ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων
Δ/ντής: Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής
73100-ΧΑΝΙΑ, Τηλ: 28210-37789-90 , Fax: 28210-37850
email: gidarako@mred.tuc.gr

Μεταπτυχιακή εργασία

«Σταθεροποίηση-στερεοποίηση τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων σε γεωπολυμερή»



ΤΖΑΝΑΚΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Καθηγητής Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπων)
Καθηγητής Προβιδάκης Κωνσταντίνος
Λέκτορας Πεντάρη Δέσποινα

Χανιά 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, διευθυντή του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια υλοποίησης αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

την κα. Καλλιόπη Αναστασιάδου, διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη, τις ουσιώδεις συμβουλές, καθώς και την αδιάκοπη συμπαράσταση και ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας,

την Αλίκη Μιμιλίδου, Μηχανικό Περιβάλλοντος, με την οποία συνεργαστήκαμε αποτελεσματικά για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών αναλύσεων των μεταπτυχιακών μας διατριβών,

τον Καθηγητή κ. Νικολαΐδη Νικόλαο, διευθυντή του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών και τη χημικό κα. Maria Liliana Saru που μου επέτρεψαν και με βοήθησαν να πραγματοποιήσω τις αναλύσεις βαρέων μετάλλων, που ήταν αναγκαίο να λάβουν χώρα για την περάτωση της εργασίας μου,

τον κ. Κωστάκη Γεώργιο και καθηγητές του Τμήματος Ορυκτών Πόρων, καθώς και τον κ.κ. Στρατάκη Αντώνιο, υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν στα εργαστήρια για τις αναλύσεις των XRD.,

τον Καθηγητή του Τμήματος Ορυκτών Πόρων κ. Σταμπολιάδη Ηλία, καθώς και την Παντελάκη Όλγα, για την πολύτιμη βοήθεια και υπομονή τους κατά τη διάρκεια των απαραίτητων λειοτριβήσεων των υλικών που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Ορυκτών, Πετρωμάτων και Μεταλλευμάτων του Τμήματος Ορυκτών Πόρων,

τον Καθηγητή του γενικού τμήματος κ. Προβιδάκη Κωνσταντίνο καθώς και τον Λιαράκο Ευάγγελο, υποψήφιο διδάκτωρ του γενικού τμήματος, για τη βοήθεια τους στις μετρήσεις που αφορούσαν στη μονοαξονική αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων

δοκιμίων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μηχανικής του γενικού τμήματος.

τα μέλη της παραγωγικής μονάδας του εργαστηρίου Διαχείρισης Επικίνδυνων και Τοξικών Αποβλήτων, Σημαντηράκη Φωτεινή και Πελλέρα Φραντζέσκα, υποψήφιες διδάκτορες καθώς και την Κουσαΐτη Αθανασία, μεταπτυχιακή φοιτήτρια, για την άμεση και σωστή πληροφοριοδότηση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας μελέτης,

το τρίτο μέλος της εξεταστικής επιτροπής, την Λέκτορα κα. Πεντάρη Δέσποινα για την υπομονή και την εμπιστοσύνη της που δέχτηκε να συμμετέχουν στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή και τέλος,

θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική συμπαράσταση, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και όλους όσους συνέβαλλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην αποπεράτωση της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η χρήση υπολειμματικής και ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας ως πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών. Για την σύνθεσή τους η νοσοκομειακή τέφρα αναμιγνύονταν με διάλυμα καυστικού και πυριτικού νατρίου, και μετακαολινίτη. Ο πολφός που προέκυπτε, χυτεύονταν σε ειδικές μήτρες και τοποθετούνταν στο φούρνο για 24 ώρες στους 50 ^{0}C. Μετά από συγκεκριμένους χρόνους γήρανσης (7, 28 ημέρες) πραγματοποιούνταν μετρήσεις, όσον αφορά στην αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη, στη συγκέντρωση των περιεχομένων στην υπολειμματική τέφρα βαρέων μετάλλων, καθώς και ορυκτολογικές αναλύσεις. Το πειραματικό κομμάτι αποτελούνταν συνολικά από τέσσερις σειρές πειραμάτων, οι οποίες εκτός από την παραγωγή γεωπολυμερών με χρήση ως πρώτη ύλη εξολοκλήρου υπολειμματικής νοσοκομειακής τέφρας, περιελάμβαναν επίσης την προσθήκη ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας (σε ποσοστό 25 και 50 %) και ανθρακικού ασβεστίου. Κάθε σειρά περιείχε τρεις διαφορετικές αναλογίες τέφρας (20,30,50%). Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η μέθοδος του γεωπολυμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση/στερεοποίηση της νοσοκομειακής τέφρας, καθώς όλα τα δοκίμια παρουσίασαν αντοχή υψηλότερη από 0,414 MPa, που ορίζεται ως η κατώτερη τιμή αντοχής των αποβλήτων, στα οποία έχει εφαρμοστεί η τεχνική αυτή. Επιπλέον, η προσθήκη ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας και ανθρακικού ασβεστίου βελτίωσε αισθητά την αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων (2-8 MPa). Τέλος, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε όλα τα γεωπολυμερή κυμαίνονταν μέσα στα επιτρεπτά, από την Αμερικανική Εταιρία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), όρια.

ABSTRACT

In the present work, bottom and fly ash, generated from incinerated hospital waste, was used, as a source material for making geopolymer. Hospital waste ash, sodium hydroxide, sodium silicate solution and metakaolin were mixed. Geopolymers were cured at 50 ^{0}C for 24 h. After a certain aging time of 7 and 28 days, the strength of the geopolymer mortars, the leachability of heavy metals and the mineralogical structure of the produced geopolymers were studied. The effects of the additions of fly ash and calcium compounds were also studied. The experiment consisted of 4 series, and each one of them contained three different proportions of ash (20, 30, 50 %). The results show, that hospital waste ash can be utilized as source material for the production of geopolymers. Strength above the standard stipulated for solidified waste forms, which is 0,414 MPa, was obtained. The addition of fly ash and calcium compounds improves considerably the strength of the geopolymer mortars (2-8 MPa). Last but not least, the solidified matrixes showed, that geopolymers are able to immobilize the heavy metals found in hospital waste ash.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ 2

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 4

ABSTRACT 5

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 6

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ 8

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ 10

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ 12

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 13

2. ΙΑΤΡΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ 16

2.1 Εισαγωγή 16

2.2. Ποιοτική και ποσοτική σύσταση νοσοκομειακών αποβλήτων 16

2.3. Μέθοδοι διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων 19

2.3.1. Αποστείρωση 19

2.3.2. Απολύμανση με μικροκύματα 20

2.3.3. Χημική απολύμανση 21

2.3.4. Αποτέφρωση 21

2.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αποτέφρωσης 24

2.5. Η μονάδα αποτέφρωσης στα Άνω Λιόσια Αττικής 26

3. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΗ ΤΕΦΡΑ 29

3.1. Εισαγωγή 29

3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της τέφρας. 30

3.3. Φυσικά χαρακτηριστικά υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας 31

3.4.Χημική σύσταση υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας 32

3.5. Ορυκτολογικές μελέτες σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα 34

3.6. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας 35

4. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ 37

4.1 Ιστορική αναδρομή 37
4.2 Φύση και διαδικασία σχηματισμού των γεωπολυμερών 38
4.3 Σύνθεση γεωπολυμερών 41
4.4. Εφαρμογές γεωπολυμερών 46
4.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μονοαξονική αντοχή σε θλίψη 48
5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 52
5.1. Πρώτες ύλες 52
5.2. Χαρακτηρισμός υπολειμματικής τέφρας 59
5.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας 59
5.2.2. Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών-XRD 60
5.2.3. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων 61
5.3. Εργαστηριακή μεθοδολογία 64
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 66
6.1. Προσδιορισμός υγρασίας υπολειμματικής τέφρας 66
6.2. Ορυκτολογική ανάλυση – XRD 66
6.2.1 Νοσοκομειακή τέφρα 66
6.2.2 Παραγόμενα Γεωπολυμερή 68
6.3. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων 77
6.4. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης 80
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 93
7.1.1 Υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα 93
7.1.2 Παραγόμενα γεωπολυμερή 93
7.2. Προτάσεις 96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 97
Ελληνική βιβλιογραφία 97
Διεθνής Βιβλιογραφία 98
Πηγές στο διαδίκτυο 114

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Μέση παραγόμενη ποσότητα νοσοκομειακών αποβλήτων σε διάφορες χώρες του κόσμου με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία……..…....6

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες –Χ φθορισμού σε υπολειμματική τέφρα σε Ελλάδα και Κίνα……..20

Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες –Χ φθορισμού σε ιπτάμενη τέφρα σε Ελλάδα και Ιαπωνία……...21

Πίνακας 4.1. Χημικές % κατά βάρος συστάσεις των τριών πυραμίδων και του γεωπολυμερούς……...…..24

Πίνακας 4.2. Ανάλυση γεωπολυμερών βάσει του λόγου Si/ Al της βασικής αργιλοπυριτικής αλυσίδας (Τεκίδης 2011)…….……26

Πίνακας 5.1. Πρώτες ύλες……...……40

Πίνακας 5.2. Ποιοτική και ποσοτική σύσταση των οξειδίων στην υπολειμματική τέφρα……41

Πίνακας 5.3. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων……....42

Πίνακας 5.4. Κατά βάρος σύσταση των γεωπολυμερών……...…..44

Πίνακας 5.5. Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP…….…...51

Πίνακας 6.1. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας καθώς και των παραγόμενων δοκιμίων……..64

Πίνακας 6.2. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα. ……65

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα…….....65

Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων……...68

Πίνακας 6.5. Ποσοστά οξειδίων και οι λόγοι των οξειδίων αυτών στις τέσσερις σειρές πειραμάτων……...75

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματική τέφρας στα διάφορα κλάσματα (Χριστόπουλος, 2010)……..…19

Διάγραμμα 3.2. Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας (Χριστόπουλος, 2010)…….22

Διάγραμμα 6.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας……...54

Διάγραμμα 6.2. Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας……55

Διάγραμμα 6.3. Ακτινοδιάγραμματα XRD πρώτης σειράς πειραμάτων……...…57

Διάγραμμα 6.4. Ακτινοδιαγράμματα XRD δεύτερης σειράς πειραμάτων……...59

Διάγραμμα 6.5. Ακτινοδιάγραμματα XRD τρίτης σειράς πειραμάτων……...61

Διάγραμμα 6.6. Ακτινοδιάγραμματα XRD τέταρτης σειράς πειραμάτων……...63

Διάγραμμα 6.7. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της πρώτης σειράς πειραμάτων…….……..70

Διάγραμμα 6.8. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της δεύτερης σειράς πειραμάτων……....71

Διάγραμμα 6.9. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της τρίτης σειράς των πειραμάτων……...72

Διάγραμμα 6.10. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της τέταρτης σειράς των πειραμάτων…….……...73

Διαγράμματα 6.11. Διακύμανση της αντοχής για χρόνο γήρανσης 7 και 28 ημέρες……...74

Διαγράμματα 6.12. Διακύμανση της αντοχής των τεσσάρων σειρών πειραμάτων για ποσοστό τέφρας, ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη, 20, 30 και 50%.....75

Διάγραμμα 6.13. Μεταβολή του λόγου SiO_2/Al_2O_3 στα γεωπολυμερή……..….86

Διάγραμμα 6.14. Μεταβολή του οξειδίου του ασβεστίου στα παραγόμενα γεωπολυμερή…….77

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. Διάγραμμα ροής του αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων Άνω Λιοσίων (Αποτεφρωτήρας, 2010)……15

Εικόνα 5.1. Η υπολειμματική τέφρα πριν και μετά την επεξεργασία της……..…..39

Εικόνα 5.2. Εργαστηριακός σπαστήρας και σφαιρόμυλος……...40

Εικόνα 5.3. Αρχική μορφή καολινίτη και η τελική μετατροπή του σε μετακαολινίτη με κοκκομετρία μικρότερη των 100 μm…….…...…41

Εικόνα 5.4. Δοχείο παραλαβής της υπολειμματικής τέφρας από τη μονάδα αποτέφρωσης……47

Εικόνα 5.5. Πλαστικοί δειγματοφορείς……..……..48

Εικόνα 5.6.Δείγματα έτοιμα για να υποβληθούν σε μέτρηση βαρέων μετάλλων…....51

Εικόνα 5.7. Μήτρες γεμισμένες με το μίγμα λίγο πριν εισαχθούν στο φούρνο, καθώς και δοκίμιο που προέκυψε μετά την αφαίρεση του από τη μήτρα……...52

Εικόνα 6.1. Δοκίμιο σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας πριν και αφού υποβλήθηκε σε αξονική φόρτιση…….68

Εικόνα 6.2. Δοκίμια που προέκυψαν από τη χρήση ως πρώτης ύλης υπολειμματικής τέφρας 100 %.....70

Εικόνα 6.3. Δοκίμια που προέκυψαν με βάση τη δεύτερη σειρά πειραμάτων (100% υπολειμματική τέφρα συν προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου)……....71

Εικόνα 6.4. Δοκίμια που προέκυψαν με βάση την τρίτη σειρά πειραμάτων (75-25 % υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα)……...72

Εικόνα 6.5. Δοκίμια που προέκυψαν με βάση την τέταρτη σειρά πειραμάτων (50-50 % υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα)…….……..73

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε χρόνο παράγονται στην Ελλάδα 14.000 τόνοι νοσοκομειακών αποβλήτων, από τους οποίους το 53% παράγεται στην Αττική, στην οποία κατοικούν 4 εκατομμύρια άνθρωποι (Kougemitrou et al., 2011). Παρά το γεγονός όμως, ότι ήδη από τις αρχές του 1980, είχε τονιστεί η αναγκαιότητα της σωστής διαχειρισής τους, κυρίως λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζουν (Lee και Huffman, 1996; Mato και Kassenga, 1997), στην Ελλάδα μόλις το 2003 θεσπίστηκε το άρθρο του νόμου 37591/2031/2003, με τίτλο "Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των Ιατρικών Αποβλήτων από Υγειονομικές Μονάδες", το οποίο καθορίζει τα μέτρα, τους όρους και τις διαδικασίες για τη διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων, έτσι ώστε να προστατεύονται η δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Kougemitrou et al., 2011). Το πλαίσιο αυτό επικαιροποιήθηκε και συμπληρώθηκε πρόσφατα με το Νόμο 4042/2012, κατά εξουσιοδότηση του οποίου εκδόθηκε η Κ.Υ.Α. 146163/2012 «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων». Στο νέο νόμο δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη χρήση από τους παραγωγούς και φορείς διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων των θεσμοθετημένων στην Ε.Ε. κωδικών, τόσο για τα απόβλητα (εξαψήφιοι κωδικοί Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων – ΕΚΑ), όσο και για τις εργασίες διάθεσης (κωδικοί D) και αξιοποίησης (κωδικοί R). Ακόμα και σήμερα όμως, στην Ελλάδα παράγονται σημαντικές ποσότητες μολυσματικών νοσοκομειακών αποβλήτων, με ένα σημαντικό ποσοστό αυτών να συνεχίζει να μην υφίσταται σωστή διαχείριση (Karagiannidis et al., 2010).

Όσον αφορά στις διαθέσιμες μεθόδους διαχείρισης των νοσοκομειακών αποβλήτων αυτές είναι η αποστείρωση, η απολύμανση με μικροκύματα, η χημική απολύμανση και η αποτέφρωση (Lee et al., 2004). Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η αποτέφρωση και η διάθεση της παραγόμενης τέφρας σε χώρους υγειονομικής ταφής είναι η επικρατέστερη μέθοδος σε παγκόσμιο επίπεδο (Xie et al., 2009). Η αποτέφρωση έχει αποδειχθεί, κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες, ως η πιο τεχνικά και οικονομικά εφικτή εναλλακτική λύση (Shaaban, 2007; Alvim-Ferraz και Afonso, 2005). Κάποια από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή, είναι η μείωση του όγκου των αποβλήτων και η μετατροπή τους σε μορφή τέφρας, καθώς και η καταστροφή των παθογόνων παραγόντων (Niessen, 2002). Ωστόσο, η μέθοδος αυτή

παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα, όπως η εκπομπή ρύπων και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων τέφρας. Στις αναπτυγμένες χώρες, οι αποτεφρωτές ιατρικών αποβλήτων (MWI) θεωρήθηκαν ως πιθανές σημαντικές πηγές εκπομπών ειδικά για PCDD / Fs (European Commission, 2003). Όσον αφορά στις παραγόμενες ποσότητες τέφρας, σύμφωνα με τους Jung et al., 2004, αυτές είναι εμπλουτισμένες από τοξικές ουσίες, όπως βαρέα μέταλλα. Στο ίδιο συμπέρασμα, καταλήγουν και οι Zhao et al., 2008, οι οποίοι αναφέρουν ότι η τέφρα που παράγεται από τα νοσοκομειακά απόβλητα είναι ένας ειδικός τύπος αποβλήτων, που παρουσιάζει σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Παρά όμως το γεγονός, ότι η παραγόμενη, από την αποτέφρωση των νοσοκομειακών αποβλήτων, τέφρα παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, μέχρι και σήμερα η αποκλειστική μέθοδος διαχείρισής της είναι η εναπόθεσή της, στην καλύτερη των περιπτώσεων, σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής. Όσον αφορά εναλλακτικές μεθόδους διαχείρισης της, η μόνη μελέτη που έχει εκπονηθεί αφορά στην ανάμιξη της τέφρας, υπολειμματικής και ιπτάμενης, με διάφορες ποσότητες τσιμέντου τύπου Portland, ώστε το νέο υλικό που θα προκύψει να παρουσιάζει μειωμένη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων και αυξημένη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις (Anastasiadou et al., 2011).

Τα τελευταία χρόνια, πολλοί ερευνητές έχουν εστιάσει την προσοχή τους στην σύνθεση γεωπολυμερών, ώστε να προέλθουν από αυτήν καινούργια υλικά με ιδιαίτερα εντυπωσιακές ιδιότητες (Davidovits, 2005α). Ως γεωπολυμερισμός, θεωρείται η γεωσύνθεση (χημική αντίδραση σχηματισμού ορυκτών), που βασίζεται κυρίως σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (Ζαχαράκη, 2005). Γενικότερα, τα ανόργανα πολυμερή ή γεωπολυμερή, είναι πυριτικό-αργιλικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και ένα ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών (Komnitsas και Zaxaraki, 2007)

Τα τελευταία χρόνια, για την παραγωγή γεωπολυμερών έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά, όπως ο καολινίτης (Rahier et al., 1997) και ο μετακαολινίτης (Alonso και Palomo, 2001α), η παραγόμενη από την καύση άνθρακα για παραγωγή ενέργειας υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα (Chindaprasirt et al., 2009), η παραγόμενη σκωρία που συλλέγεται από μονάδες παραγωγής σιδηρονικελίου (Zaxaraki, 2005), ο φλοιός και τέφρα από φλοιό ρυζιού (Songpiriyakij et al.,2010), καθώς και μίγματα υλικών

όπως ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας (Puertas και Jimenez, 2003), ιπτάμενης τέφρας και μετακαολινίτη (Swanepoel και Strydom, 2002), και σκωρίας και μετακαολινίτη (Cheng και Chiu, 2003).

Με βάση, τα πολυ ενδιαφέροντα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω μελέτες, αποφασίστηκε να μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων σε συνδυασμό με μετακαολινίτη ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή γεωπολυμερών. Επίσης, μελετήθηκε και η επίδραση, που θα είχε στις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού αυτού, η προσθήκη ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας και ανθρακικού ασβεστίου.

2. ΙΑΤΡΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τόσο στην Ελλάδα, όσο και σε άλλες αναπτυγμένες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπου το βιοτικό επίπεδο των ανθρώπων έχει βελτιωθεί, παρατηρείται μια διαρκώς αυξανόμενη κατανάλωση αγαθών που σχετίζονται με την υγεία και η οποία οδηγεί σε μια ραγδαία αύξηση του παραγόμενου όγκου των νοσοκομειακών αποβλήτων. Παράλληλα όμως με την αύξηση των αποβλήτων αυτού του είδους, διαφαίνεται και μια ευαισθητοποίηση των κοινωνιών σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος και διασφάλισης της δημόσιας υγείας. Ως εκ τούτου, η διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν από ιατρικές και νοσοκομειακές μονάδες έχει προκύψει ως ένα θέμα εξαιρετικής σημασίας.

2.2. Ποιοτική και ποσοτική σύσταση νοσοκομειακών αποβλήτων

Από τους 33.155 τόνους επικίνδυνων αποβλήτων που παράγονται κάθε χρόνο στην Ελλάδα, οι 14.600 αποτελούν νοσοκομειακά απόβλητα (Ελληνική Εφημερίδα της Κυβερνήσεως, 2007), ένα μεγάλο ποσοστό των οποίων θεωρείται μολυσματικό (Karagianidis et al., 2010). Από το συνολικό όγκο των νοσοκομειακών αποβλήτων, το 53% περίπου παράγεται στην Αττική, ενώ υπολογίζεται ότι ένα ποσοστό 14% παράγεται στη Θεσσαλονίκη. Όσον αφορά, στον αριθμό των νοσοκομείων που λειτουργούν στην Ελλάδα, σύμφωνα με έρευνα της γενικής διευθύνσεως του ΥΠΕΧΩΔΕ (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002), στη χώρα μας λειτουργούν 130 δημόσια νοσηλευτικά ιδρύματα, στα οποία είναι ανεπτυγμένες 32.604 κλίνες και 218 ιδιωτικά θεραπευτήρια με 15.754 στο σύνολό τους ανεπτυγμένες κλίνες.

Οι κυριότερες πηγές νοσοκομειακών αποβλήτων είναι τα νοσοκομεία, δημόσια και ιδιωτικά, οι κλινικές, τα φαρμακευτικά και παθολογικά εργαστήρια, καθώς και οι θάλαμοι απομόνωσης και εντατικής θεραπείας (Bendjoudi et al., 2009; Blenkharn, 1995; Silva et al., 2005; Marincovic et al., 2008). Άλλες πηγές αποβλήτων είναι τα ασθενοφόρα, τα δημόσια και ιδιωτικά ερευνητικά κέντρα, οι τράπεζες αίματος, τα κέντρα πρακτικής άσκησης για γιατρούς, οδοντίατρους και χειρούργους, τα νεκροτομεία, οι κτηνιατρικές κλινικές για μικρά και μεγάλα ζώα, τα κτηνιατρικά

διαγνωστικά και ερευνητικά κέντρα, καθώς και τα κέντρα φροντίδας για ηλικιωμένους και άτομα με κινητικά προβλήματα (Hagen et al., 2001).

Η παραγόμενη ποσότητα νοσοκομειακών αποβλήτων, σε ένα νοσοκομείο, εξαρτάται από το είδος του νοσοκομείου, από την διαθεσιμότητά του σε όργανα, από τις γενικότερες συνθήκες λειτουργίας του καθώς και από τον αριθμό των ασθενών, που νοσηλεύονται στο νοσοκομείο αυτό (Alagoz και Kocasoy, 2008; Cheng et al., 2009; Mato και Kasenga, 1997; Mohee, 2005). Οι Bdour et al., 2007, συγκρίνοντας τον όγκο των νοσοκομειακών αποβλήτων που παράγεται από ένα δημόσιο και ένα ιδιωτικό νοσοκομείο αναφέρουν, ότι τα δημόσια νοσοκομεία παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες νοσοκομειακών αποβλήτων, σε σύγκριση με τα ιδιωτικά, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ασθενών που φιλοξενούν σε καθημερινή βάση. Επίσης, η ποσότητα των αποβλήτων εξαρτάται από την οικονομική και κοινωνική κατάσταση των ασθενών, όπως και από την κουλτούρα της εθνικότητάς τους (Askarian et al., 2004; Hassan et al., 2008). Οι Marincovic et al., 2008, στην έρευνά τους αναφέρουν, ότι ο παραγόμενος όγκος νοσοκομειακών αποβλήτων διαφέρει από χώρα σε χώρα και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το επίπεδο της οικονομικής της ανάπτυξης. Οι αναπτυγμένες χώρες παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες νοσοκομειακών αποβλήτων σε σύγκριση με τις αναπτυσσόμενες χώρες (Nemathaga et al., 2008). Σύμφωνα με στοιχεία έρευνας του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, οι πλούσιες πολιτείες της Β. Αμερικής παράγουν 7-10 kg νοσοκομειακών αποβλήτων/ ημέρα και κρεβάτι, ενώ ο αριθμός αυτός μειώνεται στα 3 kg/ ημέρα και κρεβάτι για τις φτωχότερες χώρες της Ν. Αμερικής. Μεγάλες αντιθέσεις παρατηρούνται και στην Ευρώπη, όπου στη Δυτική Ευρώπη παράγονται κατά μέσο όρο 3-6 kg νοσοκομειακών αποβλήτων/ ημέρα και κρεβάτι, ενώ στις χώρες της Ανατολικής Ευρώπης παράγεται 1,5 kg νοσοκομειακών αποβλήτων/ ημέρα και κρεβάτι (Pruss et al., 1999). Οι αυξημένες ποσότητες νοσοκομειακών αποβλήτων στις αναπτυγμένες χώρες του κόσμου οφείλονται στο γεγονός, ότι στις περιοχές αυτές, λόγω του τρόπου ζωής των ανθρώπων, παρατηρείται μεγαλύτερη κατανάλωση αγαθών και υπηρεσιών που σχετίζονται με την υγεία και έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη παραγωγή αποβλήτων (Marincovic et al., 2008).

Όσον αφορά στο ποσοστό των επικίνδυνων και μολυσματικών νοσοκομειακών αποβλήτων, ως προς τον ολικό όγκο των νοσοκομειακών αποβλήτων, αυτό ανέρχεται από 12,5 έως και 69,3% (Abd El-Salam, 2010; Da Silva et al., 2005; Hassan et al., 2008; Nemathaga et al., 2008; Sawalem et al., 2009; Shinee et al., 2008). Οι

μεγαλύτερες διαφορές στο ποσοστό αυτό παρατηρούνται ανάμεσα στις αναπτυσσόμενες χώρες (Αίγυπτος, Αλγερία) και στις αναπτυγμένες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ελλάδα, Κροατία). Πιο συγκεκριμένα, οι αναπτυσσόμενες χώρες μπορεί μεν να παράγουν αισθητά μικρότερο όγκο νοσοκομειακών αποβλήτων, σε σύγκριση με τις αναπτυγμένες ευρωπαϊκές χώρες, αλλά το ποσοστό των μολυσματικών αποβλήτων ως προς τον ολικό όγκο των νοσοκομειακών αποβλήτων είναι αρκετά μεγαλύτερο σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό των ευρωπαϊκών χωρών. Αυτό το φαινόμενο εξηγείται από το γεγονός, ότι οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες θέτοντας στόχο τη μεγάλη μείωση των νοσοκομειακών αποβλήτων, έχουν θεσπίσει ιδιαίτερα αυστηρή νομοθεσία, όσον αφορά στη συλλογή, στο διαχωρισμό και στη μεταφορά των νοσοκομειακών αποβλήτων (Almuneef και Memish, 2003; Tudor, 2007). Αντίθετα στις αναπτυσσόμενες χώρες δεν πραγματοποιείται διαχωρισμός και διαλογή των νοσοκομειακών αποβλήτων και διαχειρίζονται μαζί με τα αστικά στερεά απόβλητα (Alagoz και Kocasoy, 2008). Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, η μέση παραγόμενη ποσότητα νοσοκομειακών αποβλήτων, καθώς και το ποσοστό των μολυσματικών αποβλήτων ως προς τον ολικό όγκο των νοσοκομειακών αποβλήτων σε διάφορες χώρες του κόσμου.

Πίνακας 2.1. Μέση παραγόμενη ποσότητα νοσοκομειακών αποβλήτων σε διάφορες χώρες του κόσμου με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία.

Χώρα	Ποσότητα νοσοκομειακών αποβλήτων (kg/ημέρα* κρεβάτι)	Ποσοστό Μολυσματικών απόβλητων (%)	Ερευνητές
Αλγερία	0.70-1.22	10.0-25.0	Bendjoudi et al., 2009
Λιβύη	1.30	26.0	Sawalem et al., 2009
Βόρεια Αφρική	0.60	39.0	Nemathaga et al., 2008
Ταιβάν	2.41-3.26	-	Cheng et al., 2009
Βραζιλία	2.63	15.0-20.0	Da Silva et al., 2005
Ιορδανία	6.10	-	Bdour et al., 2007
Μογγολία	1.40-3.0	29.43	Shinee et al., 2008
Μπαγκλαντές	1.71	21	Patwary et al., 2009a,b
Κροατία	2.40	14.00	Marincovic et al., 2008
Κίνα	1.22	-	Ruoyan et al., 2010

Ελλάδα	8.40	16.67	Tsakona et al., 2007

2.3. Μέθοδοι διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου διαχείρισης των νοσοκομειακών αποβλήτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσοτητά τους αλλά και από την ποιότητα που παρουσιάζουν. Άλλες σημαντικές παράμετροι, που πρέπει να ληφθούν υπόψη, είναι η αποτελεσματικοτητά της, όσον αφορά στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και στις επιπτώσεις της στην υγεία, στα θέματα υγείας και ασφάλειας του εμπλεκόμενου προσωπικού, στις ανάγκες σε υποδομές και σε χώρους, στις υφιστάμενες δυνατότητες διάθεσης υπολειμμάτων και καταλοίπων επεξεργασίας, στη χωροθέτηση της μονάδας επεξεργασίας, στα κόστη επένδυσης και λειτουργίας, καθώς και στη συναίνεση της κοινωνίας.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, πολυάριθμες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό να καθοριστεί ο βέλτιστος σχεδιασμός διαχείρισης των νοσοκομειακών αποβλήτων, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι κίνδυνοι για την υγεία και να ενισχυθεί η προστασία του περιβάλλοντος (Alagoz και Kocasoy, 2008; Bdour et al., 2007; Bendjoudi et al., 2009; Cheng et al., 2009; Da Silva et al., 2005; Hassan et al., 2008; Sawalem et al., 2009; Shinee et al., 2008). Πολλές αναπτυγμένες χώρες έχουν ήδη αρχίσει να εφαρμόζουν βασικές αρχές που προτείνονται στις μελέτες αυτές, όπως παραδείγματος χάριν ο διαχωρισμός των αποβλήτων σε μολυσματικά ή μη, όμως στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες, η διαχείριση των νοσοκομειακών αποβλήτων δεν έχει λάβει τη δέουσα προσοχή (Alagoz και Kocasoy, 2008; Coad, 1992; Da Silva et al., 2005; Jang et al., 2006; Tsakona et al., 2007).

Όσον αφορά στις διαθέσιμες μεθόδους επεξεργασίας των νοσοκομειακών αποβλήτων αυτές είναι η αποστείρωση, η χημική απολύμανση, η αποτέφρωση και η απολύμανση με μικροκύματα.

2.3.1. Αποστείρωση

Ήδη από το 1876, η αποστείρωση χρησιμοποιούνταν ως μέθοδος διαχείρισης των ιατρικών αποβλήτων (Salkin, 2003). Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι η ικανότητά της για επεξεργασία μέχρι και του 90% των ιατρικών αποβλήτων, καθώς και η προσαρμοστικότητα που παρουσιάζει, ανάλογα με το είδος των ιατρικών

αποβλήτων (Jang et al., 2006). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην έκθεση τεμαχισμένων μολυσματικών αποβλήτων σε ατμό υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Έχει την ικανότητα να αδρανοποιεί τους περισσότερους τύπους των βακτηρίων, εφόσον η θερμοκρασία και ο χρόνος έκθεσης επαρκούν. Το εύρος βέλτιστης αποτελεσματικότητας της μεθόδου, όσον αφορά στη θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 50-250 ^{0}C, αν και η προτεινόμενη θερμοκρασία λειτουργίας είναι στους 160^{0}C. Αν και η αποστείρωση αποτελεί μια αξιόπιστη και οικονομικά συμφέρουσα μέθοδο διαχείρισης των ιατρικών αποβλήτων, παρουσιάζει κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Σύμφωνα με τους Jang et al., 2006, παρόλο που η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, μέσω της μεθόδου αυτής, κρίνεται ιδιαίτερα αποτελεσματική, πολλοί χώροι υγειονομικής ταφής αρνούνται να δεχτούν τα προερχόμενα από τη μέθοδο αυτή απόβλητα, καθώς ακόμα θεωρούνται μολυσματικά. Σε αυτό το συμπέρασμα, καταλήγουν και οι (Hossain et al., 2011), οι οποίοι αναφέρουν, ότι η μέθοδος της αποστείρωσης αποτελεί μια μέθοδο ακριβότερη σε σύγκριση με τη μέθοδο της αποτέφρωσης, καθώς κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω διαχείριση των αποβλήτων. Άλλα μειονεκτήματα σύμφωνα με τους Lee και Deventer, 2004, είναι η ανικανότητα της μεθόδου να διαχειριστεί απόβλητα που προέρχονται από χημειοθεραπείες, καθώς και διάφορες πτητικές και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (Pruss et al., 1999).

2.3.2. Απολύμανση με μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα με συχνότητες μεταξύ των ραδιοκυμάτων και των υπέρυθρων. Η μέθοδος αυτή επωφελείται από το γεγονός, ότι οι περισσότεροι μικροοργανισμοί καταστρέφονται από την ακτινοβολία μικροκυμάτων σε συχνότητα 2450 MHz και μήκος κύματος 12,24 cm. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της μεθόδου αυτής, το περιεχόμενο στα απόβλητα νερό θερμαίνεται ταχύτατα από τα μικροκύματα, ενώ οι μικροοργανισμοί καταστρέφονται από την μετάδοση της θερμότητας. Η εφαρμογή της μεθόδου προϋποθέτει τεμαχισμό και ύγρανση των αποβλήτων και περιλαμβάνει ακτινοβολία για 20 λεπτά. Μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής αποτελούν η αναποτελεσματικότητα της για επεξεργασία ιδιαίτερα μεγάλου όγκου αποβλήτων και το ιδιαίτερα υψηλό κόστος της, το οποίο αποτελεί και το μεγαλύτερο μειονέκτημα όσον αφορά στην εφαρμογή της μεθόδου αυτής στις αναπτυσσόμενες χώρες (Cha και Carlisle, 2001)

2.3.3. Χημική απολύμανση

Η χημική απολύμανση περιλαμβάνει την εφαρμογή χημικών ουσιών στα νοσοκομειακά απόβλητα για την καταστροφή ή την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται σε αυτά. Η αποτελεσματικότητα της χημικής απολύμανσης εξαρτάται κυρίως από το είδος, την ποσότητα και το χρόνο δράσης του χημικού, από το οργανικό φορτίο του αποβλήτου και από την πραγματοποίηση ή μη προγενέστερου τεμαχισμού προκειμένου να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής με το απολυμαντικό μέσο. Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή είναι η φορμαλδεΰδη, η γλουταραλδεύδη, το υποχλωριώδες νάτριο και η χλωρίνη. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η ακαταλληλότητα της για τη διαχείριση ανατομικών αποβλήτων ή νεκρών ζώων.

2.3.4. Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση συνιστά τη θερμική επεξεργασία αποβλήτων, με ή χωρίς ανάκτηση της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση, συμπεριλαμβανομένης της αποτέφρωσης αποβλήτων με οξείδωση, καθώς και άλλων τεχνικών θερμικών επεξεργασιών όπως της πυρόλυσης της αεριοποίησης ή της τεχνικής πλάσματος, εφόσον οι ουσίες που προέρχονται από την επεξεργασία αυτή, στη συνέχεια, αποτεφρώνονται.

2.3.4.1. Τεχνικές προδιαγραφές της μεθόδου και υποχρεώσεις των φορέων λειτουργίας της εγκατάστασης

Οι τεχνικές προδιαγραφές για την εφαρμογή της μεθόδου είναι οι εξής:

- Οι θάλαμοι καύσεως θα πρέπει να διαθέτουν επαρκή χωρητικότητα για τροφοδοτική δόση ίση τουλάχιστον με το ένα δέκατο (1/10) της ωριαίας δυναμικότητας της εγκατάστασης.
- Το υλικό κατασκευής των θαλάμων καύσης και μετάκαυσης θα πρέπει να παρουσιάζει αντοχή σε διαβρωτικά απόβλητα ή αέρια και σε θερμικά σοκ.
- Το άνοιγμα της εισόδου θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτρέπει τη φόρτωση πακεταρισμένων αποβλήτων.

- Η λειτουργία του καυστήρα θα πρέπει να επιβλέπεται και να ρυθμίζεται από μία κεντρική κονσόλα, με συνεχή επίδειξη και καταγραφή των παραμέτρων λειτουργίας.

- Το σύστημα τροφοδοσίας να είναι κατασκευασμένο κατά τρόπο ώστε να:

  - απολυμαίνεται εύκολα,

  - εμποδίζεται η χύδην τροφοδοσία της εγκατάστασης,

  - παρεμποδίζεται η παραμόρφωση των δοχείων των αποβλήτων όπου αυτά χρησιμοποιούνται προ της εισόδου τους στο θάλαμο καύσεως.

Οι φορείς λειτουργίας των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης είναι υποχρεωμένοι να τηρούν τα προβλεπόμενα στο Άρθρο 10 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1177/2005, όπως εκάστοτε ισχύει, καθώς επίσης και τα ακόλουθα:

- Συγκεκριμένο διάγραμμα λειτουργίας, το οποίο θα αναφέρει θερμοκρασία αποτέφρωσης, χρόνο παραμονής των δημιουργούμενων απαερίων στη συγκεκριμένη θερμοκρασία αποτέφρωσης, αποδεκτοί τύποι συσκευασίας, αποδεκτή περιεκτικότητα των αποβλήτων σε υγρασία, μέγιστο φορτίο που μπορεί ανά κύκλο εργασίας να δεχτεί ο συγκεκριμένος κατά περίπτωση εξοπλισμός.

- Έλεγχο και συνεχή καταγραφή της θερμοκρασίας των απαερίων στο θάλαμο καύσης και μετάκαυσης του αποτεφρωτήρα.

- Ημερήσια καταγραφή της ποσότητας των αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν.

- Ετήσιο έλεγχο των θερμομέτρων, μανομέτρων και λοιπού καταγραφικού εξοπλισμού.

- Κατάρτιση σχεδίου αντιμετώπισης εκτάκτου ανάγκης τοποθετημένο σε διακριτό σημείο στο χώρο της εγκατάστασης επεξεργασίας των αποβλήτων.

- Πρόβλεψη αποθήκευσης των προς αποτέφρωση αποβλήτων, για 5 τουλάχιστον ημέρες σε θερμοκρασία ≤5oC σε κατάλληλους χώρους.

- Τήρηση βιβλίων καθημερινής λειτουργίας και ελέγχου της εγκατάστασης. Με βάση τα βιβλία αυτά, καταρτίζεται ετήσια έκθεση.

- Η ετήσια έκθεση που καταρτίζουν οι φορείς λειτουργίας θα περιλαμβάνει τουλάχιστον τα παρακάτω στοιχεία:
- Ποσότητες, κατηγορίες και κωδικοί ΕΚΑ των αποβλήτων που υπέστησαν επεξεργασία με αποτέφρωση.
- Τόπος / χώρος διάθεσης των ξηρών υπολειμμάτων
- Αποτελέσματα των ειδικών ελέγχων και των μετρήσεων.
- Ειδικότερα συμβάντα (κυρίως αστοχίες) αντιμετώπιση των συμβάντων.

Τα λεπτομερή στοιχεία λειτουργίας της εγκατάστασης, συμπεριλαμβανομένων και όλων των στοιχείων των αναλύσεων και μετρήσεων των διενεργουμένων ελέγχων, της επεξεργασίας τους και της αξιολόγησής τους, καθώς και τα συνοδευτικά των φορτίων έγγραφα, φυλάσσονται τουλάχιστον για 10 έτη στα γραφεία της εγκατάστασης.

2.3.4.2. Ατμοσφαιρικές Εκπομπές, Υγρά Απόβλητα και υπολειμματα.

Η δειγματοληψία και η ανάλυση όλων των ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των διοξινών και των φουρανίων, καθώς και οι μετρήσεις με μεθόδους αναφοράς για τη βαθμονόμηση των αυτόματων συστημάτων μετρήσεων, διεξάγονται όπως ορίζουν τα πρότυπα CEN. Εάν δεν υπάρχουν τα πρότυπα CEN, ισχύουν τα πρότυπα ISO, εθνικά ή διεθνή πρότυπα που εξασφαλίζουν την παροχή δεδομένων ισοδύναμης επιστημονικής ποιότητας. Η χωροθέτηση των σημείων δειγματοληψίας ή μετρήσεων καθώς και ο προσδιορισμός των διαδικασιών δειγματοληψίας και μετρήσεων, περιλαμβάνονται και αποτελούν αντικείμενο της απόφασης έγκρισης περιβαλλοντικών όρων.

Για την διαχείριση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τον καθαρισμό των καυσαερίων ισχύουν τα προβλεπόμενα στα άρθρα 8 και 11 και στο παράρτημα IV της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005 όπως εκάστοτε ισχύει.

Τα ξηρά υπολείμματα από την αποτέφρωση των αποβλήτων ανήκουν στην κατηγορία 19 01 του ΕΚΑ, «απόβλητα από την καύση ή την πυρόλυση αποβλήτων» και κατατάσσονται σε εξαψήφιο κωδικό ΕΚΑ ανάλογα με την σύσταση και την προέλευσή τους. Για την κατηγοριοποίηση των υπολειμμάτων πρέπει να

διενεργούνται δειγματοληψίες και αναλύσεις για τον προσδιορισμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων καθώς και του ρυπογόνου φορτίου τους.

Για την δειγματοληψία χρησιμοποιείται το πρότυπο του ΕΛΟΤ ΕΝ 14899 «Χαρακτηρισμός αποβλήτων Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών − Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας». Η διαχείριση που εφαρμόζεται εξαρτάται από την κατηγοριοποίηση των υπολειμμάτων ως επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα.

2.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αποτέφρωσης

Τα τελευταία χρόνια η ανησυχία της επιστημονικής κοινότητας για την ορθή επεξεργασία των στερεών αποβλήτων, που προέρχονται από εγκαταστάσεις υγειονομικής περίθαλψης (νοσοκομεία, κλινικές, παθολογικά εργαστήρια, φαρμακεία και άλλες παρεμφερείς υπηρεσίες υγείας), έχει αυξηθεί σε όλο τον κόσμο (Den Bos και Izadpanah, 2002). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα νοσοκομειακά απόβλητα κρίνονται ως επικίνδυνα, καθώς μέσω αυτών μπορούν να εξαπλωθούν ασθένειες λοιμώδους φύσης, αλλά και να προκληθεί κάποιος τραυματισμός ως απόρροια της ανορθολογικής διαχείρισής τους (Abd El-Salam, 2010)

Όσον αφορά στη διαχείρισή τους, αυτή κρίνεται ως ιδιαίτερα προβληματική, λόγω του μεγάλου όγκου που παρουσιάζουν, των σημαντικών κινδύνων που εγκυμονούν για την υγεία των ανθρώπων και του περιβάλλοντος, αλλά και του μεγάλου κόστους που απαιτείται για τη διαχείρισή τους (Bendjoudi et al., 2009). Όπως διατυπώθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι διαθέσιμες μέθοδοι διαχείρισης των νοσοκομειακών αποβλήτων είναι η πυρόλυση, η αποστείρωση, η απολύμανση με μικροκύματα, η χημική απολύμανση και η αποτέφρωση (Lee et al., 2004).

Μεταξύ αυτών των μεθόδων διαχείρισης, η αποτέφρωση και η διάθεση της παραγόμενης τέφρας σε χώρους υγειονομικής ταφής κρίνεται ως η επικρατέστερη (Xie et al., 2009). Η αποτέφρωση έχει αποδειχθεί, κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες, ως η πιο τεχνικά και οικονομικά εφικτή λύση στην επεξεργασία των νοσοκομειακών αποβλήτων (Shaaban 2007; Alvim-Ferraz και Afonso, 2005). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η Ιαπωνία, όπου το 82,3% των νοσοκομειακών αποβλήτων διαχειρίζεται με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής (Tanaka et al., 2004), ενώ και στην Κίνα, όπου παράγοντα συνολικά 1,65 εκατομμύρια τόνοι νοσοκομειακών αποβλήτων το χρόνο, η αποτέφρωση αποτελεί την κύρια μέθοδο επεξεργασίας τους

(Liu et al., 2006). Τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή έχουν οδηγήσει στην παγκόσμια χρήση της αλλά και στο να θεωρείται το προτιμώμενο μέσο επεξεργασίας και διάθεσης των στερεών νοσοκομειακών αποβλήτων (Ananth et al., 2010).

Ένα από τα πολλά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι η σημαντική μείωση του όγκου των μολυσματικών αποβλήτων. Σύμφωνα με τους Zhao et al., 2010; Akter, 2000, η μείωση αυτή ανέρχεται σε ποσοστό 70%, όσον αφορά στην αρχική μάζα των αποβλήτων και σε ποσοστό 90%, όσον αφορά στον αρχικό όγκο τους. Ένα επιπλέον πολύ σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή, είναι η ικανότητά της, σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους, να μπορεί να επεξεργαστεί ένα ευρύ φάσμα νοσοκομειακών αποβλήτων, όπως υλικά που έχουν μολυνθεί με αίμα, καθώς και με υγρά ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα, υπολείμματα από χειρουργικές επεμβάσεις και από θαλάμους απομόνωσης, απόβλητα χημικών εργαστήριων, καθώς επίσης και επιδέσμους, γάζες, σεντόνια, νοσοκομειακές φόρμες και άλλα παρόμοια υλικά (Xie et al., 2009). Ακόμα, μέσω της αποτέφρωσης, παρέχεται η δυνατότητα καταστροφής μολυσματικών και παθογόνων μικροοργανισμών, που βρίσκονται στον όγκο των μολυσματικών νοσοκομειακών αποβλήτων. Τέλος, σύμφωνα με τους Akter et al., 2000, η αποτέφρωση παρέχει, εκτός των άλλων, και τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας.

Ωστόσο, παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα, όπως η εκπομπή ρύπων και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων τέφρας. Στις αναπτυγμένες χώρες οι αποτεφρωτές ιατρικών αποβλήτων (MWI) θεωρήθηκαν ως πιθανές σημαντικές πηγές εκπομπών ειδικά για PCDD / Fs (European Commission 2003). Σύμφωνα με έρευνα του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, (WHO 2005), μέσω της αποτέφρωσης των αποβλήτων εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σημαντικές ποσότητες επιβλαβών ρύπων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, κυρίως ως αποτέλεσμα ατελούς καύσης, και υδροχλώριο, διάφορα μέταλλα, όπως μόλυβδος και υδράργυρος καθώς και διοξίνες και φουράνια. Ανησυχητικό γεγονός αποτελεί η ικανότητα αυτών των ρύπων, κυρίως των διοξινών, να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπών τους και να συσσωρεύονται στο έδαφος και στο νερό μολύνοντας τα (Toxic Action Group, 2001). Χαρακτηριστικό παράδειγμα του μεγέθους μόλυνσης της ατμόσφαιρας που μπορούν να προκαλέσουν οι μονάδες αποτέφρωσης, είναι τα αποτελέσματα από τη μελέτη των Coutinho et al., 2006. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή οι μονάδες

αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων, οι οποίες δεν είναι εφοδιασμένες με σύστημα ελέγχου και καθαρισμού των ,παραγόμενων από την καύση των αποβλήτων, ρύπων, δύναται να προκαλέσουν ιδιαίτερα δυσμενή μεταβολή στην ποιότητα του αέρα στις αστικές περιοχές. Μάλιστα, εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι, όταν κατά τη διάρκεια του πρώτου τρίμηνου του 2001, πραγματοποιήθηκε πειραματική διακοπή της λειτουργίας των δύο μονάδων αποτέφρωσης στην ευρύτερη περιοχή της πόλης Πόρτο της Πορτογαλίας, μετρήθηκε μείωση της τάξης του 50 % στα επίπεδα των διοξινών και των φουρανίων στην περιοχή.

Ίσως όμως το πιο σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι, ότι μέσω αυτής, παράγονται σημαντικές ποσότητες νοσοκομειακής τέφρας, οι οποίες σύμφωνα με τους Jung et a.l, 2004, είναι εμπλουτισμένες από τοξικές ουσίες, όπως βαρέα μέταλλα. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Zhao et al., 2008, οι οποίοι αναφέρουν, ότι η τέφρα που παράγεται από τα νοσοκομειακά απόβλητα είναι ένας ειδικός τύπος αποβλήτων που παρουσιάζει σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Σύμφωνα πάντως με τους Nemathaga et al., 2008, μία σωστά σχεδιασμένη μονάδα αποτέφρωσης μπορεί να αποτεφρώσει πλήρως τα εισερχόμενα σε αυτή απόβλητα, ελαχιστοποιώντας τον όγκο της τέφρας που παράγεται, καθώς και να ελαχιστοποιήσει τους κινδύνους από την εκπομπή επικίνδυνων αέριων ρύπων μέσω της σωστής χωροθέτησής της. Σε παρόμοιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Alvim-Ferraz και Afonso, 2005, οι οποίοι υποστηρίζουν, ότι εάν εφαρμόζονται οι κατάλληλες πρακτικές λειτουργίας και συντήρησης της μονάδας αποτέφρωσης και στη συνέχεια ακολουθεί και επεξεργασία των παραγόμενων ποσοτήτων τέφρας, αυτή δύναται να ενταφιάζεται σε χώρους υγειονομικής ταφής.

2.5. Η μονάδα αποτέφρωσης στα Άνω Λιόσια Αττικής

Οι ποσότητες της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκαν, για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, προήλθαν από τη μονάδα αποτέφρωσης Αποτεφρωτήρας Α.Ε, η οποία βρίσκεται στα Άνω Λιόσια Αττικής. Η μονάδα αυτή αποτελεί τη μόνη πέριβαλλοντικα αδειοδοτημένη και εν λειτουργία σταθερή μονάδα αποτέφρωσης επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα και έχει τη δυνατότητα αποτέφρωσης περίπου 30 τόνων ημερησίως. Η λειτουργία της είναι συνεχής στην διάρκεια της ημέρας και καθ’ όλη την διάρκεια του έτους. Η

αποτέφρωση των νοσοκομειακών αποβλήτων πραγματοποιείται σύμφωνα με το Χριστόπουλο, 2010, μέσα από τα επόμενα στάδια:

- Τα νοσοκομειακά απόβλητα εισέρχονται στους χώρους της μονάδας μέσω φορτηγών ψυγείων. Αφού πραγματοποιηθεί η ζύγιση των αποβλήτων και ο έλεγχος παρουσίας ραδιενεργών στοιχείων σε αυτά από φορητούς μετρητές ραδιενέργειας, κατευθύνονται στο χώρο προσωρινής αποθήκευσής τους.

- Στη συνέχεια τα απόβλητα οδηγούνται μέσω της χοάνης υποδοχής στον περιστρεφόμενο κλίβανο, όπου και αποτεφρώνονται σε θερμοκρασίες 1100-1200 ^{0}C, με 68% περίσσεια αέρα. Το καύσιμο του κλιβάνου είναι κυρίως φυσικό αέριο καθώς και πετρέλαιο.

- Τα στερεά υπολείμματα της καύσης, δηλαδή η υπολειμματική τέφρα, απομακρύνεται από τον θάλαμο καύσης μηχανικά και συλλέγεται σε ειδικά βαρέλια, όπου επέρχεται ψύξη με την βοήθεια ύδατος.

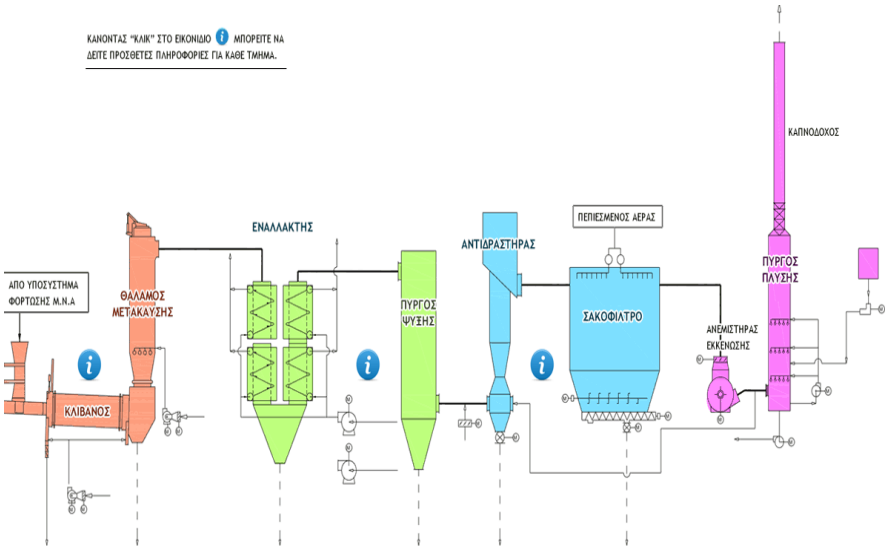
- Τα καυσαέρια, από τον περιστρεφόμενο κλίβανο μεταφέρονται στον θάλαμο μετάκαυσης, όπου σε θερμοκρασία 1000 ^{0}C και μέσω παραμονή τους στο χώρο για περίπου 2-5 δευτερόλεπτα, επιτυγχάνεται η ολοκλήρωση της διεργασίας της καύσης και η καταστροφή διοξινών και φουρανίων.

- Στην συνέχεια τα καυσαέρια εισέρχονται στον εναλλάκτη θερμότητας με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας τους από 1000 σε 500 ^{0}C. Για περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας των απαερίων, αυτά εισέρχονται στον πύργο ψύξης, όπου με ψεκασμό αέρα και σταγονιδίων νερού η θερμοκρασία τους πέφτει στους 170-190 ^{0}C.

- Το επόμενο στάδιο αποτελεί η γραμμή καθαρισμού των καυσαερίων (ιπτάμενη τέφρα). Η ιπτάμενη τέφρα μετά την ψύξη της εισέρχεται στον αντιδραστήρα, όπου διοχετεύεται υδροξύλιο του ασβεστίου σε υγρή φάση (υδράσβεστος) και ξηρός ενεργός άνθρακα. Στόχος της πρόσμιξης αυτής είναι η εξουδετέρωση των τοξικών αερίων οξέων όπως το υδροχλώριο και το υδροφθόριο, καθώς και η συγκράτηση των βαρέων μετάλλων. Μετά την έξοδο των καυσαερίων από τον αντιδραστήρα, διέρχεται από μία ακόμη αντιρρυπαντική μονάδα, τα σακόφιλτρα. Σε αυτά κατακρατούνται τα

σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Με την βοήθεια ψεκασμού αέρα η ιπτάμενη τέφρα καθαρίζεται από τα σακόφιλτρα και συλλέγεται σε αδιαπέραστους σάκους, τα "big bags''. Οι σάκοι αυτοί αποστέλλονται στο εξωτερικό για περαιτέρω επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας, που θεωρείται ως επικίνδυνο απόβλητο διότι στην Ελλάδα δεν υπάρχει ανάλογος χώρος επεξεργασίας της.

- Το τελικό στάδιο επεξεργασίας αποτελεί ο πύργος πλύσης, ο οποίος βρίσκεται κάτω από την καμινάδα. Σε αυτόν υπάρχει υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και στόχος του είναι η μείωση κάποιων ρύπων και η διατήρηση του pH των καυσαερίων σε βασικές τιμές, πριν απελευθερωθούν στο περιβάλλον διαμέσου της καπνοδόχου.



Εικόνα 2.1. Διάγραμμα ροής του αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων Άνω Λιοσίων (Χριστόπουλος, 2010).

3. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΗ ΤΕΦΡΑ

3.1. Εισαγωγή

Αν και η μέθοδος της αποτέφρωσης μειώνει συντριπτικά τον όγκο και τη μάζα των νοσοκομειακών αποβλήτων, ίσως το πιο σημαντικό της μειονέκτημα είναι, ότι μέσω αυτής παράγονται μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας. Σύμφωνα με στοιχεία από τη μονάδα αποτέφρωσης που βρίσκεται στα Άνω Λιόσια Αττικής, το 17% της μάζας των εισερχόμενων νοσοκομειακών αποβλήτων μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα ενώ το 12% σε υπολειμματική τέφρα. Συνεπώς, σε ημερήσια βάση παράγονται περίπου 1,44 τόνοι υπολειμματικής τέφρας και 2,04 τόνοι ιπτάμενης τέφρας. Συγκρίνοντας τα ποσοστά αυτά με τα αντίστοιχα ποσοστά παραγωγής τέφρας που προέκυψαν από μελέτη σε μονάδες αποτέφρωσης αστικών στερεών αποβλήτων, Changet al., 2006,. παρατηρούμε ότι τα ποσοστά όσον αφορά στην υπολειμματική τέφρα είναι παρεμφερή (10-15% για αστικά στερεά απόβλητα και 14% για νοσοκομειακά απόβλητα), ενώ μεγάλη απόκλιση παρατηρείται ανάμεσα στα ποσοστά της ιπτάμενης τέφρας (2-3% για αστικά στερεά απόβλητα και 17% για νοσοκομειακά απόβλητα).

Αν και η υπάρχουσα διεθνή βιβλιογραφία για το χαρακτηρισμό και τη διαχείριση της παραγόμενης ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας είναι πλούσια, ελάχιστοι ερευνητές έχουν μελετήσει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (κοκκομετρία, μορφολογία) της υπολειμματικής νοσοκομειακής τέφρας. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο, πολλοί ερευνητές στην Ελλάδα έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον τους πάνω στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της (Anastasiadou et al., 2011 ; Gidarakos et al., 2009 ; Kougemitrou et al., 2011). Πάντως, οι περισσότερες από τις μέχρι τώρα μελέτες, επικεντρώνονται κυρίως στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που αυτή περιέχει. Από το 2003 άλλωστε, η υπολειμματική τέφρα σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση συμπεριλήφθηκε στη λίστα με τα επικίνδυνα απόβλητα.

Λόγω έλλειψης διαθέσιμου χώρου για δημιουργία ειδικών χώρων υγειονομικής ταφής της νοσοκομειακής τέφρας αλλά και των επιπτώσεων που θα είχε η κίνηση αυτή στο περιβάλλον και στην υγεία των ανθρώπων, πολλοί μελετητές έχουν αρχίσει να

ερευνούν τρόπους και μεθόδους ανακύκλωσής της με τελικό σκοπό την ασφαλή επαναχρησιμοποίησή της. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με αντικείμενο την υπολειμματική τέφρα αστικών στερεών αποβλήτων έχουν δείξει, ότι με την κατάλληλη προεπεξεργασία η τέφρα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δευτερογενές υλικό για την κατασκευή δρόμων (Hubscher et al., 2001). Με βάση το γεγονός, ότι η χημική σύσταση της νοσοκομειακής τέφρας και της τέφρας που προέρχεται από στερεά αστικά απόβλητα είναι παρεμφερής, εξάγεται το συμπέρασμα, ότι και η νοσοκομειακή τέφρα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για τον ίδιο σκοπό (Izquierdo et al.,2002). Σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες άλλωστε, μεγάλες ποσότητες της παραγόμενης τέφρας χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή πεζοδρομίων, γεφυρών και ποδηλατοδρόμων. Πιο συγκεκριμένα, στη Γερμανία το 50% της τέφρας που προέρχεται από την καύση των αποβλήτων χρησιμοποιείται για την κατασκευή μονωτικού ήχου σε τοίχους που βρίσκονται στο εθνικό οδικό δίκτυο, στην Ολλανδία το 60% της παραγόμενης τέφρας χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ασφάλτου, που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως το ανώτερο στρώμα των δρόμων της χώρας, ενώ τέλος, στη Δανία το 72% της τέφρας χρησιμοποιείται για την κατασκευή χώρων στάθμευσης και διαφόρων ειδών δρόμων (Gidarakos et al., 2009)

3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της τέφρας.

Σύμφωνα με τους Chang και Wey, 2006, η κατανόηση της διαδικασίας της αποτέφρωσης κρίνεται ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς αυτή αποτελείται από διάφορες πολύπλοκες αντιδράσεις. Οι Sukandar et al., 2006, με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης τους, κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της παραγόμενη τέφρας επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά του αποτεφρωτήρα καθώς και από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής. Πιο συγκεκριμένα, εξαρτώνται από το είδος του αποτεφρωτήρα (κινούμενων εσχαρών, περιστρεφόμενου κλιβάνου, ρευστοποιημένης κλίνης), από τη θερμοκρασία καύσης (800, 926 και 1100^0C) και από τη σύσταση των νοσοκομειακών αποβλήτων.

Οι Chang and Wey 2006, μελετώντας τον τρόπο αλλά και σε ποιο βαθμό επηρεάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας αστικών στερεών αποβλήτων από τα διάφορα είδη αποτεφρωτήρων, σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας τους, κατέληξαν σε κάποια πολύ χρήσιμα συμπεράσματα. Όσον αφορά στα τρία είδη των αποτεφρωτήρων, συμπέραναν ότι η παραγόμενη υπολειμματική τέφρα και από τα τρία είδη είχε σε ποσοστό 90% μέγεθος

σωματιδίων μεγαλύτερο από 0,25 mm, ενώ η ιπτάμενη τέφρα είχε τη μικρότερη διάμετρο (σε ποσοστό 50% διάμετρο περίπου 75 μm) σε περιπτώσεις αποτεφρωτήρα κινούμενων εσχαρών και περιστρεφόμενου κλιβάνου. Μελετώντας επιπλέον, την επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά της παραγόμενης τέφρας κατέληξαν, ότι καθώς αυτή αυξάνεται, αυξάνεται αντίστοιχα και η πτητικότητα των μετάλλων, ενώ παρατηρείται επίσης και μεταφορά τους από την υπολειμματική στην ιπτάμενη τέφρα. Παρόμοια επίδραση στα χημικά χαρακτηριστικά της τέφρας έχει και η αύξηση του χρόνου καύσης των αποβλήτων στον αποτεφρωτήρα (Bakoglu, 2003)

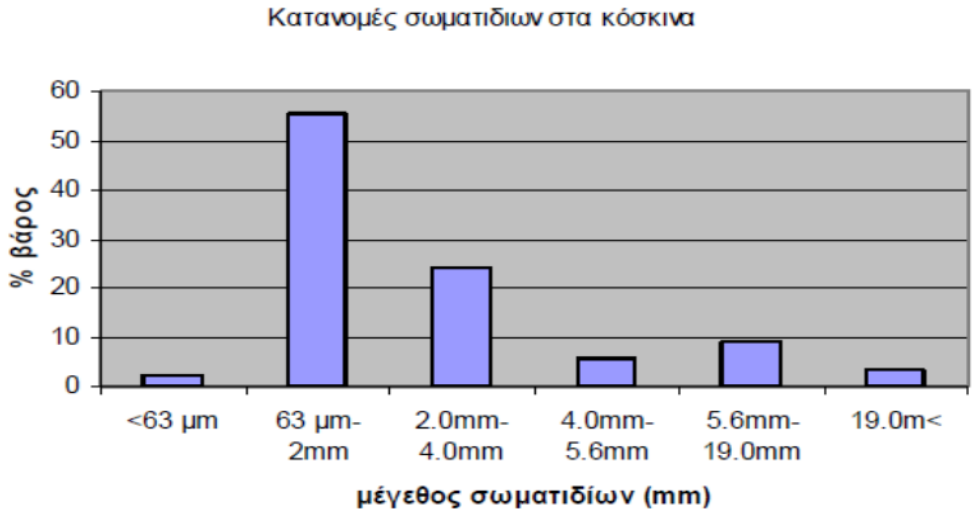
Αν και πλήθος ερευνητών έχουν μελετήσει τον τρόπο που επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης τέφρας κατά την καύση αστικών στερεών αποβλήτων (Chang and Wey ; Song et al., 2004 ; Zhang et al., 2008), ελάχιστοι είναι αυτοί που έχουν πραγματοποιήσει αντίστοιχες μελέτες, που να αφορούν στην καύση νοσοκομειακών αποβλήτων. Οι περισσότεροι από αυτούς, Sukandar et al., 2004; Valavanidis et al., 2008; Zhao et al., 2010, έχουν εστιάσει την προσοχή τους στις υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που παρουσιάζει η νοσοκομειακή τέφρα και οι οποίες οφείλονται κυρίως στη σύσταση των νοσοκομειακών αποβλήτων.

3.3. Φυσικά χαρακτηριστικά υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της παραγόμενης, από την καύση των νοσοκομειακών αποβλήτων, τέφρας είναι το μέγεθος των σωματιδίων της. Στην Ελλάδα, με βάση τη βιβλιογραφία πολλοί μελετητές (Kougemitrou et al., 2011; Gidarakos et al., 2009; Χριστόπουλος, 2010) έχουν ερευνήσει την κοκκομετρία, τόσο της υπολειμματικής όσο και της ιπτάμενης τέφρας, λαμβάνοντας δείγματα από τη μονάδα αποτέφρωσης που βρίσκεται στα Άνω Λιόσια Αττικής.

Σύμφωνα με τους Kougemitrou et al., 2011, η υπολειμματική τέφρα αποτελεί ένα συμπαγές υλικό, στο οποίο δεν είναι δυνατή η ορατότητα κόκκων σε καμία κλίμακα μεγέθους, ενώ οι Gidarakos et al., 2009, αναφέρονται ιδιαίτερα στα άκαυστα υλικά, που συλλέχτηκαν από τον συνολικό όγκο των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας και είχαν μέγεθος μεγαλύτερο από 9,5 mm, ενώ αποτελούσαν το 52,55% κ.β. Σύμφωνα με τους ίδιους, η μεγάλη ποσότητα αυτών των άκαυστων υλικών οφείλεται, είτε στον ανεπαρκή χρόνο καύσης, είτε στην ανεπαρκή ποσότητα αέρα στον πρωτογενή θάλαμο καύσης της μονάδας. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των Gidarakos et al., 2009 και Χριστόπουλος, 2010, παρατηρείται ότι και οι δύο μελέτες

συμφωνούνε στο ότι το μεγαλύτερο μέρος της μάζας της υπολειμματικής τέφρας παρουσιάζει κοκκομετρία από 0,5-9,5 mm. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα των δύο αυτών εργασιών συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Chang και Wey, 2006, οι οποίοι είχαν μελετήσει την κοκκομετρία υπολειμματικής τέφρας αστικών στερεών αποβλήτων.



Διάγραμμα 3.1. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματική τέφρας στα διάφορα κλάσματα (Χριστόπουλος, 2010).

Όσον αφορά στην ιπτάμενη τέφρα, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα του Χριστόπουλου 2010, αυτή σε σύγκριση με την υπολειμματική, παρουσιάζει σαφώς μικρότερη κοκκομετρία, καθώς το 96% περίπου της μάζας του δείγματος που μελετήθηκε κυμαινόταν στο κοκκομετρικό κλάσμα από 63-125 μm. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής συμφωνούν με τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών που αφορούσαν στην κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων (Kougemitrou et al., 2011), όσο και ιπτάμενης τέφρας αστικών στερεών αποβλήτων (Mangialardi et al., 1999).

3.4.Χημική σύσταση υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

Στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα τριών μελετών, που πραγματοποιήθηκαν στην Ελλάδα και στην Κίνα, από την εφαρμογή της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες Χ φθορισμού σε υπολειμματική τέφρα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα τους παρατηρείται, ότι και στις τρεις μελέτες τα βασικά οξείδια στην υπολειμματική τέφρα είναι το οξείδιο του αργιλίου και του ασβεστίου. Όσον αφορά στις μελέτες των Gidarakos et al., 2009 και Χριστόπουλος, 2010, όπου και οι δύο

προμηθεύτηκαν τα δείγματά τους από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης (Αποτεφρωτήρας Α.Ε.), μετρήθηκαν επίσης σχετικά υψηλά ποσοστά νατρίου και αργιλίου. Υψηλά ποσοστά οξειδίων αργιλίου υπάρχουν και στη μελέτη των Zhao et al., 2010, αξιοσημείωτα όμως είναι τα ποσοστά των οξειδίων του σιδήρου(6.00%). Οι μικρές διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Κίνα με τις αντίστοιχες που πραγματοποιήθηκαν στην Ελλάδα, οφείλονται κατά κύριο λόγο στη διαφορετικότητα των αποβλήτων, που αποτεφρώθηκαν.

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες –Χ φθορισμού σε υπολειμματική τέφρα σε Ελλάδα και Κίνα.

	Gidarakos et al., 2009	***Χριστόπουλος, 2010***	***Zhao et al., 2010***
Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)	Ποσοτική σύσταση (%)	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO_2	42.78	39.74	26.10
CaO	25.18	27.77	30.50
Na_2O	6.89	9.13	-
Al_2O_3	12.81	5.16	10.00
Fe_2O_3	-	4.53	6.00
MgO	-	2.92	-
BaO	-	2.25	-
TiO_2	1.80	2.24	-
SO_3	-	1.36	-
K_2O	-	0.49	-
Λοιπά	10.54	4.41	22.90

Αντίστοιχα στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τριών μελετών, που πραγματοποιήθηκαν στην Ελλάδα και στην Ιαπωνία, από την εφαρμογή της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες Χ φθορισμού σε ιπτάμενη τέφρα. Εξετάζοντας τα αποτελέσματά τους, παρατηρείται ότι στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην Ελλάδα, και έλαβαν δείγμα από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης, το οξείδιο του ασβεστίου κυριαρχεί στην ιπτάμενη τέφρα, και ειδικά στη μελέτη του Χριστόπουλου 2010, όπου ανέρχεται σε ποσοστό 89.20%. Αντίθετα, στη μελέτη των Sukandar et al., 2006, υψηλότερο ποσοστό καταλαμβάνει το οξείδιο του πυριτίου (39.50%), ενώ το οξείδιο του ασβεστίου, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της XRF αυτής της μελέτης, καταλαμβάνει ένα ποσοστό μόνο 12.60%. Η εξήγηση για αυτή τη μεγάλη διαφορά είναι, ότι στη μονάδα αποτέφρωσης από την οποία συλλέχθηκε το δείγμα από τους Χριστόπουλο, 2010 και Kougemitrou et al., 2011, κατά το στάδιο του καθαρισμού

της ιπτάμενης τέφρας, εντός του αντιδραστήρα διοχετεύεται υδροξείλιο του ασβεστίου σε υγρή φάση (υδράσβεστος), ενώ προφανώς η διαδικασία αυτή δεν λαμβάνει χώρα στη μονάδα αποτέφρωσης της Ιαπωνίας.

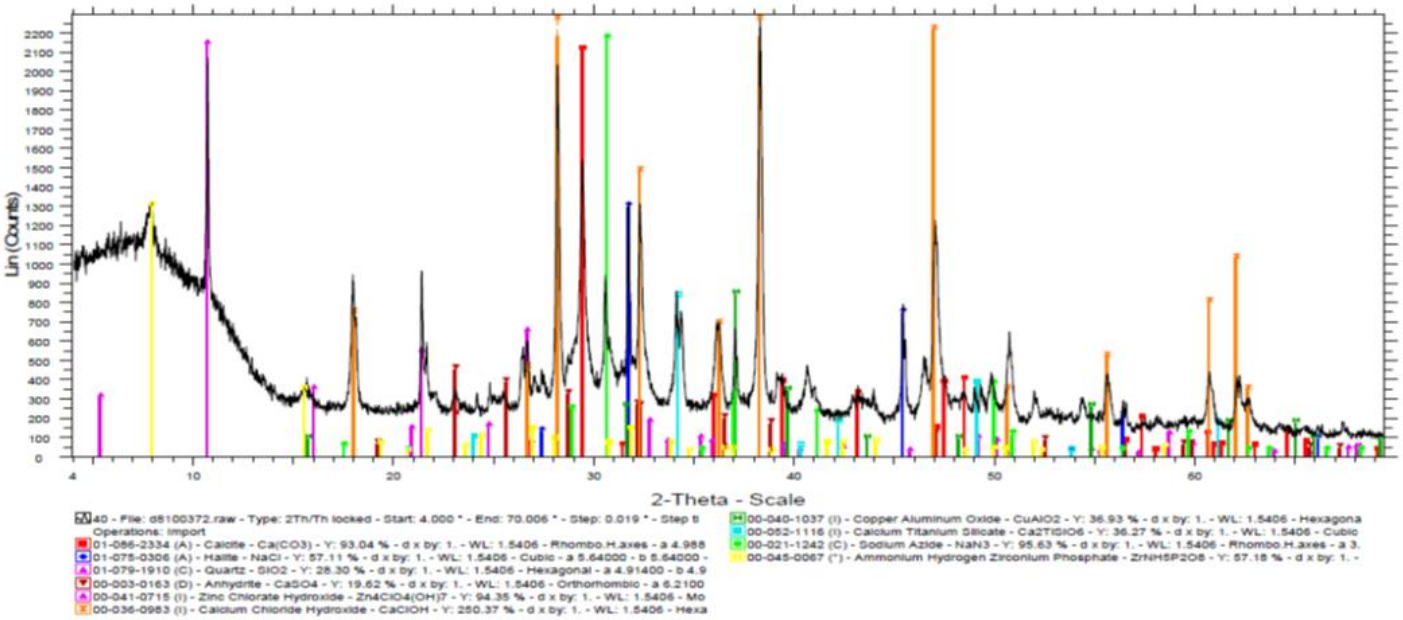
Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες –Χ φθορισμού σε ιπτάμενη τέφρα σε Ελλάδα και Ιαπωνία.

	Χριστόπουλος, 2010	Kougemitrou et al., 2011	Sukandar et al., 2006
Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)	Ποσοτική σύσταση (%)	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO_2	6.0	2.5	39.5
CaO	89.20	64	12.60
Na_2O	2.50	5.73	4.20
Al_2O_3	-	0.4	13.1
Fe_2O_3	0.30	0.5	6.2
MgO	1.0	0.6	5.60
BaO	-	-	-
TiO_2	-	0.04	2.80
SO_3	-	-	4.30
K_2O	-	-	3.70
Λοιπά	0.10	26.23	8.0

3.5. Ορυκτολογικές μελέτες σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα

Η ορυκτολογική μελέτη πραγματοποιείται στα δείγματα της νοσοκομειακής τέφρας με τη βοήθεια της μεθόδου XRD (X Ray Diffraction- Περιθλασιμετρία). Οι Kougemitros et al., 2011 και Χριστόπουλος, 2010, με βάση τα αποτελέσματα των μελετών τους, συμπέραναν ότι η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από άμορφες ουσίες χωρίς συγκεκριμένες κρυσταλλικές δομές. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές που παρατηρούνται στην υπολειμματική τέφρα είναι ο αλίτης και ο ανυδρίτης (Χριστόπουλος, 2010; Gidarakos et al., 2009). Επίσης, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται και από διάφορα οξείδια του πυριτίου όπως $Ca_5Cr_2SiO_{12}$, $KALSi_3O_8$, $Ca_2MgSi_2O_7$ και διάφορα άλλα, όπως $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_5Cr_3O_{12}$ και $CaOAl_2O_3$.

Σύμφωνα με τους Χριστόπουλο 2010 και Kougemitro et al., 2011, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από ασβεστίτη ($Ca(CO_3)$), αλίτη (NaCl), χαλαζία (SiO_2) και ανυδρίτη ($CaSO_4$).



Διάγραμμα 3.2. Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας (Χριστόπουλος, 2010).

3.6. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

Η υπολειμματική αλλά και η ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις διαφόρων βαρέων μετάλλων (Valavanidis et al., 2008; Zhao et al., 2010; Ibanez et al., 2008; Kuo et al., 1999). Σύμφωνα με τους Kuo et al., 1999, οι συγκεντρώσεις κάποιων βαρέων μετάλλων, όπως το χρώμιο και το νικέλιο, στη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων είναι, έως και 17 φορές, μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στη τέφρα αστικών στερεών αποβλήτων. Αυτές οι τεράστιες διαφορές στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μεταξύ των δύο ειδών τέφρας οφείλονται στη διαφορετική σύσταση που παρουσιάζουν τα νοσοκομειακά και αστικά στερεά απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Zhao et al., 2008, η υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr σε σύγκριση με την υπολειμματική τέφρα των αστικών στερεών αποβλήτων, ενώ η ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Ag, As, Bi, Ti, και Zn σε σύγκριση με την αντίστοιχη τέφρα στων αστικών. Όσον αφορά στην προέλευση των παραπάνω βαρέων μετάλλων στα δύο είδη νοσοκομειακής τέφρας, σύμφωνα με τους ίδιους, το Ag και As χρησιμοποιούνται σε κάποια φάρμακα, ενώ το Bi χρησιμοποιείται σε ιατρικές ποδιές. Επίσης, σύμφωνα με τους Kuo et al., 1999, ο Pb και Sn χρησιμοποιούνται σε μικρά ιατρικά εργαλεία, ενώ οι μεγάλες

συγκεντρώσεις Cr και Zn που έχουν μετρηθεί στην νοσοκομειακή τέφρα προέρχονται από την καύση πλαστικών, κυρίως, νοσοκομειακών απορριμμάτων (Shim et al., 2005). Τέλος, οι Kougemitro et al., 2011, τονίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην νοσοκομειακή υπολειμματική τέφρα είναι σαφώς μικρότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στην ιπτάμενη τέφρα.

4. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

4.1 Ιστορική αναδρομή

Γύρω στη δεκαετία του 1950, ο Glukhovskyγ, 1965, ανέφερε ότι για την κατασκευή κτιρίου μεγάλου ύψους στη Ρωσία χρησιμοποιήθηκαν αλκαλικώς ενεργοποιημένα συστήματα, που περιείχαν ένυδρες ασβεστο- πυριτικές και αργιλο- πυριτικές φάσεις. Σύμφωνα με τον ίδιο, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα και άλλες εντυπωσιακές ιδιότητες, ενώ αρχικά πήραν την ονομασία “soil silicates” (Krivenko και Kovalchuk, 2007).

Ο όρος ″γεωπολυμερές″ αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Davidovits στα μέσα της δεκαετίας του 1970 (Davidovits, 1994). Αργότερα, ο ίδιος μελετητής παρουσίασε μια ενδιαφέρουσα θεωρία, σύμφωνα με την οποία οι πυραμίδες στην αρχαία Αίγυπτο κατασκευάστηκαν μετά από επεξεργασία ασβεστόλιθου με νερό και ζεολιθικά υλικά. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκε ένα νέο υλικό που ονομάστηκε γεωπολυμερικό τσιμέντο (geopolymer cement) (Davidovits, 1999b). Ο ίδιος μάλιστα, συγκρίνοντας την % κατά βάρος σύσταση σε $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 και Na_2O των πυραμίδων του Χέοπα, του Χεφρήνου και του Τέτη με την αντίστοιχη ενός γεωπολυμερούς (Πίνακας 4.1), παρατήρησε ότι παρουσιάζουν εντυπωσιακή ομοιότητα (Davidovits, 1987). Παρόλα αυτά, η θεωρία αυτή, ακόμα και σήμερα, εξακολουθεί να προκαλεί πολλά ερωτήματα (Davidovits και Demortier, 1999δ).

Στη συνέχεια, οι ερευνητές στην προσπάθειά τους να παράγουν ένα μη εύφλεκτο ανόργανο πολυμερές, για τις ανάγκες προστασίας των σπιτιών στη Γαλλία μετά τις καταστροφικές πυρκαγιές, κατά το διάστημα 1970-1973, παρήγαγαν ένα μονόλιθο ανόργανο πολυμερές, το οποίο θεωρείται και το πρώτο γεωπολυμερές (Davidovits, 1994c).

Πίνακας 4.1. Χημικές % κατά βάρος συστάσεις των τριών πυραμίδων και του γεωπολυμερούς.

Χημικό στοιχείο	**Πυραμίδα**			**% κατά βάρος σύσταση γεωπολυμερούς**
	Χέοπα	Χεφρήνου	Τέτη	
$CaCO_3$	94	95	92	95
SiO_2	3.1	4	4.3	2.46
Al_2O_3	0.5	0.3-0.5	0.82	0.49
Na_2O	0.18	0.2-0.3	0.18	0.15

Μέχρι και σήμερα πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τον γεωπολυμερισμό. Ωστόσο, το γεγονός ότι πολλοί μελετητές εισάγουν νέες ονομασίες στα υλικά που παράγουν, όπως αλκαλικώς ενεργοποιημένο τσιμέντο (Palomo και Palacio, 2003), υδροκεραμικο τσιμέντο (Bao et al., 2005), ανόργανο πολυμερές τσιμέντο (Sofi et al., 2007), γεωτσιμέντο (Krivenko και Kovalchuk, 2007), δημιουργεί σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλες οι ονοματολογίες βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο (Davidovits, 2005β).

Τα τελευταία χρόνια, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει εστιάσει σε θέματα επαναχρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς (Lee, 2003). Πιο συγκεκριμένα, οι επιστήμονες προσπαθούν να επωφεληθούν από το γεωπολυμερισμό για την επαναχρησιμοποίηση των επικίνδυνων αποβλήτων, όπως η ιπτάμενη και η υπολειμματική τέφρα, η σκωρία κ.α, αλλά και την ταυτόχρονη ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν σε αυτά.

Αν και τα γεωπολυμερή όμως, έχουν αρχίσει να βρίσκουν διάφορες ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε πολλούς τομείς, η ευρεία χρήση τους είναι περιορισμένη, κυρίως λόγω της έλλειψης λεπτομερούς επιστημονικής έρευνας και κατανόησης, αλλά και του μεγάλου χρονικού διαστήματος που διαρκούν οι έρευνες αυτές (Perera et al., 2004). Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί, ότι και η βιομηχανία εμφανίζεται ιδιαίτερα διστακτική στην υιοθέτηση νέων τεχνολογιών και προϊόντων που σκοπό έχουν να αντικαταστήσουν τα υπάρχοντα (Komnitsas και Zaxaraki, 2007).

4.2 Φύση και διαδικασία σχηματισμού των γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τον Davidovits, 1999α, ″γεωσύνθεση″ είναι η επιστήμη της κατασκευής τεχνητών πετρωμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 ^{0}C, προκειμένου να παρατηρηθεί η μεταβολή κάποιων φυσικών χαρακτηριστικών τους, όπως είναι η σκληρότητα, η διάρκεια ζωής κλπ. Κατά τη διάρκεια της γεωσύνθεσης, άτομα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν προκειμένου να σχηματιστούν μόρια, τα οποία είναι χημικά και δομικά, συγκρίσιμα με εκείνα του δεσμού των φυσικών ορυκτών (Ζαχαράκη, 2005). Το υλικό που παράγεται μέσω της γεωσύνθεσης, το γεωπολυμερές, αποτελείται 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 (Duxson et al., 2007; Torgal et al., 2008α). Το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο, καθιστά αναγκαία την παρουσία κατιόντων K^+ ή Na^+, ώστε η γεωπολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα (Komnitsas και Zaxaraki, 2007; Xu et al., 2010) .

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χημική ονομασία των γεωπολυμερών είναι πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις (polysialates). Ο εμπειρικός τύπος του τζελ που σχηματίζεται, δίνεται ως $Mn((SiO2)z-AlO2)\ n.wH_2O$, όπου: το z λαμβάνει τις τιμές 1, 2 ή 3, το M είναι ένα μονοσθενές κατιόν όπως K^+ ή Na^+ και n είναι ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης (Hardjito et al., 2003).

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που καθορίζει, τόσο την τρισδιάστατη δομή, όσο και τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών είναι ο λόγος Si/Al. Στον Πίνακα 4.2 απεικονίζεται η μορφή των γεωπολυμερικών δομών για διάφορους λόγους Si/ Al, όπως επίσης και οι ιδιότητες και οι πιθανές εφαρμογές της κάθε δομής. Σύμφωνα με τη Ζαχαράκη, 2009, εάν οι τιμές του λόγου αυτού είναι 1, 2 ή 3 προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα., ενώ για τιμές του λόγου μεγαλύτερες του 15 προσδίδεται ένας πολυμερικός χαρακτήρας στο γεωπολυμερές.

Πίνακας 4.2. Ανάλυση γεωπολυμερών με βάσει τον λόγου Si/ Al της βασικής αργιλοπυριτικής αλυσίδας (Τεκίδης, 2011).

Γεωπολυμερές	Λόγος Si/ Al	Βασική Δομική Μονάδα	Γενικά
Polysialate PS	1	[-Si-O-Al-O]	Αποτελείται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου τα οποία είναι προϊόν της πολυσυμπύκνωσης του μονομερούς ορθο-sialate $(OH)_3$-Si-O-Al-$(OH)_3$
Poly (sialate-siloxo) PPS	2	[-Si-O-Al-O-Si-O-]	Θεωρείται πως είναι το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης του ορθο-sialate με το ορθοπυριτικό οξύ $Si(OH)_4$, ενώ εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και τρία κυκλικά ισόμορφα
Poly (sialate-disiloxo)	3	[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]	Θεωρούνται ως συμπύκνωση του ορθό-sialate

PSDS		με δύο-πυριτικά οξέα $Si(OH)_4$. Έχει τρία ισόμορφα , δύο γραμμικά, δύο διακλαδωμένα και δύο κυκλικά
Πυριτικόςσύνδεσμος, poly (sialate-multisiloxo)	>>3	Περιγράφει τη γέφυρα -Si-O-Al μεταξύ των δύο αλυσίδων polysialate. Η δομή που προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilico-aluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων σε μια sialate διασύνδεση [-Si-O-Al-O]. Η σύνδεση αυτή είναι είτε δυσδιάστατη είτε τρισδιάσταστη

Η διαδικασία σχηματισμού των γεωπολυμερών περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά αλλά και αλληλοεξαρτώμενα μεταξύ τους βήματα (Lancellotti et al., 2010). Πρόκειται για μια πολύπλοκη και με πολλά στάδια διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει τη διεργασία της διαλυτοποίησης, του επαναπροσανατολισμού, και της στερεοποίησης (Jaarsveld et al., 2002).Σύμφωνα με τη Ζαχαράκη, 2009, η οποία δίνει μια πιο λεπτομερή περιγραφή της διαδικασίας, αυτή αποτελείται από τα παρακάτω στάδια:

- διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων,
- μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates,
- πολυμερισμός μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης,
- σχηματισμός άμορφων έως ημι-κρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH,
- σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλο-πυριτικές ενώσεις,
- και τέλος, στερεοποίηση του αργιλο-πυριτικού gel

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι, παρόλο που οι διαδικασίες σχηματισμού γεωπολυμερών και ζεόλιθων παρουσιάζουν πολλά κοινά στοιχεία, εντούτοις διαφέρουν σε σημαντικό βαθμό. Αρχικά, και ίσως η πιο σημαντική διαφορά που παρουσιάζουν, έγκειται στη σύνθεση του αρχικού μίγματος. Οι χημικές αντιδράσεις των πρόδρομων ενώσεων που απαιτούνται για τη σύνθεση των ζεόλιθων είναι πιο πολύπλοκες, σε σχέση με εκείνες που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό πυριτικών ενώσεων που οδηγούν στο σχηματισμό γεωπολυμερών (Ζαχαράκη, 2009). Επιπλέον, αν και η χημική σύνθεσή τους είναι παρόμοια, ενώ οι ζεόλιθοι αποκτούν μια άκρως κρυσταλλική δομή, τα γεωπολυμερή παρουσιάζονται σαν ένα μίγμα άμορφου έως ημικρυσταλλικού τζελ (Palomo et al., 1999). Αυτό συμβαίνει διότι στα γεωπολυμερή, μόλις η αργιλο-πυριτική πρώτη ύλη αναμιχθεί με το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης, το μίγμα που προκύπτει, μετατρέπεται γρήγορα σε ένα σκληρό γεωπολυμερές και με αυτό τρόπο δεν παρέχεται ικανοποιητικός χρόνος στο μίγμα να αποκτήσει κρυσταλλική δομή, όπως συμβαίνει στην περίπτωση σχηματισμού των ζεολίθων (Komnitsas και Zaxaraki, 2007). Τέλος, σύμφωνα με τον Davidovits, 1991, τα γεωπολυμερή σταθεροποιούνται συνήθως σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ οι ζεόλιθοι σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται από 90-300^{0}C.

4.3 Σύνθεση γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τον Ikeda, 1998, για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με πληρωτικά υλικά και με το διάλυμα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες, χρησιμοποιούνται φυσικά (άργιλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα. Τα πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μίγμα. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει το διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου) και συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και το διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) (Phair, 2001).

4.3.1 Πρώτες ύλες

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός γεωπολυμερούς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα τελικά χαρακτηριστικά που αυτό θα παρουσιάζει (Khale και Chaudhary, 2007). Κάθε ποζολανική ένωση και πηγή πυριτίου ή αργιλίου, που εύκολα διαλύεται στο αλκαλικό διάλυμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την

παραγωγή γεωπολυμερών (Davidovits, 1991). Οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν βιομηχανικά απόβλητα, όπως σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, απόβλητα υαλουργίας ή ακόμη και φυσικά ορυκτά και πετρώματα (Swanepoel και Strydom, 2002).

Σύμφωνα με τους Duxson και Chaudhary 2007, τα γεωπολυμερή που προέρχονται από διαφορετικές πρώτες ύλες, μπορεί να μοιάζουν μακροσκοπικά, αλλά παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι Jaarsveld και Deventer, 2002, αναφέρουν ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες ενός γεωπολυμερούς, που προέρχεται από απόβλητα, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο και τη φύση του αποβλήτου. Οι ίδιοι ερευνητές επίσης, προσθέτουν ότι και η θερμική προϊστορία του υλικού, που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, επηρεάζει σημαντικά τα τελικά χαρακτηριστικά που θα παρουσιάζει το γεωπολυμερές.

Οι κυριότερες, και πιο συχνά χρησιμοποιημένες από τους μελετητές πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών, είναι ο καολινίτης- μετακαολινίτης, οι μεταλλουργικές σκωρίες και η ιπτάμενη και υπολειμματική τέφρα από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας.

4.3.1.1 Καολινίτης-Μετακαολινίτης

Ο καολινίτης οφείλει το όνομά του στον τόπο όπου εντοπίζεται (Kao-Ling, Jianxi, Κίνα) και είναι ένα κοινό φυλλοπυριτικό ορυκτό (Ζαχαράκη, 2005). Θεωρείται μαλακό ορυκτό και το χρώμα του είναι συνήθως μεταλλικό άσπρο, αν και σε πολλά μέρη του κόσμου είναι πορτοκαλοκόκκινο, λόγω του ότι περιέχει μεγάλες ποσότητες οξειδίου του σιδήρου (geopolymerhouses.wordpress.com/2011/06/13/kaolinitekaolin-clay). Η δομή του αποτελείται από στρώσεις τετραέδρων Si_2O_5 ενωμένες με στρώσεις οκταέδρων $Al_2(OH)_4$. Οι κυριότερες χρήσεις του, μέχρι σήμερα, είναι για την παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, στα ελαστικά και πλαστικά, δεδομένου ότι είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός (Ζαχαράκη, 2009). Ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits, ως πηγές αργιλο-πυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Davidovits, 1984). Μετά τον Davidovits πλήθος μελετητών έχουν ερευνήσει την παραγωγή γεωπολυμερών χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τον καολινίτη (Xu και Deventer, 2002α; Barbosa και Mackenzie, 2003α). Η παραγωγή γεωπολυμερών καλής

ποιότητας και υψηλής αντοχής με τη χρήση καολινίτη ως πρώτη ύλη είναι δυνατή (Cioffi et al., 2003). Οι Xu και Deventer, 2000$^{\alpha}$, διερεύνησαν τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών, χρησιμοποιώντας 16 διαφορετικά αργιλο-πυριτικά ορυκτά με προσθήκη καολινίτη και διαπιστώθηκε ότι για τα περισσότερα από αυτά, η προσθήκη του καολινίτη θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή ενός γεωπολυμερικού gel. Σημαντικά αποτελέσματα παρουσίασε και η μελέτη των Zibouche et al., 2009, οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση, που θα είχε στην παραγωγή γεωπολυμερών η πρόσμιξη δευτερευόντων υλικών, όπως ο ιλλίτης και ο χαλαζίας, με τον καολινίτη και κατέληξαν ότι οι προσμίξεις αυτές δεν επηρέασαν σημαντικά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Ενδιαφέρον επίσης, παρουσιάζουν και τα αποτελέσματα από τις μελέτες των Van Jaarsveld et al., 2002; Zaharaki, 2006, οι οποίοι τονίζουν ότι πιθανόν ένα μεγάλο ποσοστό της ποσότητας του καολινίτη, που χρησιμοποιείται να μην συμμετέχει στις αντιδράσεις σύνθεσης, καθώς η περιορισμένη αντιδραστικότητα του απαιτεί χρόνο ώστε να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να σχηματιστεί το τελικό τζελ.

Όσον αφορά στο μετακαολινίτη, αυτός προκύπτει μετά την έψηση του καολινίτη στους 700^{0}C για 4 ώρες (Lancellotti et al., 2010). Ο μετακαολινίτης αποτελείται ουσιαστικά από άνυδρο πυριτικό αργίλιο, που προκύπτει από τη θερμική επεξεργασία του καολινίτη (Alonso και Palomo, 2001b). Χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος, διότι βελτιώνει τη μηχανική αντοχή τους (Ambroise και Maximiliem, 1994). Οι Alonso και Palomo, 2001β, μελέτησαν τη βέλτιστη συγκέντρωση καυστικού νατρίου για την επίτευξη παραγωγής γεωπολυμερούς υψηλούς αντοχής και κατέληξαν ότι η αυτή ανέρχεται στα 10 Μ. Οι Barbosa et al., 2003α, με βάση τα αποτελέσματα της έρευνας που πραγματοποίησαν, συμπέραναν ότι μέσω της πρόσμιξης μετακαολινίτη με πυριτικό κάλιο είναι δυνατή η παραγωγή γεωπολυμερούς υψηλής θερμικής αντοχής. Ο Rovnaník, 2010, ο οποίος χρησιμοποιώντας μετακαολινίτη ως πρώτη ύλη, μελέτησε την επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του χρόνο γήρανσης στην αντοχή σε θλίψη του παραγόμενου γεωπολυμερούς, κατάφερε να παράγει γεωπολυμερές του οποίου η μέγιστη αντοχή έφτασε τα 62 MPa μετά από διάστημα 28 ημερών, ακόμα και όταν η έψηση του γεωπολυμερούς έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μειονέκτημα για τη χρήση του μετακαολινίτη, ως κύριο υλικό αποτελεί το συμπέρασμα των Habert et al., 2011, οι οποίοι τονίζουν ότι η παραγωγή

γεωπολυμερών, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τον μετακαολινίτη, έχει δυσμενέστερη επίδραση στο περιβάλλον από ότι αν για τη παραγωγή του γινόταν χρήση ιπτάμενης τέφρας ή σκωρίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι για την επίτευξη υψηλής αντοχής σε ένα γεωπολυμερές που έχει χρησιμοποιηθεί μετακαολινίτης απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα πυριτικού νατρίου από ότι απαιτείται για την παραγωγή αντίστοιχου γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας ή σκωρίας.

4.3.1.2 Βιομηχανικά και μεταλευτικά απόβλητα

Η παραγωγή γεωπολυμερών με χρήση βιομηχανικών υποπροϊόντων, όπως η σκωρία υψικαμίνου και η ιπτάμενη τέφρα, έχει μικρότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον, σε σύγκριση με το τσιμέντο, καθώς όχι μόνο πραγματοποιείται επαναχρησιμοποίηση των βιομηχανικών υποπροϊόντων για την παραγωγή ενός καινούριου υλικού με πολύ καλές ιδιότητες (Gartner, 2004), αλλά επίσης μειώνεται και η ενέργεια που θα χρειαζότανε για την επεξεργασία τους πριν εναποτεθούν στο περιβάλλον (Kawai et al., 2005). Επίσης, και τα οικονομικά οφέλη της χρήσης ενός φθηνού βιομηχανικού υποπροϊόντος αντί ενός άλλου, πιθανότατα δαπανηρού υλικού, είναι σαφώς μεγάλα (Songpiriyakij et al., 2010).

Όσον αφορά στη βιομηχανική τέφρα, αυτή διαχωρίζεται στην ιπτάμενη και στην υπολειμματική τέφρα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν διάφορα είδη τέφρας ανάλογα με το απόβλητο από το οποίο αυτή προέρχεται. Στη βιβλιογραφία οι περισσότεροι μελετητές έχουν ασχοληθεί με την τέφρα που παράγεται από την καύση άνθρακα για παραγωγή ενέργειας, ενώ λιγότεροι είναι αυτοί που έχουν μελετήσει τη χρήση τέφρας προερχόμενης από την καύση αστικών στερεών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια, πλήθος μελετητών έχει εστιάσει την προσοχή του στην παραγωγή γεωπολυμερών με χρήση διαφόρων ειδών ιπτάμενης τέφρας (Dombrowski et al., 2007; Hardjito et al., 2005; Kong και Sanjayan, 2010; Lee και Deventer, 2002; Olivia et al., 2008; Sathonsaowaphak et al., 2009). Η ιπτάμενη τέφρα γενικά περιέχει υψηλό ποσοστό πυριτίου και αργιλίου και ως εκ τούτου είναι κατάλληλη για να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την κατασκευή γεωπολυμερών (Rattanasak και Chindaprasirt, 2009). Η χημική σύνθεσή της, όπως είναι αναμενόμενο, εξαρτάται από τη χημική σύνθεση του υλικού, από την καύση του οποίου, προέρχεται. Γενικά όμως αποτελείται από μικρά σωματίδια οξειδίων και ενώσεων, όπως χαλαζίας, αιματίτης,

μουλίτης και άμορφα σωματίδια (Dombrowski et al., 2007). Σύμφωνα με το Rangan, 2007, τα γεωπολυμερή που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε θλίψη, εξαιρετική αντοχή σε περίπτωση επαφής με θειικές ενώσεις, ικανοποιητική αντοχή σε περίπτωση επαφής με διάφορα οξέα, χαμηλή παραμόρφωση και ελάχιστη συρρίκνωση κατά τη ξήρανσή τους.

Σε αντίθεση με την ιπτάμενη τέφρα που τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί ευρέως, λίγοι είναι οι επιστήμονες που έχουν ασχοληθεί με τη σύνθεση γεωπολυμερών από υπολειμματική τέφρα (Chindaprasirt et al., 2009; Slavik et al., 2008; Topcu και Toprak, 2011; Sata et al., 2012; Sathonsaowaphak et al., 2009). Η υπολειμματική τέφρα, η οποία έχει παρεμφερή χημικά συστατικά με την ιπτάμενη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή γεωπολυμερών (Chindaprasirt et al., 2009). Είναι ένα βιομηχανικό υποπροϊόν, η χημική σύσταση του οποίου βοηθάει στο να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή γεωπολυμερών (Bednarik et al., 2000). Επίσης, η παραμονή της υπολειμματικής τέφρας για πολλές ώρες σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για τη θερμική ενεργοποίηση του καολινίτη κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του γεωπολυμερούς (Subaer και Riessen, 2007). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Slavik et al., 2008, είναι δυνατή η παραγωγή γεωπολυμερούς χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ακόμα και πρόσμιξη καολινίτη και υπολειμματικής τέφρας. Σύμφωνα μάλιστα με τους Topcu και Toprak, 2011, τα γεωπολυμερή που παράγονται χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υπολειμματική τέφρα παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή αντοχή, ή οποία κυμαίνεται από 24-58 MPa.

Παρά όμως το γεγονός ότι η υπολειμματική και η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν παρεμφερείς μηχανικές ιδιότητες, τα φυσικά τους χαρακτηριστικά διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό, ακόμα και αν τα δύο είδη τέφρας προέρχονται από την καύση ίδιου υλικού. Η υπολειμματική τέφρα παρουσιάζει μεγαλύτερη κοκκομετρία από ότι η ιπτάμενη τέφρα και για το λόγο αυτό πριν χρησιμοποιηθεί κρίνεται αναγκαία η κονιορτοποίησή της (Slavik et al., 2008)

Η σκωρία αποτελεί παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και προκύπτει μετά από στερεοποίηση της ρευστής φάσης, η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο στις καμίνους. Τα κυριότερα είδη σκωρίας είναι η σκωρία σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag), η οποία παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους σε μονάδες παραγωγής χάλυβα, η σκωρία υψικαμίνων (blast furnace slag), η οποία παράγεται ως παραπροϊόν

κατά την ανάμιξη μεταλλεύματος σιδήρου, συλλιπασμάτων (ασβεστόλιθος, δολομίτης) και κωκ, και η σκωρία χαλυβουργίας (steel slag), η οποία σχηματίζεται όταν η άσβεστος αντιδρά με μετάλλευμα σιδήρου, scrap ή και άλλα συστατικά στην κάμινο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στις περισσότερες μελέτες όμως που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, οι μελετητές έχουν χρησιμοποιήσει σκωρία υψικαμίνων. Μακροπρόθεσμες έρευνες και πολλές πρακτικές εφαρμογές αποδεικνύουν, ότι το συγκεκριμένο είδος σκωρίας είναι ιδιαίτερα οικονομικό, φιλικό προς το περιβάλλον, και παρουσιάζει ιδιαίτερα σημαντική χημική αντοχή (Mozgawa και Deja, 2009). Σύμφωνα με τη Ζαχαράκη, 2009, η πιο συνηθισμένη εφαρμογή για την αξιοποίησή της είναι η παραγωγή τσιμέντου Portland, ενώ οι υπόλοιπες τεράστιες ποσότητες διατίθενται, είτε σε επιφανειακούς χώρους διάθεσης, είτε στον πυθμένα των θαλασσών, με αποτέλεσμα τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Τα τελευταία χρόνια πάντως πλήθος ερευνητών έχουν μελετήσει τη δυνατότητα παραγωγής γεωπολυμερών χρησιμοποιώντας, ως πρώτη ύλη, μια πρόσμιξη από σκωρία υψικαμίνου και καολινίτη ή μετακαολινίτη (Lecomte et al., 2003; Yunsheng et al., 2007), ενώ πολλοί άλλοι έχουν εστιάσει την προσοχή τους στη μέτρηση των βαρέων μετάλλων, που παρατηρούνται στα γεωπολυμερή, που παράγονται από σκωρία (Qian et al., 2003; Wang και Yan, 2004). Οι Cheng και Chiu, 2003, χρησιμοποιώντας σκωρία υψικαμίνου παρατήρησαν ότι η αντοχή σε θλίψη μπορεί να φτάσει τα 79 MPa.

4.4. Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Κάποιες από αυτές είναι η υψηλή μηχανική αντοχή σε θλίψη και κάμψη, η χαμηλή θερμική διαστολή σε θερμοκρασίες έως και 800^0C, η σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε υδάτινο και όξινο περιβάλλον, ενώ τέλος παρουσιάζουν και υψηλή σκληρότητα κατά Mohs (Swanepoel και Strydom, 2002). Σύμφωνα με τις ιδιότητες αυτές τα γεωπολυμερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς τομείς και εφαρμογές, όπως είναι ο τομέας των κατασκευών και της παραγωγής δομικών υλικών, δεδομένου ότι οι ιδιότητες που παρουσιάζουν είναι εφάμιλλες ή και καλύτερες αντίστοιχων ιδιοτήτων αρκετών συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στους τομείς αυτούς. Επιπλέον, τα γεωπολυμερή έχουν να επιδείξουν και συγκριτικά

πλεονεκτήματα έναντι αρκετών συμβατικών υλικών, όπως είναι τα χαμηλό κόστος παραγωγής και οι ελάχιστες απαιτήσεις σε ενέργεια (Γιαννοπούλου, 2008).

Στη συνέχεια παρατίθενται οι κυριότερες εφαρμογές των γεωπολυμερών. Αρχικά, λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητας τους, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μήτρων και εργαλείων για την ανάπτυξη των μαχητικών αεροπλάνων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εταιρεία Northrop Aviation, η οποία χρησιμοποιεί ένα συνθετικό γεωπολυμερές πρωτότυπο εργαλείο για την βιομηχανική παραγωγή συνθετικού άνθρακα/ APC2 για την κατασκευή βομβαρδιστικών αεροπλάνων Dassault Rafale (www.geopolymer.org).

Ακόμα, πολλά γαλλικά και αγγλικά πυρηνικά εργοστάσια, εκμεταλλευόμενα τις θερμομονωτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή, έχουν εξοπλίσει τις εγκαταστάσεις τους με φίλτρα αέρα, στα οποία οι αρμοί και οι στεγανωτικές ουσίες έχουν προέλθει από γεωπολυμερή προσφεροντάς τους με αυτό τον τρόπο προστασία έως τους 1200 ^{0}C (Κακάλη και Παναγιωτοπούλου, 2009). Επίσης, ήδη από το 1994-1995, η Mild Seven Benetton Ford σχεδίασε μία «θερμική ασπίδα» από σύνθετο άνθρακα/ γεωπολυμερές, το οποίο αντικατέστησε το τιτάνιο κοντά στην περιοχή της εξάτμισης των αυτοκινήτων, ενώ από το 2004 η εταιρεία κατασκευής αυτοκινήτων Porsche κατασκευάζει σωλήνες εξάτμισης από γεωπολυμερή σύνθετα υλικά (Κακάλη και Παναγιωτοπούλου, 2009). Τέλος, η Ομοσπονδιακή Διοίκηση Αεροπορίας των Ηνωμένων Πολιτειών (F.A.A.) από το 1994 έχει επιλέξει γεωπολυμερές σαν βέλτιστο υλικό για ελαχιστοποίηση της πιθανότητας εκδήλωσης φωτιάς σε αεροσκάφη σε περίπτωση έκρηξης.

Όσον αφορά στον τομέα των αποβλήτων, πολλοί χώροι υγειονομικής ταφής υπολειμμάτων χρησιμοποιούν τα γεωπολυμερή για την επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, όπου απαιτείται μιας υψηλής αντοχής δομή με σκοπό να αποτραπεί η επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργηθεί ένα στερεό και ασφαλές κάλυμμα, το οποίο να μπορεί να συμβάλει στην αξιοποίηση αυτών των περιοχών ακόμη και για οικοδομική δραστηριότητα (Ζαχαράκη, 2009). Επιπλέον, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ασυνεχών οριζόντιων φραγμών σε μάζες αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων που αποτίθενται η μια πάνω στην άλλη.

Τέλος, ένας τελευταίος τομέας εφαρμογής των γεωπολυμερών συνδέεται άμεσα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τους (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων). Μέσω της διαδικασίας παραγωγής επιτυγχάνεται, αφενός η ακινητοποίηση των διαφόρων βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα επικίνδυνα απόβλητα, αλλά ταυτόχρονα αποτελούν και ένα φθηνό και εύκολο τρόπο επαναχρησιμοποιησής τους.

4.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μονοαξονική αντοχή σε θλίψη

Οι μετρήσεις σε αντοχή σε θλίψη χρησιμοποιούνται από πολλούς ερευνητές ως ένας δείκτης επιτυχίας του γεωπολυμερισμού (Komnitsas και Zaxaraki., 2007). Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι αποτελεί μία μέθοδο απλή και με χαμηλό κόστος, ενώ η προβλεπόμενη υψηλή αντοχή τους, αποτελεί πρωταρχικό μέτρο χρησιμότητας του υλικού αυτού σε διάφορες εφαρμογές του κλάδου των κατασκευών (Provis et al., 2005).

Η αντοχή των γεωπολυμερών εξαρτάται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, όπως η συγκέντρωση του διαλύματος του υδροξυλίου του αλκαλίου, ο χρόνος και η θερμοκρασία ωρίμανσης, η περιεκτικότητα του γεωπολυμερούς σε νερό, καθώς και από διάφορους άλλους λόγους οξειδίων, όπως SiO_2/Al_2O_3.

Ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο την αντοχή των γεωπολυμερών είναι ο λόγος των οξειδίων SiO_2/Al_2O_3 (Τεκίδης και Κακάλη, 2011). Οι Silva et al., 2007 επισημαίνουν ότι σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες ενός γεωπολυμερούς, μπορούν να παρουσιαστούν εάν επηρεαστούν, έστω και ελάχιστα, οι συγκεντρώσεις του Si και Al κατά τη σύνθεσή του. Μια αύξηση στην αρχική περιεκτικότητα του οξειδίου στο μίγμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής των τελικών δοκιμίων (De Silva και Sagoe-Crenstil, 2008). Η αύξηση που παρατηρείται από την αύξηση του λόγου αυτού, σύμφωνα με τους Songpiriyakij et al., 2010, εξηγείται από το γεγονός ότι, καθώς το μίγμα εμπλουτίζεται από μεγαλύτερες ποσότητες πυριτίου οι δεσμοί μεταξύ των Si–O–Si γίνονται πιο ισχυροί. Η βέλτιστη αντοχή για ένα γεωπολυμερές επιτυγχάνεται, όταν ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 λαμβάνει τιμές από 3.3 έως και 3.8 (De Silva et al., 2007; Khale και Chaudhary, 2007). Θα πρέπει να τονιστεί ότι ενδεχόμενη περίσσεια πυριτίου στο μίγμα, προκαλεί μείωση της αντοχής των δοκιμίων. Σύμφωνα με τη Γιαννοπούλου, 2008, η ευεργετική δράση του διαλυμένου SiO2 στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών περιορίζεται από το ιξώδες του πολφού, που σχηματίζεται

από τη σύνθεσή τους κατά την ανάμειξη της υγρής και στερεής φάσης. Μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας των γεωπολυμερών σε SiO2, συνεπάγεται ουσιαστικά με την αύξηση του ιξώδους του πολφού, που σχηματίζεται, καθιστώντας δύσκολη την κατεργασία του και τη μολφοποίησή του.

Η αντοχή ενός γεωπολυμερούς εξαρτάται επίσης και από τη συγκέντρωση του διαλύματος του υδροξυλίου του αλκαλίου, που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του. Η συγκέντρωσή του είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει το γεωπολυμερισμό (Puertas et al., 2000). Πιο συγκεκριμένα, για ένα εύρος συγκέντρωσης αλκαλίου από 4-12 M, όσο αυξάνεται η συγκέτρωσή του, τόσο αυξάνεται και η αντοχή του γεωπολυμερούς (Wang et al., 2005). Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Sathonsaowaphak et al., 2009, οι οποίοι μελετώντας την επίδραση της συγκέντρωσης του αλκαλίου για ένα εύρος τιμών από 5-15 M, συμπέραναν ότι το παραγόμενο γεωπολυμερές εμφάνιζε τη μεγαλύτερη αντοχή του, όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αλκαλίου συγκέντρωσης από 7,5-12,5 M. Άλλοι ερευνητές που μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωση του καυστικού νατρίου ή καλίου στην αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών, κατέληξαν ότι η μέγιστη αντοχή του επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση 10 M (Rattanasak και Chindaprasirt, 2009; Chindaprasirt κ.α, 2009). Σύμφωνα με τους Rattanasak και Chindaprasirt, 2009, όταν η συγκέντρωση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του γεωπολυμερούς λάβει τιμές μεγαλύτερες του 12 M, η αντοχή του μειώνεται αισθητά λόγω της μεγάλης ποσότητας των ιόντων αλκαλίου σε αυτό.

Επιπλέον, παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή των γεωπολυμερών, είναι ο χρόνος αλλά και η θερμοκρασία ωρίμανσης. Οι Miller et al.,. 2005, μελετώντας ένα ευρύ φάσμα χρόνων θέρμανσης αλλά και θερμοκρασίας ωρίμανσης, κατέληξαν ότι, οι δύο αυτοί παράγοντες επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών.

Η θερμοκρασία ωρίμανσης των γεωπολυμερών, ως παράγοντας επηρεασμού της αντοχής του, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια. Το εύρος θερμοκρασιών που έχει μελετηθεί κυμαίνεται από θερμοκρασία περιβάλλοντος, δηλαδή 28°C έως και 90°C . Σύμφωνα με τους Puertas et al., 2000, η ωρίμανση ενός γεωπολυμερούς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μια ιδιαίτερα αργή διαδικασία. Όμως, καθώς η θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται, οι αντιδράσεις γεωπολυμερισμού

πραγματοποιούνται σε μικρότερο χρονικό διάστημα (Hardjito et al., 2003). Πιο συγκεκριμένα, για θερμοκρασίες ωρίμανσης από 40- 95 °C, οι διεργασίες του γεωπολυμερισμού βελτιώνονται, άρα παρατηρείται και χαρακτηριστική αύξηση της αντοχής ενός γεωπολυμερούς (Chindaprasirt et al., 2007; Panias et al., 2007; Bakharev et al., 2005).

Όσον αφορά στο χρόνο θέρμανσης των γεωπολυμερών, διάφοροι μελετητές υποστηρίζουν ότι, μετά το πέρας των πρώτων 48 ωρών θέρμανσης του γεωπολυμερούς η αύξηση της αντοχής του είναι αμελητέα (Martinez-Ramirez et al., 2001; Hardjito et al., 2003). Μάλιστα, η παραμονή του παραγόμενου γεωπολυμερούς σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο διάστημα μειώνει την αντοχή του, καθώς αρχίζει να παρατηρείται αφυδάτωση και συρρίκνωση του μεγέθους του με ταυτόχρονη εμφάνιση ρωγμών στο εσωτερικό τμήμα της επιφάνειάς του (Jaarsveld et al., 2002). Αντίθετα, σύμφωνα με τους Palomo και Palacios., 2003, είναι δυνατή η παραγωγή γεωπολυμερούς, που παρουσιάζει αντοχή 45MPa μετά από χρόνο ωρίμανσης μόλις 24 ωρών.

Επίσης, σύμφωνα και με τη διεθνή βιβλιογραφία, η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται κατά τα στάδια κατασκευής ενός γεωπολυμερούς, επιδρά σημαντικά στην τελική αντοχή, που θα παρουσιάσει. Τα γεωπολυμερή περιέχουν μια σχετικά μεγάλη ποσότητα νερού σε πόρους, γεγονός που ευθύνεται για τις χαμηλές θερμοκρασίες, που απαιτούνται για τη σταθεροποίηση της δομής τους (Barbosa και Mackenzie, 2003b). Μόλις η ποσότητα αυτή του νερού εξατμιστεί, αρχίζουν να αποκτούν δομή, ενώ σύμφωνα και με τους Duxson et al., 2007α, η εξάτμιση του νερού των πόρων μπορεί να συσχετιστεί και με τη συρρίκνωση του μεγέθους τους. Τέλος, σύμφωνα με τους Perera et al., 2007, η ταχεία ξήρανση κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης θα πρέπει να αποφεύγεται και είναι προτιμότερη αυτή να πραγματοποιείται σε συνθήκες υγρασίας 30% ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία ρωγμών.

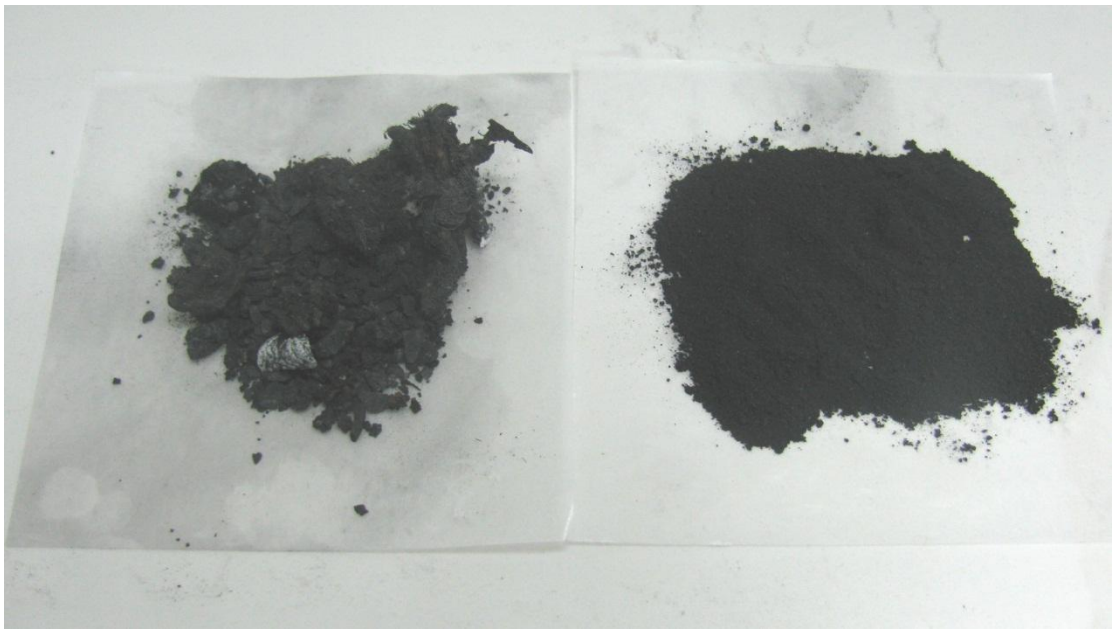
Ένας τελευταίος παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή των γεωπολυμερών, είναι η προσθήκη ποσότητας μετακαολινίτη κατά το στάδιο της κατασκευής του. Η αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται με την προσθήκη μετακαολινίτη (Swanepoel και Strydom, 2002). Ο λόγος που συμβαίνει αυτό, είναι ότι η ποσότητα μετακαολινίτη

που χρησιμοποιείται τροφοδοτεί το μίγμα με περισσότερες μορφές τζελ αργιλίου, άρα επιτυγχάνεται και μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού.

5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1. Πρώτες ύλες

Η υπολειμματική και η ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, προήλθαν από την εταιρεία Αποτεφρωτήρας Α.Ε. Αρχικά, το σύνολο της ποσότητας της υπολειμματικής τέφρας τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 105±3^{0}C, μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος της. Στη συνέχεια, και αφού τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα, δηλαδή σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβησή της, μέχρι το τελικό της κοκκομετρικό κλάσμα να γίνει μικρότερο από 100 μm. Όσον αφορά στην ιπτάμενη τέφρα, η λειοτρίβησή της δεν θεωρήθηκε αναγκαία καθώς, σύμφωνα με το Χριστόπουλο 2010, το 96% της μάζας της παρουσιάζει κοκκομετρικό κλάσμα από 63 έως 125 μm, μέγεθος που θεωρήθηκε ιδιαίτερα ικανοποιητικό για τη κατασκευή των γεωπολυμερών.



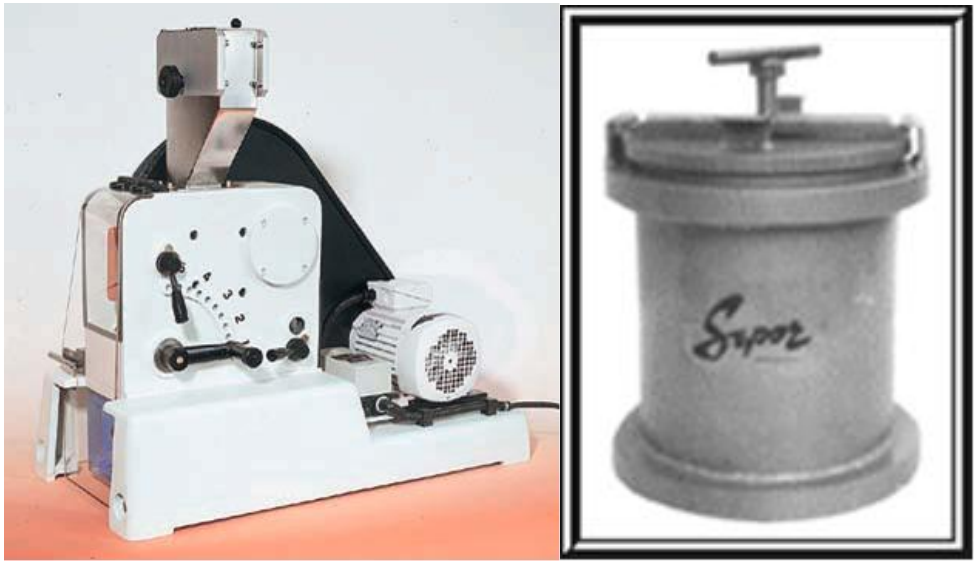
Εικόνα 5.1. Η υπολειμματική τέφρα πριν και μετά την επεξεργασία της.

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζεται το σύνολο των πρώτων υλών, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καθώς και η προέλευσή τους.

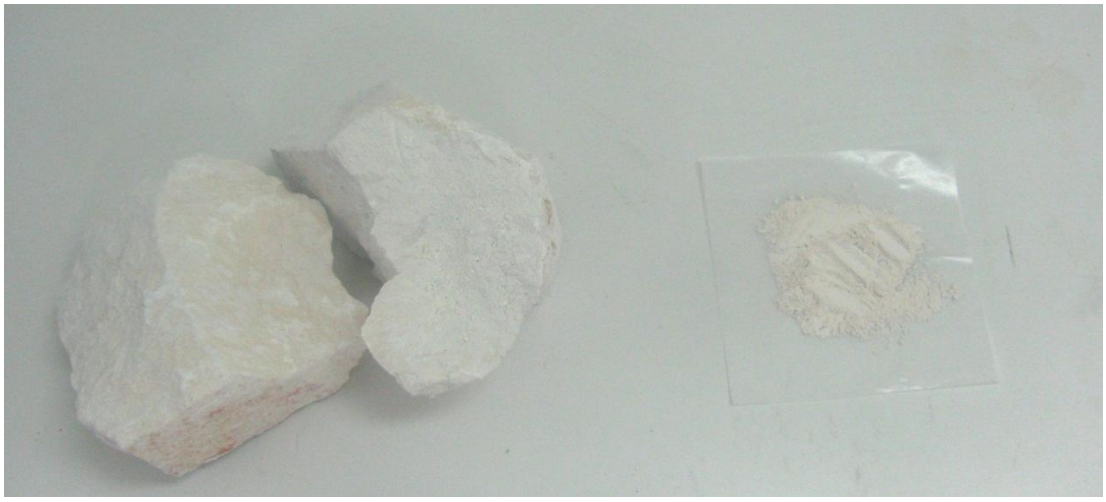
Πίνακας 5.1. Πρώτες ύλες.

Πρώτες ύλες	Προέλευση
Υπολειμματική τέφρα	Αποτεφρωτήρας Α.Ε.
Ιπτάμενη τέφρα	Αποτεφρωτήρας Α.Ε
Καολίνη	S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.
Καυστικό νάτριο	Fluka
Πυριτικό νάτριο	ALDRICH
Ανθρακικό ασβέστιο	Riedel de haen

Αξίζει να σημειωθεί, ότι ιδιαίτερη επεξεργασία υπέστη και η ποσότητα του καολινίτη με σκοπό τη μείωση της κοκκομετρίας του και τη μετατροπή του σε μετακαολινίτη. Αρχικά, η μείωση της κοκκομετρίας του επετεύχθη με τη διαδοχική χρήση των οργάνων του εργαστηρίου εμπλουτισμού μεταλλευμάτων: σιαγωνοτός σπαστήρας (Jaw crusher) τύπου FRITSCH pulverisette 1 (κοκκομετρία μικρότερη από 1 mm) και εργαστηριακός σφαιρόμυλος ασυνεχούς λειτουργίας τύπου Sepor, ο οποίος συνοδευόταν με ένα σύστημα τριών περιστρεφόμενων κυλίνδρων (Sepor drive rolls), ώστε η τελική κοκκομετρία του υλικού να μην ξεπερνάει τα 100 μm. Τέλος, για την μετατροπή του καολινίτη σε μετακαολινίτη, αυτός θερμάνθηκε στους 700^0 C για 4 ώρες (Lancellotti et al., 2009).



Εικόνα 5.2. Εργαστηριακός σπαστήρας και σφαιρόμυλος.



Εικόνα 5.3. Αρχική μορφή καολινίτη και η τελική μετατροπή του σε μετακαολινίτη με κοκκομετρία μικρότερη των 100 μm.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμές με σκοπό την εύρεση της κατάλληλης αναλογίας χρήσης των υλικών. Στη διαδικασία αυτή καθοριστικό ρόλο διαδραμάτισε ο πίνακας 5.2, όπου παρουσιάζονται οι ποιοτικές και ποσοτικές αναλογίες των διαφόρων οξειδίων στην υπολειμματική τέφρα, και ο οποίος προέκυψε μέσω της μεθόδου XRF.

Πίνακας 5.2. Ποιοτική και ποσοτική σύσταση των οξειδίων στην υπολειμματική τέφρα.

Ποιοτική σύσταση	**Ποσοτική σύσταση (%)**
SiO_2	39,74
CaO	27,77
Na_2O	9,13
Al_2O_3	5,16
Fe_2O_3	4,53
MgO	2,92
BaO	2,25
TiO_2	2,24
SO_3	1,36
K_2O	0,49
Λοιπά	4,41

Με βάση τον πίνακα 5.2 αλλά και τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, αποφασίστηκαν οι τέσσερις σειρές πειραμάτων, που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Κάθε σειρά περιλαμβάνει 3 διαφορετικές αναλογίες τέφρας, ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη, ενώ για κάθε διαφορετική αναλογία αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί έλεγχος της αντοχής των δοκιμίων μετά από διάστημα 7 και 28 ημερών. Στον πίνακα 5.3 γίνεται αναλυτική παρουσίαση των σειρών των πειραμάτων, που πραγματοποιήθηκαν, ενώ ο πίνακας 5.4 παρουσιάζει την κατά βάρος σύσταση των γεωπολυμερών.

Πίνακας 5.3. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων.

Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων						
α/α	Υλικό	Ποσοστό τέφρας ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη %	Θερμοκρασία θέρμανσης (^{0}C)	Χρόνος θέρμανσης (Ώρες)	Χρόνος γήρανσης (Ημέρες)	Συγκέντρωση NaOH (M)
1	Υπολειμματική τέφρα	20	55	24	7	10
2	Υπολειμματική τέφρα	20	55	24	28	10
3	Υπολειμματική τέφρα	30	55	24	7	10
4	Υπολειμματική τέφρα	30	55	24	28	10
5	Υπολειμματική τέφρα	50	55	24	7	10
6	Υπολειμματική τέφρα	50	55	24	28	10
7	Υπολειμματική τέφρα + προσθήκη ανθρ. ασβεστίου	20	55	24	7	10
8	Υπολειμματική τέφρα+	20	55	24	28	10

	προσθήκη ανθρ. ασβεστίου					
9	Υπολειμματική τέφρα+ προσθήκη ανθρ. ασβεστίου	30	55	24	7	10
10	Υπολειμματική τέφρα+ προσθήκη ανθρ. ασβεστίου	30	55	24	28	10
11	Υπολειμματική τέφρα+ προσθήκη ανθρ. ασβεστίου	50	55	24	7	10
12	Υπολειμματική τέφρα+ προσθήκη ανθρ. ασβεστίου	50	55	24	28	10
13	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (75-25%)	20	55	24	7	10
14	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (75-25%)	20	55	24	28	10
15	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (75-25%)	30	55	24	7	10
16	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (75-25%)	30	55	24	28	10
17	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (75-25%)	50	55	24	7	10
18	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (75-25%)	50	55	24	28	10

19	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (50-50%)	20	55	24	7	10
20	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (50-50%)	20	55	24	28	10
21	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (50-50%)	30	55	24	7	10
22	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (50-50%)	30	55	24	28	10
23	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (50-50%)	50	55	24	7	10
24	Υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα (50-50%)	50	55	24	28	10

Πίνακας 5.4. Κατά βάρος σύσταση των γεωπολυμερών.

Σειρές πειραμάτων	Πρώτες ύλες	% κατά βάρος σύσταση
Σειρά 1	Υπολειμματική τέφρα	8,03
	Πυριτικό νάτριο	18,75
	Καυστικό νάτριο	12,94
	Μετακαολινίτης	40,17
	Νερό	20,08
Σειρά 2	Υπολειμματική τέφρα	7,43
	Πυριτικό νάτριο	17,37
	Καυστικό νάτριο	11,98

	Μετακαολινίτης	37,19
	Νερό	18,59
	Ανθρακικό ασβέστιο	7,43
Σειρά 3	Υπολειμματική τέφρα	6,00
	Πυριτικό νάτριο	18,70
	Καυστικό νάτριο	12,94
	Μετακαολινίτης	40,17
	Νερό	20,08
	Ιπτάμενη τέφρα	2,00
Σειρά 4	Υπολειμματική τέφρα	4,00
	Πυριτικό νάτριο	18,75
	Καυστικό νάτριο	12,94
	Μετακαολινίτης	20,08
	Νερό	20,08
	Ιπτάμενη τέφρα	4,00

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί, ότι η χρήση του πυριτικού νατρίου και του μετακαολινίτη στη σύνθεση των γεωπολυμερών, έγινε λόγω της θετικής επίδρασης που έχουν στην αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών (Andini et al., 2008; Xu και Deventer, 2002α). Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα του πυριτικού νατρίου δρα ως συνδετικό υλικό, με αποτέλεσμα οι δομές που προκύπτουν, να είναι πιο συνεκτικές. Επιπλέον, προσφέρει διαλυτές πυριτικές ενώσεις, ενισχύοντας τη δημιουργία των δεσμών Si-O-Al, βελτιώνοντας με αυτό το τρόπο την πλαστικότητα του μίγματος και την αντοχή των τελικών προϊόντων (Andini et al., 2008). Όσον αφορά στο μετακαολινίτη, επιλέχτηκε, έναντι του καολινίτη, καθώς η έψηση του δεύτερου

μετατρέπει τα οκταεδρικά στρώματα Al σε μια πιο ενεργή τετραεδρική μορφή, μέσω της οποίας διαλυτοποιούνται πιο εύκολα, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της αντοχής των παραγόμενων δοκιμίων (Xu και Deventer, 2002α).

Επίσης, η θερμοκρασία (Chindaprasirt et al., 2007; Panias et al., 2007) και ο χρόνος θέρμανσης (Palomo και Fuente, 2003), όπως και η συγκέντρωση του καυστικού νατρίου (Rattanasak και Chindaprasirt et al., 2009; Chindaprasirt et al., 2009) αποτελούν κάποιους από τους πιο βασικούς παράγοντες, που επηρεάζουν την αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών και επιλέχτηκαν ιδιαίτερα προσεχτικά και μετά από μεγάλο αριθμό δοκιμών.

Όσον αφορά στη δεύτερη, τρίτη και τέταρτη σειρά των πειραμάτων, η μεν τρίτη και τέταρτη σειρά επιλέχθηκαν, γιατί αποτελούν έναν πολύ ενδιαφέρον τρόπο ταυτόχρονης διάθεσης και επεξεργασίας της υπολειμματικής και ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας, ο οποίος δεν έχει μελετηθεί μέχρι στιγμής, ενώ η τέταρτη σειρά επιλέχθηκε γιατί έχει παρατηρηθεί ότι, είτε μέσω της προσθήκης ασβεστίου (Temuujin et al., 2009; Yip et al., 2005), είτε μέσω της προσθήκης τέφρας με υψηλά ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου (Tho-in et al., 2012), η αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται, χωρίς ωστόσο να είναι ξεκάθαρο γιατί και πώς η παρουσία ασβεστίου διαδραματίζει τόσο σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων τους.

5.2. Χαρακτηρισμός υπολειμματικής τέφρας

5.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.1, αφού έγινε η παραλαβή της ποσότητας της υπολειμματικής τέφρας από την μονάδα αποτέφρωσης, κρίθηκε αναγκαία η μέτρηση και η απομάκρυνση από αυτήν της υγρασίας. Η υπολειμματική τεφρά ήταν διαχωρισμένη σε κλειστά δοχεία του 1 L. Η διαδικασία της μέτρησης του προσδιορισμού της υγρασίας στην υπολειμματική τέφρα είχε ως εξής:

- Αρχικά αφαιρέθηκε η υπολειμματική τέφρα από το κάθε δοχείο και ακολούθησε μέτρηση του βάρους της με τη βοήθεια ζυγού μάρκας AND, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και κατώτερη τιμή μέτρησης την 0,0001gr.

- Στη συνέχεια, η ποσότητα αυτή της τέφρας τοποθετήθηκε στο φούρνο σε θερμοκρασία 105 ± 3^0 C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος της.

- Έπειτα, η τέφρα παρέμεινε στον ξηραντήρα, δηλαδή σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθησε ζύγισμα, ώστε να βρεθεί το τελικό βάρος των δείγματος.

Η υγρασία του κάθε είδους τέφρας υπολογίσθηκε από τον τύπο (Γιδαράκος, 2010):

Υγρασία % = $[(W_{in} - W_{fin})/(W_{in})]*100$

Όπου:

W_{in}: το αρχικό βάρος του δείγματος σε gr

W_{fin}: το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr



Εικόνα 5.4. Δοχείο παραλαβής της υπολειμματικής τέφρας από τη μονάδα αποτέφρωσης.

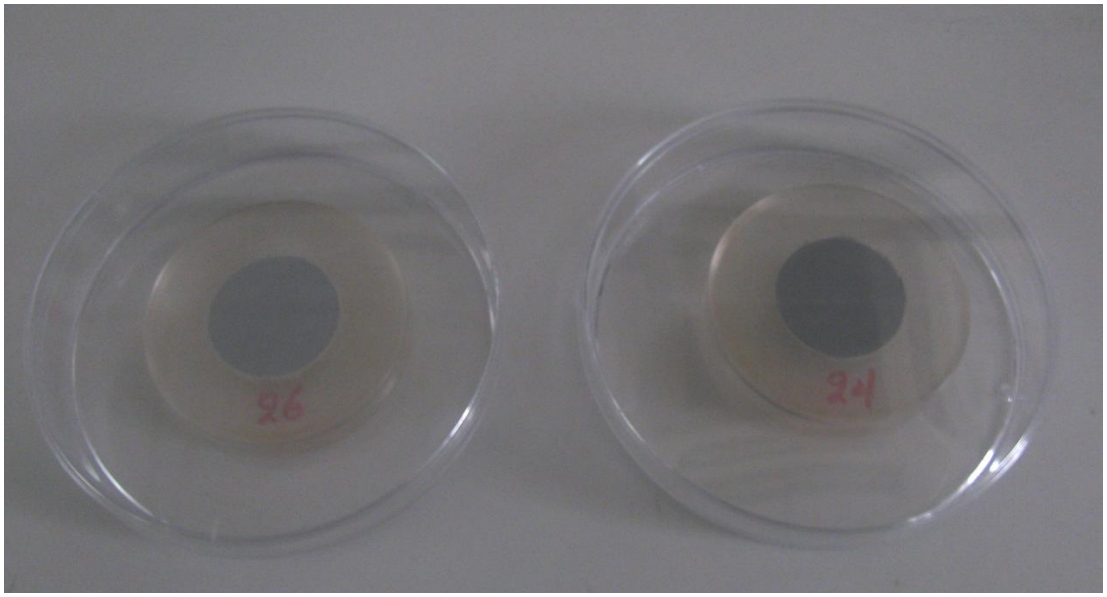
5.2.2. Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών-XRD

Μέσω της μεθόδου XRD πραγματοποιείται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ουσιών, που βρίσκονται στο υπό μελέτη δείγμα. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι. ότι δεν εντοπίζει μόνο τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα, αλλά και την ένωση στην οποία βρίσκονται. Επιπροσθέτως, το δείγμα δεν αναλώνεται κατά την ανάλυση με XRD, οπότε μπορεί να αποθηκευτεί και να αναλυθεί περαιτέρω με άλλες τεχνικές. Η ποσοτική ανάλυση που πραγματοποιείται συνίσταται στον προσδιορισμό της ποσότητας μιας ένωσης μέσω των μετρήσεων της έντασης, καθώς το διαμόρφωμα περίθλασης αποτελείται από τις κορυφές των συστατικών και βασίζεται στην παραδοχή, ότι η ένταση των κορυφών περίθλασης κάθε ουσίας είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή της στο δείγμα.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρειάστηκε 1 gr δείγματος τέφρας, το οποίο λειοτριβήθηκε και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα, όπου ασκήθηκε σε αυτό πίεση, ώστε να αποκτήσει επίπεδη επιφάνεια στο πάνω μέρος του δειγματοφορέα.

Όσον αφορά στη λειτουργία του οργάνου αρχικά η δέσμη των ακτινών-Χ παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων, προσπίπτει στο δείγμα. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτινών- Χ, που ανιχνεύτηκαν στη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης.

Η ανάλυση των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας και των γεωπολυμερών, που επιλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του εργαστηρίου γενικής και τεχνικής ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έλαβε χώρα με την βοήθεια του προγράμματος EVA Difract Plus.



Εικόνα 5.5. Πλαστικοί δειγματοφορείς.

5.2.3. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

5.2.3.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας μεθόδου εκχύλισης TCLP

Οι απαιτούμενες συσκευές και τα αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής είναι (Κομνίτσας, 2007):

- Εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια ±0,01 gr)
- Κωνική φιάλη 250 ml
- Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας
- pH-μετρο
- Συσκευή διήθησης
- Οξικό οξύ
- Καυστικό νάτριο, 1 N
- Νιτρικό οξύ, 1 N
- Υδροχλωρικό οξύ, 1 N

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο διαλύματα εκχύλισης, τα ακόλουθα:

1^{ο} Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 ml CH_3COOH (οξικό οξύ) σε 500 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 ml 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L (pH διαλύματος 4,93±0,05).

2^{ο} Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 ml CH_3COOH σε 500 ml απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1L. pH διαλύματος 2,88±O,05.

Το διάλυμα εκχύλισης που χρησιμοποιείται, επιλέγεται με την ακόλουθη διαδικασία:

- Ζυγίζονται 5 gr του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm).
- Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 250 ml και ακολουθεί μέτρηση του pH.
- Προστίθενται 96,5 gr απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 λέπτα σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
- Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1^{ο} διάλυμα εκχύλισης.

- Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3,5 ml 1N HCl, ακολουθεί μηχανική ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 λεπτά.

- Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το pH είναι μικρότερο του 5, τότε χρησιμοποιείται το $1^{ο}$ διάλυμα εκχύλισης, εάν pH είναι μεγαλύτερο του 5, χρησιμοποιείται το $2^{ο}$ διάλυμα εκχύλισης.

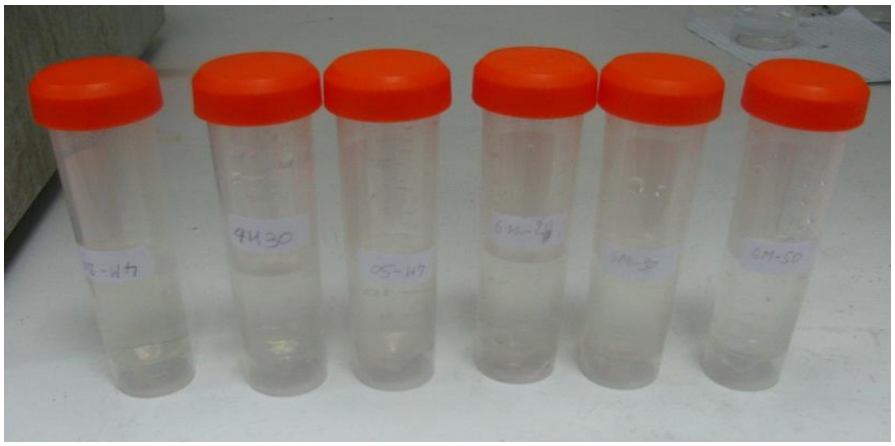
Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, η δοκιμή εκτελείται με τα ακόλουθα στάδια:

- Ζυγίζονται τουλάχιστον 100 gr του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο).

- Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος.

- Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18±2 ώρες.

Μετά από το διάστημα αυτό το διάλυμα που παράγεται, διηθείται με μικρο-διήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου (Κομνίτσας, 2007).



Εικόνα 5.6. Δείγματα έτοιμα για να υποβληθούν σε μέτρηση βαρέων μετάλλων.

5.2.4.2 Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Τα όρια των μετάλλων, που εισάγει η πρότυπη μέθοδος TCLP για χαρακτηρισμό επικίνδυνων αποβλήτων, εμφανίζονται στον πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5. Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP.

Βαρέα μέταλλα	Όρια TCLP (mg/l)
Ba	100
Cd	1
Cr	5
Pb	5
Zn	5
Ni	7

5.3. Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για τη διαδικασία παράγωγης των γεωπολυμερών ακολουθήθηκε η μεθοδολογία ,που χρησιμοποιήθηκε από τους Lancellotti et al., 2009. Η σύνθεσή τους περιλάμβανε τα εξής στάδια:

- Αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα του πυριτικού νατρίου μετά από την ανάδευση του με νερό για διάστημα 40 λεπτών στην τράπεζα ανάδευσης
- Στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα το διάλυμα του καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 10Μ και ακολουθεί ανάδευση με μίξερ χειρός για περίπου 5 λεπτά, μέχρι να ομογενοποιηθεί.
- Ακολουθεί προσθήκη της υπολειμματικής τέφρας και ανάδευση για 2-3 λεπτά
- Τέλος, προστίθεται στο διάλυμα με αργό ρυθμό η ποσότητα του μετακαολινίτη.

Στη συνέχεια και αφού πρώτα επετεύχθη πλήρης ομογενοποίηση, το μίγμα εισάγεται στη μήτρα, η οποία αποτελείται από τρία κυβικά καλούπια διαστάσεων 5cm με στόχο την κατασκευή τριών κυβικών δοκιμίων αναλόγων διαστάσεων. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην εισαγωγή του υλικού στις μήτρες, ώστε να αποφεύγεται η συγκράτηση

φυσαλίδων αέρα στο υλικό στοχεύοντας στη δημιουργία συμπαγών και ομοιόμορφων σχηματικά δοκιμίων. Μετά τη πάροδο 24 ωρών η μήτρα τοποθετείται στο φούρνο για διάστημα 24 ωρών σε θερμοκρασία 55^0C. Μετά την επιθυμητή περίοδο θέρμανσης απομακρύνθηκε από το φούρνο και, αφού απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολούθησε αφαίρεση των δοκιμίων από τη μήτρα και τοποθετησή τους σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ή 28 ημέρες, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Μετά από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη.



Εικόνα 5.7. Μήτρες γεμισμένες με το μίγμα λίγο πριν εισαχθούν στο φούρνο, καθώς και δοκίμιο που προέκυψε μετά την αφαίρεση του από τη μήτρα.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. Προσδιορισμός υγρασίας υπολειμματικής τέφρας

Με βάση τη μεθοδολογία υπολογισμού της υγρασίας, που αναλύθηκε εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο και με τη βοήθεια του μαθηματικού τύπου:

Υγρασία %= [(Win-Wfin)/Wfin]*100 %= 32.35 %,

υπολογίστηκε, ότι η υγρασία στην υπολειμματική νοσοκομειακή τέφρα ανέρχεται στο ποσοστό 32.35 %. Το ποσοστό αυτό, αν και ιδιαίτερα υψηλό, κρίνεται αναμενόμενο, καθώς η υπολειμματική τέφρα μετά την αφαίρεσή της από τον περιστρεφόμενο κλίβανο, ψύχεται σε δεξαμενή νερού. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με το αντίστοιχο της εργασίας του Χριστόπουλου, 2010, ο οποίος, χρησιμοποιώντας για τις ανάγκες των πειραμάτων του υπολειμματική τέφρα από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης, είχε υπολογίσει ότι η υγρασία ανέρχονταν στο 38.47 %,

Όσον αφορά στην ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν πραγματοποιήθηκε ξήρανση της ιπτάμενης τέφρας, καθώς είχε ήδη ξηρανθεί για τις ανάγκες προηγούμενης εργασίας (Χριστόπουλος, 2010).

6.2. Ορυκτολογική ανάλυση – XRD

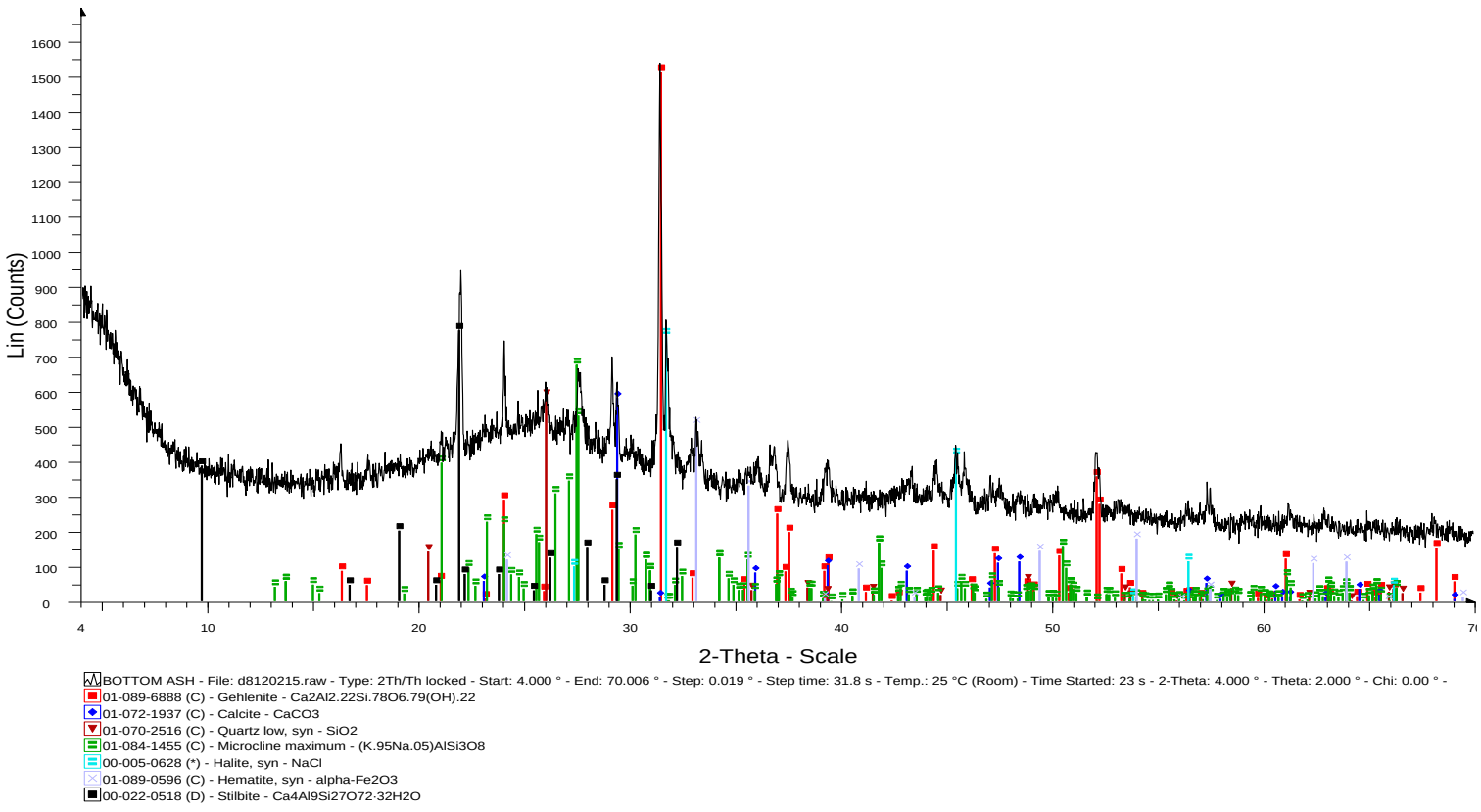
6.2.1 Νοσοκομειακή τέφρα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν επίσης, ορυκτολογικές αναλύσεις, τόσο στην υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα, όσο και στο σύνολο των παραγόμενων γεωπολυμερών των τεσσάρων σειρών πειραμάτων.

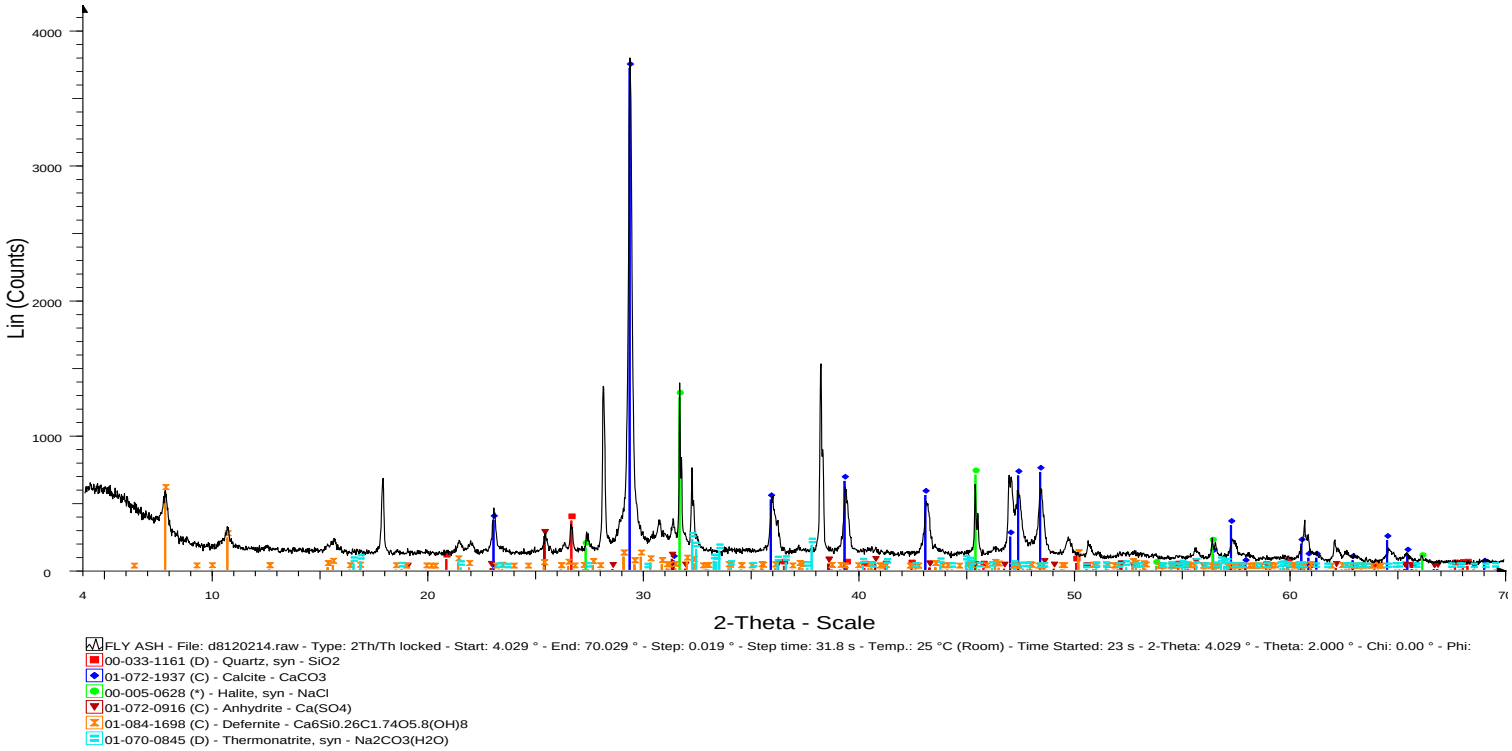
Όσον αφορά στην υπολειμματική τέφρα, τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στο διάγραμμα 6.1. Σύμφωνα με αυτό, οι κύριες κρυσταλλικές δομές στο υλικό αυτό είναι ο γκελενίτης ($Ca_4Al_{2.22}Si_{78}O_{6.79}(OH)_{.22}$) και ο καλιούχος άστριος ($K_{.95}Na_{.05}$) $AlSi_3O_8$, τα οποία είναι σύνθετα ορυκτά, ενώ άλλες κρυσταλλικές δομές που βρέθηκαν είναι ο αλίτης, ο χαλαζίας, ο αιματίτης, ο στιλβίτης (ζεόλιθος) και ο ασβεστίτης. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζουν τόσο οι Idris και Saed, 2002; Gidarakos et al., 2009; Anastasiadou et al., 2011, οι οποίοι πραγματοποίησαν ορυκτολογικές αναλύσεις σε υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων, όσο

και οι Xu et al., 2010; Li et al., 2012; Sata et al., 2012, οι οποίοι μελέτησαν υπολειμματική τέφρα παραγόμενη από εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας.

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν στην ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα (διάγραμμα 6.2), παρατηρείται, ότι αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη, σε αισθητά μικρότερο βαθμό από αλίτη, χαλαζία και ανυδρίτη, καθώς και από διάφορα σύνθετα ορυκτά όπως ζεόλιθο ($Ca_6Si_{.26}C_{1.74}O_{5.8}(OH)_8$) και θερμονατρίτη ($Na_2CO_3(H_2O)$). Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα των Kougemitrou et al., 2011 και Anastasiadou et al., 2011, που είχαν πραγματοποιήσει αντίστοιχες αναλύσεις σε ιπτάμενη τέφρα, την οποία μάλιστα είχαν προμηθευτεί από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης. Συμφωνία όμως προκύπτει και με τα αποτελέσματα άλλων μελετητών, οι οποίοι είχαν χρησιμοποιήσει τέφρα προερχόμενη από καύση άνθρακα (Chindaprasirt et al., 2009; Sata et al., 2012; Guo et al., 2010).



Διάγραμμα 6.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας.



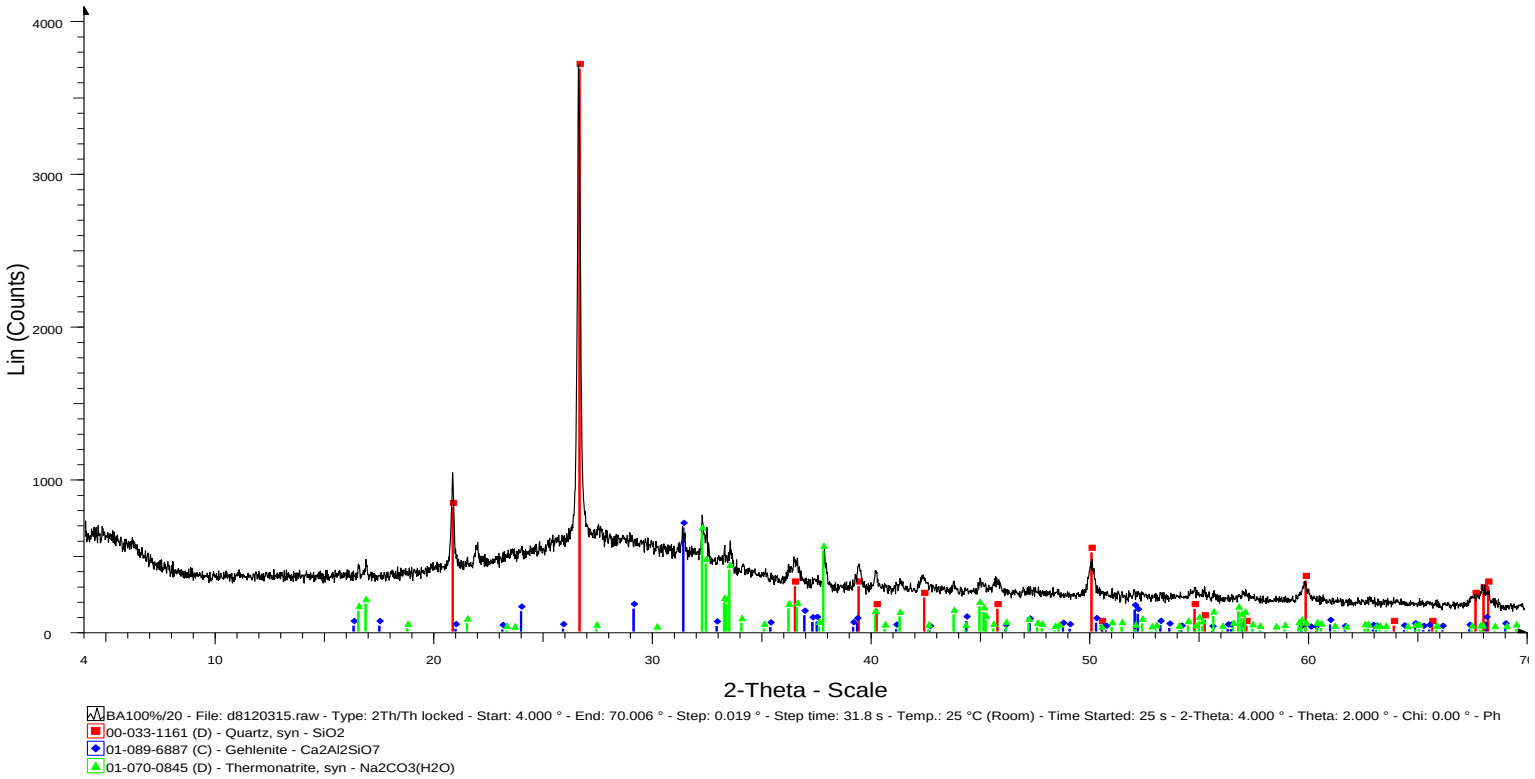
Διάγραμμα 6.2. Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας.

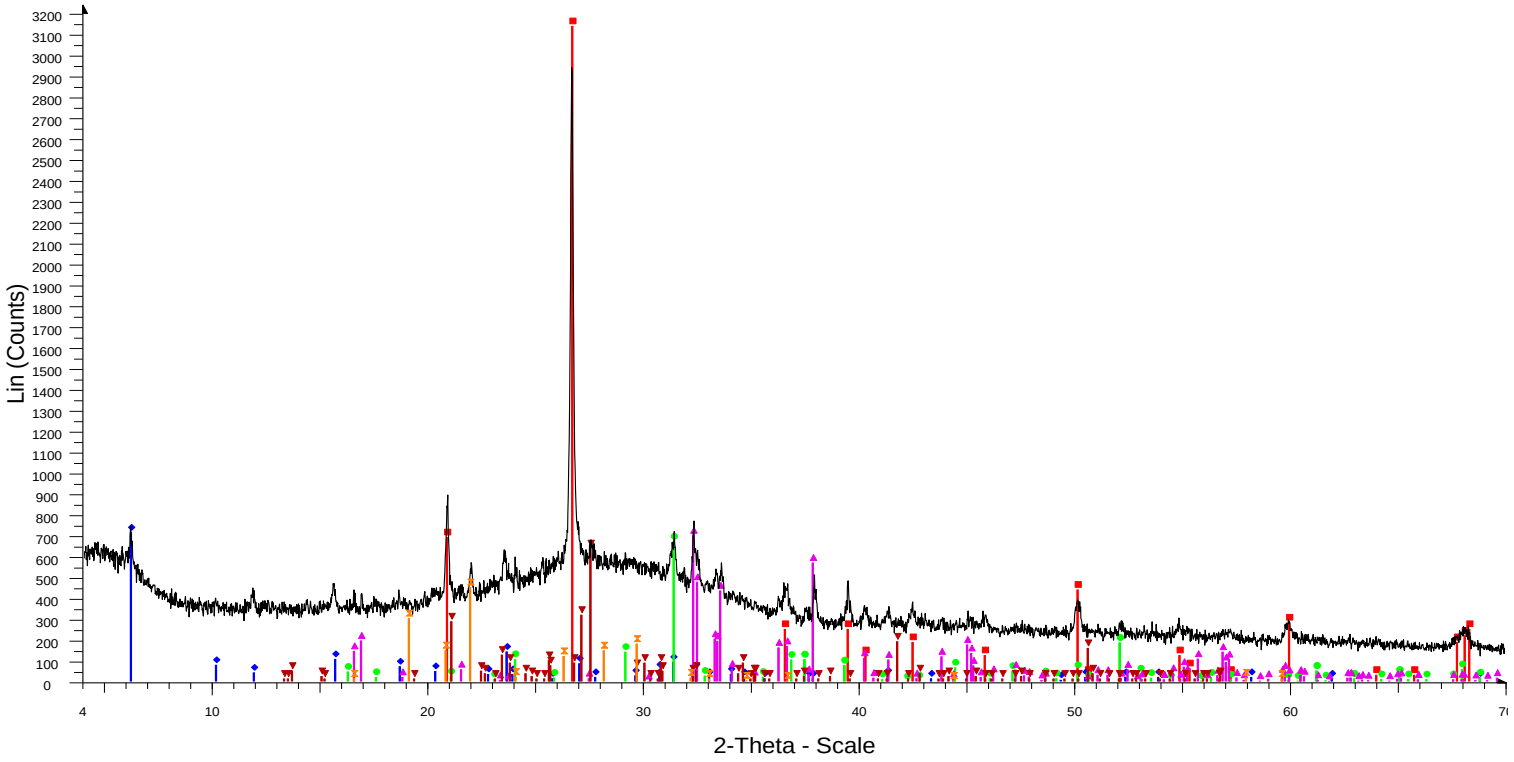
6.2.2 Παραγόμενα Γεωπολυμερή

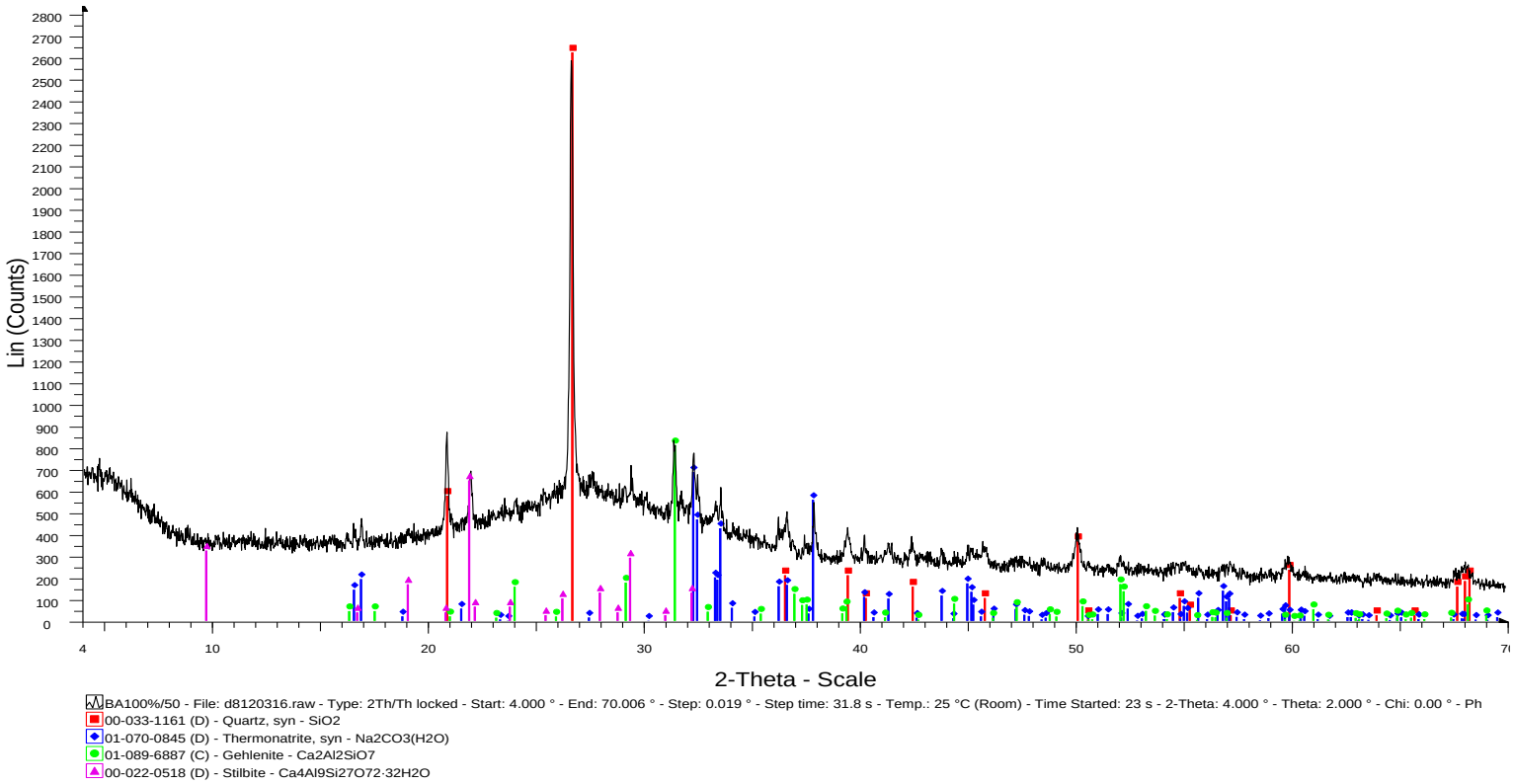
Αναλύοντας τα ακτινοδιαγράμματα XRD για τα παραγόμενα γεωπολυμερή της πρώτης σειράς των πειραμάτων, διάγραμμα 6.3, όπου και χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη εξολοκλήρου υπολειμματική τέφρα, εξάγεται εύκολα το συμπέρασμα, ότι ο γεωπολυμερισμός επηρέασε σημαντικά την ποσοτική ορυκτολογική σύνθεση του υλικού. Αρχικά, ενισχύθηκαν οι κρυσταλλικές δομές του χαλαζία, ενώ σχηματίστηκαν σε μικρότερο βαθμό και πιο σύνθετα ορυκτά, όπως ο φαουγιασίτης και ο θερμονατρίτης. Μελετώντας τη διεθνή βιβλιογραφία, όσον αφορά στην ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερών υπολειμματικής τέφρας, συμπεραίνει κανείς, ότι είναι ιδιαίτερα ελλιπής και μόνο οι Xu et al., 2010, έχουν πραγματοποιήσει, μέχρι στιγμής, παρεμφερή πειράματα. Οι Xu et al., 2010, μέσω των πειραμάτων τους, κατέληξαν, ότι ο γεωπολυμερισμός επηρέασε σε ελάχιστο βαθμό την κρυσταλλική δομή του υλικού, καθώς δεν δημιουργήθηκαν νέες κρυσταλλικές δομές. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί, ότι και στα δικά τους παραγόμενα γεωπολυμερή υπολειμματικής τέφρας η κυριότερη κρυσταλλική δομή ήταν ο χαλαζίας.

Συγκρίνοντας στη συνέχεια τα ακτινοδιαγράμματα των παραγόμενων γεωπολυμερών της πρώτης σειράς των πειραμάτων μεταξύ τους, γίνεται εύκολα κατανοητό, ότι το

αυξανόμενο ποσοστό υπολειμματικής τέφρας, ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη, που χρησιμοποιήθηκε, δεν επηρέασε σχεδόν καθόλου την κρυσταλλική δομή των παραγόμενων δοκιμίων.

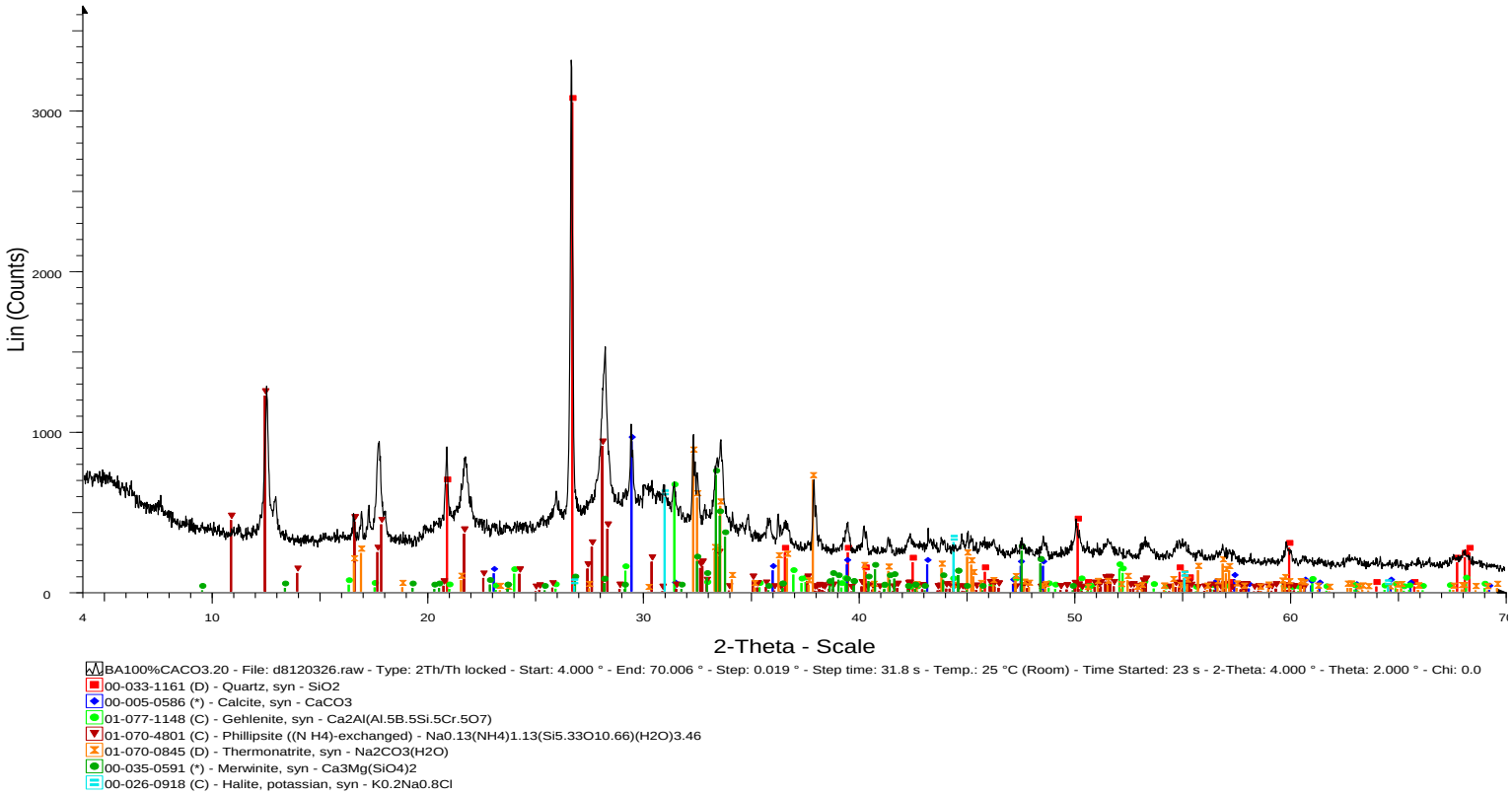


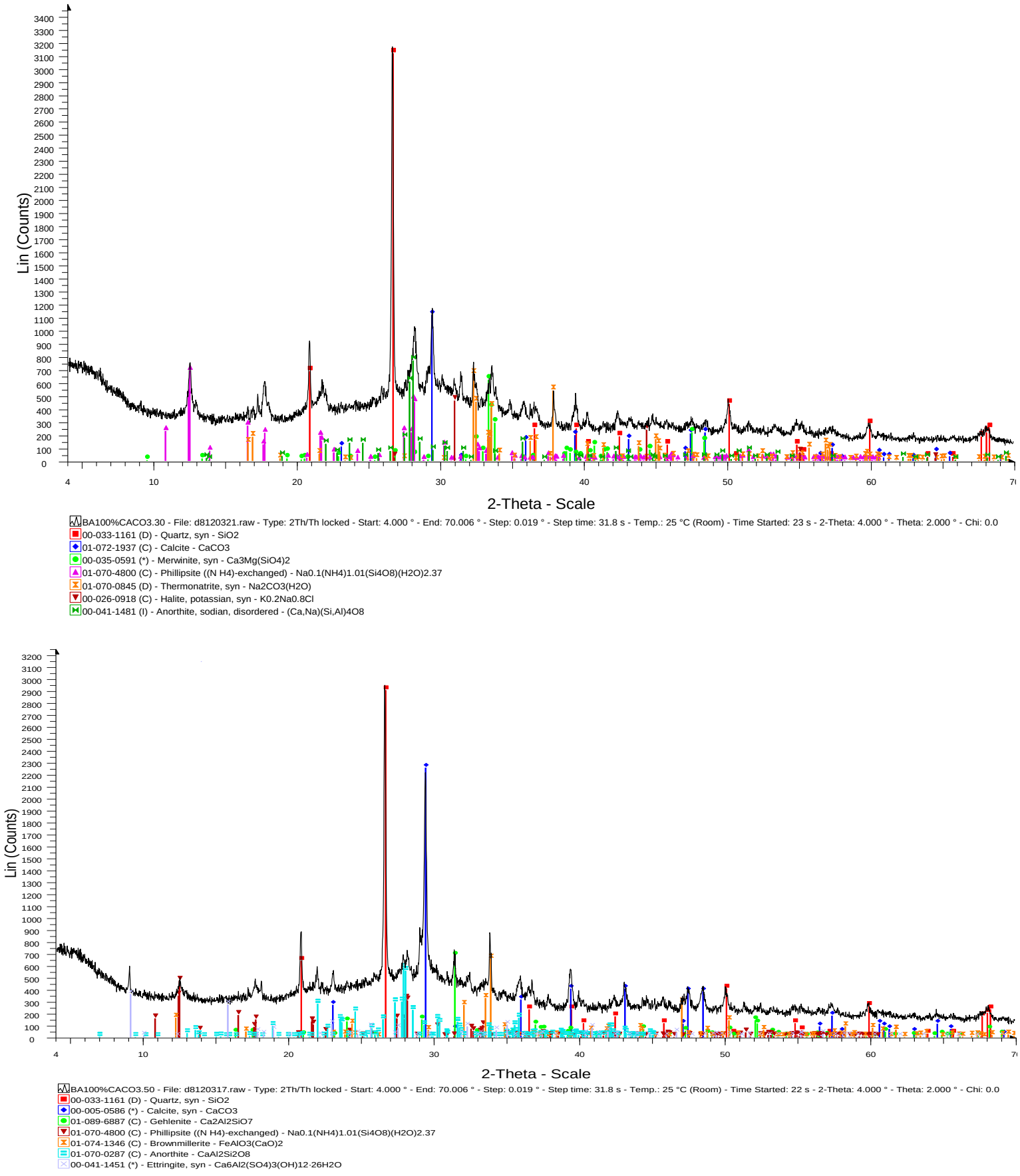




Διάγραμμα 6.3. Ακτινοδιαγράμματα XRD πρώτης σειράς πειραμάτων.

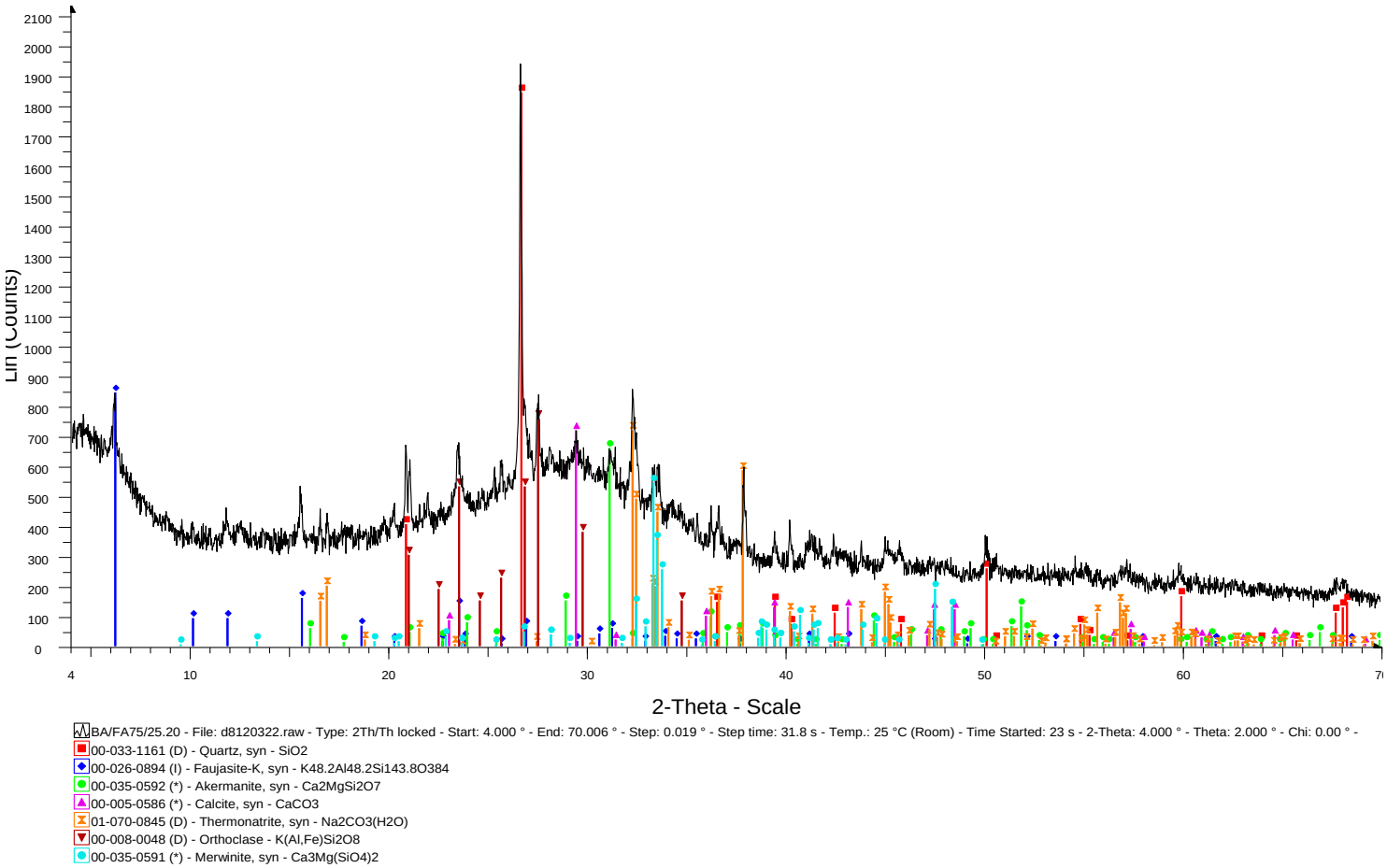
Στο διάγραμμα 6.4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε στα παραγόμενα δοκίμια της δεύτερης σειράς των πειραμάτων. Και στα τρία ακτινοδιαγράμματα η κυριότερη κρυσταλλική δομή είναι ο χαλαζίας, ενώ κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των δοκιμίων καμία νέα δομή δεν δημιουργήθηκε μέσω της προσθήκης του ανθρακικού ασβεστίου στο μίγμα. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Yip et al., 2005; Yip et al., 2008; Li και Liu, 2007, οι οποίοι μελέτησαν την προσθήκη σκωρίας υψικαμίνου, υψηλής περιεκτικότητας σε οξείδια του ασβεστίου, σε γεωπολυμερή μετακαολινίτη (οι δύο πρώτοι) και ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, αξίζει να τονιστεί ότι, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου, που προστίθεται στο μίγμα, αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό η ορυκτολογική δομή του ασβεστίτη, γεγονός που αποδεικνύει. ότι όλο και μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, που προστίθεντο στο μίγμα, δεν αντιδρούσε κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού.

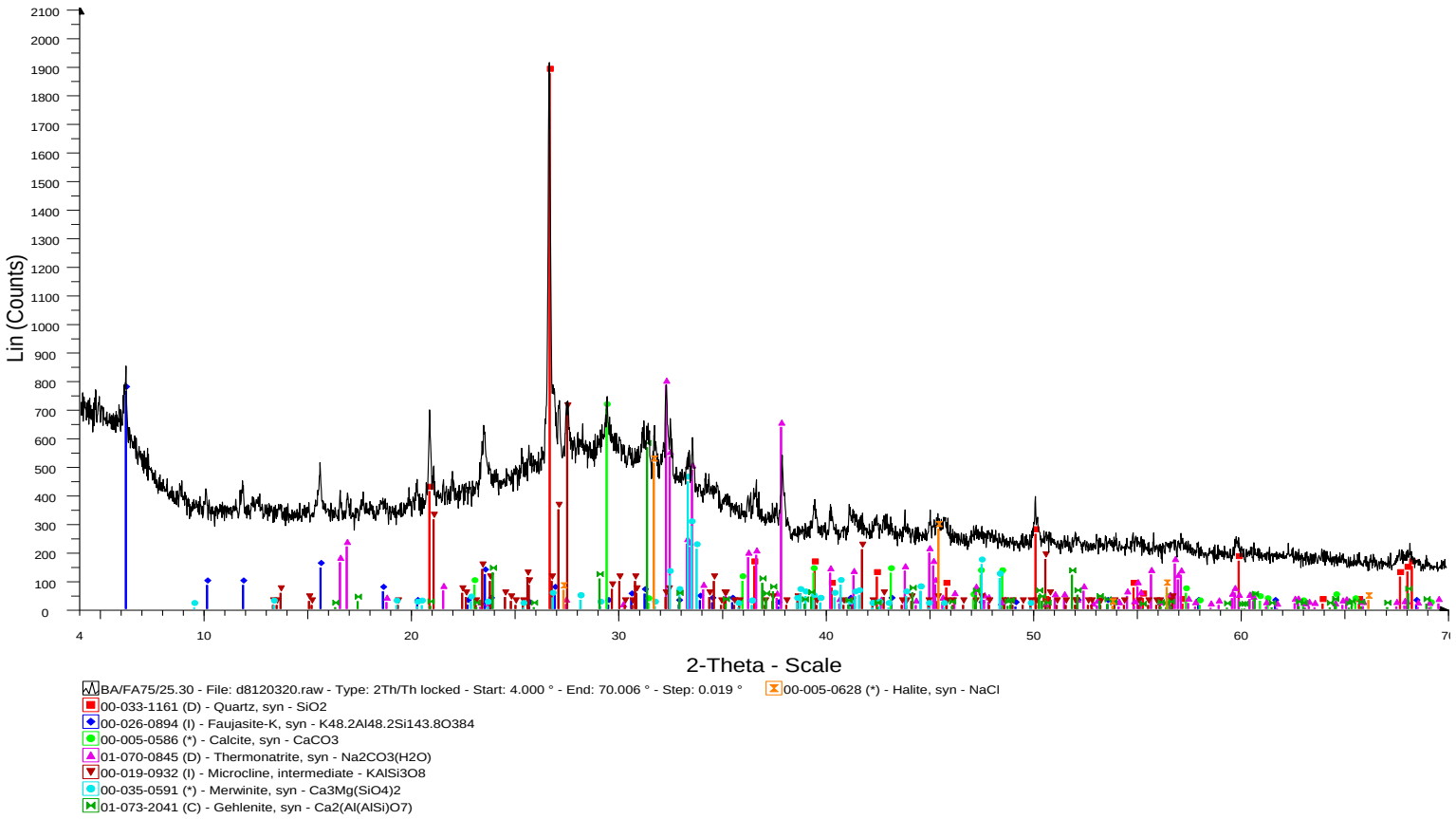


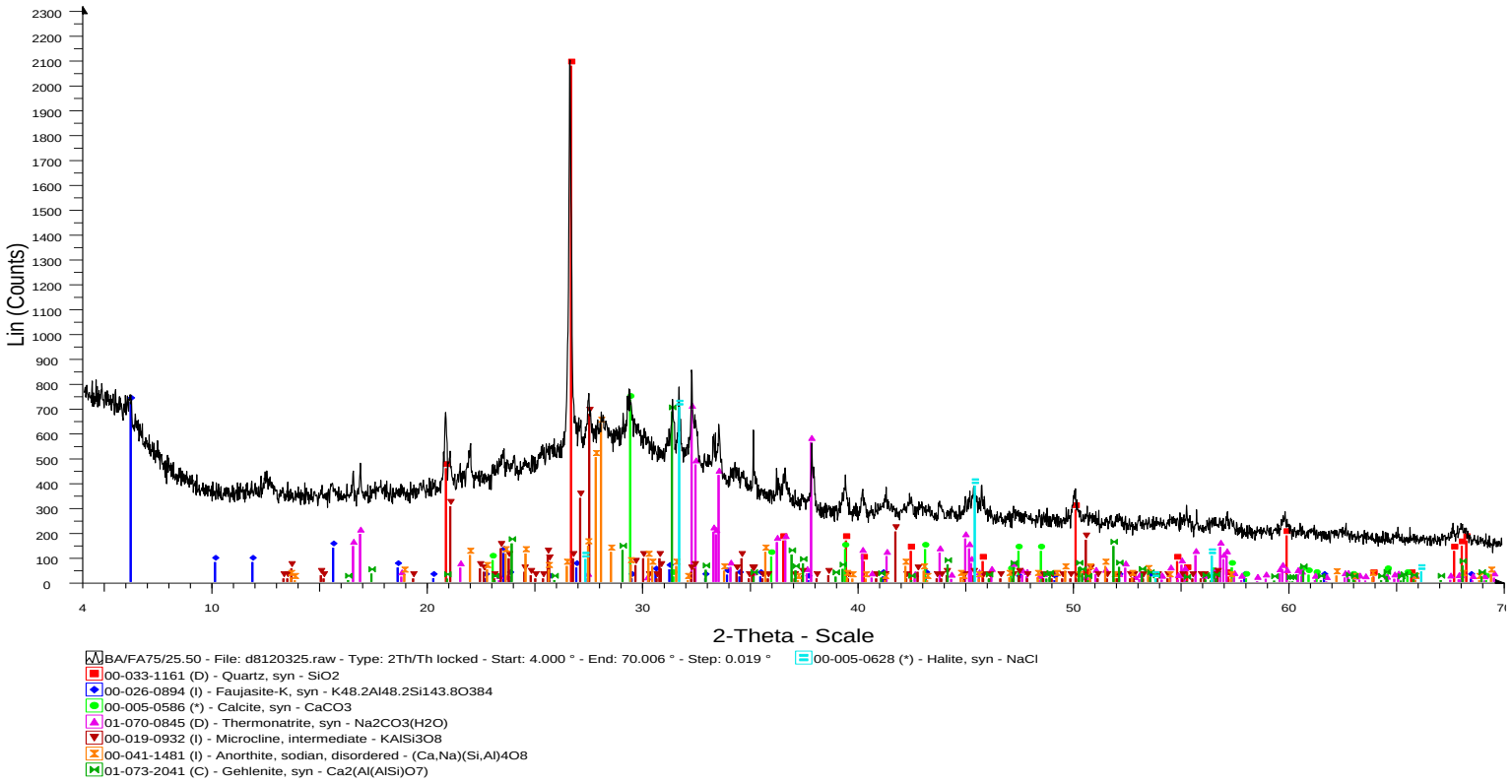


Διάγραμμα 6.4. Ακτινοδιαγράμματα XRD δεύτερης σειράς πειραμάτων.

Μέσω της τρίτης και τέταρτης σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, έγινε μια προσπάθεια κατανόησης του τρόπου, με τον οποίο επηρεάζει η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας την ορυκτολογική σύνθεση ενός γεωπολυμερούς υπολειμματικής νοσοκομειακής τέφρας. Όσον αφορά στην τρίτη σειρά των πειραμάτων, όπου ο λόγος της μάζας της υπολειμματικής τέφρας ως προς τη μάζα της ιπτάμενης τέφρας είναι 3/1, με βάσει τα διαγράμματα που προέκυψαν, παρατηρείται, ότι η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας δεν δημιούργησε νέες κρυσταλλικές δομές. Ο χαλαζίας συνεχίζει να αποτελεί την κυριότερη κρυσταλλική δομή των δοκιμίων αυτών, ενώ σε μικρότερο βαθμό παρατηρούνται και πάλι κάποια σύνθετα ορυκτά όπως ο φαουγιασίτης και ο θερμονατρίτης. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται, είναι η μικρή παρουσία μερβινίτη.



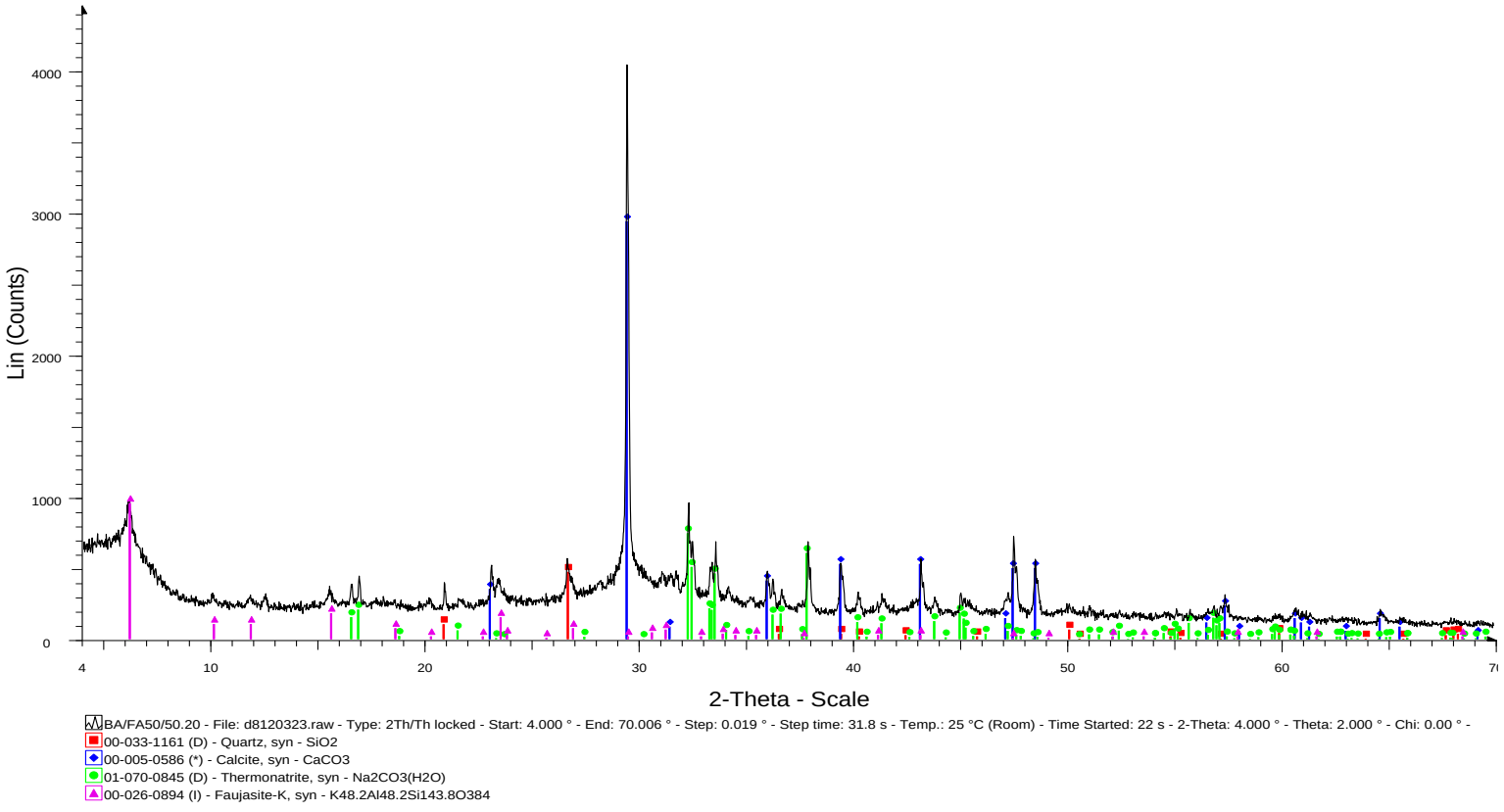


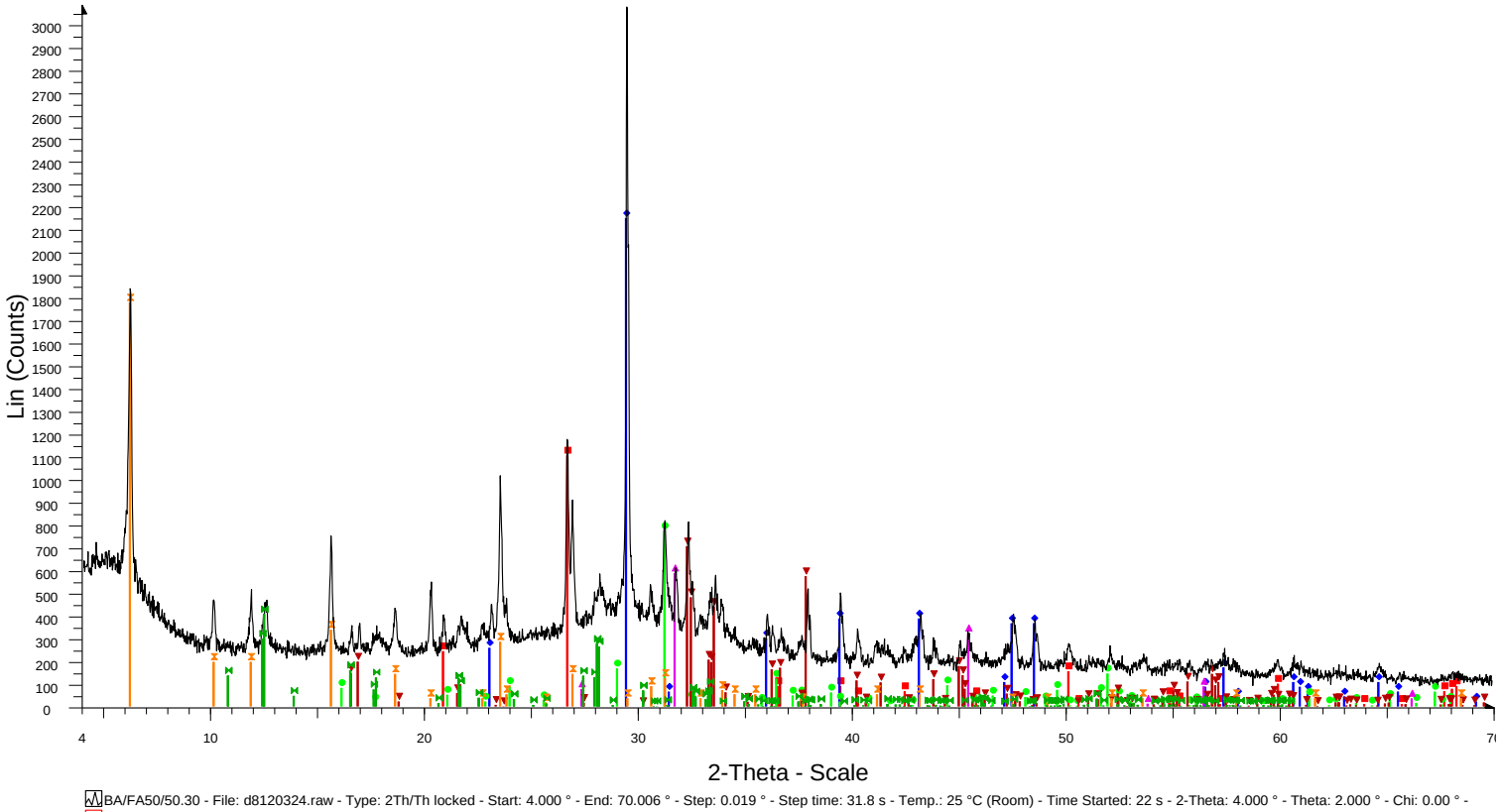


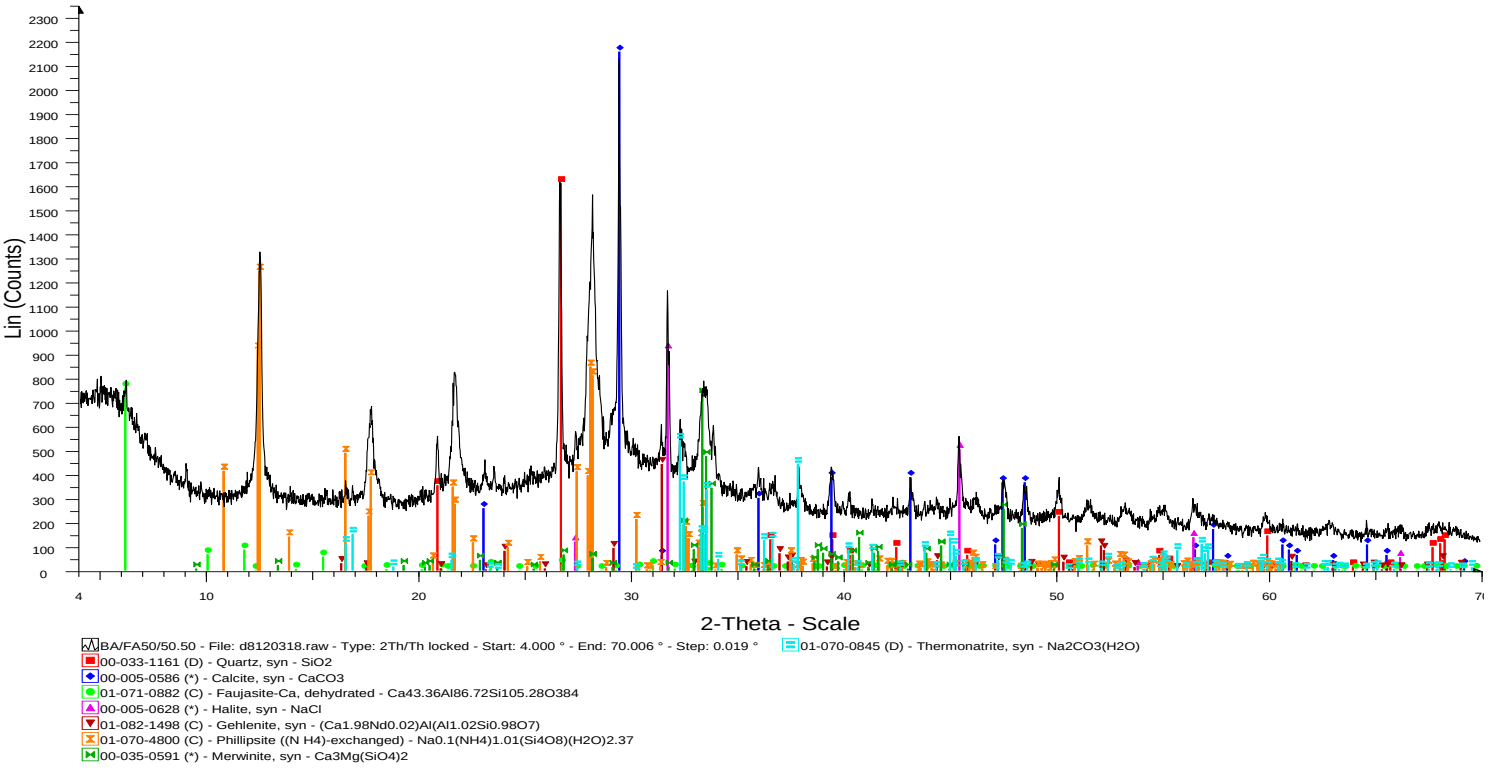
Διάγραμμα 6.5. Ακτινοδιαγράμματα XRD τρίτης σειράς πειραμάτων.

Αντίθετα, στην τέταρτη σειρά των πειραμάτων όπου ο λόγος της μάζας της υπολειμματικής τέφρας ως προς τη μάζα της ιπτάμενης τέφρας είναι 1/1, τα ακτινοδιαγράμματα των δοκιμίων της σειρά αυτής παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα, τόσο της πρώτης όσο και της τρίτης σειράς. Η κυριότερη κρυσταλλική δομή δεν είναι πια ο χαλαζίας αλλά ο ασβεστίτης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει, ότι ένα μεγάλο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας δεν επηρεάστηκε από το γεωπολυμερισμό. Πάντως, καθώς το ποσοστό της τέφρας ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη αυξάνεται, η κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη αρχίζει να μειώνεται, ενώ νέα ορυκτά όπως ο χαλαζίας και ο φαουγιασίτης ενισχύονται αισθητά. Αυτό δείχνει ότι, καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας, η υπολειμματική τέφρα αρχίζει να επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την κρυσταλλική δομή των δοκιμίων σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα.

Δυστυχώς η βιβλιογραφία όσον αφορά στην πρόσμιξη ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας, οποιουδήποτε είδους, είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και δεν κατέστη δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αποτελέσματα παλαιότερων εργασιών.







Διάγραμμα 6.6. Ακτινοδιαγράμματα XRD τέταρτης σειράς πειραμάτων.

6.3. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην τέφρα αλλά και στα παραγόμενα γεωπολυμερή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου TCLP, η οποία αναλύθηκε εκτενώς στο υποκεφάλαιο 5.2.3. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, που προέκυψαν, παρατίθενται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας καθώς και των παραγόμενων δοκιμίων**.**

Εκχυλισιμότητα βαρέων μετάλλων						
Βαρέα μέταλλα	Cr	Ni	Zn	Cd	Ba	Pb
Όρια TCLP (mg/l)	5	7	5	1	100	5
Αρχική ποσότητα υπολειμματικής τέφρας	0.3360	<DL	0.15400	<DL	2.5348	0.0096
Αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας	0.1865	<DL	11.8000	<DL	1.7965	6.0172
$1^{η}$ σειρά πειραμάτων (100% υπολειμματική τέφρα)						
20%	0.0450	<DL	0.012	<DL	0.364	0.0004
30%	0.0560	<DL	0.036	<DL	0.426	0.0005
50%	0.0722	<DL	0.052	<DL	0.576	0.0009
$2^{η}$ σειρά πειραμάτων (Προσθήκη $CaCO_3$)						
20%	0.0421	<DL	0,0162	<DL	0.2459	0,0003
30%	0.700	<DL	0,0194	<DL	0.3698	0,0006
50%	0.7304	<DL	0,0349	<DL	0.4896	0.0007
$3^{η}$ σειρά πειραμάτων (75-25% υπολειμματικής-ιπτάμενης τέφρας)						
20%	0.0321	<DL	1.2630	<DL	0.6235	0.0632
30%	0.0452	<DL	1.3569	<DL	0.7854	0.0785
50%	0.0632	<DL	1.5248	<DL	0.9856	0.0896
$4^{η}$ σειρά πειραμάτων (50-50% υπολειμματικής-ιπτάμενης τέφρας)						

20%	0.0245	<DL	1.9856	<DL	0.5789	0.1245
30%	0.0365	<DL	2.0145	<DL	0.5698	0.1545
50%	0.0695	<DL	2.1452	<DL	0.7854	0.2456

Για την καλύτερη ανάλυση των αποτελεσμάτων, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στις αρχικές ποσότητες της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας, δημιουργήθηκαν οι πίνακες 6.2 και 6.3, όπου παρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και τα αποτελέσματα των Χριστόπουλο, 2010 και Kougemitrou et al., 2011, οι οποίοι χρησιμοποίησαν τέφρα από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης (Αποτεφρωτήρας Α.Ε).

Πίνακας 6.2. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα.

Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα						
Βαρέα μέταλλα	Cr	Ni	Zn	Cd	Ba	Pb
Όρια TCLP (mg/ l)	5	7	5	1	100	5
Παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή	0.3360	<DL	0.15400	<DL	2.5348	0.0096
Χριστόπουλος, 2010	0.1280	0.6258	0.1191	0.0006	2.4393	0.0050
Kougemitrou et al., 2011	0.1900	0.0500	5.2400	0.0100	-	0.1600

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα.

Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα						
Βαρέα μέταλλα	Cr	Ni	Zn	Cd	Ba	Pb
Όρια TCLP (mg/ l)	5	7	5	1	100	5
Παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή	0.1865	<DL	11.8000	<DL	1.7965	6.0172
Χριστόπουλος, 2010	0.0855	0.0762	13.2000	0.0171	1.8404	5.2162
Kougemitrou et al., 2011	0.4200	0.0500	19.7500	0.0100	-	96.9200

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην αρχική ποσότητα της υπολειμματικής τέφρας της παρούσας εργασίας, γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι αυτές κυμαίνονται στο σύνολο τους κάτω από τα όρια, που ορίζει η Αμερικανική Εταιρία

Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA). Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήγουν, με βάση τα αποτελέσματά τους, και οι Χριστόπουλος, 2010 και οι Kougemitrou et al., 2011. Θα πρέπει πάντως να τονιστεί, ότι ενώ στα αποτελέσματα των Kougemitrou et al., 2011, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου υπερβαίνει το όριο της μεθόδου TCLP, η υπολειμματική τέφρα που χρησιμοποίησαν, με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου EN test, μπορεί να θεωρηθεί αδρανής, καθώς η κινητικότητα που παρουσίασαν τα βαρέα μέταλλα σε υδατικό περιβάλλον, ήταν ιδιαίτερα χαμηλή. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, ανάμεσα στις τρείς αυτές εργασίες, αν και σε κάποιες περιπτώσεις είναι ιδιαίτερα μεγάλες, αν αναλογιστεί κανείς ότι η υπολειμματική τέφρα και στις τρεις εργασίες προέρχεται από την ίδια μονάδα αποτέφρωσης, μπορούν να θεωρηθούν αναμενόμενες.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην αρχική ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας, συμπεραίνεται, ότι σε αυτήν την περίπτωση δεν βρίσκονται όλες οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων κάτω από το όριο της μεθόδου TCLP. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (11.8000mg/l) και του μολύβδου (6.0172 mg/l) υπερβαίνουν τα όρια που ορίζει η μέθοδος αυτή. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Χριστόπουλο, 2010 και Kougemitrou et al., 2011, παρατηρείται απόλυτη σύγκλιση μεταξύ τους.

Μελετώντας, στη συνέχεια, τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της εκχυλισιμότητας των βαρέων μετάλλων στα σταθεροποιημένα γεωπολυμερή, διακρίνει κανείς ότι και στις τέσσερις σειρές των πειραμάτων οι συγκεντρώσεις του συνόλου των βαρέων μετάλλων είναι κάτω από τα όρια, που ορίζει η μέθοδος TCLP. Οι μειώσεις αυτές είναι ιδιαίτερα μεγάλες και στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπερνούν τη μία τάξη μεγέθους σε σχέση με το τυφλό δείγμα της τέφρας. Η διεθνής βιβλιογραφία είναι ιδιαίτερα ελλειπής, όσον αφορά στον τρόπο αλλά και γενικότερα στο κατά πόσον ο γεωπολυμερισμός επιδρά στην ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων στα γεωπολυμερή και για αυτό το λόγο κρίθηκε αδύνατη η σύγκριση των αποτελέσμάτων της παρούσας εργασίας με αποτελέσματα παλιότερων εργασιών

Ιδιαίτερα ενθαρρυντικό είναι και το γεγονός επίσης, ότι ενώ η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων και στις τέσσερις σειρές πειραμάτων αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η

περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε τέφρα, η αύξηση αυτή πραγματοποιείται σε μικρότερο ποσοστό από την αναμενόμενη.

Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των τεσσάρων σειρών πειραμάτων μεταξύ τους, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου στα παραγόμενα γεωπολυμερή (δεύτερη σειρά πειραμάτων) δεν επηρέασε τη μεταβολή της εκχυλισιμότητας των βαρέων μετάλλων σε αυτά, ενώ η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας (τρίτη και τέταρτη σειρά) προκάλεσε την αναμενόμενη, με βάση τη συγκέντρωση των μετάλλων αυτών στα δύο είδη τέφρας, μεταβολή στη συγκέντρωση των τελικών σταθεροποιημένων δοκιμίων.

6.4. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε ακόμα η αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων υπολειμματικής τέφρας, καθώς και η επίδραση που έχει σε αυτή η προσθήκη, τόσο υπολειμματικής νοσοκομειακής τέφρας, όσο και ανθρακικού ασβεστίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4.



Εικόνα 6.1. Δοκίμιο σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας πριν και αφού υποβλήθηκε σε αξονική φόρτιση.

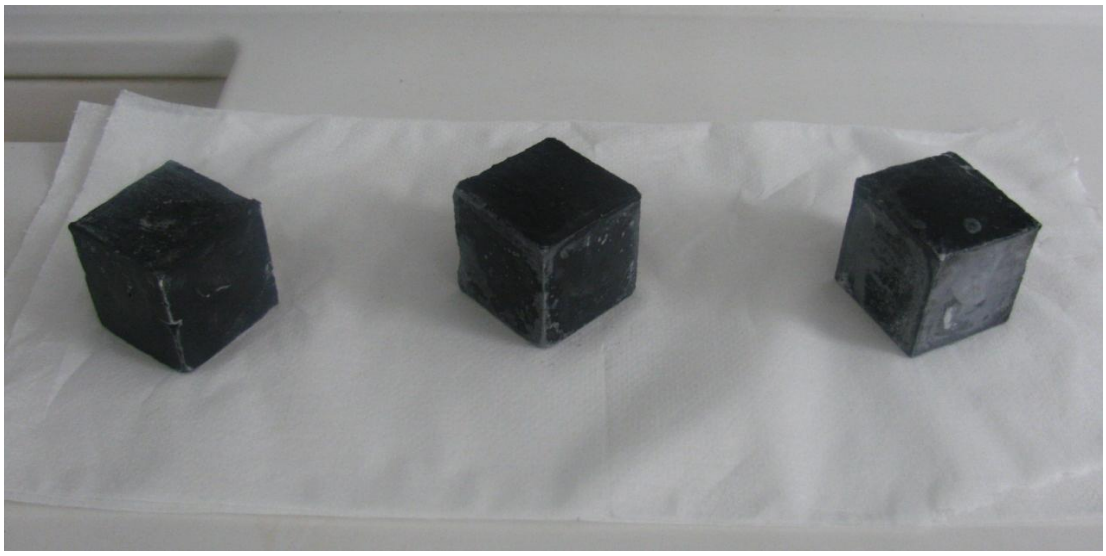
Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων.

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων			
		Αντοχή σε θλίψη (Mpa)	
Πρώτη ύλη	Ποσοστό τέφρας ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη (%)	7 ημέρες	28 ημέρες
100% υπολειμματική τέφρα	20	0,7	1,26
	30	1,2	1,9
	50	1,7	2,93
100% υπολειμματική τέφρα (προσθήκη $CaCO_3$)	20	2,13	4,23
	30	3,2	6,46
	50	5,26	7,63
75-25% υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα	20	0,9	1,5
	30	1,46	2,36
	50	2,2	3,33
	20	2,0	2,46
50-50% υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα	30	2,4	3,53
	50	3,3	4,66

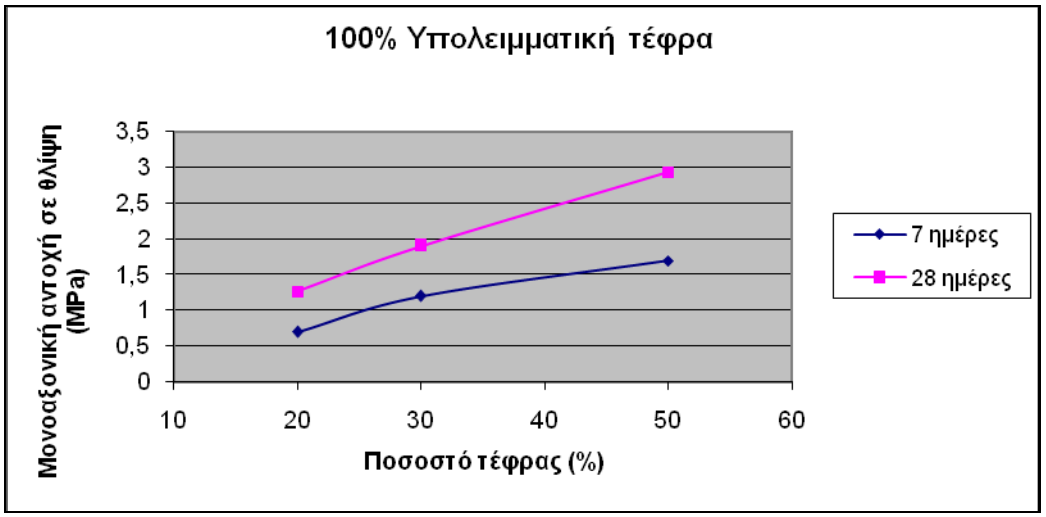
Σύμφωνα με τον πίνακα 6.4, όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν αντοχή μεγαλύτερη από 0,414 MPa, που ορίζεται ως η κατώτερη τιμή αντοχής δοκιμίων αποβλήτων, όπου έχει επέλθει επιτυχώς σταθεροποίηση-στερεοποίηση (Morgan και Bostick, 1992). Επίσης, παρατηρείται μια μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις τιμές της αντοχής των παραγόμενων δοκιμίων της κάθε σειράς πειραμάτων. Στη συνέχεια ακολουθεί μια αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Όσον αφορά στην πρώτη σειρά των πειραμάτων, όπου χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή των γεωπολυμερών αποκλειστικά υπολειμματική νοσοκομειακή τέφρα, τα παραγόμενα δοκίμια παρουσιάζουν οριακή αντοχή, που κυμαίνεται από 0,7 έως και 2,93 MPa. Η μικρότερη αντοχή παρατηρήθηκε σε ποσοστό τέφρας 20% και μετά από χρόνο γήρανσης 7 ημερών, ενώ η μεγαλύτερη αντοχή σε ποσοστό τέφρας

50% και μετά από χρόνο γήρανσης 28 ημερών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα γενικότερα εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί μια σημαντική αύξηση της αντοχής, τόσο καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δοκιμίων, όσο και στα δοκίμια στα οποία ο χρόνος γήρανσης ήταν 28 ημέρες. Είναι χαρακτηριστικό, ότι η αντοχή των δοκιμίων για την παραγωγή των οποίων χρησιμοποιήθηκε 50% τέφρα, είναι υπερδιπλάσια (2,42 φορές μεγαλύτερη) από την αντίστοιχη αντοχή των δοκιμίων, όπου χρησιμοποιήθηκε 20% τέφρα, ενώ κατά μέσο όρο η αντοχή των δοκιμίων, όπου εφαρμόστηκε χρόνος γήρανσης 28 ημέρες, είναι περίπου 1,5 φορά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των 7 ημερών. Τα συμπεράσματα αυτά φαίνονται ξεκάθαρα και στο διάγραμμα 6.7 που ακολουθεί



Εικόνα 6.2. Δοκίμια που προέκυψαν από τη χρήση ως πρώτης ύλης υπολειμματικής τέφρας 100 %.

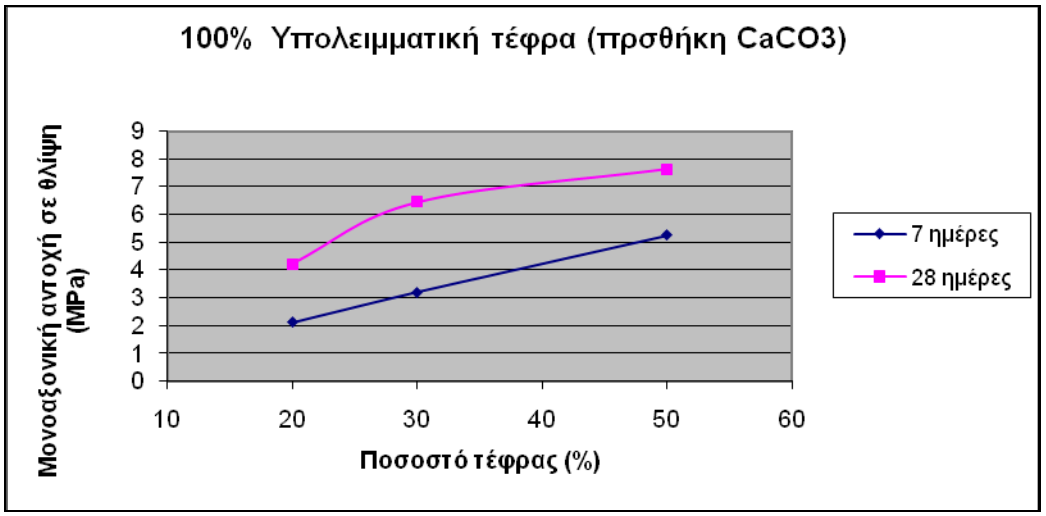


Διάγραμμα 6.7. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της πρώτης σειράς πειραμάτων.

Στη δεύτερη σειρά των πειραμάτων, όπου η πρώτη ύλη αποτελείται από 100% υπολειμματική τέφρα, άλλα προστίθεται στον πολφό ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$), οι αντοχές των δοκιμίων παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους. Οι τιμές των δοκιμίων κυμαίνονται από 2,13 έως και 7,63 MPa, ενώ καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας αλλά και η προστιθέμενη στο πολφό ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου, η διαφορά της αντοχής των δοκιμίων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια των άλλων σειρών πειραμάτων αυξάνεται σημαντικά. Στο διάγραμμα 6.8 παρουσιάζεται η διακύμανση των αντοχών των δοκιμίων ανάλογα με το ποσοστό της τέφρας αλλά και το χρόνο γήρανσης.

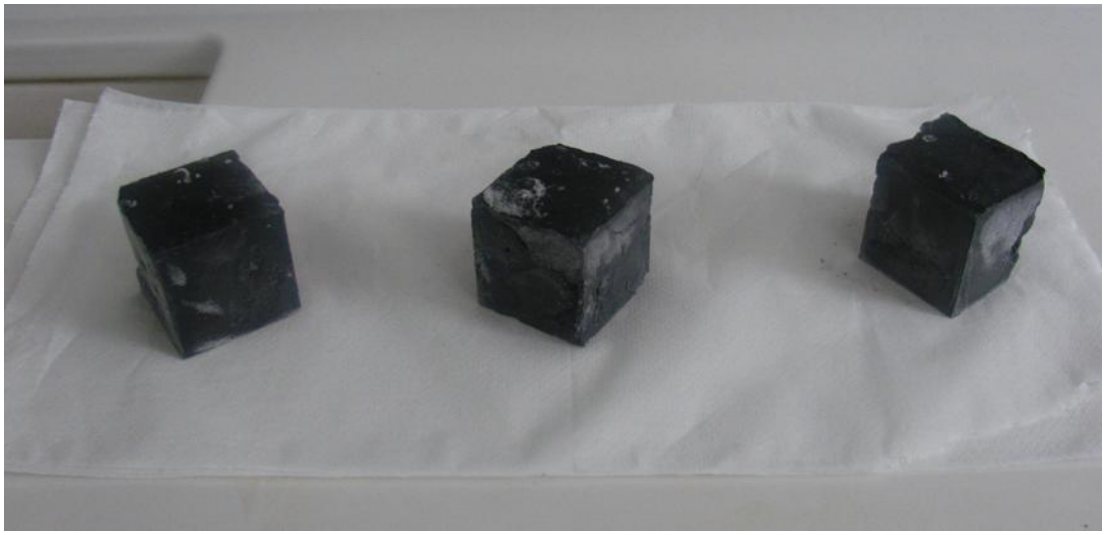


Εικόνα 6.3. Δοκίμια που προέκυψαν με βάση τη δεύτερη σειρά πειραμάτων (100% υπολειμματική τέφρα συν προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου).

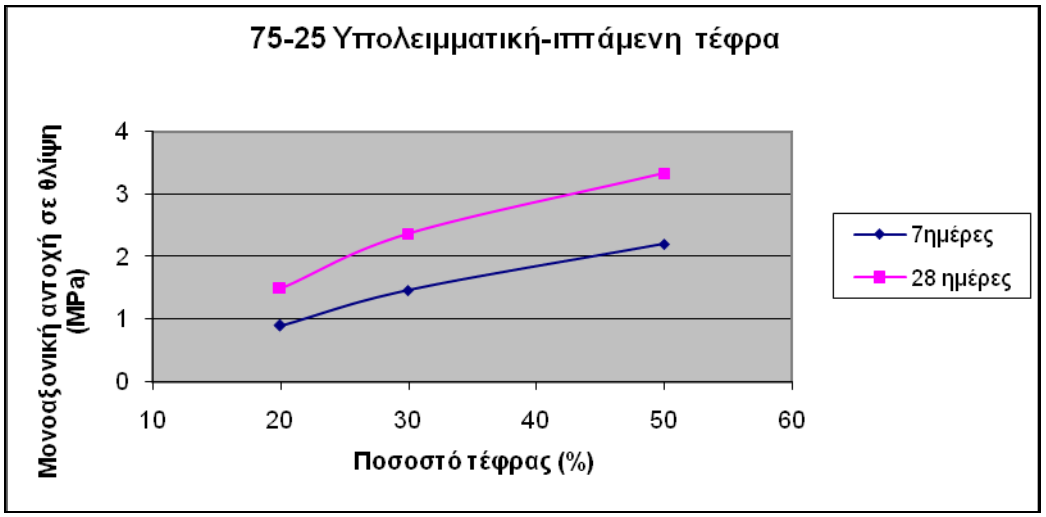


Διάγραμμα 6.8. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της δεύτερης σειράς πειραμάτων.

Όσον αφορά στην τρίτη σειρά πειραμάτων, όπου η πρώτη ύλη για την παραγωγή των δοκιμίων αποτελούνταν από 75% υπολειμματική και 25% ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα, τα αποτελέσματα, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές της πρώτης σειράς των πειραμάτων, δείχνουν μια αύξηση των αντοχών των παραγόμενων δοκιμίων. Επίσης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6.9, και σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων η αντοχή των δοκιμίων αυξάνεται, καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας άλλα και ο χρόνος γήρανσης.



Εικόνα 7.4. Δοκίμια που προέκυψαν με βάση την τρίτη σειρά πειραμάτων (75-25 % υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα).



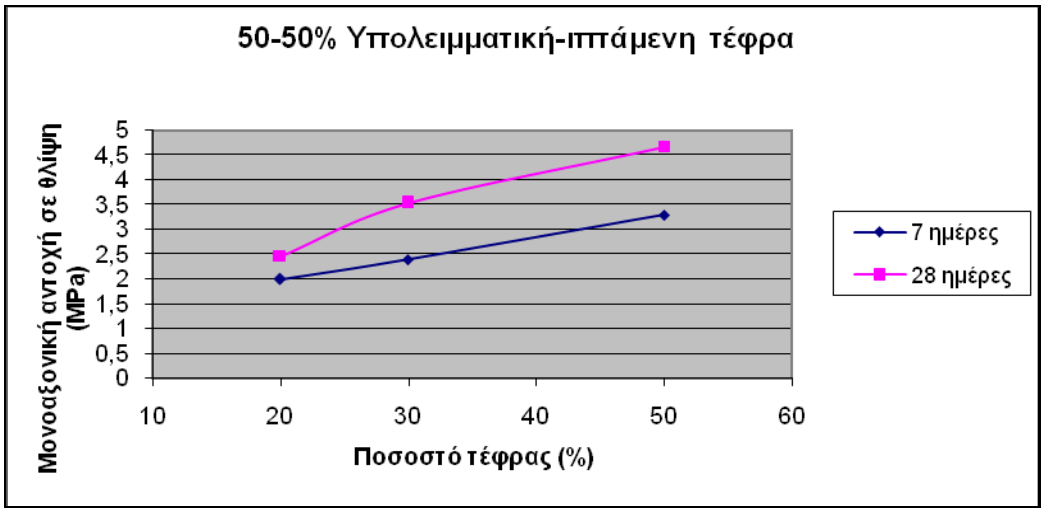
Διάγραμμα 6.9. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της τρίτης σειράς των πειραμάτων.

Παρατηρώντας τέλος, τα αποτελέσματα της τέταρτης σειράς των πειραμάτων, όπου η πρώτη ύλη σε αυτή την περίπτωση αποτελείται από 50% υπολειμματική και 50% ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα, γίνεται αντιληπτό, ότι η αντοχή των δοκιμίων

συνεχίζει να αυξάνεται (κυμαίνεται από 2,0 έως 4,66 MPa), ενώ παρατηρείται και πάλι αύξηση, καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας και ο χρόνος γήρανσης.

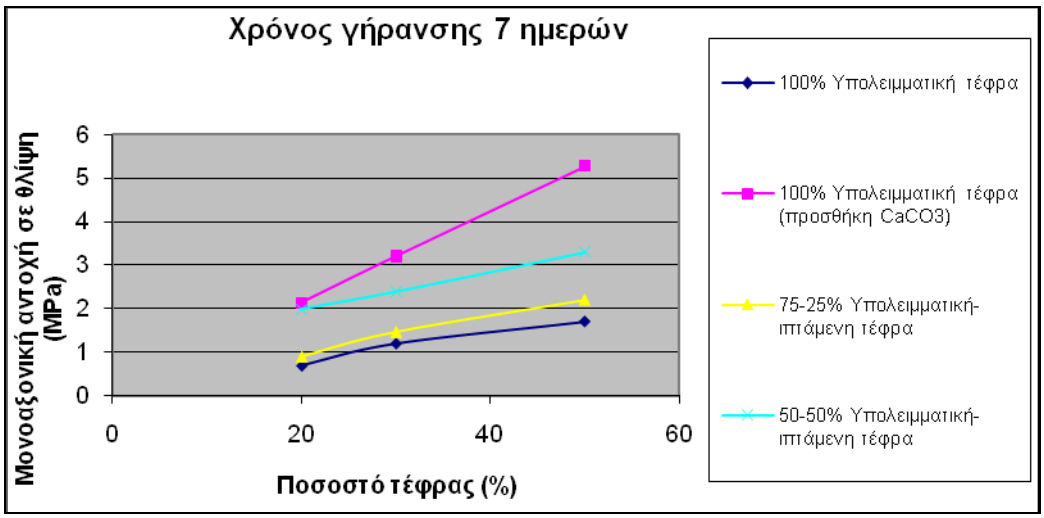


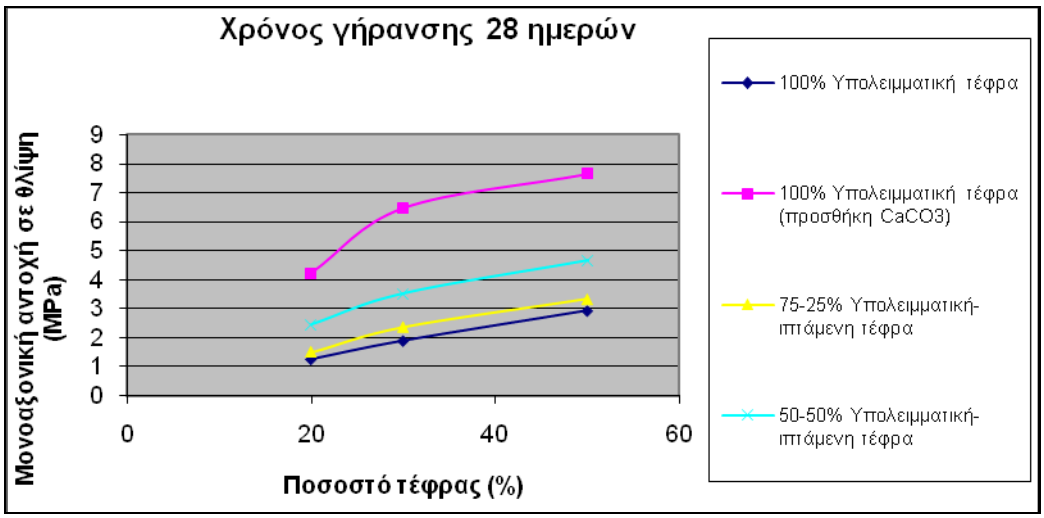
Εικόνα 6.5. Δοκίμια που προέκυψαν με βάση την τέταρτη σειρά πειραμάτων (50-50 % υπολειμματική-ιπτάμενη τέφρα)



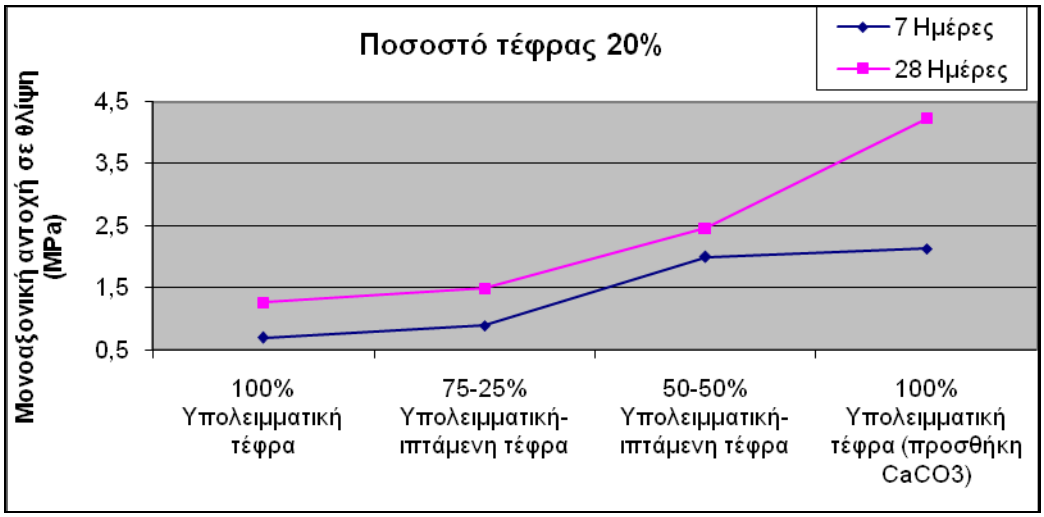
Διάγραμμα 6.10. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης δοκιμίων της τέταρτης σειράς των πειραμάτων.

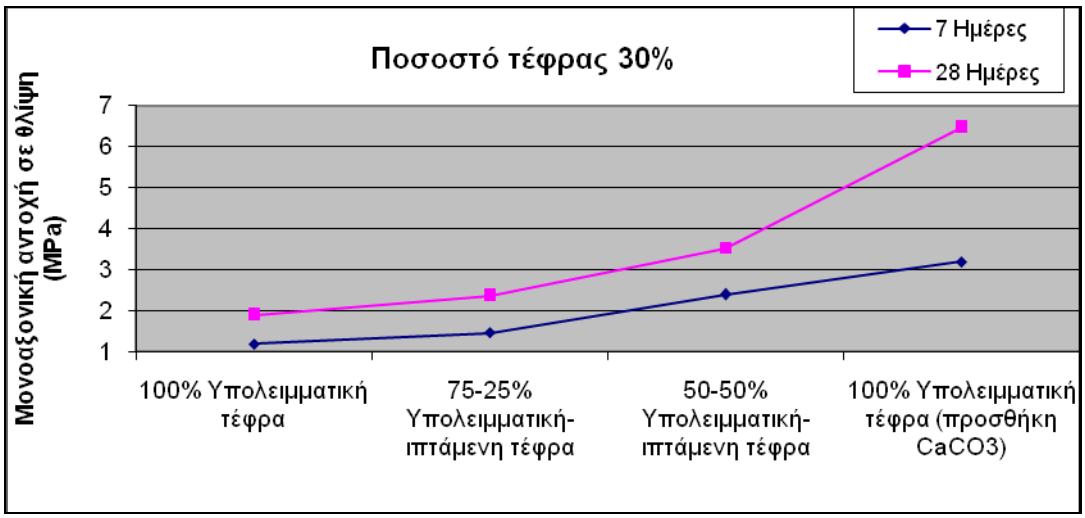
Για την καλύτερη ανάλυση των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα 6.11 και 6.12, όπου παρουσιάζεται η διακύμανση της αντοχής των δοκιμίων των τεσσάρων σειρών πειραμάτων σε σχέση με την ποσότητα της τέφρας, το χρόνο γήρανσης αλλά και συγκριτικά μεταξύ τους.

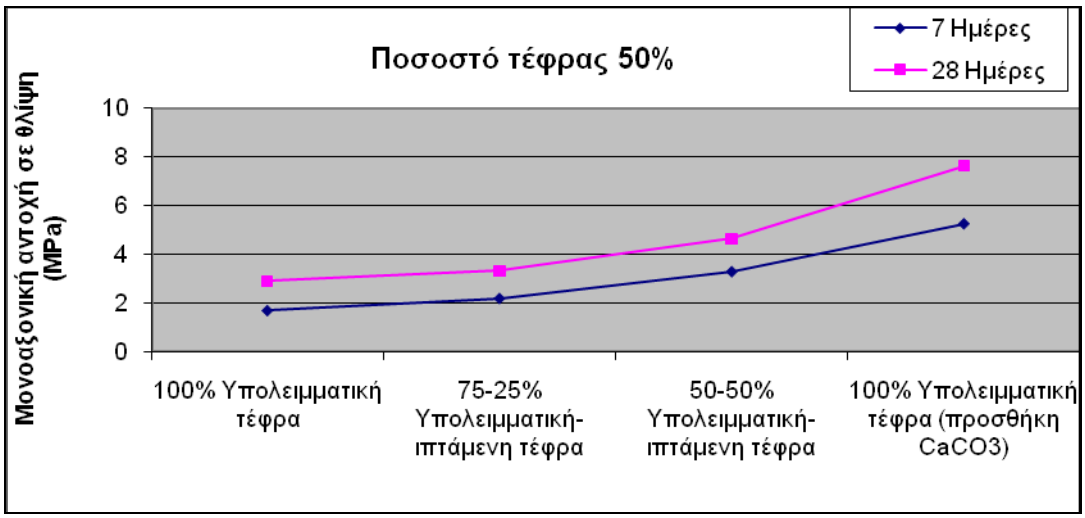




Διαγράμματα 6.11. Διακύμανση της αντοχής για χρόνο γήρανσης 7 και 28 ημέρες.





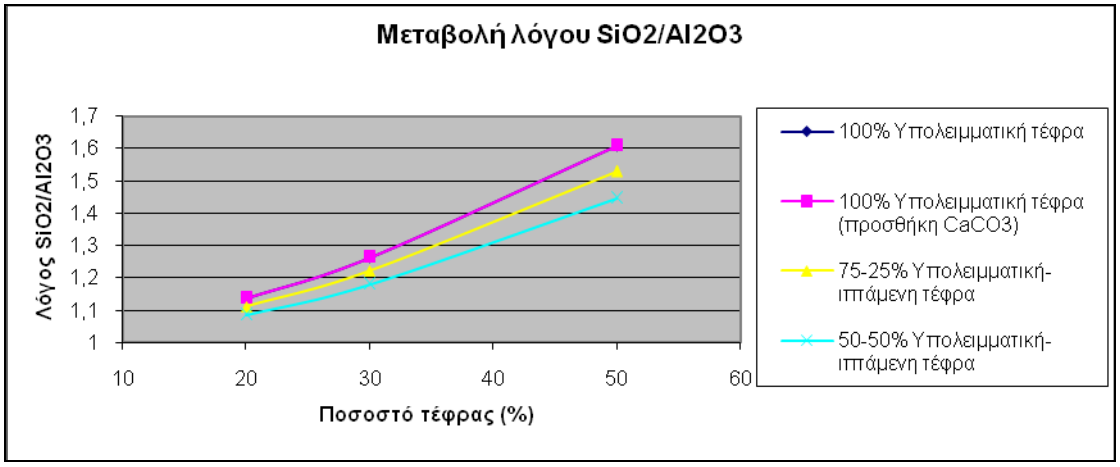


Διαγράμματα 6.12. Διακύμανση της αντοχής των τεσσάρων σειρών πειραμάτων για ποσοστό τέφρας, ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη, 20, 30 και 50%.

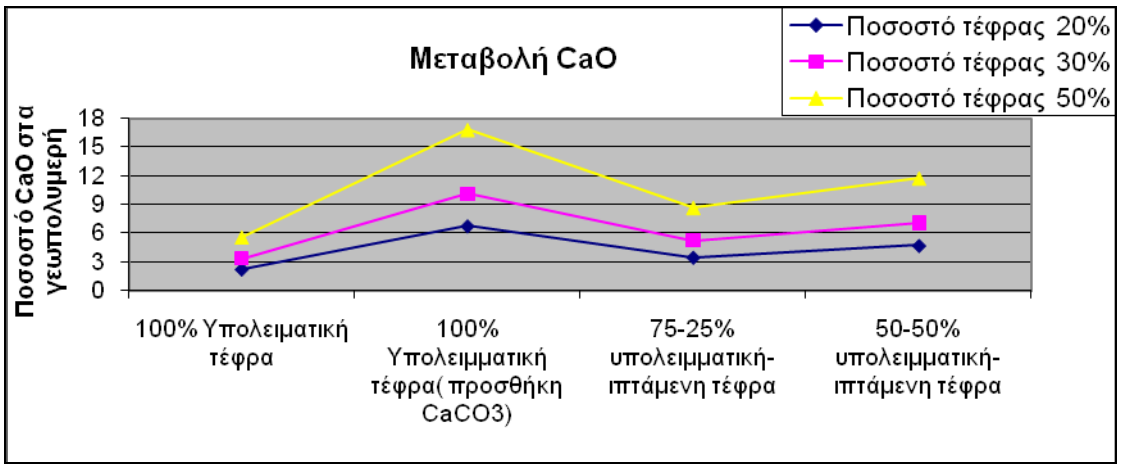
Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό, ότι και στις τέσσερις σειρές πειραμάτων η αντοχή των παραγόμενων δοκιμίων αυξάνεται,. καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας σε αυτά. Αυτή η αύξηση οφείλεται κυρίως σε δύο παράγοντες, στην αύξηση του λόγου SiO_2/Al_2O_3 και στην αύξηση των οξειδίων του ασβεστίου. Στην αύξηση όμως των οξειδίων του ασβεστίου οφείλεται και η αύξηση, που παρατηρείται στην αντοχή των παραγόμενων δοκιμίων, καθώς προστίθεται ανθρακικό ασβέστιο στο μίγμα (δεύτερη σειρά πειραμάτων) και ιπτάμενη τέφρα (τρίτη και τέταρτη σειρά). Η μεταβολή, τόσο του λόγου SiO_2/Al_2O_3, όσο και του οξειδίου του ασβεστίου στα τελικά δοκίμια, υπολογίστηκε και παρατίθεται στον πίνακα 7.7 αλλά και παρουσιάζεται γραφικά στα διαγράμματα 6.13 και 6.14, αντίστοιχα.

Πίνακας 6.5. Ποσοστά οξειδίων και οι λόγοι των οξειδίων αυτών στις τέσσερις σειρές πειραμάτων.

Πρώτη ύλη	Ποσοστό τέφρας % ως προς την αρχική ποσότητα ΜΚ	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/Al_2O_3
100% υπολειμματική τέφρα	20	25,11163	22,11156	2,23	20,29	1,135679	1,237636
	30	25,43869	20,1492	3,347352	20,66	1,262516	1,231302
	50	26,09281	16,22447	5,578919	21,39	1,608238	1,21986
100% υπολειμματική τέφρα (προσθήκη CaCO3)	20	25,11163	22,11156	6,731668	20,29	1,135679	1,237636
	30	25,43869	20,1492	10,0975	20,66	1,262516	1,231302
	50	26,09281	16,22447	16,82917	21,39	1,608238	1,21986
75-25 % Υπολειματική- ιπτάμενη τέφρα	20	24,4338	22,0079	3,46568	20,11	1,110229	1,215008
	30	24,42195	19,99371	5,19852	20,38	1,221482	1,198329
	50	24,39825	15,96531	8,6642	20,93	1,528204	1,165707
50-50 % υπολειμματική/ιπτάμενη τέφρα	20	23,75598	21,90424	4,699792	19,93	1,084538	1,191971
	30	23,40521	19,83821	7,049689	20,11	1,179804	1,163859
	50	22,70368	15,70615	11,74948	20,48	1,445527	1,108578



Διάγραμμα 6.13. Μεταβολή του λόγου SiO_2/Al_2O_3 στα γεωπολυμερή.



Διάγραμμα 6.14. Μεταβολή του οξειδίου του ασβεστίου στα παραγόμενα γεωπολυμερή.

Αρχικά, όσον αφορά στο λόγο SiO_2/Al_2O_3 σύμφωνα με το πίνακα 6.5, καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας που χρησιμοποιείται, από 20% σε 50% ως προς την αρχική ποσότητα μετακαολινίτη, η τιμή του αυξάνεται κατά περίπου 0,5 και στις τέσσερις σειρές πειραμάτων. Πολλοί μελετητές έχουν ερευνήσει τα τελευταία χρόνια την επίδραση του λόγου SiO_2/Al_2O_3 στην τελική αντοχή που θα παρουσιάσουν τα δοκίμια (Rowles και O'Connor, 2003; Stevenson και Sagoe-Crentsil, 2005; De Silva et al., 2007; De Silva και Sagoe-Crenstil, 2008; Fletcher et al., 2005; Duxson et al., 2005). Οι Xu et al., 2010, μέσω των αποτελεσμάτων των πειραμάτων τους, έδειξαν, ότι η παρουσία κατάλληλης ποσότητας πυριτίου στο μίγμα, βοηθάει στην ανάπτυξη υψηλότερης αντοχής. Μια αύξηση στην αρχική περιεκτικότητα του οξειδίου του πυριτίου στο μίγμα, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής των τελικών δοκιμίων (De Silva και Sagoe-Crenstil, 2008). Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουν και οι De Silva et al., 2007, οι οποίοι προσθέτουν, ότι η περιεκτικότητα σε πυρίτιο επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα τελικά χαρακτηριστικά, που θα παρουσιάζουν τα παραγόμενα δοκίμια. Οι Τεκίδης και Κακάλη, 2011, συμπέραναν, ότι ο παράγοντας που επιδρά περισσότερο στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών, είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο. Στη συγκεκριμένη μελέτη εφαρμόζοντας το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi, κατέληξε στο συμπέρασμα, ότι η σημαντικότερη παράμετρος στην δημιουργία γεωπολυμερών με αυξημένη αντοχή, είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο, επηρεάζοντας μάλιστα την αντοχή, έναντι άλλων παραγόντων σε ποσοστό 66,7%. Η αύξηση που παρατηρείται από την αύξηση του λόγου SiO_2/Al_2O_3, σύμφωνα με τους Songpiriyakij et al., 2010, εξηγείται από το γεγονός ότι, καθώς το

μίγμα εμπλουτίζεται από μεγαλύτερες ποσότητες πυριτίου, οι δεσμοί μεταξύ των Si–O–Si γίνονται πιο ισχυροί. Γενικότερα, σε αλκαλικές τιμές pH και υψηλές συγκεντρώσεις Si, ευνοείται η δημιουργία πολυπηρηνικών πυριτικών συμπλόκων, η οποία συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη της μηχανικής αντοχής των δοκιμίων (Panias et al., 2007). Επίσης, με την αύξηση του λόγου SiO_2/Na_2O, σχηματίζονται σύνθετες πολυμερικές δομές, οι οποίες οδηγούν και αυτές στην αύξηση της μηχανικής αντοχής. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Lee και Deventer, 2002, η αύξηση της περιεκτικότητας διαλυμένου SiO_2 στη σύνθεση των γεωπολυμερικών υλικών, προάγει βαθμιαία την πλήρη ανάπτυξη τρισδιάστατου πολυμερούς πλέγματος, οδηγώντας σε υλικά με υψηλή μηχανική αντοχή. Αξίζει να αναφερθεί ότι, σύμφωνα με τους περισσότερους μελετητές, η βέλτιστη αντοχή για ένα γεωπολυμερές επιτυγχάνεται όταν ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 παίρνει τιμές από 3,3 έως και 3,8. Άρα, εάν αναλογιστεί κανείς ότι και στις τέσσερις σειρές πειραμάτων ο λόγος κυμαίνονταν από 1 έως 1,6, προκύπτει ότι υπάρχουν πολλά περιθώρια για επίτευξη παραγωγής γεωπολυμερών αισθητά μεγαλύτερης αντοχής χρησιμοποιώντας μεν τα ίδια υλικά αλλά σε διαφορετικές αναλογίες,.

Πολλοί μελετητές όμως έχουν ερευνήσει και την επίδραση της προσθήκης ασβεστίου στην παραγωγή γεωπολυμερών, είτε με τη μορφή ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειλίου του ασβεστίου (Alonso και Palomo 2001α; Temuujin et al., 2009), είτε μέσω της προσθήκης σκωρίας πλούσιας σε οξείδια του ασβεστίου (Yip et al., 2008; Li et al., 2007). Η προσθήκη ασβεστίου έχει θετική επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών (Jaarsveld et al., 1999; Granizo et al., 2002; Yip και Deventer, 2003; Dombrowski et al., 2007; Buchwald et al., 2007). Η προσθήκη ασβεστίου ενεργοποιεί τα υλικά, μετατρέποντας την κρυσταλλική δομή τους σε άμορφη, αποθηκεύοντας με αυτό τρόπο μεγαλύτερα ποσά ενέργειας και αυξάνοντας την ενεργότητα και την αντοχή των δοκιμίων (Khale και Chaudhary, 2007). Σύμφωνα με τους Temuujin et al., 2009, ενώ στα γεωπολυμερή, που παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδια του ασβεστίου, η αντοχή αυξάνεται, καθώς μειώνεται το πορώδες, το ακριβώς αντίστροφο ισχύει στην περίπτωση των γεωπολυμερών με υψηλά ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου. Σε αυτή την περίπτωση, η διαδικασία του γεωπολυμερισμού παρουσιάζεται ατελής. Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός, ο οποίος εξηγεί την αύξηση της αντοχής, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του μίγματος σε οξείδια του ασβεστίου, έχει ως εξής: αρχικά η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου αντιδράει με

το πυριτικό νάτριο ή με το διάλυμα του υδροξειλίου του νατρίου, δίνοντας στο μίγμα μια άμορφή ή ασθενής αργυλοπυριτική κρυσταλλική φάση, προκαλώντας ταυτόχρονα έλλειψη νερού και αύξηση της αλκαλικότητας. Η υψηλότερη αλκαλικότητα του μέσου διάλυσης οδηγεί στη συνέχεια σε υψηλότερη διάλυση των υφιστάμενων αργυλοπυριτικών, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο το ρυθμό του γεωπολυμερισμού . Η αύξηση του ρυθμού του γεωπολυμερισμού οδηγεί με τη σειρά της στην αυξημένη παρουσία πόρων και στην αύξηση της αντοχής των δοκιμίων.

Τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων, όπου παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της αντοχής των παραγόμενων γεωπολυμερών, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς πειραμάτων, συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Pinto et al., 2004, οι οποίοι συμπέραναν ότι η αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται, όταν προστεθεί στο μίγμα κάποια πηγή ασβεστίου σε ποσοστό ως και 20% κατά βάρος. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Buckwald et al., 2005, οι οποίοι συμπέραναν, ότι προσθήκη μέχρι και 30% κ.β. υδροξειλίου του ασβεστίου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής. Αξίζει να αναφέρουμε ότι στη δεύτερη σειρά πειραμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, το ποσοστό αυτό κυμάνθηκε από 7 έως και 16%. Επίσης και οι Cheng et al., 1992, αν και η κατά βάρος ποσότητα του ασβεστίου που προσθέσανε ήταν από 1,9-3,4%, δηλαδή πολύ μικρότερη από την ποσότητα που προστέθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, συμπέραναν ότι η προσθήκη αυτή είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής των δοκιμίων. Αντίθετα συμπεράσματα εξάγονται από την εργασία της Ζαχαράκη 2005, στην οποία τονίζεται ότι η προσθήκη CaO μειώνει βαθμιαία και σημαντικά την αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, όταν το ποσοστό ανάμιξης αυξάνεται από 5 σε 20% κ.β. Μια εξήγηση πιθανόν να είναι οι διαφορετικές τιμές pH και λόγου Si/Al που παρουσίαζαν τα γεωπολυμερή στη συγκεκριμένη μελέτη, και που σύμφωνα με τους Li et al., 2010, είναι οι δύο παράγοντες, που επηρεάζουν τον τρόπο και το βαθμό, που επιδρά η προσθήκη του ασβεστίου στα γεωπολυμερή.

Όσον αφορά στα αποτελέσματα, που προέκυψαν από την τρίτη και τέταρτη σειρά πειραμάτων, οι αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές αντοχής της πρώτης σειράς αλλά και μικρότερες από τις ανάλογες τιμές αντοχής της δεύτερης σειράς των πειραμάτων. Τα αποτελέσματα των δύο σειρών συμφωνούν με τα συμπεράσματα των Yip et al., 2005 και Yip et al., 2008, οι οποίοι συμπέραναν την θετική επίδραση, που είχε στην αντοχή των παραγόμενων

γεωπολυμερών η προσθήκη, σε ποσοστά από 20 έως 40% ως προς την ποσότητα του μετακαολινίτη, σκωρίας υψηλής περιεκτικότητας σε οξείδια ασβεστίου (43% CaO).

Τέλος, είναι γεγονός ότι, οι τιμές της μονοαξονικής αντοχής σε θλίψη που παρουσίασαν τα παραγόμενα δοκίμια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, έιναι αισθητά μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές παλιότερων εργασίων (Sathonsaowaphak et al., 2009; Chindaprasirt et al., 2007; Songpiriyakij et al., 2010), οι οποίες όμως είχαν χρησιμοποιήσει τέφρα προερχόμενη από άλλες πηγές, όπως παραδειγματός χάριν από την καύση άνθρακα. Έχει καταστεί όμως σίγουρο ότι, είτε χρησιμοποιώντας τις ίδιες πρώτες ύλες αλλά με διαφορετικές αναλογίες, είτε αφαιρώντας κάποια υλικά όπως ο μετακαολινίτης, είναι δυνατή η παραγωγή γεωπολυμερών αισθητά μεγαλύτερης αντοχής σε μονοαξονική αντοχή, με χρήση ως πρώτη ύλη εξολοκλήρου την νοσοκομειακή τέφρα

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1.1 Υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα

Η υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα, που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, προήλθε από τη μονάδα αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων στα Άνω Λιόσια Αττικής. Στην υπολειμματική τέφρα, πριν την χρήση της για την παραγωγή γεωπολυμερών, πραγματοποιήθηκε χειρονακτική αφαίρεση των μεταλλικών αντικειμένων, ακολούθησε ξηρανσή της, καθώς και κονιορτοποιήθηκε το σύνολο της μάζας της, ώστε το μέγεθος των κόκκων της να είναι μικρότερο από 100 μm. Και στα δύο είδη τέφρας πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη βοήθεια της μεθόδου XRD, καθώς και αναλύσεις βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο TCLP.

Οι κυριότερες κρυσταλλικές δομές στην υπολειμματική τέφρα, που προέκυψαν από την ορυκτολογική ανάλυση XRD, είναι ο γκελενίτης ($Ca_4Al_{2.22}Si_{78}O_{6.79}(OH)._{22}$) και ο καλιούχος άστριος ($K_{.95}Na_{.05}$) $AlSi_3O_8$, τα οποία είναι σύνθετα ορυκτά, ενώ άλλες κρυσταλλικές δομές που βρέθηκαν, είναι ο αλίτης, ο χαλαζίας, ο αιματίτης, ο στιλβίτης (ζεόλιθος) και ο ασβεστίτης. Από το ακτινοδιάγραμμα της ιπτάμενης τέφρας διακρίνεται η κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη, σε αισθητά μικρότερο βαθμό του αλίτη, του χαλαζία και του ανυδρίτη, καθώς και διαφόρων άλλων σύνθετων ορυκτών, όπως ζεόλιθου ($Ca_6Si_{.26}C_{1.74}O_{5.8}(OH)_8$) και θερμονατρίτη ($Na_2CO_3(H_2O)$).

Από τις αναλύσεις βαρέων μετάλλων που πραγματοποιήθηκαν στα δύο είδη τέφρας, προκύπτει το συμπέρασμα, ότι, ενώ οι συγκεντρώσεις όλων των βαρέων μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα βρέθηκαν να είναι κάτω από τα όρια, που ορίζει η Αμερικανική Εταιρία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), στην ιπτάμενη τέφρα οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου και του μολύβδου ξεπερνούσαν τα όρια αυτά. Με βάση τις διαπιστώσεις αυτές η υπολειμματική τέφρα κρίνεται ως μη επικίνδυνο υλικό και είναι δυνατή η εναπόθεση της σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (ΧΥΤΑ), ενώ αντίθετα η ιπτάμενη τέφρα κρίνεται ως επικίνδυνο υλικό και είναι αναγκαστική η προεπεξεργασία της πριν την εναποθεσή της σε ΧΥΤΑ.

7.1.2 Παραγόμενα γεωπολυμερή

Για την παραγωγή των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, εξολοκλήρου υπολειμματική τέφρα για την πρώτη και δεύτερη σειρά των πειραμάτων και πρόσμιξη

υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας σε αναλογία 3/1 και 1/1 για την τρίτη και τέταρτη σειρά των πειραμάτων. Στη δεύτερη σειρά των πειραμάτων προστέθηκε ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, ώστε να μελετηθεί η επίδραση, που θα είχε τόσο στην μονοαξονική αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων, όσο και στην ορυκτολογική δομή τους. Σε κάθε σειρά πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές αναλογίες τέφρας 20, 30 και 50 %, ως προς την αρχική ποσότητα του μετακαολινίτη, ώστε να βρεθεί ποια είναι η βέλτιστη αναλογία για την παραγωγή δοκιμίων μέγιστης αντοχής.

Στο σύνολο των παραγόμενων γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις όσον αφορά στη μονοαξονική αντοχή τους σε θλίψη, στην ορυκτολογική τους δομή καθώς και στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Από τα ακτινοδιαγράμματα XRD, που προέκυψαν από την ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης σειράς των πειραμάτων, συμπεραίνεται, ότι ο γεωπολυμερισμός επηρέασε σημαντικά την ποσοτική ορυκτολογική σύνθεση του υλικού. Ενισχύθηκαν οι κρυσταλλικές δομές χαλαζία ενώ σε μικρότερο βαθμό δημιουργήθηκαν και σύνθετα ορυκτά όπως ο φαουγιασίτης και ο θερμονατρίτης. Αντίθετα, στη δεύτερη και την τρίτη σειρά των πειραμάτων, ο γεωπολυμερισμός δεν φαίνεται να επηρεάζει την ορυκτολογική δομή του υλικού, συμπέρασμα με το οποίο συμφωνούν άλλωστε και οι περισσότεροι μελετητές που έχουν ασχοληθεί με την επίδραση του γεωπολυμερισμού στην ορυκτολογική δομή διαφόρων ειδών τέφρας. Στην τέταρτη σειρά όμως των πειραμάτων, όπου η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας, που χρησιμοποιήθηκε διπλασιάστηκε, η κυριότερη κρυσταλλική δομή, που παρουσιάστηκε στα ακτινοδιαγράμματα, ήταν ο ασβεστίτης, γεγονός που αποδεικνύει ότι μεγάλη ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας, που χρησιμοποιήθηκε, δεν αντέδρασε πλήρως κατά τον γεωπολυμερισμό. Τέλος, συγκρίνοντας μεταξύ τους τα ακτινοδιαγράμματα των τεσσάρων σειρών των πειραμάτων, εξάγεται εύκολα το συμπέρασμα, ότι το αυξανόμενο ποσοστό τέφρας στα παραγόμενα γεωπολυμερή δεν επηρεάζει ποιοτικά την κρυσταλλική τους δομή, απλά ενισχύει ποσοτικά κάποια ορυκτά.

Με τη βοήθεια της μεθόδου TCLP πραγματοποιήθηκαν επίσης και μετρήσεις όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα των παραγόμενων δοκιμίων. Σε όλα τα δοκίμια οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μετρήθηκαν να είναι κάτω από τα όρια της μεθόδου TCLP. Μάλιστα, οι μείωσεις στις

συγκεντρώσεις αυτές στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπερνούσαν τη μια τάξη μεγέθους σε σχέση με το τυφλό δείγμα της τέφρας. Άρα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι, μέσω της διεργασίας του γεωπολυμερισμού είναι δυνατή η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στην νοσοκομεική τέφρα. Επίσης, ενθαρρυντικό είναι και το γεγονός, ότι ενώ η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων και στις τέσσερις σειρές πειραμάτων αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε τέφρα, η αύξηση αυτή πραγματοποιείται σε μικρότερο ποσοστό από την αναμενόμενη. Τέλος, η προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου στα παραγόμενα γεωπολυμερή (δεύτερη σειρά πειραμάτων) δεν επηρέασε τη μεταβολή της εκχυλισιμότητας των βαρέων μετάλλων σε αυτά, ενώ η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας (τρίτη και τέταρτη σειρά) προκάλεσε την αναμενόμενη, με βάση τη συγκέντρωση των μετάλλων αυτών στα δύο είδη τέφρας, μεταβολή στη συγκέντρωση των τελικών σταθεροποιημένων δοκιμίων.

Στα παραγόμενα δοκίμια πραγματοποιήθηκαν όμως και μετρήσεις όσον αφορά στην μονοαξονική τους αντοχή σε θλίψη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όλα τα δοκίμια παρουσίασαν αντοχή μεγαλύτερη από 0.414 MPa, που ορίζεται ως η κατώτερη τιμή αντοχής δοκιμίων αποβλήτων, όπου έχει επέλθει επιτυχώς σταθεροποίηση-στερεοποίηση. Ένα πρώτο συμπέρασμα, που εξάγεται, είναι, ότι είναι δυνατή η παραγωγή γεωπολυμερούς με χρήση ως πρώτης ύλης είτε εξολοκλήρου υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων είτε πρόσμιξης υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας. Την μικρότερη αντοχή παρουσίασαν τα γεωπολυμερή της πρώτης σειράς των πειραμάτων, όπου χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη εξολοκλήρου υπολειμματική τέφρα, ενώ τη μέγιστη τα γεωπολυμερή της δεύτερης σειράς, οπού στο μίγμα της πρώτης σειράς προστέθηκε ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου. Επιπλέον, αναλύοντας τις αντοχές που παρουσίασαν η τρίτη και τέταρτη σειρά των πειραμάτων, προκύπτει ότι και η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα είχε ιδιαίτερα θετική επίδραση στην αντοχή των δοκιμίων. Συγκρίνοντας τις αντοχές των δοκιμίων της κάθε σειράς μεταξύ τους γίνεται ακόμα ξεκάθαρο, ότι το αυξανόμενο ποσοστό της τέφρας οδήγησε στην αύξηση της αντοχής των γεωπολυμερών. Τέλος, αναλύοντας τα αποτελέσματα και μελετώντας προσεχτικά τη διεθνή βιβλιογραφία, είναι σίγουρο ότι είτε χρησιμοποιώντας τις ίδιες πρώτες ύλες αλλά με διαφορετικές αναλογίες, είτε αφαιρώντας κάποια υλικά όπως ο μετακαολινίτης, είναι δυνατή η παραγωγή γεωπολυμερών αισθητά μεγαλύτερης αντοχής.

7.2. Προτάσεις

Μέσω της παρούσας εργασίας για πρώτη φορά μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης υπολειμματικής και ιπτάμενης νοσοκομειακής τέφρας για την παραγωγή γεωπολυμερών. Επίσης, ερευνήθηκε και ο τρόπος. με τον όποιο επηρεάζεται η αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών και η ορυκτολογική τους σύνθεση μέσω της προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου σε αυτά. Τα αποτελέσματα κρίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για αυτό προτείνεται η περαιτέρω μελέτη του εν λόγω εγχειρήματος. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται:

- Η μελέτη της δυνατότητας παραγωγής γεωπολυμερών με χρήση ως πρώτη ύλη υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα χωρίς ταυτόχρονη χρήση μετακαολινίτη.

- • Η μελέτη της δυνατότητας παραγωγής γεωπολυμερών με χρήση των ίδιων υλικών άλλα σε διαφορετικές αναλογίες

- Η μελέτη της δυνατότητας παραγωγής γεωπολυμερών με χρήση ως πρώτη ύλη υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα με ταυτόχρονη προσθήκη διαφόρων πρόσθετων υλικών, τα οποία είτε βρίσκονται σε αφθονία στο φυσικό περιβάλλον, όπως είναι η άμμος, είτε είναι εύκολα ανακυκλώσιμα, όπως είναι το γυαλί.

- Η μελέτη της δυνατότητας παραγωγής γεωπολυμερών με χρήση ως πρώτη ύλη υπολειμματική και ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα με ταυτόχρονη προσθήκη υλικών πλούσιων σε οξείδια του ασβεστίου όπως είναι η σκωρία υψικαμίνου.

- Η επανάληψη του ίδιου πειράματος με τη χρήση όμως για την παραγωγή των γεωπολυμερών κυβικών μητρών των 15 cm, ώστε οι αντοχές των δοκιμίων να είναι άμεσα συγκρίσιμες με τους σύγχρονους κανονισμούς σκυροδέματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Γιαννοπούλου Ι., 2008, Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά προϊόντα, 1^{ο} Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα.

2. Γιδαράκος Ε., 2010, Διαχείριση και επεξεργασία αστικών απορριμμάτων, εργαστηριακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.

3. Κακάλη Γ. και Παναγιωτοπούλου Χ., 2009, Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα.

4. Κομνίτσας Κ., 2007, Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

5. Κ.Υ.Α. 146163/2012 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση αποβλήτων υγειονομικών μονάδων», 2012.

6. ΚΥΑ 22912/1117/2005 (ΦΕΚ Β 759/06.06.2005) «Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων», 2005.

7. Κ.Υ.Α. 37591/2031/03 «Μέτρα και όροι για την διαχείριση των επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες», 2003.

8. Πούλιος Κ. και Χασιώτης Α., Χλιοπάνου Ε., 2010, Διαχείριση ιατρικών αποβλήτων στην περιφέρεια κεντρικής μακεδονίας, Τεχνικό Επαγγελματικό Επιμελητήριο, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας.

9. Τεκίδης Κ. και Κακάλη Γ., 2011, Αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνη, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα.

10. ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002, Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, Δ/νση Περιβαλλοντικού Σχεδιασμού, Τμήμα Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Η διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα, Αθήνα.

11. Χριστόπουλος Κ., 2010, Σταθεροποίηση / στερεοποίηση ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

12. Ζαχαράκη Δ., 2ΟΟ5, Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Ορυκτών Πόρων.

13. Ζαχαράκη Δ., 2ΟΟ9, Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Ορυκτών Πόρων.

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. Akter N., 2000, Medical Waste Management: A Review. Environmental Engineering Program, School of Environment, Resources and Development.

2. Alagoz A.Z., Kocasoy G., 2008, Determination of the best appropriate management methods for the healthcare waste in Istanbul. Waste Management 28, 1227–1235.

3. Almuneef M., Memish Z., 2003, Effective medical waste management: it can be done. American Journal of Infection Control 31, 188–192.

4. Alonso S., Palomo A., 2001a, Alkaline Activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. Material Letts 47, 55–62.

5. Alonso S. και Palomo A., 2001b, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures, Cement and Concrete Research 31, 25-30.

6. Alvim-Ferraz M., Afonso S.A.V., 2005, Incineration of healthcarewastes: management of atmospheric emissions through waste segregation, Waste Management 25, 638–648.

7. Ambroise J., Maximilien S., Pear J., 1994, Properties of metakaolin blended cements, Advanced Cement Material 1, 161-168.

8. Ananth A.P., Prashanthini V., Visvanathan, C., 2010, Healthcare waste management in Asia. Waste Management 30, 154–161.

9. Anastasiadou K., Christopoulos K., Mousios E., Gidarakos E., 2011, Solidification/stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration facility. Journal of Hazardous Materials, 207–208: 165–170.

10. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnaro F., Santoro L., 2008, Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymerbased products. Waste Management 28, 416-423.

11. Askarian M., Vakili M., Kabir G., 2004, Results of a hospital waste survey in private hospitals in Fars Province, Iran. Waste Management 24, 347–352.

12. Bakharev T., 2005, Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. Cement Concrete 35, 1224–32.

13. Bakoglu M., Karademir A., Ayberk S., 2003,Partitioning characteristics of targeted heavy metals in IZAYDAS hazardous waste incineration, Journal of Hazardous Materials B99, 89-105.

14. Bao Y., Grutzeck M.W., Jantzen C.M., 2005, Preparation and properties of Hydroceramic Waste Forms made with simulated Hanford low-activity waste. Journal ofthe American Ceramic Society 88, 3287-3302.

15. Barbosa V.F.F. και Mackenzie K.J.D., 2003a. Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers, Mater Lett 57, 1477-1482.

16. Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D., 2003b, Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. Material Research Bulletin 38, 319-331.

17. Bdour A., Altrabsheh B., Hadadin N., Al-Shareif M., 2007, Assessment of medical wastes management practice: a case study of the Northern Part of Jordan. Waste Management 27, 746–759.

18. Bednarik V., Vondruska M., Sild M., Vondruskova E., 2000, Characterization of products from fluidized-bed combustion of coal. Journal. Air Waste Managentent. Association 50, 1920–1928.

19. Bendjoudi Z., Taleb F., Abdelmalek F., Addou A., 2009, Healthcare waste management in Algeria and Mostaganem department. Waste Management29, 1383–1387.

20. Blenkharn J.I., 2008, Clinical wastes in the community: local authority management of clinical wastes from domestic premises. Public Health 122, 526–531.

21. Buchwald A., Dombrowski K., Weil M., 2005, The influence of calcium content in the performance of geopolymeric binder especially the resistanceagainst acids. 4th International conference on Geopolymers, St Quentin, France.

22. Cha C.Y., Carlisle C.T., 2001. Microwave process for volatile organic compound abatement. Journal of Air and Waste Management Association 51, 1628–1641.

23. Chaerul M., Tanaka M., Ashok V., Shekdar A.V., 2008, A system dynamics approach for hospital waste management. Waste Management 28 442–449.

24. Cioffi R., Maffucci L., Santoro L., 2003, Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue, Resources Conservation Recycling 40(1), 27-38.

25. Cheng Y.W., Sung F.C., Yang Y., Lo Y.H., Chung Y.T., Li K.-C., 2009, Medical waste production at hospitals and associated factors. Waste Management 29, 440– 444.

26. Cheng T.W. και Chiu J.P., 2003, Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. MineralEngineering16, 205–10.

27. Cheng Q.H., Tagnit-Hamou A., Sarkar S.L., 1992, Strength and microstructural properties of waterglass activated slag. Material Resources Social Symposium Procceeding 245, 49–54.

28. Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Chalee W., Rattanasak U., 2009, Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, Waste Management 29, 539–543.

29. Chindaprasirt P., Chareerat T., Sirivivananon V., 2007, Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. Cement Concrete Composition 29, 224–229.

30. Coad A., 1992, Managing medical waste in developing countries. Report of a Consultation on Medical Wastes Management in Developing Countries, WHO, Geneva, Switzerland.

31. Coutinho M., Pereira M., Rodrigues R., Borrego C., 2006. Impact of medical waste incineration in the atmospheric PCDD/F levels of Porto, Portugal. Science of the Total Environment 362, 157– 165.

32. Da Silva C.E., Hoppe A.E., Ravanello M.M., Mello N., 2005, Medical wastes management in the south of Brazil. Waste Management 25, 600–605.

33. Davidovits J.,2005α, Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France.

34. Davidovits, J., 2005β, Proceedings of the World Congress Geopolymer. Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France.

35. Davidovits J., 1999a., Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission,In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer , Saint Qunentin, France. 111- 121.

36. Davidovits J., 1999β., Chemistry of geopolymeric systems, Terminology, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer, Saint Qunentin, France. 9-39.

37. Davidovits J., 1999γ, Fire proof geopolymeric cements, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer, Saint Qunentin, France, 165-169.

38. Davidovits J.και Demortier G., 1999δ, Construction of the Egyptian great pyramids (2500 B.C.) with agglomerated stone. Part I: Update of the latest research, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer, Saint Qunentin, France, 327-368.

39. Davidovits J., 1994, Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials, USA Patent 5, 349, 118.

40. Davidovits J., 1991, Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, Journal Thermodynamic Analysis 37, 1633-1656.

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

42. Davidovits J., 1984, Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process, USA Patent 4, 472, 199.

43. Den Bos A., Izadpanah A., 2002, Building capacity for comprehensive medical waste management in Asia. EM The Urban Environment 18, 20.

44. Dombrowski K., Buchwald A., Weil M., 2007, The influence of calcium content on the structure and thermal performance of Fly Ash based geopolymers. Journal MaterialScience 42, 3033-3043.

45. Duxson P., S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven and J.S.J. Van Deventer 2007α, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, Colloids Surf. APhysicochem. Engineering Aspects 292(1) 8–20.

46. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Jannie S.J.,Deventer, 2005, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects 269, 47–58.

47. El-Salam A.M.M., 2010, Hospital waste management in El-Beheira Government, Egypt. Journal of Environmental Management 91, 618–629.

48. European Commission, 2003, Dioxin Emissions in the Candidate Countries: Sources, Emission Inventories, Reduction Policies and Measures. Office for Official Publications of the European Communities ISBN 92-894-6039-3.

49. Yim F.C.και Wey M.Y., 2006, Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes. Journal of Hazardous Materials B138, 594-603.

50. Fletcher R.A., MacKenzie K.J.D., Nicholson C.L., Shimada S., 2005, The composition range of aluminosilicate geopolymers. Journal European Ceramic Society 25, 1471–7.

51. Gartner E., 2004, Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements. Cement. Concrete Resources 34, 1489-1498.

52. Gidarakos E., Petrantonaki M., Anastasiadou K., Schramm K.W., 2009,Characterization and hazard evaluation of bottom ash produced from incinerated hospital waste. Journal Hazardous Materials B172, 935-942.

53. Glukhovsky V.D., 1965, Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application.Thesis, Civil Engineering Institute, Kievo, Ukraine.

54. Granizo L., Blanco-Varela M., Martınez-Ramırez M., 2007, Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. Journal of Materials Science 42, 2934–2943.

55. Guo X., Shi S., Dick W., 2010, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. Cement& Concrete Composites 32, 142–147.

56. Habert G., Lacaillerie G.B., Roussel N., 2011, An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, Journal of Cleaner Production 19,1229-1238.

57. Hagen D.L., Al-Humaid F., Blake M.A., 2001, Infectious waste surveys in a Saudi Arabian hospital: an important quality improvement tool. American Journal ofInfection Control 29, 198–202.

58. Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D.M.G., Rangan B.V., 2003, In: George Hoff Symposium, ACI, Las Vegas USA.

59. Hassan M.M., Ahmed S.A., Rahman K.A., Biswas T.K., 2008, Pattern of medical waste management: existing scenario in Dhaka City, Bangladesh.BMC Public Health 8-36.

60. Hellenic Official Gazette, 2007, National Planning for the Management of Hazardous Wastes, Joint Ministry Decision of the Hellenic Parliament 8668, 287, Issue B, Greece.

61. Health Care Whithout Harm, 2001, Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies. Health Care without Harm, Washington, DC, 20009, 01–90.

62. Hossain M.S., Santhanam A., Norulaini N.A.N.,Omar M., 2011,Clinical solid waste management practices and its impact on human health and environment – A review. Waste Management 31, 754–766

63. Hu X., Jannie S.J., Deventer V., 2002, Geopolymerisation of multiple minerals. Minerals Engineering 15, 1131–1139.

64. Hubscher V.B., Lagarde F., Leroy M.F., Coughanowr C., Enguehard F., 2001, Utilisation of bottom ash in road construction: a lysimeter study, Waste Management Resources 6, 557–566.

65. Idris A. και Saed K., 2002, Characteristics of slag produced from incinerated hospital waste. Journal of Hazardous Materials B93,201–208.

66. Ikeda K., 1998, Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan 114, 497-500.

67. Izquierdo M., Soler A.L., Ramonich E.V., Barra M., Querol X., 2002, Characterisation of bottom ash from municipal solid waste incineration in Catalonia. JournalChemistry Technology Biotechnology 77, 576–583.

68. Jaarsveld J.G.S, DeventerJ.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, 63–73.

69. Jang Y., Lee C., Yoon C., Kim H., 2006, Medical waste management in Korea. Journal of Environmental Management 80, 107–115.

70. Jung C.H., Matsuto T., Tanaka N., Okada, T., 2004, Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. Waste Management 24, 381-391.

71. Karagiannidis A., Papageorgiou A., Perkoulidis G., Sanida G., Samaras P., 2010, A multi-criteria assessment of scenarios on thermal processing of infectious hospital wastes: A case study for Central Macedonia. Waste Management 3, 251–262.

72. Kawai K., Sugiyama T., Kobayashi K., Sano S., 2005, Inventory data and casestudies for environmental performance evaluation of concrete structureconstruction. Journal. Advanced Concrete Technology 3, 435-456.

73. Khale D., Chaudhary R., 2007, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, Journal Material Science 42, 729–746.

74. Komnitsas K. και ZaharakiD., 2007, Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, Mineral Engineering 20, 1261-1277.

75. Kong D.L.Y. και Sanjayan J.G., 2010, Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. Cement. Concrete. Resources 40, 334-339.

76. Kougemitrou I., Godelitsas A., Tsabaris C., Stathopoulos V., 2011, Characterisation and management of ash produced in the hospital waste incinerator of Athens, Greece. Journal of Hazardous Materials 187, 421–432.

77. Krivenko P.V. και KovalchukG.Y., 2007, Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix, Journal Material Science 42(9), 2944- 2952.

78. Lancellotti I., Kamseu E., Michelazzi M., Barbieri L., Corradi A., Leonelli C., 2010 Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash. Waste Management 30, 673–679.

79. Lecomte I., Liegeois M., Rulmont A., Cloots R., Maseri F., 2003, Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground-granulated blast furnace slag, Journal Material Resources 18(11),2571–2579.

80. Lee, B.K., Ellenbecker M.J., Moure-Eraso R., 2004, Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical waste. Waste Management 24, 143–151.

81. Lee W.K., 2003, Solid – Gel Interactions in Geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.

82. Lee W.K.W. και Deventer J.S.J., 2002, The effect of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. Colloids Surface A 211, 115-126.

83. Lee C.C. και Huffman G.L., 1996, Medical waste management incineration. Journal of Hazardous Materials 48, 1–30.

84. Li Q., Xu H., Li F., Li P., Shen L., Zhai J., 2012, Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes. Fuel xxx, xxx–xxx.

85. Li Z. και Liu S., 2007, Influence of Slag as Additive on Compressive Strengthof Fly Ash-Based Geopolymer. Journal of material in civil engineering, 19, 6, 470.

86. Liu Y.S. και Ma L.L., 2006, Investigation of novel incineration technology forhospital waste. Environment Science and Technology 40, 6411–6417.

87. Mangialardi T.,PaoliniA.E., Polettini A., SiriniP.,1999, Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices.Journal Hazardous Material B70, 53–70.

88. Marincovic N., Pavic T., Vitale K., Holcer N.J., Dzakula A., 2008,Management of hazardous medical waste in Croatia. Waste Management 28, 1049–1056.

89. Martinez R.S., Palomo A., 2001., Microstructurestudies on Portlandcementpastes obtained in highly alkaline environments. Cement Concrete Resources, 31-1581.

90. Mato R.R.A.M., Kassenga G.R., 1997, A study on problems of medical solid wastes in Dares Salaam and their remedial measures. Resources Conservation andRecycling 21, 1–16.

91. Miller N.A., Stirling C.D., Nicholson C.L., 2005, The relationship between cure conditions and flexural properties in flyash-based geopolymers, In: Davidovits, J. (Ed.). Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 121–122.

92. Mohee R., 2005. Medical wastes characterization in healthcare institutions in Mauritius. Waste Management 25, 575–581.

93. Morgan I.L. and Bostick W.D, 1992, In: Gilliam T.M. & Wiles C.C., Editors," Solidification Stabilization of hazardous, radioactivate and mixes waste, ASTM STP 1123. American society for testing and materials, Philadelfia, PA, 133.

94. Mozgawa W.και Deja J., 2009, Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers.Journal of Molecular Structure, 924–926 434–441.

95. Nemathaga F., Maringa S., Chimuka L., 2008, Hospital solid waste management practices in Limpopo Province, South Africa: a case study of two hospitals. Waste Management 28, 1236–1245.

96. Niessen W.R., 2002, Combustion and Incineration Process. Marcel Dekker, Inc., New York, 301–308.

97. Olivia M., Sarker P., Nikraz H., 2008, Water Penetrability of low calcium fly ash geopolymer concrete. Proceeding. ICCBT A 46, 517-530.

98. Panias D., Giannopoulou I.P., Perraki T., 2007, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. Colloids Surface 301, 246–254.

99. Palomo A. και Palacios M., 2003, Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes-Part II. Stabilisation of chromium and lead, Cement Concrete Resources 33(2), 289-295.

100. Palomo A. και Fuente J.I.L., 2003, Alkali-activated cementitous materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part I. Stabilisation of boron. Cement and Concrete Research, 33, 281 – 288.

101. Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T., 1999, Alkali-activated fly ashes – a cement for the future. Cement Concrete Resources 29(8), 1323–1329.

102. Patwary M.A., O'Hare W.T., Street G., Elahi K.M., Hossain S.S., Sarker M.H., 2009, Health and safety perspective on medical waste management in a developing country: a case study of Dhaka City. FAIM, University of Teesside, ISBN,978-0-9562303-2-4.

103. Perera D.S., Cashion J.D., Blackford M.G., Zhang Z., Vance E.V., 2007, Fe speciation with Si/Al molar ratio of ~2. Journal of European Ceramic Society 27, 2697-2703.

104. Perera D.S., Blackford M.G., Vance E.R., Hanna J.V., Finnie K.S., Nicholson C.L., 2004, Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. In Proceedings of the Materials Research Society Symposium 824, CC8.35, 607-612.

105. Phair J.W., 2001, Compositional Effects and Microstructure of Fly Ash- Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.

106. Pinto A.T., 2004, Alkali-activated metakaolin based binders. PhD Thesis. University of Minho.

107. Provis J.L., Lukey G.C., Deventer, J.S.J., 2005, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? - A reexamination of existing results. Chemistry of Materials, 17, 3075-3085.

108. Pruss A., Giroult E., Rushbrook P., 1999, Safe Management of Wastes from Healthcare Activities. World Health Organization, Geneva.

109. Puertas F. και Jimenez A.F., 2003, Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. Cement ConcreteComposition 25, 287–292.

110. Puertas F., Martinez S., Alonso S., Vazquez T., 2000, Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products. Cement Concrete Resources 30, 1625-1632.

111. Qian G., Sun D.D., Tay GJ., 2003, Immobilization of mercury and zinc in an alkali-activated slag matrix. Journal Hazardous Material 101(1), 65–77.

112. Rahier H., Simons W., Van Melle B., Biesemans M., 1997, Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part III. Influence of composition of the silica solution on production, structure and properties. Journal materialscience 32, 2237–2247.

113. Rangan B.V., Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D.M.J., 2008, In: Proceedings of Geopolymer . St Quentin, France, 133-138.

114. Rattanasak U., Chindaprasirt P., 2009, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. Minerals Engineering 22, 1073–1078

115. Rovnaník P., 2010, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, Construction and Building Materials 24, 1176–1183.

116. Rowles M. και O'Connor B., 2003, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. Journal Material Chemistry, 13, 1161–1165.

117. Ruoyan G., Lingzhong X., Huijuan L., Chengchao Z., Jiangjiang H., Yoshihisa S., Wei T., Chushi K., 2010, Investigation of healthcare waste management in Binzhou District, China. Waste Management 30, 246–250.

118. Salkin I.F., 2003, Conventional and alternative technologies for the treatment of infectious waste. Journal of Material Cycles Waste Management 5, 9–12.

119. Sata V., Sathonsaowapak A., Chindaprasirt P., 2012, Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack.Cement and Concrete Composites , doi: 10.1016/ j.cemconcomp.2012.01.010.

120. Sathonsaowaphak A., Chindaprasirt P., Pimraksa K., 2009, Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. Journal Hazardous Material 168, 44-50.

121. Sawalem M., Selic E., Herbell J.D., 2009, Hospital waste management in Libya: a case study. Waste Management 29, 1370–1375.

122. Shaaban A.F., 2007, Process engineering design of pathologicalwaste incinerator with an integrated combustion gases treatment unit. Journal of Hazardous Materials 145, 195–202.

123. Shinee E., Gombojav E., NishimuraA., Hamajima N., Ito K., 2008, Healthcare waste management in the capital city of Mongolia. Waste Management 28, 435–441.

124. Silva P.D. και Sagoe-Crenstil K., 2008, Medium-term phase stability of $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$ geopolymer systems. Cement and Concrete Research 38, 870–876.

125. Silva D.P., Sagoe-Crenstil K., Sirivivatnanon V., 2007, Kinetics of geopolymerization: Role of Al2O3 and SiO2. Cement and Concrete Research 37, 512–518.

126. Slavik R., Bednarika V., Vondruska M., Nemec A., 2008, Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash, journal of materials processing technology 200, 265–270.

127. Sofi M., Van Deventer J.S.J., Mendis P.A., Lukey G.C., 2007, Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs), Cement Concrete Resources 37, 251-257.

128. Song G.J., Kim K.H., Seo Y.S, Kim S.C., 2004, Characteristics of ashes from different locations at the MSW incinerator equipped with various air pollution control devices. Waste Management 24,99–106.

129. Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., 2010, Compressive strength and degree of reaction of biomass and fly ash-based Geopolymer. Construction and Building Materials 24, 236–240.

130. Stevenson M. και Sagoe-Crentsil, 2005, Relationship between composition, structure and strength of inorganic polymers: part 1-metakaolin-derived inorganic polymers. Journal Material Science 40, 2023–2036.

131. Subaer και Riessen A.V., 2007, Thermo-mechanical and microstructural characterization of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. Journal Material Science 42,3117–3123.

132. Sukandar S., Yasuda K., Tanaka M., Aoyama I., 2006,Metals leachability from medical waste incinerator fly ash:A case study on particle size comparison. Environmental Pollution 144,726-735.

133. Sumajouw D.M.J., Hardjito D., Wallah S.E., Rangan B.V., 2004, In: Green Processing. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Fremantle, Western Australia, 237.

134. Swanepoel J.C. και Strydom C.A., 2002, Utilization of fly ash in a geopolymeric material, Applied Geochemistry 17, 1143-1148.

135. Tanaka M., KanekoN., Takahara N., Shekdar A.V., 2004, Sustainable health care waste management in Japan. Proceedings of International Solid Waste Association (ISWA) Congress, Rome, Italy.

136. Temuujin J., Riessen A., Temuujin R., 2009, Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. Journal of Hazardous Materials 167, 82–88.

137. Tho-in T., Sata V., Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., 2012, Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete. Construction and Building Materials 30, 366–371.

138. Topc¸u I.B. και Toprak M.U., 2011, Properties of geopolymer from circulating fluidized bedcombustion coal bottom ash.Materials Science and Engineering A 528,1472–1477.

139. Torgal F.P., Gomes J.C., Jalali S., 2008, Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products.Construction and Building Materials 22,1305–1314.

140. Tsakona M., Ansgnostopoulou E., Gidarakos E., 2007, Hospital waste management and toxicity evaluation: a case study. Waste Management 7, 912–920.

141. Toxics Action Group, 2001, Draft Incineration Documents, Earth Life Africa.

142. Tudor T.L., 2007, Towards the development of a standard measurement unit for healthcare waste generation. Resources, ConservationandRecycling 50, 319– 333.

143. Valavanidis A., Iliopoulos N., Fiotakis K., Gotsis G., 2008,Metal leachability, heavy metals, polycyclicaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in fly and bottom ashes of a medical waste incineration facility. Waste Management and Research 26, 247–255.

144. Wang D. και Yan S., 2004, Mechanism of solidified Cs+ in simulated high leverradioactive waste by alkali activated slag cement, Journal. Chinese Ceramic. Society 32(1), 90–94.

145. Wang H., Li H., Yan F., 2005, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 268, 1–6.

146. WHO, 2005, Safe healthcare waste management-policy paper by the World Health Organisation. Waste Management 25, 568–569.

147. Xie R.,Li W., Li J., Wu B., Yi J., 2009,Emissions investigation for a novel medical waste incinerator.Journal of Hazardous Materials 166, 365–371.

148. Xu H., Li Q., Shen L., Wang W., Zhai J., 2010, Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes. Journal of Hazardous Materials 175, 198–204.

149. Xu H. και Deventer J.S.J.V., 2002α, Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. Cement Concrete Resources 32, 1705-1716.

150. Xu H. και Deventer J.S.J.V., 2002β, Geopolymerisation of multiple minerals. Miner Eng 15, 1131-1139.

151. Xu H. και Deventer JSJ.V., 2000, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. Journal Mineral Processing 59(3), 247-266.

152. Yip C.K., Lukey G.C., Provis JL., Deventer J.S.J, 2008, Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. Cement and Concrete Research 38, 554–564.

153. Yip C.K., Lukey G.C., Deventer J.S.J., 2005, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. Cement and Concrete Research 35(9), 1688–1697.

154. Yunsheng Z., Wei S., Qianli C., Lin C., 2007, Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. Journal of Hazardous Materials 143, 206–213.

155. Zibouche F., Kerdjoudj H., J.B. d'Espinose de Lacaillerie J.B., Van Damme H., 2009, Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, Applied Clay Science 43, 453-458.

156. Zhang H., He P.J., Shao L.M., 2008, Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. Journal of Hazardous Materials 156, 365–373.

157. Zhao L., Zhang F.S., Wang K., Zhu J., 2008, Chemical properties of heavy metals in typical hospital waste incinerator ashes in China. Waste Management 29, 1114–1121.

158. Zhao L., Zhang F.S, Chen M., Liu Z., Wu D.B.J., 2010, Typical pollutants in bottom ashes from a typical medical waste incinerator. Journal of Hazardous Materials 173, 181–185.

Πηγές στο διαδίκτυο

1. www.eedsa.gr/Contents.aspx?CatId=125
2. www.apotefrotiras.gr
3. www.geopolymer.org
4. www.geopolymerhouses.wordpress.com/2011/06/13/kaolinitekaolin-clay
5. www.gcisolutions.com/HWFN0593.htm.