



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία:

« Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από
σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής
σιδηρονικελίου»

Ζαχαράκη Δήμητρα

Εξεταστική επιτροπή:

Κορνίτσας Κων/νος, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αγιουτάντης Ζαχαρίας, Καθηγητής

Περδικάτσης Βασίλης, Αναπλ. Καθηγητής

Χανιά
Ιούνιος, 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	4
1.1 Εισαγωγή	4
1.2 Ιδιότητες των γεωπολυμερών	7
1.3 Σύνθεση γεωπολυμερών	9
1.3.1 Μηχανικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών	10
1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών	12
1.4.1 Επεξεργασία αποβλήτων	14
1.4.2 Σκωρία υψικαμίνων	15
1.4.3 Γεωπολυμερισμός αργιλοπυριτικών ορυκτών	15
1.4.3.1 Βαθμός διαλυτοποίησης ορυκτών σε αλκαλικά μέσα	17
1.4.3.2 Αντοχή σε θλίψη	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ - ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ	21
2.1 Σκωρία σιδηρονικελίου	22
2.1.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση σκωρίας	22
2.1.2 Τεχνικές επεξεργασίας - διάθεση σκωρίας	24
2.2 Άλλα είδη σκωρίας	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	29
3.1 Παραγοντικά πειράματα	30
3.1.1 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων	31
3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ	41
4.1 Διαγράμματα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	46
5.1 Ανάλυση της διασποράς (Analysis of Variance - ANOVA)	46
5.2 Ανάλυση Γραμμικής Παλινδρόμησης	47

5.3 Έλεγχος Σημαντικότητας - Ανάλυση Διακύμανσης	48
5.4 Στατιστική επεξεργασία	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	66
6.1 Γενικά	66
6.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	72
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	74
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	76

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα μεταξύ Ιανουαρίου - Ιουνίου 2004. Είναι η πρώτη από μια σειρά διπλωματικών και μεταπτυχιακών εργασιών που εκπονούνται ή πρόκειται να εκπονηθούν στο άμεσο μέλλον στο γνωστικό αντικείμενο της σύνθεσης γεωπολυμερών από μεταλλευτικά – μεταλλουργικά απόβλητα.

Ερευνά πειραματικά τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από απόβλητα μεταλλουργικής βιομηχανίας και ειδικότερα από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, με σκοπό την αξιοποίησή τους και την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά πρωτότυπο θέμα το οποίο μελετάται για πρώτη φορά στη χώρα μας. Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν γίνει σε πολύ λίγα ερευνητικά ιδρύματα του εξωτερικού και ειδικότερα στην Αυστραλία.

Ευχαριστώ θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κ. Κομνίτσα για την επιλογή του θέματος, την συμπαράσταση και την γενικότερη καθοδήγησή του κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, την ανάλυση και την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την συγγραφή του κειμένου. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ. Ζ. Αγιουτάντη και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Β. Περδικάτση για τη σημαντική βοήθειά τους κατά την εκτέλεση των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης και τις ορυκτολογικές αναλύσεις αντίστοιχα, όπως επίσης και τη γενικότερη καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής. Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τον λέκτορα κ. Μ. Γαλετάκη για την βοήθειά του στη χρήση του λογισμικού πακέτου STATGRAPHICS. Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη και στην κα Όλγα Παντελάκη για τη αμέριστη βοήθεια και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Ο αναπληρωτής καθηγητής Κων/νος Κομνίτσας αισθάνεται την υποχρέωση να ευχαριστήσει θερμά το Κοινωνικό Ιδρυμα «Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης» για την μερική χρηματοδότηση της πρωτοποριακής αυτής έρευνας. Η χρηματοδότηση αυτή έλαβε χώρα στα πλαίσια του χρηματοδοτούμενου από το Ιδρυμα ερευνητικού προγράμματος «Πρόληψη ρύπανσης υπογείων υδάτων από υγρά απόβλητα μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων με χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών».

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από απόβλητα μεταλλουργικής βιομηχανίας και ειδικότερα από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, με σκοπό την αξιοποίησή τους και την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας.

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών έγινε ανάμιξη της σκωρίας με καολινίτη, και διαλύματα NaOH (8.3 N) και Na₂O.SiO₂, χύτευση του πολφού σε ειδικές μήτρες και θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η παράμετρος η οποία μετρήθηκε ήταν η αντοχή σε θλίψη μετά από συγκεκριμένους χρόνους γήρανσης.

Η εκτέλεση των πειραμάτων έγινε με βάση στατιστικό σχεδιασμό 2³. Δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν 3 παράγοντες, χρόνος θέρμανσης (παράγοντας Α), θερμοκρασία (παράγοντας Β) και χρόνος γήρανσης (παράγοντας C) σε 2 επίπεδα. Τα χαμηλά και υψηλά επίπεδα κάθε παράγοντα ήταν 24 και 48 ώρες, 60 και 80 °C και 7 και 28 ημέρες αντίστοιχα. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιελάμβανε υπολογισμό των κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων στην αντοχή σε θλίψη των προκυπτόντων γεωπολυμερών.

Από την ανάλυση προέκυψε ότι οι παράγοντες με την μεγαλύτερη επίδραση στην τελική αντοχή σε θλίψη είναι η θερμοκρασία (παράγοντας Β) και ο χρόνος γήρανσης (παράγοντας C). Επιπλέον, μόνο η αλληλεπίδραση των παραγόντων Β και C θεωρείται στατιστικά σημαντική.

Η μεγαλύτερη αντοχή των δοκιμών προέκυψε κατά τις πειραματικές συνθήκες με τους παράγοντες στα υψηλότερα επίπεδα, 2.94 MPa.

Ορυκτολογικές αναλύσεις των προκυπτόντων γεωπολυμερών προσδιορίζουν τον σχηματισμό σοδάλιθου, ο οποίος ως ορυκτό που συμμετέχει στο σχηματισμό πετρωμάτων θεωρείται ότι συμβάλλει σημαντικά στην απόκτηση της τελικής αντοχής.

Η εργασία είναι δομημένη στα εξής κεφάλαια:

Το πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στην έννοια του γεωπολυμερισμού και παρουσιάζονται οι ιδιότητες, οι μηχανισμοί σχηματισμού, τα πλεονεκτήματα και οι πιθανές χρήσεις των νέων αυτών υλικών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια γενική θεώρηση της μεταλλουργίας σιδηρονικελίου και των ιδιοτήτων των παραγομένων σκωριών ηλεκτρικής καμίνου, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά ο παραγοντικός σχεδιασμός 3 παραγόντων σε δύο επίπεδα, η μεθοδολογία προσδιορισμού των κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων και η γενικότερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων, όπως επίσης και η εργαστηριακή μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύεται η μεθοδολογία των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης και παρουσιάζονται συνοπτικά τα πειραματικά αποτελέσματα της μεταβλητής απόκρισης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με χαρακτηριστικούς πίνακες και διαγράμματα και εξηγείται η επίδραση των κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων μέσω κατάλληλων στατιστικών μεγεθών.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση των προκύπτοντων γεωπολυμερών και εξηγείται ο βασικός μηχανισμός απόκτησης ικανοποιητικής αντοχής.

Τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία, ενώ στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και εμβάθυνση του πρωτότυπου αυτού θέματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

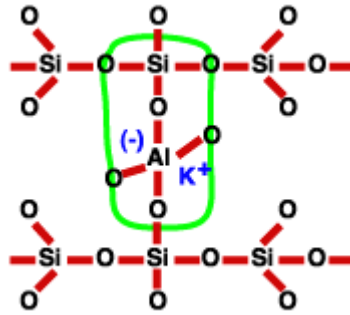
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Στα μέσα της δεκαετίας του 1970, διατυπώθηκε μια αμφιλεγόμενη θεωρία (Davidovits, 1987 και 1988a) η οποία για την εποχή εκείνη αλλά και για αρκετά έτη στη συνέχεια βρήκε σημαντική αποδοχή. Υποστηρίχθηκε ότι οι πυραμίδες της Αιγύπτου δεν χτίστηκαν με τον τρόπο που πιστευόταν μέχρι τότε, αλλά οι ογκόλιθοί τους χυτεύτηκαν επί τόπου και αφέθηκαν να στερεοποιηθούν δημιουργώντας έτσι ένα τεχνητό ζεολιθικό πέτρωμα. Ερευνητικά προγράμματα που εκπονήθηκαν στη συνέχεια ώστε να αποδειχθεί η παραπάνω θεωρία, οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας νέας οικογένειας ορυκτών με συνδυαστικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται «γεωπολυμερή» λόγω των ομοιοτήτων τους με τα οργανικά πολυμερή (Davidovits, 1994).

Ο Davidovits εξήγησε ότι η «γεωσύνθεση» είναι η επιστήμη της κατασκευής τεχνητών πετρωμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή κάποιων φυσικών χαρακτηριστικών τους (σκληρότητα, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, διάρκεια ζωής κ.λ.π.). Τα γεωπολυμερή θεωρούνται ως εκ τούτου ως πολυμερή ορυκτά τα οποία προκύπτουν από την γεωσύνθεση ή την γεωχημεία (Davidovits, 1999).

Τα γεωπολυμερή μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως το άμορφο ισοδύναμο της σύνθεσης ζεολίθων και αναμένεται να έχουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την ίδια χημική σύσταση, αν και απουσιάζει η χαρακτηριστική ζεολιθική δομή η οποία τα καθιστά άμορφα κατά την ανάλυση με ακτίνες-X (van Jaarsveld et al., 1997). Ο Davidovits υποστηρίζει ότι τα γεωπολυμερή αποτελούνται από ένα πολυμερικό πλέγμα Si - O - Al, όμοιο με εκείνο των ζεολίθων, με εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία συνδέονται σε τρεις διευθύνσεις μοιραζόμενα τα άτομα οξυγόνου. Αυτή είναι φυσικά μια πολύ απλοποιημένη παρουσίαση της πραγματικής δομής, αν και βοηθά σε σημαντικό βαθμό στην κατανόηση των βασικών αρχών του γεωπολυμερισμού. Το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο, καθιστά αναγκαία την παρουσία κατιόντων K^+ ή Na^+ ώστε η γεωπολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα (Σχήμα 1.1).

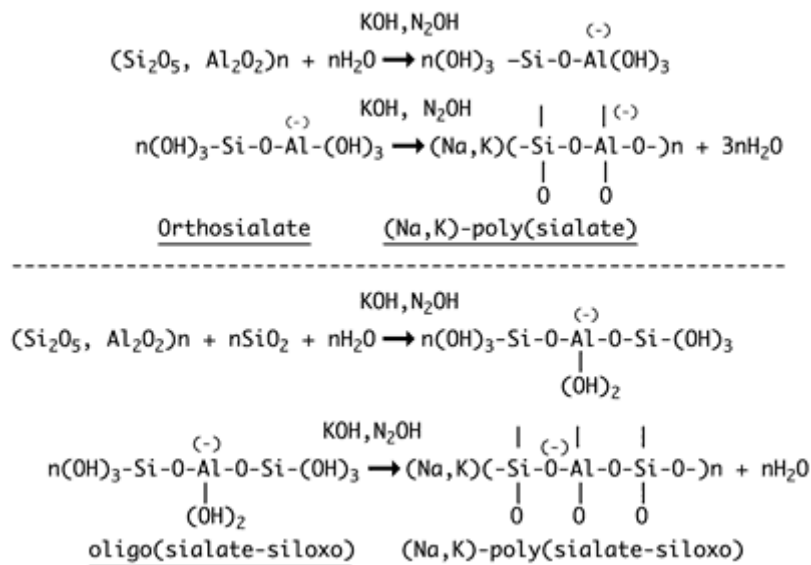


Σχήμα 1.1: Ηλεκτρικά ουδέτερη γεωπολυμερής μήτρα

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

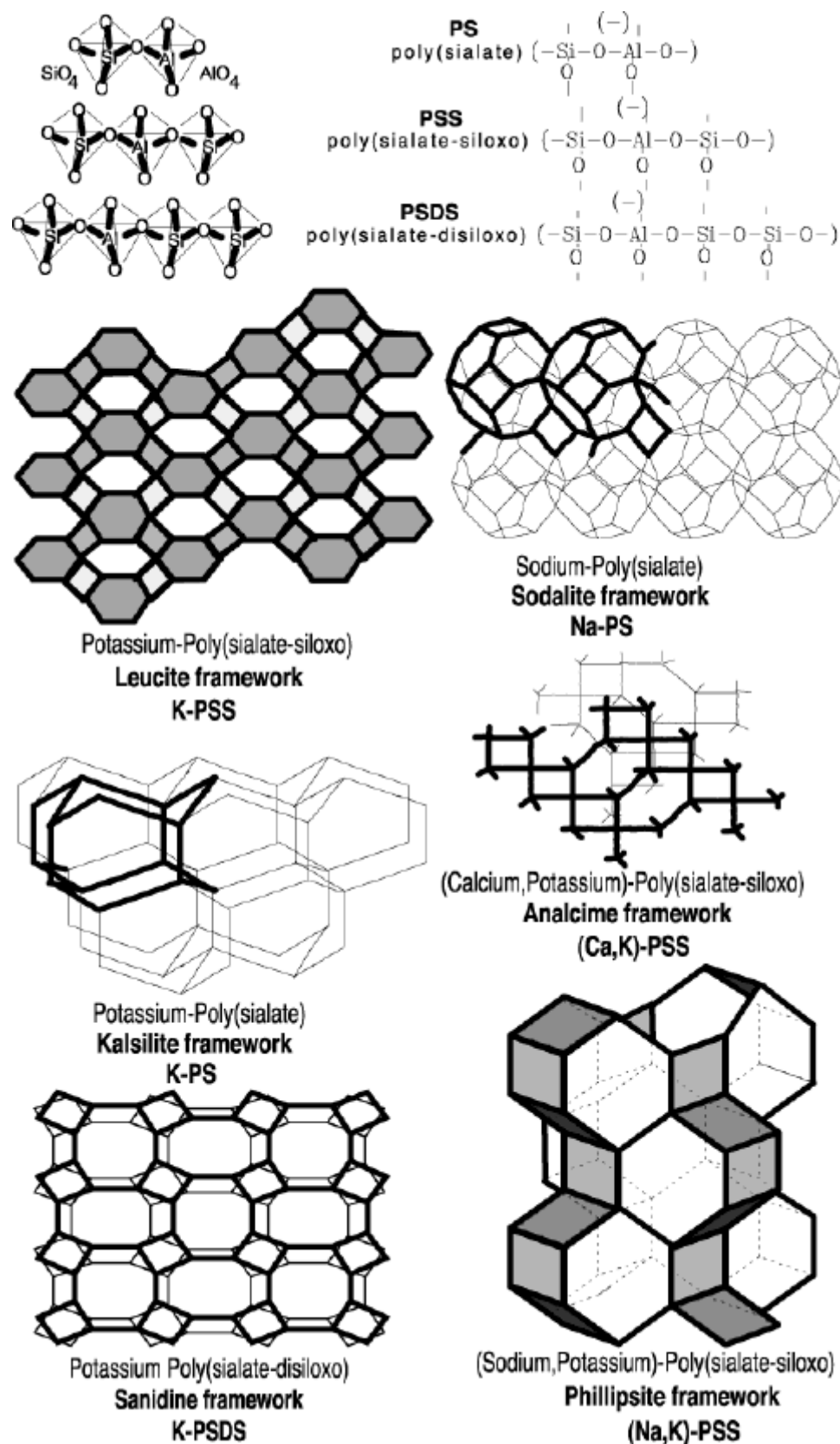
- Poly(sialate) με $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-]$ ως επαναλαμβανόμενη μονάδα
- Poly(sialate-siloxo) με $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$ ως επαναλαμβανόμενη μονάδα, και
- Poly(sialate-disiloxo) με $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$ ως επαναλαμβανόμενη μονάδα

Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυ-συμπύκνωσης στις προαναφερόμενες δομές παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 1.2:



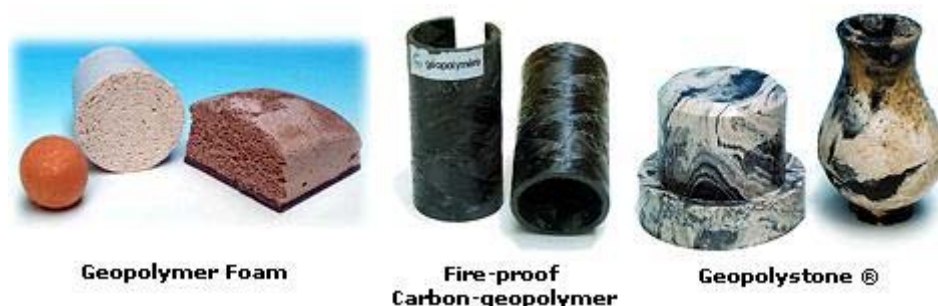
Σχήμα 1.2: Παραδείγματα πολυ-συμπύκνωσης σε πολυμερικές δομές

Εκτιμάται ότι η σύνθεση των γεωπολυμερών λαμβάνει χώρα μέσω ολιγομερών (διμερών, τριμερών) τα οποία παρέχουν την κατάλληλες μοναδιαίες τρισδιάστατες δομές των μακρομορίων, όπως προκύπτει από το επόμενο Σχήμα 1.3:



Σχήμα 1.3: Τρισδιάστατη δομή μακρομορίων (<http://www.geopolymer.org>)

Στο επόμενο Σχήμα 1.4 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα γεωπολυμερών με εμπορικές χρήσεις.



Σχήμα 1.4: Γεωπολυμερή με εμπορικές χρήσεις

1.2 Ιδιότητες των γεωπολυμερών

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

Η θερμοκρασία που απαιτείται για τον γεωπολυμερισμό κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80 °C (Davidovits and Davidovics, 1988) ενώ η χρήση πίεσης δεν θεωρείται σε γενικές γραμμές απαραίτητη. Πίεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στις περιπτώσεις κατά τις οποίες το πορώδες του τελικού προϊόντος πρέπει να είναι χαμηλότερο από το κανονικό. Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης, η δομική συνοχή και η αντοχή τους μπορούν να αποκτηθούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, το οποίο μπορεί και να μην υπερβαίνει τα 60 λεπτά της ώρας. Στις περισσότερες περιπτώσεις το 70 % της τελικής αντοχής σε θλίψη αποκτάται κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες της στερεοποίησης. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1.1, η χαμηλή διαπερατότητα είναι ένα ακόμη χαρακτηριστικό που καθιστά τα γεωπολυμερή κατάλληλα ως συστήματα αδρανοποίησης τοξικών μετάλλων.

Πίνακας 1.1: Τιμές διαπερατότητας (cm/s)

<u>Υλικό</u>	<u>Διαπερατότητα (cm/s)</u>
Άμμος	$10^{-1} - 10^{-3}$
Αργίλος	10^{-7}
Γρανίτης	10^{-10}
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10^{-6}
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Γεωπολυμερή	10^{-9}

Οι γεωπολυμερικές μήτρες παρουσιάζουν επιπλέον χαρακτηριστική αντίσταση στην προσβολή με οξέα, η οποία είναι μεγαλύτερη της αντίστασης που παρουσιάζει το τσιμέντο Portland, όπως εξάλλου φαίνεται και στον Πίνακα 1.2 (Davidovits et al., 1990). Εκτός από τον σύντομο χρόνο στερεοποίησης και την χαμηλή διαπερατότητα σε σύγκριση με το τσιμέντο, τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή σε θλίψη και μικρό ποσοστό συρρίκνωσης κατά την στερεοποίηση (Πίνακας 1.3).

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

<u>Μήτρα</u>	<u>H₂SO₄</u>	<u>HCl</u>
<i>Τσιμέντο Portland</i>	95	78
<i>Τσιμέντο Portland/μίγμα σκωρίας</i>	96	15
<i>Ca-Al τσιμέντο</i>	30	50
<i>Γεωπολυμερή</i>	7	6

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

<u>Μήτρα</u>	<u>7 ημέρες</u>	<u>28 ημέρες</u>
<i>Τσιμέντο Portland τύπου I*</i>	1.0	3.3
<i>Τσιμέντο Portland τύπου III**</i>	1.5	4.6
<i>Γεωπολυμερικό τσιμέντο</i>	0.2	0.5

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

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

Μια από τις κύριες διαφορές μεταξύ των γεωπολυμερικών και των ζεολιθικών δομών, είναι το γεγονός ότι οι πρώτες είναι άμορφες κατά την ανάλυση με ακτίνες-X. Η ακριβής φύση αυτής της αμορφίας δεν έχει ακόμη πλήρως προσδιοριστεί λόγω της ασάφειας της έννοιας "άμορφος". Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι παρά το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζονται ως άμορφα, δεν αποκλείεται η παρουσία μικρών διαταραγμένων κρυστάλλων, συνεπώς κάποια κρυσταλλικότητα μπορεί να είναι εμφανής σε μικρότερη ή μεγαλύτερη έκταση. Όπως έχει αναφερθεί από αρκετούς ερευνητές, το μεγαλύτερο ποσοστό της φυσικής αντοχής των γεωπολυμερικών μητρών οφείλεται στην αυξημένη κρυσταλλοποίηση που παρατηρείται σε γειτνιάζουσες περιοχές με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και σε άμορφες περιοχές.

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

Πίνακας 1.4: Συγκέντρωση κατιόντων σε εκχυλίσματα μεταλλευτικών αποβλήτων και ιλύς βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων πριν και μετά τον γεωπολυμερισμό, ppm

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

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

1.3 Σύνθεση γεωπολυμερών

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών πρέπει να χρησιμοποιηθούν τρία συστατικά, δηλαδή πρώτες ύλες, αδρανή πληρωτικά υλικά και ρευστά που βοηθούν στον γεωπολυμερισμό. Οι πρώτες ύλες μπορεί να περιλαμβάνουν βιομηχανικά απόβλητα όπως σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ, απόβλητα υαλουργίας ή ακόμη φυσικά ορυκτά και πετρώματα (Swanepoel and Strydom, 2002). Τα αδρανή πληρωτικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για την διάθεση ιόντων Al^{3+} , μπορεί να είναι καολινίτης ή μετακαολινίτης, ενώ τα υγρά γεωπολυμερισμού περιλαμβάνουν διάλυμα πυριτικού νατρίου που δρα ως συνδετικό υλικό και διάλυμα

υδροξειδίου του νατρίου (ή του καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών. Ο καολινίτης είναι ένα πολύ συνηθισμένο φυλλοπυριτικό ορυκτό και η δομή του συνίσταται από πυριτικά φύλλα (Si_2O_5) τα οποία είναι συνδεδεμένα με επίπεδα οξειδίου / υδροξειδίου του αργιλίου ($\text{Al}_2(\text{OH})_4$). Προέρχεται από την εξαλλοίωση των πλούσιων σε αργίλιο πυριτικών ορυκτών (αστρίων). Χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία χάρτου, κεραμικών και πορσελάνης και επίσης ως πληρωτικό κατά την παραγωγή χρωμάτων, ελαστικών και πλαστικών.

Οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το σχηματισμό γεωπολυμερών περιλαμβάνουν δύο στάδια: 1) διαλυτοποίηση των πρώτων υλών σε αλκαλικό διάλυμα για το σχηματισμό gel Si και Al στην επιφάνειά τους και 2) πολυσυμπύκνωση για το σχηματισμό δικτύου δομών πολυμερικών οξειδίων. Πρέπει να σημειωθεί πάντως ότι ο ακριβής μηχανισμός που συμβάλλει στη στερεοποίηση και στην σκλήρυνση των γεωπολυμερών δεν είναι πλήρως κατανοητός.

1.3.1 Μηχανικές και χημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών

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

Ανάλογα με την προβλεπόμενη τελική χρήση, το γεωπολυμερές θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές και φυσικά ανθεκτικό προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω εκχύλιση τυχόν αδρανοποιημένων μετάλλων και άλλων συστατικών. Η φυσική αντοχή δεν αποτελεί απλώς ένα πλεονέκτημα όσον αφορά στον εγκλωβισμό των τοξικών συστατικών, αλλά συμβάλλει επίσης στην χρήση των προϊόντων αυτών σε δομικές εφαρμογές. Αν και οι φυσικές ιδιότητες, όπως η αντοχή σε θλίψη και το πορώδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την διακριτοποίηση διαφορετικών γεωπολυμερικών μητρώων, οι δοκιμές εκχύλισης προσφέρουν συνήθως πολύ σημαντικότερες πληροφορίες όσον αφορά στην ικανότητα αδρανοποίησης (ακινητοποίησης) ρυπαντών, στην χημική σταθερότητα, στους μηχανισμούς και στην κινητική της αδρανοποίησης εντός της γεωπολυμερικής μήτρας.

Εξάλλου, όπως προαναφέρθηκε, η τεχνική της περίθλασης ακτινών X θεωρείται σε γενικές γραμμές ανεπαρκής για την μελέτη της δομής των γεωπολυμερών, κυρίως

λόγω του υψηλού περιεχόμενου ποσοστού άμορφης μάζας. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίζεται χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών, όπως ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία εκπομπής (Transmission Electron Microscopy –TEM).

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

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

Εάν σκοπός είναι η παραγωγή ενός ανθεκτικού προϊόντος, τότε προτιμάται η παρουσία θέσεων Si(4Al) στο πλέγμα, αν και αυτή η δομή μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν υπάρχει ικανός αριθμός ιόντων που εξασφαλίζει ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου. Το K και το Na ικανοποιούν τη συνθήκη αυτή αν και τα γεωπολυμερή τα οποία κατασκευάζονται από ιπτάμενη τέφρα που περιέχει ενώσεις Ca έχουν υψηλότερες αντοχές σε θλίψη από εκείνα χωρίς αυτές.

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

1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα περιβαλλοντικών και άλλων εφαρμογών. Οι χρήσεις τους μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες:

1. Δομικά υλικά, π.χ. ως υποκατάστατα του τσιμέντου
2. Συστήματα ακινητοποίησης βαρέων μετάλλων

Τα γεωπολυμερή προσφέρουν ελκυστικές επιλογές σε απλές βιομηχανικές χρήσεις, όπου μεγάλες ποσότητες αποβλήτων πρέπει να σταθεροποιηθούν.

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

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

Ως προϊόντα με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου, όπως υψηλή αντοχή, γρήγορη σταθεροποίηση, χαμηλή διαπερατότητα, αντοχή στην προσβολή με οξέα, όπως επίσης και χαμηλό κόστος σύνθεσης, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές με πιο σημαντικές τις ακόλουθες:

- Επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, όπου απαιτείται μιας υψηλής αντοχής δομή με σκοπό να αποτρέψει την επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργήσει ένα στερεό και ασφαλές κάλυμμα, το οποίο μπορεί να συμβάλει στην αξιοποίηση αυτών των περιοχών ακόμη και για οικοδομική δραστηριότητα.
- Χαμηλής διαπερατότητας υποστρώματα σε χωματερές όπου απαιτείται ελάχιστη εκχύλιση ρυπαντών και μεταφορά τους στο υπόγειο νερό ή ως

χαμηλής διαπερατότητας καλύμματα (σε περιοχές που το ποσοστό αργίλου σε εδάφη είναι χαμηλό) σε δεξαμενές καθαρού νερού ώστε να αποφεύγονται διαρροές.

- Κατακόρυφους φραγμούς και κατασκευές συλλογής νερού, όπου απαιτείται εκτροπή του νερού πάνω και κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.
- Κατασκευή φραγμάτων όπως επίσης και σταθεροποίηση φραγμάτων διάθεσης αποβλήτων, με τα τελευταία να αποτελούν σημαντικό πρόβλημα σε χώρες με υψηλή υγρασία. Η *επί τόπου* επεξεργασία των αποβλήτων προκειμένου να αυξηθεί το δυναμικό στερεοποίησής τους, μπορεί να επιτρέψει εκμεταλλεύσεις σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος όχι μόνο λόγω της φυσικής αστάθειας των αποβλήτων αλλά και λόγω πιθανών διαρροών εκχυλισμάτων με υψηλά φορτία τοξικών συστατικών προς υδατικούς αποδέκτες.
- Υπόβαθρα σε περιοχές εκχύλισης σε σωρούς όπου απαιτείται μια σχετικά μεγάλη, φθηνή, χαμηλού πορώδους, μη διαπερατή και ανενεργός επιφάνεια για την εκχύλιση μεταλλευμάτων και τη συλλογή των εκχυλισμάτων προς περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. ανάκτηση μετάλλου, όπως Cu).
- Δομικές επιφάνειες όπως πατώματα και αποθηκευτικές περιοχές.
- Ασυνεχείς οριζόντιοι φραγμοί σε μάζες αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων που αποτίθενται η πάνω στην άλλη.
- Λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων, όπου επιβάλλεται η γρήγορη στερεοποίηση και η απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας. Η μεγάλη διαθεσιμότητα μεταλλευτικών αποβλήτων και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα υπόγεια έργα βοηθούν σημαντικά στη σύνθεση των γεωπολυμερών με αποτέλεσμα η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή να θεωρείται επιτακτική.
- Προκαταρκτική χύτευση απλών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη ειδικές χρήσεις, όπως φράχτες, υλικά πεζοδρόμησης και σωλήνες χαμηλού κόστους. Ως πλεονεκτήματα θεωρούνται η ευκολία μορφοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας και το χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης του τελικού προϊόντος σε σχέση με το τσιμέντο Portland.

- Ακίνητοποίηση τοξικών αποβλήτων που περιέχουν As, Hg και Pb. Η έρευνα στην κατεύθυνση αυτή πρέπει να εντατικοποιηθεί λόγω των μεγάλων πλεονεκτημάτων που προσφέρει ο γεωπολυμερισμός.
- Φθηνός αλλά και ανθεκτικός εγκιβωτισμός επικίνδυνων αποβλήτων, όπως η άσβεστος και διάφορα ραδιενεργά απόβλητα. Οι γεωπολυμερικές μήτρες είναι ιδανικές για χρήσεις στις οποίες το τσιμέντο Portland θεωρείται πολύ ακριβό ή δεν παρέχει την επιθυμητή αντοχή.
- Οποιοδήποτε δομικό υλικό όπως τούβλα, κεραμικά πλακίδια και τσιμέντο μπορεί να αντικατασταθεί από γεωπολυμερή με παραπλήσιες ή καλύτερες ιδιότητες.

1.4.1 Επεξεργασία αποβλήτων

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

Παρόμοιες διεργασίες χρησιμοποιούν τσιμέντο Portland, ενώ τα γεωπολυμερή δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως μέχρι σήμερα, παρά τις καλύτερες φυσικές τους ιδιότητες, κυρίως για οικονομικούς λόγους.

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

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

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

διαλυτοποιηθεί και συμμετάσχει στις αντιδράσεις ώστε το σύνολο του μίγματος να στερεοποιηθεί και όλα τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα να ακινητοποιηθούν.

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

1.4.2 Σκωρία υψικαμίνων

Σκωρίες υψικαμίνων παράγονται σε τεράστιες ποσότητες σε πολλές χώρες της γης όπως και στη χώρα μας. Η σκωρία παράγεται κατά τη διαδικασία παραγωγής χυτοσιδήρου από μεταλλεύματα σιδήρου με προσθήκη κωκ και συλλιπασμάτων, όπως ο ασβεστόλιθος και ο σερπεντίνης, και δεν θεωρείται σε γενικές γραμμές τοξική. Εάν η τηγμένη σκωρία ψυχθεί γρήγορα με νερό υψηλής πίεσης, δημιουργείται μια λεπτόκοκκη υαλώδης πυριτική φάση Si - Ca - Al - Mg. Η σκωρία ως πρώτη ύλη θεωρείται κατάλληλη για την σύνθεση γεωπολυμερών υψηλής προστιθέμενης αξίας, τα οποία έχουν πολύ καλή αντίσταση στη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ανάμιξη της σκωρίας με αργιλοπυριτικά ορυκτά μπορεί να συμβάλλει στην παραγωγή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Έχει διαπιστωθεί ότι ο χρόνος στερεοποίησης των γεωπολυμερών σχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία, την συγκέντρωση υδροξειδίου του καλίου (ή νατρίου), την προσθήκη μετακαολινίτη και πυριτικού άλατος νατρίου. Η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη που έχει επιτευχθεί είναι 79 MPa (Cheng and Chiu, 2003).

Εκτός της σκωρίας υψικαμίνων, για τη σύνθεση των γεωπολυμερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες σκωρίες, όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία και αποδεικνύεται από την παρούσα διπλωματική εργασία.

1.4.3 Γεωπολυμερισμός αργιλοπυριτικών ορυκτών

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τον γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών ορυκτών και την μελέτη της επίδρασης των ορυκτολογικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών στην αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων προϊόντων. Όλα αυτά τα ορυκτά είναι σε κάποιο βαθμό διαλυτά σε διαλύματα αλκαλίων με υψηλότερο βαθμό διαλυτοποίησης στο KOH παρά στο NaOH, του οποίου η χρήση θεωρείται ως πιο ευεργετική διότι προκύπτουν γεωπολυμερή με υψηλότερες αντοχές. Έχει αποδειχθεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαλυτοποίησης των

αργιλοπυριτικών ορυκτών, τόσο μεγαλύτερη αντοχή αποκτάται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Η ικανότητα σύνθεσης γεωπολυμερών από φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά μελετήθηκε λεπτομερώς από τους Xu και van Deventer (2000). Μελετήθηκαν 16 ορυκτά τα οποία περιέχουν SiO_2 και Al_2O_3 , με το ποσοστό του SiO_2 να κυμαίνεται από 27,57% στον σοδάλιθο σε 64,38% στον ευλανδίτη. Τα κύρια μεταλλικά τους συστατικά είναι Fe, Ca, Mg, K και Na, ενώ εννέα εξ' αυτών (αλμανδίτης, αυγίτης, ιλλίτης, ανορθίτης, κυανίτης, γροσσουλάριος, σποδουμένιος, πομπελεϋτης, ευλανδίτης) περιέχουν μικρές ποσότητες σιδήρου. Από αυτά ο αλμανδίτης, ο αυγίτης και ο πομπελεϋτης περιέχουν σίδηρο με την χημική του μορφή, ενώ τα υπόλοιπα σίδηρο από παραγένεση.

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

Δέκα ορυκτά (γροσσουλάριος, ανδαλουσίτης, πομπελεϋτης, αυγίτης, κελσιανός, σοδάλιθος, υδροξυ-αποφιλίτης, στιλβίτης, ευλανδίτης και ανορθίτης) περιέχουν ασβέστιο με την περιεκτικότητα του CaO να κυμαίνεται μεταξύ 2,25 % κ.β. στον ευλανδίτη και 25,41 % κ.β στον γροσσουλάριο. Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι επηρεάζει την γρήγορη στερεοποίηση και τις τελικές αντοχές του τσιμέντου, ενώ υπάρχουν ενδείξεις ότι ίσως επηρεάζει και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Τα ορυκτά αλμανδίτης, γροσσουλάριος, κυανίτης, πομπελεϋτης, σποδουμένιος, αυγίτης και ιλλίτης περιέχουν MgO με τα 3 πρώτα να εμφανίζουν σχετικά υψηλό ποσοστό. Κατά την παραγωγή τσιμέντου, η περιεκτικότητα του MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5 % κ.β., αλλά όσον αφορά στον γεωπολυμερισμό δεν είναι ακόμη γνωστή η επίδραση που μπορεί να προκαλέσει η παρουσία MgO.

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

αλκαλίων, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόκτηση ικανοποιητικών τελικών αντοχών.

1.4.3.1 Βαθμός διαλυτοποίησης ορυκτών σε αλκαλικά μέσα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η διαδικασία του γεωπολυμερισμού ξεκινά με την διαλυτοποίηση του Al και του Si των αργιλοπυριτικών ορυκτών σε αλκαλικά διαλύματα και την παραγωγή gel $[M_x(AlO_2)_y(SiO_2)_z.nMOH.mH_2O]$. Μετά από σύντομο χρονικό διάστημα αρχίζει η διαδικασία της στερεοποίησης και το gel μετατρέπεται σε γεωπολυμερές το οποίο αποκτά σημαντική σκληρότητα. Συνεπώς η κατανόηση του βαθμού διαλυτοποίησης των φυσικών άργιλο-πυριτικών ορυκτών είναι απαραίτητη για την κατανόηση της προόδου των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού.

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

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

1.4.3.2 Αντοχή σε θλίψη

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

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα περισσότερα από τα 15 ορυκτά που μελετήθηκαν εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή σε θλίψη κατά τον γεωπολυμερισμό όταν χρησιμοποιείται διάλυμα KOH παρά NaOH, παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης στο NaOH. Με χρήση KOH οι μέσες αντοχές σε θλίψη των ορυκτών πλησιάζουν τα 11 MPa, δηλαδή είναι 42 % υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες κατά τη χρήση NaOH.

Πίνακας 1.5: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών από αργίλο-πυριτικά ορυκτά

Ορυκτό	<u>Αντοχή σε θλίψη (MPa)</u>	
	<u>KOH</u>	<u>NaOH</u>
Αλμανδίτης	10,3	8,5
Γροσσουλάριος	16,7	14,5
Σιλλιμανίτης	12,7	6,5
Ανδαλουσίτης	11,1	8,8
Κυανίτης	6,8	6,3
Πομπελεΐτης	10,8	8,8
Σποδουμένιος	13,1	5
Αυγίτης	6,7	2,5
Λεπιδόλιθος	4,3	5,8
Ιλλίτης	7,1	8,7
Κελσιανός	9,7	10,3
Σοδάλιθος	15	14,2
Στιλβίτης	18,9	5,6
Ευλανδίτης	7,4	6
Ανορθίτης	14,4	

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα αυτά, παράγοντες όπως η % περιεκτικότητα σε CaO και σε K₂O, όπως επίσης η περιεκτικότητα Si – Al στα αρχικά ορυκτά, ο τύπος του χρησιμοποιούμενου αλκαλίου, η έκταση της διαλυτοποίησης του Si και ο λόγος Si/Al στο διάλυμα κατά την διάρκεια των δοκιμών διαλυτοποίησης επηρεάζουν σημαντικά την τελική αντοχή σε θλίψη. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν

θετικά την τελική τιμή της αντοχής σε θλίψη εκτός της % περιεκτικότητας σε K_2O και της χρήσης διαλύματος $NaOH$.

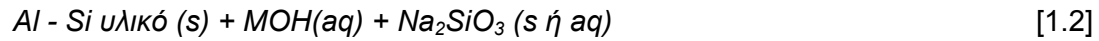
Αξίζει να αναφερθεί ότι η σκληρότητα των αρχικών ορυκτών, η οποία αποτελεί ένδειξη της αρχικής αντοχής σχετίζεται θετικά με την αποκτώμενη τελική αντοχή, αλλά δεν θεωρείται τόσο σημαντική όσο οι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Συνεπώς οι γεωπολυμερικές μήτρες δεν σχηματίζονται απλώς και μόνο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

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

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

Στον γεωπολυμερισμό η αναλογία βάρους μεταξύ της αλουμινο – πυριτικής πρώτης ύλης και του διαλύματος αλκαλίων είναι πολύ υψηλή και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 3,0 και 5,5. Μόλις η αλουμινο – πυριτική πρώτη ύλη αναμιχθεί με το αλκαλικό διάλυμα σχηματίζεται μια πάστα η οποία γρήγορα μετατρέπεται σε ένα σκληρό γεωπολυμερές. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει ικανοποιητικός χρόνος ώστε η πάστα αυτή (ή το gel) να αποκτήσουν κρυσταλλική δομή όπως συμβαίνει στην περίπτωση του σχηματισμού ζεολίθων.

Εάν ο χρόνος στερεοποίησης και σκλήρυνσης είναι μικρότερος, τα γεωπολυμερή αποκτούν πολυκρυσταλλική δομή και έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τους ζεολίθους, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη πυκνότητα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις διαφορές αυτές μεταξύ των γεωπολυμερών και των ζεολίθων, για την διεργασία της πολυσυμπύκνωσης του γεωπολυμερισμού προτείνεται η ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων:



↓



↓

↓



Γεωπολυμερή με άμορφη δομή

Η ποσότητα των Al - Si υλικών που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις [1.2] και [1.3] εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, την έκταση της διαλυτοποίησης των Al - Si υλικών και την συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων (< 0,5 μm) και ως εκ τούτου μεγαλύτερος ο βαθμός της διαλυτοποίησής τους, τόσο μικρότεροι λόγοι Al - Si πρώτης ύλης προς διάλυμα αλκαλίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν επειδή οι περισσότεροι αλουμινοπυριτικοί κόκκοι διαλυτοποιούνται σχετικά εύκολα στο σχηματιζόμενο gel.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ- ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ

Το σιδηρονικέλιο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα. Το σιδηρονικέλιο που παράγεται στη χώρα μας εξάγεται στο σύνολό του, έχοντας ως αποτέλεσμα υψηλές χρηματικές εισροές κάθε χρόνο.

Παράγεται από μεταλλεύματα λατερίτη με πυρομεταλλουργική διεργασία η οποία μπορεί να αναλυθεί στις παρακάτω επιμέρους φάσεις:

1. Παραλαβή και αποθήκευση πρώτων και βοηθητικών υλών (μεταλλεύματα, στερεά καύσιμα κτλ.) και ανάμιξη με στερεά καύσιμα για την διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος (MM).
2. Προθέρμανση και μερική αναγωγή του MM σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).
3. Αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου, όπου παράγεται χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενές σιδηρονικέλιο.
4. Εμπλουτισμός σε νικέλιο και εξευγενισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (M/T) OBM – Oxygen Blown Matte Converter, κοκκοποίηση, διακίνηση, αποθήκευση και διάθεση του τελικού προϊόντος σε πελάτες.

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

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

Η λειτουργία των μεταλλουργικών αντιδραστήρων παράγει απόβλητα που αποτελούνται κυρίως από οξείδια του άνθρακα (CO & CO₂), άζωτο, σκόνη, καθώς και σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων, όπως οι σκωρίες οι οποίες αποτελούνται από οξείδια διαφόρων στοιχείων (κυρίως του σιδήρου αλλά και του πυριτίου, του ασβεστίου και του αλουμινίου).

2.1 Σκωρία σιδηρονικελίου

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

2.1.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση σκωρίας

Η χημική και η ορυκτολογική σύσταση της σκωρίας ηλεκτρικών καμίνων παρουσιάζονται αναλυτικά στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση σκωρίας Η/Κ

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
<i>FeO</i>	38,8
<i>Fe₂O₃</i>	0,76
<i>Ni</i>	0,10
<i>Co</i>	0,02
<i>SiO₂</i>	32,74
<i>CaO</i>	3,73
<i>MgO</i>	2,76
<i>Al₂O₃</i>	8,32
<i>Cr₂O₃</i>	3,07
<i>Mn₃O₄</i>	0,44
<i>S</i>	0,18
<i>C</i>	0,11

Πίνακας 2.2: Ορυκτολογική σύσταση σκωρίας Η/Κ

Ορυκτό (Χημικός τύπος)	Περιεκτικότητα (%)
Χρωμίτης ($FeCr_2O_4$)	5
Ανορθίτης ($CaAl_2Si_2O_8$)	20
Μαγνητίτης (Fe_3O_4)	4
Φορστερίτης (Mg_2SiO_4)	7
Φαυαλίτης (Fe_2SiO_4)	50
Χριστοβαλίτης-Τριδυμίτης (SiO_2)	9

Η σκωρία Η/Κ είναι εύθρυπτη και αποτελείται από κόκκους διαστάσεων 0,075 έως 4 mm με επικρατέστερο μέγεθος μεταξύ 0,1-1,5 mm.

Στη συνέχεια και για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση της σκωρίας Μ/Τ μετά από θραύση (πίνακας 2.3), ενώ η τυπική κοκκομετρική της ανάλυση δίνεται στον πίνακα 2.4. Τυπικό ειδικό και φαινόμενο βάρος της σκωρίας Μ/Τ είναι αντίστοιχα 4,7 - 4,9 gr/cm³ και 3,0 gr/cm³.

Πίνακας 2.3: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας Μ/Τ μετά την θραύση

Συστατικό	Βάρος %
Υγρασία	1,4
Fe tot	64,4
FeO	73,4
Fe ₂ O ₃	10,5
Ni & Co	0,4
SiO ₂	2,9
CaO	4,1
MgO	5,0
Al ₂ O ₃	1,4
Cr ₂ O ₃	0,7
S	0,285

Πίνακας 2.4: Τυπική κοκκομετρική ανάλυση σκωρίας M/T μετά την θραύση

Ανοιγμα κόσκινου (mm)	Διερχόμενο κλάσμα (%)
8,0	95 -100
5,6	85 - 98
2,8	60 - 78
1,4	42 - 62
0,6	22 - 45
0,3	10 - 33
0,15	5 - 15

2.1.2 Τεχνικές επεξεργασίας – διάθεση σκωρίας

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

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

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

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

Η ακολουθούμενη μέχρι σήμερα διαδικασία κοκκοποίησης της σκωρίας είναι καθοριστική για την περαιτέρω χρησιμοποίησή της. Η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.700.000 τόνους. Από αυτούς 450.000 τόνοι χρησιμοποιούνται από την βιομηχανία τσιμέντου και 150.000 τόνοι από βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής. Ένα μικρό μέρος της πωλείται σε παραγωγούς οικοδομικών προϊόντων (κεραμίδια, τούβλα, κ.ά).

Η υπόλοιπη ποσότητα απορρίπτεται στην θάλασσα. Εκτός από τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες θα πρέπει να μελετηθούν και τεκμηριωθούν με επιστημονικό τρόπο, η διεργασία αυτή περιλαμβάνει και ένα σημαντικό οικονομικό κόστος (περίπου 650.000 € / έτος).

Η κατασκευή γεωπολυμερών πιστεύεται ότι αποτελεί μια σημαντική εναλλακτική λύση για την αξιοποίηση της συγκεκριμένης σκωρίας Η/Κ όπως και κάθε είδους μεταλλουργικών σκωριών από καμίνους παραγωγής χυτοσιδήρου, χάλυβα ακόμη και από καμίνους πρωτογενούς ή δευτερογενούς παραγωγής άλλων βασικών μετάλλων.

2.2 Άλλα είδη σκωρίας

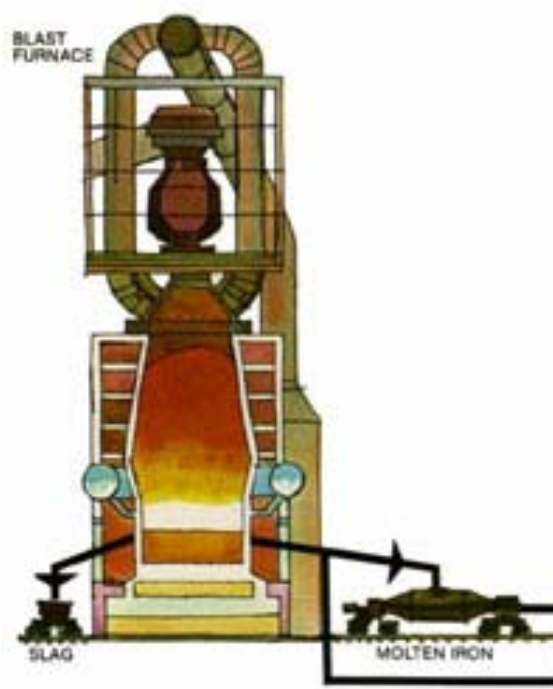
- **Σκωρία υψικάμινων**

Η σκωρία υψικάμινων παράγεται από πολλές μεταλλουργικές διεργασίες σε όλο τον κόσμο και αποτελεί απόβλητο της διεργασίας παραγωγής σιδήρου και χάλυβα. Παλαιότερα θεωρούνταν ως άχρηστο υλικό, σήμερα όμως χαρακτηρίζεται ως σημαντικό υλικό με πολλές και ποικίλες χρήσεις.

Σχηματίζεται από την υψικάμινο κατά την τήξη μεταλλεύματος ή σκραπ σιδήρου με προσθήκη συλλιπασμάτων (ασβεστόλιθος, δολομίτης κ.ά) και μεταλλουργικού κωκ. Όταν ολοκληρωθεί η μεταλλουργική διεργασία, ο ασβέστης που περιέχεται στα συλλιπάσματα αντιδρά με τα αργιλικά και πυριτικά άλατα του μεταλλεύματος και την τέφρα του κωκ και σχηματίζεται ένα μη μεταλλικό προϊόν, το οποίο αποτελεί την σκωρία υψικάμινων. Μετά την τήξη η σκωρία μπορεί να ψυχθεί με πολλούς τρόπους, προκειμένου να σχηματιστούν διάφοροι τύποι της.



Σχήμα 2.1: Τηγμένη σκωρία υφικαμίνων ρέει στο αερόψυκτο κοίλωμα από το δρομέα σκωρίας (www.nationalslagassoc.org/)



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

- Σκωρία χάλυβα

Παράγεται σε κάμινο εμφύσησης οξυγόνου - Basic Oxygen Furnace (BOF) ή σε Ηλεκτρική Κάμινο Τόξου - Electric Arc Furnace (EAF). Οι πρώτες ύλες παραγωγής χάλυβα είναι τηγμένος σίδηρος (BOF) ή / και σκραπ μετάλλου (EAF). Ο ασβέστης ο οποίος προστίθεται ώστε να ενεργήσει ως παράγοντας ρευστοποίησης αναμιγνύεται με πυριτικά άλατα, οξείδια του αργιλίου, του μαγνησίου, του μαγγανίου και φερρίτες (MeFe_2O_4 , Me: Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Fe, Mg κ.λ.π.), προκειμένου να σχηματιστεί η σκωρία. Η σκωρία απομακρύνεται από την κάμινο σε τηγμένη κατάσταση και ακολουθεί η διαδικασία ψύξης. Χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία, ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου Portland και σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η εξουδετέρωση της όξινης απορροής μεταλλείων ή εν γένει όξινων διαλυμάτων (π.χ. σε διαπερατούς ενεργούς φραγμούς – permeable reactive barriers, PRBs). Η σκωρία αυτή έχει την ιδιότητα να απομακρύνει τόσο ανόργανους όσο και οργανικούς ρυπαντές (Ahn και άλλοι, 2003, Wilkin και McNeil, 2003).



Σχήμα 2.3: Δημιουργία αναχώματος με χρήση σκωρίας υψικαμίνου, λόγω του μικρού βάρους και των ιδιοτήτων σταθεροποίησής της, σε γέφυρα στο Benton Harbor, MI (www.nationalslagassoc.org/)

- Αερόψυκτη Σκωρία

Η σκωρία υψικαμίνων αφήνεται να ψυχθεί με αργό ρυθμό με την βοήθεια του αέρα και υποβάλλεται σε επεξεργασία σε εγκαταστάσεις διαλογής και θραύσης σε διάφορα μεγέθη, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί πρωτίστως ως δομικό υλικό.

- Pelletized Σκωρία

Η pelletized σκωρία ψύχεται γρήγορα με την βοήθεια νερού προκειμένου να παραχθεί ένα ελαφρύ υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό υλικό, ή στην παραγωγή τσιμέντου.

- Κοκκοποιημένη Σκωρία

Η κοκκοποιημένη σκωρία ψύχεται με γρήγορο ρυθμό με μεγάλες ποσότητες νερού προκειμένου να δημιουργηθούν κόκκοι οι οποίοι λειοτριβούνται και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου. Η σκωρία αυτή είναι γνωστή ως GGBS (Ground Granulated Blast Slag).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Οι τεχνικές βελτίωσης της ποιότητας αποσκοπούν στην βέλτιστη εκλογή των τιμών των ελεγχόμενων παραμέτρων των προϊόντων και των παραγωγικών διαδικασιών (π.χ. θερμοκρασία κατεργασίας), ώστε τα χαρακτηριστικά ποιότητας (π.χ. όριο θραύσης, εφελκυσμού, βαθμός ανάκτησης) να προσεγγίζουν όσο περισσότερο γίνεται τις επιθυμητές τιμές και ταυτόχρονα να ελαχιστοποιείται η επίδραση τυχαίων παραγόντων είτε κατά την παραγωγή, είτε κατά την λειτουργία στα χαρακτηριστικά ποιότητας.

Η ορθολογική σχεδίαση και η βελτίωση των προϊόντων και των παραγωγικών διαδικασιών επιτυγχάνονται κυρίως μέσω σχεδιασμού, εκτέλεσης και ανάλυσης των αποτελεσμάτων των στατιστικών πειραμάτων.

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

Ο παραδοσιακός τρόπος διεξαγωγής των πειραμάτων, που εξακολουθεί να εφαρμόζεται σε κάποιο βαθμό ακόμη και σήμερα, χαρακτηρίζεται από την διαδοχική μεταβολή των τιμών των διαφόρων παραγόντων διατηρώντας κάθε φορά όλους τους υπόλοιπους παράγοντες σταθερούς. Το βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αδυνατεί να λάβει υπόψη και να προσδιορίσει τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων. Προκειμένου να εξεταστούν όχι μόνο οι κύριες επιδράσεις αλλά τόσο οι αλληλεπιδράσεις όσο και τα επίπεδα τιμών των διαφόρων παραγόντων, είναι αναγκαίο αυτοί να μεταβάλλονται ταυτόχρονα και μάλιστα κατά οργανωμένο και συγκεκριμένο τρόπο (Αγατζίνη, 1983, 1984).

3.1 Παραγοντικά πειράματα

Για να εξεταστούν όλες οι κύριες επιδράσεις και όλες οι δυνατές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων, ο πιο απλός και ακριβής τρόπος είναι να αναζητηθούν στοιχεία (τιμές της Υ) για όλους τους δυνατούς συνδυασμούς τιμών των παραγόντων που εξετάζονται. Τα πειράματα που σχεδιάζονται και εκτελούνται με αυτόν ακριβώς τον τρόπο λέγονται παραγοντικά πειράματα και παρέχουν τα εξής πλεονεκτήματα (Box et al., 1978):

- ✓ Οικονομία, δηλαδή μπορεί να αποσπασθεί η μέγιστη ποσότητα πληροφοριών με την ελάχιστη πειραματική προσπάθεια.
- ✓ Με τον κατάλληλο σχεδιασμό μειώνεται το πειραματικό σφάλμα, το οποίο και μπορεί να υπολογιστεί. Έτσι επιτρέπεται η διάκριση μεταξύ σημαντικών και μη σημαντικών επιδράσεων.
- ✓ Επιτρέπεται ο υπολογισμός των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων.
- ✓ Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας κοινή λογική και στοιχειώδη έως απλά μαθηματικά.

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

Εξάλλου, τα παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων σχηματίζουν τη βάση για τους κλασματικούς παραγοντικούς σχεδιασμούς 2 επιπέδων. Οι σχεδιασμοί αυτοί είναι πολύ χρήσιμοι στα πρώτα στάδια της έρευνας, όπου αποτελεί καλή πρακτική να εξεταστεί ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων επιφανειακά, παρά μικρός αριθμός παραγόντων ενδελεχώς.

Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως "λίθοι" πάνω στους οποίους χτίζονται κι άλλοι, ώστε εύκολα να προκύψει ένας σχεδιασμός που να ανταποκρίνεται στην πολυπλοκότητα του προβλήματος.

Κοινό χαρακτηριστικό των παραγοντικών πειραμάτων όταν επαναλαμβάνονται σε διάφορα επιστημονικά πεδία, ακόμη και κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, είναι ότι τα αποτελέσματά τους διαφέρουν από δοκιμή σε δοκιμή. Αυτή η διακύμανση των αποτελεσμάτων εισάγει έναν βαθμό αβεβαιότητας, πολλές φορές τόσο μεγάλο

ώστε ο πειραματιστής να μην μπορεί να συμπεράνει με σιγουριά π.χ. ποια εκ των 2 διεργασιών είναι η καλύτερη. Οι στατιστικές μέθοδοι σχεδιασμού και ανάλυσης των πειραμάτων αποτελούν τον πιο αποδοτικό και οικονομικό τρόπο λήψης των απαραίτητων πληροφοριών.

Καλός πειραματικός σχεδιασμός νοείται εκείνος που παρέχει τις απαιτούμενες πληροφορίες με την ελάχιστη πειραματική προσπάθεια. Η στατιστική χρησιμοποιείται ακριβώς για να παρέχει στον πειραματιστή σχεδιασμούς, δηλαδή διατάξεις πειραμάτων που και θεωρητικά και πειραματικά έχουν αποδειχτεί σωστοί. Ουσιαστικά βοηθά τον πειραματιστή:

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

Όταν οι παράγοντες είναι πολλοί και τα επίπεδα τιμών κάθε παράγοντα είναι επίσης πολλά, ο αριθμός των δυνατών συνδυασμών γίνεται απαγορευτικά μεγάλος από οικονομική άποψη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται τα κλασματικά παραγοντικά πειράματα, που περιλαμβάνουν υποσύνολα του συνόλου των δυνατών συνδυασμών.

3.1.1 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων

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

Εάν ο αριθμός των ελεγχόμενων παραγόντων είναι K , το παραγοντικό πείραμα κατά το οποίο όλοι αυτοί οι παράγοντες εξετάζονται σε 2 επίπεδα τιμών αναφέρεται ως

παραγοντικό πείραμα 2^K ή παραγοντικός σχεδιασμός 2^K ή πιο απλά πείραμα 2^K . Τα επίπεδα τιμών χαρακτηρίζονται συνήθως ως υψηλό (συμβολίζεται με + ή 1 ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει την μεταβλητή) και χαμηλό (συμβολίζεται με - ή 0 ή 1), αλλά μπορεί να εκφράζουν είτε συνεχή μεγέθη (π.χ. 2 τιμές ή περιοχές θερμοκρασίας) είτε ασυνεχή (π.χ. 2 διαφορετικές μηχανές ή παρουσία /απουσία κάποιου παράγοντα).

Στα πειράματα 2^K χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Στην περίπτωση που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία το πείραμα που εκτελέστηκε είναι 2^3 παραγοντικό πείραμα με $K=3$ παράγοντες, A, B και C. Για έναν παράγοντα σε 2 επίπεδα έχουμε απλώς τους συνδυασμούς (1) και a. Για 2 παράγοντες έχουμε τους επιπλέον συνδυασμούς b και ab, που προκύπτουν πολλαπλασιάζοντας τους 2 πρώτους με το γράμμα b (ο παράγοντας που εισάγεται). Για τους 3 παράγοντες που χρησιμοποιούνται, έχουμε επιπλέον τους συνδυασμούς c, ac, bc, abc, που προκύπτουν με πολλαπλασιασμό των προηγούμενων με τον παράγοντα c.

Ο παράγοντας A αντιστοιχεί στον χρόνο θέρμανσης (παραμονής του δοκιμίου στον φούρνο) - 24 h και 48 h - (Fire Time, F.T_hours), ο παράγοντας B στην θερμοκρασία θέρμανσης - 60 °C και 80 °C - (Temperature, T_°C) και ο παράγοντας C στον χρόνο στερεοποίησης (περίοδος γήρανσης) του δοκιμίου - 7 ημέρες και 28 ημέρες αντίστοιχα - (Setting Time, S.T_days). Ως μεταβλητή απόκρισης θεωρείται η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη (Compressive Strength_MPa).

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως χαμηλό επίπεδο του παράγοντα B (θερμοκρασία θέρμανσης) θερμοκρασία 40 °C, αλλά τα δοκίμια δεν μπορούσαν να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική σταθερότητα και αντοχή όταν ο παράγοντας A είχε τιμές τόσο στο χαμηλό όσο και στο υψηλό επίπεδο και ο παράγοντας C στο χαμηλό επίπεδο. Έτσι ως χαμηλό επίπεδο του παράγοντα B επιλέχθηκε η θερμοκρασία 60 °C.

Ο πίνακας 3.1 περιγράφει τον σχεδιασμό του πειράματος 2^3 , χρησιμοποιώντας τους παραπάνω συμβολισμούς. Τα πρόσημα στις στήλες των αλληλεπιδράσεων AB, AC, BC και ABC προκύπτουν ως γινόμενα των προσήμων των αντίστοιχων στηλών, δηλαδή των παραγόντων που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο παρουσιάζονται τα επίπεδα των παραγόντων με -1 και +1. Τα πρόσημα στις στήλες αυτές δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όσον αφορά στον σχεδιασμό και στην εκτέλεση του πειράματος, αλλά αξιοποιούνται στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Πίνακας 3.1: Σχεδιασμός παραγοντικού πειράματος 2^3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-	-	-	+	+	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	-	+	-	-	-
c	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	-	+	-	+	-	-
bc	-	+	+	-	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

Ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Τα πειράματα 9 - 16 πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις ίδιες παραμέτρους με εκείνες των πειραμάτων 1 - 8 σε διαφορετική όμως χρονική στιγμή, προκειμένου να προσδιοριστεί το ενδεχόμενο πειραματικό σφάλμα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετά πειράματα επαναλήφθηκαν περισσότερες φορές, ώστε να προκύψουν δοκίμια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για διάφορες αναλύσεις ή χρησιμοποιούνται / θα χρησιμοποιηθούν στο μέλλον για δοκιμές και μετρήσεις που παρουσιάζονται στο τελευταίο κεφάλαιο «Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα».

Πίνακας 3.2: Συνθήκες παραγοντικών πειραμάτων

α/α Πειράματος	Χρόνος Θέρμανσης (h)	Θερμοκρασία θέρμανσης (°C)	Χρόνος στερεοποίησης (d)
1	24	60	7
2	48	60	7
3	24	80	7
4	48	80	7
5	24	60	28
6	48	60	28
7	24	80	28
8	48	80	28
9	24	60	7
10	48	60	7
11	24	80	7
12	48	80	7
13	24	60	28
14	48	60	28
15	24	80	28
16	48	80	28

3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για την κατασκευή των δοκιμών πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση της σκωρίας. Η κοκκομετρική ανάλυση της σκωρίας (%) παρουσιάζεται στον πίνακα 3.3. Για την κατασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε το πλέον λεπτόκοκκο κλάσμα (<1 mm) ώστε η ομοιομορφία της πρώτης ύλης να είναι η καλύτερη δυνατή. Το κλάσμα αυτό της σκωρίας (σχήμα 3.1) αναμίχθηκε αρχικά με καολινίτη (Fluka) υψηλής καθαρότητας. Στη συνέχεια δημιουργήθηκε διάλυμα NaOH (από NaOH υψηλής καθαρότητας, Fluka), 8,3 N, με τη σύσταση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.4, το οποίο αναμίχθηκε με διάλυμα Na₂O·SiO₂ (Merck). Το διάλυμα αυτό και η πρώτη ύλη

αναμίχθηκαν πολύ καλά και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στην μήτρα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. Η σύσταση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ήταν:

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

Πίνακας 3.3: Κοκκομετρική ανάλυση σκωρίας Η/Κ

Άνοιγμα κοσκίνου (mm)	Διερχόμενο κλάσμα (%)
+2,36	14,7
-2,36 +1,70	15,8
-1,70 +1,00	35,0
-1,00	34,5



Σχήμα 3.1: Σκωρία Η/Κ (μέγεθος κόκκων <1mm)

Η μήτρα δονήθηκε για μερικά λεπτά ώστε να επέλθει πλήρης ομοιογενοποίηση του υλικού και τα δοκίμια που λαμβάνονται να είναι απόλυτα κυβικά. Τα δοκίμια στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο και θερμάνθηκαν στην επιθυμητή θερμοκρασία στα επίπεδα του παράγοντα Β. Ο πίνακας 3.4 απεικονίζει το ποσοστό ανάμιξης για το κάθε συστατικό.

Πίνακας 3.4: Ποσοστό ανάμιξης πρώτων υλών και αντιδραστηρίων

Συστατικό	Ποσοστό ανάμιξης (%)
Σκωρία H/K	65
Καολινίτης	10
H ₂ O	15
NaOH	5
Na ₂ O.SiO ₂	5

Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατασκευασμένες σε μηχανουργείο από ανθεκτικό πλαστικό και έχουν εσωτερικές διαστάσεις 50 mm x 50 mm x 50 mm (σχήμα 3.2). Μετά την επιθυμητή περίοδο θέρμανσης τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από το φούρνο (ELVEM ή MMM GmbH) και αφού αφαιρέθηκαν από την μήτρα (είχαν ήδη αποκτήσει ικανοποιητική σκληρότητα) αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ή 28 ημέρες, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή. Μετά από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης έγινε μέτρηση της αντοχής σε θλίψη.



Σχήμα 3.2α. Μήτρα χύτευσης



Σχήμα 3.2β: Λεπτομέρεια μήτρας χύτευσης

Οι ακόλουθες φωτογραφίες απεικονίζουν τα δοκίμια που προκύπτουν μετά από διάφορους χρόνους παραμονής των μιγμάτων στο φούρνο και περιόδους γήρανσης.



Σχήμα 3.3: Δοκίμια μετά από θέρμανση σε 40 °C



Σχήμα 3.4: Δοκίμιο μετά από θέρμανση σε 40 °C (χρόνος θέρμανσης 24 ώρες, χρόνος στερεοποίησης 28 ημέρες)



Σχήμα 3.5: Δοκίμια μετά από θέρμανση σε 60 °C (χρόνος παραμονής 48 ώρες, χρόνος στερεοποίησης 28 ημέρες)



Σχήμα 3.6: Δοκίμιο μετά από θέρμανση σε 60 °C (χρόνος παραμονής 24 ώρες, χρόνος στερεοποίησης 28 ημέρες)

Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια που έχουν ψηθεί σε θερμοκρασία 40 °C είναι πιο σκουρόχρωμα, συγκριτικά με εκείνα που έχουν ψηθεί στους 60 ή 80 °C. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι περιέχουν αρκετά υψηλότερο ποσοστό υγρασίας η οποία δεν μπόρεσε να απομακρυνθεί στη συγκεκριμένη θερμοκρασία μετά από περίοδο θέρμανσης 24 ή 48h. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα αφενός μεν να είναι δύσκολη η εξαγωγή των δοκιμίων από τη μήτρα αφετέρου δε τα δοκίμια να μην αποκτούν ικανοποιητική συνοχή και αντοχή για το χαμηλό επίπεδο του παράγοντα C (περίοδος γήρανσης 7 ημέρες).

Στο σχήμα 3.5 διακρίνεται η ανώτερη επιφάνεια των δοκιμίων (δεξιά φωτογραφία) και η κατώτερη (αριστερή φωτογραφία). Η ανώτερη επιφάνεια είναι πιο σκουρόχρωμη, διότι κατά την έψηση οι μήτρες αφήνονται ανοιχτές στο επάνω τμήμα τους.

Επίσης, στο σχήμα 3.7 φαίνονται κάποιες φυσαλίδες οι οποίες δημιουργούνται κατά το στάδιο της χύτευσης και ομοιογενοποίησης του μίγματος στη μήτρα. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι ο αριθμός των φυσαλίδων είναι εξαιρετικά μικρός με συνέπεια τόσο η ανάμιξη όσο και η ομοιογενοποίηση του μίγματος εντός της μήτρας να θεωρούνται πολύ ικανοποιητικές.



Σχήμα 3.7: Δοκίμιο μετά από θέρμανση σε 80 °C (χρόνος παραμονής 48 ώρες, χρόνος στερεοποίησης 28 ημέρες)

Το σχήμα 3.7 απεικονίζει ένα δοκίμιο που έχει ψηθεί στους 80 °C και είναι φανερό ότι είναι πιο ανοιχτόχρωμο από εκείνο του σχήματος 3.3, το οποίο έχει ψηθεί στους 60 °C και στις ίδιες συνθήκες. Από την πρώτη στιγμή της απομάκρυνσης των δοκιμίων από τον φούρνο μπορεί να γίνει εκτίμηση των φυσικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων οπτικά.

Η λευκότητα που παρατηρείται σε μερικά δοκίμια που έχουν θερμανθεί σε θερμοκρασία 80 °C οφείλεται στο σχηματισμό αλάτων τα οποία ωθούνται προς την εξωτερική επιφάνειά τους. Ορυκτολογική ανάλυση των ενώσεων αυτών δεν πραγματοποιήθηκε λόγω αδυναμίας συγκέντρωσης επαρκούς ποσότητας, πρόκειται όμως να γίνει σε επόμενη εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ

Μετά την επιθυμητή περίοδο γήρανσης (παράγοντας C), πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης με έλεγχο μετατόπισης και με ρυθμό φόρτισης 0,002 Full Scale (αντιστοιχεί σε 1 msec) της μηχανής MTS 1600 (ο αριθμός 1600 δηλώνει την μέγιστη δυνατή φόρτιση σε KN). Η μηχανή και το σύστημα των υπολογιστών απεικονίζονται στην ακόλουθη φωτογραφία.



Σχήμα 4.1: Μηχανή MTS 1600 - σύστημα υπολογιστών

Προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο συντελεστής τριβής, οι επιφάνειες επαφής των δοκιμίων με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετούνται στην κατάλληλη θέση, ενώ ασκείται πίεση από το κάτω μέρος, ωθώντας έτσι το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το άνω μέρος της μηχανής (σχήμα 4.2). Τα δεδομένα φόρτισης από τον υπολογιστή δίδονται σε KN και για την μετατροπή σε MPa χρησιμοποιήθηκε η σχέση: $1 \text{ MPa} = 1 \text{ MN} / \text{m}^2$, αφού πρώτα μετρήθηκαν το ύψος και οι διαστάσεις της βάσης του κάθε δοκιμίου με παχύμετρο.

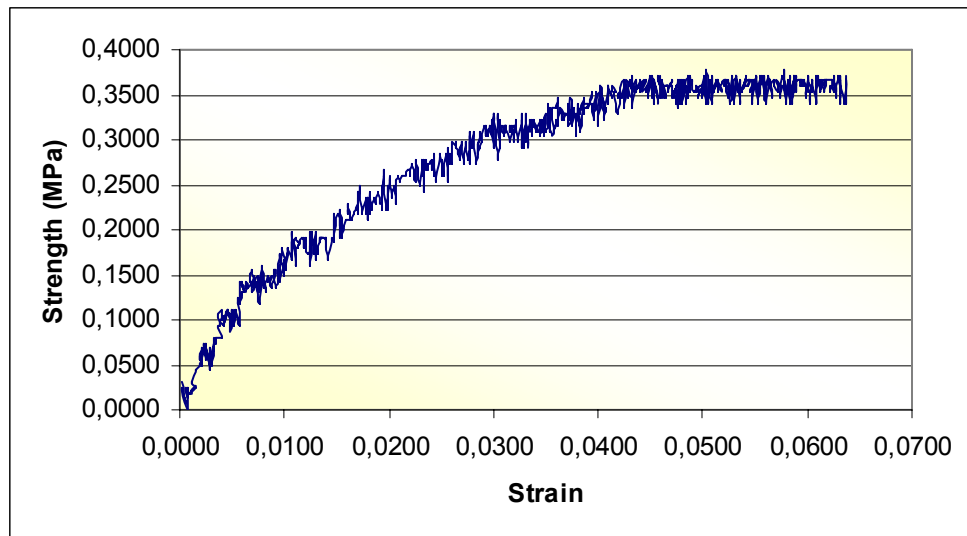


Σχήμα 4.2: Δοκίμιο σε φόρτιση

4.1 Διαγράμματα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης

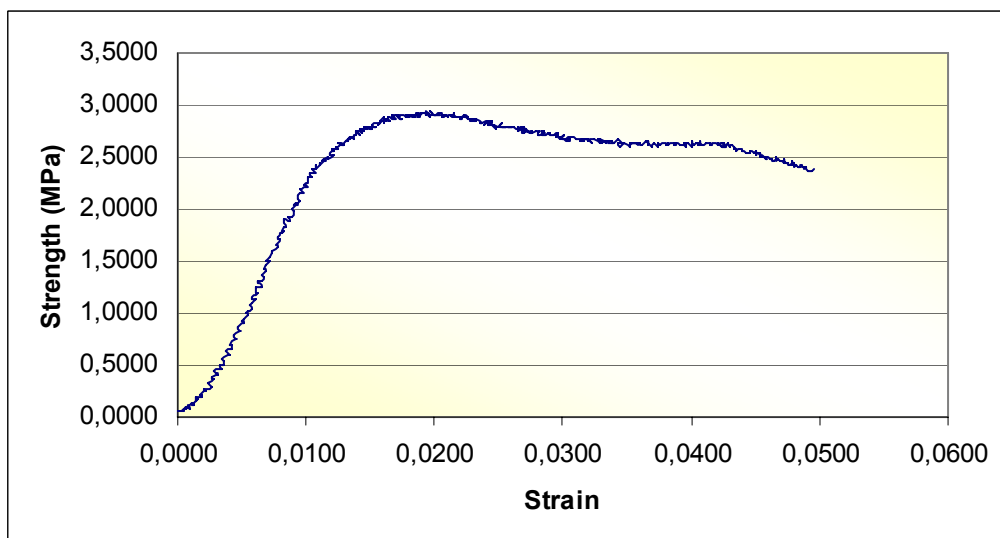
Μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων μέσω του Excel προέκυψε για το κάθε δοκίμιο το διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Compressive Strength - Strain). Στο διάγραμμα αυτό μπορεί να διακριθεί η ελαστική περιοχή, όπου ισχύει η σχέση $\sigma = E \cdot \epsilon$ [σ : αντοχή σε θλίψη (MPa), E : μέτρο ελαστικότητας (coefficient of elasticity - MPa), ϵ : παραμόρφωση (καθαρός αριθμός)] και το σημείο της μέγιστης αντοχής του δοκιμίου σε θλίψη.

Το σχήμα 4.3 απεικονίζει το διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης για το δοκίμιο 9 (24h – 60 °C – 7 d). Με βάση αυτό συμπεραίνεται ότι η τιμή της μέγιστης αντοχής σε θλίψη φτάνει τα 0,38 MPa, ενώ πέραν του σημείου αυτού το δοκίμιο εμφανίζει πολλές ρωγμές και οδηγείται προς θραύση. Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας στην ελαστική περιοχή (0 MPa έως 0,20 MPa περίπου), δεδομένου ότι ισχύει η προαναφερόμενη σχέση $\sigma = E \cdot \epsilon$. Η τιμή του για το δοκίμιο 1 φτάνει τα 8,55 MPa.



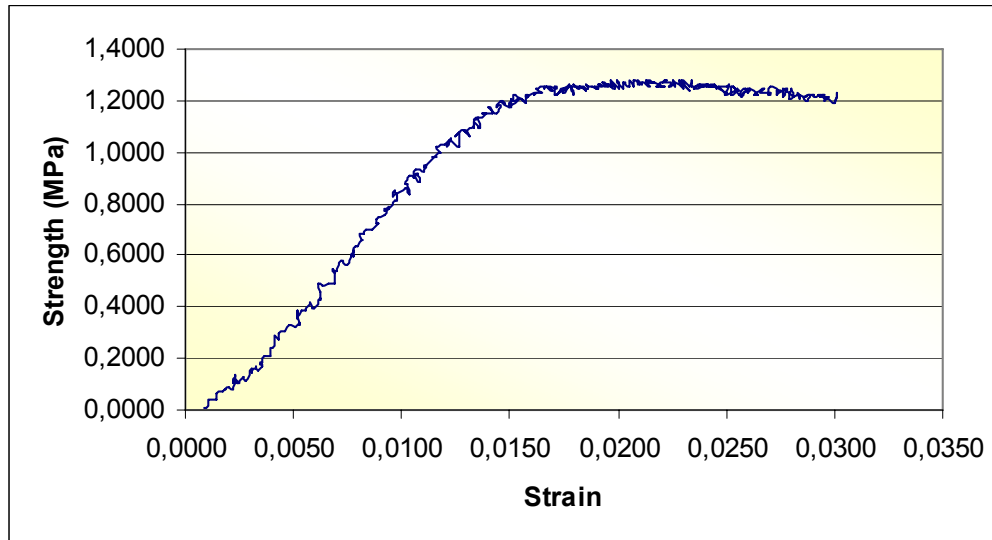
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης (δοκίμιο 9)

Το σχήμα 4.4 απεικονίζει την μεταβολή της αντοχής σε θλίψη του δοκιμίου 16 (48h - 80 °C - 28 d) συναρτήσει της παραμόρφωσής του. Το διάγραμμα αυτό είναι ευκρινέστερο σε σχέση με εκείνο του σχήματος 4.3 και μπορεί εύκολα να διακριθεί η ελαστική περιοχή (0 MPa - 2,5 MPa περίπου) και να υπολογισθεί το μέτρο ελαστικότητας ($E=277,83$ MPa). Επίσης μπορεί να διαπιστωθεί ότι η τιμή της μέγιστης αντοχής είναι 2,94 MPa.

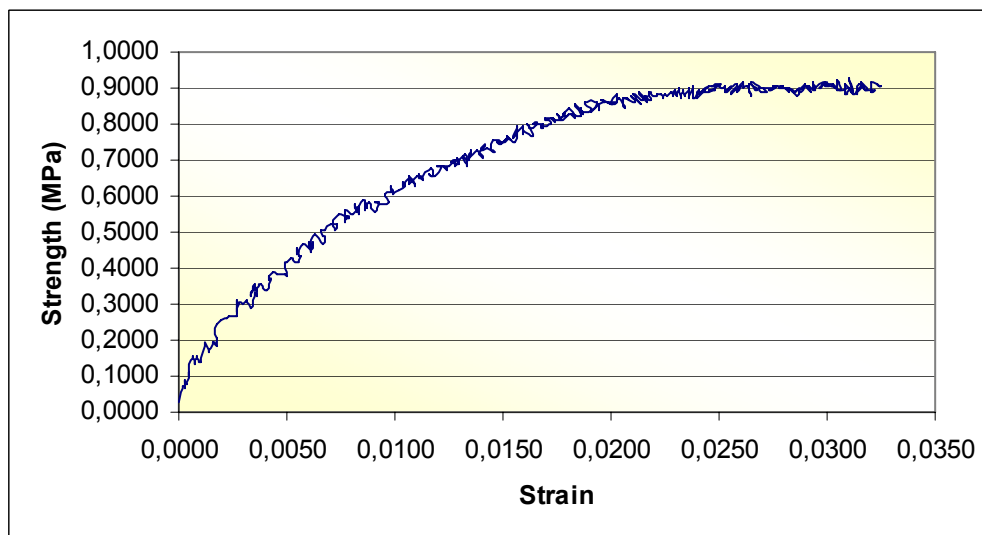


Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης (δοκίμιο 16)

Τα σχήματα 4.5 και 4.6 απεικονίζουν ενδεικτικά τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα δοκίμια 4 (48h - 80 °C - 7 d) και 6 (48h - 60 °C - 28 d). Για το δοκίμιο 4 ισχύει Max Strength=1,28 MPa και E=101,75 MPa ενώ για το δοκίμιο 6 ισχύει Max Strength=0,93 MPa και E=51,24 MPa.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης (δοκίμιο 4)



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη-Παραμόρφωσης (δοκίμιο 5)

Τα διαγράμματα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης για όλα τα υπόλοιπα δοκίμια παρατίθενται στο Παράρτημα.

Η αντοχή των δοκιμών σε θλίψη κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,38 MPa και 2,94 MPa. Την μικρότερη αντοχή εμφανίζει το δοκίμιο 9 (με όλους τους παράγοντες στα χαμηλότερα επίπεδα) και την μεγαλύτερη το δοκίμιο 16 (με όλους τους παράγοντες στα υψηλότερα επίπεδα). Το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 8,55 MPa και 277,83 MPa με το δοκίμιο 9 να εμφανίζει ομοίως την ελάχιστη τιμή και το δοκίμιο 16 την μέγιστη τιμή. Αναλυτικότερα, οι μετρήσεις για όλα τα δοκίμια παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Τιμές μέγιστης αντοχής σε θλίψη και μέτρου ελαστικότητας

Αριθμός δοκιμίου	Max Strength (MPa)	E(MPa)
1	0,41	19,14
2	0,72	56,04
3	1,39	102,24
4	1,28	101,75
5	0,60	43,54
6	0,93	51,24
7	2,52	211,32
8	2,67	261,73
9	0,38	8,55
10	0,69	76,91
11	1,58	131,50
12	1,50	138,97
13	0,70	97,03
14	1,30	107,82
15	2,51	246,56
16	2,94	277,83

Από τα δεδομένα του πίνακα αυτού παρατηρείται σημαντικό εύρος τιμών της μετρούμενης παραμέτρου για τα επίπεδα τιμών των παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Ανάλυση της διασποράς (Analysis of Variance - ANOVA)

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

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

Μια από τις πλέον σημαντικές στατιστικές μεθόδους ανάλυσης των δεδομένων, είναι η μέθοδος της *ανάλυσης της διασποράς* η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως γενίκευση του t-τεστ δύο δειγμάτων. Πράγματι αν ένα t-τεστ δυο δειγμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύγκριση μεταξύ των επιπέδων ενός παράγοντα δυο επιπέδων, η ANOVA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύγκριση μεταξύ των επιπέδων ενός πολυ-επίπεδου παράγοντα και μεταξύ των επιπέδων πολλών παραγόντων.

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

$$\text{Ολική διασπορά} = \text{Διασπορά λόγω επιδράσεων παραγόντων} + \text{υπόλοιπο}$$

Η σημαντικότητα των συστατικών της διασποράς που σχετίζονται με τις επιδράσεις των παραγόντων υπολογίζεται σε σύγκριση με το υπόλοιπο. Για αυτόν τον σκοπό χρησιμοποιείται το συνηθισμένο F-τεστ για την σύγκριση των διασπορών.

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

Οι υποθέσεις που χρησιμοποιούνται κατά την ανάλυση της διασποράς – ANOVA είναι:

- Οι πληθυσμοί από τους οποίους συλλέγονται δείγματα (μετρήσεις) πρέπει να έχουν σε γενικές γραμμές κανονική κατανομή
- Τα δείγματα πρέπει να είναι ανεξάρτητα
- Η διασπορές των πληθυσμών πρέπει να είναι ίσες

Η ανάλυση βασίζεται στη μηδενική υπόθεση ότι οι μέσες τιμές των πληθυσμών είναι ίσες, σε σχέση με την εναλλακτική υπόθεση ότι ένας τουλάχιστον πληθυσμός έχει διαφορετική μέση τιμή.

5.2 Ανάλυση Γραμμικής Παλινδρόμησης

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

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

Οι στατιστικές συναρτήσεις του δείγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των παραμέτρων του πληθυσμού. Αυτές οι συναρτήσεις όμως είναι μόνο “σημειακές εκτιμήσεις” καθώς δίνουν μόνο έναν αριθμητικό υπολογισμό και όχι το

μέτρο του πιθανού βαθμού ακριβείας του. Παρ' όλα αυτά ο βαθμός ακρίβειας μπορεί να εκτιμηθεί, υπολογίζοντας εκτιμητές διαστημάτων που σχετίζονται με έναν προκαθορισμένο βαθμό εμπιστοσύνης – τα διαστήματα εμπιστοσύνης (ΔΕ). Τα διαστήματα εμπιστοσύνης μπορούν να διαμορφωθούν για κάθε μεμονωμένη παράμετρο του πληθυσμού (όπως μ ή σ) ή ακόμα και για τυχόν συνδυασμό παραμέτρων από περισσότερους από έναν πληθυσμούς, π.χ. μ_1 - μ_2 , σ_1/σ_2 .

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

$$\Delta E(\Theta): [\theta \pm t(\beta\epsilon, \alpha) T\sigma(\theta)] \quad [5.1]$$

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

Υπάρχει μια $(100 - \alpha)\%$ πιθανότητα ότι το πραγματικό Θ θα λαμβάνει τιμές μέσα στο εύρος που καθορίζεται από τη σχέση [5.1]. Εάν για παράδειγμα θεωρηθεί ότι $\alpha=5\%$, με συνέπεια το Θ να ανήκει στο $\Delta E(\Theta)$, τότε στις 95% των περιπτώσεων το αποτέλεσμα θα είναι σωστό – αυτό συχνά αναφέρεται ως 95% βεβαιότητα ότι το Θ ανήκει στο $\Delta E(\Theta)$.

5.3 Έλεγχος Σημαντικότητας - Ανάλυση Διακύμανσης

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

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

$$y_{ji} = \mu_j + \epsilon_{ji} \quad [5.2]$$

όπου το ε_i περιλαμβάνει την επίδραση όλων των αγνώστων παραγόντων στην απόκριση και καλείται “πειραματικό σφάλμα”.

Πίνακας 5.1: Πίνακας αποκρίσεων

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

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

$$s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\lambda_j} (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{\lambda_j - 1} \quad [5.3]$$

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

Στο συγκεκριμένο παραγοντικό πείραμα το κριτήριο για την εκτέλεση της δοκιμής σημαντικότητας είναι η μεταβλητή “επίδραση”, η οποία υπολογίζεται από τα δεδομένα. Εφόσον η επίδραση ενός παράγοντα (κύρια επίδραση ή αλληλεπίδραση) αποτελεί το αλγεβρικό άθροισμα των παρατηρήσεων συμπεραίνεται ότι είναι και αυτή

μεταβλητό μέγεθος και συνεπώς συνιστά πληθυσμό με κάποια μέση τιμή και κάποια διακύμανση. Έτσι, κάθε επίδραση που υπολογίζεται από τα δεδομένα (π.χ. κύρια επίδραση του παράγοντα Α, αλληλεπίδραση ΑΒ των παραγόντων Α και Β κ.ο.κ.) αφορά στον αντίστοιχο πληθυσμό (δηλαδή στον πληθυσμό των κυρίων επιδράσεων του παράγοντα Α, στον πληθυσμό των αλληλεπιδράσεων ΑΒ κ.ο.κ.)

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

Λαμβάνοντας αφενός υπόψη ότι η επίδραση είναι το αλγεβρικό άθροισμα των παρατηρήσεων και αφετέρου της σχέσης 5.1, η προηγούμενη μηδενική υπόθεση ισοδυναμεί με την υπόθεση:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_j = \dots = \mu_k = \mu \quad [5.4]$$

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

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

1. Τα σφάλματα ε_{ji} είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους. Η συνθήκη αυτή εξασφαλίζεται με την τυχαιοποίηση των δοκιμών.
2. Τα σφάλματα ε_{ji} κατανέμονται κανονικά. Και αυτή η προϋπόθεση εξασφαλίζεται στον πειραματικό χώρο της Χημείας - Μεταλλουργίας, λόγω της ισχύος του Κεντρικού Οριακού Θεωρήματος, σύμφωνα με το οποίο αν $X_1, X_2, \dots, X_n$ είναι ανεξάρτητες, όμοια κατανεμημένες, τυχαίες μεταβλητές, με μέσους μ και διασπορές σ^2 , τότε για αρκετά μεγάλο n , κατά προσέγγιση ισχύει

$$X_\mu \sim N\left(\mu, \frac{\sigma^2}{n}\right) \text{ ή ισοδύναμα } \frac{X_\mu - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \sim N(0,1).$$

3. Οι διασπορές $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_k^2$ των πληθυσμών που προκύπτουν από την επανάληψη των k πειραματικών συνδυασμών είναι ίσες μεταξύ τους. Η προϋπόθεση αυτή ελέγχεται με την δοκιμή Bartlett ή τη δοκιμή Cochran,

σύμφωνα με την οποία η υπόθεση $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$ είναι αποδεκτή σε επίπεδο

σημαντικότητας α , αν και μόνο αν $\frac{\max S_i^2}{\sum_{i=1}^k S_i^2} \leq g_\alpha$, όπου:

S_i^2 , $i=1,2,\dots,k$ αποτελούν k ανεξάρτητες εκτιμήτριες της σ_i^2

g_α παίρνει τιμές από πίνακες για επίπεδα σημαντικότητας

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

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

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

$$t = \frac{z - \mu_z}{s_z} \quad [5.5]$$

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

Η δοκιμή t εφαρμόζεται για όλες, ανεξαιρέτως, τις επιδράσεις (κύριες ή αλληλεπιδράσεις) και αν η μεταβλητή $t = \frac{\text{επίδραση} - 0}{s_{\text{επιδρ}}}$ βρεθεί ότι ακολουθεί την

κατανομή t , σημαίνει ότι ισχύει η μηδενική υπόθεση με καθορισμένη τιμή επιπέδου σημαντικότητας και άρα η συγκεκριμένη επίδραση είναι “στατιστικώς μη σημαντική”.

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

5.4 Στατιστική επεξεργασία

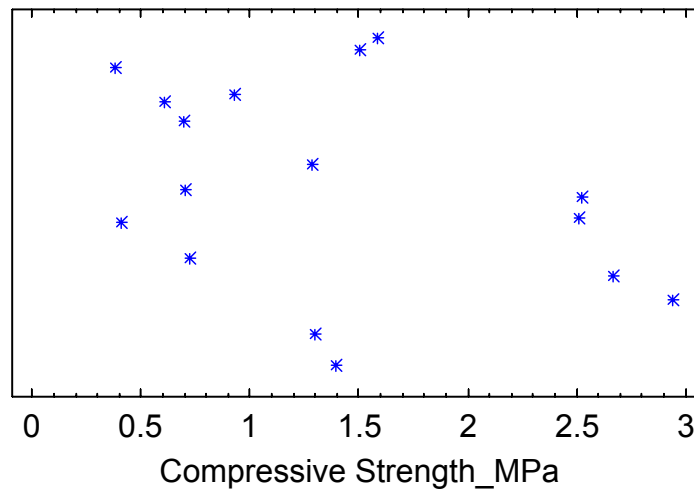
Προκειμένου λοιπόν να πραγματοποιηθεί στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της διπλωματικής αυτής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό λογισμικό STATGRAPHICS Plus 5, το οποίο έχει την ικανότητα να πραγματοποιεί

χρήσιμες στατιστικές αναλύσεις. Αντίστοιχες αναλύσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και με τον παραδοσιακό τρόπο επεξεργασίας των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από παραγοντικό σχεδιασμό 2 επιπέδων, χρησιμοποιώντας πίνακες δεδομένων ή ακόμη και μέσω του Excel. Ως μεταβλητή απόκρισης Y θεωρείται η αντοχή σε θλίψη (μετρούμενη σε MPa), ενώ ως ανεξάρτητες μεταβλητές οι παράγοντες A , B , C με τα προαναφερθέντα επίπεδα τιμών.

Το ακόλουθο διάγραμμα διασποράς (Scatterplot) δημιουργήθηκε προκειμένου να συνοψίσει τις τιμές της απόκρισης για ένα απλό δείγμα 16 μετρήσεων, οι οποίες προέκυψαν από την εκτέλεση των 16 πειραμάτων. Ο οριζόντιος άξονας παρουσιάζει το εύρος των τιμών των δεδομένων, ενώ ο κατακόρυφος άξονας δεν έχει πραγματικό νόημα αλλά έχει υποστεί κατάλληλη διαμόρφωση. Με βάση τις μετρήσεις αυτές μπορούν να υπολογισθούν διάφορα στατιστικά μεγέθη και να κατασκευαστούν επεξηγηματικά γραφήματα.

Ο πίνακας 5.2 παρουσιάζει συνοπτικά τα βασικά στατιστικά μεγέθη για την μεταβλητή που χαρακτηρίζει την απόκριση (αντοχή σε θλίψη). Περιλαμβάνει προσδιορισμό κεντρικής τάσης (central tendency), μεταβλητότητας (variability) και σχήματος (shape). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η τυπική λοξότητα (ασυμμετρία) (standardized skewness) και η τυπική κύρτωση (standardized kurtosis), προκειμένου να καθοριστεί εάν το δείγμα προέρχεται από κανονική κατανομή. Τιμές των μεγεθών αυτών εκτός του εύρους -2 έως +2, δείχνουν σημαντικές αποκλίσεις από την κανονικότητα. Οι τιμές 1,0824 και -0,722149 βρίσκονται εντός του προαναφερόμενου εύρους και επομένως αυτό είναι μια ένδειξη ότι τα δεδομένα προέρχονται από κανονική κατανομή.

Scatterplot

Σχήμα 5.1: Διάγραμμα διασποράςΠίνακας 5.2: Συνοπτικά στατιστικά στοιχεία

Αριθμός δειγμάτων	16
Μέση τιμή αντοχής	1,38359
Διασπορά	0,72456
Τυπική απόκλιση	0,851211
Ελάχιστη τιμή αντοχής	0,378
Μέγιστη τιμή αντοχής	2,9432
Εύρος τιμών αντοχής	2,5652
Τυπική λοξότητα	1,0824
Τυπική κύρτωση	-0,722149

Σύμφωνα με το διάγραμμα Box και Whisker (Σχήμα 5.2), τα δεδομένα διαιρούνται σε 4 περιοχές ίσης συχνότητας (τεταρτημόρια). Το μήκος του ορθογωνίου πλαισίου, το οποίο εκτείνεται από το χαμηλότερο προς το υψηλότερο τεταρτημόριο και περιλαμβάνει το μεσαίο 50% των τιμών, αναπαριστά το εύρος μεταξύ των ποσοστιαίων σημείων (interquartile range), το οποίο θεωρείται ως μέτρο της

μεταβλητότητας. Η κεντρική γραμμή σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζει τη θέση του διάμεσου ενώ τα σύμβολα (+) υποδεικνύουν τη θέση της μέσης τιμής.

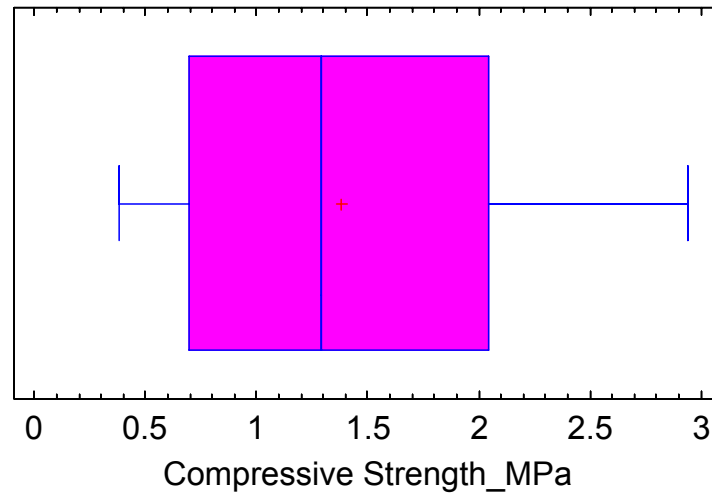
Όσο πλατύτερο είναι το πλαίσιο τόσο μεγαλύτερη είναι η μεταβλητότητα της απόκρισης. Η πληροφορία αυτή είναι σημαντική όταν συγκρίνονται 2 ομάδες σημείων.

Οι οριζόντιες γραμμές, γνωστές ως whiskers («μουστάκια»), εκτείνονται από το πλαίσιο προς τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή κάθε δείγματος, εκτός από σημεία που είναι απομακρυσμένα ή πολύ απομακρυσμένα και τα οποία παρουσιάζονται ξεχωριστά. Τα απομακρυσμένα σημεία βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από 1.5 φορά από το εύρος μεταξύ του interquartile range και σημειώνονται ως μικρά πλαίσια (δεν ισχύει αυτό συγκεκριμένη περίπτωση). Τα πολύ απομακρυσμένα σημεία βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από 3 φορές το interquartile range και σημειώνονται ως μικρά πλαίσια με το πρόσημο (δεν ισχύει στη συγκεκριμένη περίπτωση).

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

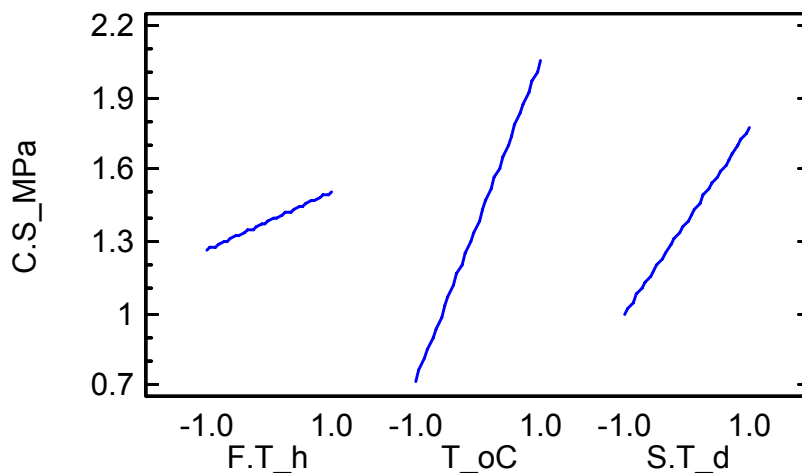
Το διάγραμμα 5.3 παρουσιάζει τις κύριες επιδράσεις του κάθε πειραματικού παράγοντα στις τιμές της μεταβλητής απόκρισης. Ο κάθε παράγοντας κυμαίνεται από το χαμηλότερο έως το υψηλότερο επίπεδο, ενώ οι άλλοι 2 παράγοντες παραμένουν σταθεροί στις μέσες τους τιμές. Παρατηρείται ότι η επίδραση του παράγοντα «θερμοκρασία» (B), ο οποίος έχει και τη μεγαλύτερη κλίση, εμφανίζει το μεγαλύτερο εύρος τιμών, όσον αφορά στην αντοχή σε θλίψη. Συνεπώς η επίδραση του παράγοντα B θεωρείται ως πολύ σημαντική και θετική με συνέπεια αύξηση της τιμής του από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο (60 σε 80 °C) να προκαλεί σημαντική αύξηση της αντοχής σε θλίψη. Η επίδραση του παράγοντα «χρόνος γήρανσης» (C) θεωρείται σημαντική και επίσης θετική. Αυτό σημαίνει ότι αύξηση του χρόνου γήρανσης από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο (7 σε 28 ημέρες) προκαλεί αύξηση της αντοχής σε θλίψη, όχι όμως τόσο σημαντική όσο ο παράγοντας B. Η επίδραση του παράγοντα «χρόνος θέρμανσης» (A) θεωρείται ως ελάχιστα σημαντική και αυτό συμπεραίνεται και από τη μικρή κλίση της ευθείας που σχηματίζεται από τις τιμές στο χαμηλότερο και υψηλότερο επίπεδο.

Box-and-Whisker Plot



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Box και Whisker

Main Effects Plot for Compressive Strength_MPa



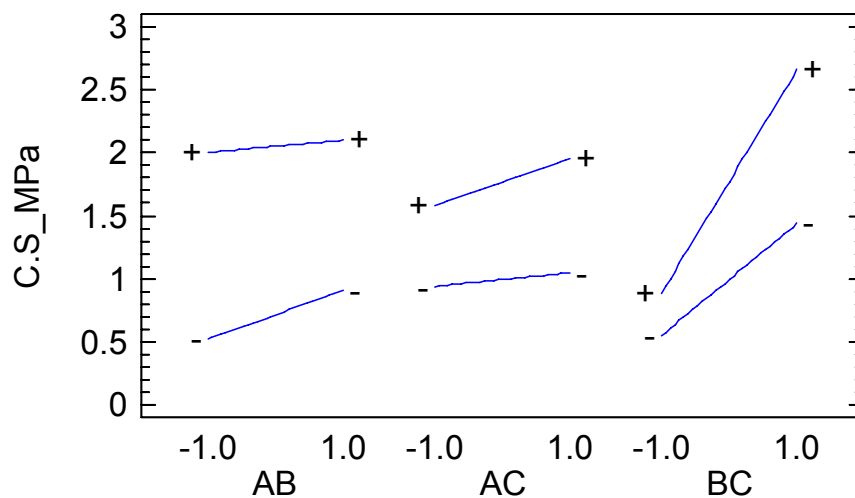
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα κυρίων επιδράσεων

(F.T_h: Fire Time, hours – T_oC: Temperature, °C – S.T_d: Setting Time, days)

Το διάγραμμα 5.4 παρουσιάζει τις τιμές της μεταβλητής απόκρισης ως συνάρτηση των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων (θεωρουμένων ως ζεύγη). Σε κάθε περίπτωση, οι αντίστοιχοι παράγοντες κυμαίνονται από το χαμηλότερο έως το υψηλότερο επίπεδό τους. Στην μια ευθεία ο δεύτερος παράγοντας διατηρείται σταθερός στο χαμηλότερο επίπεδό του, ενώ στην άλλη ευθεία ο δεύτερος παράγοντας διατηρείται σταθερός στο υψηλότερο επίπεδό του. Όλοι οι άλλοι

παράγοντες, εκτός από τους 2 που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση, διατηρούνται σταθεροί στις μέσες τους τιμές. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο εύρος τιμών της αντοχής σε θλίψη προέρχεται από την αλληλεπίδραση των παραγόντων θερμοκρασία και χρόνος γήρανσης. Συνεπώς μόνο η αλληλεπίδραση των παραγόντων BC θεωρείται σημαντική. Η αλληλεπίδραση των παραγόντων AC και AB θεωρείται ελάχιστα σημαντική.

Interaction Plot for Compressive Strength_MPa



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις για την μεταβλητή της απόκρισης (αντοχή σε θλίψη), για διάστημα εμπιστοσύνης 95 % βασιζόμενο σε συνολικό σφάλμα με 8 βαθμούς ελευθέριας.

Η τιμή 1,38359 δίνει την μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης (αντοχή σε θλίψη), ενώ οι άλλες τιμές παρουσιάζουν τις υπολογιζόμενες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις. Δίπλα από τις τιμές αυτές αναγράφονται τα αντίστοιχα τυπικά σφάλματα.

Πίνακας 5.3: Υπολογιζόμενες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις

<u>Πηγή</u>	<u>Επιδράσεις</u>	<u>Τυπικά σφάλματα</u>
Μέση τιμή	1,38359	+/- 0,0627126
A: Fire Time_hours	0,241825	+/- 0,125425
B: Temperature_°C	1,33375	+/- 0,125425
C: Setting Time_days	0,7763	+/- 0,125425
AB	-0,14485	+/- 0,125425
AC	0,1327	+/- 0,125425
BC	0,443075	+/- 0,125425
block	0,136075	+/- 0,125425

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

Ο ακόλουθος πίνακας χαρακτηρίζεται ως πίνακας ANOVA και ταξινομεί την μεταβλητότητα της αντοχής σε θλίψη σε διαφορετικά σημεία για την κάθε επίδραση. Έπειτα ελέγχεται η στατιστική σημαντικότητα της κάθε επίδρασης, συγκρίνοντας την μέση τετραγωνική τιμή (mean square) με μια εκτιμήτρια του πειραματικού σφάλματος.

Πίνακας 5.4: Πίνακας ANOVA

<u>Πηγή</u>	<u>Sum of squares</u>	<u>DF</u>	<u>Mean Square</u>	<u>F-Ratio</u>	<u>P-Value</u>
A: Fire Time_hours	0,233917	1	0,233917	19,77	0,0022
B: Temperature_°C	7,11556	1	7,11556	601,31	0,0000
C: Setting Time_days	2,41057	1	2,41057	203,71	0,0000
AB	0,0839261	1	0,0839261	7,09	0,0287
AC	0,0704372	1	0,0704372	5,95	0,0406
BC	0,785262	1	0,785262	66,36	0,0000
blocks	0,0740656	1	0,0740656	6,26	0,0368
Total error	0,0946667	8	0,0118333		
Total (corr.)	10,8684	15			

R- squared = 99,129 %

R- squared (adjusted for d.f.) = 98,5483 %

Standard Error of Est. = 0,108781

Mean absolute error = 0,0658281

Durbin – Watson statistic = 2,33136 (P=0,1835)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,233983

Αναλυτικότερα:

Sum of squares: είναι το άθροισμα των τετραγώνων και στατιστικά θεωρείται το μέτρο της μεταβλητότητας μεταξύ διαφορετικών μετρήσεων.

DF: είναι οι βαθμοί ελευθερίας (βε), δηλώνουν τον αριθμό των παρατηρήσεων οι οποίες μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μια από την άλλη.

Mean square: είναι το άθροισμα των τετραγώνων για την πηγή της διασποράς διαιρούμενο με τους βε.

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

P – Value: δηλώνει το επίπεδο σημαντικότητας. Μικρά επίπεδα σημαντικότητας (συνήθως με τιμή $P < 0,05$ για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές) δείχνουν ότι υπάρχει μια στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών των μεταβλητών στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις με $P < 0,05$ είναι εμφανώς πολύ σημαντικές ή σημαντικές για επίπεδο σημαντικότητας 95% (τιμή P για B, C και BC = 0)

Total (corr.): είναι το μέτρο της μεταβλητότητας για όλα τα δεδομένα σε σχέση την μέση τιμή.

R – Squared: είναι ένδειξη επιτυχούς προσέγγισης ευθείας γραμμής από τα δεδομένα. Οι τιμές του R^2 κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1 και, σε ποσοστιαία βάση, υποδηλώνει το μέγεθος (από το σύνολο) της διασποράς στο Y το οποίο εξηγείται από τις ανεξάρτητες μεταβλητές που εμπεριέχονται στο μοντέλο παλινδρόμησης.

R – Squared (adjusted for d.f.): (είναι πιο κατάλληλος για σύγκριση μοντέλων με διαφορετικό αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών).

Standard Error of Estimate: δείχνει την τυπική απόκλιση των υπολοίπων.

Mean absolute error (MAE): είναι η σταθμισμένη μέση τιμή του σφάλματος.

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

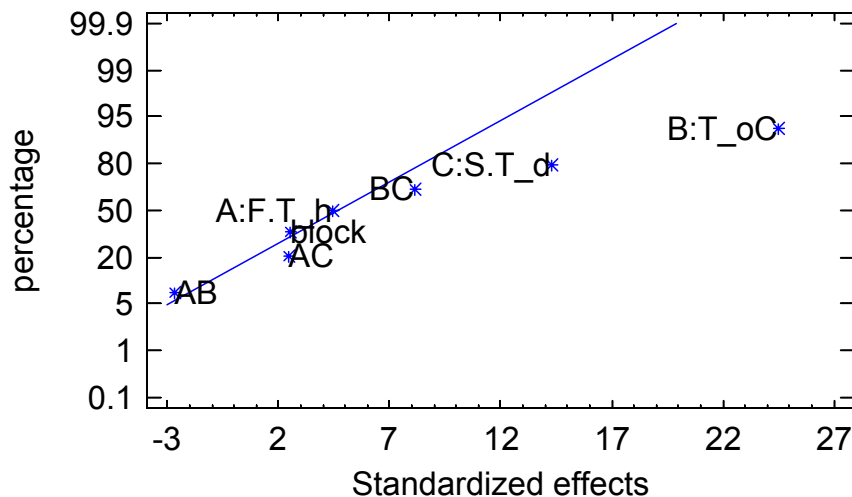
Το επόμενο βήμα μετά την δημιουργία του πίνακα ANOVA, είναι η κατασκευή του Διαγράμματος Κανονικής Κατανομής (Δ.Κ.Κ.- Normal Probability Plot), προκειμένου να ελεγχθεί εάν τα στοιχεία του δείγματος προέρχονται από έναν πληθυσμό με κανονική κατανομή. Το Δ.Κ.Κ χρησιμοποιείται ώστε να επαληθευθεί η σημαντικότητα των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων. Στατιστικά σημαντικές θεωρούνται οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις που βρίσκονται σε ικανοποιητική απόσταση από την ευθεία του διαγράμματος. Το Δ.Κ.Κ που προκύπτει από την πειραματική διαδικασία απεικονίζεται στο σχήμα 5.5.

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

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

οι κανονικοποιημένες επιδράσεις, οι οποίες προκύπτουν διαιρώντας τις εκτιμούμενες τιμές των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων με τα αντίστοιχα πειραματικά σφάλματα ($= \text{τυπικό σφάλμα} / t$).

Normal Probability Plot for Compressive Strength_MPa



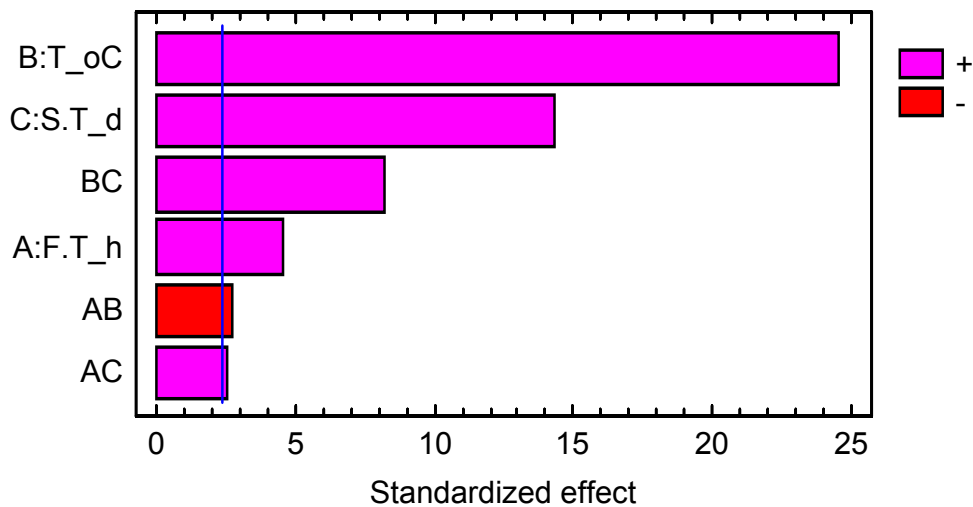
Σχήμα 5.5: Απεικόνιση σε Δ.Κ.Κ. των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων στην αντοχή των δοκιμών σε θλίψη

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

Το σχήμα 5.6 αποτυπώνει την ανάλυση Pareto των κυρίων επιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων, με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα 5.2.

Η ανάλυση Pareto είναι μια τεχνική ταξινόμησης αιτιών ή προβλημάτων, από τα περισσότερα στα λιγότερο σημαντικά. Με τον τρόπο αυτό εντοπίζονται τα πλέον σημαντικά ζητήματα και οι προσπάθειες μπορούν να επικεντρωθούν σε αυτά, παρέχοντας έτσι το μέγιστο όφελος με την μικρότερη προσπάθεια. Η ανάλυση χρησιμοποιεί το διάγραμμα Pareto, το οποίο είναι μια ειδική κατηγορία του διαγράμματος ομαδοποίησης. Το διάγραμμα ομαδοποίησης είναι μια γραφική παράσταση ασυνεχών ομάδων ή κατηγοριών δεδομένων, οι οποίες παριστάνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε εύκολα να μπορούν να γίνουν σαφείς συγκρίσεις ανάμεσά τους (Λογοθέτης Νικόλαος, 1992).

Standardized Pareto Chart for Compressive Strength_MPa



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα Pareto

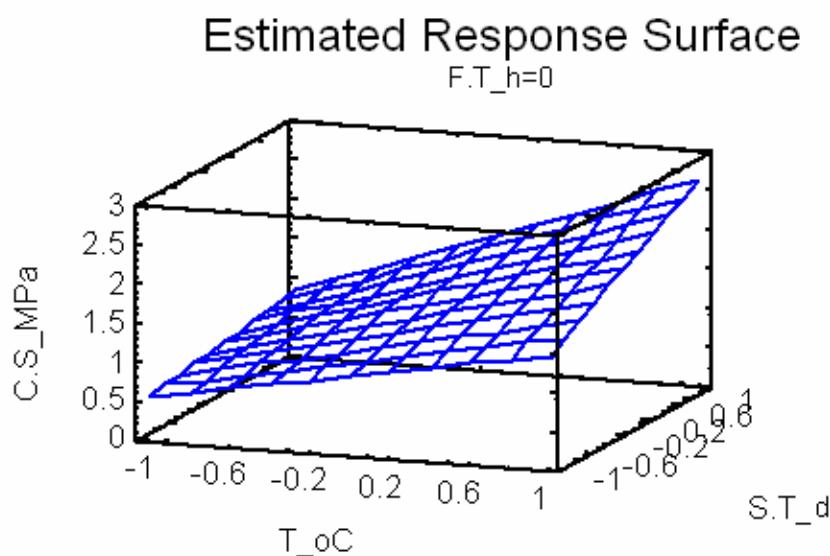
Το μήκος της κάθε ράβδου του διαγράμματος δηλώνει συνήθως την τιμή ή την συχνότητα που αντιπροσωπεύει η ράβδος. Ο άξονας Y δείχνει τις εκτιμούμενες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις, ενώ ο άξονας X δηλώνει τις κανονικοποιημένες επιδράσεις (όπως και στο σχήμα 5.5) οι οποίες είναι ισοδύναμες με τις τιμές-t που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με βάση τους στατιστικούς πίνακες για την κάθε επίδραση και αλληλεπίδραση.

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

Από το διάγραμμα Pareto συμπεραίνεται επίσης ότι οι παράγοντες με τις μεγαλύτερες επιδράσεις είναι η θερμοκρασία (B) και ο χρόνος γήρανσης (C), ενώ μόνο η αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραμέτρων θεωρείται σημαντική. Η επίδραση του παράγοντα A (διάρκεια θέρμανσης) θεωρείται ως λίγο σημαντική, ενώ οι αλληλεπιδράσεις AB και AC θεωρούνται ως ασήμαντες.

Τα διαγράμματα επιφάνειας απόκρισης είναι χρήσιμα για τον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης των παραγόντων πάνω στην μεταβλητή απόκρισης και για τον

εντοπισμό των βέλτιστων περιοχών. Μπορούν να εμφανίζονται με 2 μορφές. Το σχήμα 5.7 είναι ένα διάγραμμα αλληλεπιδράσεων για τους 2 από τους 3 παράγοντες (B και C) που επιδρούν στην μεταβλητή απόκρισης. Επιλέχθηκαν αυτοί οι 2 παράγοντες γιατί τόσο η επίδρασή τους όσο και η αλληλεπίδρασή τους θεωρούνται σημαντικές. Οι τιμές που λαμβάνουν οι άξονες X και Y αντίστοιχα είναι από το χαμηλότερο επίπεδο (-1) έως το υψηλότερο (+1). Όπως προκύπτει λοιπόν από το διάγραμμα αυτό η αλληλεπίδραση BC είναι σημαντική και θετική, γεγονός που σημαίνει ότι αύξηση της τιμής του κάθε παράγοντα από το χαμηλότερο στο υψηλότερο επίπεδο επιδρά θετικά στην αύξηση της απόκρισης (αντοχής σε θλίψη).

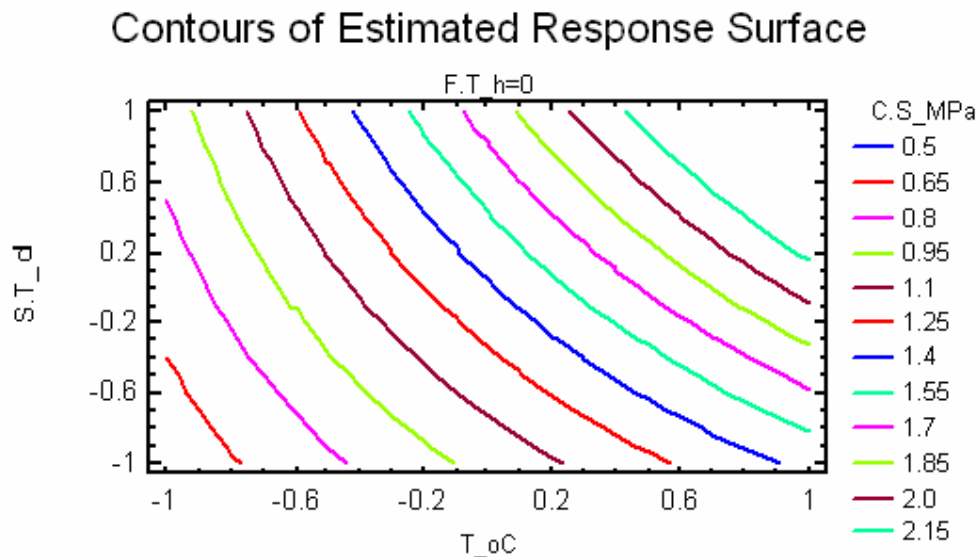


Σχήμα 5.7: Τρισδιάστατο διάγραμμα επιφάνειας απόκρισης

Το σχήμα 5.8 απεικονίζει την αλληλεπίδραση των παραγόντων θερμοκρασία (B) και χρόνος γήρανσης (C), πάνω στη μεταβλητή απόκρισης υπό μορφή ισοϋψών (καμπυλών ίσων τιμών απόκρισης). Κάθε ισοϋψής απεικονίζει τους συνδυασμούς των 2 παραγόντων οι οποίοι δίνουν μια συγκεκριμένη τιμή στην μεταβλητή απόκρισης, ενώ ο τρίτος παράγοντας παραμένει σταθερός στην κεντρική του τιμή (σταθερός διατηρήθηκε ο παράγοντας ο οποίος παρουσιάζει την μικρότερη επίδραση πάνω στην μεταβλητή απόκρισης, δηλαδή ο παράγοντας A).

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα προκύπτει επίσης ότι η επίδραση του παράγοντα B (θερμοκρασία) είναι σαφώς περισσότερο σημαντική από την επίδραση του παράγοντα C (χρόνος γήρανσης). Είναι φανερό ότι εάν ο παράγοντας B υπερβεί ελάχιστα το σημείο 0 της κλίμακας -1 + 1, η αντοχή που αποκτά το δοκίμιο είναι 1,1 MPa ακόμη και στην περίπτωση που ο παράγοντας C βρίσκεται στο χαμηλότερό του

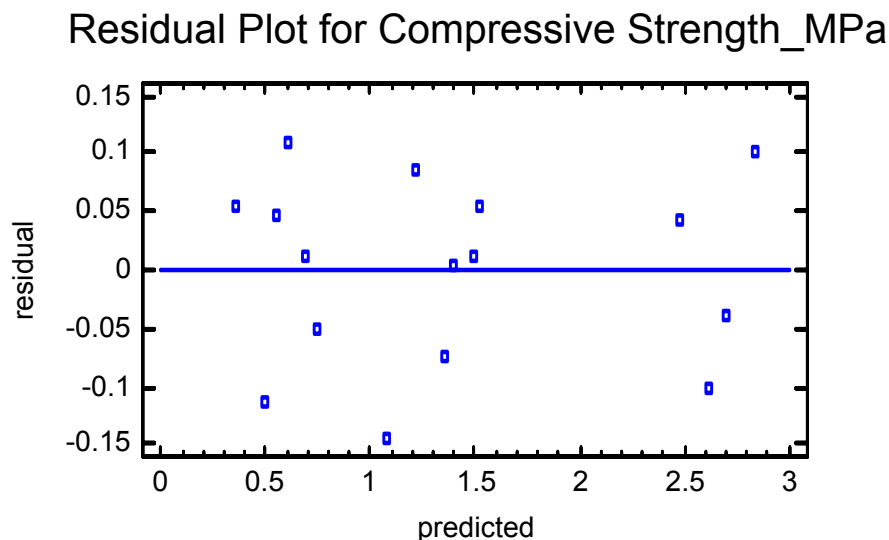
επίπεδο (-1). Αντίστοιχα, για να αποκτήσει το δοκίμιο την μέγιστη τιμή αντοχής θα πρέπει ο παράγοντας B να λάβει την υψηλότερη τιμή (επίπεδο +1), ενώ ο παράγοντας C θα πρέπει απλώς να βρίσκεται λίγο πάνω από την μέση τιμή του στην κλίμακα -1 +1.



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα ισοϋψών εκτίμησης απόκρισης

Τέλος, το διάγραμμα 5.9 παρουσιάζει την γραφική παράσταση των υπολοίπων συναρτήσει των προβλεπόμενων τιμών, όσον αφορά στην μεταβλητή απόκρισης. Κάθε μη τυχαίος σχεδιασμός μπορεί να είναι μια ένδειξη ότι το μοντέλο που έχει επιλεγεί δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα. Το διαγνωστικό διάγραμμα, λοιπόν, είναι χρήσιμο στην ανίχνευση των περιοχών ετερογένειας (heteroscedasticity), δηλαδή των περιοχών όπου οι μετρήσεις διαφοροποιούνται σημαντικά (παρουσιάζονται ανωμαλίες) σε σχέση με αυτές που μετρώνται σε άλλες περιοχές. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι στη μεταλλουργία διαφοροποιήσεις στη σύσταση του μεταλλεύματος μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στις μεταλλουργικές καμίνους, οι οποίες έχουν σχεδιαστεί να λειτουργούν για μια συγκεκριμένη σύσταση τροφοδοσίας. Επιπλέον, διαφοροποιήσεις στη διαπερατότητα ενός ρεζερβουάρ πετρελαίου έχει επιπτώσεις στην αποτελεσματικότητα πολλών μεθόδων άντλησης. Στην κλασσική γεωστατιστική για τον εντοπισμό τέτοιων ανωμαλιών ως προς τη μέση τιμή μιας μεταβλητής και την τυπική της απόκλιση, χρησιμοποιείται η στατιστική του κινούμενου μέσου. Η περιοχή χωρίζεται σε πλαίσια (παράθυρα) ίσου μεγέθους και τα δεδομένα κάθε πλαισίου αναλύονται στατιστικά.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ετερογένεια σχετίζεται με τις τιμές που αναμένονται όταν μεταβάλλεται η διασπορά και η μέση τιμή μιας εξαρτημένης μεταβλητής. Αν τα σημεία σχηματίζουν ένα χοανοειδές σχήμα, αυτό αποτελεί ένδειξη σημαντικής ετερογένειας. Η διακύμανση των υπολοίπων διαφοροποιείται όταν αλλάζουν οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής. Εάν το μοντέλο είναι ικανοποιητικό τότε τα υπόλοιπα θα πρέπει να έχουν ικανοποιητικό εύρος και διασπορά όπως φαίνεται να ισχύει στο σχήμα 5.9. Η οριζόντια γραμμή στο κέντρο του διαγράμματος προσδιορίζει τη μέση τιμή του εύρους των τιμών των υπολοίπων.



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα εκτιμώμενων τιμών - υπολοίπων

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

$$Y: 1,38 + (1,33/2)*X_2 + (0,78/2)*X_3 + (0,44/2)*X_2*X_3 \quad [5.5]$$

Όπου:

Y: απόκριση

1,38: μέση τιμή αντοχής

1,33: κύρια επίδραση B

0,78: κύρια επίδραση C

0,44: αλληλεπίδραση BC

X_1 , X_2 και X_3 : -1 ή +1, ανάλογα με το επίπεδο που εξετάζεται κάθε παράγοντας A, B ή C.

Οι τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση αυτή συμφωνούν σχεδόν πλήρως με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας την εξίσωση αυτή μπορεί να εκτιμηθούν με μεγάλη ακρίβεια οι αναμενόμενες αντοχές των γεωπολυμερών που σχηματίζονται ανάλογα με τα επίπεδα των παραγόντων θερμοκρασία και χρόνος γήρανσης. Ο χρόνος θέρμανσης όπως προκύπτει (με βάση τα επίπεδα που επιλέχθηκαν) δεν έχει καμία σημαντική επίδραση στην αποκτώμενη αντοχή των τελικών δοκιμίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

6.1 Γενικά

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

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

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

6.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις

Η ορυκτολογική ανάλυση αντιπροσωπευτικών γεωπολυμερών (δοκιμίων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1) έγινε μετά από λειοτρίβησή τους, με XRD. Σκοπός της ανάλυσης αυτής, παρά την αδυναμία της μεθόδου, όπως προαναφέρθηκε ήταν να προσδιορισθούν νέες φάσεις, φάσεις που εξαφανίζονται και να γίνουν κάποιες υποθέσεις των μηχανισμών γεωπολυμερισμού. Χαρακτηριστικά διαγράμματα ακτιναναλύσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2. Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD της σκωρίας.

Πίνακας 6.1: Δοκίμια που αναλύθηκαν με XRD

Χρώμα απεικόνισης	Παραμονή στο φούρνο (h)	Θερμοκρασία έψησης (°C)	Χρόνος στερεοποίησης (d)
	48	60	28
	24	40	7
	48	60	7
	48	80	7

Τα διαγράμματα 6.1, 6.2 προέκυψαν από το λογισμικό Diffrac Plus και στη συνέχεια πιστοποιήθηκαν οι υπάρχουσες ορυκτές φάσεις. Στην σκωρία διαπιστώθηκαν οι εξής ορυκτές φάσεις:

- Μικτά οξειδία μαγνησίου - αλουμινίου - σιδήρου, Magnesium Aluminum Iron Oxide [$\text{MgAl}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$], 36.1%
- Χαλαζίας - Quartz low [SiO_2], 32.6%
- Οξείδιο του χρωμίου - Chromium Oxide [$\text{CrO}_{0.87}$], 10.7%
- Χριστοβαλίτης, Cristobalite lpha-synthetic [SiO_2], 20.6%

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η σκωρία έχει τυπική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στην οποία τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά είναι ο χαλαζίας, τα οξειδία του χρωμίου και τα μικτά οξειδία μαγνησίου - αλουμινίου - σιδήρου.

Σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκαν σχεδόν οι ίδιες ορυκτολογικές φάσεις, με κύριο χαρακτηριστικό τον δευτερογενή σχηματισμό του σοδάλιθου, του οποίου ο σχηματισμός φαίνεται ότι ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο σοδάλιθος σχηματίζεται κυρίως σε πετρώματα νεφελινικών συηγιτών και φωνολίθων, όπως επίσης σε μετασωματωμένα ασβεστολιθικά πετρώματα και σε κοιλότητες όπου έχει αποτεθεί ηφαιστειακό υλικό.

Πιο αναλυτικά οι ορυκτολογικές φάσεις των δοκιμίων είναι:

- Magnesium Aluminum Iron Oxide [$\text{MgAl}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$]
- Quartz low [SiO_2]
- Sodium Iron Oxide [NaFeO_2]
- Sodium Aluminum Oxide [$\text{Na(AlO}_2\text{)}$]
- Kaolinite [$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$]

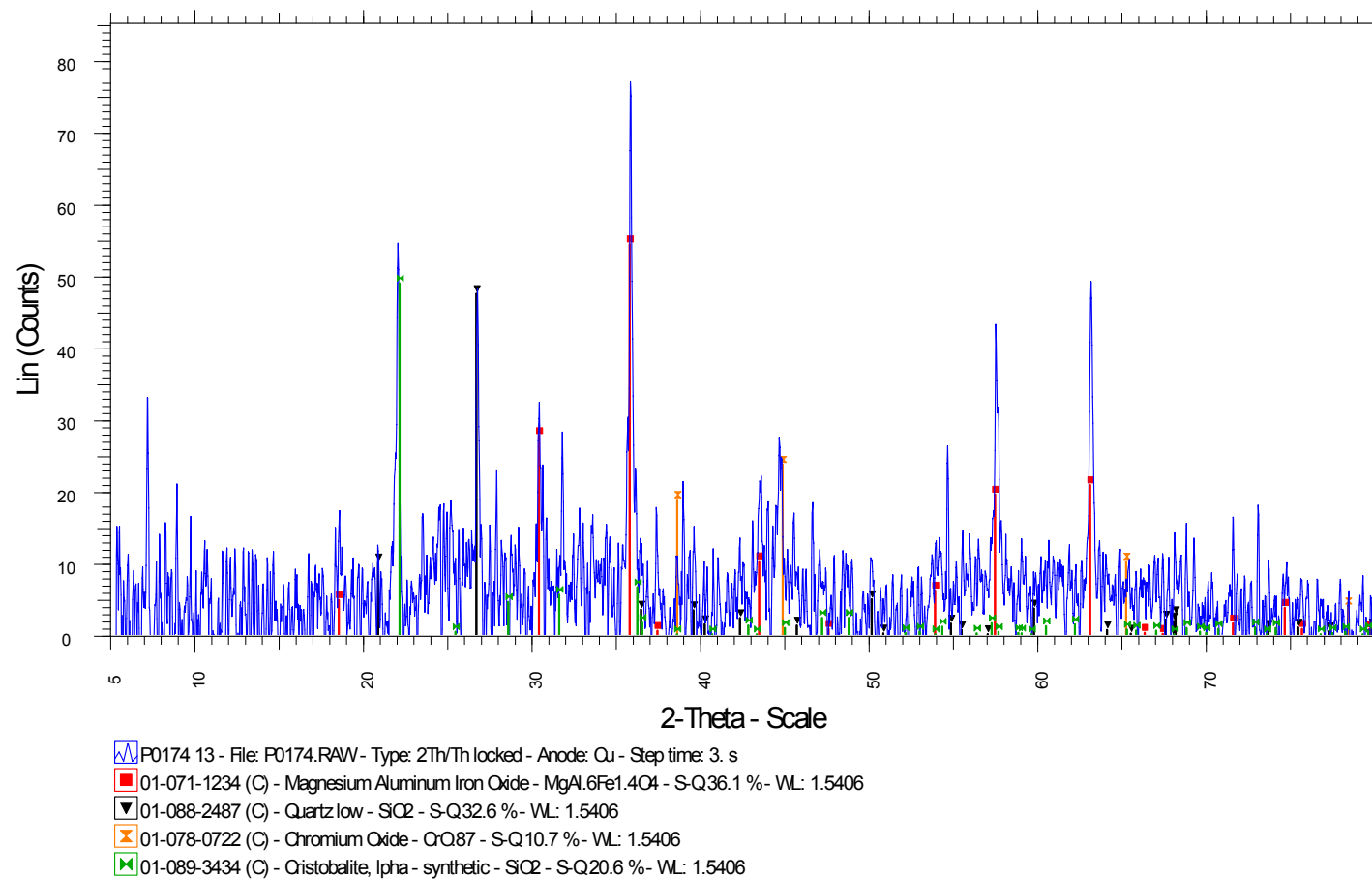
- Sodalite, syn $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Από τις αναλύσεις αυτές προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα μικτά οξείδια μαγνησίου - αλουμινίου - σιδήρου προέρχονται από τη σκωρία και δεν έχουν αντιδράσει (ή διαλυτοποιηθεί) σε σημαντικό βαθμό από το NaOH, όπως αναμένεται.
- Ο χαλαζίας προέρχεται κυρίως από τη σκωρία.
- Οι ενώσεις οξείδιο νατρίου-σιδήρου, NaFeO_2 , και οξείδιο νατρίου-αργιλίου, $\text{Na}(\text{AlO}_2)$, προέκυψαν από την μερική αντίδραση των οξειδίων του σιδήρου και την διαλυτοποίηση του καολινίτη με το NaOH αντίστοιχα.
- Ο καολινίτης είναι αυτός που δεν αντέδρασε κατά τις αντιδράσεις σχηματισμού γεωπολυμερών.
- Ο σοδάλιθος είναι ένα σπάνιο ορυκτό το οποίο συμμετέχει σε σχηματισμό πετρωμάτων. Ο κλασσικός χημικός του τύπος είναι $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$, και είναι το μόνο ορυκτό της οικογένειας των αστριοειδών το οποίο περιέχει χλώριο. Ο συνθετικός σοδάλιθος, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, ο οποίος ανιχνεύτηκε στα γεωπολυμερή που σχηματίστηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής περιέχει OH αντί Cl στο πλέγμα του όπως επίσης και H_2O . Τα ιόντα υδροξυλίων προέρχονται από το NaOH το οποίο αντιδρά τόσο με τον καολινίτη όσο και με το Na_2O από το πυκνό διάλυμα $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση

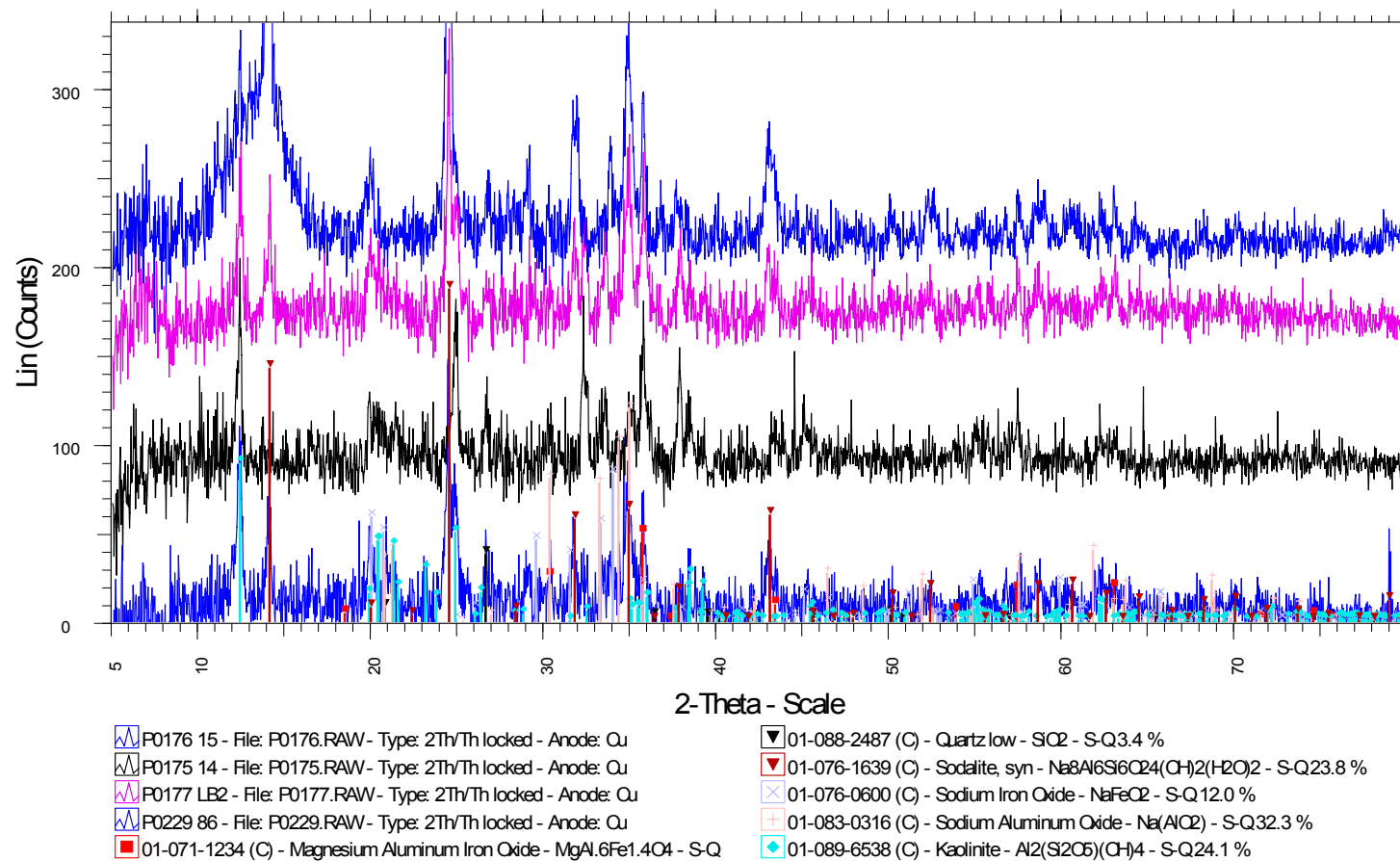


Ο σοδάλιθος αποτελεί βασικό συστατικό της απόκτησης αντοχής στα γεωπολυμερή, λαμβάνοντας υπόψη ότι η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs (όταν περιέχει Cl) κυμαίνεται μεταξύ 5,5 - 6 αλλά και επειδή λειτουργεί ως συνδετικό υλικό (τσιμέντο) μεταξύ των αδρανών κόκκων. Αναφέρεται για λόγους σύγκρισης ότι η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



P0174 13

Σχήμα 6.1: Ανάλυση XRD δείγματος σκωρίας



P0176 15

Σχήμα 6.2: Ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερών (Πίνακας 6.1)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι είναι εφικτή η σύνθεση γεωπολυμερών από απόβλητα μεταλλουργικής βιομηχανίας και ειδικότερα από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, οι οποίες παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στη χώρα μας. Συνεπώς είναι δυνατή η αξιοποίηση των αποβλήτων αυτών και η παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας με ιδιότητες παραπλήσιες ή ακόμη και καλύτερες από αυτές του τσιμέντου. Βέβαια, η παραγωγή εμπορεύσιμων προϊόντων απαιτεί περαιτέρω έρευνα ώστε να βελτιστοποιηθούν η διεργασία παραγωγής και οι ιδιότητές τους και να διερευνηθούν σε μεγαλύτερη έκταση οι μηχανισμοί γεωπολυμερισμού.

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτείται πολύ καλή ανάμιξη της σκωρίας με καολινίτη, διαλύματα NaOH (8.3 N) και Na₂O.SiO₂, χύτευση του πολφού σε ειδικές μήτρες και θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η % κ.β. περιεκτικότητα της σκωρίας στο αρχικό μίγμα είναι πολύ υψηλή, 65%.

Η εκτέλεση των πειραμάτων έγινε με βάση στατιστικό σχεδιασμό 2³. Χρησιμοποιήθηκαν 3 παράγοντες, χρόνος θέρμανσης (παράγοντας A), θερμοκρασία (παράγοντας B) και χρόνος γήρανσης (παράγοντας C) σε 2 επίπεδα. Τα χαμηλά και υψηλά επίπεδα κάθε παράγοντα ήταν 24 και 48 ώρες, 60 και 80 °C και 7 και 28 ημέρες, αντίστοιχα. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιελάμβανε υπολογισμό των κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων στην αντοχή σε θλίψη των προκυπτόντων γεωπολυμερών.

Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι οι παράγοντες με την μεγαλύτερη επίδραση στην τελική αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη είναι η θερμοκρασία (παράγοντας B) και ο χρόνος γήρανσης (παράγοντας C). Επιπλέον, μόνο η αλληλεπίδραση των παραγόντων B και C θεωρείται στατιστικά σημαντική. Οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των άλλων παραγόντων θεωρούνται ως στατιστικά μη σημαντικές.

Η μεγαλύτερη αντοχή των δοκιμίων προέκυψε κατά τις πειραματικές συνθήκες με τους παράγοντες στα υψηλότερα επίπεδα και φτάνει τα 2,94 MPa.

Ορυκτολογικές αναλύσεις των προκυπτόντων γεωπολυμερών προσδιορίζουν τον σχηματισμό σοδάλιθου, ο οποίος ως ορυκτό που συμμετέχει στο σχηματισμό πετρωμάτων θεωρείται ότι συμβάλλει σημαντικά στην απόκτηση της τελικής αντοχής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί την πρώτη πειραματική διερεύνηση στη χώρα μας σύνθεσης γεωπολυμερών υλικών από απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας και ειδικότερα από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου.

Περιελάμβανε την μελέτη παραμέτρων όπως θερμοκρασία έψησης, χρόνος έψησης και διάρκεια γήρανσης. Η επίδραση των παραμέτρων αυτών, όπως και η αλληλεπίδρασή τους, προσδιορίσθηκε με χρήση παραγοντικού σχεδιασμού.

Για την βελτίωση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών προτείνεται όπως στη συνέχεια μελετηθούν:

- Η διεξοδική επίδραση των ποσοστών ανάμιξης των προσθετικών υλικών
- Η επίδραση της κοκκομετρίας των αποβλήτων
- Η χρήση εναλλακτικών αντιδραστηρίων (π.χ ΚΟΗ αντί ΝΑΟΗ)
- Η αναλυτικότερη επίδραση των παραμέτρων που ήδη μελετήθηκαν

Επιπλέον, για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού νέων φάσεων προτείνεται η χρήση τεχνικών όπως η IR και η ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Τέλος για την μελέτη της εκχυλισιμότητας πιθανών επικίνδυνων συστατικών που περιέχονται στα αρχικά απόβλητα, με παράλληλη μελέτη της γεωχημικής σταθερότητας και της μεταβολής άλλων φυσικών τους ιδιοτήτων (π.χ αντοχή σε θλίψη, διαπερατότητα, διόγκωση, θρυμματισμός κ.ά), όταν αυτά εκτεθούν σε διάφορα περιβάλλοντα, προτείνεται όπως μελετηθούν (CGSB, 1987):

- Η αντοχή σε προσβολή με ισχυρά οξέα ή σε ήπιες συνθήκες (pH 3, 5 και 7)
- Η αντοχή σε προσβολή με διαλύματα που προσομοιώνουν διάθεση σε θαλάσσιο περιβάλλον (π.χ $MgCl_2$, αραιό HCl)
- Η αντοχή σε προσβολή με θειικά διαλύματα (ASTM, 1995)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο αναπληρωτής καθηγητής Κων/νος Κομνίτσας αισθάνεται την υποχρέωση να ευχαριστήσει θερμά το Κοινωφελές Ίδρυμα «Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης» για την μερική χρηματοδότηση της πρωτοποριακής αυτής έρευνας. Η χρηματοδότηση αυτή έλαβε χώρα στα πλαίσια του χρηματοδοτούμενου από το Ίδρυμα ερευνητικού προγράμματος «Πρόληψη ρύπανσης υπογείων υδάτων από υγρά απόβλητα μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων με χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών».

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

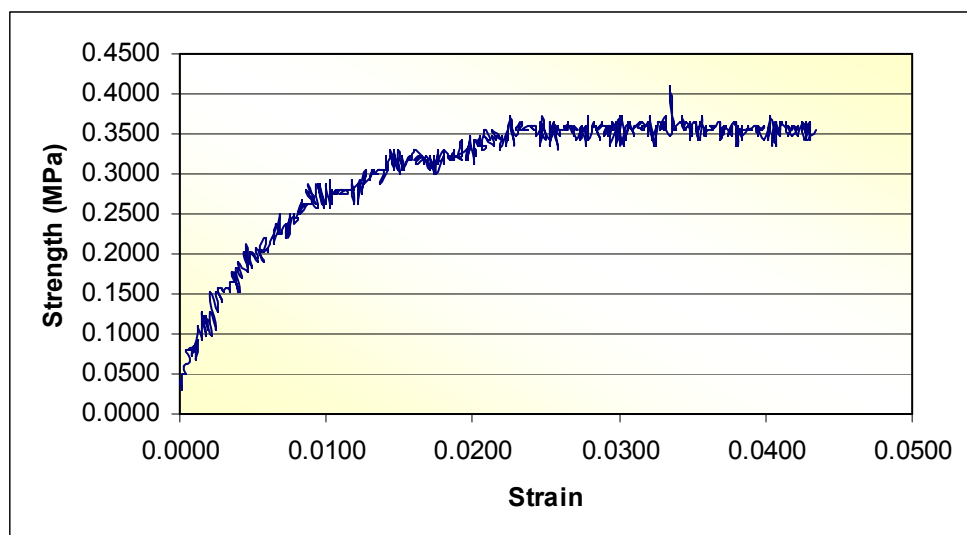
1. Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σ. (1983). Χρήση του παραγοντικού σχεδιασμού στον μεταλλουργικό πειραματισμό, *Μεταλλειολογικά – Μεταλλουργικά Χρονικά*, **54**, 51-54.
2. Agatzini – Leonardou, S. (1984). Factorial designs in the strategy of chemical experimentation, *Mineral Wealth*, **32**, 37-48.
3. Κατσαμάκης Β. (2002), Πρότυπα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης στη Μεταλλουργική Βιομηχανία, Διπλωματική Εργασία, Σχολή ΜΜ-ΜΜ Ε.Μ.Π.
4. Κωστάκης Γ. (1988). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
5. Λογοθέτης Ν. (1992). Μάνατζμεντ Ολικής Ποιότητας, Έκδοση Prentice Hall International (UK) Ltd, Αθήνα.
6. Ταγαράς Γ.Ν. (2001). Στατιστικός Έλεγχος Ποιότητας, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

Ξενόγλωσση

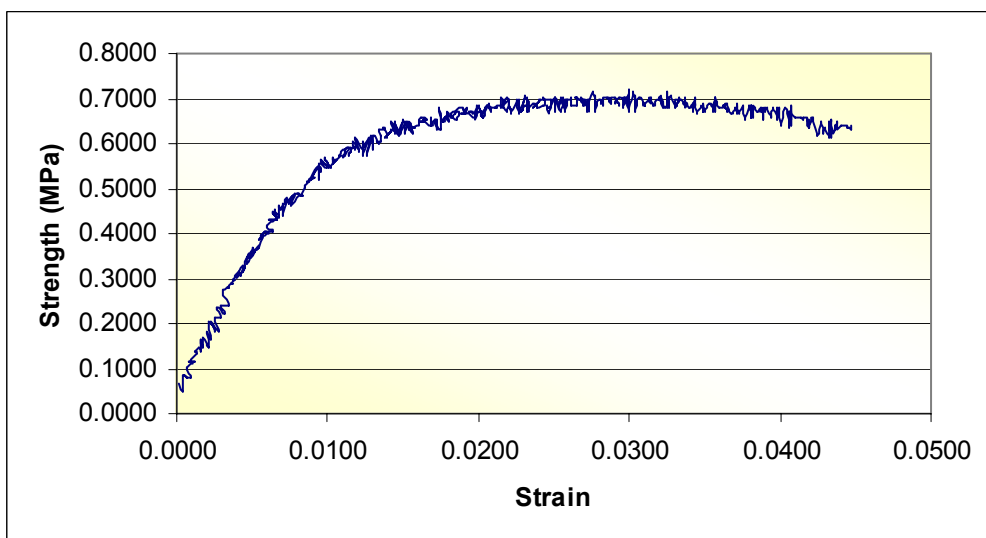
1. Ahn, J.S., C.M. Chon, H.S. Moon, K.W. Kim, (2003). Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems, *Water Research*, 37(10), 2478-2488.
2. ASTM (1995). Standard, Standard Test Method for Length Change in Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, Designation: C1012-95a, Vol. 04.01.
3. Box, G.E.P, W.G Hunter, J.S. Hunter, (1978). Statistics for Experimenters, John Wiley, New York.
4. Canadian General Standard Board, CGSB (1987). Leachate Extraction Procedure, 164-GP-1 MP.
5. Cheng, T.W., J.P. Chiu, (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering*, **16**, 205-210.
6. Davidovits, J., M. Morris, (1987). The Pyramids: An Enigma solved. Hippocrene Books Inc., New York.
7. Davidovits, J., (1988a). Ancient and modern concretes: What is the real difference?, *Concrete International*, **9**, 23-35.
8. Davidovits, J., M. Davidovics, (1988b). Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**, 835-842.
9. Davidovits, J., D.C. Comrie, J.H. Paterson, D.J. Ritcey, (1990). Geopolymeric concretes for environmental protection, *Concrete International*, 30-40.
10. Davidovits, J., (1994). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, *J. Materials Education*, **16**, 91-139.
11. Davidovits, J., (1999). Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: Proc. 2nd International Conference Geopolymere '99, 9-39.

12. van Jaarsveld, J.G.S, J.S.J. van Deventer, L. Lorenzen, (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, *Minerals Engineering*, **10**(7), 659-669.
13. van Jaarsveld, J.G.S, J.S.J. van Deventer, A. Schwartzman, (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering*, **12**(1), 75-91.
14. STATGRAPHICS Plus 5, A Manugistics Product (2000), Reference Manual, Manugistics Inc., U.S.A.
15. Swanepoel, J.C, C.A. Strydom, (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*, **17**, 1143-1148.
16. Wilkin, R.T., M.S. McNeil, (2003). Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage, *Chemosphere*, **53**(7), 715-725.
17. Xu, H., J.S.L. van Deventer, (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *Int. J. Miner. Process.*, **59**, 247-266.
18. http://www.nationalslagassoc.org/NSA_Home.html
19. <http://www.minsocam.org/>
20. <http://www.geopolymer.org>

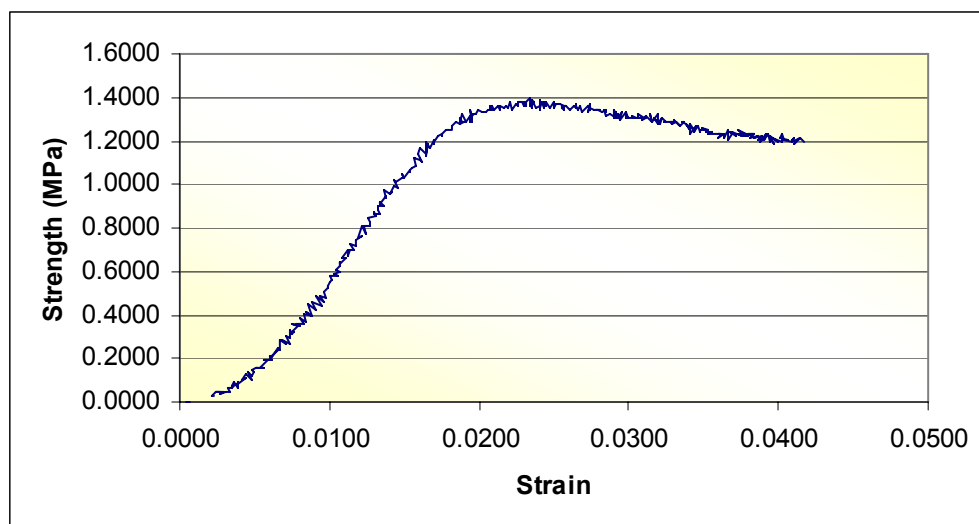
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



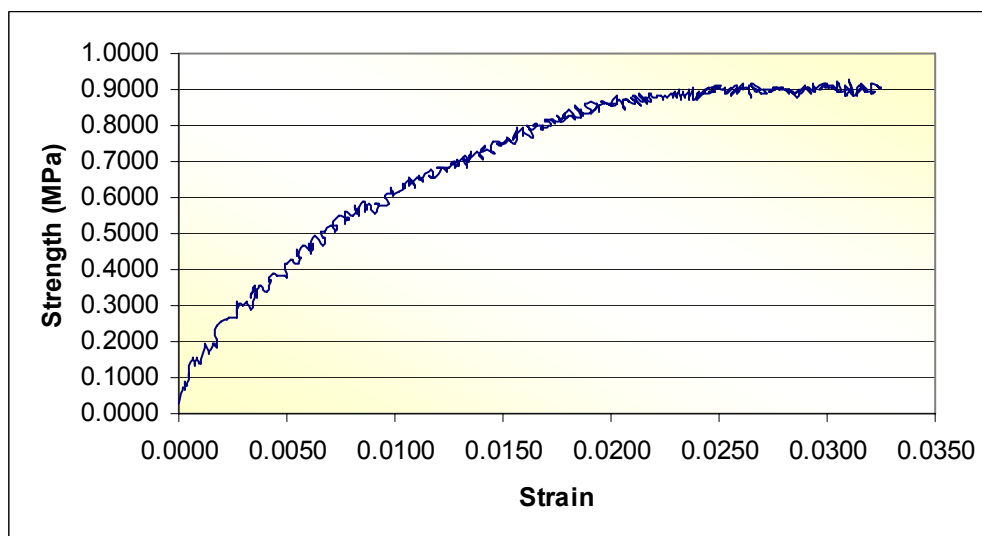
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 1)



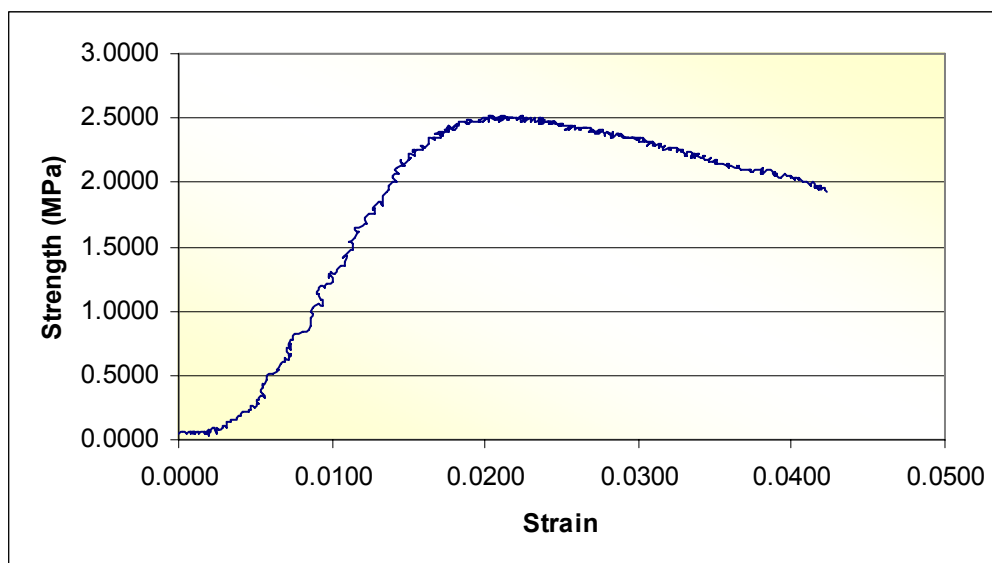
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 2)



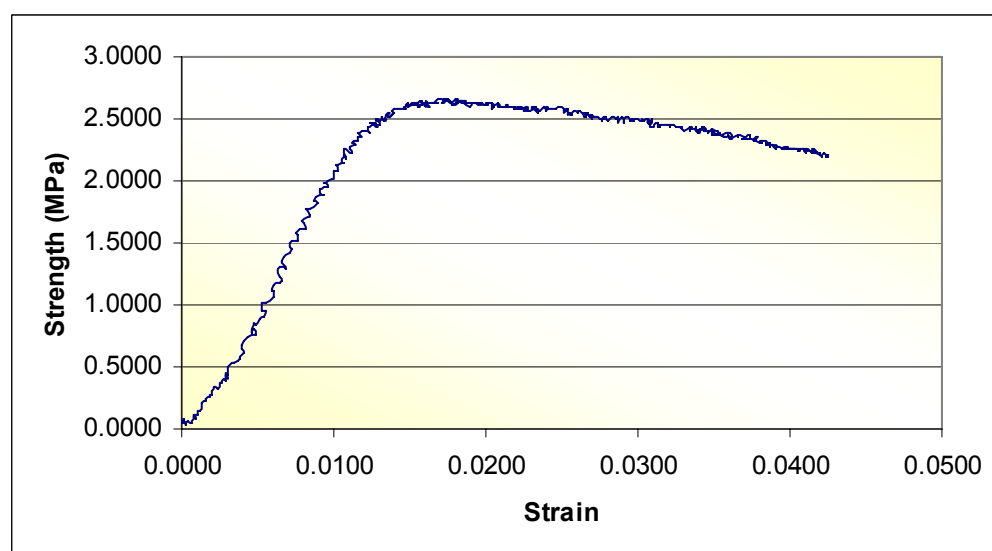
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 3)



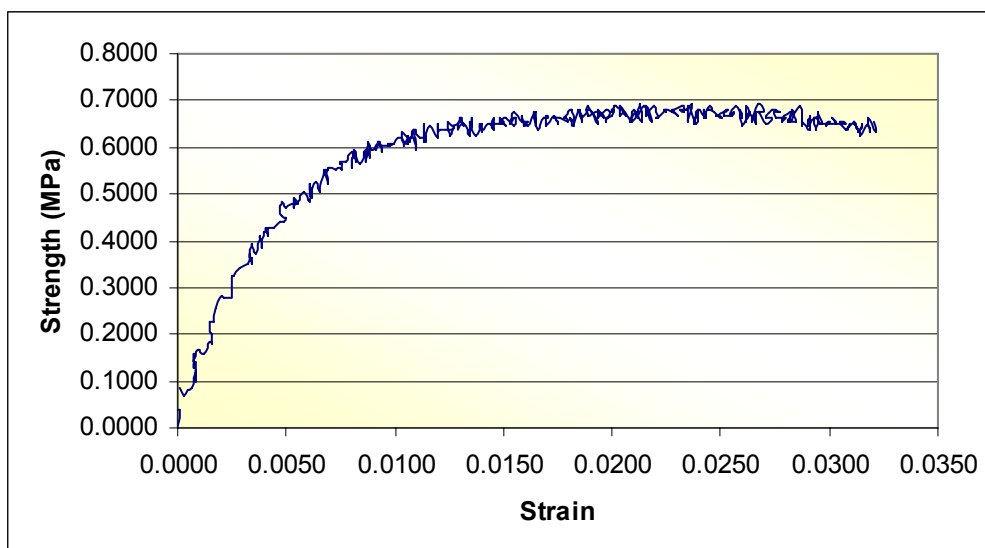
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 6)



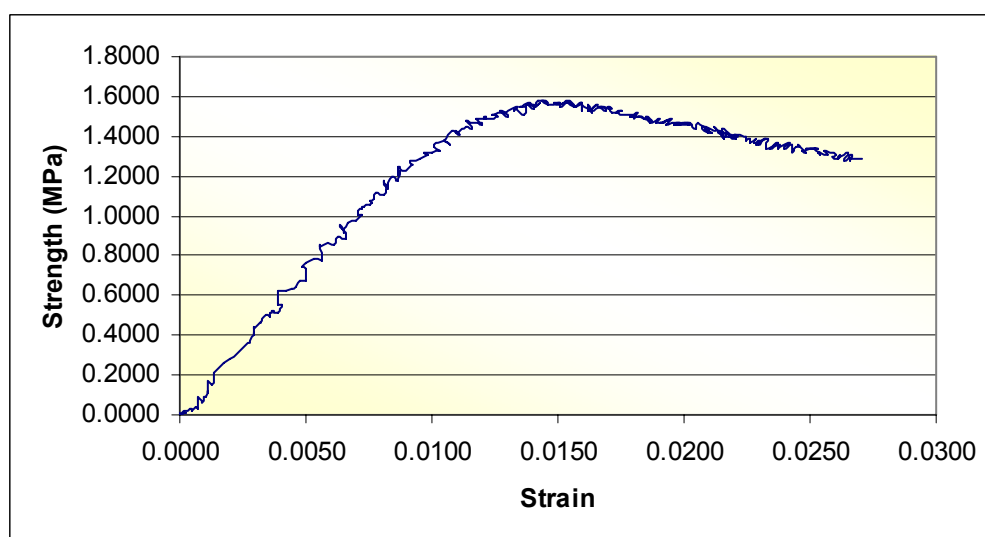
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 7)



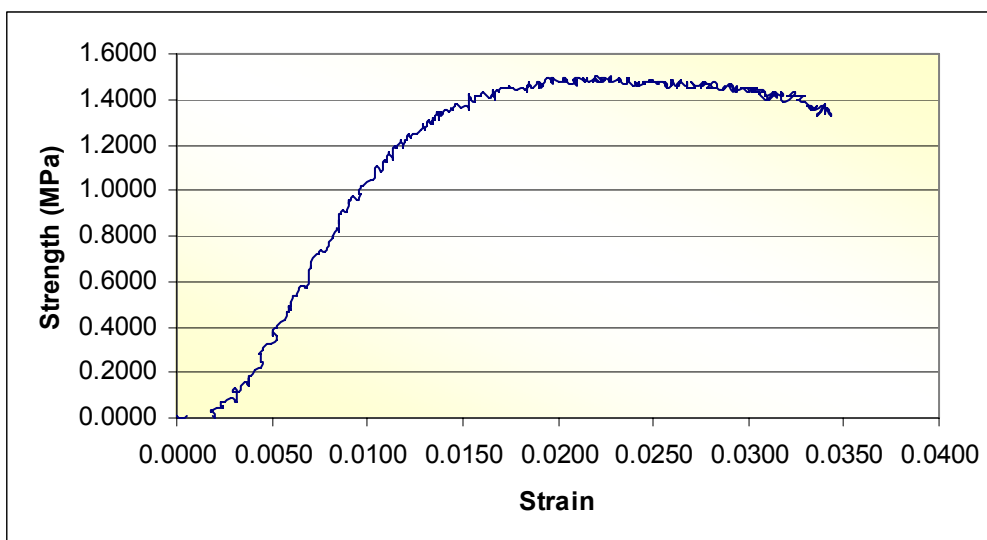
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 8)



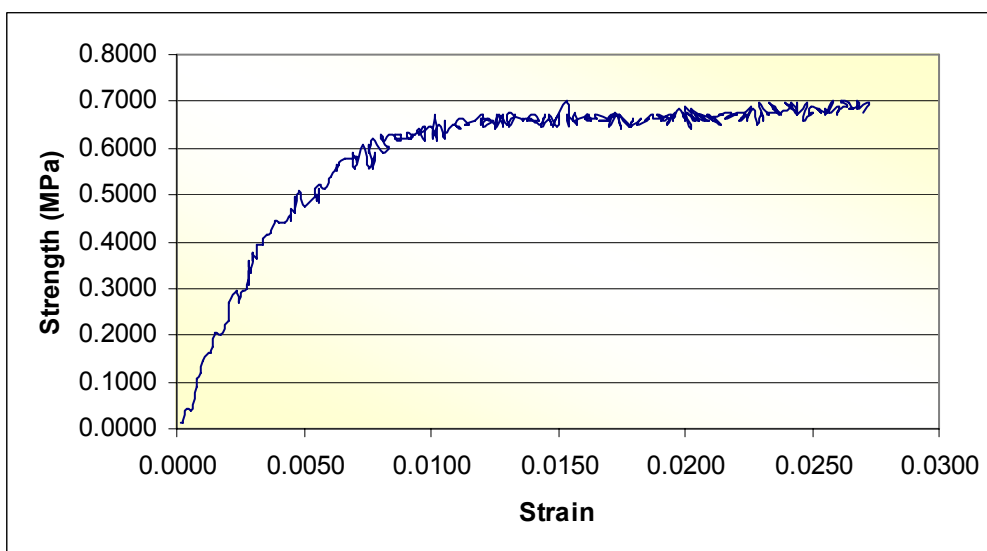
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 10)



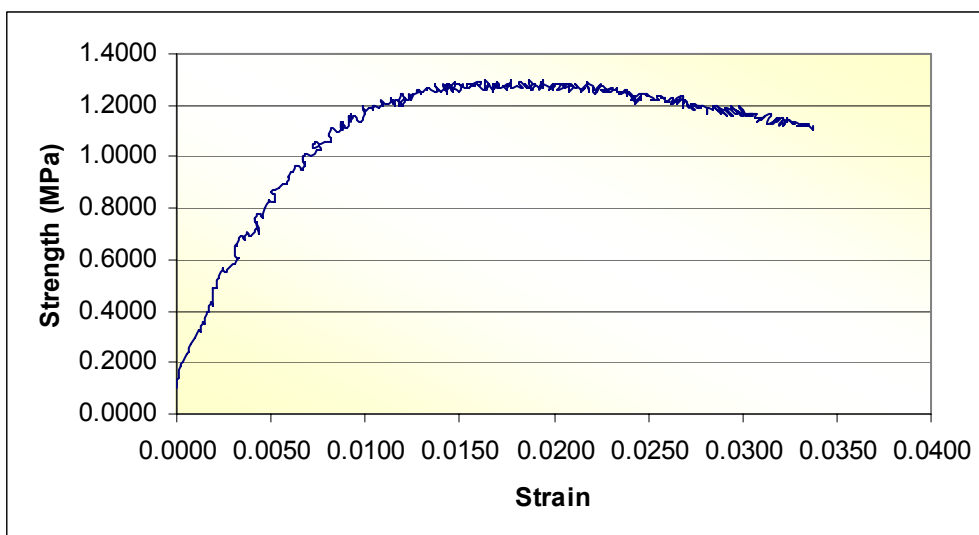
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 11)



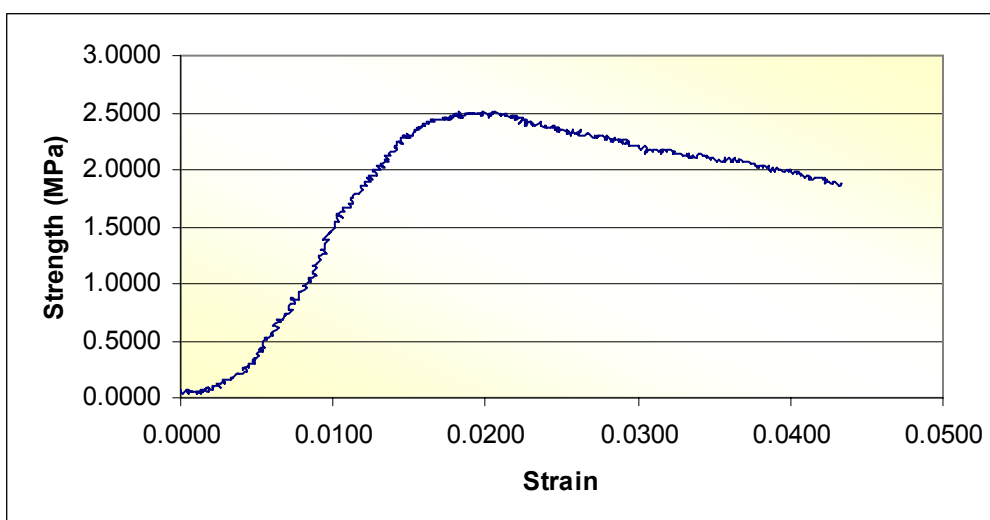
Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 12)



Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 13)



Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 14)



Διάγραμμα Αντοχής σε Θλίψη - Παραμόρφωσης (Δοκίμιο 15)