

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

Διερεύνηση σύνθεσης ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα

Τσαφά Κων/νου

Εξεταστική επιτροπή: Κομνίτσας Κωσταντίνος, Αναπλ. Καθηγητής (επιβλέπων) Αγιουτάντης Ζαχαρίας, Καθηγητής Περδικάτσης Βασίλειος, Καθηγητής

Χανιά Απρίλιος 2008

Στους γονείς μου, Χρυσόστομο και Ιωάννα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία μου εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα στην ερευνητική μονάδα Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών στο γνωστικό αντικείμενο σύνθεσης ανόργανων πολυμερών από μεταλλευτικά – μεταλλουργικά απόβλητα.

Συγκεκριμένα ερευνά πειραματικά τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα με σκοπό την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας. Στόχος της εργασίας είναι να κατανοηθούν καλύτερα ορισμένοι παράγοντες (θερμοκρασία θέρμανσης, χρόνος θέρμανσης, περίοδος γήρανσης, περίοδος επώασης) που επιδρούν στο μηχανισμό της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών και να καθοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κομνίτσα Κων/νο αρχικά για την επιλογή του θέματος και στη συνέχεια για τη πολύτιμη βοήθειά του κατά τη πειραματική διαδικασία έως και τη συγγραφή της εργασίας. Ακόμα ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Αγιουτάντη Ζαχαρία για την βοήθειά του κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης. Επίσης, πολύτιμη υπήρξε η καθοδήγηση των καθηγητών κ.κ Κωστάκη Γεώργιου και Περδικάτση Βασίλειου. Τέλος εκφράζω ευχαριστίες στην κα Ζαχαράκη Δήμητρα για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση σε όλα τα στάδια της εργασίας και στους κ.κ Μαυριγιαννάκη Στέλιο και Στρατάκη Αντώνη για τη βοήθεια που μου προσέφεραν στα διάφορα στάδια της πειραματικής εργασίας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iv
ПЕРІЛНҰН	vi
КЕФАЛАЮ 1	1
ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Σύνθεση ανόργανων πολυμερών	4
1.2.1 Καολινίτης	4
1.2.2 Μετακαολινίτης	4
1.3 Μηχανισμός σύνθεσης και στερεοποίησης ανόργανων πολυμερών	5
1.4 Δομή ανόργανων πολυμερών	7
1.5 Ομοιότητες και διαφορές ανόργανων πολυμερών – ζεολίθων	
1.6 Ιδιότητες ανόργανων πολυμερών	9
1.7 Εφαρμογές ανόργανων πολυμερών	12
1.8 Επίδραση αλκαλικών μετάλλων	14
1.8.1 Αντοχή σε θλίψη	15
1.8.2 Επίδραση θερμοκρασίας	19
1.8.3 Ανθεκτικότητα ανόργανων πολυμερών στη θέρμανση	
1.9 Σύγκριση γεωπολυμερικού τσιμέντου – τσιμέντου Portland	
КЕФАЛАЮ 2	
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	
2.1 Παραγωγή ελληνικής ιπτάμενης τέφρας	
2.2 Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας	
2.3 Εφαρμογές ιπτάμενης τέφρας	
2.3.1 Παραγωγή τσιμέντου	
2.3.2 Κονιάματα – Τσιμεντενέσεις	
2.3.3 Οδοποιία	
2.3.4 Αποκατάσταση λιγνιτοφόρων περιοχών	
2.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα από τη χρήση ιπτάμενης τέφρας	
2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	
КЕФАЛАЮ 3	
ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΟΝ ΠΟΑΥΜΕΡΟΝ	24
2 Ι Πουέλη ΑΠΟΓΙ ΑΠΥΣΙΝ ΠΟΛ Ι ΜΕΓΥΣΙΝ	
3.2 Ανάμιξη πρώτων υλών	
3.2 Fourgernousen uclosed over	
5.2 Epytotilptakii μεοσοσκογία	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	
4.1 Μέτρηση αντοχής σε θλίψη	
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη	
4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας	
4.2.2 Επίδραση χρόνου θέρμανσης	
4.2.3 Επίδραση χρόνου γήρανσης	
4.2.4 Επίδραση συγκέντρωσης NaOH/KOH	
4.2.5 Επίδραση καολινίτη/μετακαολινίτη	
4.2.6 Επίδραση χρόνου επώασης	
4.2.7 Επίδραση χαλαζιακής άμμου	
4.2.8 Επίδραση τύπου τέφρας	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ Ι	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ
AKTIN Ω N X	59
КЕΦΑΛΑΙΟ 6	67
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70
El l muéril corren	70
Ξενώνλωσση	
Πηνές στο διαδίκτυο	
	13
ПАРАРТНМА	

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σταθερά χαμηλός ρυθμός αξιοποίησης των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων σε συνδυασμό με τα πολύπλευρα, κυρίως περιβαλλοντικά, προβλήματα που προκύπτουν από την απόθεσή τους σε ακατάλληλους χώρους, αυξάνουν την πίεση προς τους ενδιαφερομένους φορείς για ευρύτερη αξιοποίηση των συγκεκριμένων υλικών. Μεγάλο μέρος της πίεσης αυτής πέφτει εύλογα στον χώρο του κατασκευαστικού τομέα αφού αυτός είναι ο τομέας στον οποίο, προς το παρόν, διοχετεύεται η συντριπτική πλειοψηφία των αποβλήτων. Η πίεση αυτή καθίσταται ακόμα πιο σημαντική δεδομένου ότι οι Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Επιτροπής σχετικά με τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων γίνονται ολοένα και πιο αυστηρές, ενώ παράλληλα η αντίληψη πως η αειφόρος ανάπτυξη συνδέεται άμεσα με την ευρύτερη αξιοποίηση αυτών των υλικών, γίνεται σταδιακά πεποίθηση όλων των ενδιαφερομένων φορέων.

Σκοπός αυτής τη εργασίας είναι η διερεύνηση της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα (η οποία συλλέγεται σε μεγάλες ποσότητες από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα θερμικών σταθμών της Δ.Ε.Η) με σκοπό τη παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Τα πειραματικά στάδια περιλαμβάνουν: ανάμιξη της ιπτάμενης τέφρας με νερό, καολινίτη/μετακαολινίτη και διαλυμάτων NaOH/KOH και πυριτικού νατρίου (Na₂SiO₃). Στη συνέχεια γίνεται χύτευση του πολφού σε ειδικές μήτρες από ανθεκτικό πλαστικό, παραμονή (1 ημέρα, 2 ημέρες, 4 ημέρες) των δοκιμίων σε συνθήκες δωματίου και θέρμανση (40 °C, 60 °C, 80 °C). Μετά από διάφορους χρόνους γήρανσης (7 ημέρες, 28 ημέρες) προσδιορίζεται η αντοχή των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη.

Για τη καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών και τον προσδιορισμό των φάσεων που προκύπτουν πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ. Επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός ασβεστίτη, θερμονατρίτη και τρόνας ενώ σε τέσσερα δοκίμια ανιχνεύθηκε αιματίτης και βατερίτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

1.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια σημαντικό τμήμα της επιστημονικής κοινότητας ασχολείται με την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων. Τέτοια απόβλητα είναι και αυτά που προέρχονται από τη μεταλλευτική ή μεταλλουργική βιομηχανία όπου τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι γνωστά. Η αυξανόμενη απειλή ρύπανσης των νερών κάνει επιτακτική την ανάγκη εξεύρεσης τεχνολογιών που μπορούν εύκολα και φτηνά να διαχειριστούν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων (ρυπασμένο υπερκείμενο στρώμα εδάφους, ιπτάμενη τέφρα, υγρά μεταλλευτικά απόβλητα, μεταλλουργικές σκωρίες, και άλλα).

Το 1972 ο Davidovits ονόμασε ανόργανα πολυμερή, τα πυριτικά άλατα του αργιλίου με τρείς διαστάσεις που παράγονται σε χαμηλή θερμοκρασία και σε σύντομο χρονικό διάστημα (Davidovits, 1988a). Σύμφωνα με τον Davidovits ως γεωσύνθεση ορίζεται η διαδικασία κατασκευής τεχνητού πετρώματος σε θερμοκρασία μικρότερη από 100 °C με σκοπό την απόκτηση ιδιαίτερων χαρακτηριστικών όπως, σκληρότητα, θερμική σταθερότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής (Davidovits, 1993). Επομένως, ως γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν τα ανόργανα πολυμερή τα οποία είναι προϊόντα γεωχημείας ή γεωσύνθεσης (Davidovits, 1999).

Τα ανόργανα πολυμερή μοιάζουν με τους ζεόλιθους ως προς τη χημική σύσταση, αλλά χαρακτηρίζονται από άμορφη ημικρυσταλλική μικροδομή (Davidovits, 1991; Davidovits, 1994; Babushkin, et al., 1985).

Η τελική δομή και οι φυσικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως, το περιεχόμενο νερό, το μέγεθος των μορίων, τις συνθήκες θερμοκρασίας, το είδος του αλκαλίου και ο βαθμός της άμορφης και κρυσταλλικής δομής (Van Jaarsveld et. al., 2003).

Τα ανόργανα πολυμερή αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si – O – Al, όμοιο με εκείνο των ζεολίθων, με εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία συνδέονται σε τρεις διευθύνσεις μοιραζόμενα τα άτομα του οξυγόνου. Στα τετράεδρα του αργιλίου δεσμεύονται τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο που καθιστά αναγκαία την παρουσία κατιόντων Na⁺, K⁺ και Ca⁺⁺ ώστε η

ανόργανη πολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα (Komnitsas και Zaharaki, 2007).

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η σύνθεση ανόργανων πολυμερών είναι απαραίτητο ένα αλκαλικό μέσο το οποίο θα μπορεί να διαλυτοποιήσει ορισμένη ποσότητα πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων των αποβλήτων. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η αντίδραση μεταξύ της άμορφης μήτρας και της επιφάνειας των κόκκων (Van Jaarsveld et al., 1997).



Σχήμα 1.1: Γενική αντίδραση δημιουργίας γεωπολυμερικής δομής (Van Jaarsvel, et al., 1997).

Σε έναν αναγνώστη επιστημονικών συγγραμμάτων εύλογα γεννάται η απορία για τη χρησιμότητα των ανόργανων πολυμερών και το σκοπό που αυτά εξυπηρετούν. Η απάντηση είναι απλή. Τα υλικά αυτά που μπορεί να είναι σύνθετα κεραμικά υλικά που σχηματίζονται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε κλιβάνους, ή να μοιάζουν με τσιμέντο με μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη αντοχή, είναι φθηνά στο να παραχθούν από διαθέσιμα φυσικά υλικά ή από απόβλητα διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών και παρουσιάζουν εντυπωσιακή αντοχή σε θλίψη ακόμη και στα αρχικά στάδια της περιόδου γήρανσης. Τα ανόργανα πολυμερή έχουν τον παρακάτω εμπειρικό τύπο (Davidovits, 1988b):

M_n(-(SiO₂)z-AlO_{2)n}, wH₂O

Όπου Μ είναι ένα μονοσθενές κατιόν: Na⁺, K⁺, Ca⁺² n είναι ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης και z είναι ίσο με 1 ή 2 ή 3 Ονομάζονται polysialates (λόγω του πλέγματος Si-O-Al) και διακρίνονται σε τρεις διαφορετικούς τύπους:

- Στα poly(sialate) ανόργανα πολυμερή: (-Si-O-Al-O-)n (PS)
- Στα poly(sialate-siloxo) ανόργανα πολυμερή: (-Si-O-Al-O-Si-O-)n (PSS)
- Στα poly(sialate-disiloxo) ανόργανα πολυμερή: (-Si-O-Al-O-Si-O-)n (PSDS)

Από τους παραπάνω τύπους είναι φανερό ότι δύο ενωμένα τετράεδρα Si και Al αποτελούν μια δομή sialate. Η δομή sialate ενωμένη με ένα επιπλέον τετράεδρο Si σχηματίζει μια δομή sialate-siloxo, ενώ ενωμένη με δύο επιπλέον τετράεδρα Si σχηματίζει μια δομή sialate-disiloxo. Το πρόσημο μείον μέσα στην παρένθεση που αναγράφεται στο σχήμα 1.2 δηλώνει ότι η εκάστοτε δομή (π.χ η δομή sialate) παρουσιάζει έλλειμμα ενός αρνητικού φορτίου επειδή το Al δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα (Al⁺³).



Σχήμα 1.2 :Τρισδιάστατες και διδιάστατες δομές ανόργανων πολυμερών (www.geopolymer.org, 2007)

1.2 Σύνθεση ανόργανων πολυμερών

Ο Ikeda (1998) ανέφερε ότι για τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών απαιτούνται τρεις πηγές: πρώτες ύλες, ανενεργά υλικά πληρώσεως και ρευστά. Οι πρώτες ύλες μπορούν να είναι είτε φυσικά μεταλλεύματα (αργιλοπυριτικές ενώσεις) είτε βιομηχανικά απόβλητα όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία. Ο καολινίτης ή ο μετακαολινίτης χρησιμοποιούνται ως πληρωτικό υλικό για την προσφορά ιόντων Al³⁺. Το υγρό γεωπολυμερισμού είναι αλκαλικό διάλυμα νατρίου το οποίο χρησιμοποιείται για τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και καυστικό διάλυμα νατρίου ή καλίου το οποίο δρα ως αλκαλικός ενεργοποιητής ή πλαστικοποιητής (Phair, 2001).

1.2.1 Καολινίτης



Εικόνα 1.1: Φωτογραφία καολινίτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (http://www.webmineral.com/specimensK.shtml, 2007)

Ο καολινίτης (kaolinite) Al₄[(OH)₈/Si₄O₁₀] ανήκει στο τρικλινές σύστημα. Η κρυσταλλική δομή του σχηματίζεται από στρώσεις τετραέδρων [Si₂O₅] και οκταέδρων [Al₂(OH)₄]. Ο καολινίτης σχηματίζεται κυρίως κατά την αποσάθρωση μαγματικών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (άστριοι, μαρμαρυγίες) καθώς και υδροθερμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο καολινίτης έχει πολλές εφαρμογές όπως ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες κεραμικών και χαρτιού, ως πληρωτικό υλικό διαφόρων ειδών, στην παραγωγή χρωμάτων και στη βιομηχανία χάρτου κ.α (Κωστάκης, 2001).

1.2.2 Μετακαολινίτης

Ο μετακαολινίτης προκύπτει από θέρμανση του καολινίτη σε θερμοκρασία περίπου 600 °C για τρεις ώρες. Η χρήση του ως συνδετικό υλικό στο τσιμέντο και το σκυρόδεμα είναι μια συνήθης πρακτική. Ο μετακαολινίτης βελτιώνει την αντοχή σε θλίψη

των δοκιμίων (Ambroise et al., 1994) και μειώνει τη μεταφορά ύδατος και των αλάτων στο τελικό προϊόν (Kostuch et al., 1993). Το γεωπολυμερές που προέρχεται από μετακαολινίτη μπορεί να απαιτήσει πάρα πολύ νερό λόγω της αύξησης του πορώδους και επομένως γίνεται εξαιρετικά μαλακό για κατασκευαστικές εφαρμογές. Εντούτοις, ο μετακαολινίτης είναι σημαντικός στην παραγωγή των ανόργανων πολυμερών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επιστρώματα και υδροκεραμικά (Duxson et al., 2007). Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η τρισδιάστατη δομή ενός ανόργανου πολυμερούς από μετακαολινίτη.



Σχήμα 1.3: Τρισδιάστατη δομή ανόργανου πολυμερούς από μετακαολινίτη (Davidovits, 1987).

1.3 Μηχανισμός σύνθεσης και στερεοποίησης ανόργανων πολυμερών

Οι αντιδράσεις σύνθεσης ανόργανων πολυμερών είναι εξώθερμες και πραγματοποιούνται μέσω ολιγομερών αποτελούμενα από τρισδιάστατα μακρομόρια (Davidovits, 1988b). Ένας από τους μηχανισμούς περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση των αλουμινοπυριτικών οξειδίων με τα αλκάλια και τις αλκάλιο-πυριτικές ενώσεις και προκύπτουν πολυμερείς δεσμοί Si-O-Al του τύπου (Si₂O₅, Al₂O₂)n. Τα βασικά βήματα για τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών περιλαμβάνουν (Xu, 2001):

- Τη διάλυση αλουμινο-πυριτικών οξειδίων σε διάλυμα MOH (όπου Μ: κατιόν μετάλλου).
- Τη διάχυση ή τη μεταφορά των διαλυμένων πλέον ιόντων Al και Si και σχηματισμό πυριτικών και αργιλικών φάσεων.
- Το σχηματισμό gel ως αποτέλεσμα του πολυμερισμού μεταξύ του προστιθέμενου διαλύματος πυριτικού άλατος και των δομών Al και Si και στη συνέχεια στερεοποίηση του gel.

Σύμφωνα με τους Xu και Van Deventer (2000a) κατά τον γεωπολυμερισμό λαμβάνει χώρα πολυσυμπύκνωση, με βάση τις ακόλουθες αντιδράσεις:

Al–Si material (στερεό) + MOH (υγρό) Na_2SiO_3 (στερεό ή υγρό)

Al-Si material $(\sigma \tau \epsilon \rho \epsilon \dot{o}) + [M_2(AlO_2)(SiO_2) * nMOH mH_2O] gel$

Al–Si material $(\sigma \tau \epsilon \rho \epsilon \delta)$ + Ma((AlO₂)_{α} (SiO₂)_b)nMOH * mH2O]

Στις δυο πρώτες αντιδράσεις η χρησιμοποιούμενη ποσότητα Al–Si εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων, την διάλυση Al–Si και τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Ο τύπος [M₂(AlO₂)(SiO₂)*nMOHmH₂O] του gel ουσιαστικά εξαρτάται από την έκταση της διάλυσης των αλουμινο-πυριτικών υλικών, ενώ γεωπολυμερή με άμορφη δομή παράγονται με την τρίτη αντίδραση. Όμως για να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού υπάρχουν σύμφωνα με τον Davidovits και μερικοί περιορισμοί οι οποίοι θα πρέπει να πληρούνται και είναι οι εξής:

- Ο γραμμομοριακός λόγος SiO₂:M₂O στο πυριτικό διάλυμα (όπου M: κατιόν μετάλλου) πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 4:1 6.6:1
- Το αργιλοπυριτικό οξείδιο θα πρέπει να περιέχει ευδιάλυτες ποσότητες Al
- Ο συνολικός γραμμομοριακός λόγος Al₂O₃:SiO₂ πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1:5.5 – 1:6.5

Ο λόγος Si:Al στην poly(sialate) δομή καθορίζει τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών αλλά και τις διάφορες εφαρμογές τους. Εάν ο λόγος αυτός είναι 1, 2 ή 3 προκύπτει ένα άκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Εάν ο λόγος Si:Al είναι μεγαλύτερος

του 15 τότε το ανόργανο πολυμερές που προκύπτει έχει πολυμερικό χαρακτήρα. Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ανόργανες πολυμερείς δομές για τις διάφορες τιμές του λόγου Si:Al όπως επίσης εφαρμογές και ιδιότητές τους (www.geopolymer.org, 2007).



Σχήμα 1.4: Δομές ανόργανων πολυμερών-Ιδιότητες-Εφαρμογές για διάφορες τιμές του λόγου Si:Al (http://www.geopolymer.org, 2007)

Ωστόσο άλλοι επιστήμονες (Van Jaarsveld et al., 1995) απέδειξαν πως οι περιορισμοί αυτοί δεν είναι τόσο σημαντικοί όταν πρόκειται για απόβλητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτοί οι λόγοι βασίζονται σε χημικές αναλύσεις και είναι σχεδόν απίθανο να λαμβάνει μέρος στην αντίδραση σύνθεσης όλη η ποσότητα SiO₂ και Al₂O₃.

1.4 Δομή ανόργανων πολυμερών

Τα ανόργανα πολυμερή τις προηγούμενες δεκαετίες συχνά αποκαλούνταν ως αλκαλιοενεργοποιημένα τσιμέντα, τα οποία αρχικά αναπτύχθηκαν από τον Glukhovsky στην Ουκρανία στα τέλη της δεκαετίας 1950-1960 (Glukhovsky, 1959, 1965, 1989). Έχουν την ίδια χημική σύνθεση με τους ζεόλιθους αλλά χαρακτηρίζονται από άμορφη δομή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μελέτη της δομής τους με περίθλαση των ακτίνων-X (XRD) να μην είναι αποτελεσματική, συνεπώς πρέπει να χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές όπως υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infared Spectroscory) και πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance/MAS-NMR) (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Η διαδικασία σύνθεσης ανόργανων πολυμερών περιλαμβάνει απλή ανάμιξη των διαφόρων αποβλήτων με μικρές ποσότητες χημικών ενώσεων. Επομένως, ο προσδιορισμός της ακριβούς ποσότητας του περιεχομένου πυριτίου και αργιλίου είναι αναγκαίος. Επιπλέον παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον σχηματισμό ανόργανων πολυμερικών δομών, είναι τα κατιόντα των μετάλλων, ο ακριβής αριθμός σύνταξης των ιόντων του Al⁺³ καθώς επίσης και η επίδραση των ιόντων των βαρέων μετάλλων.

1.5 Ομοιότητες και διαφορές ανόργανων πολυμερών – ζεολίθων

Κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού το αλουμινο-πυριτικό άλας αναμιγνύεται με το αλκαλικό διάλυμα με αποτέλεσμα τη δημιουργία πηκτώματος που γρήγορα μετατρέπεται σε σκληρό ανόργανο πολυμερές. Επομένως δεν υπάρχει αρκετός χρόνος για να δημιουργηθεί μια καλή κρυσταλλική δομή, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικροκρυσταλλικές, άμορφες ή ημιάμορφες δομές εξαρτώμενες από τις συνθήκες αντίδρασης (Xu and Van Deventer, 2000a). Οι ζεόλιθοι συνήθως σχηματίζονται σε κλειστά υδροθερμικά περιβάλλοντα, σε αντίθεση με τα ανόργανα πολυμερή. Κρυσταλλώνονται από αρκετά αραιά υδατικά διαλύματα και το χρονικό διάστημα είναι επαρκές ώστε να υποστούν κατάλληλο προσανατολισμό και διάταξη πριν δεσμευτούν στη κρυσταλλική δομή. Αυτή είναι και η βασική διαφορά μεταξύ των ανόργανων πολυμερών και των ζεολίθων. Επιπλέον τα ανόργανα πολυμερή με την άμορφη δομή όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες απ'αυτές που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι, που έχουν κρυσταλλική δομή και μικρότερη πυκνότητα (Χυ and Van Deventer, 2000a). Μια άλλη διαφορά σχετίζεται με το γεγονός ότι στα ανόργανα πολυμερή απαιτούνται μικρότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό τους. Τέλος τα στάδια της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών περιλαμβάνουν διάλυση, διάχυση και συμπύκνωση ενώ η αντίδραση σχηματισμού των ζεόλιθων περιλαμβάνει το σχηματισμό φύτρων και την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου (Davidovits, 1991).

Η διαδικασία αντίδρασης των ανόργανων πολυμερών μοιάζει με μια ανόργανη αντίδραση πολυσυμπύκνωσης και μπορεί να συγκριθεί με την αντίδραση για το σχηματισμό των ζεολίθων, η οποία περιλαμβάνει τα παρακάτω κύρια βήματα:

- Διαλυτοποίηση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πρόδρομων ενώσεων μέσω σύνθετης δράσης των ιόντων υδροξειδίου
- Μεταφορά ή προσανατολισμό των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων και εσωτερική αναδιάρθρωση αλκαλικών πολυπυριτικών δομών.
- Επανακαθίζηση, με αποτέλεσμα την στερεοποίηση σε ανόργανη πολυμερική δομή.

Επιπλέον οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των ζεολίθων όπως, θερμοκρασία, pH και κατιόντα επηρεάζουν επίσης και τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών. Τέλος κατά τη σύνθεση των ζεολίθων οι λόγοι SiO₂:Al₂O₃ και (Na₂O + K₂O):SiO₂ επηρεάζουν έως ένα βαθμό την τελική κρυσταλλική δομή όπως επίσης και τη δομή των ανόργανων πολυμερών.

1.6 Ιδιότητες ανόργανων πολυμερών

Τα τελευταία χρόνια τα ανόργανα πολυμερή θεωρούνται ως νέα υλικά με μοναδικές και ιδιαίτερα επιθυμητές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται, κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ανόργανων πολυμερών, είναι βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως η ιπτάμενη τέφρα και μεταλλουργικές σκωρίες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο καθορισμό των τελικών ιδιοτήτων κατά τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών.

Στον ανόργανο πολυμερισμό η θερμοκρασία που απαιτείται κυμαίνεται μεταξύ 20°C και 80°C ενώ η πίεση είναι ατμοσφαιρική. Σε περιπτώσεις που το προϊόν απαιτείται να έχει πορώδες χαμηλότερο από το κανονικό τότε επιβάλλεται να υπάρχει πίεση (Davidovits, 1988b). Η αντοχή σε θλίψη που αποκτά το ανόργανο πολυμερές, ανάλογα βέβαια και με τις συνθήκες που επικρατούν, αποκτάται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, που μπορεί να είναι μόλις μια ώρα. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70% της τελικής αντοχής σε θλίψη αποκτάται στις πρώτες τέσσερις ώρες της περιόδου γήρανσης ενώ η χαμηλή διαπερατότητα των ανόργανων πολυμερών (πίνακας 1.1) είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό που τα καθιστά κατάλληλα για αδρανοποίηση τοξικών μετάλλων.

, , , , , ,	
Υλικό	Διαπερατότητα
	(cm/s)
Άμμος	$10^{-1} - 10^{-3}$
Άργιλος	10-7
Γρανίτης	10 ⁻¹⁰
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10 ⁻⁶
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Ανόργανα πολυμερή	10 ⁻⁹

Πίνακας 1.1: Διαπερατότητα (cm/s) (Van Jaarsveld et al., 1997)

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των ανόργανων πολυμερών είναι ότι παρουσιάζουν άριστη αντίσταση στην προσβολή με οξέα που ξεπερνά σε μερικές περιπτώσεις αυτή των τσιμέντων Portland και Portland/σκωρίας όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα 1.2.

Μήτρα	H ₂ SO ₄	HCl
Τσιμέντο Portland	95	78
Τσιμέντο Portland/μίγμα σκωρίας	96	15
Ca-Al τσιμέντο	30	50
Ανόργανα πολυμερή	7	60

Πίνακας 1.2: Διαλυτοποίηση σε 5% διάλυμα οξέων (% βάρος της μήτρας) (Van Jaarsveld et al., 1997)

Επιπλέον άλλο ένα χαρακτηριστικό που διακρίνει τα ανόργανα πολυμερή είναι η συρρίκνωση που παρατηρείται κατά το σχηματισμό τους που είναι πολύ μικρότερη από αυτή του τσιμέντου Portland. Ο πίνακας 1.3 παρουσιάζει το % ποσοστό συρρίκνωσης του ανόργανου πολυμερικού τσιμέντου σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland για 7 και 28 ημέρες ημέρες (Van Jaarsveld et al., 1997).

Μήτρα	7 ημέρες	28 ημέρες
Τσιμέντο Portland τύπου Ι	1.0	3.3
Τσιμέντο Portland τύπου ΙΙ	1.5	4.6
Γεωπολυμερικό τσιμέντο	0.2	0.5

Πίνακας 1.3: Συρρίκνωση (%) των γεωπολυμερικών τσιμέντων σε σύγκριση με τύπους τσιμέντου Portland I και II (Van Jaarsveld et al., 1997)

Άλλες ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών είναι η καλή αντίσταση σε κύκλους ψύξηςθέρμανσης καθώς και η τάση να 'εγκλωβίζουν' βαρέα μέταλλα στη δομή τους (Van Jaarsveld et al.,1997). Στο πίνακα 1.4 παρουσιάζοντα τα πειραματικά στοιχεία που επιβεβαιώνουν αυτές τις ιδιότητες. Τέλος στη λίστα των χαρακτηριστικών των ανόργανων πολυμερών προστίθεται η χαμηλή πυκνότητα, η θερμική σταθερότητα και η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η μελέτη των ιδιοτήτων των ανόργανων πολυμερών γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων μεθόδων. Αυτές περιλαμβάνουν τη μέτρηση της αντοχής σε θλίψη, της πυκνότητας και του πορώδους, της αντοχής σε θέρμανση και του βαθμού διαλυτοποίησης με δοκιμές εκχύλισης. Επιπλέον με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών όπως περίθλαση ακτίνων X (XRD) και υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) γίνεται προσπάθεια για τη κατανόηση της δομής τους (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Έχει αποδειχθεί ότι η αντοχή σε θλίψη των παραχθέντων υλικών εξαρτάται άμεσα από τη διαδικασία σύνθεσης των ανόργανων πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή σε θλίψη, αυξάνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό καθώς επίσης και με την αύξηση της ποσότητας του πυριτικού άλατος νατρίου.

(Van Jaarsveld et al., 1997)							
	As	Fe	Zn	Cu	Ni	Ti	-
Μη επεξεργασμένα απόβλητα	42	9726	1858	510	5	20	_
Γεωπολυμερισμένα	2	123	1115	4	3	7	
απόβλητα							
	Mg	Cr	Zn	Mn	Со	Ti	V
Μη επεξεργασμένη	1024	55	384	64	84	6	9
Ιλύς							
Γεωπολυμερισμένη	512	7	7	6	9	3	1
Ιλύς							

Πίνακας 1.4: Συγκέντρωση κατιόντων σε εκχυλίσματα μεταλλευτικών αποβλήτων και ιλύες βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων πριν και μετά το γεωπολυμερισμό (ppm) (Van Jaarsveld et al. 1997)

1.7 Εφαρμογές ανόργανων πολυμερών



Σχήμα 1.5: Εφαρμογές ανόργανων πολυμερών (www.geopolymer.org, 2007)

Την τελευταία δεκαετία οι τεχνολογίες στερεοποίησης-σταθεροποίησης προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των βιομηχανιών μεταλλείας και ενέργειας, λόγω της αυξανόμενης περιβαλλοντικής συνείδησης των πολιτών αλλά και των κυβερνήσεων, ώστε να επιλυθεί το τεράστιο πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων. Ο πολυμερισμός ειδικότερα, είναι μια από τις δημοφιλέστερες μεθόδους που μπορούν να εφαρμοστούν σε πολλές εφαρμογές αξιοποίησης αποβλήτων με χαμηλότερο κόστος και παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τοξικά απόβλητα είναι εκείνα τα οποία περιέχουν στοιχεία όπως: As, Hg, Pb, Cr, Mn, αμίαντο και ραδιενεργά συστατικά (Van Jaarsveld et al., 1997). Επομένως, τα ανόργανα πολυμερή ως προϊόντα με

ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, γρήγορη στερεοποίηση, χαμηλή διαπερατότητα, αντοχή στην προσβολή με οξέα και χαμηλό κόστος παραγωγής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές με πιο σημαντικές τις παρακάτω (Van Jaarsveld et al., 1997):

- Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, όπου απαιτείται μια δομή υψηλής αντοχής με σκοπό την αποτροπή της επαφής αποβλήτων-όμβριων υδάτων και τη δημιουργία ενός στερεού και ασφαλούς καλύμματος με στόχο την αξιοποίηση των περιοχών αυτών (π.χ οικοδομική δραστηριότητα, πάρκα).
- Δημιουργία υποστρωμάτων (με χαμηλή διαπερατότητα) σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων, με σκοπό τη προστασία του υπόγειου νερού και σε δεξαμενές καθαρού νερού για την αποφυγή διαρροών (π.χ σε περιοχές όπου το ποσοστό αργίλου στο έδαφος είναι χαμηλό).
- Όπου απαιτείται, κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, κατασκευή κατακόρυφων φραγμών για την εκτροπή του νερού.
- Κατασκευή φραγμάτων καθώς επίσης και σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων, που σε χώρες με υψηλή υγρασία υπάρχει τεράστιο πρόβλημα. Η επί τόπου επεξεργασία των αποβλήτων ώστε να αυξηθεί το δυναμικό στερεοποίησής τους, μπορεί να επιτρέψει εκμεταλλεύσεις σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, με αποτέλεσμα την αποφυγή διαρροών εκχυλισμάτων με υψηλά φορτία τοξικών συστατικών προς τον υδροφόρο ορίζοντα.
- Υπόβαθρα σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων όπου απαιτείται μια μεγάλη, φθηνή, χαμηλού πορώδους, μη διαπερατή και ανενεργός επιφάνεια για την συλλογή των εκχυλισμάτων.
- > Δομικές επιφάνειες όπως πατώματα και περιοχές αποθήκευσης
- Κατασκευή ενδιάμεσων οριζόντιων φραγμάτων σε μάζες αποβλήτων, ώστε να διατηρούνται σταθερά τα απόβλητα και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων.
- Αποκατάσταση μεταλλευτικών χώρων (μετά τη λήξη των εργασιών), με πληρωτικά υλικά, τα οποία θα πρέπει να διακρίνονται από γρήγορη στερεοποίηση και υψηλή αντοχή σε σύντομο χρονικό διάστημα. Οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα υπόγεια έργα και η μεγάλη ποσότητα αποβλήτων καθιστά τη χρήση ανόργανων πολυμερών ελκυστική.
- Δημιουργία υλικών κατάλληλων για στρώση πεζοδρομίων, κατασκευή φραχτών και σωλήνων χαμηλού κόστους. Το ανόργανο πολυμερές μίγμα είναι πιο

εύπλαστο και ο βαθμός συρρίκνωσής του μεγαλύτερος από το τσιμέντο τύπου Portland.

- Χρήση ως κατάλληλα συνδετικά υλικά στη προ-χύτευση για την κατασκευή ενισχυμένων προϊόντων όπως μεγάλης διαμέτρου σωλήνες, κεραμικά (Yip et al., 2004; Buchwald, 2006; Sumajouw et al., 2007).
- Στην αρχιτεκτονική και στη διακόσμηση. Τα ανόργανα πολυμερή παρουσιάζουν ιδιότητες όπως ομορφιά φυσικής πέτρας, άριστη συμπεριφορά σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης και μακροπρόθεσμη σταθερότητα με αποτέλεσμα να προσελκύουν το ενδιαφέρον αρχιτεκτόνων και διακοσμητών.
- Τα τελευταία χρόνια διεξάγονται μελέτες ώστε να κατασκευάζεται το εσωτερικό της καμπίνας του αεροπλάνου από ανόργανο πολυμερές υλικό το οποίο παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση αυτή αναμένεται να μειωθούν οι πιθανότητες πυρκαγιάς και απωλειών σε περιπτώσεις ατυχήματος (Federal Aviation Administration, 1998).

1.8 Επίδραση αλκαλικών μετάλλων

Θεωρητικά κάθε αλκάλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις αντιδράσεις ανόργανου πολυμερισμού ωστόσο όλες οι έρευνες έχουν στραφεί στα ιόντα του νατρίου (Na⁺) και καλίου (K⁺). Η επιλογή του τύπου του κατιόντος κατά την σύνθεση ανόργανων πολυμερών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες με σημαντικότερο, το είδος και την ποσότητα των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων που θα χρησιμοποιηθούν (Jaarsveld and Van Deventer, 1999; Xu and Van Deventer, 2000a).

Από έρευνες που έγιναν σε ανόργανα πολυμερή που σχηματίστηκαν από σκωρία, μετακαολινίτη, διάλυμα ΚΟΗ, πυριτικό νάτριο και νερό προέκυψε ότι τόσο η πυκνότητα όσο και το πορώδες εξαρτώνται άμεσα από τη συγκέντρωση του διαλύματος ΚΟΗ και από τις ποσότητες του πυριτικού νατρίου και του μετακαολινίτη που χρησιμοποιήθηκαν (Cheng and Chiu, 2003). Η παρουσία κατιόντων στα αρχικά υλικά ή η προσθήκη τους με τη μορφή υδροξειδίων παίζουν σημαντικό ρόλο λόγω της καταλυτικής τους δράσης (Bankowski et al., 2002). Οι βέλτιστες ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση του Να είναι επαρκής ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου κατά την αντικατάσταση του Si από το Al. Η περίσσεια Να πιθανόν να προκαλέσει σχηματισμό ανθρακικού νατρίου μέσω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης (Barbarosa et. al., 1999).

Τα κατιόντα του νατρίου τα οποία έχουν μικρότερο μέγεθος από τα κατιόντα του καλίου σχηματίζουν ισχυρό δεσμό με μικρότερα πυριτικά ολιγομερή. Το μεγαλύτερο μέγεθος του καλίου ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών τα οποία ενώνονται κατά προτίμηση με το Al(OH)⁻⁴. Επομένως στα διαλύματα KOH εμφανίζονται περισσότερες πρόδρομες γεωπολυμερικές ενώσεις με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να χαρακτηρίζονται από καλύτερες αντοχές σε θλίψη σε σχέση με τα ανόργανα πολυμερή που προκύπτουν με χρήση διαλυμάτων NaOH (Phair and Van Deventer, 2001). Άρα το κατιόν του καλίου δίνει υψηλότερο βαθμό συμπύκνωσης, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, σε σχέση με το κατιόν του νατρίου ενώ παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση κατά τη προσβολή από HCl.

Επιπλέον, το κατιόν του καλίου επειδή είναι πιο βασικό επιτρέπει υψηλότερα ποσοστά διαλυτοποίησης από τα πυριτικά άλατα. Άρα η προσθήκη KOH τείνει να αυξήσει το βαθμό πολυσυμπύκνωσης, ενώ η προσθήκη NaOH μπορεί να αυξήσει την ποσότητα των παραγόμενων μονομερών (Phair and Van Deventer, 2001).

1.8.1 Αντοχή σε θλίψη

Οι μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη των ανόργανων πολυμερών χρησιμοποιούνται από πολλούς ερευνητές για την αξιολόγηση της επιτυχίας του γεωπολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις προέρχονται από απλές διαδικασίες και έχουν χαμηλό κόστος με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα μέτρο αξιολόγησης αυτών των υλικών για τη χρήση τους σε διάφορους τομείς όπως στον κατασκευαστικό τομέα (Provis et al., 2005).

Η αντοχή σε θλίψη των ανόργανων πολυμερών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η περιεκτικότητα Si –Al στα αρχικά υλικά, ο βαθμός της διαλυτοποίησης του Si και ο λόγος Si/Al στο διάλυμα. Άλλοι παράγοντες όπως % CaO, % K₂O και ο τύπος αλκαλίου συμβάλλουν και αυτοί με τη σειρά τους στην αντοχή σε θλίψη (Xu, 2001; Van Jaarsveld et al., 2003).

Η σημασία της μοριακής αναλογίας Si/Al κατά τη διάρκεια της αλκαλικής διαλυτοποίησης των μεμονωμένων ορυκτών δείχνει ότι η αντοχή σε θλίψη αποκτάται από τις σύνθετες αντιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των ορυκτών, του καολινίτη και του διαλύματος πυριτικού νατρίου. Μετά από το γεωπολυμερισμό, οι αδιάλυτοι κόκκοι παραμένουν συνδεδεμένοι με τη μήτρα, έτσι ώστε να επηρεάζεται θετικά η τελική αντοχή σε θλίψη (Xu and Van Deventer, 1999, 2000a). Κατά τη διάρκεια του

γεωπολυμερισμού από φυσικά ορυκτά, είναι γνωστό ότι όταν προστίθεται άμμος στο μίγμα αυξάνεται η τελική αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων (Xu and Van Deventer, 2000b).

Το ποσό του μετακαολινίτη που προστίθεται στην ανόργανη πολυμερή μήτρα (σχήμα 1.6) καθώς επίσης και η προσθήκη KOH (σχήμα 1.7), επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη ανόργανου πολυμερούς από σκωρία. Ειδικότερα όσον αφορά στο KOH η συγκέντρωση 10 Ν θεωρείται η βέλτιστη επειδή σε αυτή τη συγκέντρωση παρατηρείται η καλύτερη αντοχή σε θλίψη (>60 MPa) για διάστημα 1-28 ημερών. Επίσης από το σχήμα 1.6 διαπιστώνεται ότι αύξηση του ποσοστού του μετακαολινίτη στο αντιδρών σύστημα προκαλεί αύξηση της αντοχής σε θλίψη (έως και 79 MPa). Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι, με την αύξηση της ποσότητας του μετακαολινίτη η αντίδραση της σύνθεσης του ανόργανου πολυμερούς προχωρά με μεγαλύτερη ταχύτητα (Cheng and Chiu, 2003).



Σχήμα 1.6: Αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών για διάφορα ποσοστά μετακαολινίτη (Cheng and Chiu,2003)



Σχήμα 1.7: Αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών σε συνάρτηση του χρόνου γήρανσης και για διαφορετικές συγκεντρώσεις KOH (Cheng and Chiu,2003)

Οι Swanepoel κ.ά. (1999) έχουν αποδείξει επίσης ότι η αντοχή σε θλίψη των ανόργανων πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνεται η προσθήκη μετακαολινίτη. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι αυξημένη ποσότητα μετακαολινίτη οδηγεί σε σχηματισμό επιπλέον Al gel στο σύστημα, αυξάνοντας συνεπώς τον βαθμό πολυμερισμού.

Ανόργανα πολυμερή τα οποία αποτελούνταν από ιπτάμενη τέφρα, καολινίτη, διάλυμα KOH, πυριτικό κάλιο και νερό προέκυψαν από θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της έρευνας και αποδεικνύεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το ανόργανο πολυμερές αποκτά καλύτερη αντοχή στη θλίψη. Ακόμα είναι εμφανές ότι σε υψηλές θερμοκρασίες και για μεγάλο χρονικό διάστημα θέρμανσης, η αντοχή αρχίζει να μειώνεται και αυτό οφείλεται στην ολική απώλεια νερού. Επομένως προκειμένου να διατηρηθεί η δομή των δοκιμίων και να αποφευχθεί η ρωγμάτωσή τους, είναι απαραίτητο να διατηρείται μικρή ποσότητα νερού στη δομή τους (Van Jaarsveld et al., 2002).

Πίνακας 1.5: Αντοχή σε θλίψη (MPa) ανόργανων πολυμερών συναρτήσει θερμοκρασίας και χρόνου (Van Jaarsveld et al., 2002) α δείψιστα που παρουσιάζουται με Β τοποθατόθουσαι σε πλαστικές σαιούλες που

Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)
σφραγίστηκαν)	
(τα σειγματά που παρουσ	ιαζονταί με Β τοποθετηθήκαν σε πλαστικές σακουλές που

 30	50	70	30B	50B	70E

A 7	10	,	1 1	,	,	,
/11EOEDVDGD	συνθεσης	ανοργανων	$\pi 0 \lambda 0 \mu \epsilon 0 0 \nu$	$\alpha \pi 0$	$1\pi\tau\alpha\mu\epsilon\nu$	$\tau \epsilon \omega \alpha \alpha$
	00,000,12	0.1007001001	nonopioposi	00	1100000011	ισφροι

6	6	-	14	19	-	28	
12	15	26	34	7	22	21	
24	20	12	33	19	24	29	
48	19	-	28	21	-	15	

Ακόμα έχει διαπιστωθεί ότι η περίοδος γήρανσης συμβάλλει σημαντικά στην τελική αντοχή σε θλίψη της γεωπολυμερικής δομής (σχήμα 1.7). Το νερό είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη δομή των ανόργανων πολυμερών και σ'αυτόν οφείλονται οι τυχόν ρωγματώσεις που εμφανίζονται. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι κατά τη διάρκεια θέρμανσης θα πρέπει να αποφευχθεί η γρήγορη ξήρανση, που προκαλεί τη δημιουργία ρωγμών (Perera et al., 2007).

Πίνακας 1.6: Σύσταση ανόργανων πολυμερών (κ.β %) και αντοχή σε θλίψη (MPa) μετά από 14 ημέρες (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999)

Δείγμα	Ρυπαντής	; Κατιόν	Μετ/νίτης	Η2Ο/τέφρα	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Αντοχή
		Αλκάλεω	ς (%)	(%)	(%)	σε θλίψη
	(%)	(%)				(MPa)
E_1	Cu (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτ (16)	της 0.2	0.57	28.1
E_2	Pb (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτ (16)	της 0.2	0.57	33.7
H_1	Cu (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινί (14)	της 0.43	0.57	4.5
H_2	Pb (0.1)	KOH (5)	Μετακαολινίτ (14)	της 0.43	0.57	7.3
H_{2b}	Pb (0.2)	KOH (5)	Μετακαολινία (14)	της 0.45	0.57	9.0
H ₃	Pb (0.2)	NαOH (6)) Μετακαολιν (14)	ίτης 0.45	0.57	18.1
H ₄	Cu (0.2)	NaOH (6) Μετακαολιν (14)	ίτης 0.45	0.57	16.5

Τέλος το είδος των βαρέων μετάλλων που αδρανοποιούνται μέσα στην ανόργανη πολυμερική δομή συμβάλλει και αυτό με τη σειρά του στην τελική αντοχή (πίνακας 1.6) και ο λόγος είναι ότι η φύση του μεταλλικού ιόντος επιδρά με φυσικό ή χημικό τρόπο στην ανάπτυξη της τελικής δομής (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999).

Πιο συγκεκριμένα για τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν ιπτάμενη τέφρα (χαμηλού ποσοστού CaO) προέλευσης Ν. Αφρικής (E₁, E2) και Αυστραλίας (H₁, H₂, H_{2b}, H₃, H₄), καολινίτης ή μετακαολινίτης (πύρωση καολινίτη

στους 600 °C για 6 ώρες), διάλυμα NaOH ή KOH, διάλυμα Cu(NO₃)₂ ή Pb(NO₃)₂ και νερό. Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι τα ανόργανα πολυμερή που περιέχουν Pb έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη από τα αντίστοιχα που περιέχουν Cu. Ακόμα από τον πίνακα συμπεραίνεται ότι εκτός από το είδος των βαρέων μετάλλων, μεγάλη επίδραση στην αντοχή σε θλίψη των ανόργανων πολυμερών, έχει και η ποσότητα του βαρέως μετάλλου που αδρανοποιείται στη δομή τους

1.8.2 Επίδραση θερμοκρασίας

Τα ανόργανα πολυμερή είναι υλικά με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των κεραμικών, αλλά η γήρανση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Λόγω της χαμηλής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή τους και της αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες διευρύνουν τη χρήση τους και σε άλλες εφαρμογές όπως ως πυρίμαχα δομικά υλικά. Η συμπεριφορά ενός ανόργανου πολυμερούς σε σχέση με την αντοχή του στη θερμότητα εξαρτάται από το είδος της γεωπολυμερικής δομής αλλά και από το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στη δομή. Ο αριθμός των πιθανών εφαρμογών τους εξαρτάται από τις πυρίμαχες ιδιότητες που θα αποκτήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πιο συγκεκριμένα, πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε δύο καλιούχα ανόργανα πολυμερή έδειξαν ότι παρουσιάζουν πολύ καλή αντοχή στη θέρμανση. Τα πειράματα έγιναν σε καλιούχα poly(sialate) (K-PS) και καλιούχα poly(sialate-disiloxo) (K-PSDS). Και στα δυο είδη χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό μετακαολινίτης, που προέκυψε από πύρωση του καολινίτη στους 700 °C για 6 ώρες, με θερμοκρασία τήξης στους 1400 °C. Όμως παρά το υψηλό σημείο τήξης διαπιστώθηκε ότι το K-PSDS στους 1200 °C έγινε εύθρυπτο και πορώδες. Η θερμική σταθερότητα του K-PS οφείλεται στην αντικατάσταση της άμορφης δομής τους από κρυσταλλικούς αστρίους λευκίτη και καλσιλίτη στους 1000 °C. Στη περίπτωση του K-PSDS η θέρμανση δεν οδήγησε σε πλήρη κρυστάλλωση με αποτέλεσμα να διατηρηθεί αμορφία στη δομή (Barbosa and MacKenzie, 2003).

Έρευνες που έγιναν σε νατριούχα ανόργανα πολυμερή παρουσίασαν εξίσου πολύ καλή θερμική σταθερότητα. Ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκε μετακαολινίτης και πυριτικό νάτριο κάτω από ισχυρές αλκαλικές συνθήκες. Στη διάρκεια της θέρμανσης ο άμορφος χαρακτήρας της δομής του ανόργανου πολυμερούς παρέμεινε μέχρι το σημείο τήξης στους 1300 °C. Ωστόσο στους 1200 °C εμφανίστηκαν μικροί κρύσταλλοι μουλίτη και κορουνδίου. Τέλος στους 100 °C-200 °C παρατηρήθηκε κάποια απώλεια νερού

ενυδάτωσης η οποία συνοδεύτηκε από μικρό βαθμό συρρίκνωσης. Περαιτέρω συρρίκνωση σημειώθηκε στους 800 °C-880 °C, πέραν της οποίας δεν υπήρξε καμία άλλη αλλαγή στις διαστάσεις του γεωπολυμερούς.

1.8.3 Ανθεκτικότητα ανόργανων πολυμερών στη θέρμανση

Ένα από τα πλεονεκτήματα των ανόργανων πολυμερών για χρήση σε κατασκευαστικούς σκοπούς είναι η εξαιρετική ανθεκτικότητα που επιδεικνύουν στη θέρμανση (σχήμα 1.8) σε σχέση με άλλα οικοδομικά υλικά που υστερούν και δεν παρουσιάζουν τόσο καλές αλεξίπυρες ιδιότητες.



Σχήμα 1.8: Προβλεφθείς χρόνος εκδήλωσης πυρκαγιάς σε δωμάτια κατασκευασμένα με διάφορα οικοδομικά υλικά (www.geopolymer.org, 2007)

Στο σχήμα 1.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειράματος που πραγματοποιήθηκε σε δωμάτια που ήταν κατασκευασμένα από διάφορα οικοδομικά υλικά μεταξύ των οποίων και από ανόργανα πολυμερή. Σκοπός ήταν να προσδιοριστεί ο χρόνος εκδήλωσης πυρκαγιάς. Διαπιστώνεται ότι τα περισσότερα οικοδομικά υλικά αναφλέγονται σε 20 λεπτά περίπου σε αντίθεση με τα ανόργανα πολυμερή που παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα στη πυρκαγιά.

Σε άλλο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν φύλλα ανόργανων πολυμερών πάχους 10mm, εκτέθηκαν σε φλόγα θερμοκρασίας 1100 °C και μετρήθηκε η θερμοκρασία στο επάνω μέρος τους. Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ανόργανων πολυμερών ήταν κοκκώδης σκωρία, μετακαολινίτης, διάλυμα KOH, πυριτικό νάτριο και νερό. Τα σχήματα 1.9, 1.10, 1.11 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του πειράματος (Cheng and Chiu,2003).



Σχήμα 1.9: Θερμοκρασία ανόργανων πολυμερών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες συγκεντρώσεις KOH (Cheng and Chiu, 2003)

Στο σχήμα 1.9 διαπιστώνεται ότι στα τρία φύλλα ανόργανων πολυμερών, με διαφορετικές συγκεντρώσεις ΚΟΗ, που εκτέθηκαν σε φλόγα θερμοκρασίας 1100 °C η μετρούμενη θερμοκρασία στην άνω επιφάνεια ήταν μικρότερη από 350 °C μετά από 35 λεπτά.

Για τα ανόργανα πολυμερή του σχήματος 1.10 που περιείχαν αντί για καολινίτη μετακαολινίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν παραπλήσια με τα προηγούμενα.



Σχήμα 1.10: Θερμοκρασία ανόργανων πολυμερών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες ποσότητες μετακαολινίτη (Cheng and Chiu, 2003)



Σχήμα 1.11: Θερμοκρασία ανόργανων πολυμερών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες ποσότητες πυριτικού νατρίου (Cheng and Chiu, 2003)

Τα ανόργανα πολυμερή του σχήματος 1.10 διαφέρουν ως προς την ποσότητα πυριτικού νατρίου που περιέχουν, χωρίς όμως να προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα αφού η θερμοκρασία που μετράται στα φύλλα είναι σχεδόν ίδια. Από τα παραπάνω λοιπόν γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η ανθεκτικότητα των ανόργανων πολυμερών στη φωτιά εξαρτάται από τη χημική σύσταση των αρχικών υλών.

1.9 Σύγκριση γεωπολυμερικού τσιμέντου – τσιμέντου Portland

Η χρήση πολλών στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων θερμικών κατεργασιών, όπως τέφρες από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή καύσης αποβλήτων ή σκωρίες από μεταλλουργικές διεργασίες κ.λ.π, ως υποκατάστατων του τσιμέντου, στο σκυρόδεμα, αποτελεί ενδιαφέρουσα επιλογή για τον κατασκευαστικό τομέα, όχι μόνο λόγω των Οδηγιών της Κοινότητας για εκτενέστερη αξιοποίηση των στερεών αποβλήτων, αλλά και των ενδεχόμενων πλεονεκτημάτων (οικονομικών και τεχνολογικών) των τελικών προϊόντων.

Σύμφωνα με το DIN 4207 κονίες είναι βιομηχανικά αλεσμένες ύλες με υδραυλικές ιδιότητες. Σκληραίνουν από μόνες τους ή σε συνδυασμό με ενεργοποιητές, όπως τσιμέντο Portland, καυστική άσβεστος, γύψος, ή μίγματά τους. Το τσιμέντο είναι η κονία (συνδετικό υλικό) που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του σκυροδέματος όπως αυτό προδιαγράφεται στο DIN 1164. Σε ειδικές περιπτώσεις είναι δυνατή η χρήση τσιμέντου μαζί με άλλες κονίες σύμφωνα με το DIN 4207. Έτσι αν αναμιχθεί τσιμέντο με σκωρίες προκύπτει το τσιμέντο Portland (Wendehorst, 1975).

Οι ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών τσιμέντων είναι παρόμοιες με αυτές του τσιμέντου Portland και εξαρτώνται από τη σύσταση του μίγματος και τις συνθήκες στερεοποίησης (Sofi et al., 2007). Από τη σύγκριση στο μικροσκόπιο (εικόνα 1.2) της δομής του σκυροδέματος από κανονικό τσιμέντο (αριστερά) με ένα άλλο από ανόργανο πολυμερικό υλικό, διαπιστώνεται ότι το κανονικό τσιμέντο αποτελείται από ανομοιογενείς κόκκους, ενώ αντίθετα το ανόργανο πολυμερικό τσιμέντο (δεξιά) περιέχει ομοιογενείς κόκκους.





Εικόνα 1.2: Παρατήρηση από μικροσκόπιο της δομής τσιμέντου τύπου Portland (αριστερά) και γεωπολυμερικού τσιμέντου (δεξιά) (www.geopolymer.org, 2007)

Όσον αφορά τη χημική σύσταση η κύρια διαφορά μεταξύ του τσιμέντου και των ανόργανων πολυμερών είναι το ασβέστιο το οποίο δεν αποτελεί σημαντικό τμήμα της ανόργανης πολυμερικής δομής. Η παρουσία ευδιάλυτου ασβεστίου και πυριτικών ενώσεων σε ουδέτερο ή ήπιο pH έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (Calcium Silicate Hydrate – CSH), θεωρείται δε ότι η προσθήκη ικανοποιητικής ποσότητας ασβεστίου σε ένα ανόργανο πολυμερικό σύστημα θα προκαλέσει το σχηματισμό προϊόντος παρόμοιο με το τσιμέντο (Yip et al., 2005).

Έρευνες έχουν αποδείξει ότι η προσθήκη ασβεστίου σε ένα ανόργανο πολυμερικό μίγμα μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητές του (Yip et al., 2005), ή να έχει θετική επίδραση στην αντοχή σε θλίψη (Van Jaarsveld et al., 1999; Phair and Van Deventer, 2001; Yip et al., 2005).

Στο σχήμα 1.12 απεικονίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης του τσιμέντου Portland (PC) μέσω απλής ενυδάτωσης ασβεστοπυριτικών ενώσεων σε ασβεστο-διπυριτικές ένυδρες ενώσεις (Ca – Di – silicate – hydrate) και υδράσβεστο [Ca(OH)₂]. Στο δεξί τμήμα απεικονίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης ανόργανης πολυμερούς ρητίνης (GP) μέσω πολυσυμπύκνωσης καλιούχων ολιγο – (sialate – siloxo) σε καλιούχα πολυ - (sialate – siloxo) διασταυρωμένα δίκτυα.



Σχήμα 1.12: Διαδικασία σκλήρυνσης τσιμέντου Portland (αριστερά) και ανόργανης πολυμεροούς ρητίνης (δεξιά) (www.geopolymer.org, 2007)

Δεδομένου ότι τα ανόργανα πολυμερή μπορούν να παραχθούν από απόβλητα, η χρήση ανόργανων πολυμερών τσιμέντων λόγω της χαμηλής εκπομπής CO₂ μπορεί να μειώσει κατά 80% το διοξείδιο του άνθρακα που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα κοινά τσιμέντα και βιομηχανικά σκυροδέματα (Davidovits, 1999).

Επιπλέον τα ανόργανα πολυμερή τσιμέντα παρουσιάζουν άριστη αντίσταση στην προσβολή από οξέα που ξεπερνά σε μερικές περιπτώσεις αυτή του τσιμέντου (Bakharev et al., 2003; Bakharev, 2005; Krivenko et al., 1998; Krivenko et al., 2002). Η πλειονότητα των περιπτώσεων φθοράς σκυροδέματος σχετίζεται με την διάβρωση του οπλισμού, η οποία κυρίως οφείλεται στη χαμηλή αντίσταση που παρουσιάζουν κατά τη προσβολή από οξέα (Mehta, 1998; Berry et al., 1987). Από την άλλη πλευρά, η βιώσιμη ανάπτυξη της βιομηχανίας τσιμέντου και σκυροδέματος μπορεί να επιτευχθεί με μεγιστοποίηση της χρήσης ποζολανικών και υδραυλικών παραπροϊόντων, όπως τέφρα, σκωρία, κλπ., παραγόμενων σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Τέλος η μετατροπή των υπαρχόντων εργοστασίων τσιμέντου για καθαρή

παραγωγή ανόργανου πολυμερικού τσιμέντου δεν απαιτεί οποιοδήποτε αλλαγή του εξοπλισμού. Οι ίδιοι μύλοι και οι ίδιοι κάμινοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη νέα διεργασία, με τη μόνη διαφορά ότι οι κάμινοι θα λειτουργούν με μείωση των δαπανών ενέργειας κατά 50 %.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΝ 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το λεπτόκοκκο υλικό (παράγεται από την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας) που συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα αποτελείται κυρίως από σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια έχει γκρίζο χρώμα και λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες (Wendehorst, 1975).

2.1 Παραγωγή ελληνικής ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα είναι το κύριο παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της ΔΕΗ. Η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα ανέρχεται σε 8,0 εκατομμύρια τόνους περίπου. Από την ποσότητα αυτή, το 70% προέρχεται από τους ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαϊδας - Αμυνταίου και το υπόλοιπο 30% από τους ΑΗΣ της Μεγαλόπολης. Από την ετήσια παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας 12% περίπου αγοράζεται από τις εγχώριες τσιμεντοβιομηχανίες και χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου. Η χρήση αυτή ξεκίνησε στις αρχές του 1980 και αποτελούσε μέχρι πρόσφατα την μοναδική χρήση της τέφρας στις δομικές κατασκευές. Η χρήση ιπτάμενων τεφρών ως συστατικό των τσιμέντων αποτελεί συνήθη διεθνή πρακτική (www.library.tee.gr/digital/m1964/m1964_contents.htm, 2008).



Εικόνα 2.1: Δείγμα ιπτάμενης τέφρας που συλλέγεται από φίλτρα

Τα στάδια μέχρι την τελική καύση του λιγνίτη έχουν ως εξής: Αρχικά ο λιγνίτης εξορύσσεται και μεταφέρεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η. Στη συνέχεια ομογενοποιείται και αποθηκεύεται στα σιλό του σταθμού για την τροφοδοσία των λεβήτων, ενώ ακολουθεί θραύση και ταυτόχρονη ξήρανσή του με τη βοήθεια των καυσαερίων. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει την καύση του σε κλίβανο για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον κλίβανο είναι περίπου 1000-1100 °C. Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται κάτω από το σημείο μαλάκυνσης της τέφρας (1200-1350 °C), ώστε να αποφευχθεί ενδεχόμενη τήξη της (Κρητικάκη, 2002).

2.2 Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας

Η ποιότητα των ιπτάμενων τεφρών (χημική και ορυκτολογική σύσταση) διαφοροποιείται έντονα λόγω παραγόντων όπως (Papayiani et al., 1996):

- Περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά
- Μέθοδος εξόρυξης του λιγνίτη
- Συνθήκες λειτουργίας, παλαιότητα, κατάσταση φίλτρων σε κάθε ΑΗΣ

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών και περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στον πίνακα 2.1. Όι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, ανυδρίτη, ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου και γκελενίτη. Επιπλέον, μπορεί να περιέχουν πλαγιόκλαστα, άστριους, μοσχοβίτη, πορτλανδίτη και ασβεστίτη (Τύπου, 2002).

A /	' 0		,	1	,	,	,	,
$/11EOEDVN\sigma n$	$\sigma D V H$	$\epsilon \sigma n c$	ανοργανων	$\pi 0 11$	\mathcal{W}	$\alpha \pi \alpha$	$1\pi\tau\alpha\mu_{\rm EVN}$	$\tau \epsilon m n \alpha$
	00,0	son's	0.00070.000	10110	popor	0.700	in copiering	ισφροι

Κύρια Συστατικά	Χημικός Τύπος	% к.β.
Οξείδιο πυριτίου	SiO ₂	45 - 55
Οξείδιο αργιλίου	Al ₂ O ₃	25 - 30
Οξείδιο σιδήρου	Fe ₂ O ₃	5 - 15
Οξείδιο ασβεστίου	CaO	2 - 7
Οξείδιο μαγνησίου	MgO	2 - 3
Οξείδιο τιτανίου	TiO ₂	0 – 1
Τριοξείδιο του θείου	SO_3	0.5 – 3
Απώλεια πύρωσης	-	0.3

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας λιγνιτών (Wendehorst, 1975)

Ορισμένες ιπτάμενες τέφρες εκτός των ποζολανικών ιδιοτήτων παρουσιάζουν και υδραυλικές ιδιότητες. Η ιπτάμενη τέφρα διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση την περιεκτικότητα σε CaO (χαμηλή και υψηλή). Αναφορικά με τις Ελληνικές τέφρες, έχει επανειλημμένως τεκμηριωθεί (Papayiani et al., 1996) ότι είναι ασβεστο-αργιλοπυριτικής σύστασης με ποζολανικές ή και λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Ειδικότερα οι τέφρες περιοχής Πτολεμαΐδας, ανήκουν κατά τα αμερικανικά πρότυπα στην κλάση C δηλαδή στην κατηγορία τεφρών υψηλού ποσοστού CaO, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 15-35%, σε αντίθεση με τις τέφρες της περιοχής Μεγαλουπόλεως που ανήκουν στη κλάση F όπου το CaO είναι μικρότερο του 10% (Tsimas et al., 2000). Ουσιαστικά αυτοί είναι οι κύριοι παράγοντες που διακρίνουν τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες σε ποζολανικές και υδραυλικές. Έτσι, οι τέφρες περιοχής Μεγαλόπολης, στις οποίες το SiO₂ ευρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό, εμφανίζουν, κατά κανόνα, μεγαλύτερη ποζολανική δράση, εντονότερη τάση δηλαδή να αντιδράσουν με το Ca(OH)₂ που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Αντίστοιχα, η εξάρτηση της δράσης τους από το διαθέσιμο $Ca(OH)_2$ είναι σημαντικά μεγαλύτερη για τις τέφρες Πτολεμαΐδας που διαθέτουν και υδραυλικές ιδιότητες.

2.3 Εφαρμογές ιπτάμενης τέφρας

Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με φιλικές μεθόδους προς το περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγόμενης τέφρας μεταφέρεται με ταινιόδρομους σε εξαντληθέντα ορυχεία και αναμιγνύεται με τα στείρα υλικά. Με

τον τρόπο αυτό, το προκύπτον από την ανάμιξη υλικό χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση της περιοχής των ορυχείων για αναδάσωση ή καλλιέργεια φυτών.

2.3.1 Παραγωγή τσιμέντου

Η χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή τσιμέντου ξεκίνησε από την δεκαετία του 1950-1960 στις ανεπτυγμένες χώρες και συνεχώς αυξάνεται λόγω (www.flyash.gr, 2007):

- Βελτίωσης της ποιότητας των ιπτάμενων τεφρών (νέες τεχνολογίες καύσεως, συλλογής και κατεργασίας)
- Θέσπισης προδιαγραφών για την καταλληλότητα του υλικού στις περισσότερες χώρες.
- Μεγαλύτερης δυνατότητας που υπάρχει στις μέρες μας για ποιοτικό έλεγχο του προϊόντος
- Αναγνώρισης των πλεονεκτημάτων που προκύπτουν από τη χρήση των ιπτάμενων τεφρών στο σκυρόδεμα, όπως είναι η μείωση του κόστους παραγωγής και η αύξηση της ανθεκτικότητάς του

Το ακριβές ποσοστό της προσθήκης τέφρας στο τσιμέντο προσδιορίζεται αφού συνεκτιμηθούν παράγοντες, όπως:

- Εξοικονόμηση ενέργειας
- Φύση και οι ιδιότητες της τέφρας
- Παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου Portland
- Χρήσεις για τις οποίες προορίζεται το τσιμέντο
- Οι ισχύοντες κανονισμοί για το ποσοστό προσθήκης της τέφρας στο τσιμέντο σε κάθε χώρα

Το 1989 ξεκίνησε από την ΔΕΗ η μελέτη και τον Οκτώβριο του 1995 η κατασκευή του φράγματος της Πλατανόβρυσης Δράμας (εικόνα 2.2) στον ποταμό Νέστο με την τεχνική του κυλινδρούμενου σκυροδέματος RCC. Η κατασκευή φραγμάτων βαρύτητας με χρήση Κυλινδρούμενου Σκυροδέματος (Roller Compacted Concrete, RCC) εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα. Τα φράγματα βαρύτητας επιβάλλουν αρκετά μεγάλη φόρτιση στη βάση τους και συνεπώς κατασκευάζονται σε κοιλάδες

(όταν πρόκειται για φράγματα RCC συνήθως κατασκευάζονται σε σχετικώς στενές κοιλάδες εξαιτίας του χαμηλότερου κόστους) με βάση και αντερείσματα από βραχώδη υλικά σχετικώς υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας, ώστε οι καθιζήσεις της έδρασης του φράγματος να είναι μικρές (www.civil.ntua.gr/~kavvadas/). Ο σχεδιασμός των μιγμάτων σκυροδέματος RCC γίνεται με συνδετική ύλη μίγμα τσιμέντων και ιπτάμενης τέφρας. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε συνδετική ύλη τα σκυροδέματα RCC διακρίνονται στα λεγόμενα χαμηλής (<120 kg/m³) και υψηλής περιεκτικότητας μπορεί να έχουν ποσοστά τέφρας μέχρι και 85 % του συνόλου της κονίας.



Εικόνα 2.2: Φράγμα στη περιοχή της Πλατανόβρυσης Δράμας (www.flyash.gr, 2007)

Στο κυλινδρούμενο σκυρόδεμα χρησιμοποιήθηκε ως κονία μίγμα τσιμέντου Portland και ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας σε ποσοστά 20 % και 80 % αντίστοιχα. Λόγω αυτού του έργου λοιπόν η ΔΕΗ στις τεχνικές προδιαγραφές που συνέταξε για το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα RCC του φράγματος υιοθέτησε για την ιπτάμενη τέφρα όσες από τις μεθοδολογίες υπήρχαν σε Ευρωπαϊκό επίπεδο και βρίσκονταν σε συμβατότητα με την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας (Τεχνικές προδιαγραφές ΔΑΥΕ/ΔΕΗ, 1992).
2.3.2 Κονιάματα – Τσιμεντενέσεις

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αντικαταστήσει μέρος του τσιμέντου ή να χρησιμοποιηθεί ως ανεξάρτητο υλικό κατά την παρασκευή κονιαμάτων. Υπάρχουν πολλών ειδών κονιάματα, εκείνα όμως που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, λόγω της ευρείας χρήσης τους στις οικοδομές είναι τα ασβεστοκονιάματα. Η συνήθης αναλογία τσιμέντου ανά m³ κονιάματος είναι 150 kg. Η ποσότητα αυτή θα μπορούσε να αντικατασταθεί, σε ένα ποσοστό, από επεξεργασμένη τέφρα. Επίσης και οι ενέσεις εμποτισμού, που χρησιμοποιούνται σε εδάφη στα οποία απαιτείται βελτίωση των ιδιοτήτων της μηχανικής συμπεριφοράς τους, περιέχουν τσιμέντο το οποίο θα μπορούσε να αντικατασταθεί από ιπτάμενη τέφρα (www.flyash.gr, 2007).

2.3.3 Οδοποιία

Η ιπτάμενη τέφρα βρίσκει εκτεταμένη εφαρμογή στην κατασκευή οδοστρωμάτων στις χώρες του εξωτερικού και ιδιαίτερα στη Γαλλία όπου υπάρχουν προδιαγεγραμμένοι τύποι οδοστρωμάτων που περιλαμβάνουν στρώσεις από σταθεροποιημένα με ιπτάμενη τέφρα υλικά και καλύπτουν διάφορες περιπτώσεις κυκλοφορίας και φέρουσας ικανότητας. Η σταθεροποίηση των υλικών οδοποιίας με ιπτάμενη τέφρα εξαρτάται από τη χημική σύσταση και τη κοκκομετρία και έχει ως στόχο, να προσδώσει αντοχή (θλιπτική, εφελκυστική) σε υλικά που στη φυσική τους κατάσταση δεν είχαν τη δυνατότητα να παραλάβουν μεγάλα φορτία (www.flyash.gr).

2.3.4 Αποκατάσταση λιγνιτοφόρων περιοχών

Τα εδάφη των ορυχείων προκειμένου να αποκατασταθούν πρέπει να φυτεύονται με κατάλληλα ανά περίπτωση φυτά. Τα εδάφη αυτά σε αρκετές περιπτώσεις είναι όξινα, λόγω της οξείδωσης του θείου και χρειάζονται προσθετικά με αλκαλικό περιεχόμενο, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το κατάλληλο pH για την ανάπτυξη των φυτών και τον έλεγχο των ιχνοστοιχείων. Συνεπώς η χρήση ιπτάμενης τέφρας, ειδικά τέφρας που είναι βασική (με υψηλό ασβέστιο) βοηθά στη δημιουργία των συνθηκών αυτών.

2.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα από τη χρήση ιπτάμενης τέφρας

Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των ιπτάμενων τεφρών είναι τα παρακάτω:

- Μείωση των απαιτούμενων χώρων για την απόθεσή τους
- Διατήρηση των φυσικών πόρων, αντικαθιστώντας άλλα υλικά
- Συμβολή στην δημιουργία καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος
- Μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την αντικατάσταση του τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές
- Σημαντικά οικονομικά οφέλη για τους τελικούς χρήστες λόγω του χαμηλού τους
 κόστους και συμβολή στην οικονομική ανάπτυξη
- Μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής ενέργειας από την εκμετάλλευσή της

Τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των τεφρών ποικίλλουν ανάλογα με τη σύσταση. Μολονότι τα ευεργετικά αποτελέσματα της χρήσης και των δύο τύπων τεφρών στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα έχουν πλέον παγιωθεί, συγκεκριμένα μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν και τα δύο είδη των Ελληνικών τεφρών, συμβάλλουν στον σκεπτικισμό με τον οποίο ακόμη αντιμετωπίζονται από τη βιομηχανία. Οι τέφρες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο για παράδειγμα, είναι αυτές που προσδίδουν καλύτερες πρώιμες αντοχές εν αντιθέσει με τις πυριτικές τέφρες που εξασφαλίζουν καλύτερη μεταγενέστερη απόδοση αφού αντιδρούν αργά λόγω της σημαντικής παρουσίας κρυσταλλικών φάσεων που θεωρούνται αδρανείς σε αλκαλικό περιβάλλον. Αντιστρόφως, παρά την αυξημένη ενεργότητά τους οι ασβεστιτικές τέφρες είναι, κατά κανόνα, λιγότερο αποτελεσματικές (σε σχέση με τις πυριτικές) ως προς την αποφυγή ανεπιθύμητων διογκώσεων που προκαλούνται λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης.

2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τοξικό θεωρείται ένα απόβλητο από το οποίο μπορούν να διαλυτοποιηθούν και να μεταφερθούν στα υπόγεια νερά τοξικά συστατικά. Η ιπτάμενη τέφρα αρκετές φορές παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε τοξικά συστατικά και μεγάλη αντιδραστικότητα. Μερικά από τα στοιχεία που μπορεί να υπάρχουν στη τέφρα είναι : U, As, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu, Ba, Th, Se, Mo κ.λ.π τα οποία όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα τοξικά. Λόγω της λεπτόκοκκης φύσης τους προκύπτει μεγάλη αντιδραστικότητα.

Μία από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας είναι τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία περιέχουν διάφορα τοξικά και επικίνδυνα συστατικά. Ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται είναι πιθανό να περιέχουν τοξικά μέταλλα ή

καρκινογόνες ενώσεις όπως π.χ. πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Οι επιπτώσεις στην υγεία από την εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων συνδέονται άμεσα εκτός από το μέγεθός τους - με τη χημική τους σύσταση, τη συνολική εισπνεόμενη ποσότητα και τη διαλυτότητά τους. Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται σωματίδια με διάμετρο < 10 μm. Τα μεγαλύτερα από αυτά αποτίθενται στη ρινική κοιλότητα, ενώ όσο μικραίνει η διάμετρός τους εισχωρούν βαθύτερα στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες. Έτσι, το περιβαλλοντικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στα εισπνεύσιμα σωματίδια τα οποία είναι σε μεγάλο ποσοστό ανθρωπογενούς προέλευσης, έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα και είναι δυνατή η μεταφορά και διασπορά τους σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής.

Εκτός από τις επιπτώσεις στον άνθρωπο η διασπορά των σωματιδίων καταλήγει στην απόθεσή τους στο έδαφος με αποτέλεσμα τη διατάραξη του οικοσυστήματος. Αποτέλεσμα αυτών των δράσεων είναι η μεταβολή της χημικής σύστασης του επιφανειακού αλλά και του υπόγειου νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

3.1 Προέλευση και σύσταση ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα Διπλωματική εργασία προέρχεται από την περιοχή Πτολεμαΐδας. Σύμφωνα με το Αμερικανικό σύστημα ανήκει στη κλάση C, δηλαδή στην κατηγορία τεφρών με υψηλό ποσοστό CaO. Το άθροισμα $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ είναι >50%. Η χημική σύσταση και τα ιχνοστοιχεία της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Κύρια στοιχεία	% κ.β	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Fe ₂ O ₃	5.56	Ni	461
Al ₂ O ₃	13.04	Cr	425
CaO	33.89	Pb	138
MgO	4.48	Zn	87
K ₂ O	0.76	Cd	14
Na ₂ O	0.29	Mn	339
TiO ₂	0.71	Co	68
SiO ₂	31.85	Se	3
SO_3	6.83		
Απώλεια πύρωσης	2.67	As	25

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (Xenidis et al., 2002)

3.2 Ανάμιξη πρώτων υλών

Για την παρασκευή των ανόργανων πολυμερών έγινε ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας (ΑΗΣ Πτολεμαΐδας), καολινίτη (Alfa Aesar) ή μετακαολινίτη, διαλυμάτων υδροξειδίου του νατρίου (NaOH – Merck) ή υδροξειδίου του καλίου (KOH – Merck) και πυριτικού

νατρίου (Na₂SiO₃ – Merck). Το διάλυμα του NaOH/KOH παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση pellets στερεού καυστικού νατρίου/καλίου σε νερό, ενώ το διάλυμα του Na₂SiO₃ παραλήφθηκε έτοιμο από το εμπόριο. Η σύσταση του διαλύματος Na₂SiO₃ και τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών των αντιδραστηρίων του πειράματος παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1 και 3.2.

	Πίνακας 3.2: Σύσταση διαλύματος Na₂SiO₃
SiO ₂	22.5 - 28.5 %
Na ₂ O	7.5 - 8.5 %
Fe	< 0.005 %
Pb	< 0.005 %
ε.β	1.3 – 1.4 g/mL

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	44.2 - 56.5
Καολινίτης/Μετακαολινίτης	2.5 - 6.3
Νερό	28.3 - 35.6
Στερεό ΝαΟΗ ή ΚΟΗ	4.4 - 8.2
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	3.07 - 5.9

Πίνακας 3.3: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων

3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Τα στάδια που πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία είναι τα παρακάτω. Αρχικά έγινε η εν ξηρώ ανάμιξη του καολινίτη-μετακαολινίτη με την ιπτάμενη τέφρα. Στη συνέχεια παρασκευάσθηκε διάλυμα NaOH/KOH (με διαλυτοποίηση pellets στερεού καυστικού νατρίου/καλίου σε νερό) συγκέντρωσης 6Μ. Στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH με συγκέντρωση 3M και 6M, που στη συνέχεια αναμίχθηκε με διάλυμα Na₂SiO₃. Όμως από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι το διάλυμα 6M προσδίδει στο δοκίμιο υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη (αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη παράγραφο 4.3).

Το διάλυμα στη συνέχεια αναμίχθηκε με το μίγμα ιπτάμενης τέφρας και καολινίτη/ μετακαολινίτη. Η τελευταία ανάμιξη του πολφού έγινε με μίξερ και ακολούθησε χύτευση όπου έπρεπε να αποπερατωθεί σε ελάχιστο χρονικό διάστημα επειδή ο πολφός άρχιζε να στερεοποιείται και να μοιάζει με τσιμέντο. Η κάθε μήτρα δονήθηκε για μερικά λεπτά (2 - 3) ώστε να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση του πολφού και να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που είχαν εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του υλικού ώστε να αποφευχθεί μείωση της αντοχής του δοκιμίου. Η χύτευση του πολφού έγινε σε κυβικές μήτρες (εικόνα 3.1) εσωτερικών διαστάσεων 5 cm, κατασκευασμένες από ανθεκτικό πλαστικό (Plexiglas).



Εικόνα 3.1: Μήτρα χύτευσης (εσωτερικές διαστάσεις 5 cm)

Στη συνέχεια μερικά από τα δοκίμια τοποθετήθηκαν άμεσα σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM ή MMM Gmbh), ενώ άλλα παρέμειναν μια ή δύο ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο. Αξίζει να σημειωθεί ότι μερικά δοκίμια στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας τοποθετήθηκαν στο φούρνο μετά από έξι ώρες παραμονής τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι θερμοκρασίες θέρμανσης ήταν 40 °C, 60 °C και 80 °C ενώ η διάρκεια θέρμανσης 24 και 48 ώρες. Τέλος πριν μετρηθεί η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη ακολούθησε η 'περίοδος γήρανσης' (d) δηλαδή η παραμονή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 7 και 28 ημέρες, ενώ ο χρόνος επώασης (pre curing) (D), παραμονή των δοκιμίων σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν τη θέρμανση, ήταν 1, 2 και 4 ημέρες. Αυτοί είναι οι τέσσερις βασικοί παράγοντες που μελετούνται.



Εικόνα 3.2: Δοκίμιο ανόργανου πολυμερούς με διάλυμα NaOH (60 °C, 48h, 1D, 7d)



Εικόνα 3.3: Δοκίμιο ανόργανου πολυμερούς με διάλυμα KOH (60 °C, 48h, 1D, 7d)

Τα δοκίμια των παραπάνω εικόνων (3.2, 3.3) είχαν χρόνο επώασης 1 ημέρα, θερμάνθηκαν για 48 ώρες σε θερμοκρασία 60 °C ενώ η περίοδος γήρανσης διήρκησε 7 ημέρες. Η αναλογία των πρώτων υλών και των αντιδραστηρίων παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα.

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	56.5
Μετακαολινίτης	2.5
Νερό	28.3
Στερεό NaOH ή KOH	6.8
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.9

Πίνακας 3.4: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τα δοκίμια των εικόνων 3.2 και 3.3

Στη συνέχεια τα δοκίμια απελευθερώθηκαν από τη μήτρα και με τη βοήθεια ενός παχύμετρου μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους με σκοπό το προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειάς τους σε m². Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης με έλεγχο μετατόπισης και με ρυθμό φόρτισης 0.002 Full Scale (αντιστοιχεί σε 1 msec) που ακολούθησαν, πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων με μηχανή MTS 1600 ενώ η καταγραφή των δεδομένων έγινε με σύστημα υπολογιστών (εικόνα 3.4). Ο αριθμός 1600 δηλώνει τη μέγιστη δύναμη φόρτισης σε kN ενώ προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο συντελεστής τριβής κατά τη διαδικασία της θραύσης, οι επιφάνειες επαφής των δοκιμίων με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονταν με βαζελίνη.



Εικόνα 3.4: Μηχανή MTS 1600 και σύστημα υπολογιστών

Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετούνταν στη κατάλληλη θέση, ενώ ασκείτο πίεση από το κάτω μέρος ωθώντας έτσι το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το άνω μέρος της μηχανής. Στην εικόνα 3.5 διακρίνονται δοκίμια κατά τη διαδικασία της φόρτισης.



Εικόνα 3.5: Δοκίμιο σε φόρτιση

Μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων φόρτισης μέσω του λογισμικού Excel, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη Τάσης - Παραμόρφωσης ώστε να προσδιορισθεί το σημείο μέγιστης καταπόνησης (αντοχής) του δοκιμίου σε θλίψη καθώς και η ελαστική περιοχή. Αρχικά από τις ενδείξεις των μετατοπίσεων υπολογίστηκε η μεταβολή του ύψους του δοκιμίου σε (mm) για κάθε δευτερόλεπτο χρόνου φόρτισης. Η μεταβολή αυτή διαιρούμενη με το αρχικό ύψος του δοκιμίου έδωσε τη γραμμική αξονική παραμόρφωση του δοκιμίου για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Στη συνέχεια υπολογίστηκε το φορτίο που ασκήθηκε στο δοκίμιο σε kN για κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Στα σχήματα 3.6 και 3.7 απεικονίζονται δοκίμια μετά τη δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη. Οι ρωγμές που έχουν εμφανιστεί είναι πλέον εμφανείς όπως επίσης και η αποκόλληση τεμαχιδίων.



Εικόνα 3.6: Δοκίμιο μετά από θραύση (συνθήκες 40 °C, 48h, 0D, 7d) με διάλυμα NaOH



Εικόνα 3.7: Δοκίμιο μετά από θραύση (συνθήκες 40 °C, 48h, 0D, 7d) με διάλυμα ΚΟΗ

Για να γίνει η μετατροπή σε MPa χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση

$$1 \text{ MPa} = 1 \text{ MN} / \text{m}^2 = 0.1 \text{ kN} / \text{cm}^2$$

Το φορτίο που ασκήθηκε στο δοκίμιο σε kN διαιρούμενο με το δεκαπλάσιο εμβαδόν της επιφάνειας φόρτισης σε cm, έδωσε την τάση που ασκείται σε MPa σε κάθε δευτερόλεπτο του χρόνου φόρτισης. Με τα δεδομένα που προέκυψαν δηλαδή, τις τιμές της τάσης και της παραμόρφωσης κατά τη φόρτιση του δοκιμίου σχεδιάστηκε η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης. Η αντοχή σε θλίψη προκύπτει από το μέγιστο σημείο της καμπύλης. Για τα περισσότερα μέταλλα ή υλικά που υφίστανται θλιπτικές δυνάμεις για κάποια περιοχή φορτίσεων η τάση και η παραμόρφωση είναι μεγέθη μεταξύ τους ανάλογα μέσω της σχέσης: (Callister, 2004)

$$\sigma = E^* \epsilon$$

Αυτή η σχέση είναι γνωστή ως νόμος του Hooke. Η σταθερά αναλογίας Ε είναι το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young, ε είναι η παραμόρφωση και σ η αντοχή σε θλίψη (MPa).

Για την αρχική διερεύνηση των μηχανισμών σύνθεσης και τη μελέτη της δομής των ανόργανων πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική XRD. Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Rontgen το 1895, ενώ η πλήρης απόδειξη της κυματικής μορφής τους πραγματοποιήθηκε το 1912 από τους Friederich Knipping και Max von Laue με την περίθλασή τους πάνω σε κρύσταλλο σφαλερίτη. Ως ακτίνες X εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ 0.1 και 100 A^o περίπου (1 A^o = 10^{-8} cm).

Ακτίνες Χ δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη ταχύτητα ή άλλες ακτίνες Χ προσπίπτουν σε ένα σώμα και διακρίνονται ως προς το μηχανισμό γένεσής τους κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- 1. Ακτίνες Χ συνεχούς φάσματος
- 2. Ακτίνες Χ χαρακτηριστικού φάσματος

Σε μια δοκιμή περίθλασης ακτίνων Χ, οι περισσότερες ακτίνες διέρχονται διαμέσου του κρυστάλλου χωρίς να σκεδαστούν (δηλαδή να απορροφηθούν και στη συνέχεια να εκπεμφθούν εκ νέου από τα μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου), ορισμένες όμως υφίστανται σκέδαση, σχηματίζοντας μια εικόνα συμβολής που μπορεί να αποτυπωθεί σε φωτογραφικό φιλμ (φωτοταινία). Η εικόνα αυτή προκύπτει από την υπέρθεση (επαλληλία) όλων των σκεδαζόμενων ακτίνων και σχετίζεται με τη διάταξη των σχετικών θέσεων των ατόμων στον κρύσταλλο (Young, 1991)

Η περίθλαση ακτίνων Χ, η υπέρυθρη φασματοσκοπία κ.α είναι πολύ σημαντικές τεχνικές για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των στερεών. Πιο συγκεκριμένα η

περίθλαση των ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ως αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών υλικών και βοηθά στη μελέτη της διάταξης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς επίσης και στον προσδιορισμό της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών με περίθλαση ακτίνων Χ περιλαμβάνει την:

- 1. Μονοκρυσταλλική μέθοδο
- 2. Πολυκρυσταλλική μέθοδο, ή μέθοδο κόνεως

Στη πρώτη περίπτωση αναλύεται ένας μόνο κρύσταλλος, ενώ στη δεύτερη μέθοδο αναλύονται πολλοί κρύσταλλοι.

Η περίθλαση των ακτίνων Χ βασίζεται στην εξίσωση Bragg:

$$n\lambda = 2d * \sin\theta$$

όπου ερμηνεύεται σαν ανάκλαση των ακτίνων Χ, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία θ σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου και d η απόσταση μεταξύ παραλλήλων πλεγματικών επιπέδων ενώ λ το μήκος κύματος των ακτίνων Χ.

Για τη διερεύνηση των μηχανισμών του ανόργανου πολυμερισμού και τη μελέτη της δομής των ανόργανων πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η πολυκρυσταλλική μέθοδος που στηρίζεται στη χρήση περιθλασίμετρου κόνεως. Παρά το γεγονός ότι η άμορφη σε γενικές γραμμές φύση των ανόργανων πολυμερών καθιστά δύσκολη τη μελέτη της δομής τους με XRD, η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε σε ορισμένα δείγματα. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση, τόσο των περιθλαστικών γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλασθέντων ακτίνων Χ που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Η μέτρηση των γωνιών γίνεται με τη χρήση γωνιόμετρου, ενώ η μέτρηση της έντασης των ανακλάσεων των ακτίνων Χ σε οποιαδήποτε γωνία γίνεται με τη βοήθεια σπινθηρομέτρων.

Η ορυκτολογική ανάλυση των ανόργανων πολυμερών έγινε με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D₅₀₀ που χρησιμοποιεί λυχνία Cu με φάσμα σάρωσης από 3° - 70° 2-theta, βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/βήμα. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Diffrac Plus όπου και αναλύθηκαν τα διαγράμματα και προσδιορίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ANTOXH $\Sigma E \ \Theta \Lambda I \Psi H$ ANOP $\Gamma A N \Omega N \ \Pi O \Lambda Y M E P \Omega N$

4.1 Μέτρηση αντοχής σε θλίψη

Για όλα τα δοκίμια που παρασκευάσθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής στο πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη, το μέτρο ελαστικότητας, οι συνθήκες παρασκευής τους καθώς επίσης τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν.

α/α δοκιμίου	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	E (MPa)	Θερμο- κρασία (°C)	Χρόνος Θέρμανσης (ώρες)	Χρόνος Γήρανσης (ημέρες)	Χρόνος Επώασης (ημέρες)	Ιπτάμενη τέφρα (%κ.β)	Καολινίτης (%κ.β)	Μετακαο- λινίτης (%κ.β)	H2O (%κ.β)	NaOH (6M) (%ĸ.β)	KOH (6M) (%ĸ.β)	Na ₂ SiO ₃ (%κ.β)	Χαλαζιακή Άμμος (%κ.β)
1*	3.34	95.42	40	24	7	1/4	50.50	6.30	-	35.60	4.40	-	3.20	-
2*	3.33	88.33	40	24	7	1	50.50	6.30	-	35.60	4.40	-	3.20	-
3*	2.54	512.79	40	24	7	2	50.50	6.30	-	35.60	4.40	-	3.20	-
4	3.19	937.57	40	24	7	1/4	48.50	6.05	-	34.18	8.20	-	3.07	-
5	3.13	110.60	40	24	7	1	48.50	6.05	-	34.18	8.20	-	3.07	-
6	3.66	135.55	40	24	7	2	48.50	6.05	-	34.18	8.20	-	3.07	-
7*	3.07	79.70	40	24	7	1/4	56.80	-	-	35.60	4.40	-	3.20	-
8*	3.78	161.54	40	24	7	1	56.80	-	-	35.60	4.40	-	3.20	-
9*	3.16	100.96	40	24	7	2	56.80	-	-	35.60	4.40	-	3.20	-
10	3.64	136.84	40	48	7	1/4	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
11	3.11	986.56	40	48	7	1	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
12	2.73	97.50	40	48	7	2	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
13	8.23	206.29	40	48	7	1	56.50	2,5	-	28.30	6.80	-	5.90	-
14	5.70	168.14	40	48	7	0	44.20	5.50	-	31.10	7.60	-	2.80	8.90
15	7.74	252.94	40	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
16	6.67	176.46	40	48	7	0	49.17	-	-	30.82	7.39	-	2.77	9.85
17	6.46	270.29	40	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
18	6.54	195.80	60	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
19	4.23	159.18	80	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
20	6.23	242.20	40	48	28	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
21	4.73	151.27	60	48	28	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
22	4.79	202.11	80	48	28	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
23	7.03	355.05	60	48	7	0	54.54	-	-	34.18	-	8.20	3.07	-
24	19.86	636.54	60	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
25	17.30	673.15	60	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
26	14.59	645.57	60	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
27	17.83	863.35	60	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-

Πίνακας 4.1: Αντοχή σε θλίψη, μέτρο ελαστικότητας, συνθήκες παρασκευής και ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για όλα τα δοκίμια

α/α δοκιμίου	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	E (MPa)	Θερμο- κρασία (°C)	Χρόνος Θέρμανσης (ώρες)	Χρόνος Γήρανσης (ημέρες)	Χρόνος Επώασης (ημέρες)	Ιπτάμενη τέφρα (%κ.β)	Καολινίτης (%κ.β)	Μετακαο- λινίτης (%κ.β)	H ₂ Ο (%κ.β)	NaOH (6M) (%ĸ.β)	KOH (6M) (%ĸ.β)	Na2SiO3 (%ĸ.β)	Χαλαζιακή Άμμος (%κ.β)
28	9.14	281.23	60	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
29	10.60	356.90	60	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
30	13.47	491.60	60	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
31	22.19	1174.00	60	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
32	23.04	1440.00	60	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
33	18.05	783.38	60	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
34	9.24	265.62	80	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
35	15.96	716.14	80	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
36	10.44	327.27	80	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
37	17.52	563.16	80	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
38	8.07	271.71	80	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
39	12.37	352.42	80	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
40	8.67	388.79	40	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
41	12.24	566.66	40	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
42	7.45	260.49	40	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
43	13.45	273.39	40	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
44	9.92	321.00	40	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-
45	13.48	352.88	40	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
46	8.19	481.70	60	48	7	1	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
47	10.65	578.80	60	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
48	8.49	422.39	60	48	7	4	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
49	11.70	549.29	60	24	7	1	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
50	13.94	378.80	60	24	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
51	11.42	419.85	60	24	7	4	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-

Τα διαλύματα με αστερίσκο (*) περιέχουν καυστικό διάλυμα με συγκέντρωση 3Μ.

Τα δοκίμια με αντοχή σε θλίψη μεγαλύτερη από 10 MPa παρουσιάζονται στο παραπάνω πίνακα πιο έντονα ενώ αυτά που η αντοχή τους ξεπερνά τα 20 MPa εμφανίζονται πιο έντονα και με μεγαλύτερη γραμματοσειρά.

Στο πίνακα 4.2 παρουσιάζεται ενδεικτικό ποσοστό ανάμιξης των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων ενώ στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται ενδεικτικά ένα διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για το δοκίμιο 32 (60 °C, 48 h, 2D, 7d) με αντοχή σε θλίψη 23 MPa (η μεγαλύτερη που μετρήθηκε).

Ποσοστο αναμιζης (%)
56.5
2.5
28.3
6.8
5.9

Πίνακας 4.2: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για το δοκίμιο 32



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το δοκίμιο 32 με συνθήκες 60 °C,48 h, 2D, 7d

Στο πίνακα 4.3 παρουσιάζεται ενδεικτικά το ποσοστό ανάμιξης των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων ενώ στο σχήμα 4.2 παρουσιάζεται ενδεικτικά ένα διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης για το δοκίμιο 12 (40 °C, 48 h, 2D, 7d) με αντοχή σε θλίψη 2.7 MPa (η μικρότερη που μετρήθηκε)

Ιπτάμενη τέφρα	54.5
Νερό	34.18
Στερεό NaOH (6M)	8.20
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	3.07

Πίνακ<u>ας 4.3: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για το δο</u>κίμιο 12 Συστατικά Ποσοστό ανάμιξης (%)



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το δοκίμιο 12 με συνθήκες 40 °C,48 h, 2D, 7d

4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη

Από τον πίνακα 4.1 και τις προηγούμενες γραφικές παραστάσεις διαπιστώνεται ότι η αντοχή σε θλίψη για τα δοκίμια που παρασκευάσθηκαν παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών.

4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας

Ο πρώτος παράγοντας που μελετάται είναι η θερμοκρασία θέρμανσης που είναι 40 °C, 60 °C ή 80 °C. Η σύσταση των δοκιμίων παρουσιάζεται στο πίνακα 4.4 ενώ τα αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3.

Πίνακας 4.4: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	56.5
Μετακαολινίτης	2.5
Νερό	28.3
Στερεό NaOH/KOH (6M)	8.2
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.9



Σχήμα 4.3: Επίδραση θερμοκρασίας στην τελική αντοχή σε θλίψη (48h, 7d)

Από το σχήμα 4.3 προκύπτει ότι:

- Η βέλτιστη θερμοκρασία για όλες τις περιπτώσεις εκτός μιας (χρήση KOH, χρόνος επώασης 2D) είναι 60 °C
- Η μέγιστη αντοχή που επιτυγχάνεται είναι 23 MPa για τις συνθήκες (NaOH 6M, 60 °C, 48h, 2D, 7d). Λίγο μικρότερη τιμή (22.2 MPa) παρουσιάζεται για τις ίδιες συνθήκες με χρόνο επώασης 1 ημέρα
- Σε θερμοκρασία 80 °C το νερό του πολφού, που δεν αντέδρασε κατά την περίοδο επώασης, εξατμίζεται γρήγορα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι και ρωγμές και να μειώνεται η τελική αντοχή
- Στους 40 °C η αντοχή είναι σχετικά χαμηλή, διότι προφανώς στη θερμοκρασία αυτή δεν αναπτύσσονται ισχυροί γεωπολυμερικοί δεσμοί

4.2.2 Επίδραση χρόνου θέρμανσης

Η επίδραση του χρόνου θέρμανσης μελετήθηκε για 24 και 48 ώρες. Ο πίνακας 4.5 παρουσιάζει τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων.

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	56.5
Μετακαολινίτης	2.5
Νερό	28.3
Στερεό NaOH (6M)	8.2
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.9

Πίνακας 4.5: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου θέρμανσης



Σχήμα 4.4: Επίδραση χρόνου θέρμανσης στην τελική αντοχή σε θλίψη (60 °C, 7d, NaOH 6M)

Από το σχήμα 4.4 προκύπτει ότι:

- Ο βέλτιστος χρόνος θέρμανσης για όλες τις περιπτώσεις είναι 48 ώρες
- Η μέγιστη αντοχή που επιτυγχάνεται είναι 23 MPa για τις συνθήκες (NaOH 6M, 60 °C, 48h, 2D, 7d) ενώ στις ίδιες συνθήκες με χρόνο θέρμανσης 24 ώρες παρουσιάζεται μειωμένη σε ποσοστό περίπου 40 % (13.9 MPa)
- Ο χρόνος θέρμανσης συμβάλλει στην ενίσχυση των δεσμών που αναπτύσσονται με τις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρώντας ότι έχει προηγηθεί επαρκής χρόνος επώασης
- Χρόνος θέρμανσης 24h δεν θεωρείται επαρκής για να αποκτήσουν τα δοκίμια ικανοποιητική αντοχή ανεξάρτητα από το χρόνο επώασης (1 έως 4 ημέρες)

4.2.3 Επίδραση χρόνου γήρανσης

Η επίδραση του χρόνου γήρανσης μελετήθηκε για 7 και 28 ημέρες. Η σύσταση των δοκιμίων παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.6: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου γήρανσης

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Ιπτάμενη τέφρα	54.54
Νερό	34.18
Στερεό NaOH	8.20
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	3.07



Σχήμα 4.5: Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (48h, 0D, NaOH 6M)

Από το σχήμα 4.5 προκύπτει ότι:

- Δεν υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου γήρανσης, στην αντοχή των δοκιμίων, μεταξύ 7 και 28 ημερών
- Χρόνος γήρανσης 7 ημερών θεωρείται αρκετός ώστε τα δοκίμια να αποκτήσουν την τελική τους αντοχή

4.2.4 Επίδραση συγκέντρωσης ΝαΟΗ/ΚΟΗ

Σκοπός της προσθήκης διαλυμάτων NaOH ή KOH είναι να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις σύνθεσης σε σύντομο διάστημα λόγω της καταλυτικής τους δράσης. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης διαλύματος NaOH 3M ή 6M.

Συστατικά		Ποσοστό ανάμιξης (%)
	NaOH 3M	NaOH 6M
Ιπτάμενη τέφρα	50.5	48.50
Καολινίτης	6.3	6.05
Νερό	35.6	34.18
Στερεό NaOH	4.4	8.20
Διάλυμα Na_2SiO_3	3.2	3.07

Πίνακας 4.7: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης NaOH (3 ή 6M)



Σχήμα 4.6: Επίδραση συγκέντρωσης NaOH στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (40 °C, 24h, 7d)

Από το σχήμα 4.6 διαπιστώνεται ότι αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH από 3M σε 6M δεν προκαλεί σε γενικές γραμμές αύξηση της αντοχής των ανόργανων πολυμερών για χρόνους επώασης που κυμαίνονται από 6 έως 24 ώρες για θερμοκρασία θέρμανσης 40 °C.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του είδους του καυστικού διαλύματος (KOH ή NaOH) στην τελική αντοχή σε θλίψη. Στο πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων.

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)					
Ιπτάμενη τέφρα	56.5					
Μετακαολινίτης	2.5					
Νερό	28.3					
Στερεό ΝαΟΗ ή ΚΟΗ	6.8					
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.9					

Πίνακας 4.8: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της επίδρασης του καυστικού διαλύματος



Σχήμα 4.7: Επίδραση καυστικού διαλύματος στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (48h, 7d, 2D)

Από το σχήμα 4.7 διαπιστώνεται ότι το είδος του καυστικού διαλύματος επηρεάζει σημαντικά την αντοχή των ανόργανων πολυμερών. Προσθήκη NaOH (6M) προκαλεί αύξηση στην αντοχή σε ποσοστό 150 % (23 MPa) σε σχέση με την προσθήκη KOH (9.1MPa). Αυτό το συμπέρασμα είναι αντίθετο με όσα αναφέρονται σε άλλες εργασίες που χρησιμοποίησαν τέφρες με ποσοστό 11.24 % CaO (Phair and Van Deventer, 2001). Η επιλογή του καυστικού διαλύματος κατά τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών εξαρτάται εκτός από τις συνθήκες σύνθεσης, κυρίως από την σύσταση των πρώτων υλών (Xu and Van Deventer, 2002). Έτσι η συγκεκριμένη τέφρα με ανάμιξη διαλύματος NaOH δημιουργεί ανόργανα πολυμερή με καλύτερες αντοχές σε θλίψη.

4.2.5 Επίδραση καολινίτη/μετακαολινίτη

Ο πέμπτος παράγοντας που μελετήθηκε ήταν η προσθήκη καολινίτη/μετακαολινίτη. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τα ποσοστά ανάμιξης, όπως και τη σύσταση του δοκιμίου ελέγχου (control) (χωρίς καμία προσθήκη).

Πίνακας 4.9: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της επίδρασης καολινίτη/μετακαολινίτη Συστατικά

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)							
	Καολινίτης	Control						
Ιπτάμενη τέφρα	56.50	56.50	54.54					
Καολινίτης/Μετ/νιτης	2.50	2.50	-					
Νερό	28.30	28.30	34.18					
Στερεό ΝαΟΗ	6.80	6.80	8.20					
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.90	5.90	3.07					



Σχήμα 4.8: Επίδραση καολινίτη/μετακαολινίτη στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (40 °C, 48h, 7d, 1D, NaOH 6M)

Από το σχήμα 4.8 προκύπτει ότι ο μετακαολινίτης επιδρά πολύ θετικά στην τελική αντοχή των δοκιμίων σε σχέση με τον καολινίτη. Εκτιμάται ότι η προσθήκη μετακαολινίτη συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας σύνθεσης με αποτέλεσμα η αντίδραση να πραγματοποιείται πολύ πιο γρήγορα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό gel Al με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού. Η προσθήκη

καολινίτη προκαλεί περίπου 164 % αύξηση σε σχέση με το control ενώ η προσθήκη μετακαολινίτη 48 % σε σχέση με την προσθήκη καολινίτη.

4.2.6 Επίδραση χρόνου επώασης

Ο χρόνος επώασης ήταν ο επόμενος παράγοντας που μελετήθηκε και κυμάνθηκε μεταξύ 1 και 4 ημερών. Στο πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων.

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)					
Ιπτάμενη τέφρα	56.5					
Μετακαολινίτης	2.5					
Νερό	28.3					
NaOH	6.8					
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.9					

Πίνακας 4.10: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη του χρόνου επώασης



Σχήμα 4.9: Επίδραση χρόνου επώασης στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (48h, 7d, NaOH 6M)

Όπως προκύπτει από το σχήμα 4.9 αύξηση του χρόνου επώασης από 1 σε 2 ημέρες προκαλεί αύξηση στην αντοχή των ανόργανων πολυμερών σε όλες τις θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα στους 60 °C το δοκίμιο με χρόνο επώασης 2D παρουσιάζει αύξηση στην αντοχή σε ποσοστό 70 % (23 MPa) σε σύγκριση με αυτό που έχει χρόνο επώασης 1D (13.5 MPa). Περαιτέρω αύξηση του χρόνου επώασης σε 4D προκαλεί μικρή αύξηση της αντοχής σε θλίψη (15.9 MPa και 30 % για 40 °C, 17.5 MPa και 30 % για 60 °C). Στους 80 °C αυξάνοντας το χρόνο επώασης από 2 σε 4 ημέρες προκαλείται σημαντική μείωση της αντοχής σε θλίψη. Στο αρχικό μίγμα θεωρείται απαραίτητο να υπάρχει αρκετό ποσοστό υγρασίας το οποίο θα συμμετέχει στις αντιδράσεις πριν τη θέρμανση των δοκιμίων. Για το λόγο αυτό τα δοκίμια με χρόνο επώασης 4 ημέρες ψεκάζονταν κατά τη δεύτερη ημέρα με νερό.

4.2.7 Επίδραση χαλαζιακής άμμου

Άρα η προσθήκη χαλαζιακής άμμου είναι ο επόμενος παράγοντας που μελετήθηκε. Στο πίνακα 4.11 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων.

Συστατικά		Ποσοστό ανάμιξης (%)						
	Δок. 13	Док.14	Док.15	Док.16				
Ιπτάμενη τέφρα	56.50	48.20	54.50	49,17				
Καολινίτης	2.50	5.50	-	-				
Νερό	28.30	31.10	34.18	30.82				
Στερεό NaOH (6M)	6.80	7.50	8.20	7.39				
Διάλυμα Na_2SiO_3	5.90	2.80	3.07	2.77				
Χαλαζιακή άμμος	-	8.90	-	9.85				

Πίνακας 4.11: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της προσθήκης χαλαζιακής άμμου



Σχήμα 4.10: Επίδραση χαλαζιακής άμμου στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (40 °C, 48h, 7d, 0D NaOH 6M)

Από το σχήμα 4.10 προκύπτει ότι η προσθήκη χαλαζιακής άμμου (40 °C, 48h, 7d, 0D, NaOH 6M) προκαλεί μείωση της αντοχής των δοκιμίων, ανεξάρτητα από τη προσθήκη ή όχι καολινίτη. Για τα ανόργανα πολυμερή που περιέχουν καολινίτη η αντοχή μειώνεται σε ποσοστό 30 % (από 8.2 MPa σε 5.7 MPa), ενώ σε αυτά που δεν περιέχουν καολινίτη σε ποσοστό 14 % (από 7.7 MPa σε 6.7 MPa). Αυτό πιθανόν οφείλεται είτε στο γεγονός ότι η χαλαζιακή άμμος χρησιμοποιήθηκε ως έχει (διαφορετική κοκκομετρία από την ιπτάμενη τέφρα) είτε στο γεγονός ότι η προσθήκη NaOH δεν επαρκούσε να διαλυτοποιήσει περισσότερο Si από τη χαλαζιακή άμμο που προστέθηκε. Άλλες εργασίες χρησιμοποιώντας τέφρες με χαμηλότερο ποσοστό CaO ανέφεραν ότι η προσθήκη χαλαζιακής άμμου αυξάνει την τελική αντοχή των παραγόμενων ανόργανων πολυμερών

4.2.8 Επίδραση τύπου τέφρας

Με βάση τα παραγόμενα βέλτιστα αποτελέσματα για τις συνθήκες (60 °C, 48h, 7d, 2D, NaOH 6M) μελετήθηκε η επίδραση του τύπου τέφρας (Πτολεμαΐδας και Μεγαλουπόλεως) στην τελική αντοχή σε θλίψη των ανόργανων πολυμερών. Η σύσταση της τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλουπόλεως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.12.

Πίνακας 4.12: Σύσταση ιπτάμενης τέφρας από ΑΗΣ Μεγαλου							
Κύρια στοιχεία	%κ.β						
SiO ₂	47.7						
Al_2O_3	18.5						
Fe ₂ O ₃	7.9						
CaO	14.9						
MgO	2.7						
K ₂ O	1.7						
Na ₂ O	0.8						
SO_3	3.9						

Από τους πίνακες 4.12 και 3.1 διαπιστώνεται ότι η βασική διαφορά των δυο τεφρών είναι το ποσοστό του CaO. Η τέφρα Μεγαλουπόλεως περιέχει 15 % ενώ η τέφρα Πτολεμαΐδας 34 %. Ακόμα διαφέρουν και ως προς το ποσοστό του SiO₂. Η τέφρα Μεγαλουπόλεως περιέχει 48 % ενώ αυτή της Πτολεμαΐδας 32 %. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων.

Συστατικά	Ποσοστό ανάμιξης (%)					
Ιπτάμενη τέφρα	56.5					
Μετακαολινίτης	2.5					
Νερό	28.3					
Στερεό ΝaΟΗ	6.8					
Διάλυμα Na ₂ SiO ₃	5.9					

Πίνακας 4.12: Ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τη μελέτη της επίδρασης του τύπου της τέφρας



Σχήμα 4.11: Επίδραση τύπου τέφρας στην τελική αντοχή σε θλίψη ανόργανων πολυμερών (60 °C, 48h, 7d, NaOH 6M)

Από το παραπάνω σχήμα διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας παρουσιάζουν καλύτερες αντοχές σε ποσοστό που κυμαίνεται από 112% -170% (για χρόνους επώασης 1-4 ημέρες) από τα δοκίμια που περιέχουν τέφρα Μεγαλουπόλεως. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ποσοστό του CaO που περιέχουν, όπου η τέφρα Πτολεμαΐδας περιέχει περίπου διπλάσιο ποσοστό (34%) από τη τέφρα Μεγαλουπόλεως (15%). Σύμφωνα με πολλές μελέτες (Xu and Van Deventer, 2000a; Yip et al., 2005) έχει αποδειχθεί ότι το ασβέστιο έχει θετική επίδραση στη τελική τιμή της αντοχής σε θλίψη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Στο πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η σύσταση των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων για τα ανόργανα πολυμερή που μελετήθηκε η δομή τους με XRD, με σκοπό να προσδιοριστούν οι νέες φάσεις που σχηματίζονται.

Από την αξιολόγηση των δεδομένων του πίνακα 5.1 διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια για ανάλυση της δομής τους με XRD επιλέχθηκαν με βάση την αντοχή, την ύπαρξη ή όχι καολινίτη/μετακαολινίτη καθώς επίσης την ύπαρξη χαλαζιακής άμμου. Στα σχήματα 5.1 έως 5.3 παρουσιάζονται διαγράμματα XRD ιπτάμενης τέφρας και επιλεγμένων δοκιμίων.

-														
α/α δοκιμίου	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	E (MPa)	Θερμο- κρασία (°C)	Χρόνος Θέρμανσης (ώρες)	Χρόνος Γήρανσης (ημέρες)	Χρόνος Επώασης (ημέρες)	Ιπτάμενη τέφρα (%κ.β)	Καο-λινίτης (%κ.β)	Μετ/νίτης (%κ.β)	H ₂ O (%κ.β)	NaOH (6M) (%к.β)	KOH (6M) (%ĸ.β)	Na2SiO3 (%ĸ.β)	Χαλαζιακή Άμμος (%κ.β)
13	8.23	206.29	40	48	7	1	56.50	2,5	-	28.30	6.80	-	5.90	-
14	5.70	168.14	40	48	7	0	44.20	5.50	-	31.10	7.60	-	2.80	8.90
16	6.67	176.46	40	48	7	0	49.17	-	-	30.82	7.39	-	2.77	9.85
17	6.46	270.29	40	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
18	6.54	195.80	60	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
19	4.23	159.18	80	48	7	0	54.54	-	-	34.18	8.20	-	3.07	-
32	23.04	1440.00	60	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
37	17.52	563.16	80	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	6.80	-	5.90	-
42	7.45	260.49	40	48	7	2	56.50	-	2.50	28.30	-	6.80	5.90	-

Πίνακας 5.1: Αντοχή σε θλίψη, μέτρο ελαστικότητας, συνθήκες παρασκευής και ποσοστά ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε XRD

Τα δοκίμια με αντοχή σε θλίψη μεγαλύτερη από 10 MPa παρουσιάζονται στο παραπάνω πίνακα πιο έντονα ενώ αυτά που η αντοχή τους ξεπερνά τα 20 MPa εμφανίζονται πιο έντονα και με μεγαλύτερη γραμματοσειρά



Σχήμα 5.1: Ανάλυση XRD δείγματος ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας



Quartz low, syn SiO_2 Calcite $Ca(CO_3)$ Gehlenite $Ca_2Al(AlSi)O_7$ Thenardite,syn Na_2SO_4 Hematite Fe_2O_3 Vaterite $Ca(CO_3)$

Σχήμα 5.2: Διαγράμματα XRD ανόργανων πολυμερών 17 (40 °C, 48h, 7d, 0D), 18 (60 °C, 48h, 7d, 0D), 19 (80 °C, 48h, 7d, 0D), 32 (60 °C, 48h, 7d, 2D), 37 (80 °C, 48h, 7d, 2D), 42(40 °C, 48h, 7d, 2D),

Διπλωματική εργασία Τσαφά Κων/νου



Quartz low, synSiO2CalciteCa(CO3)GehleniteCa2Al(AlSi)O7Thenardite,synNa2SO4

Σχήμα 5.3: Διαγράμματα XRD ανόργανων πολυμερών 13 (40 °C, 48h, 7d, 0D), 14 (40 °C, 48h, 7d, 0D), 16 (40 °C, 48h, 7d, 0D)

Διπλωματική εργασία Τσαφά Κων/νου



Thermonatrite $Na_2CO_3(H_2O)$ Trona $Na_3H(CO_3)2(H_2O)_2$

Σχήμα 5.4: Διάγραμμα XRD για το ανόργανο πολυμερές 32 (60 °C, 48h, 7d, 2D)

Διπλωματική εργασία Τσαφά Κων/νου

Το διάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1. Τα διαγράμματα XRD των ανόργανων πολυμερών παρουσιάζονται στα σχήματα 5.2 (δοκίμια 17, 18, 19, 32, 37, 42) και 5.3 (δοκίμια 13, 14, 16), ενώ στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 32 (60 °C, 48h, 7d, 2D). Από το διάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας προκύπτει, ότι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά της είναι: 1. Ασβεστίτης [CaCO₃], 2. Ανυδρίτης [CaSO₄], 3. Οξείδιο του ασβεστίου (CaO), 4. Χαλαζίας [SiO₂], 5. Ασβεστούχος αλβίτης [(Na, Ca)Al(Si,Al)₃O₈], 6. Γκελενίτης [Ca₂Al(AlSi)O₇], 7. Πορτλανδίτης [Ca(OH)₂].

Για τα ανόργανα πολυμερή που μελετήθηκαν παρατηρήθηκαν οι ίδιες κυρίως ορυκτολογικές φάσεις με κύρια χαρακτηριστικά 1. χαλαζίας [SiO₂], 2. ασβεστίτης [CaCO₃], 3. γκελενίτης [Ca₂Al(AlSi)O₇. Στα δοκίμια 19 (80 °C, 48h, 7d, 0D), 32 (60 °C, 48h, 7d, 2D), 37 (80 °C, 48h, 7d, 2D), 42 (40 °C, 48h, 7d, 2D), το διάγραμμα XRD έδειξε επιπλέον την ύπαρξη βατερίτη [CaCO₃] και αιματίτη [Fe₂O₃] ενώ το δοκίμιο 18 (60 °C, 48h, 7d, 0D) το διάγραμμα έδειξε επιπλέον την ύπαρξη αιματίτη [Fe₂O₃].

Η φάση του ασβεστίτη είναι πρωτογενής και δευτερογενής, γιατί προέρχεται τόσο από τον ασβεστίτη της τέφρας όσο και από μετατροπή του οξειδίου του ασβεστίου και του πορτλανδίτη προς δευτερογενή ασβεστίτη (Βατερίτης) (αντίδραση 5.1). Το ορυκτό τεναρδίτης [Na₂SO₄] (αντίδραση 5.2) θεωρείται δευτερογενές, αφού δεν προϋπήρχε στα υλικά ανάμιξης και σχηματίζεται από την αντίδραση του ανυδρίτη της τέφρας με το NaOH. Πιο συγκεκριμένα οι αντιδράσεις σχηματισμού είναι :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
(5.1)

$$CaSO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Ca(OH)_2$$
 (5.2)

Σύμφωνα με την αντίδραση (5.2) θα έπρεπε να παρατηρείται πορτλανδίτης στα ανόργανα πολυμερή. Ο θερμονατρίτης είναι μέλος της ομάδας των ορυκτών του ανθρακικού νατρίου η οποία περιλαμβάνει επιπλέον τα ορυκτά νατρίτη (g-Na₂CO₃), nahcolite (NaHCO₃), wegscheiderite [Na₅H₃(CO₃)₄], ένυδρο ανθρακικό νάτριο [Na₂CO₃ 10(H₂O)] και τρόνα [Na₃H(CO₃)].
Ο θερμονατρίτης σχηματίζεται στα ανόργανα πολυμερή σύμφωνα με την αντίδραση (5.3) (Komnitsas et al., 2007) :

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 H_2O$$
 (5.3)

Το ορυκτό τρόνα που εμφανίστηκε στην επιφάνεια των δοκιμίων οφείλεται στην αντίδραση (5.4):

$$3NaOH + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2(CO_3)(HCO_3)2H_2O$$
 (5.4)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελέτησε τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και αποδεικνύει ότι υπό προϋποθέσεις η τεχνολογία αυτή μπορεί να αξιοποιήσει τις μεγάλες ποσότητες που παράγονται και δημιουργούν προβλήματα όσον αφορά την απόθεσή τους.

Διερευνήθηκαν οι εξής βασικοί παράγοντες: 1. θερμοκρασία θέρμανσης, 2. χρόνος θέρμανσης, 3. χρόνος γήρανσης, 4. συγκέντρωση καυστικού διαλύματος 5. προσθήκη καολινίτη/μετακαολινίτη 6. χρόνος επώασης 7. προσθήκη χαλαζιακής άμμου και 8. τύπος τέφρας, οι οποίοι επηρεάζουν την αντοχή των ανόργανων πολυμερών σε θλίψη.

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για τις οποίες προέκυψε η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (23 MPa) είναι:

- 1. Θερμοκρασία θέρμανσης 60 $^{\circ}$ C
- 2. Χρόνος θέρμανσης 48 ώρες
- 3. Χρόνος γήρανσης 7 ημέρες
- 4. Διάλυμα NaOH 6M
- 5. Προσθήκη μετακαολινίτη
- 6. Χρόνος επώασης 2 ημέρες
- 7. Χρήση τέφρας Πτολεμαΐδας

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η βέλτιστη θερμοκρασία σύνθεσης ανόργανων πολυμερών είναι 60 °C. Η μέγιστη αντοχή που επιτυγχάνεται είναι 23 MPa για τις συνθήκες (NaOH 6M, 60 °C, 48h, 2D, 7d). Εάν χρησιμοποιηθεί θερμοκρασία 80 °C το νερό του πολφού, που δεν αντέδρασε κατά την περίοδο επώασης, εξατμίζεται γρήγορα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι και ρωγμές και να μειώνεται η τελική αντοχή
- Ο βέλτιστος χρόνος θέρμανσης είναι 48 ώρες. Όταν ο χρόνος θέρμανσης είναι 24 ώρες η αντοχή παρουσιάζεται μειωμένη σε ποσοστό περίπου 40 % (13.9 MPa). Ο χρόνος θέρμανσης συμβάλλει στην ενίσχυση των δεσμών που αναπτύσσονται κατά τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών

- Χρόνος γήρανσης 7 ημερών θεωρείται αρκετός ώστε να αποκτήσουν τα δοκίμια την τελική αντοχή τους. Δεν υπάρχει σημαντική αύξηση στην αντοχή όταν ο χρόνος γήρανσης αυξηθεί από 7 στις 28 ημέρες
- 4. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH από 3M σε 6M δεν προκαλεί σε γενικές γραμμές αύξηση της αντοχής των ανόργανων πολυμερών για χρόνους επώασης που κυμαίνονται από 6 έως 24 ώρες και θερμοκρασία θέρμανσης 40 °C
- 5. Η προσθήκη NaOH (6M) προκαλεί αύξηση στην αντοχή σε ποσοστό 152 % (23 MPa) σε σχέση με την προσθήκη KOH (9.1 MPa). Η επιλογή του καυστικού διαλύματος κατά τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες με σημαντικότερο την σύσταση των πρώτων υλών
- 6. Ο μετακαολινίτης επιδρά περισσότερο θετικά στην τελική αντοχή των δοκιμίων σε σχέση με τον καολινίτη. Η προσθήκη καολινίτη προκαλεί περίπου 164 % αύξηση σε σχέση με το control ενώ η προσθήκη μετακαολινίτη 48 % σε σχέση με την προσθήκη καολινίτη. Εκτιμάται ότι η προσθήκη μετακαολινίτη συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας σύνθεσης με αποτέλεσμα η αντίδραση να πραγματοποιείται πολύ πιο γρήγορα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό gel Al με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού.
- 7. Ο βέλτιστος χρόνος επώασης είναι οι 2 ημέρες. Στους 60 °C το δοκίμιο με χρόνο επώασης 2D παρουσιάζει αύξηση στην αντοχή σε ποσοστό 71 % (23 MPa) σε σύγκριση με αυτό που έχει χρόνο επώασης 1D (13.5 MPa). Περαιτέρω αύξηση του χρόνου επώασης σε 4D προκαλεί μείωση της αντοχής σε θλίψη σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκαν
- 8. Η προσθήκη χαλαζιακής άμμου (40 °C, 48h, 7d, 0D, NaOH 6M) προκαλεί μείωση της αντοχής των δοκιμίων, ανεξάρτητα από τη προσθήκη ή όχι καολινίτη. Για τα ανόργανα πολυμερή που περιέχουν καολινίτη η αντοχή μειώνεται σε ποσοστό 30 % (από 8.2 MPa σε 5.7 MPa), ενώ σε αυτά που δεν περιέχουν καολινίτη σε ποσοστό 14 % (από 7.7 MPa σε 6.7 MPa)
- 9. Τα δοκίμια με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας παρουσιάζουν καλύτερες αντοχές (σε ποσοστό 63 %) από τα δοκίμια που περιέχουν τέφρα Μεγαλουπόλεως. Αυτό μπορεί να οφείλεται στους πιο ισχυρούς δεσμούς που δημιουργούνται στα δοκίμια από τη δράση του Ca, αφού η τέφρα

Πτολεμαΐδας περιέχει σχεδόν διπλάσιο ποσοστό CaO από την τέφρα Μεγαλουπόλεως

Με την τεχνική XRD σε ορισμένα δοκίμια (19, 32, 37, 42) προσδιορίστηκαν φάσεις όπως αιματίτης και βατερίτης ενώ στο δοκίμιο 18 προσδιορίστηκε μόνο ο αιματίτης. Επιπλέον από το διάγραμμα XRD, της επιφάνειας του δοκιμίου 32, προέκυψαν οι φάσεις θερμονατρίτης και τρόνα.

Ο γεωπολυμερισμός είναι αποτέλεσμα διαφόρων διαδικασιών (διάχυση, συμπύκνωση) ενώ για την καλύτερη διερεύνηση των μηχανισμών που συμμετέχουν και τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των ανόργανων πολυμερών απαιτείται μελέτη πολλών παραγόντων. Για το σκοπό θα πρέπει να μελετηθεί και η επίδραση άλλων αντιδραστηρίων [π.χ χρήση διαλύματος πυριτικού καλίου (K₂SiO₃) αντί πυριτικού νατρίου (Na₂SiO₃)] όπως επίσης διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης και άλλες συνθήκες σύνθεσης. Επιπλέον σημαντικά αποτελέσματα θα προκύψουν από τη χρήση περισσότερο εξελιγμένων τεχνικών (όπως πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR), ή ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)) ως προς τη καλύτερη κατανόηση της μικροδομής των ανόργανων πολυμερών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

- 1. ΔΕΗ Α.Ε., (2003). Ενημερωτικό φυλλάδιο ΔΕΗ
- Ζαχαράκη Δ., (2005). Βελτιοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Κατσαρού Ε., (2006). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικών σταθμών, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Κρητικάκη Α., (2002). Παραγωγή προσροφητικών υλικών από την ιπτάμενη τέφρα, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Κωστάκης Γ., (2001). Συστηματική Ορυκτολογία, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Τεχνικές Προδιαγραφές ΔΑΥΕ/ΔΕΗ, (1992). Υδροηλεκτρικό έργο Πλατανόβρυσης στον ποταμό Νέστο, Αθήνα
- Τύπου, Γ., (2002). Μελέτη των υδατοδιαλυτών βαρέων και τοξικών μετάλλων σε αναπλασθέντα και καλλιεργούμενα εδάφη των ανθρακωρυχείων της ευρύτερης περιοχής Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Επίδραση στους καρπούς. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης
- Callister D. W., (2004). Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, Τίτλος πρωτοτύπου: Materials Science and Engineering, An Introduction Jr
- Wendehorst R., (1975). Δομικά Υλικά, Εκδόσεις Γκιούρδας Μ., Τίτλος πρωτοτύπου: Baustoffkunde
- 10. Young H. D., (1991). Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β: Ηλέκτρομαγνητισμός-Οπτική-Σύγχρονη Φυσική, Εκδόσεις Παπαζήση, Τίτλος πρωτοτύπου: University physics, Extended version with Modern Physics

Ξενόγλωσση

- 1. Ambroise, J., Maximilien, S., Pear, J., (1994). Properties of metakaolin blended cements, Advanced Cement Based Materials 1, 161-168.
- Babushkin VI, Matveyev GM, Mchedlov Petrossyan OP (1985). Thermodynamics of silicates. Springer – Verlag, Berlin.
- Bakharev T., Sanjayan JG, Chen YB, (2003). Cement Concrete Res 33:1607.
- 4. Bakharev T., (2005), Cement Concrete Res 35:658.
- Bankowski, P., Zou, L., Hodges, R., Singh, P.S., Trigg, M., (2002). Brown coal fly ash stabilization by inorganic polymers. In: Lukey, G.C (Ed), Proceedings of International Conference Geopolymers, Melbourne, Australia, 28 – 29 October 2002 (in CD – ROM).
- Barbosa, V.F.F, and Kenneth J. D. MacKenzie, (2003). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, Materials Research Bulletin, **38** (2), 319-331.
- Barbosa, V.F.F., Mackenzie, K.J.D., Thaumaturgo, C., (1999). Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: Davidovits, J., Dadovits, R., James, C. (Eds.), Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, June 30 – July 2, 65–78.
- Berry, E.E., and Malhotra, (1987). Fly Ash in Concrete, in: Supplementary Cementing Materials for Concrete, Ed. V.M. Malhotra, CANMET SP-86-8E, p. 79.
- Buchwald, A., (2006). What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry. Betonwerk und Fertigteil – Technik/Concrete Precasting Plant and Technology 72 (7), 42–49.
- 10. Cheng T.W and Chiu J.P, (2003). Fire- resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, Minerals Engineering, **16** (3), 205-210.
- 11. Davidovits, J., (1987). Ancient and modern concretes: What is the real difference? Concrete International, 9, 23–25.

- Davidovits, J., (1988a). Soft Mineralurgy and Geopolymers. In Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference Geopolymer '88, 1, Compiegne, France, 1–3 June, 19–23.
- Davidovits, J., (1988b). Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds), Proceeding of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1, 1-3 June, 25-48.
- Davidovits, J., (1991). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis 37, 1633–1656.
- Davidovits, J., (1993). From ancient concrete to geopolymers, Arts et Metiers, Mag. 180, 8–16.
- Davidovits, J., (1994). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Materials Education 16, 91–139.
- 17. Davidovits, J., (1999). Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission.
 In: Davidovits, J., Davidivits, R., James, C. (Eds.), Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, June 30 July 2, 111-121.
- Duxson P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., Van Deventer, J.S.J., (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science 42, 2917-2933.
- Federal Aviation Administration, (1998). International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference, USA
- 20. Glukhovsky, V.D., (1959). Soil Silicates. Gosstroyizdat Ukraineny Publishing, Kiev.
- Glukhovsky, V.D., (1965). Soil Silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application. Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine.
- 22. Glukhovsky, V.D., (1989). In: Proceedings of the 2nd International Seminar on 'Some Aspects of Admixtures and Industrial By Products on the Durability of Concrete'. Gothenburg, Sweden, June 26–27, 1989, 53–62.
- 23. Komnitsas K., Zaharaki D., (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, Minerals Engineering, **20**, 1261-1277.

- Komnitsas K., Zaharaki D., Perdikatsis V., (2007), Geopolymerization of low calcium ferronickel slags, Journal of Materials Science 42, 3073– 3082.
- Kostuch, I.A. Waiters, G.V., Jones, T.R., (1993). High performance concrete containing metakaolin-A review. In: Dhir, R.K, Jones, M.R. (Eds), Proceedings of the Concrete 2000 International Conference on Economic and Durable Concrete Through Excellence. University of Dundee, Scotland, UK., 7-9 September, 2, 1799-1811.
- 26. Krivenko P.V, Brandstetr J., Rostovskaya G.S, (1998). In: Proceedings of the 6th CANMET/ACI international conference on fly ash, silica, slag and natural pozzolans in concrete, Bangkok, Tailand, p 657.
- Krivenko P.V, Mokhort M., Petropavlovskii O., (2002). In Proceedings of geopolymer 2002 conference: turn potential into profit, Melbourne, Australia.
- 28. Mehta, P.K., (1998). Role of Pozzolanic and Cementitious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry, Proceedings of the 6th International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, ACI SP-178, p. 1.
- 29. Papayianni I., Tsiknakou Y., Steganakos J., Tsimas S., Spanos H., (1996). Use of Treated Greek Fly Ash in Roller Compacted Concrete, Proceedings of the 12th Hellenic Symposium on Concrete, TEE, Lemessos, p.125.
- Perera, D.S., Uchida, O., Vance, E.R., Finnie, K.S., (2007). Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. Journal of Materials Science 42, 3099 – 3106.
- Phair, J.W., (2001). Compositional effects and microstructure of fly ashbased geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., (2001). Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste – based inorganic polymers. Minerals Engineering 14 (3), 289 – 304.
- Provis, J. L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results. Chemistry of Materials 17 3075–3085.

- 34. Sofi, M., Van Deventer, J.S.J., Mendis, P.A., Lukey, G.C., (2007). Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). Cement and Concrete Research 37, 251–257.
- Sumajouw, D.M.J., Hardjito, D., Wallah, S.E., Rangan, B.V., (2007). Fly ash-based geopolymer concrete: study of slender reinforced columns. Journal of Materials Science 42, 3124-3130.
- Swanepoel, J.C., Strydom, C.A., Smit, J.C., (1999). Safe disposal of brine water in fly ash geopolymeric material. In: Davidovits, J., Davidovits R., James, C. (Eds), Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, june 30 July 2, 253–267.
- 37. Tsimas S., Papadakis V.G., Antioxos S., (2000). Study and upgrade of Supplementary Materials for Cement and Concrete, Proceedings of the International Conference on Cement and Concrete Technology in the 2000s, Istanbul 1, p.19.
- 38. Van Jaarsveld, J.G.S, Van Deventer, J.S.J., Lukey G.C., (2003). The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers, Materials Letters, 57(7), 1272-1280.
- Van Jaarsveld, J. G. S, Van Deventer, J.S.J., Lukey G.C., (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, Chemical Engineering Journal, 89 (1-3), 63-73.
- 40. Van Jaarsveld, J. G. S, Van Deventer, J.S.J. and Schwartzman A., (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and Leaching characteristics, Minerals Engineering, 12 (1), 75-91.
- 41. Van Jaarsveld, J. G. S, Van Deventer, J.S.J., (1999). Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash based geopolymers. Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (10), 3932 – 3941.
- 42. Van Jaarsveld, J. G. S, Van Deventer, J.S.J. and Lorenzen L., (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, Minerals Engineering, 10 (7), 659-669.
- 43. Van Jaarsveld, J. G. S, Van Deventer, J.S.J. and Lorenzen L., (1995). Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash,

Research report, Department of Chemical Engineering, University of Stellenbosch, South Africa.

- Xenidis, A., Mylona, E. and Paspaliaris, I., (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes, Waste Management, 22, 631-641.
- 45. Xu, H., Van Deventer J.S.J., (2003). The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars, Colloids and Surfaces A, 216 (1-3) 27- 44.
- Xu, H., Van Deventer J.S.J., (2002). Geopolymerisation of multiple minerals, Minerals Engineering, 15(12), 1131-1139.
- 47. Xu, H., (2001). Geopolymerisation of aluminosilicte minerals. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. International Journal of Mineral Processing 59 (3), 247-266.
- 49. Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (2000b). Ab initio calculations on the fivemembered alumino-silicate framework rings model: implications for dissolution in alkaline solutions. Computers and Chemistry, **24**, 391-404.
- 50. Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (1999). The geopolymerisation of natural alumino-silicates. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds), Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, June 30-July 2, pp. 43-64.
- Yip C.K., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calvium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. Cement and Concrete Research 35 (9), 1688 – 1697.
- 52. Yip C.K., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., (2004). Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials. Ceramic Transactions 153, 187 – 209.

Πηγές στο διαδίκτυο

1.	http://flyash.gr	Πρόσβαση	1-10-07
2.	http://flyashdirect.com	Πρόσβαση	15-10-07

Διπλωματική εργασία Τσαφά Κων/νου

Διερεύνηση σύνθεσης ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα

- 3. http://geopolymer.org Πρόσβαση 22-11-07
- 4. http://sciencedirect.com Πρόσβαση 1-12-07
- 5. http://www.webmineral.com Πρόσβαση 25-11-07
- http://library.tee.gr/digital/m1964/m1964_contents.htm Πρόσβαση 15-1-08
- 7. http://www.civil.ntua.gr/~kavvadas/ Πρόσβαση 20-2-08

ПАРАРТНМА

$\Delta IA\Gamma PAMMATA TA\Sigma H\Sigma - \Pi APAMOP \Phi \Omega \Sigma H\Sigma$






































































































