκης Cd, Co και Mn σε μορφή νιτρικών και θειϊκών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας. Η αντοχή των γεωπολυμερών στα οποία δεν έχουν προστεθεί βαρέα μέταλλα είναι 30 MPa και χρησιμοποιείται ως τιμή αναφοράς.

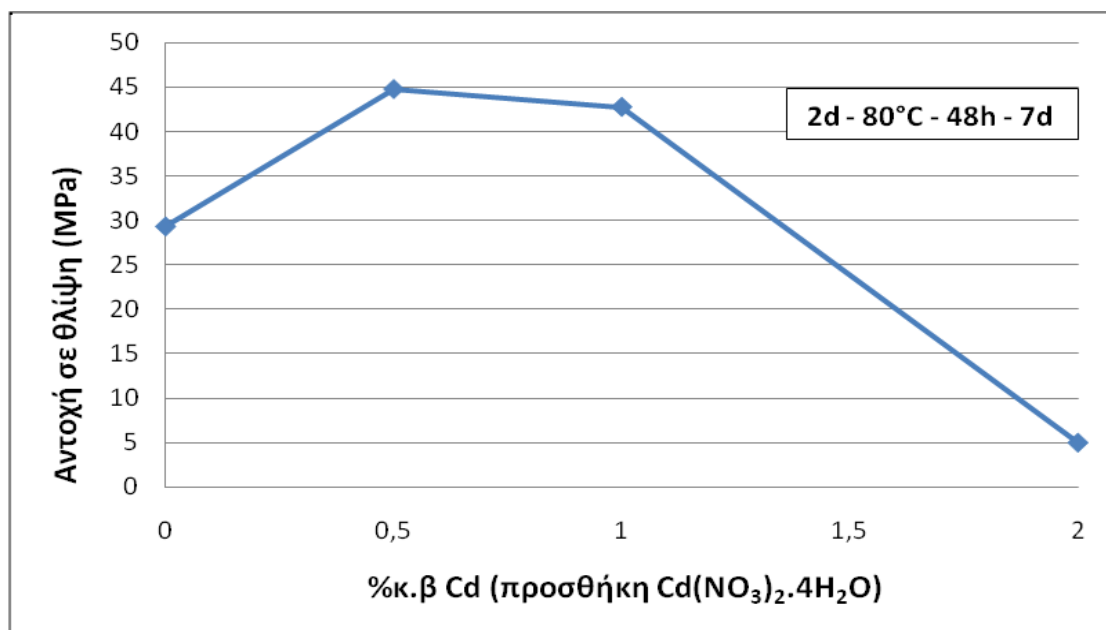
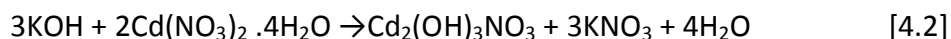
Σύμφωνα με το Σχήμα 4.1 παρατηρείται ότι η προσθήκη Cd σε μορφή θειϊκών ενώσεων προκαλεί μια μικρή αύξηση της αντοχής σε θλίψη από 30 σε 34 MPa όταν το ποσοστό προσθήκης του μετάλλου αυξάνεται σε 0,5 και 1 %, αντίστοιχα. Σημειώνεται ωστόσο ότι όταν προστίθεται Cd σε ποσοστό 2 % η αντοχή σε θλίψη των τελικών προϊόντων μειώνεται σε 24 MPa.



Σχήμα 4.1: Επίδραση της % κ.β. προσθήκης Cd σε μορφή θειϊκών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου

Η προσθήκη Cd υπό μορφή νιτρικών ενώσεων σε ποσοστό 0,5 και 1% αυξάνει την αντοχή σε θλίψη σε 45 και 43 MPa αντίστοιχα (Σχήμα 4.2). Όταν όμως προστίθεται Cd σε ποσοστό 2 % προκαλείται απότομη μείωση της αντοχής (5 MPa). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα διαθέσιμα ιόντα K⁺ που παρέχονται από το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης αντιδρούν με τις SO₄²⁻ και NO₃⁻ ρίζες, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ενώσεις όπως KNO₃ και K₂SO₄ (πιθανώς μέσω των αντιδράσεων [4.1, 4.2]) οι οποίες δεν έχουν ικανοποιητική αντοχή. Αυξάνοντας τη

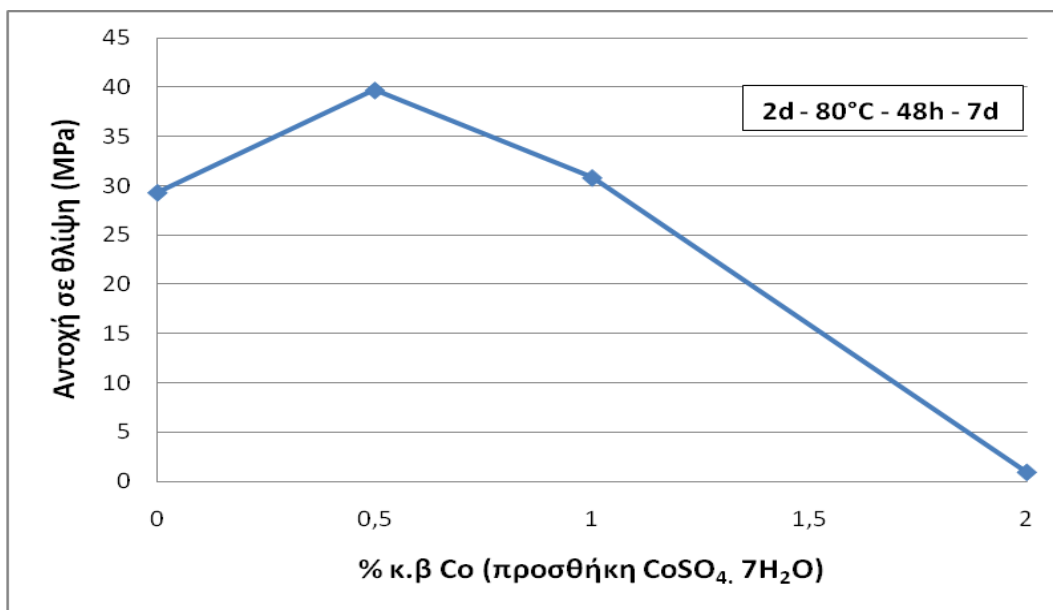
προσθήκη Cd υπό μορφή νιτρικών ιόντων σε 1 και 2% σχηματίζονται περισσότερες ενώσεις KNO_3 και K_2SO_4 με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντοχή σε σχέση με το control γεωπολυμερές (Blackford et al., 2007).



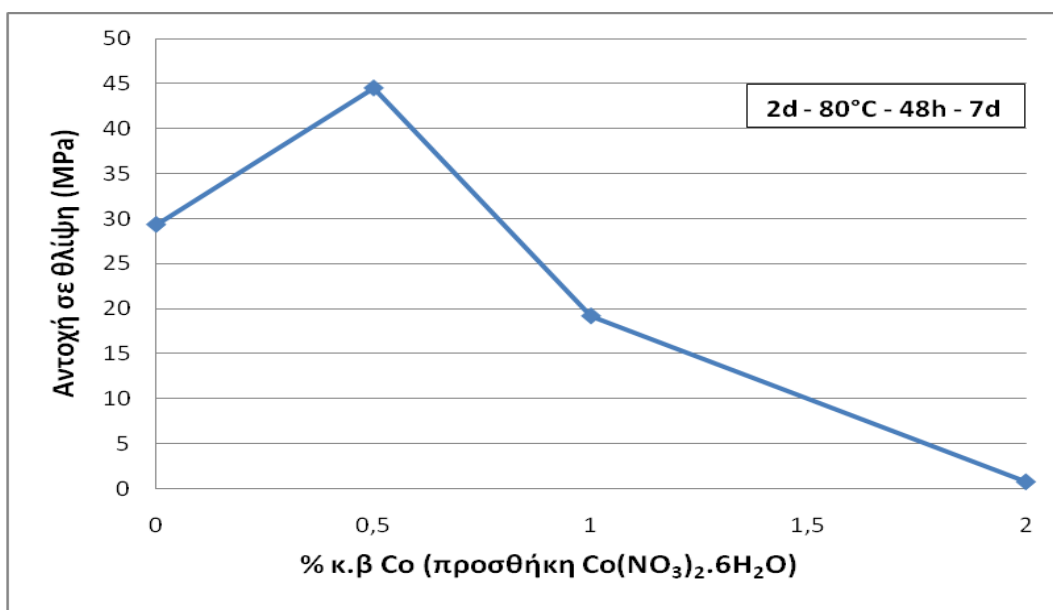
Σχήμα 4.2: Επίδραση της % κ.β. προσθήκης Cd σε μορφή νιτρικών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου

Όπως προκύπτει και από το Σχήμα 4.3 τα γεωπολυμερή που περιέχουν Co σε μορφή θειϊκών ενώσεων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα γεωπολυμερή που περιέχουν Cd υπό μορφή θειϊκών ενώσεων. Προσθήκη Co σε ποσοστό 0,5 % αυξάνει την αντοχή σε θλίψη (40 MPa), ενώ σε ποσοστό 2% καταστρέφει τη δομή των γεωπολυμερών και το τελικό προϊόν αποκτά μηδενική αντοχή.

Η προσθήκη Co σε μορφή νιτρικών ενώσεων προκαλεί αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών σκωρίας όταν το ποσοστό είναι 0,5 % (45 MPa). Περαιτέρω αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας έως 2% προκαλεί απότομη μείωση της τελικής αντοχής (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.3: Επίδραση της % κ.β. προσθήκης Co σε μορφή θειϊκών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου

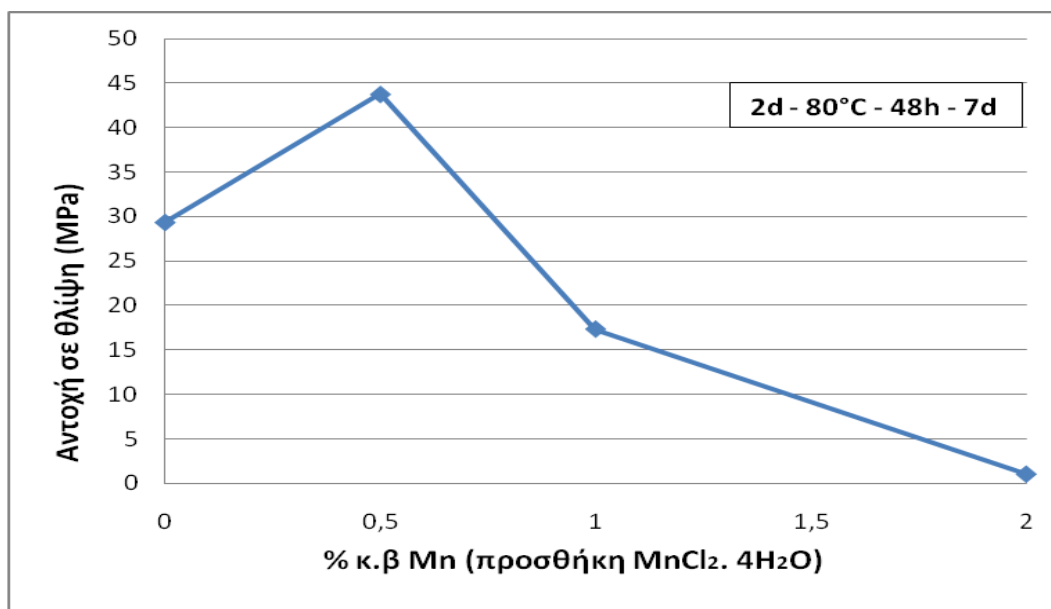


Σχήμα 4.4: Επίδραση της % κ.β. προσθήκης Co σε μορφή νιτρικών ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου

Προσθήκη Mn υπό μορφή ενώσεως $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε ποσοστό 0.5 % προκαλεί επίσης αύξηση της αντοχής σε θλίψη (44 MPa). Όμως προσθήκη Mn σε μεγαλύτερα ποσοστά 1 και 2 % έχει αρνητικά αποτελέσματα στην αντοχή των τελικών προϊόντων (Σχήμα 4.5).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη αποκτούν τα γεωπολυμερή σκωρίας στα οποία έχει προστεθεί 0,5% Cd ως $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (45 MPa) ή Co ως $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (44 MPa). Ορισμένα από τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι:

1. Η αντοχή των γεωπολυμερών στα οποία έχει προστεθεί Cd ή Co σε ποσοστό 0,5%, αυξάνεται από 30 MPa σε περίπου 45 MPa. Η προσθήκη ποσοστού 1% μειώνει σταδιακά την αντοχή και σχεδόν μηδενίζεται όταν το ποσοστό προσθήκης φτάνει 2%.
2. Η προσθήκη 0.5% και για τα τρία στοιχεία (Cd, Co, Mn), οδηγεί σε γεωπολυμερή με υψηλότερη αντοχή σε σχέση με το control.
3. Η προσθήκη Cd ή Co υπό μορφή νιτρικών ενώσεων προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στην αντοχή των τελικών προϊόντων, για ποσοστά 0,5%, από ότι η προσθήκη υπό μορφή θειικών ενώσεων



Σχήμα 4.5: Επίδραση της % κ.β. προσθήκης Mn σε μορφή χλωριούχων ενώσεων στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου

Ένας πιθανός παράγοντας που μπορεί να επηρεάζει τα αποτελέσματα του πειράματος είναι η προσθήκη νιτρικών ιόντων. Είναι γνωστό ότι τα νιτρικά ιόντα έχουν μια ελαφρά επιβραδυντική επιρροή στη στερεοποίηση των γεωπολυμερών (Lee and Van Deventer, 2002). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλή περιεκτικότητα NO_3^- εμποδίζει τη διαλυτότητα των πυριτικών ενώσεων μέσα στο αλκαλικό διάλυμα (Weber and Hunt, 2003).

Πολύ σημαντικό ρόλο στη σωστή εξέλιξη του πειράματος διετέλεσε, η σωστή αναλογία του διαλύματος ενεργοποίησης (20% επί του συνόλου). Η αύξηση της αναλογίας πιθανότατα μπορεί να αποδώσει καλύτερα αποτελέσματα αλλά αυτό θα είχε συνέπειες στο κόστος. Οι Zhang et al. (2008a) απέδειξαν ότι η αντοχή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με λόγο αλκαλικού διαλύματος/ ιπτάμενη τέφρα = 0,38, μπορεί να φτάσει μέχρι 62 MPa μετά από διάστημα 28 ημερών .

Έρευνα για γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας (Zhang et al., 2008a), έχει αποδείξει ότι η αντοχή σε θλίψη παρουσιάζει μία μικρή αύξηση μετά από 28 ημέρες. Σύμφωνα με τον Deja (2002) προσθήκη CdCl_2 είχε αρνητικά αποτελέσματα στην αντοχή των τελικών προϊόντων, ωστόσο αυτό μπορεί να οφείλεται στο αλκαλικό διάλυμα το οποίο περιείχε επίσης Cl και όχι απαραίτητα στο Cd.

Πρόσφατη έρευνα (Pandey et al., 2012) σε γεωπολυμερή τα οποία δημιουργήθηκαν από τα παρακάτω υλικά (Πίνακας 4.1), έδειξε διαφορετικά αποτελέσματα σχετικά με την αντοχή των γεωπολυμερών μετά από προσθήκη Cd υπό μορφή ενώσεως $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Με βάση τα αποτελέσματα της έρευνας τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας παρουσίασαν αντοχή σε θλίψη 52.4 MPa, όμως με τη προσθήκη Cd η αντοχή μειώθηκε σε 44.3 MPa.

Πίνακας 4.1: Σύσταση γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (Pandey et al., 2012)

Συστατικά:	Περιεκτικότητα (%):
Ιπτάμενη τέφρα	26.96
Άμμος	57.36
Αλκαλικό διάλυμα:	
H_2O	9.98
SiO_2	3.35
Na_2O	2.34

Δύο παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αντοχή των δοκιμίων είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος στερεοποίησης. Αλλαγή στη θερμοκρασία μπορεί να αποφέρει πιο επιθυμητά αποτελέσματα, αλλά ο χρόνος στερεοποίησης δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 48 ώρες.

4.2 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-Χ

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε με στόχο να προσδιοριστούν οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον γεωπολυμερισμό.

Στο Σχήμα 4.6 διακρίνεται το δείγμα ακριβώς πάνω στην επιφάνεια των γεωπολυμερών σκωρίας. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής

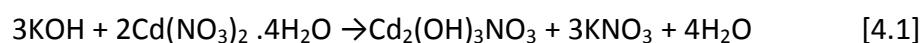
και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



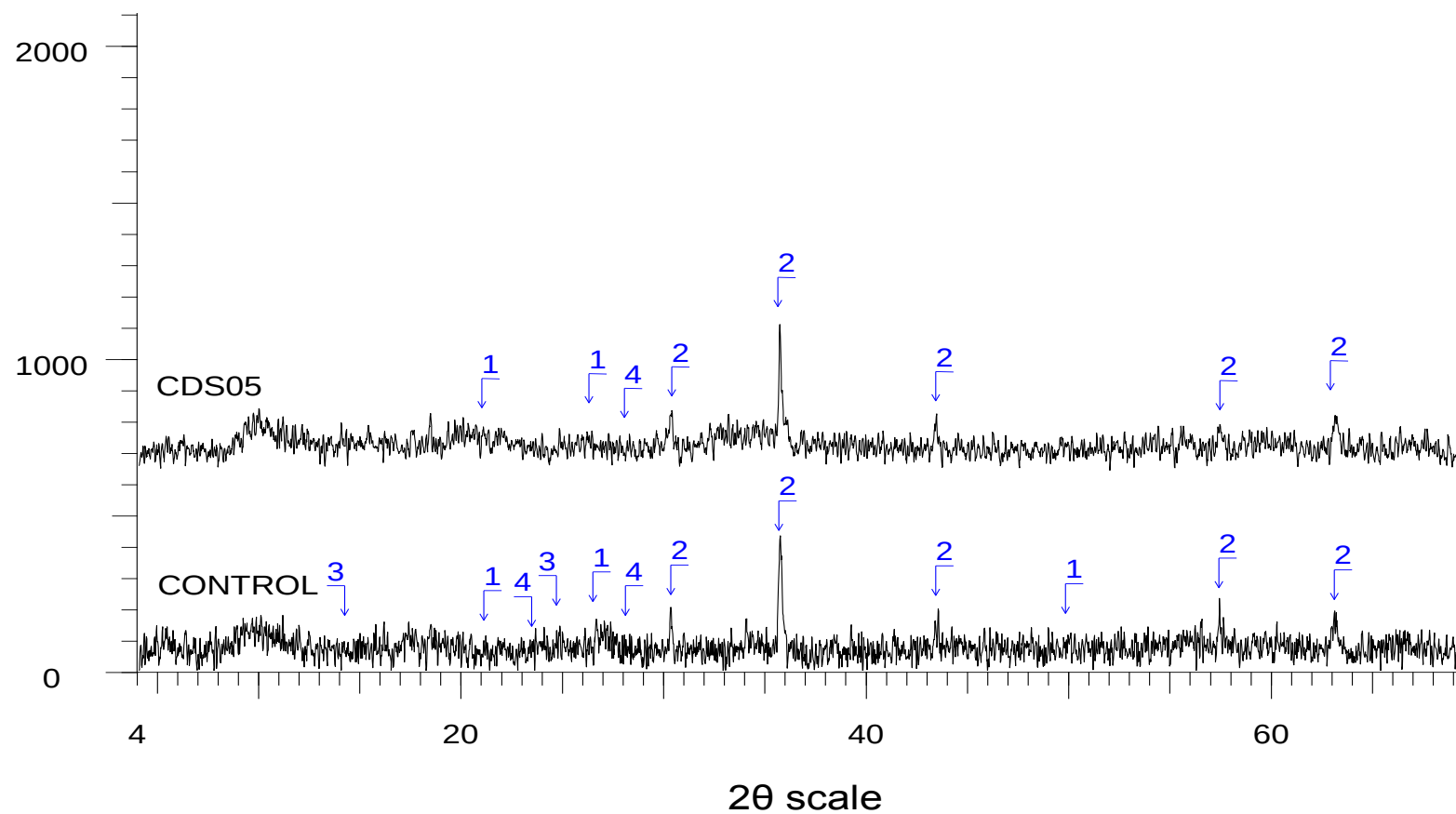
Σχήμα 4.6: Παρουσία φάσεων στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς σκωρίας

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD του γεωπολυμερούς σκωρίας CDN05 και του δοκιμίου (control) στο οποίο δεν έχουν προστεθεί βαρέα μέταλλα. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι στα γεωπολυμερή σκωρίας εμφανίζονται οι ήδη υπάρχουσες φάσεις χαλαζία, μαγνητίτη και αλβίτη ενώ σχηματίζεται συνθετικός υδροσοδάλιθος. Ο σχηματισμός υδροσοδάλιθου πιθανότατα οφείλεται στη δράση των ιόντων Na^+ που περιέχονται στο διάλυμα πυριτικού νατρίου. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD των φάσεων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς CDN2 (Σχήμα 4.6), μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι εμφανίζονται οι φάσεις του συνθετικού θερμονατρίτη, τρόνας, σοδάλιθου και νιτρικού καλίου.

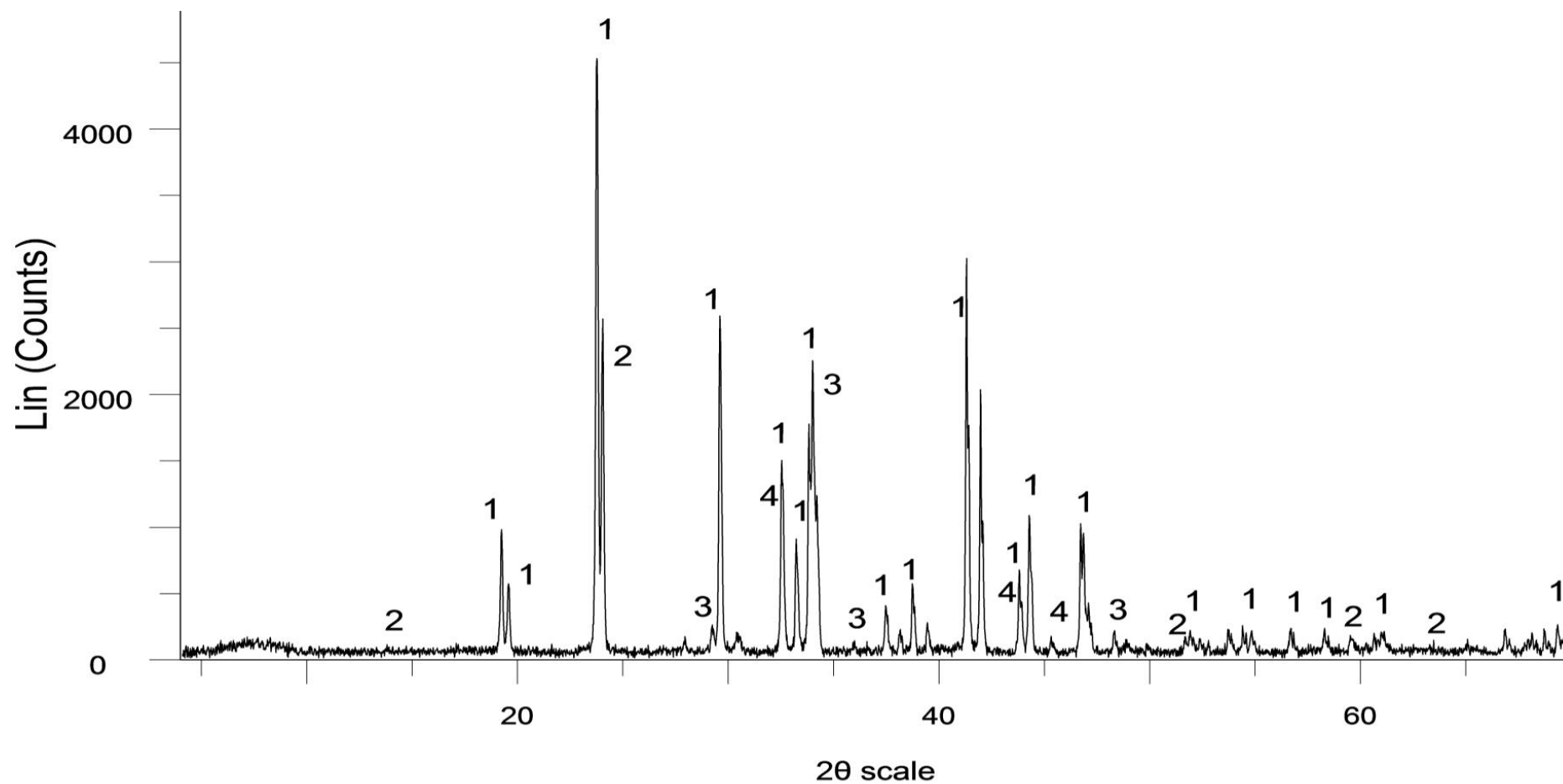
Στο Σχήμα 4.8 εκτός από τις φάσεις που ανιχνεύονται ως συνήθως στα γεωπολυμερή σκωρίας εντοπίζονται επιπλέον νιτρικές ενώσεις και συγκεκριμένα νιτρικό κάλιο. Είναι πιθανό να λαμβάνει χώρα αντίδραση μεταξύ του KOH που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης και του νιτρικού καδμίου που προστίθεται στο μίγμα σύμφωνα με την αντίδραση [4.1]:



Σύμφωνα με τη παραπάνω αντίδραση και λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή αντοχή σε θλίψη (5 MPa) του γεωπολυμερούς CDN2, συμπεραίνεται ότι στην άμορφη φάση δεν εγκλωβίζεται καμία ποσότητα καδμίου, το οποίο αντιδρά σχεδόν πλήρως για τη δημιουργία ένυδρων νιτρικών ενώσεων. Ο σχηματισμός KNO_3 υποδεικνύει ότι σημαντική ποσότητα KOH συμμετέχει στην αντίδραση [4.1] και όχι σε αντιδράσεις γεωπολυμερισμού.



Σχήμα 4.7: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών CDS05 και control (1: χαλαζίας SiO₂, 2: μαγνητίτης Fe₃O₄, 3: υδροξυσοδάλιθος Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂, 4: αλβίτης NaAlSi₃O₈)



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα XRD φάσεων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς CDN2 (1: νιτρικό κάλιο KNO_3 , 2: σοδάλιθος $\text{Na}_{7.66}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)_{0.58}(\text{H}_2\text{O})_{4.02}$, 3: Τρόνα $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, 4: Θερμονατρίτης $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$)

Σοδάλιθος

Ο σοδάλιθος (Σχήμα 4.9) είναι ένα σπάνιο ορυκτό με χημικό τύπο $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$, το οποίο ανήκει στην ομάδα των αστριοειδών. Η ομάδα αυτή έχει παρόμοια σύσταση με τους αλκαλικούς αστρίους αλλά χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να βρίσκονται σε φτωχά πυριτικά πετρώματα απουσία χαλαζία. Είναι το μοναδικό ορυκτό από την ομάδα των αστριοειδών το οποίο περιέχει χλώριο.



Σχήμα 4.9: Σοδάλιθος

Χρησιμοποιείται για γλυπτά και κοσμήματα. Το χρώμα του ποικίλει από μπλε, λευκό, ανοιχτό γκριζό ή ακόμα και πράσινο. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5.5 έως 6.0, ενώ η λάμψη του είναι υαλώδης ή ρητινώδης. Επίσης έχει ειδικό βάρος $2.1 - 2.3 \text{ g/cm}^3$ (<http://www.galleries.com/Sodalite>).

Θερμονατρίτης - Τρόνα

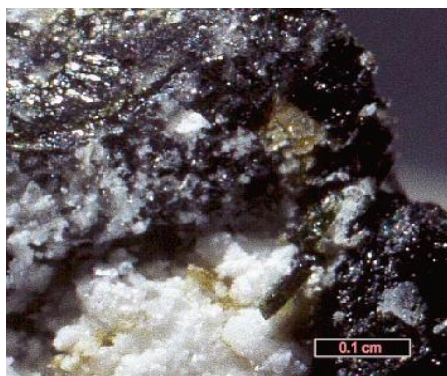
Στην επιφάνεια των γεωπολυμερών σχηματίζεται λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης, ένα λεπτό στρώμα που αποτελείται από συνθετικό θερμονατρίτη $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ και τρόνα $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Ο θερμονατρίτης έχει κλασσικό χημικό τύπο $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})$. Είναι μέλος της ομάδας των ορυκτών του ανθρακικού νατρίου, η οποία αποτελείται επιπλέον από τα ορυκτά natrite ($\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$), nahcolite (NaHCO_3), wegscheiderite ($\text{Na}_5\text{H}_3(\text{CO}_3)_4$), natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10(\text{H}_2\text{O})$) και trona ($\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (webmineral.com/data/Thermonatrites.html).

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.

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://www.galleries.com/Trona>). Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται μήτρα nasaphite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$) με λευκούς κρυστάλλους θερμονατρίτη.



Σχήμα 4.10: Μήτρα nasaphite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$) με λευκούς κρυστάλλους θερμονατρίτη (Ρωσία)

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε σύνθεση γεωπολυμερών με προσθήκη Cd, Co και Mn υπό μορφή θειϊκών και νιτρικών ενώσεων, με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στην αντοχή σε θλίψη και να προσδιοριστούν οι νεοσχηματιζόμενες φάσεις.

Οι νιτρικές/θειϊκές ενώσεις αναμίχθηκαν αρχικά με τη σκωρία σιδηρονικελίου (σε στερεά μορφή) και έπειτα προστέθηκε το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης για το σχηματισμό του γεωπολυμερικού πολφού.

Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι η προσθήκη Cd και Co σε μικρά ποσοστά (0,5 % κ.β.) βελτιώνει την αντοχή σε θλίψη των τελικών προϊόντων. Η προσθήκη Cd ή Co υπό μορφή νιτρικών ενώσεων προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στην αντοχή των τελικών προϊόντων, για ποσοστά 0,5%, από ότι η προσθήκη υπό μορφή θειϊκών ενώσεων. Συγκεκριμένα, η αντοχή αυξάνεται κατά 50% (από 30 MPa σε 45 MPa) για τα δοκίμια στα οποία προστέθηκαν νιτρικές ενώσεις, ενώ για τα δοκίμια των θειϊκών ενώσεων η μέγιστη αντοχή που επιτυγχάνεται είναι 39 MPa.

Προσθήκη Cd, Co και Mn σε ποσοστό 2% καταστρέφει τη δομή των γεωπολυμερών και τα τελικά προϊόντα αποκτούν χαμηλή έως και μηδενική αντοχή σε θλίψη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση Mn υπό μορφή $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ σε ποσοστό 0.5 % προκαλεί επίσης αύξηση της αντοχής σε θλίψη κατά 48% (44 MPa). Όμως προσθήκη Mn σε μεγαλύτερα ποσοστά 1 και 2 % έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή των τελικών προϊόντων.

Μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων-X, εντοπίστηκαν υπολειμματικές φάσεις χαλαζία, μαγνητίτη και αλβίτη, που υπάρχουν στη σκωρία και επανεμφανίζονται στα γεωπολυμερή σκωρίας. Επίσης εντοπίστηκε και ο σχηματισμός υδροσοδάλιθου, που πιθανότατα οφείλεται στη δράση των ιόντων Na^+ που περιέχονται στο διάλυμα πυριτικού νατρίου. Οι NO_3^- και SO_4^{2-} ρίζες που προστίθενται στο γεωπολυμερικό μίγμα δεσμεύουν ένα ποσοστό των διαθέσιμων moles KOH που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται νιτρικές και θειϊκές ενώσεις (όπως KNO_3) επηρεάζοντας την αντοχή σε θλίψη.

Ενδιαφέρουσες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο είναι:

- Μελέτη επίδρασης άλλων βαρέων μετάλλων όπως Cu και Cr υπό διάφορες μορφές π.χ. οξειδία
- Χρήση άλλων πρώτων υλών π.χ. ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ
- Διαφορετικές συγκεντρώσεις αλκαλίων του διαλύματος ενεργοποίησης

Κεφάλαιο 6

Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

1. Αγιουτάντης Ζ. (2002). Στοιχεία γεωμηχανικής, Μηχανική πετρωμάτων, εκδόσεις "ΙΩΝ", ISBN 960-411-213-9, Περιστέρι, Αθήνα.
2. Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
3. Κομνίτσας Κ. (2007). Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
4. Κωστάκης, Γ. (1988). *Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών*, Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά..

Ξενόγλωσση

1. Ambroise J., S. Maximilien and J. Pear (1994). Properties of metakaolin blended cements, *Advanced Cement Based Materials* 1, 161-168.
2. Aydin S., H. Yazici, H. Yigiter and B. Baradan (2007). Sulfuric acid resistance of high-volume fly ash concrete, *Building and Environment* 42, 717 – 721.
3. Bakharev T. (2005a). Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research* 35, 658 – 670.
4. Bakharev T. (2005b). Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research* 35, 1233 - 1246.
5. Barbosa V.F.F., K.J.D. Mackenzie and C. Thaumaturgo (1999). Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica', In *Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymer '99*, Saint-Quentin, France, 65-77.
6. Blackford M.G., J.V. Hanna, K.J. Pike, E.R. Vance and D.S. Perera (2007). Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of

- geopolymers for radioactive waste immobilization, Journal of the American Ceramic Society 90 (4) 1193 – 1199.
7. Cheng T.W. and J.P Chiu (2002). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, Minerals Engineering, 16, 205 – 210.
 8. Chindaprasirt P, T. Chareerat, and V.J. Sirivivatnanon (2007). Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, Cement and Concrete Composites, 29, 224 – 229.
 9. Courard L., A. Darimont, S. Marleen, F. Ferauche, X. Willem and R. Degeimbre (2003). Durability of mortars modified with metakaolin, Cement and Concrete Research 33 (9), 1473 – 1479.
 10. Davidovits J. (1988). Geopolymer Chemistry and Properties, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:25 – 48.
 11. Davidovits J. (1989). Geopolymers and geopolymeric materials, Journal of Thermal Analysis, 35, 429 – 441.
 12. Davidovits J. (2008). Geopolymer chemistry and applications, 2nd edition Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2951482012.
 13. Deja J. (2002). Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders, Cement and Concrete Research 32(12), 1971 – 1979.
 14. De Silva P., K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 , Cement and Concrete Research 32(12), 1971 – 1979.
 15. Duxson P., G.C. Lukey, F. Separovic and J.S.J van Deventer (2005). Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (4), 832 – 839.
 16. Duxson P., J.L. Provis, G.C Lukey and J.S.J. van Deventer (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete', Cement and Concrete Research 37, 1590 – 1597.
 17. Gasteiger H.A., W.J. Frederik and R.C. Streisel (1992). Solubility of aluminosilicates in alkaline solution and a thermodynamic equilibrium model. Industrial and Engineering Chemistry Research 31, 1183 – 1190.

18. Habert G., J.B. d' Espinose de Lacaillerie and N. Roussel (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, *Journal of Cleaner Production* 19, 1229 – 1238.
19. Hardjito D., S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw and B.V. Rangan (2004a). Brief review of development of geopolymer concrete. In: *Proceedings George Hoff symposium on high performance concrete and concrete for marine environment*, Las Vegas, USA, 63–72.
20. Hardjito, D., S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw and B.V. Rangan (2004b). Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash as Source Material: Effect of Mixture Composition. *Seventh CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, ACI SP 222-8, Las Vegas, USA, 109-118.
21. Khale D. and R. Chaudhary (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development : a review, *Journal of Material Science* 42, 729 – 746.
22. Kumar S. (2008). Geopolymers: New generation materials by mimicking Rock formation, *National Metallurgical Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research*, Jamshedpur, India.
23. Lee W.K.W. and J.S.J. van Deventer (2002). The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211, 115 – 126.
24. Lloyd R.R., J.L. Provis and J.S.J. van Deventer (2011). Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate, *Materials and Structures* 45, 1 – 14.
25. McCormick A.V., A.T. Bell and C.J. Radke (1989). Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 93(5), 1737 – 1741.
26. McLellan B.C., R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen and G.D. Corder (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement, *Journal of Cleaner Production*, 19, 1080 – 1090.
27. Mohammadi T. and A. Pak (2003). Effect of calcination temperature of kaolin as a support for zeolite membranes, *Separation and Purification Technology* 30 (3), 241 – 249.

28. Mustafa Al Bakri A.M., H. Kamarudin, M. BinHussain, I. Khairul Nizar, Y. Zarina and A.R. Rafiza (2011). The effect of the curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers, *Physics Procedia* 22, 286 - 291.
29. Pacheco-Torgal F. and S. Jalali (2010). Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine wastes binders, *Materials and Structures* 4(1), 65 – 70.
30. Palomo A., M.W. Grutzeck and M.T. Blanco (1999). Alkali-activated fly ashes: A cement for the future, *Cement and Concrete Research* 29(8), 1323 – 1329.
31. Palomo A. and J.I. Lopez dela Fuente (2003). Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes: Part I. Stabilization of boron, *Cement and Concrete Research* 33(2), 281 – 288.
32. Pan Z. and J.G. Sanjayan (2010). Stress – strain behavior and abrupt loss of stiffness of geopolymer at elevated temperatures, *Cement and Concrete Composites* 32, 657 – 664.
33. Pandey B., S.D. Kinrade and L.J.J. Catalan (2012). Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement – solidified and geopolymer – solidified synthetic metal wastes, *Journal of Environmental Management* 101, 59 – 67.
34. Papadakis V.G. (2000). Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, *Cement and Concrete Research* 30, 291 – 299.
35. 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, *Minerals Engineering* 14 (3), 289 – 304.
36. Phair J.W., J.S.J. van Deventer and J.D. Smith (2004). Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilization in fly-ash based geopolymers, *Applied Geochemistry*, 19(3), 423-434.
37. Rowles M. and B. O'Connor (2003). Chemical optimization of the compressive strength of aloumino-silicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite, *Journal of Material Chemistry* 13, 1161 – 1165.
38. Roy D.M. (1987). New strong cement materials: chemically bonded ceramics, *Science*, 235, 651 – 658.

39. Sata V., A. Sathonsaowaphak and P. Chindaprasirt (2012). Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, *Cement and Concrete Composites* 34, 700 - 708.
40. Shi C. and J.A. Stegemann (2000). Acid corrosion resistance of different cementing materials, *Cement and Concrete Research* 30 (5), 803 – 808.
41. Snelson DG. and J.M. Kinuthia (2010). Resistance of mortar containing unprocessed pulverized fuel ash (PFA) to sulphate attack, *Cement and Concrete Composites* 32, 523 –531.
42. Sumajouw D.M.J., D. Hardjito, S.E. Wallah and B.V. Rangan (2004). Geopolymer concrete for a sustainable future. In: *Proceedings green processing 2004 – 2nd international conference on the sustainable processing of minerals*, Fremantle, Australia, 237–240.
43. Temuujin J. A. van Riessen, R. Williams. (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *Journal of Hazardous Materials* 167, 82 – 88.
44. Valeria F.F.B. and J.D.M. Kenneth (2003). Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers, *Material Letters*, 57, 1477–1482.
45. Van Deventer J.S.J., J.L. Provis and P. Duxson (2011). Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, *Minerals Engineering* 29, 89 – 104.
46. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. van Deventer and A. Schwartzman (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering* 12(1), 75 - 91.
47. Van Jaarsveld J.G.S. (2000). *The Physical and Chemical Characterization of Fly Ash Based Geopolymers*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
48. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.G van Deventer and G.C. Lukey (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers, *Chemical Engineering Journal* 89, 63-73.
49. Wallah S.E. and B.V. Rangan (2006). Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long-term properties, *Research Report GC 2*, Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia.

50. Wang K., S.P. Shah and A. Mishulovich (2004). Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders, *Cement and Concrete Research* 34 (2), 299 – 309.
51. Weber C.F. and R.D. Hunt (2003). Modeling alkaline silicate solutions at 25°C, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (26), 6970 – 6976.
52. Weng L., K. Sagoe-Crentsil and T. Brown (2002). Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems, In proceedings of the Geopolymer International Conference, 28-29 October, Melbourne, Australia.
53. Wiles C.C. (1988). Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, Mc Graw Hill, New York, 785 – 710.
54. Xu H. and J.S.J. van Deventer (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59(3), 247-266.
55. Xu H. and J.S.J. van Deventer (2002). Geopolymerisation of multiple minerals, *Minerals Engineering* 15 (12), 1131 – 1139.
56. Yang S, X. Zhongzi and T. Mingshu (1996). The process of sulfate attack on cement mortars, *Advanced Cement – Based Materials* 4, 1 – 5.
57. Yunsheng Z., S. Wei, C. Qianli and C. Lin (2006). Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer, *Journal of Hazardous Materials* 143, 206 – 213.
58. Zhang J., J.L. Provis, D. Feng and J.S.J. van Deventer (2008a). Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , *Journal of Hazardous Materials* 157, 587 – 598.
59. Zhang J., J.L. Provis, D. Feng, J.S.J. van Deventer (2008b). The role of sulfide in the immobilization of Cr (VI) in fly ash geopolymers, *Cement and Concrete Research* 38, 681 – 688.
60. Zhang S., K. Gong and J. Lu (2004). Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers, *Materials Letters* 58(7-8), 1292 – 1296.
61. Zhang Y.J., S. Li, Y.C. Chao and D.L. Xu (2011). Microstructural and strength evolutions of geopolymer composite reinforced by resin exposed to elevated temperature, *Journal of Non – Crystalline Solids* 358, 620 – 624.

62. Zhang Z., X. Yao and H. Zhu (2010). Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II. Microstructure and anticorrosion mechanism, Applied Clay Science 49, 7 – 12.

Διαδίκτυο

1. www.geopolymer.org/ [πρόσβαση 10/ 10 /2011]]
2. www.galleries.com/ [πρόσβαση 22/ 02/ 2012]
3. www.webmineral.com/ [πρόσβαση 22/ 02/ 2012]