



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Επίδραση της Προσθήκης Πλαστικών στις Ιδιότητες Ανόργανων
Πολυμερών από Αλκαλική Ενεργοποίηση Αποβλήτων**

Διπλωματική Εργασία
Μαρία- Άννα Ν. Ζουρίδη

Εξεταστική Επιτροπή:

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)

Μιχαήλ Γαλετάκης, Καθηγητής

Άννα Κρητικάκη, ΕΔΙΠ



Χανιά
Σεπτέμβριος, 2023

*«Είμαστε νάνοι στους ώμους γιγάντων και γι' αυτό μπορούμε να
βλέπουμε πιο μακριά από αυτούς»*

Isaac Newton.

Περίληψη

Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των ανόργανων πολυμερών που προκύπτουν από αλκαλική ενεργοποίηση αποβλήτων παρουσία πλαστικών ινών. Στην πειραματική διαδικασία για την σύνθεση των γεωπολυμερών επιλέχθηκαν ως στερεά συστατικά το τούβλο, ως απόβλητο κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ) και η μεταλλουργική σκωρία ως βιομηχανικό παραπροϊόν. Το διάλυμα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος και η θερμοκρασία θέρμανσης σε δοκίμια που παράγονται μόνο από αλκαλική ενεργοποίηση τούβλου ή σκωρίας. Η αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων ήταν ικανοποιητική για ενεργοποίηση με διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 8 M κ θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C. Στις συνθήκες αυτές μελετήθηκε η συν- αξιοποίηση τούβλου και σκωρίας. Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη παρουσίασαν αύξηση με την προσθήκη της σκωρίας στο αρχικό μίγμα συγκριτικά με το ανόργανο πολυμερές μόνο από τούβλο. Η πρώτη ύλη που επιλέχθηκε για την μελέτη της επίδρασης της προσθήκης πλαστικών ινών ήταν μείγμα τούβλου και σκωρίας σε αναλογία 1:1 κ.β, με συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8 M και θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C. Οι ίνες προέρχονται από πλαστικά μπουκάλια νερού και κόπηκαν σε δύο μήκη 4- 6 mm και 8- 10 mm, με πάχος 0,1- 0,13 mm και πλάτος μικρότερο τους ενός χιλιοστού. Η προθήκη πλαστικών ινών στο μίγμα πραγματοποιήθηκε σε τρία διαφορετικά ποσοστά, 1 %, 2 % και 3 % κ.ό. Οδηγός για την σύγκριση αποτέλεσε δοκίμιο αναφοράς (control) που προήλθε από αλκαλική ενεργοποίηση των πρώτων υλών χωρίς τη χρήση πλαστικών ινών. Η αξιολόγηση έγινε με χρήση δοκιμών προσδιορισμού αντοχής. Προσδιορίστηκε η αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων, η οποία παρουσίασε μείωση μετά την προσθήκη των ινών. Αντιθέτως οι τιμές της αντοχής σε κάμψη ήταν ικανοποιητικές μετά την προσθήκη ινών μήκους 8- 10 mm. Συμπερασματικά η ανάμιξη τούβλου και σκωρίας κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε συν- αξιοποίηση αποβλήτων. Η προσθήκη ινών PET δεν επηρέασε σημαντικά τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών, δείχνει όμως να έχει αρνητική επίπτωση στην αντοχή σε θλίψη. Αποτελεί όμως

μια αρχική προσπάθεια για την συν- αξιοποίηση των τεράστιων ποσοτήτων πλαστικών που παράγονται και χρησιμοποιούνται καθημερινά και αποτελούν σημαντική πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Abstract

The aim of this thesis is to study the behaviour of inorganic polymers resulting from alkaline waste activation in the presence of plastic fibers. In the experimental procedure for the synthesis of geopolymers, bricks as construction and demolition waste (CDW) and metallurgical slag as an industrial by-product were selected as solid components. The activation solution used consisted of sodium silicate (Na_2SiO_3) and sodium hydroxide (NaOH). The effect of solution concentration and heating temperature on specimens produced only by alkaline activation of brick or slag was first studied. The compressive strength of the produced specimens was satisfactory for activation with an 8 M NaOH solution and a curing temperature of 80 °C. Under these conditions, the co-utilization of brick and slag was studied. The values of compressive strength showed an increase with the addition of slag to the initial mixture compared to the inorganic polymer from brick alone. The raw material chosen to study the effect of the addition of plastic fibers was a mixture of brick and slag in a ratio of 1: 1 wt., with a concentration of 8 M NaOH solution and a curing temperature of 80 °C. The fibers were obtained from plastic water bottles and were cut into two lengths of 4- 6 mm and 8- 10 mm, with a thickness of 0,1- 0,13 mm and a width of less than 1 mm. The addition of plastic fibers to the mixture was carried out at three different percentages, 1 %, 2 % and 3 % by volume. A control specimen obtained by alkaline activation of the raw materials without the use of plastic fibers was used as a guide for comparison. The evaluation was carried out using strength determination tests. The compressive strength of the specimens was determined, which showed a decrease after the addition of 8- 10 mm long fibers. In conclusion, the values of flexural strength were satisfactory for the 8- 10 mm fibers. In conclusion, the mixing of brick and slag during alkaline activation can lead to waste co-processing. The addition of PET fibers did not significantly affect the properties of the inorganic polymers, but seems to have a negative effect on the compressive strength. It is, however, an initial attempt to co-utilize the huge quantities of plastics produced and used every day, which are a major source of environmental pollution.

Πρόλογος

Με το πέρας της φοίτησης κάθε υποψήφιος μηχανικός, εφοδιασμένος με γνώσεις και εμπειρίες, καλείται να συντάξει την διπλωματική του εργασία ώστε να φτάσει στον απώτερο σκοπό, την απόκτηση του διπλώματος.

Δίχως να θέλω να υποτιμήσω την εμπειρία και την προσπάθεια των προηγούμενων ετών, η συγγραφή της εργασίας είναι κατ' εμέ από τις πιο έντονες στιγμές που θα ζήσεις κατά τη διάρκεια της ακαδημαϊκής σου εκπαίδευσης. Αφενός πλημμυρίζεις χαρά και ικανοποίηση με το γεγονός ότι τα κατάφερες, ολοκλήρωσες τις σπουδές σου, ενώ δύσκολα παραμερίζεις την θλίψη που σου αφήνει η αποπεράτωση ενός τόσο σπουδαίου κύκλου.

Με την σειρά μου ως υποψήφια μηχανικός κλήθηκα να παρουσιάσω την εργασία μου, η οποία λαμβάνει χώρα στην σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και πιο συγκεκριμένα στο εργαστήριο «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κωνσταντίνου Κομνίτσα.

Προϋπόθεση αποτελεί η ανάθεση του θέματος της εργασίας, την οποία δεν θα είχα χωρίς την εμπιστοσύνη και τις ιδέες του καθηγητή Κωνσταντίνου Κομνίτσα, τον οποίο ευχαριστώ θερμά.

Επίσης την Δρ. Άννα Κρητικάκη ως σημαντικό παράγοντα στην υλοποίηση της πτυχιακής, την ευχαριστώ από καρδιάς για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην Δρ. Αθανασία Σουλτάνα, την οδηγό μου σε κάθε βήμα από την πρώτη ημέρα έως ότου πατήσω την επιλογή «εκτύπωση». Με δίδαξε υπομονετικά πειραματικές διαδικασίες, θεωρητικές έννοιες και πολύτιμες συμβουλές συγγραφής. Κα. Νάνσυ ευχαριστώ!

Θερμές ευχαριστίες στον Κοσμήτορα και Καθηγητή Μιχαήλ Γαλετάκη για την συμμετοχή του στη τριμελή εξεταστική επιτροπή και τον χρόνο που διέθεσε στην αξιολόγηση αυτής της εργασίας. Συγχρόνως ευχαριστώ τα λοιπά μέλη της Πολυτεχνικής κοινότητας που βοήθησαν και συνεργάστηκαν για την ολοκλήρωση της.

Είναι λιγότερο από προφανές πως οφείλω να συνυπολογίσω την στήριξη και βοήθεια των γονιών μου Ελένη και Νίκο, καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Σας ευχαριστώ για την πίστη σας σε εμένα ακόμα και όταν εγώ έχανα την δική μου, την απεριόριστη υπομονή σας με τόσο διακριτικό τρόπο και την αγάπη σας που με έφεραν εδώ που βρίσκομαι σήμερα.

Τέλος μοιάζει αδύνατο να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στον αδερφό μου Βαγγέλη για τα μικρά διαλλείματα ξεγνοιασιάς όταν ξεχνούσα την σπουδαιότητά τους και στις φίλες μου για την αδιάκοπη ψυχολογική υποστήριξη.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. Απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ).....	3
1.2. Σκωρία υψικαμίνων	4
1.3. Ίνες Τερεφθαλικού Πολυαιθυλενίου.....	6
1.4. Γεωπολυμερισμός	8
2. Πρώτες Ύλες & Μεθοδολογία.....	13
2.1. Τούβλο	13
2.2. Σκωρία	16
2.3. Ίνες PET.....	17
2.4. Διάλυμα Ενεργοποίησης.....	18
2.5. Παρασκευή Δοκιμίων	20
2.6. Ποιοτικός Έλεγχος Γεωπολυμερών	24
2.6.1. Δοκιμή Μονοαξονικής Θλίψης.....	24
2.6.2. Δοκιμή Κάμψης	25
2.6.3. Πυκνότητα.....	26

3. Αποτελέσματα & Συζήτηση.....	28
3.1. Επίδραση Συγκέντρωσης NaOH.....	28
3.2. Επίδραση Θερμοκρασίας.....	29
3.3. Επίδραση Προσθήκης της Σκωρίας.....	30
3.4. Επίδραση Προσθήκης Πλαστικών Ινών.....	32
4. Συμπεράσματα & Προτάσεις.....	34
4.1. Συμπεράσματα.....	34
4.2. Προτάσεις.....	36
5. Βιβλιογραφία.....	38

Κατάλογος Σχημάτων

ΣΧΗΜΑ 1.1: ΣΥΜΒΟΛΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΡΕΤ. Ο ΑΡΙΘΜΟΣ "01" ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΤΡΙΓΩΝΟ ΥΠΟΔΗΛΩΝΕΙ ΠΩΣ ΤΟ ΡΕΤ ΑΝΑΚΥΚΛΩΝΕΤΑΙ ΠΛΗΡΩΣ.	7
ΣΧΗΜΑ 1.2: ΟΙ ΤΡΕΙΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ POLY SIALATE. Η ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΕΤΑΙ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ SI/ AL ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ Η ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ.	10
ΣΧΗΜΑ 2.1: ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΘΡΑΥΣΗ ΤΟΥ ΤΟΥΒΛΟΥ ΜΕ ΤΟΝ ΣΙΑΓΩΝΩΤΟ ΘΡΑΥΣΤΗΡΑ.	14
ΣΧΗΜΑ 2.2: ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ ΤΟΥ ΤΟΥΒΛΟΥ ΣΤΟΝ ΡΑΒΔΟΜΥΛΟ. ΑΡΙΣΤΕΡΑ Η ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΩΝ ΡΑΒΔΩΝ ΣΤΟΝ ΜΥΛΟ ΚΑΙ ΔΕΞΙΑ ΤΟ ΤΕΛΙΚΟ ΠΡΟΪΟΝ.	14
ΣΧΗΜΑ 2.3: ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΚΟΚΚΩΝ ΤΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΜΕ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ ΣΤΟΝ ΔΑΚΤΥΛΙΟΜΥΛΟ. ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΤΟ ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΔΕΞΙΑ ΤΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.	17
ΣΧΗΜΑ 2.4: ΤΥΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ EUROFIBER 502 ΑΠΟ ΤΗΝ ΝΟΤΕΧ.	18
ΣΧΗΜΑ 2.5: ΧΕΙΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΙΝΕΣ ΡΕΤ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΝΕΡΟΥ, ΚΟΜΜΕΝΕΣ ΣΕ ΔΥΟ ΜΗΚΗ.	18
ΣΧΗΜΑ 2.6: ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΑΝΥΔΡΑ PELLETS ΝΑΟΗ. ΔΕΞΙΑ Η ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ ΜΕ 24ΩΡΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗ.	19
ΣΧΗΜΑ 2.7: ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΝΑΟΗ & Na_2SiO_3 ΜΕ ΤΟ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΜΕΝΟ ΤΟΥΒΛΟ. ΔΕΞΙΑ Ο ΠΟΛΦΟΣ ΤΟΥ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΔΕΥΣΗ.	20
ΣΧΗΜΑ 2.8: (Α) ΧΥΤΕΥΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΦΟΥ ΣΕ ΚΥΒΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ 5X 5X 5 CM, (Β) ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ 24 ΩΡΕΣ, (Γ) ΧΡΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΣΑΚΟΥΛΑΣ ΠΡΟΣ ΑΠΟΦΥΓΗΝ ΤΗΣ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΕΨΗΣΗΣ.	21
ΣΧΗΜΑ 2.9: ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΟΙ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ 4X 4X 16 CM ³ , ΔΕΞΙΑ ΤΑ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΟΥΒΛΟ ΠΡΟΣ ΣΚΩΡΙΑ 1: 1, ΜΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΝΑΟΗ 8 Μ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ 80 °C.	23
ΣΧΗΜΑ 2.10: (Α) ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΣΚΩΡΙΑ ΚΑΙ ΤΟΥΒΛΟ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΡΕΤ ΜΗΚΟΥΣ 4- 6 ΜΜ, (Β) ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ ΣΚΩΡΙΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΡΕΤ ΜΗΚΟΥΣ 8- 10 ΜΜ.	23
ΣΧΗΜΑ 2.11: ΣΧΕΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΛΙΠΤΙΚΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΕΝΑ ΚΥΒΙΚΟ ΔΟΚΙΜΙΟ. Η ΔΥΝΑΜΗ $\rightarrow F$ ΕΙΝΑΙ Η ΕΝΔΕΙΞΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΗΣ.	25
ΣΧΗΜΑ 2.12: ΔΟΚΙΜΗ ΚΑΜΨΗΣ ΤΡΙΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ. ΤΟ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΣΕ ΔΥΟ ΣΤΗΡΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΙΣΑΠΕΧΟΥΝ ΔΕΧΕΤΑΙ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗ ΔΥΝΑΜΗ ΦΟΡΤΙΣΗΣ $\rightarrow F$.	26
ΣΧΗΜΑ 3.1: Η ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΑΠΟ ΤΟΥΒΛΟΥ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ.	28
ΣΧΗΜΑ 3.2: ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ ΓΙΑ ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ, ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ.	29
ΣΧΗΜΑ 3.3: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ. ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΤΙΜΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΣΤΗΝ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΟΥΒΛΟ ΠΡΟΣ ΣΚΩΡΙΑ 3:1, 1:1 1:3. Η ΤΕΛΕΥΤΑΙΑ ΣΤΗΛΗ (ΔΕΞΙΑ) ΑΦΟΡΑ ΤΗΝ ΤΙΜΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΙΧΕ	

ΜΟΝΟ ΤΟΥΒΛΟ, ΣΤΙΣ ΙΔΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ (ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΑΟΗ 8Μ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ 80 °C).	31
ΣΧΗΜΑ 3.4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΓΙΑ ΔΥΟ ΜΗΚΗ (4- 6 ΜΜ & 8- 10 ΜΜ) ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ. ΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ ΣΚΩΡΙΑ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1: 1, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 80 °C ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΝΑΟΗ 8Μ.	32
ΣΧΗΜΑ 3.5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΓΙΑ ΔΥΟ ΜΗΚΗ (4- 6 ΜΜ & 8- 10 ΜΜ) ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ. ΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ ΣΚΩΡΙΑ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1: 1, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 80 °C ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΝΑΟΗ 8Μ.	33

Κατάλογος Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΛΙΚΩΝ. ΟΙ ΔΙΑΜΕΤΡΟΙ D90, D50 ΚΑΙ D10 ΑΝΑΦΕΡΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΔΙΑΜΕΤΡΟ ΤΟΥ ΚΟΚΚΟΥ ΓΙΑ ΤΟ 90 % Κ.Β, 50 % Κ.Β ΚΑΙ 10 % Κ.Β ΤΗΣ ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΚΟΚΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΚΩΡΙΑ.	15
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (% Κ.Β) ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.	15
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΤΟΥΒΛΟ (B890, B860) ΚΑΙ ΣΚΩΡΙΑ (S1090, S880). Η ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΓΡΑΦΕΙ ΠΡΩΤΑ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ ΤΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (Β ΓΙΑ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ S ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΚΩΡΙΑ), Ο ΠΡΩΤΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΟΥ ΑΚΟΛΟΥΘΕΙ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΗΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΝΑΟΗ ΣΕ MOLARITY (ΠΧ 8 Μ) ΚΑΙ Ο ΤΕΛΕΥΤΑΙΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΦΟΡΑ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ (ΠΧ 80 °C).	21
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΣΥΣΤΑΣΗ Κ.Β ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΟΠΩΣ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΤΟΥ ΤΟΥΒΛΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΙΣ ΣΤΕΡΕΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΤΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ. Ο ΚΩΔΙΚΟΣ B50S50 ΕΙΝΑΙ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ ΣΚΩΡΙΑ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1: 1, Ο B75S25 ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 3: 1 ΚΑΙ Ο B25S75 ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1: 3.	22
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΡΕΤ Κ.Ο ΣΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΑ ΚΥΒΙΚΟ ΜΕΤΡΟ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ ΤΟΥΒΛΟ (B680), ΑΠΟ ΣΚΩΡΙΑ (S690, S1060) ΣΤΗΝ ΔΟΚΙΜΗ ΤΗΣ ΜΟΝΟ- ΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ.	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5: ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗΣ ΤΡΙΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟ. Ο ΠΡΩΤΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΤΗΝ ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΑΦΟΡΑ ΤΟ ΜΗΚΟΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΚΑΙ Ο ΤΕΛΕΥΤΑΙΟΣ ΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΜΙΞΗΣ Κ.Ο.	26
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΑΖΑ, ΤΗΝ ΘΛΙΠΤΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΤΟΥΒΛΟ (B690, B880), ΤΗΝ ΣΚΩΡΙΑ (S860, S880), ΤΑ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ ΤΟΥΒΛΟ ΚΑΙ ΣΚΩΡΙΑ (B50S50, B25S75) ΚΑΙ ΤΟ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ ΜΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΓΙΑ ΔΥΟ ΜΗΚΗ ΙΝΩΝ 4- 6MM & 8- 10 MM (4-6MM1, 8-10MM3).	26

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομηχανική αναβάθμιση του σύγχρονου κόσμου έχει ως αντίκτυπο της εξέλιξης το αρνητικό αποτύπωμα της ρύπανσης. Εξετάζοντας αριθμητικά τις πηγές των βιομηχανικών αποβλήτων διαπιστώνεται πως ένα μεγάλο κλάσμα αυτών κατέχουν τα απόβλητα από κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΚΚ). Συγκεκριμένα, η ποσότητά τους είναι το 1/3 του συνολικού όγκου αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες. Αποτελούνται κυρίως από αδρανή υλικά, κεραμικά και σε μικρότερο ποσοστό από τσιμέντο [1]. Ως επί το πλείστον καταλήγουν σε υπαίθριους χώρους διάθεσης, χωρίς επεξεργασία, προκαλώντας επιπτώσεις στο έδαφος, στους υδροφόρους ορίζοντες και στην ατμόσφαιρα [2].

Πολλά υποσχόμενη λύση είναι η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού για την αξιοποίηση των ΑΚΚ [3]. Πρώτες ύλες αργιλοπυριτικής σύστασης οδηγούνται σε ενεργοποίηση των ατόμων αργιλίου (Al) και πυριτίου (Si) με την προσθήκη υγρού διαλύματος υδροξειδίου ενός αλκαλίου. Σαν αποτέλεσμα σχηματίζονται δομικές μονάδες από τετράεδρα αργιλίου (AlO_4) και πυριτίου (SiO_4) καθώς συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου του τύπου O-Si-O-Al [4]. Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν έχουν την ονομασία ανόργανα πολυμερή ή γεωπολυμερή [5] και παρουσιάζουν καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες όπως υψηλή μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Τα ΑΚΚ γεωπολυμερίζονται επιτυχώς λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) και πυριτίου (SiO_4) με σκοπό την ανακύκλωσή τους σε δομικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας προϊόντα της βιομηχανίας τσιμέντου, με ανταγωνιστικά αποτελέσματα [3, 6].

Η παραπάνω τεχνολογία της αλκαλικής ενεργοποίησης πραγματεύεται και παραπροϊόντα από δραστηριότητες που αφορούν την εξορυκτική βιομηχανία, όπως η μεταλλουργική σκωρία. Προκύπτει σε μεγάλες ποσότητες κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου σε ηλεκτρικούς καμίνοους. Στον κατασκευαστικό τομέα χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου ενώ μεγάλο ποσοστό μένει

ανεκμετάλλευτο και η περίπτωση της εναπόθεσης σε ΧΥΤΑ (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων) αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η υψηλή της περιεκτικότητα σε οξείδια αργιλίου και πυριτίου την καθιστά λειτουργική στην παραγωγή ανόργανων πολυμερών. Με τον γεωπολυμερισμό δίνεται η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής της σε δομικές εφαρμογές [2, 7].

Η χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως τα ΑΚΚ, η σκωρία υψικαμίνων η ερυθρά ιλύς και η ιπτάμενη τέφρα είναι μερικά παραδείγματα υλικών που βρίσκουν εφαρμογή στην τσιμεντοβιομηχανία ως αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά. Σύμφωνα με σχετικές έρευνες αποδίδουν υψηλές μηχανικές αντοχές, με χαμηλό ενεργειακό κόστος και χαμηλή διάχυση ατμοσφαιρικών ρύπων [8]. Συνεπώς η αλκαλική ενεργοποίηση πρόκειται για μία ενέργεια που επιτρέπει την ανακύκλωση υλικών στο τέλος της ζωής τους, και τα καθιστά ικανά να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά οικοδομικά υλικά [9].

Ο κατασκευαστικός κλάδος συνδέεται με υψηλή κατανάλωση ορυκτών καυσίμων και απελευθέρωση επιβλαβών αερίων. Συγκεκριμένα αντιπροσωπεύει τουλάχιστον το 42 % της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στην Ευρώπη και το 35 % των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Επιπλέον κατά την παραγωγή τσιμέντου καταναλώνονται $3,2- 6,3 \times 10^9$ Joule ενέργειας ανά τόνο κλίνκερ [9]. Επομένως η αντικατάστασή τους κρίνεται αναγκαία.

Απόβλητο παγκόσμιας κλίμακας αποτελεί και το πλαστικό. Παράγεται σε ανεξέλεγκτες ποσότητες και προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Μία νέα προσέγγιση για την ανακύκλωσή του αποτελεί ο συνδυασμός πλαστικού και γεωπολυμερούς. Η ιδέα βασίζεται στην πιθανή ενίσχυση των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών συνδυαστικά με την αντιμετώπιση του προβλήματος των πλαστικών απορριμμάτων [10].

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής ανόργανων πολυμερών από ΑΚΚ και μεταλλουργική σκωρία, μεμονωμένα αλλά και σε συνδιαχείριση, καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν. Ακόμη εξετάζεται το αποτέλεσμα της προσθήκης πλαστικών ινών στα τελικά προϊόντα.

Ακολουθεί εκτενείς αναφορά για την λειτουργία του γεωπολυμερισμού και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.

1.1. Απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ)

Οι ενέργειες που σχετίζονται με κατασκευές ή και κατεδαφίσεις κτηρίων, έχουν ως αποτέλεσμα την συσσώρευση αποβλήτων του κατασκευαστικού τομέα (ΑΚΚ). Ο όγκος τους εκτιμάται ως ένα από τα μεγαλύτερα ρεύματα στην Ευρωπαϊκή Ένωση και συγκεκριμένα κατέχουν το 25- 30 % των παραγόμενων στερεών αποβλήτων στην Ευρώπη (European Commission 2019) με τιμές που ξεπερνούν τους 800×10^6 ton/year. Τονίζεται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή πως τα ΑΚΚ αποτελούν ροή αποβλήτων προτεραιότητας για επαναχρησιμοποίηση, επισημαίνοντας τα οφέλη που προκύπτουν από αυτήν την ενέργεια, όπως η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και η ελαχιστοποίηση της υγειονομικής ταφής. Μεγάλο ποσοστό των ΑΚΚ καταλήγουν σε ΧΥΤΑ. Η λύση αυτή έχει περιβαλλοντικό κόστος, καθώς συμβάλει στην εδαφική και ατμοσφαιρική ρύπανση, και ταυτόχρονα υποβαθμίζει αισθητικά τον εκάστοτε χώρο [2, 7, 9].

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της και οι υπέρογκες ποσότητες που απαντώνται τα ΑΚΚ δημιουργούν την ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών τρόπων διαχείρισης. Πρωταγωνιστικό ρόλο κατέχει η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού για την επαναχρησιμοποίηση των προαναφερθέντων αποβλήτων. Η ιδέα της ανακύκλωσης τους βασίζεται στα υλικά από τα οποία αποτελούνται. Το 54 % αυτών είναι κεραμικά υλικά όπως τούβλα και πλακάκια, ενώ το 12 % αντιστοιχεί σε σκυρόδεμα και κατ' επέκταση τσιμέντο [1]. Στον όρο κεραμικά εντάσσεται οποιοδήποτε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία κατά το στάδιο της επεξεργασίας ή εφαρμογής του [11]. Πρόκειται για υλικά που εμφανίζουν υψηλές ποσότητες σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου. Όταν ενεργοποιηθούν με την προσθήκη αλκαλικών διαλυμάτων, παράγονται νέα άμορφα έως ημί- κρυσταλλικά προϊόντα, που ονομάζονται γεωπολυμερή ή ανόργανα πολυμερή.

Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα ΑΚΚ χρησιμοποιούνται [4] στον κατασκευαστικό τομέα, στην προσπάθεια να αντικαταστήσουν προϊόντα της τσιμεντοβιομηχανίας [3]. Η παραγωγή τσιμέντου συνδέεται με εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Συγκεκριμένα το 5- 8 % των συνολικών εκπομπών CO₂ που προκαλούνται από ανθρωπογενείς ενέργειες οφείλεται στην παραγωγή τσιμέντου [12] με 1 ton τσιμέντο να παράγει 0,85- 1 ton CO₂ [13, 14]. Το CO₂ αποτελεί προβληματικό αέριο αφού σχετίζεται με την υπερθέρμανση του πλανήτη. Η πρώτη αναφορά για την συσχέτιση αυτή έγινε το 1856 από τον επιστήμονα Eunice Newton Foote. Συνάμα η παραγωγή του κοινού τσιμέντου Portland χαρακτηρίζεται ενεργοβόρα, εξαιτίας της υψηλής κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων, εν συγκρίσει με τα γεωπολυμερή, τα οποία χρειάζονται μόλις το 40 % της αντίστοιχης ενέργειας [8].

Στην απόπειρα μείωσης της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των ήδη διαδεδομένων δομικών υλικών, ακμάζει το ενδιαφέρον για τα συνδετικά υλικά της αλκαλικής ενεργοποίησης από ΑΚΚ. Σε ανεπτυγμένες χώρες εφαρμόζονται ήδη στον κατασκευαστικό κλάδο [8]. Παρά την δυναμική των ΑΚΚ στον γεωπολυμερισμό, οι περισσότερες μελέτες αφορούν βιομηχανικά υποπροϊόντα, όπως ιπτάμενη τέφρα και σκωρία [9].

1.2. Σκωρία υψικαμίνων

Η βασική γραμμή παραγωγής της μεταλλουργικής βιομηχανίας χρησιμοποιεί καμίους, όπου το μέταλλευμα αφού έχει υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία θερμαίνεται με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του μετάλλου. [15]. Βασικό παραπροϊόν της διαδικασίας αυτής είναι η σκωρία.

Η παραγωγή της σε ηλεκτρικούς κλιβάνους ανέρχεται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως [2]. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής αφορά τη σιδηρούχα σκωρία, παραπροϊόν σιδήρου ή χάλυβα, η οποία αποτελείται από οξειδία πυριτίου, θείου, φωσφόρου, ασβεστίου και αλουμινίου [16].

Στην παραπάνω κατηγορία ανήκει η σκωρία υψικαμίνων αφού προκύπτει κατά την διάρκεια της τήξης του σιδήρου, όταν φτάσει την θερμοκρασία των 1500 °C.

Ταξινομείται στα μη μεταλλικά υλικά με περιεκτικότητες σε πυριτικά και αργιλοπυριτικά άλατα ασβεστίου [16].

Η σύστασή της, χημικά και ορυκτολογικά, επιτρέπει την επαναχρησιμοποίησή της με σκοπό την ανάκτηση κάποιων μετάλλων, ειδάλλως μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον κατασκευαστικό τομέα. Το κλίνκερ αποτελεί βασικό συστατικό του σκυροδέματος, για το οποίο πραγματοποιούνται προσπάθειες περιορισμού του με την χρήση ποζολάνων, καθώς συνδέεται με τις υψηλές εκπομπές σε αέρια θερμοκηπίου. Επιπλέον για την παραγωγή 1 ton κλίνκερ δαπανούνται $7,3 \times 10^9$ Joule [14]. Το κοινό Portland τσιμέντο οφείλεται για το 7 % όλων των παραγόμενων αερίων ετησίως [8]. Ποζολανική ιδιότητα εμφανίζουν οι Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες με προδιαγραφές σύμφωνες του EN 197- 1 για την εφαρμογή τους ως πρόσθετα στα σύνθετα και στα ποζολανικά τσιμέντα. Η σκωρία υψικαμίνου μπορεί να χαρακτηριστεί τεχνική ποζολάνη [17]. Με αυτή την ιδιότητα το παραπάνω παραπροϊόν χρησιμοποιείται σε εργασίες αμμοβολής, σε έργα υποδομών, οδοποιίας και στα υποκατάστατα τσιμέντου, με υψηλές τιμές μηχανικής αντοχής που υπερβαίνουν αυτές των φυσικών αδρανών [8]. Αδρανή απόβλητα είναι εκείνα τα οποία δεν υφίστανται καμία σημαντική φυσική ή χημική επεξεργασία, δεν καίγονται ή διαλύονται, δεν αντιδρούν με τα υλικά που έρχονται σε επαφή. Επίσης δεν αποτελούν απειλή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία [18].

Η χρήση ποζολάνων αφενός μετριάζει το ενεργοβόρο πρόβλημα της τσιμεντοβιομηχανίας, ενώ δεν αποτελεί λύση. Η αξιοποίηση της σκωρίας μέσω του γεωπολυμερισμού ,από την άλλη, έχει καλύτερη προοπτική [17]. Ο Purdon πραγματοποίησε την πρώτη εργαστηριακή μελέτη το 1940. Ακολουθεί ο Glukhovsky το 1959 και η αναφορά του στην παραγωγή συνδετικών υλικών με την χρήση αργιλοπυριτικών συστατικών. Αξιοσημείωτα η ομάδα του van Deventer υποστηρίζει ως ξεχωριστό δομικό υλικό την αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία από άλλα γεωπολυμερή, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Γεγονός που της προσδίδει εξίσου ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες [8].

Υπάρχουν ποσότητες μεταλλουργικών αποβλήτων που δεν επαναχρησιμοποιούνται και καταλήγουν σε επιφανειακούς χώρους ταφής ή υποθαλάσσιους, με ότι περιβαλλοντικό αντίκτυπο συνεπάγεται.

1.3. Ίνες Τερεφθαλικού Πολυαιθυλενίου

Το πλαστικό θα μπορούσε να καταταχθεί στην βιομηχανία πετρελαίου. Πρόκειται για ένα υλικό οργανικών ενώσεων με βασική πρώτη ύλη το ακατέργαστο πετρέλαιο. Η διαδικασία παραγωγής του ξεκινάει στα διυλιστήρια πετρελαίου. Θεωρείται σύγχρονο υλικό σε σχέση με τα παραδοσιακά, όπως ξύλο μέταλλο και χαρτί, παρόλα αυτά χαρακτηρίζεται ως απόβλητο παγκόσμιας κρίσης. Έχουν παρατηρηθεί οι αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη ζωή αλλά και στο οικοσύστημα και στην θάλασσα. Η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση του πλαστικού δεν αποτελούν λύση φιλική στο περιβάλλον [10].

Η πιο κοινή κατηγορία πλαστικού είναι αυτή του πολυαιθυλενίου. Η παγκόσμια παραγωγή του ανέρχεται στους 80×10^6 ton/year [19]. Το πολυμερές αυτό συναντάται στην κατηγορία των θερμοπλαστικών, παρέχει δηλαδή ευκολία στην διαμόρφωση επιθυμητού σχήματος κατά την θέρμανση και σταθεροποιείται κατά την ψύξη[20].

Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο που εν συντομία καλείται PET (polyethylene terephthalate) είναι αυτό που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική. Αναγνωρίζεται με την ειδική σήμανση ενός τριγώνου ανακύκλωσης που μέσα του αναγράφεται ο αριθμός ένα (Σχήμα 1.1). Η σήμανση αυτή τοποθετείται όταν το πλαστικό ανακυκλώνεται πλήρως. Τα μπουκάλια του νερού ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία.



Σχήμα 1.1: Σύμβολο Ανακύκλωσης PET. Ο αριθμός "01" μέσα στο τρίγωνο υποδηλώνει πως το PET ανακυκλώνεται πλήρως.

Το PET χαρακτηρίζεται ως ένα πλαστικό με πρακτικές ιδιότητες, όπως το μικρό του βάρος, η ανθεκτικότητά, η διαφάνεια και η θερμοσταθερότητα. Επιπλέον η αποτροπή της διείσδυσης βλαβερών ουσιών στο εσωτερικό του, σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος, δικαιολογεί την κυριαρχία του στην συσκευασία τροφίμων, στα μπουκάλια και στις σακούλες.

Επιπρόσθετη ιδιότητα που το χαρακτηρίζει είναι η ανθεκτικότητα στη διάβρωση ενώ κάποιες κατηγορίες πλαστικών αποτρέπουν πλήρως την αντίδραση αυτή. Τα πλαστικά από PET αφενός διασπώνται, όμως η διεργασία αυτή μπορεί να διαρκέσει έως και 450 χρόνια δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για ανακύκλωση.

Η πλειονότητα των PET μετατρέπεται σε ίνες ή νιφάδες, μετονομάζοντας τα σε RPET (recycling PET), με σκοπό την χρήση τους στην βιομηχανία πλαστικών, στην υφαντουργία, σε ρούχα, χαλιά ακόμα και στο γέμισμα επίπλων.

Ταυτοχρόνως γίνονται έρευνες για την ανακύκλωση των πλαστικών με την μορφή ινών στον κατασκευαστικό τομέα. Εξετάζεται τόσο η ενίσχυση του κοινού τσιμέντου αλλά και των γεωπολυμερών με σκοπό τον περιορισμό της ευθραυστότητας και την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους [21]. Αυτή η προσέγγιση συνδυάζει την αντιμετώπιση των πλαστικών απορριμμάτων με την πιθανή ενίσχυση των δομικών υλικών. Στην περίπτωση του γεωπολυμερούς σκυροδέματος επιτυγχάνεται και περιορισμός της ρύπανσης του κατασκευαστικού τομέα [10].

Στόχος ορισμένων μελετών είναι να επιτύχουν καλύτερη απόδοση, μελετώντας το ενδεχόμενο προσθήκης ινών, είτε μεμονωμένα μεταλλικές, όπως χάλυβα, [22] είτε σε συνδυασμό με συνθετικές ίνες, για παράδειγμα ίνες πολυπροπυλενίου (PP). Οι συνθετικές ίνες αντέχουν σε χαμηλότερα φορτία σε σχέση με τις μεταλλικές, όμως παρέχουν υψηλή ικανότητα παραμόρφωσης στο εκάστοτε υλικό και ενεργούν αποτελεσματικά στον περιορισμό του εύρους των δημιουργούμενων ρωγμών [23]. Σε σχετική έρευνα η ενίσχυση του σκυροδέματος με πλαστικό αύξησε την αντοχή κρούσης και κάμψης. Επίσης εξετάζεται η δυνατότητα ελάφρυνσης του υλικού, ώστε να εφαρμοστεί σε προκατασκευές και άλλες χρήσεις ελαφριάς κατασκευής [10].

1.4. Γεωπολυμερισμός

Ο γεωπολυμερισμός αναφέρεται ως διεργασία που μιμείται τον φυσικό σχηματισμό των ορυκτών. Πρόκειται για μία ακολουθία χημικών αντιδράσεων η οποία λειτουργεί σε συγκεκριμένα συστατικά και τις ενώσεις τους σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (έως 100 °C) [7]. Η ανακάλυψή του όρου τοποθετείται την δεκαετία του '70 από τον Γάλλο μηχανικό Davidovits στην απόπειρα κατασκευής τεχνικών πετρωμάτων προκειμένου να μελετηθούν τα φυσικά χαρακτηριστικά τους όπως η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, μιας και αυτό ήταν το ζητούμενο εξαιτίας των πυρκαγιών που είχαν ξεσπάσει εκείνη την εποχή στη Γαλλία, η διάρκεια ζωής τους, σκληρότητα και άλλες. Σύμφωνα με τον ορισμό πρόκειται για αργιλοπυριτικά υλικά, ελεύθερα από την παρουσία άνθρακα, που σχηματίζονται κατά την αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών πρώτων υλών με πυριτικά άλατα [24].

Η ανάπτυξή τους όμως φαίνεται να τοποθετείται χρονολογικά αρκετά νωρίτερα. Στις αρχές του '40 ο Purdon, Βέλγος επιστήμονας, στην πρώτη επιστημονική μελέτη, ενεργοποίησε σκωρίες υψικαμίνων (παραπροϊόν χαλυβουργίας) με αλκαλικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) [8]. Ακολούθησε η αναφορά του Glukhovsky το 1959 για συνδετικά υλικά από αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες με χαμηλό ποσοστό ασβεστίου και αλκαλικά διαλύματα, δίνοντάς τους την ονομασία «soil silicate», σε ελεύθερη μετάφραση «πυριτικό χώμα» [25].

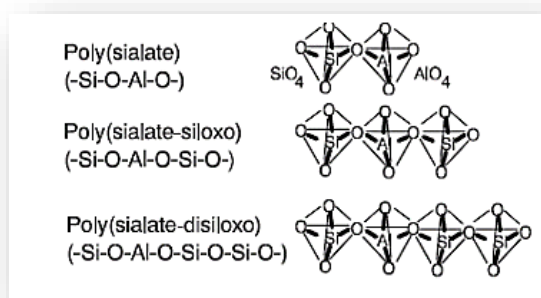
Οι όροι αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά, αλκαλικά ανόργανα πολυμερή, ανόργανα πολυμερή, γεωτσιμέντα, ζεοτσιμέντα ζεοκεραμικά και αλκαλικά συνδεδεμένα κεραμικά εμφανίζονται ως συνώνυμες έννοιες [26].

Η λειτουργικότητα του γεωπολυμερισμού κρίνει απαραίτητη την παρουσία αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, οι οποίες με την προσθήκη ισχυρών αλκαλίων θα σχηματίσουν ένα πλήρως ή μερικώς άμορφο τρισδιάστατο δίκτυο που αποτελείται από πολυμερείς αλυσίδες ατόμων Si και Al και συνδέονται με γέφυρες ατόμων οξυγόνου (Si- O- Al) [7]. Οποιοδήποτε στερεό πληροί την παραπάνω προδιαγραφή μπορεί να λειτουργήσει ως αντιδρών του γεωπολυμερισμού [12]. Επόμενες έρευνες σχετικές με το αντικείμενο έδειξαν ενδιαφέρον στα βιομηχανικά παραπροϊόντα πλούσια σε οξείδια πυριτίου (SiO_2) και αργιλίου (Al_2O_3), όπως η ιπτάμενη τέφρα (παραπροϊόν καύσης γαιανθράκων ή λιγνίτη), σκωρία υψικαμίνων ή θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι (π.χ. μετακαολίνης) με υψηλότερο κόστος στην τελευταία περίπτωση. Συνεπώς η στερεή φάση των ανόργανων πολυμερών χρειάζεται άτομα αργιλίου (Al) και πυριτίου (Si) αφού αυτά θα αντιδράσουν με την υγρή φάση [27, 28, 29].

Το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι κατά βάση αλκαλικό και η δράση του ενεργοποιεί τον πολυμερισμό των ατόμων πυριτίου και αργιλίου που προϋπάρχουν στις πρώτες ύλες. Αποτελείται από ένα διαλυτοποιητή για τον οποίο επιλέγεται υδροξείδιο ενός αλκαλίου, συνήθως καλίου ή νατρίου, με το νάτριο να κυριαρχεί στις επιλογές λόγω του χαμηλού ιξώδους που συμβάλει στην τελική ποιότητα των προϊόντων, και ένα συνδετικό από πυριτικό κάλιο ή νάτριο αντίστοιχα [4].

Υπό την επίδραση του αλκαλικού διαλύματος τα απελευθερωμένα αργιλοπυριτικά συστατικά αντιδρούν με αποτέλεσμα μια τρισδιάστατη πολυμερή αλυσίδα, η οποία αποτελείται από ομοιοπολικούς δεσμούς -Si-O-Al-O (silicone-Oxo- aluminate). Το πλέγμα αυτό περιέχει τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 . Μεταξύ τους συνδέονται εναλλασσόμενα και μοιράζονται δεσμούς οξυγόνων. Για την ολοκλήρωση του πλέγματος απαιτείται η παρουσία θετικών ιόντων όπως νατρίου (Na^+) ή καλίου (K^+) ώστε να εξασφαλίζεται η ηλεκτρική ουδετερότητα στο υλικό,

εφόσον υπάρχουν ιόντα Al^{3-} [30]. Η παραπάνω μορφή έχει την χημική ονομασία Poly sialate, όπου η αναλογία των ατόμων πυριτίου και αργιλίου (Si/ Al) είναι 1: 1. Σε άλλη περίπτωση όπως αυτή του Poly sialate- siloxo, η πολυμερή αλυσίδα έχει την μορφή $-Si-O-Al-O-Si-O-$ με τον λόγο Si/ Al= 2. Τελευταία αναφέρεται η περίπτωση του λόγου Si/ Al 3:1, με ονομασία Poly sialate- disiloxo και αλυσίδα $-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-$ (Σχήμα 1.2). Ο όρος sialate αποτελεί σύντμηση για το silicone- Oxo- aluminate [8].



Σχήμα 1.2: Οι τρεις κατηγορίες της δομής poly sialate. Η δομική μονάδα του γεωπολυμερούς διαμορφώνεται σύμφωνα με την αναλογία του λόγου Si/ Al που περιέχει η πρώτη ύλη.

Τόσο η δομή των γεωπολυμερών αλλά και οι συνθήκες σύνθεσής τους, παρουσιάζουν ομοιότητα με τα φυσικά ζεολιθικά ορυκτά, που έχουν τα ίδια στάδια σχηματισμού. Σημαντική διαφορά αποτελούν οι υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που είναι χαρακτηριστικό των ζεόλιθων. Αντιθέτως τα γεωπολυμερή σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \leq 120$ °C) και σε ατμοσφαιρική πίεση, εντούτοις χρειάζονται περισσότερη ποσότητα νερού και έχουν υψηλότερο PH, εξαιτίας των καυστικών διαλυμάτων. Τα προϊόντα της αλκαλικής ενεργοποίησης χαρακτηρίζονται ως μερικώς ή πλήρως άμορφη πολυμερική δομή σε αντίθεση με τους καλά σχηματισμένους κρυστάλλους των ζεόλιθων, αποδίδοντας την διαφορά αυτή στην ταχύτητα του χρόνου αντίδρασης η οποία στην περίπτωση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ουσιαστικά ταχεία [31, 32]. Επιπρόσθετη διαφοροποίηση των δύο είναι το πλεονέκτημα της ευελιξίας στην σύνθεση που παρουσιάζουν τα ανόργανα πολυμερή. Αναλόγως την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθούν, διαφοροποιούνται παράμετροι όπως η σύσταση των πρώτων υλών, το είδος του αλκαλίου και η τιμή του λόγου Si/ Al.

Αναλύοντας περισσότερο τα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών που αφορούν τις φυσικές τους ιδιότητες, αξίζει να σημειωθεί η χαμηλή συρρίκνωση που παρουσιάζουν εξαιτίας της ξήρανσης που υπόκεινται στο στάδιο της κατασκευής, αποτρέποντας έτσι την δημιουργία ρωγμών σε έναν όγκο με υψηλή σταθερότητα. Επιπλέον τα γεωπολυμερή μπορούν να δώσουν οποιοδήποτε σχήμα, παρά την ταχεία πήξη και σκλήρυνση που παρουσιάζουν πριν την θέρμανση. Εξίσου πρώιμη είναι και η ανάπτυξη της μηχανικής αντοχής που αποκτούν [7, 8]. Αλκαλικά ενεργοποιημένα τέφρα με πυριτικό νάτριο και κάλιο έφτασε σε 3 ημέρες την ίδια αντοχή με το OPC (Ordinary Portland Cement) που χρειάστηκε 28 μέρες [33]. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως ένα αλκαλικά ενεργοποιημένο συνδετικό υλικό μπορεί να εμφανίσει την μέγιστη τιμή της αντοχής τους σε 6- 12 h [34]. Τέλος το κόστος κατασκευής είναι μειωμένο, έχει μικρές απαιτήσεις στον εξοπλισμό και με μειωμένες περιβαλλοντικές συνέπειες [30, 35].

Προσμετρώντας τις παραπάνω ιδιότητες, εξηγείται η παρουσία των γεωπολυμερών στον κατασκευαστικό τομέα. Αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά είναι εξίσου ανταγωνιστικά στην θλιπτική αντοχή με τα συμβατικά προϊόντα της τσιμεντοβιομηχανίας [27, 28, 29, 36]. Σε κάποιες εργασίες τα κονιάματα και τα σκυροδέματα της αλκαλικής ενεργοποίησης αποδείχθηκαν ίσα ή/ και καλύτερα από τα αντίστοιχα με OPC [37]. Φαίνεται να γίνεται συχνά η απόπειρα αντικατάστασης του κοινού σκυροδέματος από τσιμέντο Portland, καθώς είναι μία διαδικασία με υψηλό ενεργειακό κόστος, ταυτόχρονα με υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) [38]. Η εφαρμογή των αλκαλικά ενεργοποιημένων τσιμέντων απαιτεί μόλις την μισή ενέργεια που απαιτεί το OPC και έχει λιγότερες εκπομπές CO_2 έως 80 % [8]. Σε προηγούμενες μελέτες φαίνεται οι δεσμοί Si-O-Al-O να αντικαθιστούν τους C-S-H του τσιμέντου [1].

Συνεπώς τα γεωπολυμερή βρίσκουν εφαρμογή ως δομικά υλικά τα τελευταία 20 χρόνια, ως νέα κεραμικά και τσιμέντα. Οι αναπτυσσόμενες χώρες έχουν εκφράσει προθυμία στην εφαρμογή τους, ενώ στις ανεπτυγμένες γίνονται ήδη κατασκευές από γεωπολυμερές σκυρόδεμα [8].

Παρότι οι ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών χαρακτηρίζονται ανταγωνιστικές, η εφαρμογή τους αντιμετωπίζει προβλήματα κυρίως λόγω των μεταβαλλόμενων πηγών των πρώτων υλών, με αποτέλεσμα η παραγωγή συγκεκριμένου προϊόντος κατ' επανάληψη να είναι δύσκολη. Η χρήση των καυστικών διαλυμάτων έχει κόστος και περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Η θερμική ωρίμανση περιορίζει την επί τόπου εφαρμογής τους [8].

2. Πρώτες Ύλες & Μεθοδολογία

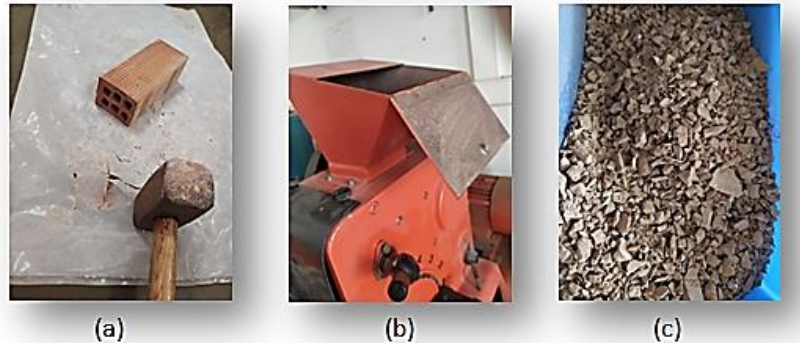
Στο στάδιο της κατασκευής των ανόργανων πολυμερών απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η ύπαρξη οξειδίων του πυριτίου και του αργιλίου στην σύσταση της στερεής φάσης των πρώτων υλών, με σκοπό την ενεργοποίηση της χημικής αντίδρασης του γεωπολυμερισμού, όταν τα στερεά αναμιχθούν με την υγρή φάση των αλκαλικών και πυριτικών διαλυμάτων [11].

Παρακάτω αναλύονται τα βιομηχανικά παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης που επιλέχθηκαν για την στερεή φάση της αλκαλικής ενεργοποίησης, τα διαλύματα που εξασφάλισαν τις έντονα αλκαλικές συνθήκες καθώς επίσης και η μεθοδολογία παρασκευής των γεωπολυμερών.

2.1. Τούβλο

Τα τούβλα ή οπτόπλινθοι αποτελούν το αρχαιότερο τυποποιημένο δομικό υλικό [20]. Είναι σαφές πως η εκτεταμένη χρήση τους στις οικοδομικές εργασίες θα οδηγεί σε υπέρογκες ποσότητες αποβλήτων. Συγκεκριμένα εντάσσεται στα ΑΚΚ. Εξαιτίας της περιεκτικότητας τους σε αργιλοπυριτικά συναντώνται σε πολλές μελέτες που αφορούν την κατασκευή ανόργανων πολυμερών. Για τον ίδιο λόγο επιλέχθηκε σαν υλικό και στην παρούσα εργασία.

Αρχικά συλλέχθηκε το τούβλο από κατεδαφισμένες οικοδομές της περιοχής των Χανίων Κρήτης. Έπειτα το υλικό υποβάλλεται στην διαδικασία μείωσης του μεγέθους του (Σχήμα 2.1.a), αφού καθαριστεί και ξηρανθεί στους 40 °C για 24 h. Η πρωτογενής θραύση του υλικού εξασφαλίζεται με τον σιαγωνωτό σπαστήρα. Χαρακτηρίζεται ως μία από τις απλούστερες μηχανές θραύσης (Σχήμα 2.1.b). Αποτελείται από δύο πλάκες, σχεδόν κατακόρυφες, εκ των οποίων η μία παραμένει ακίνητη ενώ η άλλη κινείται ώσπου τελικώς συνθλίβει το προϊόν. Το άνοιγμα στο κάτω μέρος της μηχανής καθορίζει το τελικό μέγεθος, χωρίς να είναι σταθερό (Σχήμα 2.1.c) [39].



Σχήμα 2.1: Πρωτογενής θραύση του τούβλου με τον σιαγωνωτό θραυστήρα.

Η διαδικασία του επιθυμητού μεγέθους ολοκληρώνεται με την λειοτρίβηση. Στο στάδιο αυτό έγινε χρήση ενός ραβδόμυλου τύπου UA Pulveriser τη εταιρίας Bico (Σχήμα 2.2). Ο συγκεκριμένος μύλος έχει σχήμα κυλινδρικό και περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του. Αποτελείται από 23 ράβδους οι οποίες βρίσκονται σε συνεχή κίνηση ως συνέπεια της ιδιοπεριστροφής του μύλου. Τα τεμαχίδια της τροφοδοσίας δέχονται δυνάμεις κρούσης ή και τριβής καθώς οι ράβδοι κατά την διάρκεια της περιστροφής πέφτουν ή καταρακυλούν με αποτέλεσμα το μέγεθος του υλικού να μειώνεται στο επιθυμητό.



Σχήμα 2.2: Λειοτρίβηση του τούβλου στον ραβδόμυλο. Αριστερά η τοποθέτηση των ράβδων στον μύλο και δεξιά το τελικό προϊόν.

Το τελικό μέγεθος των κόκκων προκύπτει με τη χρήση του αναλυτή Laser Mastersizer S, Malvern Instruments, για όλα τα υλικά, τούβλου (B) και σκωρίας (S). Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές για την διάμετρο των κόκκων του 90 % κ.β, 50 % κ.β και του 10 % κ.β της αθροιστικώς διερχόμενης μάζας των δειγμάτων (Πίνακας 2.1). Η κοκκομετρική ανάλυση εξετάζεται λεπτομερώς καθώς έχει δείξει σε προηγούμενες μελέτες τον καταλυτικό ρόλο που διαδραματίζει στην κατασκευή και την επιτυχία των γεωπολυμερών. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί πως όσο μικρότερο το μέγεθος του κόκκου τόσο

αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και κατ' επέκταση η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη [15]. Η επιλογή της παρούσας κοκκομετρίας ως αποδεκτή βασίστηκε σε υπάρχουσες έρευνες του Πολυτεχνείου Κρήτης στο συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο και τα δείγματα ήταν αποτέλεσμα πολλών λειοτριβήσεων.

Πίνακας 2.1: Κοκκομετρική ανάλυση υλικών. Οι διάμετροι d90, d50 και d10 αναφέρονται στην διάμετρο του κόκκου για το 90 % κ.β, 50 % κ.β και 10 % κ.β της αθροιστικής κατανομής κόκκων για το τούβλο και για την σκωρία.

	d₉₀(μm)	d₅₀(μm)	d₁₀(μm)
Τούβλο (B)	64,72	9,72	0,34
Σκωρία σιδηρονικελίου (S)	27,99	3,72	0,28

Στο στάδιο της προετοιμασίας των υλικών εντάσσεται και η χημική του ανάλυση. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται αναλυτικά η σύσταση για το τούβλο (B) και την σκωρία (S) όπως αυτή προκύπτει από το φασματοσκόπιο ακτινών- X, φθορισμού (XRF- EDS) τύπου Bruker- AXS S2 Range. Ένα αυτοματοποιημένο μηχάνημα του εργαστηρίου «Ανόργανης Χημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας» του Πολυτεχνείου Κρήτης, που χρησιμοποιείται ευρέως για τέτοιου είδους αναλύσεις.

Πίνακας 2.2: Χημική σύσταση (% κ.β) των πρώτων υλών.

	Τούβλο (B)	Σκωρία σιδηρονικελίου (S)
SiO₂	59,06	32,74
CaO	17,75	3,73
Al₂O₃	10,15	8,32
MgO	1,9	2,76
K₂O	1,94	--
Fe₂O₃	7,36	43,83
Cr₂O₃	--	3,07
TiO₂	1	--

MnO	0,07	0,41
SO₃	0,45	0,18
LOI	0,2	--
Σύνολο	99,88	95,04

2.2. Σκωρία

Η σκωρία αποτελεί παραπροϊόν της μεταλλουργίας και συχνά χαρακτηρίζεται πολύτιμη, όταν εκμεταλλεύονται ορθά κάποιες από τις φυσικοχημικές ιδιότητές της και η ορυκτολογία της. Πλούσια σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου προσφέρεται για την κατασκευή αποδοτικών γεωπολυμερών [2]. Η σκωρία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελεί προσφορά του εργοστασίου παραγωγής σιδηρονικελίου «ΛΑΡΚΟ Α.Ε» από τις ηλεκτρικές καμίνους της εταιρίας.

Η χρήση αυτής στην στερεή φάση του ανόργανου πολυμερισμού προϋποθέτει κάποια στάδια επεξεργασίας και αναλύσεων με πρωταρχική ενέργεια αυτή της ξήρανσής, διάρκειας 24 h στους 60 °C, ώστε να απομακρυνθεί κάθε είδος υγρασίας, το οποίο πιθανώς θα παρεμπόδιζε την δημιουργία ενός επιθυμητά λεπτόκοκκου υλικού. Το μέγεθος του κόκκου επηρεάζει τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος [15].

Εν συνεχεία ακολουθεί η λειοτρίβηση. Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο μύλος (Σχήμα 2.3) περιστρεφόμενων δακτυλίων Bico pulveriser. Οι τιμές του αναλυτή Laser καθώς επίσης και η χημική ανάλυση του υλικού έχουν παρατεθεί στην παραπάνω υποενότητα (Πίνακας 2.1 & 2.2).



Σχήμα 2.3: Μείωση των κόκκων της σκωρίας με λειοτρίβηση στον δακτυλιόμυλο. Αριστερά το αρχικό υλικό και δεξιά το αποτέλεσμα της επεξεργασίας.

2.3. Ίνες PET

Στην βιομηχανία πλαστικών το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) αποτελεί την πιο συνήθη κατηγορία πλαστικού. Η επικρατέστερη μορφή του είναι σε συσκευασίες τροφίμων, όπως το σώμα από τα κοινά μπουκάλια νερού. Ο χαρακτηρισμός τους ως «μιας χρήσης» συνδυαστικά με την πολύ αργή αποδόμησή τους αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Τη λύση στα περιβαλλοντικά θέματα που προκύπτουν από τις υπέρογκες ποσότητες πλαστικών καλείται να δώσει η ανακύκλωσή τους. Με τον όρο αυτό εννοείται η ανανέωση τη χρηστικής αξίας μιας συσκευασίας σύμφωνα με τον ορισμό του παγκόσμιου οργανισμού της Greenpeace.

Το ανακυκλωμένο υλικό μετατρέπεται σε ίνες. Η νέα αυτή μορφή του επιτρέπει να εφαρμόζεται σε πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Οι κλάδοι που απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα ινών PET (rPET) είναι η κατασκευή σωληνώσεων, η κατασκευή βιομηχανικών υλικών, ενώ η παραγωγή μπουκαλιών καταλαμβάνει το 3 % [40].

Συγχρόνως ο κατασκευαστικός τομέας τείνει να χρησιμοποιεί ίνες για την ενίσχυση των υλικών. Αυτές μπορεί να είναι είτε μεταλλικές όπως χάλυβα, ή πλαστικές του εμπορίου όπως οι EUROFIBER 502 της NOTEX (Σχήμα 2.4) , ή και συνδυασμός των δύο.



Σχήμα 2.4: Τυποποιημένες ίνες πλαστικού EUROFIBER 502 από την NOTEX.

Στην προκείμενη εργασία οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χειροποίητες. Προέρχονται από μπουκάλια νερού τα οποία κόπηκαν σε δύο μήκη 4- 6 mm και 8- 10 mm (Σχήμα 2.5) με ψαλίδι. Το πάχος τους ήταν από 0,1 έως 0,13 mm και το πλάτος μικρότερο του ενός χιλιοστού. Προστέθηκαν στα δοκίμια σε τρία ποσοστά 1 %, 2 % και 3 % κ.ό.



Σχήμα 2.5: Χειροποίητες ίνες PET από φιάλη νερού, κομμένες σε δύο μήκη.

2.4. Διάλυμα Ενεργοποίησης

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού εξαρτάται από τα στερεά υλικά που χημικά αποτελούνται από ικανές ποσότητες ατόμων αργιλίου και πυριτίου, τα οποία σχηματίζουν το πλέγμα του τελικού προϊόντος. Το έναυσμα για την παραπάνω αντίδραση δίνει το αλκαλικό διάλυμα της ένυδρης φάσης του γεωπολυμερισμού.

Αυτά που επιλέγονται στις περισσότερες έρευνες είναι ένα υδροξείδιο ενός αλκαλίου συνδυαστικά με κάποιο πυριτικό μέταλλο [4]. Η επιλογή του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και το πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) σε αυτήν τη εργασία προέκυψε κατόπιν μελέτης παραπλήσιων ερευνών.

Η κατασκευή ξεκινάει με την διαλυτοποίηση άνυδρων Pellet NaOH υψηλής καθαρότητας (ACS- ISO for analysis) σε απιονισμένο νερό (Σχήμα 2.6). Το NaOH αποτελείται από ένα άτομο νατρίου (Na) με ατομικό βάρος ίσο με 23, ένα άτομο οξυγόνου (O) με ατομικό βάρος 16 και ένα άτομο υδρογόνου (H) με ατομικό βάρος ίσο με 1. Αθροιστικά τα ατομικά βάρη των ατόμων δίνουν το μοριακό βάρος για το υδροξείδιο του νατρίου. Από το μοριακό βάρος των Pellet υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος Molarity σε M (mol/ L) με επιθυμητές τιμές τις συγκεντρώσεις των 6 M, 8 M και 10 M. Για παράδειγμα στο διάλυμα για τα 6 M, δηλαδή 6 mol διαλυμένης ουσίας ανά 1 L διαλύματος, γνωρίζοντας το μοριακό βάρος των Pellet ίσο με 40, θα χρειαστούν $6 \times 40 = 240$ g Pellet για 1 L διαλύματος NaOH.



Σχήμα 2.6: Αριστερά φαίνονται τα άνυδρα Pellet NaOH. Δεξιά η διαλυτοποίησή τους σε απιονισμένο νερό με 24ωρη ανάδευση.

Αφού διαλυτοποιηθούν τα Pellet το διάλυμα παραμένει υπό συνεχή ανάδευση για 24 h μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα πραγματοποιείται αραίωση με απιονισμένο νερό στο 1 L διαλύματος.

Το αλκαλικό διάλυμα ολοκληρώνεται με την προσθήκη πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) (Merck, Na_2O : 7.5- 8.5 %, SiO_2 : 25.5- 28.5 %). Η αναλογία των δύο διαλυμάτων επιλέχθηκε στο 1: 1. Τα ποσοστά ανάμιξης εξαρτώνται από τις

πρώτες ύλες και το διάλυμα αυτό καθ' αυτό [41]. Το νέο διάλυμα αναδεύεται σε κωνική φιάλη για μερικά λεπτά (20 min). Κατά την παρασκευή του πραγματοποιείται εξώθερμη αντίδραση που ανεβάζει την θερμοκρασία του, με αποτέλεσμα την παραμονή του σε συνθήκες περιβάλλοντος για μικρό χρονικό διάστημα πριν από την χρήση.

2.5. Παρασκευή Δοκιμίων

Ολοκληρώνοντας το πρωταρχικό στάδιο του γεωπολυμερισμού που αφορά την προετοιμασία των πρώτων υλών, των στερεών υλικών αλλά και του αλκαλικού διαλύματος, ακολουθεί η σύνθεση. Οι συνθήκες της παρασκευής των δοκιμίων βασίστηκαν σε προηγούμενες σχετικές με το αντικείμενο μελέτες [31, 40].

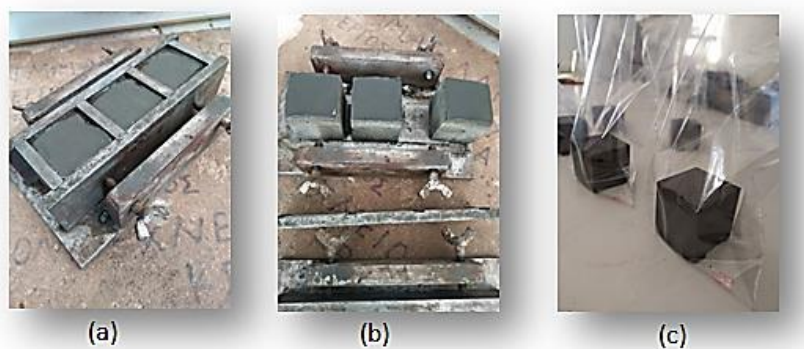
Η διεργασία ξεκίνησε με το τούβλο το οποίο προστέθηκε στο διάλυμα ενεργοποίησης (NaOH: 50 %, Na_2SiO_3 : 50 %) για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH 6 M, 8 M και 10 M. Στον πίνακα 2.2 εμφανίζονται τα συστατικά για ένα δείγμα δοκιμίων. Την διαδικασία ακολουθεί η μηχανική ανάδευση των υλικών. Η παροχή στερεού υλικού στο διάλυμα και η ανάδευση ολοκληρώνονται όταν παραχθεί ένα εύπλαστο μίγμα (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Αριστερά το διάλυμα ενεργοποίησης NaOH & Na_2SiO_3 με το λειοτριβημένο τούβλο. Δεξιά ο πολφός του ανόργανου πολυμερούς μετά την ανάδευση.

Κατόπιν ο πολφός που προκύπτει χυτεύεται σε μεταλλικές, κυβικές μήτρες ακμής 5 cm. Αυτές δονούνται για την απομάκρυνση τυχών φυσαλίδων αέρα, καθώς

έχουν δείξει πως επηρεάζουν την τελική ποιότητα των γεωπολυμερών (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: (a) Χύτευση του πολφού σε κυβικές μήτρες 5x 5x 5 cm, (b) Απομάκρυνση έπειτα από 24 ώρες, (c) Χρήση πλαστικής σακούλας προς αποφυγήν της εξάτμισης του νερού κατά την διάρκεια της έψησης.

Το μείγμα παραμένει για 24 h ως έχει με σκοπό την σταθεροποίησή του. Έπειτα τα δοκίμια απομακρύνονται από την μήτρα (Σχήμα 2.8.b). Το δοκίμιο τοποθετείται σε πλαστική σακούλα πριν τον φούρνο, ώστε να αποφευχθεί η ταχεία εξάτμιση του περιεχόμενου νερού που συμβάλει στην εκκίνηση των αντιδράσεων της αλκαλικής ενεργοποίησης (Σχήμα 2.8.c). Η θέρμανση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο MMMGmbH για τις θερμοκρασίες των 60 °C, 80 °C και 90 °C και διήρκτησε για 24 h.

Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάστηκαν και τα δοκίμια της σκωρίας στις ίδιες συνθήκες, δηλαδή τρία δοκίμια για κάθε περιεκτικότητα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Ενδεικτικά τα ποσοστά ανάμιξης για την παραγωγή τους ήταν 78 % σκωρία, 8 % NaOH, 8 % Na₂SiO₃ και 6 % H₂O (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2: Ποσοστά ανάμιξης των δοκιμίων από τούβλο (B890, B860) και σκωρία (S1090, S880). Η κωδικοποίηση αναγράφει πρώτα το γράμμα του στερεού υλικού (B για τούβλο και S για την σκωρία), ο πρώτος αριθμός που ακολουθεί αναφέρεται στην συγκέντρωση του διαλύματος NaOH σε Molarity (πχ 8 M) και ο τελευταίος αριθμός αφορά την θερμοκρασία έψησης του δοκιμίου (πχ 80 °C).

Κωδικός	Τούβλο %	Σκωρία %	NaOH %	Na ₂ SiO ₃ %	H ₂ O %
B890	65,11	0,00	12,70	12,70	9,48
B860	64,55	0,00	12,91	12,91	9,63
S1090	0,00	78,08	8,13	8,13	5,65

S880	0,00	77,27	8,28	8,28	6,18
-------------	------	-------	------	------	------

Απομακρύνοντας τα δοκίμια από τον φούρνο παραμένουν σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ή 28 ημέρες. Τα χρονικά αυτά πλαίσια θεωρούνται ικανοποιητικά για την τελική αντοχή των δοκιμίων ώστε να είναι συγκρίσιμα με τα προϊόντα σκυροδέματος [2]. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ο χρόνος ωρίμανσης των δοκιμίων περιορίστηκε στις επτά ημέρες.

Σε δεύτερο χρόνο κατασκευάστηκαν με την ίδια μεθοδολογία δοκίμια που περιείχαν και τα δύο στερεά υλικά, δηλαδή τούβλο (B) μαζί με σκωρία (S). Η ανάμιξη έγινε σε τρία ποσοστά, 75 % B- 25 % S, 50 % B- 50 % S και 25 % B- 75 % S κ.β. Έγινε χρήση του διαλύματος με συγκέντρωση NaOH 8 M και θέρμανση στους 80 °C, καθώς οι συνθήκες αυτές δείχνουν αποτελεσματικές στις περισσότερες έρευνες του γεωπολυμερισμού (Πίνακας 2.3).

Πίνακας 2.3: Ποσοστιαία σύσταση κ.β των ανόργανων πολυμερών όπως προκύπτουν από την ταυτόχρονη συμμετοχή του τούβλου και της σκωρίας στις στερεές ύλες της αλκαλικής ενεργοποίησης. Ο κωδικός B50S50 είναι τούβλο και σκωρία σε αναλογία 1: 1, ο B75S25 αναφέρεται στην αναλογία 3: 1 και ο B25S75 στην αναλογία 1: 3.

Κωδικός	Τούβλο %	Σκωρία %	NaOH %	Na₂SiO₃ %	H₂O %
B50S50	35,41	35,41	10,62	10,62	7,93
B75S25	50,66	16,89	11,82	11,82	8,82
B25S75	19,44	58,33	8,05	8,05	6,14

Τελικό στάδιο στην σύνθεση ήταν η επιλογή του βέλτιστου μίγματος. Το δοκίμιο με αναλογία 50 % κ.β για κάθε στερεό έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα αντοχών και χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή πρισματικών δοκιμίων σε μήτρες διαστάσεων 4x4x16 cm³ (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9: Αριστερά οι πρισματικές μήτρες 4x 4x 16 cm³, δεξιά τα πρισματικά δοκίμια που κατασκευάστηκαν σε αναλογία τούβλο προς σκωρία 1: 1, με συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8 M και θερμοκρασία έψησης 80 °C.

Στα τελικά αυτά γεωπολυμερή πραγματοποιήθηκε η προσθήκη πλαστικών ινών σε ποσοστά 1 %, 2 % και 3 % κ.ό για δύο διαφορετικά μήκη ινών 4- 6 mm και 8- 10 mm (Σχήμα 2.10). Για λόγους σύγκρισης διατηρήθηκε και ένα δοκίμιο αναφοράς (Control) ελεύθερο πλαστικού. Με βάση τον υπολογισμό του όγκου του πρισματικού δοκιμίου (4x4x16=256 cm³) και τα γραμμάρια των ινών στο καθένα, υπολογίστηκε η ποσότητα των πλαστικών σε kg/ m³ γεωπολυμερούς (Πίνακας 2.4).



Σχήμα 2.10: (a) Ανόργανα πολυμερή από σκωρία και τούβλο ενισχυμένα με ίνες PET μήκους 4- 6 mm, (b) ανόργανα πολυμερή από τούβλο και σκωρία ενισχυμένα με ίνες PET μήκους 8- 10 mm.

Πίνακας 2.4: Ποσοστιαία κατανομή PET κ.ό στα δοκίμια και η περιεκτικότητα των ινών ανά κυβικό μέτρο γεωπολυμερούς.

4-6 mm	(%κ.ό.)	PET (kg/m ³)
	1	10
	2	20
	3	30
8-10 mm	1	10

2	20
3	30

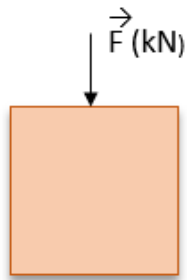
2.6. Ποιοτικός Έλεγχος Γεωπολυμερών

Στο στάδιο αυτό έγινε η μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων κατά την έκθεσή τους σε δοκιμές μηχανικής αντοχής και υπολογισμός της πυκνότητας.

2.6.1. Δοκιμή Μονοαξονικής Θλίψης

Για τον προσδιορισμό της αντοχής των ανόργανων πολυμερών πραγματοποιήθηκε δοκιμή μονο- αξονικής θλίψης έπειτα από χρόνο ωρίμανσης επτά ημερών. Μια δοκιμή απλή στην εφαρμογή της και με χαμηλό κόστος, που προδίδει την τελική χρήση του υλικού. Η δοκιμή έλαβε χώρα στο εργαστήριο «Έλεγχος Ποιότητας- Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική» του Πολυτεχνείου Κρήτης, με την χρήση της μηχανής MATESTC 123N.

Τα δοκίμια τοποθετούνται στην μηχανή μέτρησης της αντοχής σε μονο- αξονική θλίψη σύμφωνα με το πρότυπο EN 196- 1. Το εφαρμοζόμενο φορτίο μετριέται σε kN (Σχήμα 2.11.). Η μετατροπή έγινε με τον τύπο $1 \text{ N/ mm}^2 = 1 \text{ MPa}$. Απαραίτητη προϋπόθεση για τον υπολογισμό είναι να γίνει γνωστό το εμβαδόν της επιφάνειας του δοκιμίου. Ενέργεια που υλοποιήθηκε με την χρήση παχύμετρου. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές που μετρήθηκαν (Πίνακας 2.4).



Σχήμα 2.11: Σχεδιάγραμμα θλιπτικής αντοχής σε ένα κυβικό δοκίμιο. Η δύναμη \vec{F} είναι η ένδειξη της μηχανής.

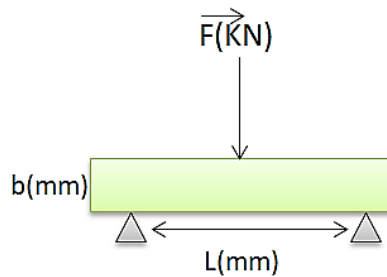
Πίνακας 2.4: Οι τιμές των ανόργανων πολυμερών από τούβλο (B680), από σκυρία (S690, S1060) στην δοκιμή της μονο- αξονικής θλίψης.

<u>Κωδικός</u>	<u>Αντοχή σε θλίψη (MPa)</u>
B680	43,80
S690	81,1
S1060	60,30

2.6.2. Δοκιμή Κάμψης

Η δεύτερη δοκιμή για τον προσδιορισμό της αντοχής των πρισματικών δοκιμίων ήταν αυτή της κάμψης τριών σημείων. Κατά την τοποθέτησή τους στην μηχανή οι δύο άκρες εφάπτονται στα στηρίγματα τα οποία ισαπέχουν από το κέντρο όπου γίνεται η φόρτιση. Η απόστασή τους δίνεται από τον κατασκευαστή στα $L = 100$ mm. Η ένδειξη της μηχανής είναι σε kN για την δύναμη φόρτισης (F) (Σχήμα 2.12). Έπειτα από τον τύπο, καθώς ορίζεται από την βιβλιογραφία, $1,5 \times F$ (N) $\times L$ (mm) / $b \times d^2$ (mm³), όπου με b συμβολίζεται το ύψος του δοκιμίου και με d το πλάτος του, γίνεται η μετατροπή σε MPa (Πίνακας 2.5).

Μετά τη θραύση του πρισματικού δοκιμίου προκύπτουν δύο τεμάχια που υποβάλλονται σε δοκιμή της μονο- αξονικής θλίψης. Η τελική τους τιμή προκύπτει από την μέση τιμή των δύο ενδείξεων, μία για κάθε κομμάτι δοκιμίου.



Σχήμα 2.12: Δοκιμή κάμψης τριών σημείων. Το πρισματικό δοκίμιο τοποθετημένο σε δύο στηρίγματα που ισαπέχουν δέχεται κατακόρυφη δύναμη φόρτισης \vec{F} .

Πίνακας 2.5: Οι τιμές της αντοχής σε κάμψης τριών σημείων για τα πρισματικά δοκίμια με πλαστικό. Ο πρώτος αριθμός στην κωδικοποίηση αφορά το μήκος των πλαστικών ινών και ο τελευταίος το ποσοστό ανάμιξης κ.ό.

<u>Κωδικός</u>	<u>Αντοχή σε κάμψη (MPa)</u>
4-6MM1	6,00
8-10MM1	6,50
8-10MM3	5,10

2.6.3. Πυκνότητα

Σε κάθε δοκίμιο υπολογίστηκε η πυκνότητά του. Απλή μαθηματική εφαρμογή του λόγου $\rho = m / V$, όπου m η μάζα του υλικού και V ο όγκος του. Στον πίνακα που ακολουθεί είναι οι τιμές της πυκνότητας για ένα δείγμα δοκιμίων (Πίνακας 2.6). Η μέτρηση της πυκνότητας αποτελεί χρήσιμη πληροφορία για την πρόβλεψη της πιθανής εφαρμογής των τελικών προϊόντων, για παράδειγμα στον κατασκευαστικό τομέα τα υλικά με μικρή πυκνότητα χρησιμοποιούνται συχνά σε ενέργειες που αφορούν μονώσεις υλικών και αδιάβροχες επικαλύψεις.

Η πυκνότητα σχετίζεται σημαντικά με την τελική τιμή της αντοχής που παρουσιάζουν τα δοκίμια. Συνεπώς η τιμή της πυκνότητας μπορεί να χρησιμεύσει στην πρόβλεψη των τελικών αποτελεσμάτων αλλά και ως εργαλείο επαλήθευσης.

Πίνακας 2.6: Παρουσιάζονται ενδεικτικά τιμές για την μάζα, την θλιπτική αντοχή και την πυκνότητα για το αλκαλικά ενεργοποιημένο τούβλο (B690, B880), την σκωρία (S860, S880), τα πρισματικά δοκίμια από

τούβλο και σκωρία (B50S50, B25S75) και το ενισχυμένο με πλαστικό δοκίμιο για δύο μήκη ινών 4- 6mm & 8- 10 mm (4-6MM1, 8-10MM3).

<u>Δοκίμια</u>	<u>Κωδικός</u>	<u>Μάζα (g)</u>	<u>Αντοχή σε Θλίψη (MPa)</u>	<u>Πυκνότητα (Kg/m³)</u>
Δοκίμια Τούβλου (5*5*5 cm)	B690	226	39,2	1947
	B880	248	56,7	1990
Δοκίμια Σκωρίας (5*5*5 cm)	S860	317	61,6	2477
	S880	305	90,1	2462
Μείγματα Τούβλο- Σκωρία (4*4*16 cm)	B50S50	235	69,3	2090
	B25S75	275	75,4	2267
Μείγματα Τούβλο- Σκωρία με ίνες (4*4*16cm)	4-6MM1	570	65,8	2175
	8-10MM3	561	42,6	2137

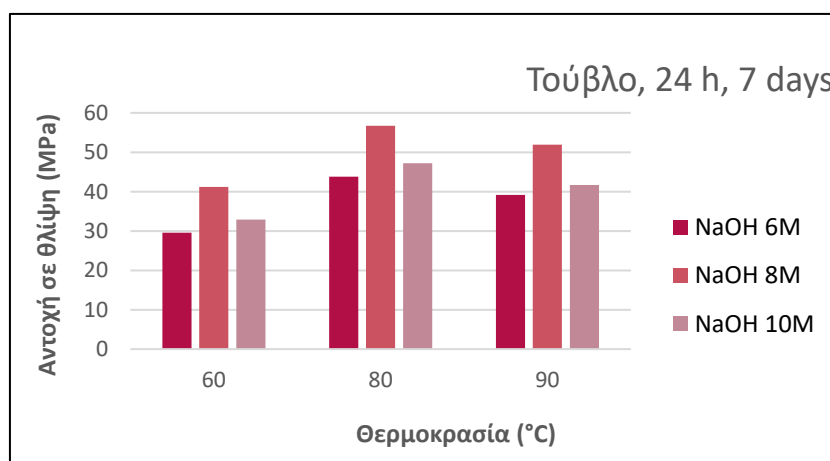
3. Αποτελέσματα & Συζήτηση

Ακολουθεί η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για τα ανόργανα πολυμερή που κατασκευάστηκαν αναλύοντας παραμέτρους που σχετίζονται με την συγκέντρωση του διαλύματος NaOH, την θερμοκρασία θέρμανσης, τις αναμίξεις των υλικών και την επίδραση των πλαστικών ινών.

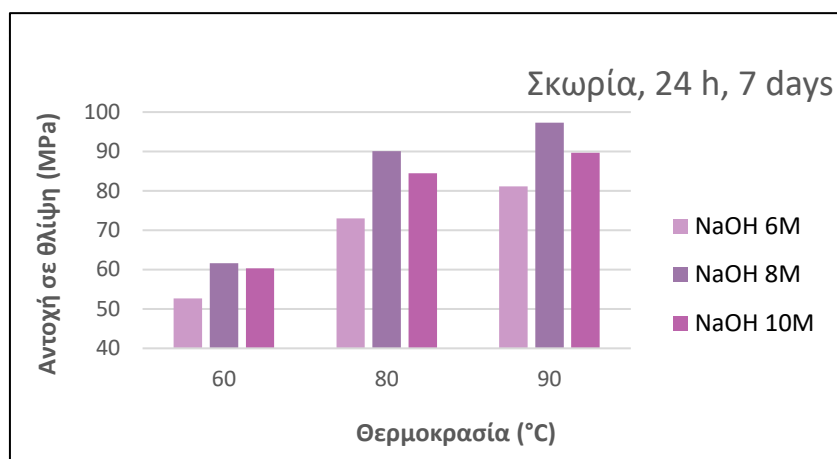
3.1. Επίδραση Συγκέντρωσης NaOH

Θετικό χαρακτηριστικό των ανόργανων πολυμερών θεωρείται η ευελιξία που παρουσιάζουν κατά την σύνθεση. Μικρές αλλαγές μπορούν να διαμορφώσουν το τελικό προϊόν. Τυπικός παράγοντας είναι οι αλκαλικές συνθήκες που επιλέγονται. Τόσο το είδος του αλκαλίου, όσο και η συγκέντρωσή (M) του διαλύματος ενεργοποίησης παρεμβαίνουν ενεργά στην δομή και στις ιδιότητες των γεωπολυμερών [8].

Στο παρόν πείραμα στην υγρή φάση του γεωπολυμερισμού χρησιμοποιείται το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) σε τιμές των 6 M, 8 M και 10 M για δύο υλικά, το τούβλο (Σχήμα 3.1) και την σκωρία (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.1: Η αντοχή του γεωπολυμερούς από τούβλο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και την συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης.



Σχήμα 3.2: Αντοχή σε θλίψη για τα δοκίμια της σκωρίας, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης και την συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα (Σχήμα 3.1 & 3.2) αντιλαμβανόμαστε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH προσδίδει υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής. Το διάλυμα ενεργοποίησης είναι υπεύθυνο για την διαλυτοποίηση των ατόμων Si και Al των στερεών συστατικών, από όπου θα σχηματιστούν οι αρχικές ενώσεις για τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά. Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος διευκολύνει την διαλυτοποίηση με αποτέλεσμα καλύτερη απόδοση στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού και κατ' επέκταση στα προϊόντα [42].

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1 η βέλτιστη αντοχή για το τούβλο είναι τα 56,7 MPa και για την σκωρία τα 97,3 MPa. Τιμές που επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH είναι στα 8 M. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση στα αποτελέσματα. Μικρότερη ποσότητα καυστικού νατρίου δεν επαρκεί για την διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών υλών, ενώ η χρήση περίσσειας Na₂O (οξειδίων του νατρίου) παρεμποδίζει το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης. [2, 43].

3.2. Επίδραση Θερμοκρασίας

Τα παραπάνω διαγράμματα (Σχήμα 3.1 & Σχήμα 3.2) είναι σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης των δοκιμίων. Η επίδραση που έχει η θερμοκρασία στο

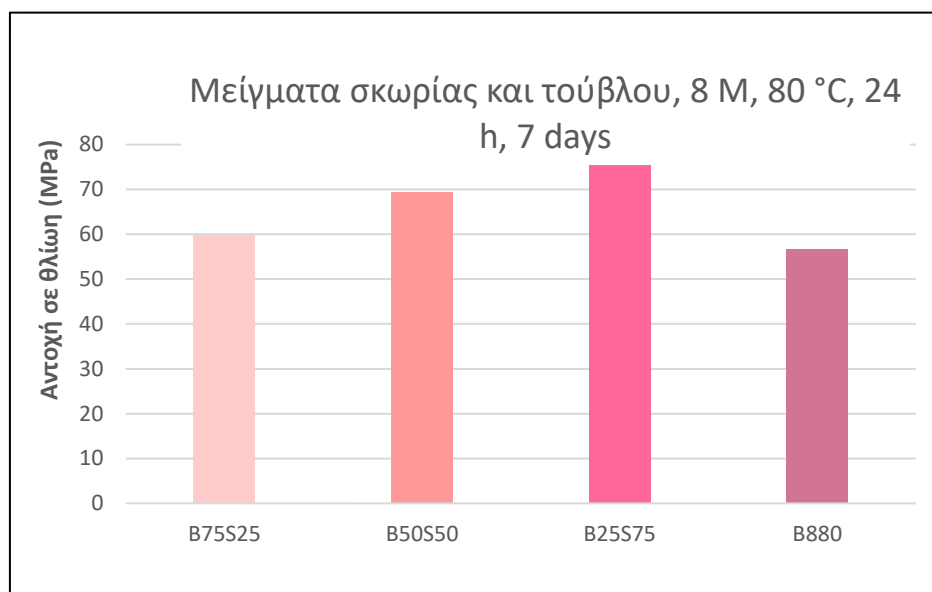
περιβάλλον σχηματισμού των ανόργανων πολυμερών χρήζει προσοχής παρόλο που δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ($T \leq 120$ °C) [27, 44, 45]. Η έρευνα των G. Görhan & G. Kürklü (2014) συνδέει την αύξηση της θερμοκρασίας με την αύξηση των τελικών αντοχών, ενώ παρουσιάζει ως ιδανική τιμή αυτή των 85 °C καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες η αναλογική αυτή σχέση σταματάει.

Από το διάγραμμα του αλκαλικά ενεργοποιημένου τούβλου (Σχήμα 3.1) προκύπτει η υψηλότερη αντοχή των 56,7 MPa σε θερμοκρασία 80 °C χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH 8 M. Η σκωρία ανταποκρίθηκε καλύτερα στο συγκεκριμένο πείραμα στην θερμοκρασία των 90 °C στο διάλυμα NaOH 8 M με τιμή αντοχής 97,3 MPa. Ίσως το αποτέλεσμα να οφείλεται σε παράγοντες που σχετίζονται με τις θερμικές συνθήκες κατά την στερεοποίηση των δοκιμίων και όχι κατά την έψηση. Συν της άλλης οι διαφορές είναι συγκρίσιμες με την τιμή των 80 °C να επιφέρει μείωση κατά 7,4 % στην αντοχή. Παρόλα αυτά η επιλογή των 80 °C ως βέλτιστη επιλέχθηκε αφενός βιβλιογραφικά [2] και αφετέρου εξαιτίας της απόδοσης του τούβλου εφόσον αυτό ελέγχεται για την αντίδραση του στην αλκαλική ενεργοποίηση, σε σχέση με την σκωρία η οποία αποτελεί ένα υλικό που αποδεδειγμένα λειτουργεί [12] και αργότερα θα υποκαταστήσει ένα ποσοστό του τούβλου στα μίγματα.

3.3. Επίδραση Προσθήκης της Σκωρίας

Για την σύνθεση των ανόργανων πολυμερών που περιείχαν τούβλο και σκωρία επιλέχθηκε η συγκέντρωση NaOH 8 M και η θερμοκρασία έψησης των 80 °C. Ο λόγος ανάμιξης τούβλο/ σκωρία εξετάστηκε για τρεις τιμές, 1: 1, 1: 3 και 3: 1. Στο Σχήμα 3.3 που ακολουθεί αποτυπώνεται το αποτέλεσμα της χρήσης της σκωρίας και του τούβλου ταυτόχρονα στα ανόργανα πολυμερή. Η μέγιστη αντοχή των 75,4 MPa αντιστοιχεί στο δοκίμιο που περιείχε 75 % σκωρία και μόλις 25 % τούβλο, μία αύξηση της τάξης του 33 % για το δοκίμιο που περιείχε μόνο τούβλο. Όταν το ποσοστό ανάμιξης της σκωρίας είναι στο 50 % κ.β. η θλιπτική αντοχή με τιμή 69,3 MPa προσδίδει αύξηση κατά 22,22 %. Συνολικά η προσθήκη της σκωρίας ακόμη και κατά το μικρότερο ποσοστό (75 % τούβλο, 25

% σκωρία) προσδίδει μία αύξηση της τάξης του 5,3 % στο δοκίμιο που περιείχε μόνο τούβλο στις αντίστοιχες συνθήκες σύνθεσης.



Σχήμα 3.3: Επίδραση της προσθήκης σκωρίας. Από αριστερά παρουσιάζεται η τιμή από την μεγαλύτερη στην μικρότερη αναλογία τούβλο προς σκωρία 3:1, 1:1 1:3. Η τελευταία στήλη (δεξιά) αφορά την τιμή της αντοχής για το δοκίμιο που περιείχε μόνο τούβλο, στις ίδιες συνθήκες κατασκευής (συγκέντρωση NaOH 8M και θερμοκρασία έψησης 80 °C).

Η βελτίωση που επήλθε με την προσθήκη της σκωρίας στα ΑΚΚ αποδίδεται στην αλλαγή της περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και σε οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) [46, 47]. Η αύξηση του λόγου Si/ Al οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας και συνεπώς σε υψηλότερες αντοχές [48]. Σχετική έρευνα θεωρεί αυτόν τον λόγο λειτουργικό όταν η τιμή του είναι από 1 έως 5.[38].

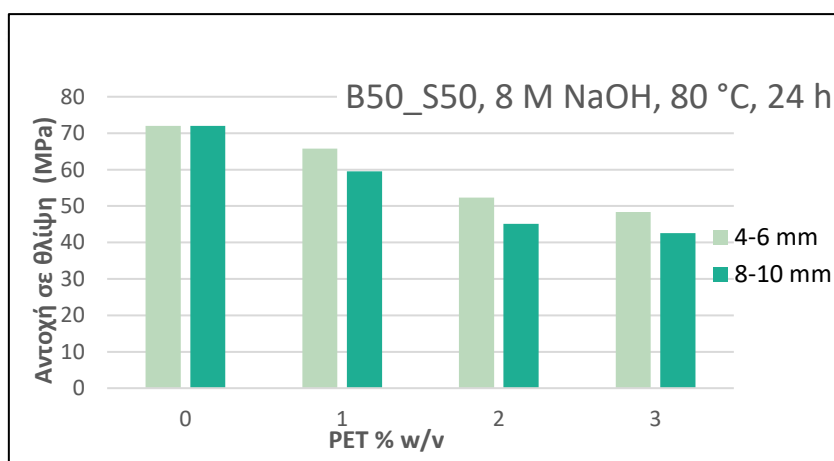
Ανατρέχοντας στην κοκκομετρική κατανομή (Πίνακας 2.1) των δύο στερεών η μεταλλουργική σκωρία είναι πιο λεπτόκοκκο υλικό ($d_{10}(\mu\text{m})= 0,28$), γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη αντιδραστικότητα ως αποτέλεσμα της αύξησης της ειδικής επιφάνειας [15] και ενδεχομένως στην αύξηση της αντοχής σε θλίψη.

Παράλληλα η χημική σύσταση των υλικών (Πίνακας 2.2) δείχνει μείωση της % περιεκτικότητας σε οξείδια του ασβεστίου (CaO) όταν εξετάζεται το μείγμα τούβλο και σκωρία. Τα κατιόντα ασβεστίου Ca^{2+} συμμετέχουν στη δομή Si-O-Al-O κατά τον σχηματισμό των ανόργανων πολυμερών, εξουδετερώνοντας το

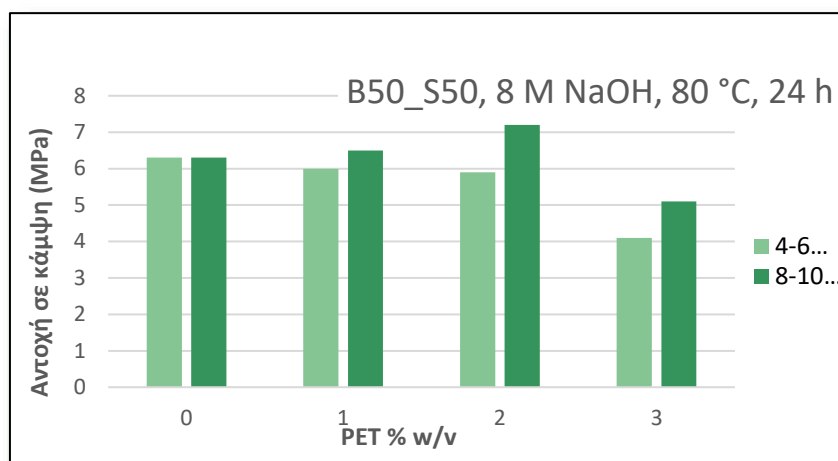
αρνητικό φορτίο των ιόντων αργιλίου (Al^-). Η παραπάνω εξουδετέρωση γίνεται από τα ιόντα του νατρίου (Na^+) που παρέχει το διάλυμα ενεργοποίησης. Η αντικατάσταση του νατρίου από το ασβέστιο επηρεάζει την ισορροπία του φορτίου [49], καθώς το ιόν Ca^{2+} είναι ικανό να εξισορροπήσει το αρνητικό φορτίο δύο ατόμων αργιλίου, εν αντιθέσει με την δραστηριότητα του Na^+ που επαρκεί για ένα άτομο Al στην αργιλοπυριτική αλυσίδα [34]. Παρότι η άποψη ότι η ύπαρξη ασβεστίου στην αλκαλική ενεργοποίηση έχει αρνητικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων, χαρακτηρίζεται αμφιλεγόμενη [50] στην συγκεκριμένη περίπτωση φαίνεται να έχει ισχύ.

3.4. Επίδραση Προσθήκης Πλαστικών Ινών

Στα παρακάτω διαγράμματα αναλύεται η επίδραση της προσθήκης PET στην αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών. Το δοκίμιο που εξετάστηκε είναι αποτέλεσμα της ανάμιξης τούβλου με σκωρία σε περιεκτικότητα 50 % κ.β, με συγκέντρωση 8 M NaOH και σε θερμοκρασία 80 °C. Η αναφορά γίνεται για δύο μήκη ινών, 4- 6 mm και 8- 10mm σε περιεκτικότητες 1, 2 και 3 % κ.ό. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε σε δύο μηχανικές δοκιμές, μονο-αξονική θλίψη (Σχήμα 3.4) και αντοχή κάμψης (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.4: Επίδραση της προσθήκης πλαστικών ινών για δύο μήκη (4- 6 mm & 8- 10 mm) στην αντοχή σε θλίψη. Τα ανόργανα πολυμερή κατασκευάστηκαν με τούβλο και σκωρία σε αναλογία 1: 1, θερμοκρασία έψησης στους 80 °C και συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8M.



Σχήμα 3.5: Επίδραση της προσθήκης πλαστικών ινών για δύο μήκη (4- 6 mm & 8- 10 mm) στην αντοχή σε κάμψη. Τα ανόργανα πολυμερή κατασκευάστηκαν με τούβλο και σκωρία σε αναλογία 1: 1, θερμοκρασία έψησης στους 80 °C και συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8M.

Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη (Σχήμα 3.4) με την εφαρμογή πλαστικών ινών στα δείγματα παρουσιάζονται μειωμένες. Ανεξάρτητα από το μήκος της ίνας και την ποσοστιαία κατανομή στο μίγμα προκαλείται μείωση της αντοχής. Παρόλα αυτά οι ίνες μικρότερου μήκους (4- 6mm) όπως και η μικρότερη ποσοστιαία προσθήκη παρουσιάζουν την μικρότερη μείωση στις τιμές της αντοχής. Για PET 1 % κ.ό στο μίγμα η μείωση αντιστοιχεί στο 8,61 % και 17,36 % για τις ίνες 4- 6 mm και 8 – 10 mm αντίστοιχα. Η ελάχιστη τιμή των 42,6 MPa αφορά τις ίνες 8- 10 mm σε ποσότητα 3 % κ.ό. Η πτώση μετρήθηκε στο 40,83 % της αρχικής (Control).

Αντιθέτως τα ενισχυμένα με πλαστικό ανόργανα πολυμερή αποδίδουν καλύτερα στην δοκιμή κάμψης η απόδοση των ενισχυμένων με πλαστικό ανόργανων πολυμερών στην δοκιμή κάμψης (Σχήμα 3.5). Εξαιρώντας την προσθήκη ινών στο 3 % κ.ό, ανεξάρτητα το μέγεθος της ίνας, που επιφέρει τη μέγιστη (34,92 %) μείωση της αντοχής σε σύγκριση με το δοκίμιο χωρίς πλαστικό (Control). Η υψηλότερη τιμή εντοπίζεται στα 7,2 MPa από την αρχική των 6,3 MPa, όταν οι μεγάλες ίνες (8- 10 mm) προστίθενται σε ποσοστό 2 % κ.ό.

Η μη ελεγχόμενη κατανομή του πλαστικού στο δοκίμιο πιθανώς να προκαλεί ασυνέχειες στο υλικό και κατ' επέκταση την εμφάνιση ρωγμών. Κατάσταση που ενδεχομένως ευθύνεται για τις χαμηλές τιμές στην θλιπτική αντοχή.

4. Συμπεράσματα & Προτάσεις

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ενώ ταυτοχρόνως προτείνονται περαιτέρω μελέτες, με σκοπό την διερεύνησή τους.

4.1. Συμπεράσματα

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία φαίνεται να γεωπολυμερίζονται επιτυχώς. Τόσο τα ανόργανα πολυμερή από τούβλο καθώς επίσης και αυτά της σκωρίας παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες με θλιπτικές αντοχές μεγαλύτερες των 56 MPa για το τούβλο και 97 MPa για την σκωρία.

Πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει τις τιμές αυτές είναι η χημική σύσταση των πρώτων υλών. Η επιτυχία της αλκαλικής ενεργοποίησης προϋποθέτει την ύπαρξη οξειδίων του πυριτίου και του αργιλίου (SiO_2 , Al_2O_3). Τα συστατικά της στερεής φάσης που επιλέχθηκαν είναι πλούσια στα παραπάνω οξείδια και συνάμα φτωγά σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO).

Το είδος του αλκαλίου που επιλέχθηκε ήταν διάλυμα πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Εξίσου σημαντική παράμετρος με την φύση του αλκαλίου είναι και η περιεκτικότητα της συγκέντρωσης του διαλύματος ή γραμμομοριακότητα κατ' όγκο ή Molarity, όπως αναφέρεται στην εργασία. Η πειραματική διαδικασία ανέδειξε ως βέλτιστες συνθήκες την συγκέντρωση διαλύματος 8 M.

Εξετάστηκε εξίσου η θερμοκρασία έψησης των ανόργανων πολυμερών. Ισχυρότερη αντοχή επετεύχθη στους 80 °C για το ενεργοποιημένο τούβλο και 90 °C για την σκωρία.

Η επιλογή της συν- διαχείρισης των υλικών, σκωρία και τούβλο, λειτούργησε ικανοποιητικά στις μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Τα δοκίμια που περιείχαν μίγμα των δύο υλικών (τούβλο και σκωρία) παρουσίασαν αύξηση στην αντοχή κατά 20 % μέσο όρο, σε σχέση με εκείνα που είχαν μόνο τούβλο. Στην περίπτωση αυτή, τα ποσοστά ανάμιξης ήταν ο καταλυτικός παράγοντας. Κατασκευάστηκαν τρία δοκίμια με συγκέντρωση διαλύματος NaOH 8 M και θερμοκρασία θέρμανσης τους 80 °C. Τα ποσοστά ανάμιξης της σκωρίας ήταν 25, 50 και 75 % κ.β. Η μέγιστη αντοχή των 75 MPa αντιστοιχεί στο ανόργανο πολυμερές με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σκωρία. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην μείωση της κοκκομετρίας, καθότι αυξάνει την ειδική επιφάνεια των κόκκων με αποτέλεσμα μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, στην μείωση των οξειδίων του ασβεστίου CaO, που επηρεάζει την δομή της αλκαλική αλυσίδα και τέλος στην μεταβολή του λόγου SiO₂/ Al₂O₃.

Η προσθήκη ινών PET δύο διαφορετικών μηκών, 4- 6 mm και 8- 10 mm, που πραγματοποιήθηκε σε τρία ποσοστά ανάμιξης, 1, 2 και 3 % κ.ό, λειτούργησε ευνοϊκά στην αντοχή σε κάμψη μόνο για τις ίνες μεγάλου μεγέθους (8- 10 mm), σε ποσοστά 1 και 2 % κ.ό, με αύξηση 3,17 % και 14,28 % αντίστοιχα. Σε μεγαλύτερο ποσοστό (3 % κ.ό) το αποτέλεσμα ήταν η πτώση της αντοχής κατά 19 % από την τιμή του δοκιμίου χωρίς πλαστικό. Η μέγιστη τιμή των 7,2 MPa σημειώθηκε για το ανόργανο πολυμερές με ίνες 8- 10 mm σε ποσοστό ανάμιξης 2 % κ.ό. Οι ίνες 4- 6 mm επέφεραν συνολική μείωση 15 %. Ομοίως οι τιμές της αντοχής σε θλίψη παρουσίασαν μείωση κατά μέσο όρο 22,9 % για τις ίνες μήκους 4- 6 mm και 31,85 % για τις ίνες 8- 10 mm.

Με βάση τα ανωτέρω, η τεχνολογία της αλκαλικής ενεργοποίησης βρίσκει «εύφορο» έδαφος στα ΑΚΚ και στα προαναφερθέντα βιομηχανικά παραπροϊόντα, δίνοντας την ευκαιρία για επαναχρησιμοποίηση, ταυτόχρονα με την επίλυση του προβλήματος της εναπόθεσης. Επιτυγχάνονται υψηλές μηχανικές αντοχές, συγκρίσιμες ακόμη και με τα κοινά οικοδομικά υλικά, με χαμηλότερο ενεργειακό και λειτουργικό κόστος. Συγχρόνως η κατασκευή τους παρέχει ευελιξία ανάλογα το ζητούμενο. Κατά αυτόν τον τρόπο είναι πιθανόν να εφαρμοστούν στον κατασκευαστικό τομέα.

Ωστόσο η ενίσχυση των ανόργανων πολυμερών με ίνες PET μπορεί να θεωρηθεί αμφίβολη καθώς υποβαθμίζει την χρησιμότητα τους στις υπάρχουσες εφαρμογές, αναβαθμίζοντας όμως τα απόβλητα από πλαστικό, καθότι οι παραπάνω τιμές αντιστοιχούν σε συνθήκες 10 έως 30 kg PET για κάθε m³ του αλκαλικά ενεργοποιημένου υλικού. Μία ενέργεια που θυσιάζει την ποιότητα του προϊόντος ισοσταθμίζοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

4.2. Προτάσεις

Ολοκληρώνοντας την εργασία παρουσιάζονται ορισμένες ιδέες στη μελέτη και κατασκευή γεωπολυμερών. Η αρχική πρόταση προς διερεύνηση αφορά τον έλεγχο άλλων βιομηχανικών παραπροϊόντων π.χ. ιπτάμενη τέφρα, σκωρία σιδηρονικελίου και ερυθρά ιλύς, στην αλκαλική ενεργοποίηση και συν-διαχείριση αυτών.

Επίσης έλεγχος της ανάμιξης διάφορων ΑΚΚ με βιομηχανικά υλικά χρησιμοποιώντας περισσότερα από δύο υλικά στο ίδιο μίγμα (π.χ. τούβλο, σκωρία και ερυθρά ιλύς, ή τούβλο, πλακάκι στέγης και σκωρία).

Επιπλέον η ενίσχυσή τους με την προσθήκη πλαστικών μπορεί να ελεγχθεί όταν χρησιμοποιείται διαφορετικό είδος πλαστικού όπως πολυπροπυλένιο PP, είτε αξιοποιώντας ένα ολόκληρο μπουκάλι νερού, το σώμα από PET, την ετικέτα από PP και το καπάκι από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE.

Εναλλακτικά οι ίνες από PET θα μπορούσαν να κατασκευαστούν σε διαφορετικά μήκη από τα προαναφερόμενα και να γίνει σύγκριση με τις ίνες του εμπορίου.

Επίσης προτείνεται έλεγχος της ανθεκτικότητας των ανόργανων πολυμερών, είτε τους προστίθεται πλαστικό είτε όχι, κατά την θερμική καταπόνηση και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Ακόμη, στην περίπτωση της ενίσχυσης των ανόργανων πολυμερών με πλαστικό αξίζει να ερευνηθεί εάν το πλαστικό μεταβάλει τις συνθήκες κατασκευής των γεωπολυμερών, όπως για παράδειγμα τον χρόνο πήξης, την ρευστότητα, την αναλογία νερού προς στερεό και την πιθανότητα εμφάνισης πρόωμης σκλήρυνσης των δοκιμίων. Πρόταση μελέτης αποτελεί και η μέτρηση της πυκνότητας των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών με πλαστικό και η αντίστασή τους στην θερμότητα.

Τέλος, η μελέτη περίπτωσης της εφαρμογής των γεωπολυμερών σε μεγαλύτερη κλίμακα (π.χ. σε προκατασκευές ή μονώσεις εσωτερικών χώρων) μοιάζει ενδιαφέρουσα όπως και η καταγραφή της μακροπρόθεσμης ανθεκτικότητας στην περιβαλλοντική επίδραση.

5. Βιβλιογραφία

1. Robayo-Salazar, R. A., Rivera, J. F., & de Gutiérrez, R. M. (2017). Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. *Construction and Building Materials*, 149, 130-138.
2. Soultana, A., Valouma, A., Bartzas, G., & Komnitsas, K. (2019). Properties of inorganic polymers produced from brick waste and metallurgical slag. *Minerals Engineering*, 9(9), 551.
3. Panizza M., Natali M., Garbin E., Tamburini S., Secco M. (2018). Assessment of geopolymers with Construction and Demolition Waste (CDW) aggregates as a building material. *Construction and Building Materials*, 181, pp.119–133.
4. Davidovits, J. (2015) *Geopolymer Chemistry and Applications*. 4th edn. Saint Quentin, France: Institut Géopolymère.
5. Buchwald A., Vicent M., Kriegel R., Kaps Ch., Monzó M., Barba A., (2009) Geopolymeric binders with different fine fillers – Phase transformations at high temperatures, *Applied Clay Science.*, 46, 190-195.
6. Fořt, J., Vejmelková, E., Koňáková, D., Alblová, N., Čáchová, M., Keppert, M., & Černý, R. (2018). Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. *Journal of Cleaner Production*, 194, 714-725.
7. Giannopoulou, I., Robert, P. M., Sakkas, K. M., Petrou, M. F., & Nicolaidis, D. (2023). High temperature performance of geopolymers based on construction and demolition waste. *Journal of Building Engineering*, 72, 106575.
8. Ασπρογέρακας, Α. Π. (2013). *Συγκριτική αξιολόγηση ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων*. (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο).
9. Sood, H., Kumar, R., Jena, P. C., & Joshi, S. K. (2023). Eco-friendly approach to construction: Incorporating waste plastic in geopolymer concrete. *Materials Today: Proceedings*.
10. Ozcelikci, E., Kul, A., Gunal, M. F., Ozel, B. F., Yildirim, G., Ashour, A., & Sahmaran, M. (2023). A comprehensive study on the compressive strength,

- durability-related parameters and microstructure of geopolymer mortars based on mixed construction and demolition waste. *Journal of Cleaner Production*, 396, 136522.
11. Davidovits J. (1999). *Fire proof geopolymeric cements*. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*. Saint Quentin, France, 30 June- 2 July, pp. 165-169.
 12. Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Lorenzen, L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10(7), 659-669.
 13. Huntzinger, D. N., & Eatmon, T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17(7), 668-675.
 14. Cardoza, A., & Colorado, H. A. (2023). Alkali-activated cement manufactured by the alkaline activation of demolition and construction waste using brick and concrete wastes. *Open Ceramics*, 100438.
 15. Komnitsas, K., Zaharaki, D., & Perdikatsis, V. (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 760-768.
 16. <https://nationalslag.org/>
 17. Davidovits, J. (1989). Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis*, 35, 429-441.
 18. Symonds Group Ltd. (1999). Construction and Demolition Waste Management Practices, and their Economic Impacts. *Report to DGXI, European Commission, Final Report*. Symonds Group Ltd.
 19. Piringir, O. G., & Baner, A. L. (Eds.). (2008). *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals*. John Wiley & Sons.
 20. Παντελής, Δ. (1996). *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά: Δομή-Ιδιότητες-Τεχνολογία-Εφαρμογές*. Αθήνα: Εκδ. Παπασωτηρίου.
 21. Reed, M., Lokuge, W. and Karunasena, W. (2014). Fibre-reinforced geopolymer concrete with ambient curing for in situ applications, *Journal of Materials Science*, 49, pp. 4297–4304.
 22. Ganesan, N., Indira, P. V and Anjana, S. (2013). Engineering properties of steel fibre reinforced geopolymer concrete. *Advances in Concrete Construction*, 1(4), pp. 305–318.

23. Khamar, N. and Kumar, R. V. (2015). Properties of Hybrid Fibre Reinforced Geopolymer Concrete under Ambient Curing. *International Journal of Science and Research*, 4(8), pp. 729–734.
24. Andini, S., Cioffi, F., Colangelo, F., Grieco, T. Montagnaro, F. and Santoro, L. (2008). Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management*, 28, pp. 416–423.
25. Shi C. and Fernández-Jiménez A. (2006). Stabilization/ solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 1656-1663.
26. Buchwald A., H. Hilbig and C. Kaps. (2007). Alkali-activated metakaolin slag blends-performance and structure in dependence of their composition. *Journal of Materials Science*, 42, pp. 3024-3032.
27. Barbosa, V. F. F. and Mackenzie, K. J. D. (2003). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*, 38, pp. 319–331.
28. Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., & Ideker, J. H. (2011). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1232-1243.
29. Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K. (2008). Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *Journal Materials Science.*, 43, 824-831.
30. Davidovits, J. (1988b). *Geopolymers of the First Generation: SILIFACE*, in *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer*. Compiègne, France, pp. 49–67.
31. Zaharaki, D., Galetakis, M., & Komnitsas, K. (2016). Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. *Construction and Building Materials*, 121, 686-693.
32. Davidovits J. (1994). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Materials Education* 16, pp. 91–139.
33. Xu H., Li Q., Shen L., Wang W., Zhai J., Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 198-204 (2010).
34. Škvára F., Jílek T., Kopecký L. (2005). Geopolymer materials based on fly ash, *Journal of Ceramics Silikat.*, 49, 195-204.

35. Smith J.W. and Comrie D.C. (1988). *Geopolymeric building materials in third world countries. In Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*. Compiègne, France, v.1, pp. 89-92.
36. Bakharev, T. (2005). Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, 35(4), 658-670.
37. Winnefeld, F., & Lothenbach, B. (2010). Hydration of calcium sulfoaluminate cements—Experimental findings and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1239-1247.
38. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917-2933.
39. Σταμπολιάδης, Η. (2008). *Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων*. Εκδ. Συμμετρία.
40. <https://www.greenpeace.org/greece/>
41. Komnitsas, K., Zaharaki, D., Vlachou, A., Bartzas, G., & Galetakis, M. (2015). Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology*, 26(2), 368-376.
42. Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P., & Chindapasirt, P. (2011). NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 90(6), 2118-2124.
43. Chindapasirt, P., Chareerat, T., & Sirivivatnanon, V. (2007). Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*, 29(3), 224-229.
44. Bakharev, T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1134-1147.
45. Παναγιωτοπούλου, Χ. (2009). *Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα* (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Τομέας Χημικών Επιστημών. Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας).
46. Glukhovskiy V., D. (1959). *Soil-silicates*. Kiev, USSR: Gosstroizdat.
47. Wendehorst, R. (1977). *Δομικά Υλικά*, Εκδότης: Μ. Γκιούρδας.

48. Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L. and Van Deventer J.S.J. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerization. *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 554-564.
49. Yip, C. K., & Van Deventer, J. S. J. (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*, 38, 3851-3860.
50. Temuujin J., van Riessen A., Williams R. (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 82-88.