



Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
Πολυτεχνείου Κρήτης Μεταπτυχιακή διατριβή

Θέμα: «Επίδραση προσθέτων στη σύνθεση ανόργανων
πολυμερών»

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Καθ. Κ. Κορνίτσας (επιβλέπων)

Καθ. Ν. Βαρότσης

Καθ. Γ. Χρησιτίδης

Δέδε Κυριακή
Διπλ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Μάρτιος, 2013
Χανιά

Περιεχόμενα	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
Εισαγωγή – Αντικείμενο διατριβής	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	9
ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	9
2.1 Ιστορική αναδρομή	9
2.2 Φύση και δομή των γεωπολυμερών	12
2.3 Χημεία των γεωπολυμερών	14
2.3.1 Βασική δομική μονάδα πυριτικών ορυκτών και ανόργανων πολυμερών	14
2.3.2 Στάδια γεωπολυμερισμού.....	16
2.4 Παράγοντες επίδρασης στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών	20
2.4.1 Ο ρόλος των αλκαλίων.....	21
2.4.2 Ο ρόλος του μοριακού λόγου Si/Al	23
2.4.3 Ο ρόλος της θερμοκρασίας.....	24
2.4.4 Ο ρόλος της κοκκομετρίας	24
2.5 Γεωπολυμερή και ζεόλιθοι.....	24
2.6 Εφαρμογές των γεωπολυμερών	26
2.7 Γεωπολυμερή και περιβάλλον.....	28
2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των γεωπολυμερών	30
Πλεονεκτήματα.....	30
Μειονεκτήματα	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	33
ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	33
3.1 Τσιμέντο	33

3.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά αδρανών	36
3.3 Γενικά στοιχεία για το σκυρόδεμα.....	36
3.4 Παραγωγή σκυροδέματος	38
3.5 Εκπομπές CO ₂ στην τσιμεντοβιομηχανία	40
3.6 Προτεινόμενες λύσεις	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	43
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	43
4.1 Γενικά	43
4.2 Επιλεγμένα μεταλλουργικά απόβλητα	44
4.2.1 Σκωρία σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag).....	44
4.2.2 Σκόνη περιστροφικών καμίνων (DRK)	47
4.2.3 Απόβλητα χαλυβουργίας-Σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (ESS)	48
4.2.4 Σκόνη χαλυβουργίας (SD)	50
4.3 Χρήσεις σκωριών.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	55
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	55
5.1 Εισαγωγή.....	55
5.2 Χαρακτηρισμός υλικών	55
5.2 Πρόσθετα υλικά	61
5.2.1 Καολινίτης	61
5.2.2 Χαλαζιακή άμμος.....	64
5.2.3 Γυαλί.....	64
5.3 Οργανικές ύλες	65
5.3.1 Guar.....	66
5.3.2 Chitosan	68
5.3.3 Xanthan.....	71
5.3.4 Sodium Alginate	72

5.3.5 Nanosilica	73
5.4 Εργαστηριακή μεθοδολογία.....	75
5.5 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	81
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	81
6.1 Γεωπολυμερισμός σκωρίας ηλεκτροκαμίνων	81
6.2 Γεωπολυμερισμός σκόνης περιστροφικών καμίνων	89
6.3 Σκόνη χαλυβουργίας.....	93
6.4 Σκωρία ηλεκτρικού τόξου	95
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	99
7.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103
Ελληνική	103
Ξένα	105
Εθνικοί Κανονισμοί.....	113
Websites	114

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνου, το χρονικό διάστημα μεταξύ Μαρτίου 2010-Μαρτίου 2013.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου αρχικά προς τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κομνίτσα καθώς και στην διδάκτορα του Τμήματος κα Ζαχαράκη Δήμητρα, τόσο για την ανάθεση αυτού του τόσο ενδιαφέροντος επιστημονικού θέματος όσο και για την συνεχή επίβλεψη αλλά και παροχή γνώσεων και πληροφοριών επί του θέματος.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αγιουτάντη Ζαχαρία αλλά και τον κ. Μαυριγιαννάκη Στέλιο, για τον χρόνο που αφιέρωσαν ώστε να διεκπεραιωθούν οι μετρήσεις αντοχής των δοκιμίων μου.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω και στους Καθηγητές του Τμήματος κ.κ. Ν. Βαρότση και Γ. Χρηστίδη για τον χρόνο που διέθεσαν ώστε να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών Γ.Ν. Αγγελόπουλο, για το δείγμα μεταλλουργικής σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου καθώς και την Μεταλλευτική εταιρεία ΛΑΡΚΟ για το δείγμα της σκωρίας σιδηρονικελίου που μας παραχώρησαν.

Οι μεταλλουργικές βιομηχανίες αποτελούν σημαντικό οικονομικό κλάδο σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, όμως το ενδιαφέρον τους στρέφεται έντονα κυρίως στη διαδικασία της παραγωγής και όχι στην ασφαλή διάθεση των παραπροϊόντων που προκύπτουν από την παραγωγική διαδικασία (στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα).

Οι μεγάλες ποσότητες των αποβλήτων που προκύπτουν, πρέπει να διατεθούν είτε σε χερσαία είτε σε υδάτινα οικοσυστήματα με καταστροφικές συνέπειες για το περιβάλλον, όπως ρύπανση του αέρα, του εδάφους, των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων με βαρέα μέταλλα. Λόγω της ταχείας εκβιομηχάνισης των τελευταίων δεκαετιών έχει επέλθει υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος καθώς τα απόβλητα των βιομηχανιών προκαλούν:

- Αλλαγές στα υδρογεωλογικά συστήματα
- Ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων
- Ρύπανση της ατμόσφαιρας

Το είδος των μεταλλουργικών αποβλήτων, εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης που θα χρησιμοποιηθεί κατά την μεταλλουργική διεργασία. Ανεξάρτητα από τις φυσικές μορφές (στερεά, υγρά και αέρια), τα απόβλητα που παράγονται κατηγοριοποιούνται σε επικίνδυνα και ακίνδυνα. Όταν περιέχουν βαρέα τοξικά μέταλλα όπως αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, νικέλιο, μόλυβδο, χαλκό, υδράργυρο και ψευδάργυρο σε συγκεντρώσεις πάνω από το επιτρεπόμενο όριο, τότε χαρακτηρίζονται επιβλαβή για το περιβάλλον.

Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αναπτυχθεί ένα ολοκληρωμένο σχέδιο διαχείρισης αποβλήτων, όπως άλλωστε απαιτούν και οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί που επιβάλει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Για τους παραπάνω λόγους γίνεται όλο και πιο έντονη η ανάγκη ανάπτυξης νέων τεχνολογιών αξιοποίησης τόσο των μεταλλευτικών όσο και των μεταλλουργικών αποβλήτων.

Μέσω της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού πολλά παραπροϊόντα των μεταλλουργικών και μεταλλευτικών διεργασιών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν

ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υλικών κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές.

Τα γεωπολυμερή, έχουν την δυνατότητα χρήσης σε ορισμένους τομείς κυρίως αυτούς της αντικατάστασης τσιμέντου Portland, κεραμικών κ.α. Το όνομα «γεωπολυμερή» εφαρμόστηκε για πρώτη φορά την δεκαετία του 70 από τον Joseph Davidovits και χρησιμοποιείται διεθνώς μέχρι και σήμερα.

Η ιστορία των γεωπολυμερών, η φύση, η δομή καθώς και τα σημεία που μέχρι και σήμερα δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως σε σχέση με τον μηχανισμό τους, περιγράφονται αναλυτικά στο *Κεφάλαιο 2* της παρούσας εργασίας.

Στο *Κεφάλαιο 3* παρέχονται γενικές πληροφορίες όσον αφορά το τσιμέντο τύπου Portland και του σκυροδέματος, ώστε να καταστούν σαφή τα κοινά χαρακτηριστικά καθώς και οι διαφορές αυτών των υλικών σε σχέση με τα γεωπολυμερή.

Στο *Κεφάλαιο 4* γίνεται αναφορά στα απόβλητα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών διεργασιών στον Ελλαδικό χώρο και δίνεται περισσότερη έμφαση στην βιομηχανία παραγωγής σιδηρονικελίου. Η σκωρία σιδηρονικελίου που παράγεται ετησίως στην χώρα μας ανέρχεται σε 2 εκ. τόνους εκ των οποίων το 25% (500.000 τόνοι) της ποσότητας αυτής ανακυκλώνεται μέσω της εγχώριας βιομηχανίας τσιμέντου. Ένα ποσοστό 5% (100.000 τόνοι) της σκωρίας που παράγεται ετησίως πωλείται σε μονάδες αμμοβολής, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό διατίθεται κυρίως στη θάλασσα.

Στο *Κεφάλαιο 5* παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Γίνεται εκτενής αναφορά στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, στα πρόσθετα υλικά, στις συνθήκες σύνθεσης, στην παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης κ.α.

Τέλος, στο *Κεφάλαιο 6* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, αλλά και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, αποσκοπεί στην αξιοποίηση μεταλλευτικών-μεταλλουργικών αποβλήτων σε συνδυασμό με πρόσθετα υλικά, για την παραγωγή νέων δομικών υλικών.

2.1 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη αναφορά για την χρήση των ανόργανων πολυμερών, όπως είναι ευρύτερα γνωστά, γίνεται την δεκαετία του 1950 από τους Ουκρανούς Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko οι οποίοι τα χρησιμοποίησαν για την κατασκευή ενός κτηρίου μεγάλου ύψους στην πρώην Σοβιετική Ένωση.

Το υλικό που χρησιμοποίησαν για αυτή την κατασκευή ήταν ένα είδος τσιμέντου, βασισμένο σε αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών που περιείχαν ένυδρες ασβεστοπυριτικές και αργιλοπυριτικές φάσεις. Τέλος, τα αργιλοπυριτικά αυτά υλικά ονομάστηκαν και ως «soil silicates» (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Ο Γάλλος ερευνητής Joseph Davidovits, με αφορμή τις καταστροφικές πυρκαγιές στη Γαλλία κατά τα έτη 1970-1973, στόχευσε στο να κάνει έρευνα σχετικά με τη δημιουργία πυράντοχων υλικών. Η χρήση αλκαλικών και αργιλοπυριτικών υλικών για τη σύνθεση «γεωπολυμερών» με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του τσιμέντου, αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον ίδιο την δεκαετία του '70. Σε πολλά μέρη του κόσμου είναι επίσης γνωστές οι ονομασίες «αλκαλικοί ενεργοποιητές» και «ανόργανα πολυμερή».

Τα ανόργανα πολυμερή εμφανίζουν ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του παραδοσιακού τσιμέντου, αλλά με το επιπλέον πλεονέκτημα των κατά πολύ μειωμένων εκπομπών ρύπων του θερμοκηπίου, της αυξημένης χημικής αντίστασης αλλά και την δυνατότητα αξιοποίησης χρησιμοποίησης των αποβλήτων.

Η χρήση των ανόργανων πολυμερών στις σύγχρονες βιομηχανικές εφαρμογές είναι μια πρόσφατη εξέλιξη, η οποία γίνεται όλο και πιο δημοφιλής λόγω των τεχνικών αλλά και περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων που προσφέρει.

Με αυτό τον τρόπο, η τεχνολογία αυτή κατάφερε να μετατρέψει τόσο φυσικά ορυκτά όσο και βιομηχανικά απόβλητα σε συνεκτικά, συμπαγή υλικά τα οποία διαθέτουν πολύ καλές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι

ιδιότητες αυτές είναι εφάμιλλες ή και καλύτερες των αντίστοιχων υλικών που χρησιμοποιούνται κυρίως στον κατασκευαστικό τομέα.

Επιπρόσθετα, τα ανόργανα πολυμερή παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι αρκετών συμβατικών υλικών, τα σημαντικότερα των οποίων είναι το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών καθώς και οι ελάχιστες απαιτήσεις ενέργειας που απαιτούνται για την παραγωγή τους πράγμα που τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον (Duxson et al, 2007).

Από το 1996 και έπειτα, η ομάδα του Αυστραλού ερευνητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά αργιλό-πυριτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία γεωπολυμερών.

Ακολούθως, οι έρευνες εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων (ιπτάμενης τέφρας) με στόχο την παραγωγή υλικών που θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογές ειδικότερα στον κατασκευαστικό τομέα (Van Deventer et al, 2007).

Η μέθοδος με την οποία χτίστηκαν οι Αιγυπτιακές πυραμίδες είναι εδώ και χρόνια θέμα ενδιαφέροντος. Συμβατικές θεωρίες αναφέρουν ότι τα μπλοκ των πυραμίδων αποτελούνται από ασβεστόλιθο, κόπηκαν με ακρίβεια από παρακείμενα λατομεία και μεταφέρθηκαν στην θέση που βρίσκονται σήμερα (Kim et al, 2006).

Από την δεκαετία του '80 έως και σήμερα πολλοί επιστήμονες αναφέρουν ότι μερικά από τα μπλοκ που συνθέτουν τις πυραμίδες της Γκίζας στην Αίγυπτο δεν αποτελούνται από ασβεστόλιθο, αλλά από ένα συνθετικό μείγμα όπως το σκυρόδεμα.

Μια εναλλακτική, αλλά αμφιλεγόμενη θεωρία είναι αυτή του Davidovits, όπου αναφέρει ότι τα μπλοκ αποτελούνται από έναν τύπο σκυροδέματος το οποίο περιέχει ασβεστόλιθο από το οροπέδιο της Γκίζας, μαζί με καλιούχο ή νατριούχο πολυμερές το οποίο τοποθετήθηκε σε όγκους *in situ* (Davidovits, 1985;1988).

Ο Davidovits θεωρεί πως όλες οι άλλες θεωρίες επιδιώκουν μόνο μια τεχνική εξήγηση για τις πυραμίδες του οροπεδίου της Γκίζας, ενώ η δική του καλύπτει την οικοδόμηση όλων των πυραμίδων της Αιγύπτου που διήρκησε συνολικά 250 έτη.

Η έρευνά του διήρκησε 20 έτη, όπου εκτός από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποίησε για να διευκολύνει την μελέτη του, αποκρυπτογράφησε με ειδικούς Αιγυπτιολόγους κείμενα ώστε να μπορέσουν να συλλέξουν πληροφορίες για την κατασκευή των πυραμίδων.

Η θεωρία του βασίστηκε στο ότι το βασικό υλικό των πυραμίδων είναι ο ασβεστόλιθος. Η ανάλυση που έκανε ο Γερμανός γεωχημικός D.D. Klemm έδειξε ότι το 97% των μπλοκ των πυραμίδων, προέρχονται από μαλακό αργιλώδες ασβεστόλιθο ο οποίος βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή του οροπεδίου της Γκίζας (Davidovits, 2009).

Αναφέρεται επίσης ότι με τέτοιο υλικό κατασκευάστηκε το σώμα της, Σφίγγας (Σχήμα 2.1), ενώ το κεφάλι της με σκληρό ασβεστόλιθο ο οποίος είναι ανθεκτικός στη διάβρωση ακόμη και μετά από 4000 έτη (Davidovits, 2009).

Σύμφωνα με τον Αιγυπτιολόγο Lehner, οι Αιγύπτιοι χρησιμοποίησαν ένα είδος μαλακού και εύθρυπτου ασβεστόλιθου που δεν θα μπορούσε να απομονωθεί σε μπλοκ.

Επιπλέον, περιέχει συστατικά των γεωπολυμερών όπως ο καολινίτης, που ουσιαστικά χρησιμοποιείται ως «γεωλογική κόλλα» για να εξασφαλιστεί η γεωσύνθεση (Davidovits, 2009).



Σχήμα 2.1: «Η Σφίγγα»

Ο Davidovits ανέφερε μάλιστα, πως δεν ήταν απαραίτητο να θραυστεί αυτό το πέτρωμα, μιας και εύκολα με το νερό των πλημμυρών του Νείλου μπορούσε να αποσυνδεθεί και να δημιουργηθεί μια λάσπη ασβεστόλιθου. (Davidovits, 2009).

Αυτός ο πολφός μεταφερόταν σε κάδους και χυτευόταν σε καλούπια, τα οποία ήταν κατασκευασμένα από ξύλο, πέτρα ή και ακατέργαστο τούβλο, και εν συνεχεία εναποθέτονταν στην περιοχή που επιθυμούσαν. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα με την ονομασία «*pisé*» (Davidovits, 2009).

Έτσι σχηματίστηκαν ανθεκτικά μπλοκ, τα οποία αποτελούνταν τελικά από 90-95% ασβεστόλιθο και 5-10% από «γεωλογική κόλλα» (ένα υλικό γνωστό ως γεωπολυμερές) η σύνθεση της οποίας είναι αργιλοπυριτικής προέλευσης (Davidovits, 2009).

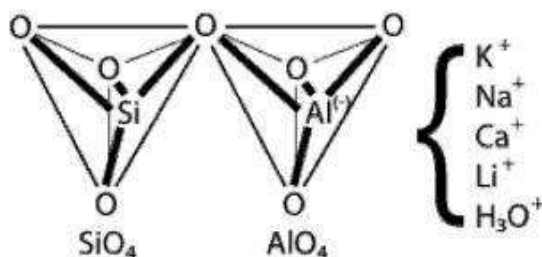
Ωστόσο, μια πρόσφατη λεπτομερή έρευνα που έγινε σε γνωστής σύστασης δείγμα, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, απέδειξε την παρουσία πυριτίου σε συνδυασμό με το ασβέστιο αντί με νάτριο, κάλιο ή αλουμίνιο, όπως αναφερόταν από τον Davidovits (MacKenzie et al., 2011).

Αν και το πυρίτιο εμφανίζεται σε όλους τους ασβεστόλιθους από τα πιθανά λατομεία των περιοχών Giza, Tura από όπου προήλθαν οι πέτρες των πυραμίδων, τα σφαιρικά μόρια πυριτίου των 60-100 nm που εντοπίστηκαν σε αυτές δεν υπάρχουν στον ασβεστόλιθο των ως άνω περιοχών (Barsoum 2006; MacKenzie et al. 2011).

2.2 Φύση και δομή των γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή ή ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται επίσης με τους όρους IPC (Inorganic Polymers Concrete – Σκυρόδεμα Ανόργανων Πολυμερών), AIP (Alumino-silicate Inorganic Polymer – Ανόργανα Αργιλοπυριτικά Πολυμερή) ή IPC (Inorganic Phosphate Cement – Ανόργανο Φωσφορικό Τσιμέντο), δημιουργώντας σύγχυση.

Το πλέγμα Si-O-Al (Silicon-oxo-aluminate) των γεωπολυμερών αποτελείται από τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου στο πλέγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2 (Davidovits, 2008; Kiatsuda et al, 2011).



Σχήμα 2.2: «Πλέγμα Si-O-Al» (Davidovits, 1976)

Για την χημική ονομασία των ανόργανων αργιλοπυριτικών πολυμερών υλικών χρησιμοποιήθηκε ο όρος polysialates (πολυ-αργιλοπυριτικές ενώσεις), ως σύντμηση του όρου silicon-oxo-aluminate (Davidovits, 1999). Ο εμπειρικός τύπος των υλικών αυτών είναι $[M_n\{(SiO_2)_z - AlO_2\}_n \cdot wH_2O]$, όπου M : ένα κατιόν (Na^+ , K^+), n : βαθμός πολυμερισμού ή πολυσυμπύκνωσης (Davidovits, 1988a;1988b) και το z : είναι ο λόγος Si/Al και λαμβάνει τις τιμές μεταξύ 1 και 3.

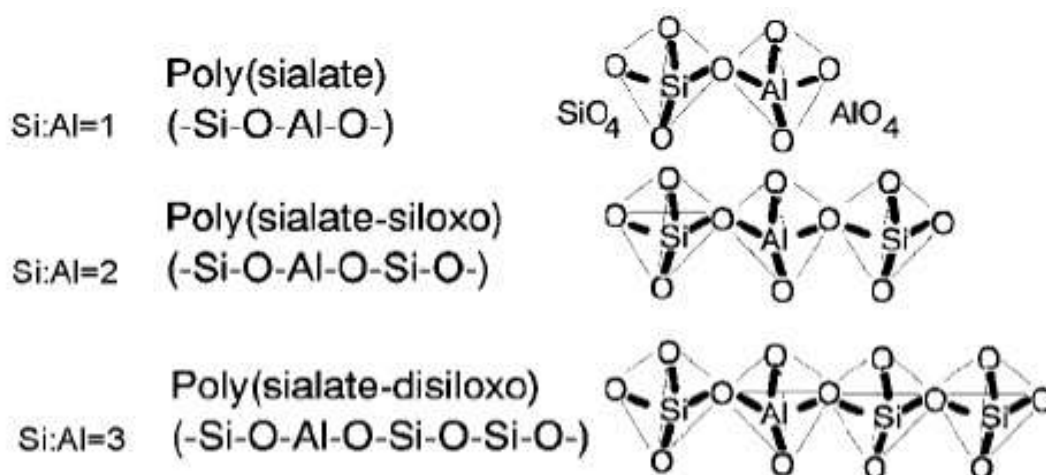
Η δυνατότητα των τετραέδρων πυριτίου να σχηματίσουν ορυκτά αποτελούμενα από πυριτικές αλυσίδες (αλυσσοπυριτικά), φύλλα (φυλλοπυριτικά), δακτύλιους (κυκλοπυριτικά) και τρισδιάστατες δομές (τεκτοπυριτικά) είναι από μόνη της ένδειξη της δυνατότητας του δεσμού Si-O να παράγει διάφορες κρυσταλλικές δομές. Ειδικά για την παραγωγή τρισδιάστατων πλεγμάτων στα πυριτικά υλικά (τεκτοπυριτικά) η ύπαρξη Al είναι ιδιαίτερα σημαντική (Zivica et al, 2010).

Το μέγεθος του ιόντος αλουμινίου του επιτρέπει να εισέρχεται σε θέσεις τετραεδρικές και οκταεδρικές και η ιδιότητα αυτή συνεισφέρει σημαντικά στην ποικιλία των πυριτικών δομών, καθώς το τρισθενές Al, υποκαθιστά το τετρασθενές Si (Davidovits, 1988a;1988b). Η αναλογία μεταξύ των ιόντων αλουμινίου και πυριτίου οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών αλυσίδων.

Έτσι, τα ανόργανα πολυμερή υλικά που χαρακτηρίζονται από τρισδιάστατες πολυμερικές δομές διακρίνονται ανάλογα με τη βασική δομική μονάδα καθώς και σύμφωνα με το μοριακό λόγο Si/Al, στις παρακάτω τρεις κατηγορίες (Σχήμα 2.3 & Σχήμα 2.4):

- ✿ Poly(sialate)- (PS), με εμπειρικό τύπο $M_n(-Si-O-Al-O-)_n$ και μοριακό λόγο Si/Al = 1:1
- ✿ Poly(sialate – siloxo) - (PSS), με εμπειρικό τύπο $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$ και μοριακό λόγο Si/Al = 2:1

- ☀ Poly(sialate – disiloxo)- (PSDS), με εμπειρικό τύπο $M_n(-Si-O-Al-OSi-O-SiO-)_n$ και μοριακό λόγο $Si/Al = 3:1$



Σχήμα 2.3: «Κατηγορίες Poly-sialate (Davidovits, 2009)»

2.3 Χημεία των γεωπολυμερών

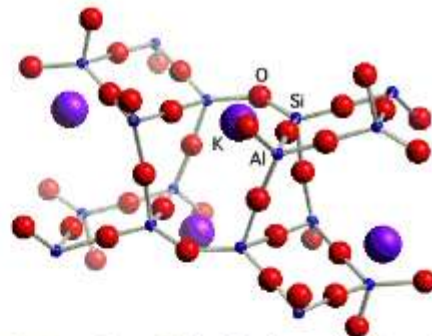
Η έννοια της χημείας των γεωπολυμερών εφευρέθηκε και καθιερώθηκε το 1979, με την δημιουργία του μη κερδοσκοπικού επιστημονικού οργανισμού «Institut de Recherche sur les Geopolymeres». Η χημεία των γεωπολυμερών ξεκίνησε από την παρατήρηση πως απλές υδροθερμικές συνθήκες διέπουν την σύνθεση κάποιων οργανικών πλαστικών αλλά και ορυκτών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως οι ζεόλιθοι. Με βάση την παρατήρηση αυτή προχώρησε η παραγωγή άμορφων έως ημικρυσταλλικών, τρισδιάστατων αργιλοπυριτικών υλικών, των γεωπολυμερών (Davidovits, 2002).

2.3.1 Βασική δομική μονάδα πυριτικών ορυκτών και ανόργανων πολυμερών

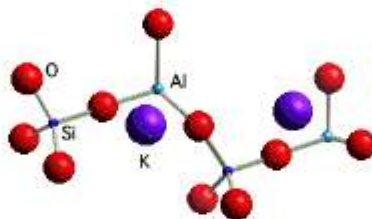
Η διεργασία σύνθεσης των γεωπολυμερών βασίστηκε στην φυσική διεργασία της γεωσύνθεσης πυριτικών πετρωμάτων. Το βασικό δομικό στοιχείο των πυριτικών ορυκτών καθώς και των γεωπολυμερών είναι το τετράεδρο πυριτίου, το οποίο αποτελείται από ένα ιόν πυριτίου σε κεντρική θέση, που περιστοιχίζεται από τέσσερα ιόντα οξυγόνου σχηματίζοντας έτσι ένα τετράεδρο.



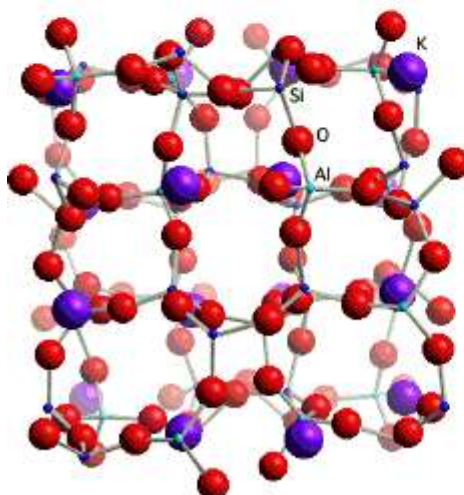
Sodium-Poly(sialate)
Sodalite framework Na-PS



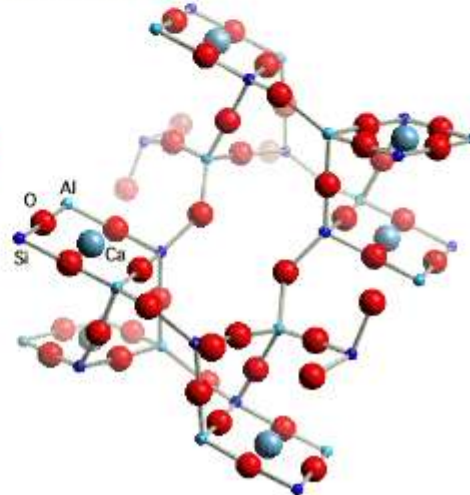
Potassium Poly(sialate-disiloxo)
Sanidine framework K-PSDS



Potassium-Poly(sialate)
Kalsilite framework K-PS



Potassium-Poly(sialate-siloxo)
Leucite framework K-PSS



Calcium-Poly(disialate)
Anorthite framework Ca-PS

*Σχήμα 2.4: Πολυμερική δομή των Poly(sialate), Poly(sialate-siloxo) Poly(sialate-disiloxo) πολυμερών υλικών σε τρισδιάστατη απεικόνιση
(<http://www.geopolymer.org>)*

Ο δεσμός μεταξύ οξυγόνου και πυριτίου είναι πολύ ισχυρός και ενδιάμεσος μεταξύ ιοντικού και ομοιοπολικού δεσμού (Τσετσέκου, 2007). Τα τετράεδρα μπορούν να είναι ασύνδετα μεταξύ τους ή να συνδυάζονται σε ποικιλία σχηματισμών.

Το πυρίτιο έχει ατομικό αριθμό δεκατέσσερα. Αυτό σημαίνει πως ο πυρήνας του αποτελείται από 14 πρωτόνια, 14 νετρόνια και γύρω από αυτόν κινούνται 14 ηλεκτρόνια. Τα τέσσερα κινούνται στον εξωτερικό φλοιό και είναι

αυτά που το πυρίτιο μπορεί να χάσει όταν συνδεθεί με άλλα στοιχεία. Για τον λόγο αυτόν λέγεται τετρασθενές.

Το οξυγόνο έχει ατομικό αριθμό 8, στον εξωτερικό φλοιό του κινούνται 6 ηλεκτρόνια και για την συμπλήρωση της εξωτερικής του στοιβάδας, τείνει να πάρει 2 ηλεκτρόνια και άρα είναι δισθενές.

Για να επιτευχθεί σύνδεση μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου, το πυρίτιο αποβάλλει τέσσερα ηλεκτρόνια από την στοιβάδα M για να μεταβεί σε πιο σταθερή μορφή, δηλαδή σε εξωτερική στοιβάδα L με 8 ηλεκτρόνια. Το οξυγόνο θα πρέπει να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια για να μεταβεί σε πιο σταθερή μορφή, δηλαδή να συμπληρώσει 8 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα.

Το πυρίτιο δίνει λοιπόν τα ηλεκτρόνιά του σε τέσσερα άτομα οξυγόνου και γίνεται σταθερό. Κάθε ένα άτομο οξυγόνου για να γίνει και αυτό σταθερό χρειάζεται να προσλάβει άλλο ένα ηλεκτρόνιο από ένα άλλο άτομο πυριτίου. Έτσι δημιουργείται μια σταθερή επαναλαμβανόμενη ένωση Si-O-Si με αποτέλεσμα τον σχηματισμό «γεφυρών» οξυγόνου που ενώνουν τα άτομα.

2.3.2 Στάδια γεωπολυμερισμού

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργίλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά παραπροϊόντα (όπως μεταλλουργικές σκωρίες, ιπτάμενη τέφρα), ενώ τα πληρωτικά υλικά (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μίγμα (Ikeda, 1998).

Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant) (Phair, 2001; Kiatsuda et al, 2011).

Κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών μεταξύ αργίλο-πυριτικών υλικών και αλκαλικών διαλυμάτων, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι εξώθερμες (Davidovits, 1991). Επιπρόσθετα, οι εξώθερμες αυτές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως χαμηλότερες των 100°C (Panias and Giannopoulou, 2004; Duxson, 2007; Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει διακριτά μεταξύ τους στάδια, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα (Jaarsveld et al., 1997; 1998; 1999; Xu, 2001).

- 1.** Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
- 2.** Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
- 3.** Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
- 4.** Σχηματισμός άμορφων έως ημι-κρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.
- 5.** Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλο-πυριτικές ενώσεις
- 6.** Στερεοποίηση του αργιλο-πυριτικού gel

Κατά τη διαλυτοποίηση στερεών αργιλοπυριτικών υλικών στο ισχυρό αλκαλικό διάλυμα, το πυρίτιο και το αργίλιο μεταφέρονται από την στερεή στην υδατική φάση.

Όταν ένα αργιλοπυριτικό υλικό βρεθεί σε αλκαλικό υδατικό περιβάλλον, τότε τα άτομα πυριτίου και αλουμινίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στερεού αντιδρούν με μόρια νερού και δημιουργούν επιφανειακές υδροξυλιομένες θέσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως ομάδες silanol ($>\text{Si}-\text{OH}$) ή aluminol ($>\text{Al}-\text{OH}$) (Stumm, 1987).

Αυτές οι ομάδες αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις, στις οποίες δρουν χημικά τα ιόντα υδροξυλίου του αλκαλικού διαλύματος. Ακολούθως, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, τα άτομα Si και Al μεταφέρονται από την επιφάνεια του στερεού στο υδατικό διάλυμα, όπου σχηματίζουν πυριτικά και αργιικά μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα, ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διαλυτοποίησης.

Η χημική αντίδραση της διαλυτοποίησης Si και Al από στερεό αργιλοπυριτικό υλικό, περιγράφεται από την σχέση 2.1 ως εξής:

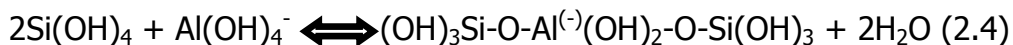
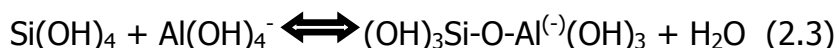


όπου *M* είναι *Na* ή *K*

Η διαλυτοποίηση Si και Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών στα υδατικά διαλύματα ευνοείται τόσο στην όξινη, όσο και στην αλκαλική περιοχή των τιμών του pH (Panias et al, 2007), με αποτέλεσμα η ταχύτητα διαλυτοποίησής τους σε αυτές τις περιοχές τιμών pH (ιδιαίτερα δε στην ισχυρά αλκαλική) να είναι εξαιρετικά υψηλή.

Επιπλέον, η ταχύτητα διαλυτοποίησης Si και Al των αργιλοπυριτικών στερεών υλικών σε ισχυρά αλκαλικά υδατικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του στερεού και την ειδική του επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης (Χυ, et al, 2000).

Η σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεων Si και Al στην υδατική φάση ευνοεί το σχηματισμό υδροξυλιο-συμπλόκων πυριτίου και αργιλίου, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους, οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων χημικών ενώσεων. Πρόκειται για ολιγομερή χημικά είδη που αποτελούνται από δεσμούς Si-O-Si ή Si-O-Al και σχηματίζονται σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (Kiatsuda et al, 2011):



Ο σχηματισμός πρόδρομων χημικών ενώσεων προάγεται με την προσθήκη εν διαλύσει πυριτίου στην αρχική ισχυρά αλκαλική υδατική φάση του γεωπολυμερικού συστήματος. Η προσθήκη αυτή γίνεται συνήθως μέσω διαλύματος πυριτικού νατρίου και συνεπάγεται την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Si στο σύστημα.

Λόγω μεγάλης συγκέντρωσης Si, λαμβάνει χώρα κυρίως η αντίδραση (2.2) και δευτερευόντως οι αντιδράσεις (2.3) και (2.4) προς τα δεξιά ευνοώντας το

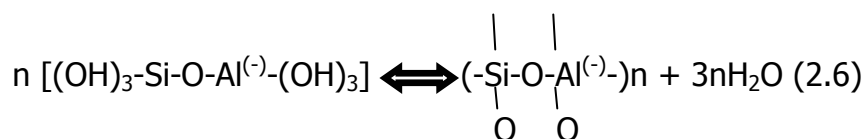
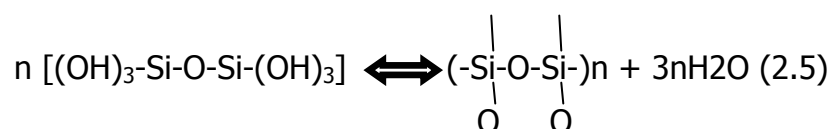
σχηματισμό των ολιγομερών χημικών ενώσεων. Συνεπώς, η προσθήκη πυριτικού διαλύματος αρχικά στη σύνθεση των γεωπολυμερών, εξασφαλίζει στο γεωπολυμερές σύστημα τη δημιουργία των απαραίτητων βασικών δομικών μονάδων για την ανάπτυξη του γεωπολυμερικού πλέγματος (Davidovits, 1988).

Η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων ή μόνο μεταξύ των πυριτικών ενώσεων, ανάλογα με τη συγκέντρωση του πυριτίου στο σύστημα. Σε μίγματα με μικρό λόγο Si/Al (π.χ. ίσο με 1), η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πολλές poly(sialate) πολυμερικές δομές.

Όταν ο λόγος Si/Al αυξάνεται (>1), οι πυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται από την υδρόλυση του SiO₂ τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους ώστε να σχηματιστούν ολιγομερείς πυριτικές ενώσεις.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών χημικών ενώσεων στο γεωπολυμερές σύστημα, συνεπάγεται την συμπύκνωσή τους προς σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι, μέσω αυτών των αλυσίδων δημιουργείται μια ζελατινώδης άμορφη φάση που αποτελεί το βασικό πυρήνα των πολυμερών υλικών.

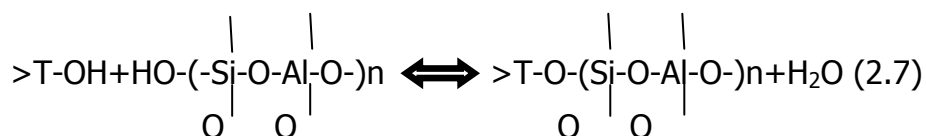
Η συμπύκνωση των ολιγομερών περιγράφεται από τις αντιδράσεις (2.5) - (2.6) και συμβαίνει με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού, μια διεργασία που είναι ευρύτερα γνωστή με τον όρο «πολυμερισμός» (Davidovits, 1999).



Ο ρυθμός συμπύκνωσης των πυριτικών ενώσεων θεωρείται πιο αργός σε σχέση με το ρυθμό συμπύκνωσης μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων (North and Swaddle, 2000; Weng et al., 2002).

Καθώς αναπτύσσεται τρισδιάστατα το γεωπολυμερές πλέγμα, συναντά τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των αδιάλυτων κόκκων του στερεού αργιλοπυριτικού υλικού. Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να συμβεί η χημική αντίδραση που περιγράφει η σχέση (2.7) και να τερματιστεί τοπικά η

ανάπτυξη του γεωπολυμερικού πλέγματος, δεσμεύοντας τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού στην τελικό γεωπολυμερική δομή που σχηματίζεται.



όπου με T συμβολίζεται το Si ή το Al .

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με $>T-OH$ στην σχέση (2.7), είναι οι ομάδες Silanol ($>Si-OH$) και Aluminol ($>Al-OH$). Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να αντιδράσουν χημικά οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού με τις πολυμερείς αλυσίδες και δακτυλίους, δημιουργώντας δεσμούς του τύπου $>Si-O-Si$ και $>Al-O-Si$.

Με τον τρόπο αυτό, οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού δένονται ισχυρά με το πολυμερές πλέγμα, οδηγώντας στην τελική γεωπολυμερική δομή. Στη συνέχεια, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού με απομάκρυνση του ελεύθερου νερού που λαμβάνει χώρα κατά τη στερεοποίηση των γεωπολυμερών, οδηγεί στη σκλήρυνση όλου του γεωπολυμερικού συστήματος και στη δημιουργία συμπαγών και ανθεκτικών τελικών υλικών (Davidovits, 1999).

2.4 Παράγοντες επίδρασης στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών

Τόσο η σύσταση των πρώτων υλών όσο και η ταχύτητα απομάκρυνσης του νερού κατά την μορφοποίηση των γεωπολυμερών, αποτελούν βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητές τους.

Ένας ακόμα κρίσιμος παράγοντας είναι οι συνθήκες ωρίμανσης του γεωπολυμερούς, δηλαδή ο χρόνος αλλά και η θερμοκρασία. Οι συνθήκες ωρίμανσης αποτελούν καθοριστικό παράγοντα όσον αφορά την αντοχή των γεωπολυμερών.

Παρακάτω παρουσιάζεται λεπτομερώς ο ρόλος των παραγόντων που επιδρούν τόσο στην δομή όσο και τις τελικές ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών.

2.4.1 Ο ρόλος των αλκαλίων

Σύμφωνα με μελέτες (Xu and Deventer, 2000; Komnitsas and Zaharaki, 2007; Somma et al, 2011), προκειμένου να σχηματιστεί το γεωπολυμερές πλέγμα χρησιμοποιούνται δύο βασικά ιόντα, αυτό του νατρίου (Na^+) και δευτερευόντως του καλίου (K^+).

Η επιλογή του κατάλληλου αλκαλίου γίνεται με βάση ορισμένα κριτήρια. Το πιο σημαντικό από αυτά είναι η εφαρμογή για την οποία προορίζεται το τελικό ανόργανο πολυμερές, που καθορίζει κατ' επέκταση τις πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν.

Εξαιρετικές ιδιότητες στα παραγόμενα υλικά επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση Na^+ σε αυτά εξασφαλίζει ηλεκτρική ουδετερότητα στις περιοχές αντικατάστασης του Si από το Al, χωρίς ωστόσο να φτάνει σε τιμές που επιτρέπουν το σχηματισμό ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) στην επιφάνειά τους, λόγω της επαφής της με την ατμόσφαιρα (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Η περιεκτικότητα των αντιδρώντων του γεωπολυμερικού συστήματος σε αλκάλια, επιδρά άμεσα στην ανάπτυξη μηχανικής αντοχής, σε αντίθεση με το κοινό τσιμέντο, όπου η παρουσία ιόντων αλκαλίων είναι μη επιθυμητή, λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται κατά την αλκαλική ενεργοποίηση (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Επίσης, το μέγεθος του ιόντος του αλκαλίου επιδρά στη μορφολογία των κρυστάλλων που αναπτύσσονται κατά το γεωπολυμερισμό (Duxson et al, 2007).

Στην περίπτωση του Na^+ που έχει μικρότερο ατομικό αριθμό από το K^+ , δημιουργείται ισχυρός δεσμός με μικρότερο μέγεθος ολιγομερών μορίων. Αντιθέτως, το μεγαλύτερο ιόν του K^+ ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερων ολιγομερών.

Παρόλο που ο βαθμός διαλυτοποίησης της στερεάς φάσης ενός γεωπολυμερικού συστήματος ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του αλκαλίου στην υγρή φάση, εν τούτοις αύξηση αυτής της συγκέντρωσης πέραν ενός ορίου προκαλεί την καταβύθιση Al-Si φάσεων κατά τα πρώτα στάδια του γεωπολυμερισμού, μειώνοντας τη μηχανική αντοχή των τελικών υλικών (Komnitsas and Zaharaki, 2007).

Παράλληλα, δημιουργείται πλεόνασμα αλκαλικών ιόντων, ευνοώντας το σχηματισμό ανθρακικού νατρίου στην επιφάνεια των παραγόμενων υλικών,

κατά την επαφή τους με την ατμόσφαιρα (ατμοσφαιρική ενανθράκωση) (Barbosa et al, 2000).

Πρακτικά, αυτό σημαίνει πως υπάρχει μια βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης υδροξειδίου του αλκαλίου στα γεωπολυμερή συστήματα που επιτυγχάνει βέλτιστες ιδιότητες για τα τελικά προϊόντα (Komnitsas et al, 2008). Οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση Na^+ επαρκεί ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου και να δημιουργούνται οι συνθήκες για αντικατάσταση του τετραεδρικού Si από Al.

Σε πρόσφατες μελέτες (Somma et al, 2011) που έγιναν σε ανόργανα πολυμερή ιπτάμενης τέφρας, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH στα δοκίμια από 4,5 σε 9,5 M, ξεκάθαρα αύξανε την αντοχή των τελικών δοκιμίων.

Εν συνεχεία, αυξάνοντας την συγκέντρωση του NaOH από 9,5 σε 14,0 M, παρατηρήθηκε και πάλι αύξηση της τελικής αντοχής των δοκιμίων αλλά σε μικρότερο βαθμό.

Σε άλλη μελέτη (Shadi et al, 2012) που έγινε σε ανόργανα πολυμερή τέφρας τα αποτελέσματα της επίδρασης του NaOH δεν ήταν ξεκάθαρα.

Όσον αφορά στο διαλυτοποιημένο σίδηρο, δεν έχει πλήρως προσδιοριστεί ο ρόλος του κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Η διαλυτοποίηση του σιδήρου μπορεί να συνεπάγεται τη διάχυσή του σε όλο το gel ή τη συγκέντρωσή του κοντά στους κόκκους από τους οποίους διαλυτοποιείται (Lloyd et al., 2009a; 2009b).

Άλλες έρευνες θεωρούν ότι το Al^{3+} αντικαθίσταται από τον Fe^{3+} στο αργιλο-πυριτικό πλέγμα των γεωπολυμερών (Perera et al., 2007b) ή ότι ο διαλυτοποιημένος σίδηρος καθιζάνει σε μορφή υδροξειδίων (Duxson et al., 2007d; Deventer et al., 2007).

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σκωρία ως πρώτη ύλη, ο σίδηρος διαλυτοποιείται κατά την αλκαλική ενεργοποίηση και ανάλογα με τις συνθήκες ενεργοποίησης σχηματίζει είτε κρυσταλλικές ένυδρες φάσεις στην επιφάνεια των κόκκων, είτε κολλοειδείς ένυδρες φάσεις.

Ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων συνήθως δεν ευνοεί την απόκτηση αντοχής, λόγω παρουσίας μικρορωγμών, οι οποίες μπορεί να σχηματιστούν μετά την απομάκρυνση της υγρασίας και την συρρίκνωση που ακολουθεί με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να αποκτά μειωμένη συνοχή. Αντίθετα όταν

σχηματίζονται κολλοειδείς ένυδρες φάσεις προκύπτουν προϊόντα με ικανοποιητικές αντοχές (Ζαχαράκη, 2009).

2.4.2 Ο ρόλος του μοριακού λόγου Si/Al

Ο μοριακός λόγος Si/Al κατά τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών, αποτελεί ουσιώδη παράγοντα για την ανάπτυξη της πολυμερικής δομής και των ιδιοτήτων (μηχανική αντοχή) του τελικού υλικού (Williams et al, 2011).

Συγκεκριμένα, ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή η οποία αποκτάται μετά από μια σειρά πολύπλοκων αντιδράσεων, μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων της πρώτης ύλης και του διαλύματος ενεργοποίησης. Τα αδιάλυτα σωματίδια μετά το πέρας των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, παραμένουν συνδεδεμένα στη γεωπολυμερική μήτρα με αποτέλεσμα η σκληρότητα των κόκκων να επιδρά θετικά στην αντοχή (Xu and Deventer, 1999; 2000a; 2002b).

Το αργίλιο συμμετέχει στα συστήματα των ανόργανων πολυμερών υλικών, κυρίως ως συστατικό της αλκαλικής ενεργοποίησης των διαφόρων αργιλοπυριτικών στερεών πρώτων υλών (μεταλλουργικές σκωρίες κλπ). Η περιεκτικότητα του αργιλίου στα ανόργανα πολυμερή υλικά, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο στερεοποίησής τους, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Riahi et al, 2012).

Ωστόσο, ανόργανα πολυμερή στα οποία έχουν προστεθεί μεγάλες ποσότητες αργιλίου αποκτούν τελικά μειωμένη μηχανική αντοχή, λόγω του σχηματισμού πλούσιων σε Al άμορφων φάσεων που αποτελούνται από μακρομοριακές αργιλοπυριτικές αλυσίδες (Weng and Sagoe-Crentsil, 2007).

Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως για πρώτη ύλη τον μετακαολινίτη, ο ιδανικός λόγος Si/Al είναι μεταξύ 3-3,8. Σε αυτό το εύρος τιμών, έχουν παρατηρηθεί οι καλύτερες ιδιότητες όσον αφορά στην αντοχή των γεωπολυμερών (De Silva et al., 2007).

Από την άλλη πλευρά όμως, σύμφωνα με πιο πρόσφατες μελέτες (Williams et al, 2011), για πρώτη ύλη τον μετακαολινίτη ο ιδανικός λόγος Si/Al κυμαίνεται μεταξύ 1,8-2,2 ώστε να παραχθούν δοκίμια με την μέγιστη αντοχή σε θλίψη.

Τέλος, σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες (Mustafa et al, 2011), σε δοκίμια γεωπολυμερών που κατασκευάστηκαν με πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα, η

αύξηση του περιεχόμενου Si στο δείγμα επιφέρει αύξηση της τελικής αντοχής του δοκιμίου (με θέρμανση των δοκιμίων άνω των 60°C).

2.4.3 Ο ρόλος της θερμοκρασίας

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Mustafa et al, 2011), οι οποίες έγιναν σε δοκίμια γεωπολυμερών με πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα, η μέγιστη αντοχή των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη (67,04 MPa) επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία 60°C, ενώ η ελάχιστη (22,9 MPa) σε θερμοκρασία δωματίου.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι για θέρμανση των δοκιμίων σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, η αντοχή των δοκιμίων παρουσίαζε μείωση. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι η θέρμανση των δοκιμίων σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 40-80 °C, για 4 έως 48 ώρες, αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα για την σύνθεση των γεωπολυμερών, μιας και υψηλότερη θερμοκρασία δεν αυξάνει απαραίτητα και την αντοχή των τελικών προϊόντων (Mustafa et al, 2011).

Από την άλλη πλευρά, άλλες έρευνες (Riahi et al, 2012), επισημαίνουν πως αυτός ο παράγοντας παραμένει ακόμα ασαφής ως προς την επίδραση που έχει στην αντοχή των δοκιμίων.

2.4.4 Ο ρόλος της κοκκομετρίας

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Riahi et al, 2012), που αφορούν ανόργανα πολυμερή ιπτάμενης τέφρας, η κοκκομετρία επηρεάζει την αντοχή των τελικών δοκιμίων. Συγκεκριμένα, όσο πιο λεπτόκοκκη είναι η ιπτάμενη τέφρα, τόσο μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη έχει το τελικό προϊόν.

Ο λόγος που παρατηρείται μεγαλύτερη αντοχή, στα ανόργανα πολυμερή λεπτόκοκκης τέφρας, είναι η αυξημένη αντιδραστικότητα που προκύπτει συνεπεία της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Επιπρόσθετα, η λεπτόκοκκη ιπτάμενη τέφρα επιδρά στην μείωση των τριχοειδών πόρων σε αντίθεση με την χονδρόκοκκη ιπτάμενη τέφρα (Shadi et al, 2011).

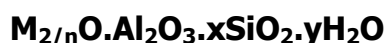
2.5 Γεωπολυμερή και ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυριτικά τεκτοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα που έχουν να αποβάλλουν ή να προσλαμβάνουν νερό καθώς και να

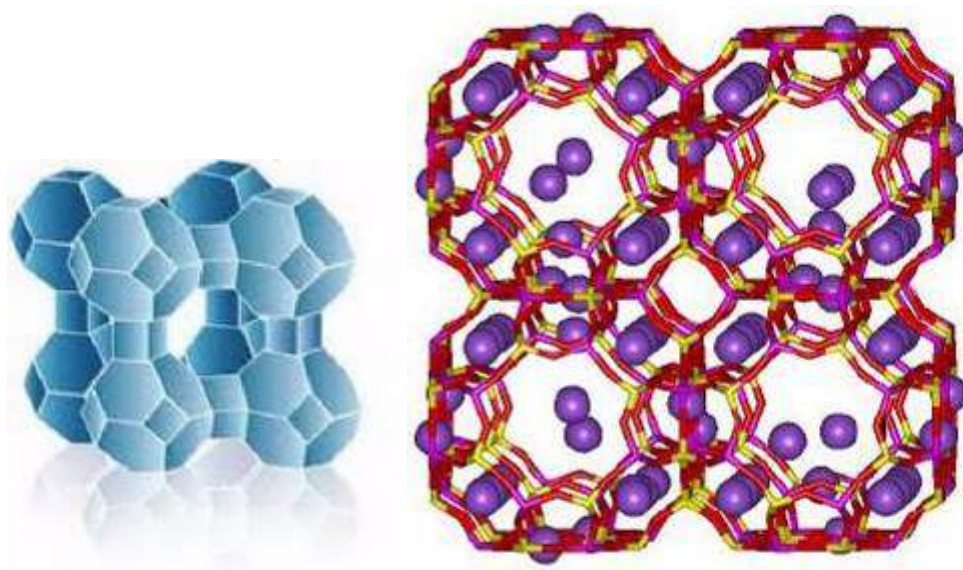
ανταλλάσσουν κατιόντα (κυρίως K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) στη δομή τους (Σχήμα 2.5), χωρίς αυτή να υφίσταται σημαντικές αλλαγές. Επίσης, μπορεί να κατακρατούν μεγάλα μόρια όπως π.χ. μόρια ιωδίου, αμμωνίας, υδραργύρου κ.α., έτσι ώστε να λειτουργούν ως «μοριακά φίλτρα» (Κωστάκης, 2003).

Η κρυσταλλική τους δομή σχηματίζεται από τετράεδρα $[(Al, SiO_4)]$. Τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους σε ενότητες μέσω ιόντων οξυγόνου, ώστε κάθε κορυφή να είναι κοινή σε δύο τετράεδρα. Η σύνδεση των ενοτήτων αυτών και η διάταξή τους, δημιουργεί ένα κρυσταλλικό πλέγμα που έχει μεγάλους κενούς συνεχόμενους χώρους, οι οποίοι σχηματίζουν σήραγγες/διαύλους (Κωστάκης, 2003; Χρηστίδης, 2006).

Ο γενικός χημικός τύπος είναι:



- M =αλκάλιο ή αλκαλική γαία
- n =σθένος κατιόντος
- x =αριθμός από 2 μέχρι 10
- y =αριθμός από 2 μέχρι 7



Σχήμα 2.5: Η δομή των ζεολίθων

Η πιο γνωστή διεργασία πολυμερισμού αργιλοπυριτικών υλικών έως σήμερα, είναι η σύνθεση των ζεολίθων. Οι χημικές αντιδράσεις των πρόδρομων ενώσεων που απαιτούνται για την σύνθεση των ζεολίθων, είναι πιο πολύπλοκες σε σχέση με αυτές που απαιτούνται για την σύνθεση των

γεωπολυμερών. Παρόλα αυτά όμως, τα στάδια σχηματισμού και των δύο φέρουν πολλές ομοιότητες (Χυ, 2001).

Έτσι, το παραπάνω δεδομένο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση των ζεολίθων αναμένεται να επηρεάσουν και την σύνθεση των γεωπολυμερών (Davidovits, 1989).

Από χημικής πλευράς, τα γεωπολυμερή μπορούν να χαρακτηριστούν ως συνθετικά ισοδύναμα των ζεολίθων μιας και διαθέτουν παρόμοια αργιλοπυριτική δομή, η οποία τους προσδίδει πολλά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με άλλα υλικά (Silva, 2012).

2.6 Εφαρμογές των γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή αποτελούν μια καινοτόμα κατηγορία υλικών, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλο εύρος βιομηχανικών χρήσεων συνεπεία των φυσικών, χημικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων.

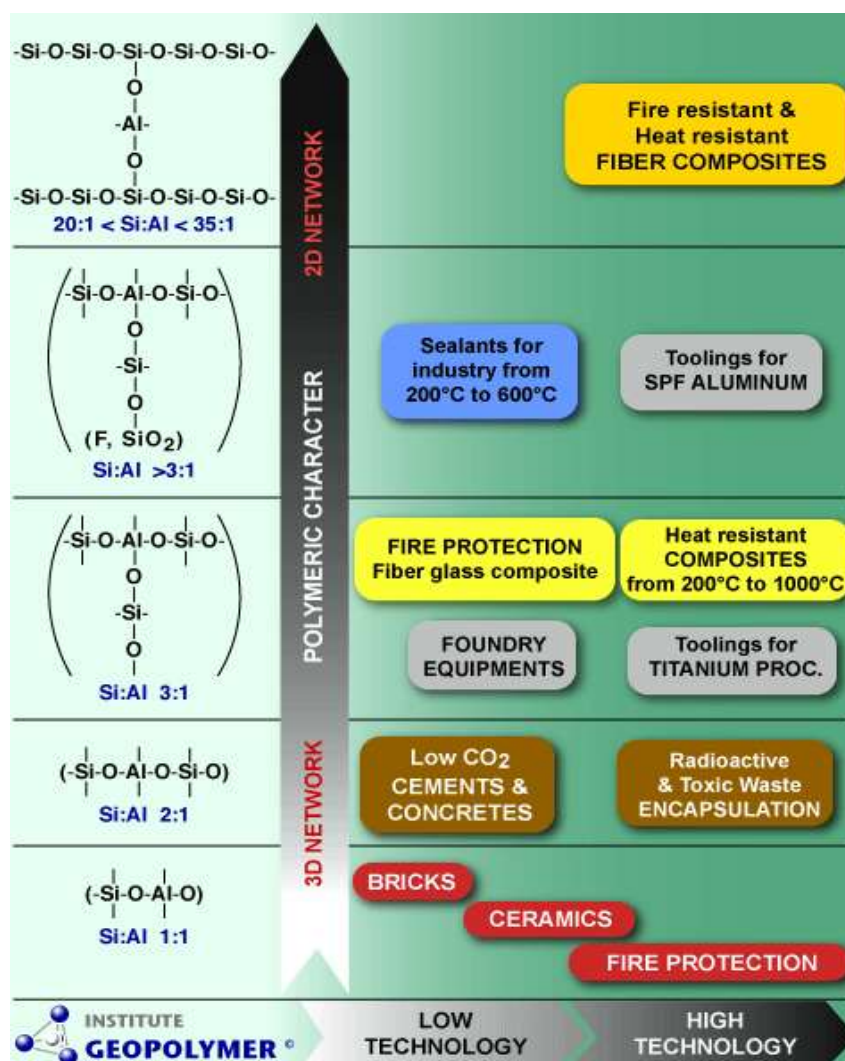
Οι πιο σημαντικές ιδιότητες αυτών (παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου), είναι:

- Υψηλή αντοχή (λόγω του αργιλοπυριτικού άμορφου δικτύου),
- Γρήγορη στερεοποίηση,
- Ανθεκτικότητα στην θερμότητα,
- Μικρό πορώδες,
- Προσροφητική ικανότητα,
- Χαμηλή διαπερατότητα,
- Αντοχή στην προσβολή με οξέα,
- Χαμηλό κόστος σύνθεσης,

τα οποία τα καθιστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν τόσο ως δομικά υλικά όσο και για σταθεροποιητές βαρέων μετάλλων (Daeik et al, 2006).

Ο λόγος Si/Al στις poly(sialate) δομές καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών. Όπως διακρίνεται και στο σχήμα 2.6, εάν η τιμή του λόγου αυτού κυμαίνεται από 1:1 έως και 2:1 τότε προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτή την περίπτωση τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας που σχετίζονται με παραγωγή κεραμιδιών, παραδοσιακών κεραμικών, για την διαχείριση ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων.

Αντίθετα, για τιμές του λόγου που ξεπερνούν το 3:1, τότε στο γεωπολυμερές προσδίδεται πολυμερικός χαρακτήρας και σε αυτή την περίπτωση έχουμε δισδιάστατο πλέγμα. Σε αυτή την περίπτωση τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως η αεροναυπηγική, παραγωγή πυρίμαχων ινών κ.α.



Σχήμα 2.6: «Πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al» (Davidovits, 2005; <http://www.geopolymer.org>)

Ενδεικτικά κάποιες χρήσεις των γεωπολυμερών είναι:

- Στην δημιουργία ειδικών υποστρωμάτων που εμποδίζουν την εκχύλιση τοξικών αποβλήτων.
- Για την επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, ώστε να δημιουργηθεί ένα ασφαλές κάλυμμα που να αποτρέπει την εκχύλιση

τοξικών και βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα.

- Στην κατασκευή φραγμάτων, διότι μειώνουν την διαπερατότητα των εδαφών.
- Στην λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων, όπου επιβάλλεται γρήγορη στερεοποίηση και απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας.
- Στην αεροπορική βιομηχανία και αυτοκινητοβιομηχανία και στις εγκαταστάσεις εργοστασίων πυρηνικής ενέργειας χρησιμοποιούνται σε επενδύσεις πυροπροστασίας.
- Στον κατασκευαστικό τομέα ως δομικά υλικά (τούβλα, κεραμικά πλακίδια).
- Στην γλυπτική για την δημιουργία διακοσμητικών εσωτερικού χώρου.
- Ως ενισχυτικό για την σταθεροποίηση του τσιμέντου.
- Για κατασκευές που αφορούν οδικά δίκτυα.
- Για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών από τοξικά απόβλητα.

2.7 Γεωπολυμερή και περιβάλλον

Από την δεκαετία της Βιομηχανικής Επανάστασης και έπειτα, τα επίπεδα συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα άρχισαν να αυξάνονται ραγδαία. Μέχρι και σήμερα πολλοί πίστευαν πως η καύση ορυκτών καυσίμων καθώς και η αποψίλωση των δασών, αποτελούν τις κύριες πηγές αύξησης του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

Η χρήση του τσιμέντου στον σύγχρονο κόσμο, επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με δύο δισεκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα ετησίως ή περίπου 6-7% των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, πράγμα το οποίο το καθιστά ως την τρίτη μεγαλύτερη ανθρώπινη πηγή διοξειδίου του άνθρακα στον πλανήτη (Shi, 2011).

Το τσιμέντο απελευθερώνει τόσο μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα εξαιτίας δύο κύριων παραγόντων. Αρχικά για να παραχθεί τσιμέντο Portland, θερμαίνεται ανθρακικό ασβέστιο έως ότου σχηματισθεί οξείδιο του ασβεστίου (που απαιτείται για τον σχηματισμό του τσιμέντου), δημιουργώντας έτσι ως παραπροϊόν διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, ο δεύτερος λόγος είναι γιατί για να

παραχθεί οξειδίο του ασβεστίου από το ανθρακικό ασβέστιο, απαιτούνται πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας (1400°C), τα οποία προκύπτουν από την καύση ορυκτών καυσίμων (Silva et al, 2012).

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση των γεωπολυμερών είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον, σε σχέση με την χρήση του τσιμέντου Portland. Συγκεκριμένα, για κάθε τόνο OPC παράγεται περίπου ένας τόνος διοξειδίου του άνθρακα (Mustafa et al, 2012; Liew et al, 2012).

Ο J. Davidovits το 1990 έκανε μια έρευνα στο Πανεπιστήμιο Pennstate, εστιάζοντας στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή γεωπολυμερών με βάση την ιπτάμενη τέφρα, γεωπολυμερών με βάση τον καολίνη και δοκιμίων τσιμέντου Portland. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν, ότι ο κάθε τόνος των ως άνω δοκιμίων παράγει 0.12, 0.18 και 1.08 τόνους διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα (Tomkins, 2011).

Το έτος 2009, η Αυστραλία κατανάλωσε περίπου 8 εκατομμύρια τόνους τσιμέντου, τα οποία αντιστοιχούν σε 6,3 εκατομμύρια τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η ίδια μελέτη αναφέρει πως για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου, εκλύονται στην ατμόσφαιρα 800-1000 κιλά διοξειδίου του άνθρακα (Tomkins, 2011).

Έρευνες έχουν δείξει (Wagners 2011), πως η χρήση αργιλοπυριτικών υλικών για την παραγωγή τσιμέντου επιφέρει μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό 60-70%. Επομένως, εάν η Αυστραλία αντικαταστήσει το τσιμέντο Portland με τσιμέντο βασισμένο σε γεωπολυμερή, τότε οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα θα μειωθούν κατά 3.8-4.4 εκατομμύρια τόνους το χρόνο (CIF, 2009).

Εκτιμάται ότι η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου για το έτος 2010 ήταν 3.3 δισεκατομμύρια τόνοι. Επομένως, εάν αυτή η ποσότητα του τσιμέντου Portland μπορούσε να αντικατασταθεί με τσιμέντο βασισμένο σε γεωπολυμερή, τότε οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα θα μειώνονταν κατά 2.1 δισεκατομμύρια τόνους ανά έτος (BPN, 2011).

Μελέτες αναφέρουν πως παρόλο που η χρήση των γεωπολυμερών μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, το κόστος παραγωγής τους μπορεί να φτάσει έως και το διπλάσιο από αυτό που απαιτείται για την κατασκευή τσιμέντου Portland. Επίσης, σημαντικός παράγοντας που συντελεί

σε αυτό είναι το κόστος μεταφοράς των παραπροϊόντων για την κατασκευή των γεωπολυμερών (McLellan et al, 2011; Silva et al, 2012).

2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των γεωπολυμερών

Πλεονεκτήματα



Οι υψηλές μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζει το σκυρόδεμα από γεωπολυμερή, είναι ένας βασικός παράγοντας που πολλοί ερευνητές συνεχίζουν επίμονα τις έρευνες σχετικά με αυτό.

Η ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι άκρως εξαρτώμενη από την προέλευση και την ποιότητα:

- Της αργιλοπυριτικής πηγής
- Του ενεργοποιητή
- Του νερού
- Και τις ποσότητες των αναμιχθέντων υλικών

Οι πιο συνηθισμένες πρώτες ύλες για την παραγωγή των γεωπολυμερών είναι η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία. Τα έξοδα απόθεσης και αποθήκευσης των παραπροϊόντων αυτών, δεν επιβαρύνουν επιπρόσθετα τις εταιρείες καθώς έχουν αποκτήσει μεγάλη ζήτηση που παλαιότερα ήταν ανύπαρκτη.

Το τσιμέντο που παράγεται με βάση τα γεωπολυμερή αποτελεί έναν εξαιρετικό αντικαταστάτη του τσιμέντου Portland. Έχει αποδειχθεί ότι η θερμότητα που εκλύεται κατά την διάρκεια παραγωγής των γεωπολυμερών είναι πολύ λιγότερη σε σχέση με αυτή που εκλύεται κατά την παραγωγή τσιμέντου Portland.

Η απελευθέρωση της θερμότητας κατά την διάρκεια της έψησης, αποτελεί την βασική αιτία δημιουργίας ρηγματώσεων στα τελικά δοκίμια.

Επίσης τα γεωπολυμερή υπερτερούν σε σχέση με το τσιμέντο Portland στο ότι έχουν μικρότερο βαθμό συρρίκνωσης (Tomkins, 2011).

Τα γεωπολυμερή υπερτερούν σε σχέση με το τυπικό τσιμέντο Portland, γιατί διαθέτουν (Liew, 2012):

- ✿ Υψηλή αντοχή σε θλίψη
- ✿ Μικρό βαθμό συρρίκνωσης
- ✿ Αντοχή σε όξινα περιβάλλοντα
- ✿ Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες
- ✿ Δεν εκλύονται κατά την παρασκευή τους τοξικές ουσίες
- ✿ Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα

Μειονεκτήματα



Το κύριο μειονέκτημα που σχετίζεται με τα γεωπολυμερή, είναι το ότι οι βιομηχανίες τσιμέντου δεν έχουν δείξει ακόμα το απαιτούμενο ενδιαφέρον γύρω από αυτά.

Για αυτό τον λόγο δεν υπάρχουν ακόμα επαρκή στοιχεία που να σχετίζονται με την διάρκεια ζωής και την ανθεκτικότητα των κατασκευών από γεωπολυμερή.

Επίσης, δεν έχει ακόμη διαλευκανθεί αν τελικά είναι οικονομικότερα καθώς και το εάν τελικά επιβαρύνουν λιγότερο το περιβάλλον σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland.

Αυτοί οι δύο παράγοντες διαφοροποιούνται από α) την προέλευση των πρώτων υλών, β) την πηγή ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί, γ) τον τρόπο μεταφοράς των πρώτων υλών (Tomkins, 2011).

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια περιληπτική αναφορά στη σύνθεση, τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του σκυροδέματος, ώστε να γίνουν αντιληπτές οι ομοιότητες και οι διαφορές του σε σχέση με τα γεωπολυμερή.

3.1 Τσιμέντο

Ο όρος τσιμέντο ή τσιμεντοκονία αναφέρεται στη συνδετική σκόνη, συνήθως προ της ανάμιξης με νερό, χωρίς άλλα αδρανή πρόσθετα, όπως άμμος και χαλίκι (PCA, 2011).

Το τσιμέντο συνδυάζει μεγάλη υδραυλική ικανότητα και υψηλές αντοχές, γι' αυτό έχει ευρεία χρήση στις δομικές κατασκευές, όπως επίσης και στα υδραυλικά έργα (Κορωναίος, 2006).

Το σκυρόδεμα, αναφέρεται είτε στο μίγμα τσιμέντου με ποσότητα από άλλα αδρανή υλικά, είτε συνήθως στο στερεό κατασκευαστικό υλικό που προκύπτει μετά την ανάμιξη αυτού του μίγματος με νερό, πήξη και σκλήρυνση. Το σιδηροπαγές ή οπλισμένο σκυρόδεμα ονομάζεται, εκ του γαλλικού όρου, μπετόν αρμέ (béton armé).

Η χημική αντίδραση του τσιμέντου με το νερό (ενυδάτωση τσιμέντου) παράγει προϊόντα που έχουν χαρακτηριστικά πήξης και σκλήρυνσης. Ουσιαστικά η χημεία-τεχνολογία του σκυροδέματος είναι η χημεία της αντίδρασης μεταξύ του τσιμέντου και του νερού.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι όσο περισσότερο τσιμέντο (μέχρις ενός ορισμένου ορίου) περιέχεται στην μονάδα όγκου του σκυροδέματος, εφόσον και οι λοιποί παράγοντες (ποιότητα και κοκκομετρική σύσταση των αδρανών, ποσότητα νερού, μέθοδος διάστρωσης και συμπύκνωσης, κλπ.) παραμένουν σταθεροί, τόσο μεγαλύτερη αντοχή εμφανίζει το σκυρόδεμα (Neville, 1994).

Ανάλογα με τη σύστασή τους, το βαθμό άλεσης και τα πρόσθετα υλικά, τα τσιμέντα κατατάσσονται σε διάφορους τύπους και κατηγορίες αντοχών. Σύμφωνα με τον ελληνικό κανονισμό τσιμέντων (EN 196-1), τα τσιμέντα χωρίζονται στους εξής τύπους:

- Με βάση τις πρόσθετες ύλες

α. Τύπου I – Πόρτλαντ

Καθαρὰ τσιμέντα Πόρτλαντ χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα τα οποία προέρχονται από συνάλεση κλίνκερ και γύψου, και στα οποία επιτρέπεται η προσθήκη μέχρι 3% προϊόντων που προέρχονται από θραύση ή κονιοποίηση φυσικών ή τεχνητών υλικών, όπως ασβεστολίθων, μπετονιτών, ιπτάμενης τέφρας κ.ά.

β. Τύπου II – Πόρτλαντ με ποζολάνη

Το ποσοστό της ποζολάνης καθορίζεται από το αδιάλυτο υπόλειμμα του τσιμέντου, το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 20%.

Το σκυρόδεμα που παρασκευάζεται με το τσιμέντο αυτό, παρουσιάζει μειωμένη ανάπτυξη θερμοκρασιών (χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης), μειωμένη διαπερατότητα και αυξημένη ανθεκτικότητα στα θειικά άλατα, το θαλασσινό νερό και σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα (χρήση σε λιμενικά έργα).

γ. Τύπου III – Ποζολανικό

Το ποσοστό της ποζολάνης καθορίζεται από το αδιάλυτο υπόλειμμα του τσιμέντου, το οποίο πρέπει να είναι μεταξύ 20% και 40%. Πρέπει να ικανοποιούν τη δοκιμή ποζολανικότητας. Τα τσιμέντα αυτά χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για μεγάλα έργα, όπου απαιτείται χαμηλός βαθμός θερμότητας ενυδάτωσης ή βελτιωμένη αντοχή στα διαβρωτικά μέσα. Χρησιμοποιείται κυρίως σε έργα της ΔΕΗ (φράγματα, σήραγγες) καθώς και σε έργα που αφορούν τους λιμένες.

δ. Τύπου IV – Πόρτλαντ ανθεκτικό στα θειικά

Τσιμέντα Πόρτλαντ ανθεκτικά στα θειικά άλατα και στο θαλάσσιο νερό χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα που προέρχονται από συνάλεση κλίνκερ Πόρτλαντ και γύψου (Π.Δ. 244/80, Φ.Ε.Κ. 537/2002).

- Με βάση την αντοχή τους σε θλίψη

Πίνακας 3.1: «Κατηγορίες του τσιμέντου ανάλογα με την αντοχή του σε θλίψη» (Κορωναίος, 2006)

Κατηγορία αντοχών	Αντοχή σε θλίψη σε MPa			
	2 ημερών	7 ημερών	28 ημερών	
	Ελάχιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
35	-	15	25	45
45	10	-	35	55
55	15	-	45	Χωρίς όριο

Οι ποζολάνες είναι κονίες, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των υδραυλικών κονιών. Υδραυλικές είναι οι κονίες, οι οποίες πήζουν και σκληραίνουν τόσο στον αέρα, όσο και μέσα στο νερό ή σε υγρό περιβάλλον.

Οι ποζολάνες είναι υλικά πυριτικής ή αργιλοπυριτικής σύστασης, τα οποία, ενώ έχουν μικρή υδραυλική ικανότητα, όταν κονιοποιηθούν και παρουσία υγρασίας, αντιδρούν με το Ca(OH)_2 και δίνουν ενώσεις με αυξημένες υδραυλικές ιδιότητες. Οι ποζολάνες διακρίνονται σε φυσικές και σε τεχνητές ανάλογα με την προέλευσή τους.

Δεν διαλύονται στο νερό, διαφέρουν όμως μεταξύ τους ως προς την πήξη και τη σκλήρυνση. Για παράδειγμα η υδραυλική άσβεστος πήζει και σκληραίνει αρχικά στον αέρα, μετά όμως από ορισμένο χρονικό διάστημα είναι δυνατόν να διατηρηθεί στο νερό, όπου και συνεχίζεται η σκλήρυνση, ενώ το τσιμέντο μετά την ανάμιξή του με νερό πήζει και σκληραίνει και στον αέρα και στο νερό.

Οι φυσικές ποζολάνες βρίσκονται αυτούσιες στο περιβάλλον και είναι κυρίως ηφαιστιογενείς, όπως η ελληνική θηραϊκή γη, η ιταλική pozzolana, η οποία έδωσε το όνομα της σ' αυτή την κατηγορία των κονιών, η γερμανική trass κ.ά. Οι τεχνητές ποζολάνες παρασκευάζονται από αργίλους και σχιστόλιθους με θερμική κατεργασία, δηλαδή πύρωση σε θερμοκρασίες μεταξύ 770 - 900 °C.

Τεχνητές ποζολάνες είναι επίσης και οι σκουριές από υψικαμίλους, όπως και η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται από την καύση λιθανθράκων και λιγνιτών σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Κορωναίος, 2006).

Όσον αφορά στα Ευρωπαϊκά Πρότυπα σχετικά με την παραγωγή τσιμέντου, με απόφαση της ΕΕ από 01/04/01 τα τσιμέντα που θα

κυκλοφορούν σε όλες τις χώρες κράτη μέλη πρέπει να είναι πιστοποιημένα, να φέρουν σήμανση CE και να είναι σύμφωνα με τα νέα Ευρωπαϊκά Πρότυπα, τα οποία είναι:

- EN 197-1: Τσιμέντο Μέρος-1: «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα» και
- EN 197-2 : Τσιμέντο Μέρος-2 : «Αξιολόγηση συμμόρφωσης»

Τα παραπάνω Ευρωπαϊκά πρότυπα έχουν υιοθετηθεί και εφαρμόζονται στην Ελλάδα ως Ελληνικά Πρότυπα από τον ΕΛΟΤ (Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης). Είναι γνωστά ως ΕΛΟΤ EN 197-1 και ΕΛΟΤ EN 197-2 και κυκλοφορούν από τον Οκτώβριο του 2000, αλλά τέθηκαν σε ισχύ με Υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 917 Β / 17-07-01), η οποία προέβλεπε μεταβατική περίοδο μέχρι 31/12/01 για την προσαρμογή του κατασκευαστικού κλάδου σε αυτά.

3.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά αδρανών

Τα αδρανή υλικά που περιέχονται στο σκυρόδεμα πρέπει να πληρούν τους όρους και τις απαιτήσεις που θέτει το πρότυπο ΕΛΟΤ-408 αλλά και ο Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος (Κ.Τ.Σ.).

Με την ΚΥΑ (Φ.Ε.Κ. 386/20-03-2007), τα αδρανή υλικά που διατίθενται και χρησιμοποιούνται στις κατασκευές μετά την 1^η Απριλίου του 2008 στην χώρα μας, υποχρεωτικά πρέπει να φέρουν σήμανση CE και ανάλογα με την χρήση τους να ακολουθούν τα αντίστοιχα εναρμονισμένα Ευρωπαϊκά Πρότυπα ΕΛΟΤ EN.

3.3 Γενικά στοιχεία για το σκυρόδεμα

Το σκυρόδεμα είναι δομικό υλικό που παράγεται με την ανάμειξη αδρανών υλικών, τσιμέντου, νερού και πρόσθετων (για την βελτίωση των ιδιοτήτων του). Με τη σημερινή του μορφή χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά στις αρχές του 20ου αιώνα, ενώ μετά το 1950 η χρήση του γενικεύτηκε, καθιστώντας το σήμερα το κυριότερο, παγκοσμίως, υλικό κατασκευών μαζί με το χάλυβα, ως οπλισμένο σκυρόδεμα.

Οι διαφορετικές ιδιότητες των πρώτων υλών που αναμιγνύονται στη παραγωγή του σκυροδέματος (μάζα, όγκος, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά)

ανάγουν την παραγωγή σκυροδέματος σε μια εξαιρετικά πολύπλοκη και σύνθετη διαδικασία.

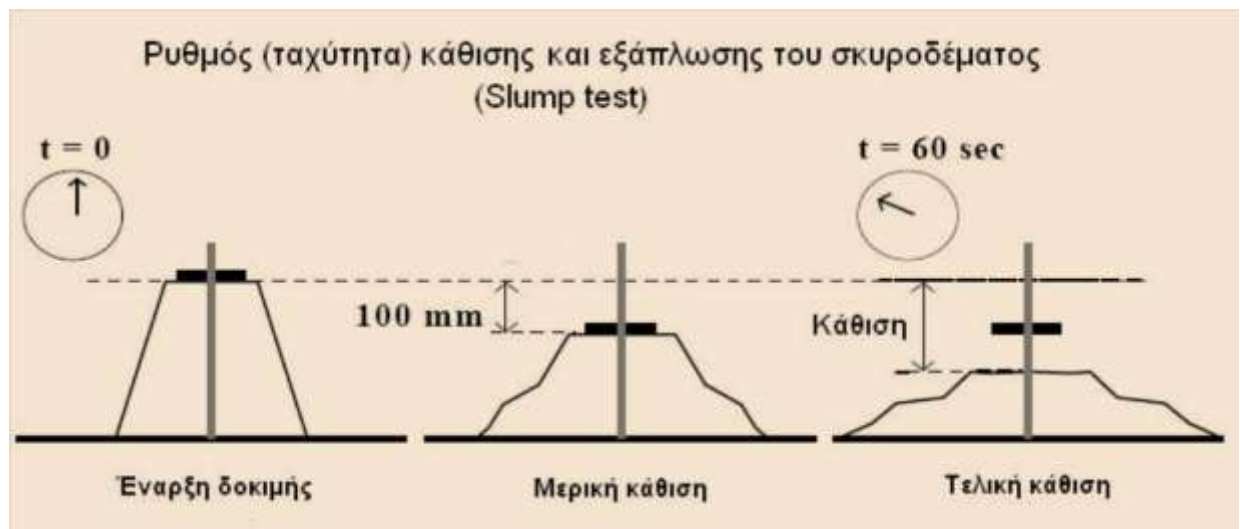
Οι αυστηρές διατάξεις του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος του 1997 (Κ.Τ.Σ. 97) προβλέπουν τις ελάχιστες δοσολογίες των πρώτων υλών ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες της προβλεπόμενης εφαρμογής του σκυροδέματος, όπως η εργασιμότητα, η αντοχή, η πλασιμότητα, το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται, η απόδοση και διάρκεια ζωής της κατασκευής.

Το σκυρόδεμα θεωρείται εργάσιμο, όταν έχει αποδεκτό ιξώδες και χωρίς δυσκολία αποχύνεται και γεμίζει καλούπια δηλαδή μορφοποιείται. Μετράται με τη δοκιμή «κάθισης ή εξάπλωσης» (slump test, φαίνεται στο σχήμα 3.1), δηλαδή με τη βοήθεια χαλύβδινου διάτρητου (στην κορυφή και τη βάση του) κώνου που γεμίζεται με σκυρόδεμα.

Ο κώνος μετά αναστρέφεται και το σκυρόδεμα αδειάζεται σε οριζόντια επιφάνεια. Από την τιμή της υποχώρησης της κορυφής του κώνου σε σχέση με το αρχικό του ύψος χαρακτηρίζεται το σκυρόδεμα ως αποδεκτό ή μη αποδεκτό. Αν το ύψος του κώνου, μετά την απόχυση είναι το 50-75% του αρχικού του ύψους, το σκυρόδεμα θεωρείται ότι είναι αποδεκτό «εργάσιμο» (Τσακαλάκης, 2010).

Η δοκιμή κάθισης ή εξάπλωσης είναι η δοκιμή ελέγχου της εργασιμότητας του σκυροδέματος (ιξώδες ή flowability), που ελέγχεται στην Ελλάδα σύμφωνα με τη Μέθοδο Ελέγχου ΣΚ-309 του ΕΛΟΤ. Εάν το σκυρόδεμα έχει μεγάλο ιξώδες, τότε δεν μπορεί να περάσει ανάμεσα από τα κενά του σιδηροπλισμού και να γεμίσει τα καλούπια.

Εάν είναι πολύ ρευστό τότε η τσιμεντόπαστα (μείγμα νερού και τσιμέντου) διαφεύγει μέσα από τα κενά των καλουπιών, τα αδρανή καθιζάνουν στον πυθμένα των καλουπιών με αποτέλεσμα την απόμειξη (διαχωρισμός κατά μέγεθος, segregation) των αδρανών μέσα στα καλούπια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι χαμηλής αντοχής σκυρόδεμα (Τσακαλάκης, 2010).



Σχήμα 3.1: «Slump test» (Τσακαλάκης, 2010)

Θεωρείται το οικονομικότερο και ασφαλέστερο οικοδομικό υλικό, με εξαιρετική σχέση κόστους - παρεχόμενων ιδιοτήτων και για το λόγο αυτό είναι αναντικατάστατο. Είναι εξαιρετικά εύπλαστο υλικό, αφού μπορεί, όταν είναι νωπό, να λάβει οποιαδήποτε μορφή, χαρακτηρίζεται δε από ιδιαίτερες ιδιότητες που προσφέρουν ανθεκτικότητα και προστασία από διάφορα επιθετικά περιβάλλοντα έκθεσης.

Χάρη στη μεγάλη ευελιξία του είναι το πιο εύχρηστο δομικό υλικό, αλλά ταυτόχρονα με τη μικρότερη διάρκεια ζωής καθώς πρέπει να χρησιμοποιηθεί το αργότερο εντός μίας ώρας και τριάντα λεπτών από τη παραγωγή του (Interbeton, 2011).

3.4 Παραγωγή σκυροδέματος

Το πρώτο στάδιο παραγωγής του σκυροδέματος περιλαμβάνει την συλλογή αδρανών υλικών (χαλίκι, γαρμπίλι, άμμος) τα οποία εξορύσσονται από το λατομείο. Τα αδρανή αποτελούν περίπου το 70% του όγκου του σκυροδέματος.

Αδρανή υλικά (άμμος, χαλίκι, γαρμπίλι, σκύρα) είναι λατομικά προϊόντα τα οποία κατά την ανάμιξή τους με συγκολλητικές κονίες, όπως τσιμεντοκονία, ασβεστοκονία, ασφαλτο κ.α., δεν αντιδρούν χημικά μεταξύ τους, αλλά δημιουργούν ένα νέο εύπλαστο και χρήσιμο υλικό.

α. Άμμος

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα αδρανή που η διάμετρος των κόκκων τους, d , ικανοποιεί τη σχέση $0 \leq d < 8 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (0/8).

Το τμήμα των αδρανών, το οποίο αποτελείται από τους πιο λεπτούς κόκκους του υλικού και διέρχεται από το αμερικάνικο πρότυπο κόσκινο No 200, που έχει διάμετρο 0,75 mm, ονομάζεται παιπάλη, ενώ το τμήμα των αδρανών, που η διάμετρος των κόκκων τους ικανοποιεί τη σχέση $4 \leq d < 8 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (4/8), ονομάζεται ρυζάκι.

β. Γαρμπίλι

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα αδρανή που η διάμετρος των κόκκων τους ικανοποιεί τη σχέση $8 \leq d < 16 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (8/16).

γ. Σκύρα

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα αδρανή που η διάμετρος των κόκκων τους ικανοποιεί τη σχέση $16 \leq d < 64 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (16/64). Τα χονδρόκοκκα συλλεκτά υλικά γαρμπίλι και σκύρα ονομάζονται χαλίκια.

Ακολουθώς, τα αδρανή υλικά μεταφέρονται από τα λατομεία στα εργοστάσια παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος με φορτηγά αυτοκίνητα.

Επόμενο στάδιο, είναι η εκφόρτωση και η αποθήκευση των αδρανών στο εργοστάσιο παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος.

Για την παραγωγή έτοιμου σκυροδέματος, τα αδρανή υλικά που προβλέπονται από την μελέτη σύνθεσης, μεταφέρονται από την αποθήκη και ζυγίζονται με μεγάλη ακρίβεια.

Στη συνέχεια, ζυγίζονται με μεγάλη ακρίβεια το νερό και τα ειδικά πρόσθετα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της μελέτης σύνθεσης. Το νερό, προκαλεί την σκλήρυνση του σκυροδέματος, αντιδρώντας χημικά με το τσιμέντο. Τα πρόσθετα βελτιώνουν ορισμένες ιδιότητές του όπως η εργασιμότητα.

Το τσιμέντο μεταφέρεται στο εργοστάσιο έτοιμου σκυροδέματος με ειδικά σιλοφόρα οχήματα και αποθηκεύεται σε σιλό. Είναι το σημαντικότερο υλικό για την παραγωγή έτοιμου σκυροδέματος. Η ενυδάτωση του τσιμέντου, δηλαδή η χημική αντίδραση μεταξύ τσιμέντου και νερού, προκαλεί την πήξη

του σκυροδέματος. Η αναλογία νερού προς τσιμέντου επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του σκυροδέματος, όπως την αντοχή και την ανθεκτικότητά του στο χρόνο.

Ανάλογα με την μελέτη σύνθεσης, η ακριβής ποσότητα και ο τύπος του τσιμέντου, ζυγίζεται και προστίθεται στον αναμικτήρα ταυτόχρονα με τα αδρανή υλικά, το νερό και τα πρόσθετα.

Κατά την παραγωγή σκυροδέματος, ο χρόνος ανάμιξης των πρώτων υλών είναι συγκεκριμένος, ώστε από την ανάμιξη των αδρανών, του τσιμέντου, του νερού και των πρόσθετων να προκύψει ένα πλήρως ομογενοποιημένο μίγμα.

Το έτοιμο σκυρόδεμα εκφορτώνεται από το εργοστάσιο παραγωγής σε ειδικά φορτηγά μεταφοράς, τα οποία διατηρούν με συνεχή ανάμιξη το σκυρόδεμα ομοιογενές ώσπου να φθάσει στο έργο (Interbeton, 2011).

Όσον αφορά το ρυθμό σκλήρυνσης του σκυροδέματος, σε γενικές γραμμές σε 1 εβδομάδα αυτό έχει αποκτήσει περί το 70% της τελικής αντοχής του και σε 28 μέρες περί το 90%. Το 100% το αποκτά μετά παρέλευση πολλών ετών. Υπό καλές συνθήκες περιβάλλοντος, το όριο ηλικίας του σκυροδέματος μπορεί να ξεπεράσει κατά πολύ τα 100 χρόνια χωρίς σημαντικές αλλοιώσεις στη μάζα του & στον οπλισμό (Δ.Π.Θ., 2011).

3.5 Εκπομπές CO₂ στην τσιμεντοβιομηχανία

Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι τσιμεντοβιομηχανίες παράγουν περίπου 2 δισεκατομμύρια τόνους τσιμέντο τον χρόνο, ενώ ταυτόχρονα εκλύονται στην ατμόσφαιρα περίπου 2 δισεκατομμύρια τόνοι CO₂, δηλαδή περίπου το 6-7% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ (Shi, 2011).

Σύμφωνα με πρόσφατη έρευνα, εκτιμάται πως έως το 2025 η βιομηχανία τσιμέντου θα εκλύει περίπου 3,5 δισεκατομμύρια τόνους CO₂ ανά έτος (Shi, 2011).

Το CO₂ που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή τσιμέντου αντιστοιχεί στο 1,5 – 2 % της συνολικής εκπομπής CO₂ που προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα στον πλανήτη. Στην Κίνα, που από το 2006 είναι η πρώτη χώρα στον κόσμο σε εκπομπή αερίων CO₂ και στην οποία η κατασκευαστική δραστηριότητα είναι το ήμισυ της παγκόσμιας, χρησιμοποιείται το 43% του παγκοσμίως παραγομένου τσιμέντου (Κανιτάκη, 2009).

Ήδη, εδώ και πολλά χρόνια η τσιμεντοβιομηχανία και τα ερευνητικά κέντρα εργάζονται με στόχο το πράσινο σκυρόδεμα που εκπέμπει όσο γίνεται λιγότερο CO₂ κατά την παρασκευή του τσιμέντου, ικανοποιώντας έτσι και το πρωτόκολλο του Κιότο, και έχει παράλληλα βελτιωμένες ιδιότητες.

Μεταξύ άλλων, γίνεται ερευνητική προσπάθεια να ελαττωθεί η περιεκτικότητα σε τσιμέντο ανά m³ σκυροδέματος που είναι σήμερα γύρω στα 300 kg/m³ χωρίς να επηρεαστούν οι ιδιότητες του παραγομένου υλικού. Η γαλλική εταιρεία Lafarge, πρώτη παγκοσμίως σε παραγωγή τσιμέντου, ανέλαβε την υποχρέωση να μειώσει το εκπεμπόμενο CO₂ ανά τόνο τσιμέντου κατά 20% μεταξύ των ετών 1990 και 2010. Στα τέλη του 2007, είχε επιτύχει μείωση κατά 16%.

Για να κατανοήσουμε το εύρος των μεγεθών, ενδεικτικά αναφέρεται πως αυτή η προσπάθεια έχει σαν αποτέλεσμα την εξοικονόμηση 100 kg CO₂/τόνο τσιμέντου, και συνολικά την εξοικονόμηση 14 εκατομμυρίων τόνων CO₂, δηλαδή όσο CO₂ εκπέμπει όλη η πόλη του Παρισιού σε ένα χρόνο (Κανιτάκη, 2009).

Οι ανεπτυγμένες χώρες της Δύσης στις τσιμεντοβιομηχανίες τους, παράγουν πολύ μικρότερες ποσότητες CO₂/t τσιμέντου σε σύγκριση με τις αναπτυσσόμενες χώρες.

Οι κύριες πηγές αυτών των εκπομπών προέρχονται:

- Από τη μεταλλουργική διεργασία (πύρωση, θερμική διάσπαση) του ανθρακικού ασβεστίου CaCO₃, δηλαδή της πρώτης ύλης (ασβεστόλιθοι), σε CaO και CO₂ μέσα στις περιστροφικές καμίνους των τσιμεντοβιομηχανιών, και
- Από την καύση των ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) κατά την παραγωγή του τσιμέντου.

Από την καύση των ορυκτών καυσίμων προκύπτουν σύμφωνα με υπολογισμούς περίπου 0.63 t CO₂ ανά t παραγόμενου τσιμέντου, ενώ από την πύρωση 0.53 t CO₂ ανά t παραγόμενου τσιμέντου. Συνολικά δηλαδή προκύπτουν 1.16 t CO₂ ανά t παραγόμενου τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2010).

3.6 Προτεινόμενες λύσεις

Η παραγωγή τσιμέντου είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα. Στις ΗΠΑ υπολογίζεται ότι το 80% της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας και το 66% της κατανάλωσης πετρελαίου, καταναλώνονται στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου.

Ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1970 μέχρι σήμερα αυτή η κατανάλωση ενέργειας έχει μειωθεί κατά 30% (American Concrete Institute, 2001). Υπάρχουν όμως και άλλα περιθώρια μείωσης της κατανάλωσης μέχρι του ποσοστού 50% σε όλο τον κύκλο παραγωγής και χρήσης σκυροδέματος.

- ✿ Με τη μείωση χρήσης ορυκτών καυσίμων και τη μερική αντικατάστασή τους με βιοκαύσιμα. Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν επίσης χρησιμοποιημένα λάδια ή γεωργικά απόβλητα και ζωικά άλεια.
- ✿ Με την βελτίωση της τεχνολογίας παραγωγής τσιμέντου.
- ✿ Με την αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου με παραπροϊόντα της βιομηχανίας όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρίες κ.α. Με τον τρόπο αυτό τα μεταλλουργικά απόβλητα δεν διατίθενται στο περιβάλλον και επιπρόσθετα οι εταιρείες που τα παράγουν να μπορούν να έχουν και κέρδος από την πώληση αυτών.
- ✿ Με την επίτευξη μεγαλύτερης ανθεκτικότητας και αντοχής του σκυροδέματος συνεπώς λιγότερης ανάγκης επισκευών.
- ✿ Παραγωγή σκυροδέματος με χρήση υλικών κατεδαφίσεων.
- ✿ Ανακύκλωση του σκυροδέματος μετά την κατεδάφιση κατασκευών για χρήση σε βάσεις οδοστρωμάτων.

4.1 Γενικά

Βασικός σκοπός της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων και των αποβλήτων εξόρυξης, είναι η αποφυγή της απόρριψής τους. Ζητήματα όπως η ρύπανση του περιβάλλοντος, οι κίνδυνοι για την δημόσια υγεία ή η αισθητική του τοπίου χρήζουν κατεπείγουσας και υπεύθυνης αντιμετώπισης.

Στις μέρες μας, καμία χώρα δεν έχει την πολυτέλεια να αγνοήσει τις δυνατότητες ανακύκλωσης των αποβλήτων. Η απλή εγκατάλειψή τους χωρίς περαιτέρω επεξεργασία λόγω του περιορισμένου κόστους δεν αποτελούν πλέον λύση, δεδομένου του περιβαλλοντικού και κοινωνικού κόστους, καθώς και της επιβάρυνσης της ανθρώπινης υγείας (Silva et al, 2012).

Τα απόβλητα εξόρυξης καθώς και τα βιομηχανικά απόβλητα, εξακολουθούν να αποτελούν δυσεπίλυτο πρόβλημα για αρκετά κράτη μέλη όπου υπήρχαν ή λειτουργούν ακόμη βιομηχανικές και εξορυκτικές μονάδες. Οι χώροι απόθεσης αποβλήτων μπορούν να αποτελέσουν απειλή, όταν τα απόβλητα απλώς εναποτίθενται και δεν λαμβάνονται μέτρα ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος για το περιβάλλον.

Τα απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ ενδέχεται να περιέχουν σειρά επιβλαβών συστατικών, όπως βαρέα μέταλλα. Ενδεικτικά αυτά τα επιβλαβή συστατικά είναι:

- Οι σκόνες φίλτρων καμίνων ηλεκτρικού τόξου (ΚΗΤ), όπου στην Ε.Ε. εκτιμάται ότι εκλύονται πάνω από 1,2 μεγατόνοι κατά την παραγωγή ανθρακούχου χάλυβα ετησίως, περιλαμβάνουν σίδηρο (10-40%), ψευδάργυρο (21-40%), μόλυβδο (έως 10%) καθώς κάδμιο, και χαλκό (έως 0,7%).
- Οι σκωρίες, όπου εκτιμάται ότι στην Ε.Ε. εκλύονται 27 μεγατόνοι κατά την παραγωγή ανθρακούχου χάλυβα ετησίως, μπορεί να περιέχουν υπολείμματα χάλυβα (έως 10%) καθώς και οξείδιο του σιδήρου (10-30%), του μαγγανίου (3-9%) και του χρωμίου (1-5%) (Fornea, 2012).

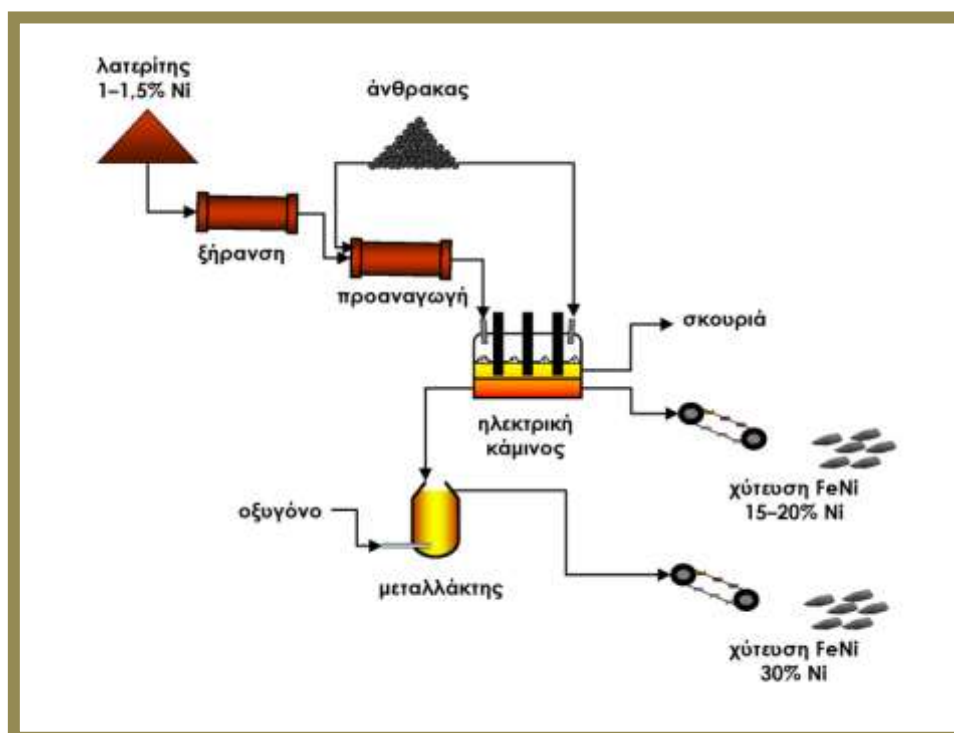
Υπολογίζεται ότι οι 27 μεγατόνοι αποβλήτων που παράγονται ετησίως στην Ε.Ε., αντιστοιχούν σε όγκο στοίβας ύψους 20 μέτρων και σε επιφάνεια διπλάσια από το Μιλάνο (Fornea, 2012).

Οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες στην Ευρώπη, παράγουν περίπου το 55% των συνολικών βιομηχανικών αποβλήτων, σύμφωνα με πρόσφατα δεδομένα της Eurostat, το 4.9% των οποίων αποτεφρώνονται, 43.6% ανακτούνται και το 51.5% απορρίπτονται (Silva et al, 2012).

4.2 Επιλεγμένα μεταλλουργικά απόβλητα

4.2.1 Σκωρία σιδηρονικελίου (Ferronickel Slag)

Τα κοιτάσματα λατερίτη βρίσκονται σε διάφορα σημεία της Ελλάδας, όπως στον Νομό Ευβοίας, στον Άγιο Ιωάννη Λάρυμνας και στην Καστοριά. Η διαδικασία παραγωγής σιδηρονικελίου (Σχήμα 4.1) περιγράφεται στα παρακάτω στάδια:



Σχήμα 4.1: « Παραγωγή σιδηρονικελίου από σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα (λατερίτες) στο εργοστάσιο της εταιρείας ΛΑΡΚΟ στην Λάρυμνα Φθιώτιδας»

I. Ανάμειξη, ομογενοποίηση μεταλλεύματος, καυσίμων και αναγωγικών μέσων

- ✿ Θραύση του μεταλλεύματος στο τριβείο ως 12 mm και ακολούθως αποθήκευση σε υπαίθριο χώρο, όπου υπάρχουν γερανογέφυρες. Πριν την τροφοδοσία στα σιλό το μέταλλευμα αναμιγνύεται σε κατάλληλη διάταξη ταινιοζυγών και σιλό με στερεά καύσιμα (γαιάνθρακες, λιγνίτης).
- ✿ Το ομογενοποιημένο μείγμα μαζί με pellets σκόνης των απαερίων από τις Περιστροφικές Καμίνους (Π/Κ) μεταφέρεται σε σιλό για την ομαλή τροφοδοσία των Π/Κ.

II. Προαναγωγή μεταλλεύματος σε περιστροφικές κάμινους (Π/Κ)

- ✿ Η προαναγωγή του μεταλλεύματος γίνεται σε Περιστροφικές Καμίνους (Π/Κ) οπότε και ολοκληρώνεται η αναγωγή του οξειδίου του νικελίου, προχωρά η αναγωγή του Fe_2O_3 προς FeO , ενώ δημιουργείται και μεταλλικός σίδηρος.
- ✿ Οι Π/Κ τροφοδοτούνται με μείγμα μεταλλεύματος λιγνίτη και γαιάνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφυσάται θερμός αέρας κατ'αντιρροή. Στα πρώτα μέτρα επιτυγχάνεται η ξήρανση του μείγματος και κατόπιν ολοκληρώνεται η αναγωγή του οξειδίου του Ni, ενώ προχωρά και η αναγωγή του Fe^{3+} από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) προς Fe^{2+} και προς μεταλλικό σίδηρο.
- ✿ Τα καυσαέρια από τις Π/Κ οδηγούνται σε σύστημα καθαρισμού από τα στερεά σωματίδια και ανακτάται το μεγαλύτερο μέρος της σκόνης που παρασύρεται από τα καυσαέρια.
- ✿ Ακολουθεί σφαιροποίηση της ανακτημένης σκόνης, που είναι πλούσια σε νικέλιο, με τσιμέντο και επανατροφοδότησή της στις Π/Κ.

III. Αναγωγική τήξη σε ηλεκτρικές κάμινους (Η/Κ)

- ✿ Το προϊόν των Π/Κ (ΠΕΚ) οδηγείται απευθείας σε Η/Κ. Εκεί ολοκληρώνεται η αναγωγή και ο διαχωρισμός του σιδηρονικελίου από τα υπόλοιπα ανεπιθύμητα οξείδια που υπήρχαν στο ΠΕΚ και συνθέτουν τη φάση της σκωρίας Η/Κ.

- ✿ 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, ανατροφοδοτείται στους M/T. Η υπόλοιπη ποσότητα αποθηκεύεται σε σωρούς και πωλείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου ή ως υλικό αμμοβολής.
- ✿ Το ρευστό σιδηρονικέλιο μεταφέρεται για εμπλουτισμό σε Ni και αποθείωση στους μεταλλάκτες (M/T).
- ✿ Τα νερά που χρησιμοποιήθηκαν για την κοκκοποίηση περνούν από δεξαμενή καθίζησης για κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων σκωρίας.

IV. Καθαρισμός και εμπλουτισμός του FeNi

- ✿ Η εγκατάσταση αποτελείται από μεταλλάκτες (M/T). Ο ένας λειτουργεί μέχρι να φθαρεί η πυρίμαχη επένδυσή του, ενώ ο άλλος βρίσκεται σε θερμοδομική συντήρηση ή σε αναμονή. Ο εμπλουτισμός και ο εξευγενισμός του FeNi επιτυγχάνεται με την εμφύσηση οξυγόνου από ακροφύσια τοποθετημένα στον πυθμένα του M/T.
- ✿ Για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμείξεων από το ρευστό μέταλλο, όπως το θείο (S) και ο φώσφορος (P), γίνεται προσθήκη συλλιπασμάτων (ασβέστη). Η σχηματιζόμενη σκωρία αποχύνεται σε εξωτερικό χώρο και αφού στερεοποιηθεί, θρυμματίζεται στο τριβείο και περνά από μαγνητικό διαχωρισμό. Το μαγνητικό συμπύκνωμα επανατροφοδοτείται στους M/T, ενώ το υπόλοιπο πωλείται.
- ✿ Τα απαέρια των M/T συλλέγονται και αποκονιούνται σε συστοιχία σακκοφίλτρων. Η συλλεγόμενη σκόνη μεταφέρεται στην εγκατάσταση σφαιροποίησης σε pellets με τσιμέντο και τροφοδοτείται στις Π/Κ. Η διαδικασία περιλαμβάνει τις εξής φάσεις:

- ✓ Μεταλλαγή (με σύστημα τροφοδοσίας)
- ✓ Μονάδα παραγωγής οξυγόνου
- ✓ Διάταξη καθαρισμού αερίων

V.Κοκκοποίηση σιδηρονικελίου

- ✿ Το κράμα σιδηρονικελίου κοκκοποιείται με χρήση νερού και αποθηκεύεται (Μακαριγάκης & Γκάργκουλας, 2001; Altun et al, 2002).

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 τη ψύξη των μηχανημάτων και των προϊόντων, είτε για τον καθαρισμό των αερίων αποβλήτων.

Η λειτουργία των μεταλλουργικών αντιδραστήρων παράγει απόβλητα που αποτελούνται κυρίως από οξειδία του άνθρακα (CO & CO_2), άζωτο, σκόνη, καθώς και σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων, όπως οι σκωρίες οι οποίες αποτελούνται από οξειδία διαφόρων στοιχείων (κυρίως του σιδήρου αλλά και του πυριτίου, του ασβεστίου και του αλουμινίου) (Κατσαμάκης, 2002).

4.2.2 Σκόνη περιστροφικών καμίνων (DRK)

Κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου παράγονται τα εξής παραπροϊόντα:

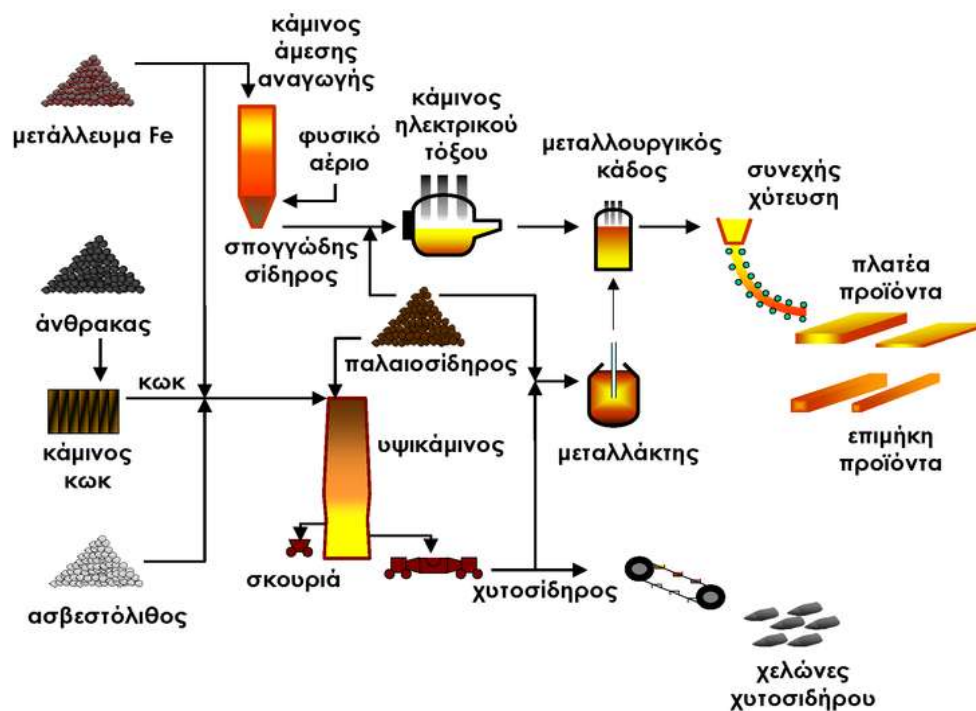
- ✿ Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου (Η/Κ) σε κοκκοποιημένη μορφή, η οποία αποθηκεύεται σε εξωτερικούς χώρους και διατίθεται σε ΧΥΤΑ, ή πωλείται στην τσιμεντοβιομηχανία.
- ✿ Σκόνη περιστροφικής καμίνου (Π/Κ), η οποία αποθηκεύεται σε εσωτερικούς χώρους και επανατροφοδοτείται, αφού σφαιροποιηθεί με τσιμέντο (8%) σε Pellets στις Π/Κ μαζί με τις πρώτες ύλες.
- ✿ Σκόνη μεταλλακτών (Μ/Τ), η οποία αποθηκεύεται σε εσωτερικούς χώρους και επανατροφοδοτείται, αφού σφαιροποιηθεί με τσιμέντο (8%) σε Pellets στις Π/Κ μαζί με τις πρώτες ύλες.

- ✿ Σκωρία M/T (μετά το μαγνητικό διαχωρισμό), η οποία αποθηκεύεται σε εξωτερικούς χώρους.

4.2.3 Απόβλητα χαλυβουργίας-Σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (ESS)

Η παραγωγή χάλυβα σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου αναπτύχθηκε ραγδαία τη δεκαετία του 1960. Σήμερα περίπου το 33% του ακατέργαστου χάλυβα στον κόσμο, παράγεται σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου.

Η βασική λειτουργία του κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου, είναι η τήξη του χάλυβα προκειμένου να μετατραπεί στην εμπορεύσιμη μορφή του. Η πρώτη ύλη είναι σκραπ διαφόρων μορφών και ποιοτήτων, καθώς επίσης σίδηρος κάθε μορφής.



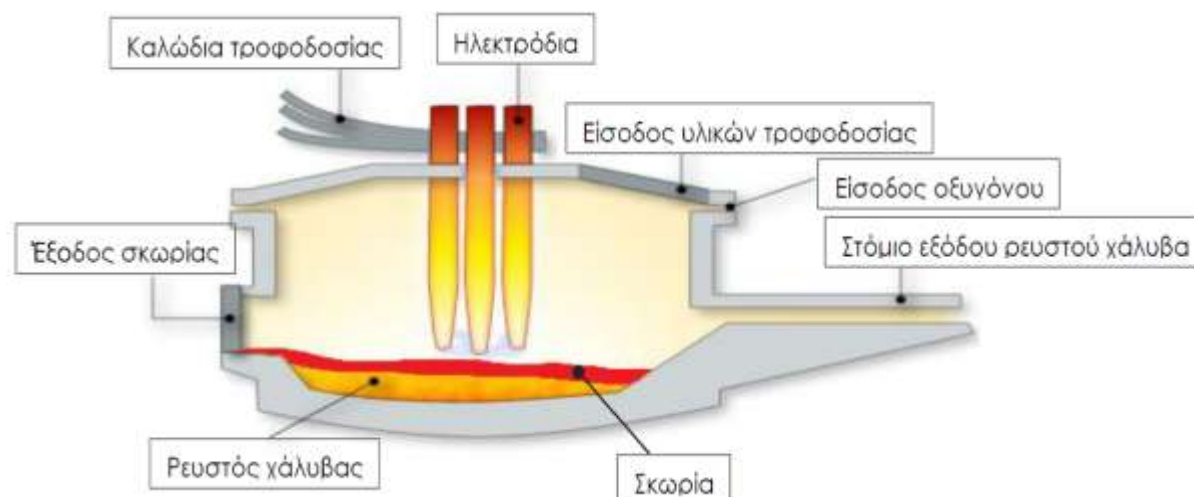
Σχήμα 4.2: «Διάγραμμα ροής χυτοσίδηρου»

Η απαιτούμενη ενέργεια για την τήξη του χάλυβα βασικά προέρχεται από το ηλεκτρικό δίκτυο της περιοχής και είναι πολύ μεγάλης ισχύος (≥ 40 MW). Από τη διαδικασία αυτή μπορούν να παραχθούν διάφοροι τύποι χάλυβα. Από εμπορικούς, συνηθισμένους, χάλυβες, μέχρι χάλυβες υψηλής ποιότητας, συμπεριλαμβανομένων των ανοξείδωτων χαλύβων.

Η βασική τροφοδοσία είναι τα σιδηρά σκραπ. Μπορεί να είναι μίγμα σιδήρου και χάλυβα διαφόρων μορφών από υλικά που ανακυκλώθηκαν. Από την ποιότητα του σκραπ εξαρτάται η εκπομπή των διαφόρων ρύπων στην ατμόσφαιρα.

Το σκραπ τροφοδοτείται στο φούρνο, στη συνέχεια τήκεται από τη θερμότητα του ηλεκτρικού τόξου μεταξύ του μετάλλου και τριών ηλεκτροδίων. Μετά την τήξη οδηγείται σε κάδο αναμονής για δευτερογενή επεξεργασία (Altun et al, 2002).

Η κάμιнос ηλεκτρικού τόξου (Σχήμα 4.3), αποτελείται από κυλινδρικό στέλεχος, το οποίο καταλήγει σε κοίλο πυθμένα, ενώ η οροφή του, η οποία είναι κινούμενη, περιέχει ηλεκτρόδια γραφίτη. Στο φούρνο προστίθεται σκραπ μήκους μικρότερου των 1.5m, καθώς και άνθρακας ή κωκ, με σκοπό να σπάσουν το δεσμό Fe-O με ταυτόχρονη οξείδωση.



Σχήμα 4.3: «Σχηματική απεικόνιση φούρνου ηλεκτρικού τόξου»

Κατά τη διαδικασία της τήξης η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του φούρνου φτάνει τους 1600°C. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του ηλεκτρικού τόξου που δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων και του μεταλλικού φορτίου του φούρνου.

Κατά τη διεργασία αυτή διαβιβάζεται ρεύμα οξυγόνου με σκοπό την οξείδωση του άνθρακα και την αποβολή του από το τήγμα. Μετά τη διαδικασία της τήξης και του εξευγενισμού, το υγρό μέταλλο χυτεύεται σε πλάκες, ράβδους ή μπιγιέτες. Το υγρό μέταλλο εισέρχεται στη μονάδα

χυτεύσεως στους 1500°C και εισάγεται σε χάλκινες μήτρες συνεχούς εισόδου-εξόδου.

Κατά τη διεργασία αυτή, τα εξωτερικά τοιχώματα του χυτού ψύχονται και στερεοποιούνται, ενώ ο πυρήνας είναι ακόμη σε υγρή μορφή. Αυτό επιτυγχάνεται με ψύξη της χάλκινης μήτρας με νερό κλειστού κυκλώματος. Στη συνέχεια, το χυτό ψύχεται απότομα με ψεκασμό νερού για την αποφυγή δημιουργίας ρωγμών. Ακολουθεί κοπή και αποθήκευση (Μακαριγάκης & Γκάργκουλας, 2001; Altun et al, 2002).

4.2.4 Σκόνη χαλυβουργίας (SD)

Η χημική σύσταση της σκόνης σακκοφίλτρων χαλυβουργιών με τεχνολογία ηλεκτρικού κλιβάνου εξαρτάται από την ποιότητα scrap που χρησιμοποιείται, το είδος του χάλυβα που παράγεται, τις τεχνικές παραμέτρους της διαδικασίας και το ποσοστό επιστροφής – ανακύκλωσης της σκόνης στον ηλεκτρικό κλίβανο.

Οι διαδικασίες ανακύκλωσης περιλαμβάνουν:

- ✿ Για τη σκωρία, η χρησιμοποίησή της ως υπόστρωμα σε οδοστρώματα και άλλα έργα υποδομής σε αντικατάσταση του γαρμπιλιού (σημειώνεται ότι δεν είναι όλη η ποσότητα της σκωρίας αξιοποιήσιμη παρά μόνο το κλάσμα διαμέτρου άνω των 8-10 χιλιοστών)
- ✿ Για τη σκόνη των φίλτρων βρίσκεται σε δοκιμαστικό στάδιο η χρησιμοποίησή της από την τσιμεντοβιομηχανία.
- ✿ Για μερικές ποιότητες χάλυβα (π.χ. χάλυβας για κατασκευές) ο περιεχόμενος ψευδάργυρος ξεπερνά το 20%. Τα απόβλητα αυτά μπορούν να ανακυκλωθούν από τη βιομηχανία ψευδαργύρου.

4.3 Χρήσεις σκωριών

Οι σκωρίες χαλυβουργίας τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην οδοποιία. Μεταξύ διαφόρων πεδίων εφαρμογής, η χρήση των αδρανών σκωρίας στην κατασκευή αντιστοιχιστικών ταπήτων κατέχει πρωτεύουσα θέση.

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά σε διάφορες χώρες της Ευρώπης. Ειδικότερα σε χώρες με γενικευμένη έλλειψη αδρανών, όπως το Βέλγιο, η Ολλανδία, αλλά και σε περιοχές της Γερμανίας, της Γαλλίας, της Δανίας, η χρήση αδρανών σκωρίας αποτελεί μια ικανοποιητική λύση για πολλές εφαρμογές.

Ακόμη, σε χώρες όπου τα φυσικά αδρανή είναι σπάνια (ΗΠΑ), οι σκωρίες χρησιμοποιούνται σε αντιστοιχιστικούς τάπητες. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της Μ. Βρετανίας, μιας χώρας με αφθονία αδρανών, όπου παρ' όλα αυτά η χρήση των αδρανών σκωρίας σε αντιστοιχιστικούς τάπητες αποτελεί μια κοινή πρακτική.

Πριν από οποιαδήποτε χρήση των σκωριών, ειδικά των ηλεκτροκλιβάνων, είναι απαραίτητο να γίνει θραύση και κοσκίνισμα του υλικού, εξαιτίας της ακανόνιστης μορφής των κατά την παραγωγή τους (οι διαστάσεις κυμαίνονται μεταξύ 5-100mm), ώστε η κοκκομετρική τους καμπύλη να ανταποκρίνεται στα όρια τα οποία επιβάλλουν οι ελληνικές προδιαγραφές.

Επίσης, οι σκωρίες χαλυβουργίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή υλικά εκτίθενται σε υγρό περιβάλλον για αρκετούς μήνες (π.χ. στην επίδραση της βροχής ή σε διαβροχή με νερό) ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός ενυδάτωσης και μέγιστης διαστολής (Altun and Yilmaz, 2002).

Τα αποτελέσματα εργαστηριακών ελέγχων για τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ελληνικών, διαφορετικής προέλευσης σκωριών, συγκρινόμενα με τις μηχανικές ιδιότητες άλλων αδρανών, έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Οι σκωρίες, αναλόγως της παραγωγικής διαδικασίας και του τελικού προϊόντος διακρίνονται κυρίως σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

α. Σκωρίες Υψικαμίνων ή Σκωρίες Σιδηρουργίας (blast furnace slag), που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του πυριτίου και του αργιλίου.

β. Σκωρίες χαλυβουργίας (steel slag): που παρουσιάζουν σημαντικά ποσοστά οξειδίων του σιδήρου.

Άλλες σκωρίες (non-ferrous slags), έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε κατασκευές. Οι ως άνω σκωρίες διατίθενται σε διάφορες μορφές. Η διαφορά στην μορφή (κόκκοι, σβώλοι, σκόνη, αδρανή) και τις ιδιότητες προκύπτει από την ποικιλία που υπάρχει στη διαδικασία παραγωγής, στη διαδικασία ψύξεως και στο υλικό τροφοδοσίας της παραγωγικής μονάδος.

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά λόγω της ανθεκτικότητάς τους, της μεγάλης πυκνότητας και της σταθερότητας σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται στο ασφαλτικό τσιμέντο εξαιτίας της υψηλής ευστάθειας που παρέχουν καθώς και της αντίστασης στη φθορά. Για την παραγωγή ασφαλτικών προϊόντων υψηλής ποιότητας παίζουν σημαντικό ρόλο χαρακτηριστικά όπως η διαπερατότητα και η σκληρότητα.

Επιπλέον, η χρήση σκωριών αντί ασβεστολίθου προκαλεί μειωμένες εκπομπές CO₂, εξοικονομούνται σημαντικές ποσότητες ενέργειας και μειώνεται η ανάγκη για πρώτες ύλες όπως οι άργιλοι και οι αργιλικόι σχιστόλιθοι.

Εξίσου σημαντικά κριτήρια για τη χρησιμοποίηση των σκωριών είναι η σταθερότητα του όγκου λόγω μικρής περιεκτικότητας σε ελεύθερη άσβεστο (CaO) και μαγνησία (MgO). Και τα δύο οξείδια μπορούν να αντιδράσουν με το νερό προκαλώντας ενυδάτωση και διόγκωση, δημιουργώντας διάφορα προβλήματα (π.χ. ρωγμές).

Η χρήση σκωριών συντελεί στην ελάχιστη ανάπτυξη αυλακώσεων στο οδόστρωμα, λόγω του γωνιώδους σχήματος των κόκκων. Η καλή συνοχή μεταξύ των κόκκων της σκωρίας, δίνει τη δυνατότητα στο ασφαλτικό υλικό να αντέξει υψηλά φορτία χωρίς να παραμορφώνεται, ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Τα ασφαλτικά μίγματα που περιέχουν σκωρία εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τα συμβατικά ασφαλτικά μίγματα και επομένως βελτιώνεται η συμπίεση της ασφαλτόστρωσης.

Σύμφωνα με μελέτες (Maslehuddin, 2003; Πραπίδης, 2005), η παρουσία ενώσεων στην σκωρία όπως ο θειούχος σίδηρος μπορεί να προκαλέσει προβλήματα ανθεκτικότητας.

Είναι χαρακτηριστικό ότι το φαινόμενο ειδικό βάρος των σκωριών είναι συνήθως μεγαλύτερο του συνήθους ειδικού βάρους των φυσικών αδρανών οδοστρώσας.

Το ειδικό βάρος των σκωριών ηλεκροκλιβάνων είναι μικρότερο του αντίστοιχου των σκωριών φίλτρου, των δε σκωριών φίλτρου είναι μικρότερο των σκωριών ελάστρων. Αυτό οφείλεται στην διαφορετική περιεκτικότητα οξειδίων σιδήρου και άλλων μετάλλων.

Όπως προκύπτει, οι μεταλλουργικές Fe-σκωρίες υπερκαλύπτουν τις απαιτήσεις των προδιαγραφών ως προς τα μηχανικά χαρακτηριστικά, σε αντίθεση με την Pb-ούχα σκωρία του Λαυρίου, η οποία είναι εύθρυπτη.

Διαπιστώθηκε επίσης (Μουρατίδης, 2005), ότι οι μολυβδούχες σκωρίες παρουσιάζουν χαμηλές μέσες τιμές μηχανικών χαρακτηριστικών (εκτός ορίων Ελληνικών προδιαγραφών) ενώ κρίνονται και περιβαλλοντικά ως τοξικές, και κατά συνέπεια δεν ενδείκνυται η χρήση τους ως αδρανή σε αντιστοιχιστά ασφαλτο μίγματα.

Αντίθετα οι σιδηρούχες σκωρίες παρουσιάζουν αποδεκτές τιμές μηχανικών χαρακτηριστικών ενώ η χρήση τους ως αδρανή στα αντιστοιχιστά ασφαλτο μίγματα ενδείκνυται καθώς κρίνονται και περιβαλλοντικά ως μη τοξικές λόγω της μειωμένης κινητικότητας των μετάλλων και τελικά των χαμηλών τιμών τους, που αποδεσμεύονται στο εκχύλισμα (Πραπίδης, 2005; Μουρατίδης, 2005).

Τέλος, σύμφωνα με μελέτες (Shrotri, 2006) για την σύνθεση των γεωπολυμερών κατάλληλα υλικά είναι αυτά που έχουν χημική σύσταση πλούσια σε αργίλιο και πυρίτιο. Στο επόμενο κεφάλαιο, παρατίθενται οι χημικές συστάσεις των σκωριών που χρησιμοποιήθηκαν.

5.1 Εισαγωγή

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες σκωρία σιδηρονικελίου, σκόνη περιστροφικών καμίνων, σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου και σκόνη χαλβουργίας, σε συνδυασμό με διάφορα πρόσθετα υλικά (καολινίτης, χαλαζιακή άμμος, γυαλί, Guar, Chitosan, Xanthan, Sodium Alginate, nanosilica) καθώς και διαλύματα ενεργοποίησης.

Αρχικά η πρώτη ύλη και τα πρόσθετα υλικά αναμιγνύονται, ομογενοποιούνται και ακολούθως το μίγμα που προκύπτει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μετά από διαλυτοποίηση σε απιονισμένο νερό pellets NaOH/KOH και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=0,3$).

Μετά από συνεχή ανάδευση το μίγμα που προκύπτει χυτεύεται σε κυβικές μήτρες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από ανθεκτικό πλαστικό εσωτερικής ακμής 5 cm, και θερμαίνεται σε εργαστηριακό φούρνο. Ακολούθως, τα δοκίμια εξάγονται από τις μήτρες και αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου υποβληθούν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.

5.2 Χαρακτηρισμός υλικών

Η σκωρία σιδηρονικελίου που φαίνεται στο σχήμα 5.1, χαρακτηρίζεται ως εύθρυπτο υλικό και αποτελείται από κόκκους διαστάσεων 0,075 έως 4 mm, με επικρατέστερο μέγεθος αυτό μεταξύ 0,1-1,5 mm. Αρχικά η σκωρία ξηραίνεται στους 60⁰ C για 24 ώρες και ακολούθως λειοτριβείται (-120 μm, d₅₀: -12 μm) σε συσκευή λειοτρίβησης FRITSCH-BICO pulverizer, ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και τα γεωπολυμερή να αποκτήσουν μέγιστη αντοχή.



Σχήμα 5.1: «Αριστερά: Σκωρία σιδηρονικελίου όπως παραλαμβάνεται από τη ΛΑΡΚΟ Α.Ε., Δεξιά: Σκωρία σιδηρονικελίου μετά από ξήρανση και λειοτρίβηση»

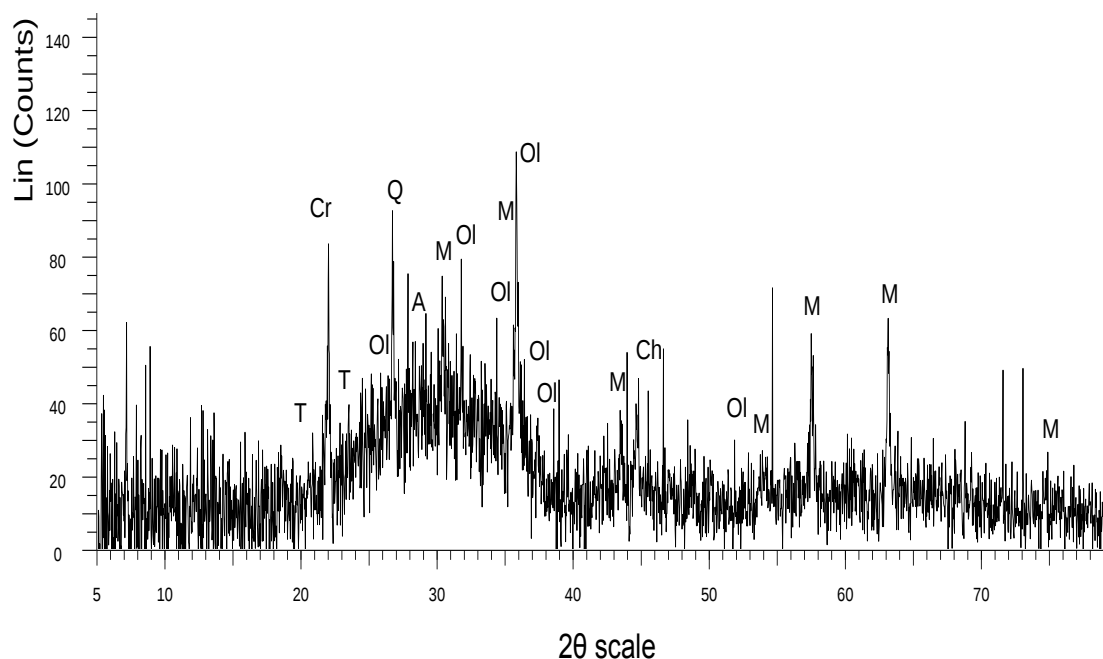
Παρακάτω, στον Πίνακα 5.1, δίδεται η σύσταση της σκωρίας σιδηρονικελίου όπως παραλήφθηκε από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε.

Όσον αφορά στη σκωρία, ο σίδηρος παρουσιάζεται με την μορφή $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{tot})$, χωρίς να αποκλείεται η παρουσία FeO . Τα διάφορα ιχνοστοιχεία δίνονται σε στοιχειακή μορφή.

Πίνακας 5.1: «Τυπική χημική σύσταση σκωρίας σιδηρονικελίου»

	%
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{tot})$	43,83
SiO_2	32,74
Al_2O_3	8,32
CaO	3,73
Cr_2O_3	3,07
MgO	2,76
MnO	0,41
S	0,18
C	0,11
Ni	0,10
Co	0,02
<i>Σύνολο</i>	<i>95,27</i>

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της σκωρίας σιδηρονικελίου, από το οποίο προκύπτει η παρουσία φάσεων Ολιβίνη $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, ανορθίτη $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ κ.α.



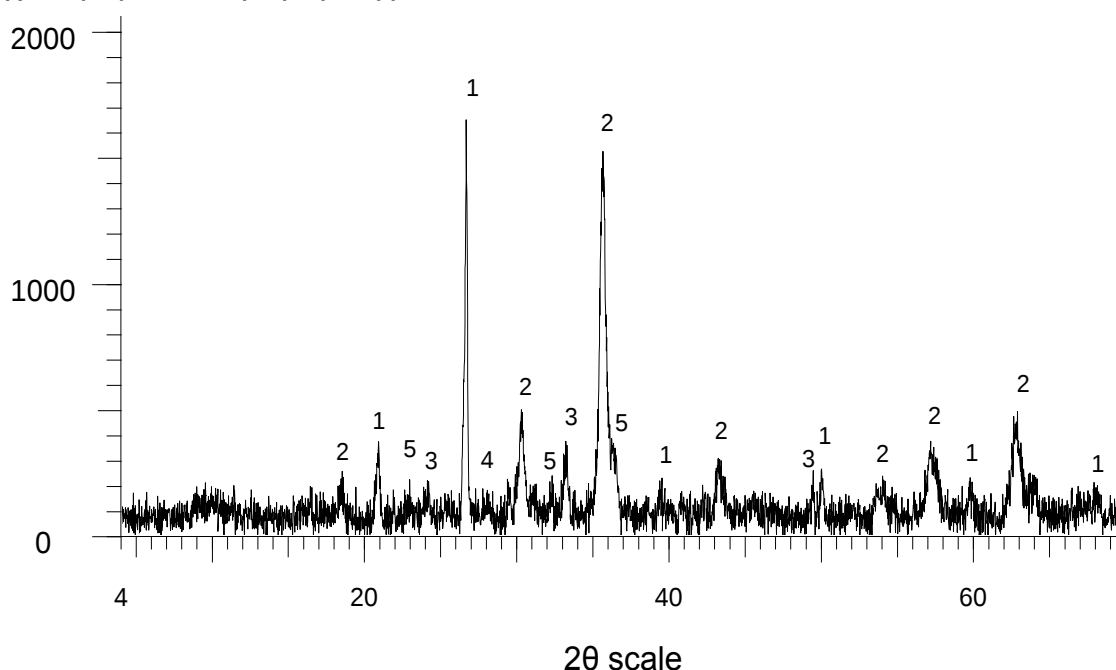
Σχήμα 5.2: «Διάγραμμα XRD σκωρίας σιδηρονικελίου (Ol: ολιβίνης, A: ανορθίτης, Q: χαλαζίας, T: τριδυμίτης, Cr: χριστοβαλίτης, M: μαγνητίτης και Ch: χρωμίτης)»

Στον Πίνακα 5.2, παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση της σκόνης περιστροφικών καμίνων.

Πίνακας 5.2: «Χημική σύσταση σκόνης περιστροφικών καμίνων»

	%
Fe ₂ O ₃	39,20
SiO ₂	36,39
MgO	6,51
Al ₂ O ₃	5,48
CaO	5,23
Cr	1,79
Ni	1,58
SO ₃	1,30
K ₂ O	1,10
TiO ₂	0,55
MnO	0,22
Cl	0,21
Co	0,18
P ₂ O ₅	0,11
ZnO	0,04
PbO	0,03
V	0,02
Cu	0,02
<i>Σύνολο</i>	<i>99,96</i>

Στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της σκόνης περιστροφικών καμίνων, από το οποίο προκύπτει η παρουσία φάσεων όπως ο χαλαζίας SiO_2 , ο μαγνητίτης Fe_3O_4 κ.α.



Σχήμα 5.3: «Διάγραμμα XRD σκόνης περιστροφικών καμίνων (1: χαλαζίας, 2: μαγνητίτης, 3: αιματίτης, 4: ανορθίτης, 5: φοροστερίτης)»

Στον Πίνακα 5.3, παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση της μεταλλουργικής σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου.

Πίνακας 5.3: «Χημική σύσταση μεταλλουργικής σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (Electric arc furnace steel slag)»

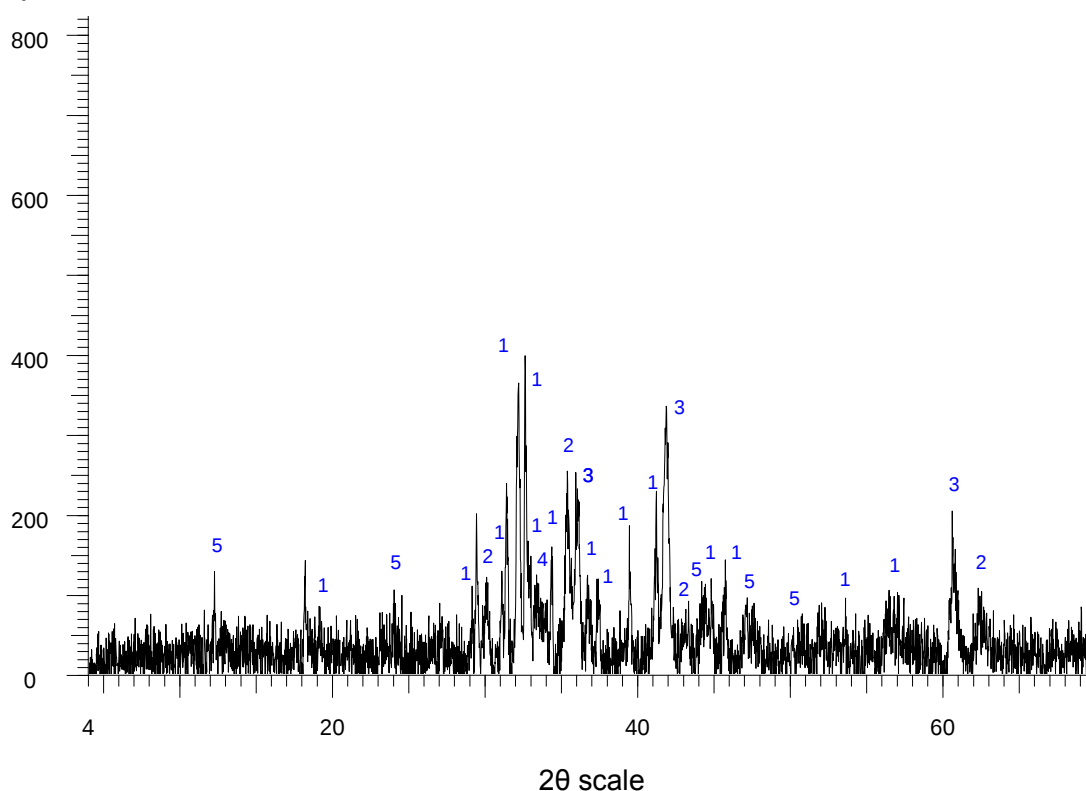
	%
SiO_2	18,1
Al_2O_3	13,3
Fe_2O_3	26,3
CaO	32,5
MgO	2,53
SO_3	0,44
Na_2O	0,13
MnO	3,94
Cr_2O_3	1,38
P_2O_5	0,48
TiO_2	0,47
Cl	0,14
BaO	0,14
V_2O_5	0,06
<i>Σύνολο</i>	<i>99,91</i>

Στο Σχήμα 5.4 διακρίνεται δείγμα σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου και ακολούθως στο Σχήμα 5.5 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD αυτής.



Σχήμα 5.4: «Μεταλλουργική σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (Electric arc furnace steel slag)»

Το συγκεκριμένο δείγμα προέρχεται από τη χαλυβουργία SOVEL, στον Αλμυρό Μαγνησίας και παραλήφθηκε από τον Καθ. Γ.Ν. Αγγελόπουλο, του Τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.



Σχήμα 5.5: «Διάγραμμα XRD μεταλλουργικής σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (1: πυριτικό ασβέστιο, 2: Μαγνητίτης, 3: βουσιτίτης (wuestite), 4: merwinite, 5: μπρασουνμιλερίτης (brownmillerite)»

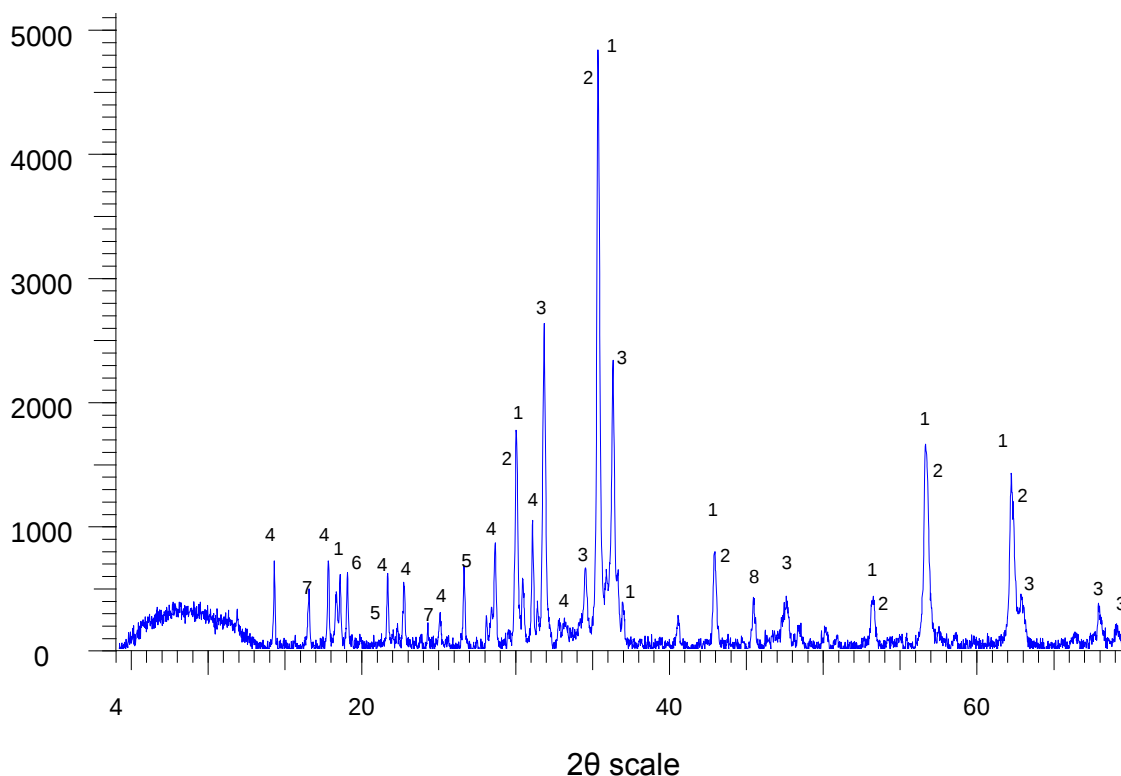
Στον Πίνακα 5.4, παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση της σκόνης χαλβουργίας.

Πίνακας 5.4: «Χημική σύσταση σκόνης χαλβουργίας»

	%
ZnO	36.03
Fe ₂ O ₃	30.71
CaO	11.77
Cl	6.13
PbO	5.99
SiO ₂	2.29
K ₂ O	2.12
MnO	1.54
MgO	1.09
Al ₂ O ₃	0.76
SO ₃	0.51
P ₂ O ₅	0.3
Cu	0.25
Cr	0.22
TiO ₂	0.1
Rb	0.05
Sb ₂ O ₃	0.04
BaO	0.03
V	0.02
Ni	0.01
<i>Σύνολο</i>	<i>99.96</i>

Η συλλεγόμενη στα σακκόφιλτρα σκόνη περιέχει σχετικά υψηλές ποσότητες ψευδαργύρου.

Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της σκόνης χαλβουργίας, από το οποίο προκύπτει η παρουσία σπινέλιου (Zn_{0.66}Fe_{0.34})(Fe_{1.93}Zn_{0.07})O₄, μαγνητίτη Fe₃O₄ κ.α.



Σχήμα 5.6: «Ορυκτολογική ανάλυση σκόνης χαλυβουργίας (1: σπινέλιος $(\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{0.34})(\text{Fe}_{1.93}\text{Zn}_{0.07})\text{O}_4$, 2: μαγνητίτης Fe_3O_4 , 3: ζινκίτης ZnO , 4: $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5: χαλαζίας SiO_2 , 6: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 7: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 8: Φορστερίτης $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$)»

5.2 Πρόσθετα υλικά

Ως πρόσθετα υλικά χρησιμοποιήθηκαν καολινίτης, χαλαζακή άμμος, γυαλί, οργανικές ύλες (Guar, Chitosan, Xanthan, Sodium Alginate), nanosilica.

5.2.1 Καολινίτης

Ο καολινίτης (Σχήμα 5.7), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, οφείλει το όνομά του στον τόπο όπου εντοπίζεται (Καο-Λινγκ, Γιανχι, Κίνα) και είναι ένα κοινό φυλλοπυριτικό ορυκτό. Προέρχεται από εξαλλοίωση των πλούσιων σε αργίλιο πυριτικών ορυκτών (αστρίων) και έχει δώσει το όνομά του στην «ομάδα καολινίτη» μέλη της οποίας ανήκουν στη μεγαλύτερη και γενικότερη ομάδα των αργίλων.

Η δομή του καολινίτη αποτελείται από τετράεδρα Si_2O_5 ενωμένα με οκτάεδρα $\text{Al}_2(\text{OH})_4$, τις ονομαζόμενες στιβάδες γκιπσίτη. Ο γκιπσίτης είναι ένα αργιλικό ορυκτό που έχει την ίδια δομή με αυτά τα στρώματα στον καολινίτη.

Ο καολινίτης έχει την ίδια χημική σύσταση με τα ορυκτά δικίτης και νακρίτης. Τα τέσσερα αυτά ορυκτά είναι πολύμορφα, έχουν δηλαδή την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετικές δομές και σχηματίζονται μετά από εξαλλοίωση αργιλοπυριτικών ορυκτών όπως οι άστριοι. Το ποσοστό καολινίτη στις αργίλους μπορεί να κυμαίνεται από πολύ μικρό έως σχεδόν 100 %.

Ο καολινίτης, που φαίνεται στο Σχήμα 5.7., χρησιμοποιείται στην παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης. Χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, στα ελαστικά και πλαστικά δεδομένου ότι είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός. Η μεγαλύτερη ζήτηση για καολινίτη παρουσιάζεται στη βιομηχανία χάρτου για την παραγωγή γυαλιστερού χαρτιού (<http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/kaolinit/kaolinit.htm>).



Σχήμα 5.7: «Καολινίτης»

Σύμφωνα με τον Ikeda (1998), για τη σύνθεση των γεωπολυμερών οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται με πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα, ενώ τα πληρωτικά υλικά (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μίγμα.

Ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλο-πυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Davidovits, 1984).

Οι Xu και Van Deventer (2000a) διερεύνησαν τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών, χρησιμοποιώντας διαφορετικά αργιλο-πυριτικά ορυκτά με

προσθήκη καολινίτη και διαπιστώθηκε ότι για τα περισσότερα από αυτά, η προσθήκη του καολινίτη θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή gel.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Al που περιέχεται στην πρώτη ύλη δεν επαρκεί για το σχηματισμό gel επιθυμητής σύστασης. Εξάλλου, η αλληλεπίδραση μεταξύ των πρώτων υλών θεωρείται σημαντική ώστε να προκύψει μια συνεκτική δομή, εφόσον έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η χρήση καολινίτη ως πρώτη ύλη χωρίς την παρουσία άλλων αργιλο-πυριτικών υλικών οδηγεί σε τελικά προϊόντα με χαμηλές αντοχές (Xu and Van Deventer, 1999).

Από την άλλη, η περιορισμένη αντιδραστικότητα του καολινίτη απαιτεί χρόνο ώστε να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να σχηματιστεί το τελικό gel. Η ακριβής συμπεριφορά του gel που σχηματίζεται και ο βαθμός στον οποίο η φύση των πρώτων υλών και οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν το σχηματισμό και τη στερεοποίησή του, αποτελούν παράγοντες που δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως (Xu and Van Deventer, 2002a).

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση του καολινίτη.

Πίνακας 5.5: «Χημική σύσταση καολινίτη»

Καολινίτης	
Χημική ένωση	%
MnO	0.01
Na ₂ O	-
CaO	0.06
K ₂ O	1.05
MgO	0.93
P ₂ O ₅	0.4
Fe ₂ O ₃	0.29
Al ₂ O ₃	33.57
SiO ₂	41.14
TiO ₂	0.36
LOI	11.8

5.2.2 Χαλαζιακή άμμος

Η χαλαζιακή άμμος αποτελείται από SiO_2 και χαρακτηρίζεται ως κοκκώδες υλικό ($-1+0.5 \text{ mm}$) το οποίο λειοτριβήθηκε ($-300 \text{ }\mu\text{m}$, d_{50} : $-13 \text{ }\mu\text{m}$) πριν τη χρήση του.

Μέσω της προσθήκης χαλαζιακής άμμου, προσφέρεται στο διάλυμα η απαραίτητη ποσότητα πυριτίου ώστε να σχηματιστούν γεωπολυμερικές δομές.

5.2.3 Γυαλί

Το γυαλί είναι άμορφο υλικό και αποτελείται κυρίως από οξείδιο του πυριτίου, αλλά και οξείδια ασβεστίου και νατρίου. Μετά από λειοτρίβηση το μέγεθος κόκκων είναι $-350 \text{ }\mu\text{m}$ (d_{50} : $-23 \text{ }\mu\text{m}$).

Στο Σχήμα 5.8 φαίνεται σκόνη προερχόμενη από γυαλί.



Σχήμα 5.8: «Σκόνη γυαλιού»

Η ομοιογένεια και η χαρακτηριστική άμορφη φύση του γυαλιού θεωρείται ότι συντελούν στη δημιουργία εξαιρετικά ισχυρών δεσμών όπως συμβαίνει στις τρισδιάστατες αργιλο-πυριτικές δομές (Ζαχαράκη, 2009).

Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση του γυαλιού.

Πίνακας 5.6: «Χημική σύσταση γυαλιού»

	%
Fe ₂ O ₃ (tot)	0,84
SiO ₂	81,57
Al ₂ O ₃	0,50
CaO	8,52
MgO	0,30
MnO	-
Na ₂ O	6,29
K ₂ O	0,40
P ₂ O ₅	0,38
TiO ₂	0,13
SO ₃	0,08
CO ₂	-
LOI	0,91
<i>Σύνολο</i>	<i>99,92</i>

5.3 Οργανικές ύλες

Οι οργανικές πρόσθετες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Guar, Chitosan, Xanthan, Sodium Alginate.

Τα κόμμεα (gums) ή υδροκολλοειδή είναι υδατοδιαλυτοί ετεροπολυσακχαρίτες εκχυλιζόμενοι από φυτά και φύκη ή και μικροοργανισμούς και συντελούν στην αύξηση του ιξώδους ή στη δημιουργία gel.

Σύμφωνα με μελέτες (Κνοκ, 2010), αυτές οι οργανικές ύλες που είναι και γνωστές ως βιοπολυμερή, αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες καρβοξυλίου, υδροξυλίου, αμινο-ομάδων κ.α. Ως εκ τούτου, τα βιοπολυμερή είναι επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες μεγάλου μοριακού βάρους, με αποτέλεσμα να μπορούν να αλληλεπιδράσουν χημικά με πολλές ενώσεις.

Στο σχήμα 5.9 φαίνεται το φασόλι Guar.

5.3.1 Guar



Σχήμα 5.9: «Το φασόλι guar»

Το κόμμι γκούαρ προέρχεται από την επεξεργασία του φασολιού guar, γνωστό ως *cyamopsis tetragonoloba*. Το κόμμι γκούαρ μπορούμε να το συναντήσουμε και με τον όρο guaran. Πρόκειται για υδατοδιαλυτή φυτική ίνα που πολύ συχνά προστίθενται σε επεξεργασμένα τρόφιμα. Η σκόνη guar προκύπτει ύστερα από την αποφλοιώση, την άλεση και την κοσκίνηση των σπόρων του φασολιού guar. Από την επεξεργασία 100 κιλών φασολιών γκούαρ, τελικά προκύπτουν 30 κιλά σκόνης κόμμι guar.

Οι κύριοι παραγωγοί του φασολιού guar είναι η Ινδία και το Πακιστάν. Μικρότερες καλλιέργειες υπάρχουν στις Η.Π.Α., στην Αυστραλία, στην Κίνα και στην Αφρική. Συγκεκριμένα, η Ινδία παράγει 600.000 τόνους γκούαρ ετησίως, δηλαδή το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής σε όλο τον κόσμο. Σύμφωνα με έκθεση του Reuters (www.reuters.com) η Ινδία αντιπροσωπεύει το 80% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής guar. Το κόμμι guar χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα τόσο για την παραγωγή ανθρώπινων τροφών όσο και στην παραγωγή ζωοτροφών.

Από χημικής άποψης το κόμμι guar είναι ένας πολυσακχαρίτης που αποτελείται από σάκχαρα γαλακτόζης και μαννόζης. Όταν η σκόνη κόμμι guar ενυδατωθεί με κρύο νερό, τότε σχηματίζεται έναν κολλοειδές διάλυμα μεγάλου ιξώδους. Το κόμμι guar παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με άλλα κόμμεα όπως το χαρουπάλευρο. Για αυτό τον λόγο, το κόμμι

guar χαρακτηρίζεται ως ο τέλειος αντικαταστάτης του. Αυτό οφείλεται στο ότι ο σκελετός του κόμμι guar περιέχει περισσότερες διακλαδώσεις γαλακτόζης, σε σχέση με αυτόν του χαρουπάλευρου.

Στο Σχήμα 5.10 φαίνεται αριστερά η σκόνη που προέρχεται από την επεξεργασία του φασολιού guar ενώ δεξιά φασόλια χαρουπιού.



Σχήμα 5.10: «Αριστερά: Η σκόνη κόμμι γκούαρ και δεξιά: Φασόλια χαρουπιού»

Το κόμμι guar μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Σε ζωτροφές ή ως λίπασμα στην γεωργία, γιατί προσφέρει θρεπτικά στοιχεία και φυτικές ίνες.
- Στην βιομηχανία τροφίμων στα γαλακτοκομικά προϊόντα όπως το παγωτό και τα τυριά, ως σταθεροποιητής. Λειτουργεί ως μέσο πήξης για το γάλα και το γιαούρτι, ενώ διατηρεί την ομοιογένεια και την υφή στα παγωτά.
- Στα κρέατα λειτουργεί ως συνδετικό υλικό.
- Σε σάλτσες, κέτσαπ κ.α. χρησιμοποιείται για να βελτιώνει την σταθερότητα και την εμφάνιση.
- Στην βιομηχανία χαρτιού και υφασμάτων, ως μέσο πάχυνσης.
- Στην επίπλευση μεταλλευμάτων.
- Στην βιομηχανία χαρτιού, για την βελτίωση της επιφάνειας των φύλλων και την επίτευξη πυκνότερου χαρτιού.
- Στην βιομηχανία εκρηκτικών, ως παράγοντας στεγάνωσης (αναμειγνύεται με νιτρογλυκερίνη, νιτρικό αμμώνιο κλπ)
- Στην φαρμακευτική βιομηχανία, ως συνδετικό υλικό.
- Μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης και γλυκόζης στο αίμα.
- Σε συνδυασμό με κάποια άλλα συστατικά, μπορεί να αποτελέσει φαρμακευτική αγωγή για παθήσεις του πεπτικού συστήματος.

Επίσης, η προσθήκη του κόμμι γκούαρ σε διάφορα τρόφιμα, μπορεί να προσδώσει φυτικές ίνες σε αυτά.

- Αποτελεί συνδετικό υλικό σε τρόφιμα.
- Αποτελεί υποκατάστατο της ζάχαρης (Yoon et al, 2008; Knox, 2010; Pathak, et al, 2010; Narayan, 2012; Gardiner, 2012; Belitz et al, 2012).

Έρευνες αναφέρουν (Kim et al, 2008) ότι η χρήση του guar στην σύνθεση των γεωπολυμερών, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τελικής αντοχής των δοκιμίων.

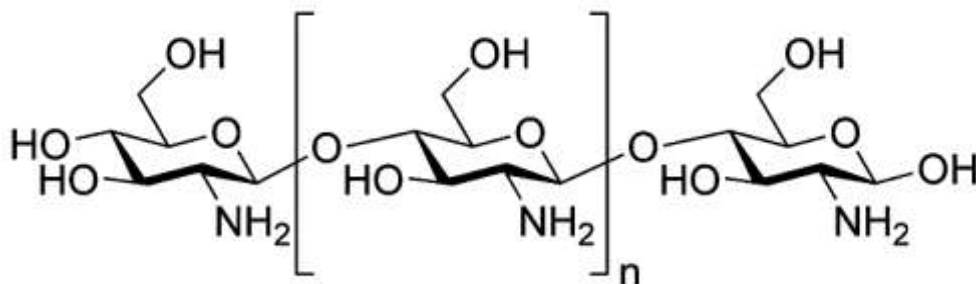
5.3.2 Chitosan

Μερικοί από τους πιο διαδεδομένους δομικούς πολυσακχαρίτες στην φύση είναι η κυτταρίνη (που συμμετέχει στην κατασκευή των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών), οι πεπτιδογλυκάνες (που βρίσκονται στα βακτηριακά κύτταρα και τους συνδετικούς ιστούς των ζώων) και η χιτίνη που εντοπίζεται στο σκελετικό υλικό των οστρακοειδών (καβούρια, γαρίδες κ.α.).

Η χιτοζάνη αποτελεί το κυριότερο συστατικό:

- Του τοιχώματος των μυκήτων
- Του εξωσκελετού στα έντομα
- Στα πρωτόζωα
- Στα φύκη

Στο Σχήμα 5.11 διακρίνεται ο χημικός τύπος της χιτίνης.



Σχήμα 5.11: «Χημικός τύπος χιτίνης»

Η χιτίνη είναι ένα πολυμερές αποτελούμενο από oligομερή N-ακέτυλ-γλυκοζαμίνης, τα οποία είναι συνδεδεμένα με β -1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς και είναι το δεύτερο σε αφθονία βιολογικό μόριο μετά την κυτταρίνη.



Σχήμα 5.12: «Κελύφη από γαρίδες»

Η χιτίνη είναι αδιάλυτη στο νερό, στην αιθυλική αλκοόλη, στα αλκαλικά αραιά οξέα και στους οργανικούς διαλύτες.

Στο Σχήμα 5.13 διακρίνεται σκόνη χιτίνης.



Σχήμα 5.13: «Σκόνη χιτίνης»

Οι βασικές ιδιότητες του Chitosan είναι:

- Αιμοστατικό
- Επιταχύνει τον σχηματισμό των οστών
- Είναι ανοσοενισχυτικό
- Βιοδιασπώμενο
- Μη τοξικό

Το Chitosan μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Στην γεωργία ως λίπασμα που αυξάνει την ικανότητα των φυτών ώστε να αμύνονται σε μυκητιάσεις.

- Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων από υγρά.
- Χρησιμοποιείται σε πολυουρεθάνες που σε συνδυασμό με την ηλιακή ακτινοβολία απομακρύνουν γρατζουνιές στα μεταλλικά μέρη των οχημάτων.
- Για την κατασκευή κάψουλας αποθήκευσης φαρμάκων.
- Για την αύξηση της σταθερότητας των φαρμακευτικών σκευασμάτων.
- Στην ορθοπεδική ιατρική καθώς έχει αποδειχθεί ότι επιταχύνει την ανάπτυξη των ιστών καθώς διαθέτει αντιμικροβιακές ιδιότητες.
- Στην βιομηχανία καλλυντικών κυρίως σε καλλυντικά μαλλιών όπου ενισχύουν την αντοχή τους.
- Σε επιδέσμους που επιταχύνουν την πήξη του αίματος.
- Στην οδοντιατρική χρησιμοποιείται για να επουλώσει πληγές του βλεννογόνου ενώ ερευνάται η χρήση μιας ειδικής μεμβράνης κατασκευασμένη από χιτίνη που θα χρησιμοποιείται στην περιοδοντολογική χειρουργική.
- Σε σκευάσματα για μείωση της χοληστερόλης.
- Αποτελεί φυσικό αντισηπτικό και λευκαντικό για αυτό και χρησιμοποιείται σε οδοντόκρεμες.
- Στην φαρμακευτική βιομηχανία χρησιμοποιείται σε φάρμακα που προορίζονται για τα μάτια.

(Rha et al,1984; Sanford et al, 1989; Struszezyk et al, 1991; Shahidi et al, 1991; Dutta et al, 2004; Kean, 2005; Yuan, 2007; Knox, 2010; Gjertud, 2011).

5.3.3 Xanthan

Στην κατηγορία των κόμμεων από μικροοργανισμούς ανήκουν η ξανθάνη και το κόμμεο τζέλλαν.

Στο Σχήμα 5.14 διακρίνεται σκόνη ξανθάνης.



Σχήμα 5.14: «Σκόνη ξανθάνης»

Η Ξανθάνη (xanthan gum) προέρχεται από την ζύμωση της γλυκόζης ή της σακχαρόζης από το βακτήριο *Xanthomonas campestris*.

Η ξανθάνη είναι ευδιάλυτη σε κρύα και ζεστά υγρά, δίνει πολύ υψηλό ιξώδες (το υψηλότερο από οποιοδήποτε άλλο κόμμι) και δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH.

Η Ξανθάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Στα γαλακτοκομικά προϊόντα, όπου ενεργεί ως πυκνωτής και σταθεροποιητής.
- Στα παγωτά, αποτρέπει τον σχηματισμό πάγου.
- Στα γαλακτοκομικά προϊόντα χαμηλών λιπαρών, δημιουργεί λιπαρή αίσθηση κατά την κατανάλωσή τους.
- Στην βιομηχανία καλλυντικών, για πύκνωση κρεμών.
- Μειώνει τα επίπεδα γλυκόζης και χοληστερόλης στο αίμα.

(Knox, 2010; Maurstad, 2011; Belitz et al, 2012;

<http://www.moleculargastronomynetwork.com>).

5.3.4 Sodium Alginate

Το αλγινικό οξύ είναι ένας πολυσακχαρίτης, ο οποίος εντοπίζεται στα κυτταρικά τοιχώματα των καφέ φυκιών και όταν αναμιχθεί με το νερό, σχηματίζει ένα παχύρευστο τζελ.

Στο Σχήμα 5.15 διακρίνονται καφέ φύκια στα οποία εντοπίζεται το αλγινικό οξύ.



Σχήμα 5.15: «Καφέ φύκια»

Το χρώμα του κυμαίνεται από λευκό έως κιτρινωπό-καφέ και διατίθεται σε νηματοειδή μορφή, κόκκους ή σκόνη (Rowe et al, 2009).

Το αλγινικό νάτριο απορροφά γρήγορα το νερό, μια ιδιότητα που το καθιστά πολύ χρήσιμο ως πρόσθετο σε ξηρά προϊόντα, όπως τα σκευάσματα αδυνατίσματος, καθώς επίσης και στην βιομηχανία παραγωγής χάρτου και υφασμάτων.

Χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή αδιάβροχων και πυράντοχων υφασμάτων καθώς και ως πυκνωτικό μέσο στην βιομηχανία τροφίμων σε παγωτά, ποτά και γαλακτοκομικά προϊόντα (Belitz et al, 2012).

Στην φαρμακευτική βιομηχανία, το Alginate χρησιμοποιείται σε διάφορα φαρμακευτικά σκευάσματα όπως το Glaviscon κ.α.

Στο Σχήμα 5.16 διακρίνεται σκόνη αλγινικού νατρίου.



Σχήμα 5.16: «Σκόνη αλγινικού νατρίου»

Το αλγινικό νάτριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία τροφίμων ώστε να αυξήσει το ιξώδες. Στην φαρμακευτική βιομηχανία χρησιμοποιείται σε σκευάσματα που προορίζονται για προβλήματα δυσπεψίας.

Επίσης, το αλγινικό νάτριο έχει την ικανότητα να δεσμεύει τις ραδιενεργές τοξίνες από το ανθρώπινο σώμα όπως το ιώδιο-131 και το στρόντιο-90 (Sutton et al, 1971; Knox, 2010).

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Jamstrop et al, 2012) η χρήση αλγινικού νατρίου σε γεωπολυμερή δεν επέφερε αύξηση της αντοχής.

5.3.5 Nanosilica

Ως νανοσωματίδια, ορίζονται συνήθως σωματίδια που έχουν διάμετρο μικρότερη από 100nm.

Με τον όρο πυρίτιο, είναι γνωστά τα υλικά που αποτελούνται από διοξείδιο του πυριτίου και εμφανίζονται είτε σε κρυσταλλική είτε σε άμορφη δομή. Το κρυσταλλικό πυρίτιο συναντάται σε πολλές μορφές. Μια διαδεδομένη μορφή αυτού είναι ο χαλαζίας. Επίσης, πολύ διαδεδομένοι είναι και οι συνθετικοί χαλαζίες.

Στο Σχήμα 5.17 διακρίνεται σκόνη νανοσωματιδίων πυριτίου.



Σχήμα 5.17: «Σκόνη νανοσωματιδίων πυριτίου»

Η χρήση συνθετικού άμορφου πυριτίου, κυρίως των νανοσωματιδίων πυριτίου (nanosilica), πραγματοποιείται σε πολλών ειδών βιομηχανίες. Τα νανοσωματίδια πυριτίου, χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα ως πρόσθετες ύλες σε καλλυντικά, φάρμακα, μελάνια εκτυπωτών, βερνίκια και τροφές.

Επιπρόσθετα, η χρήση των νανοσωματιδίων πυριτίου έχει αναπτυχθεί σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως η θεραπεία του καρκίνου, η μετάδοση φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό κ.α. Βασικές ιδιότητές του είναι η αντίσταση στην τριβή, η ηλεκτρική μόνωση καθώς και η θερμική σταθερότητα.

Το SiO_2 χρησιμοποιείται ευρύτατα σε διάφορες βιομηχανίες κυρίως για να βελτιώσει τις επιφάνειες καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες διαφόρων υλικών. Χρησιμοποιείται ως πληρωτικό μέσο, ως ρυθμιστής των ρεολογικών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών (κόλλες, καουτσούκ, χρώματα κ.α), ως μονωτικό.

Ειδικότερα τα νανοσωματίδια πυριτίου, χρησιμοποιούνται επίσης στην βιομηχανία τσιμέντου, μιας και μετά από μελέτες αποδείχθηκε ότι η προσθήκη τους αυξάνει την αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος ενώ ταυτόχρονα γίνεται πιο ανθεκτικό στα χημικά.

Τα νανοσωματίδια (πυριτίου ή ασβεστίου) προστίθενται στο τσιμέντο κατά την φάση της ενυδάτωσής του. Η χρήση νανοσωματιδίων κατά την φάση της στερεοποίησης, δημιουργεί μικρότερα κενά μεταξύ των σωματιδίων και επομένως πυκνότερο και με μικρότερο πορώδες υλικό.

Αυτό αυξάνει την θλιπτική αντοχή του τελικού προϊόντος, ενώ ταυτόχρονα μειώνει την διαπερατότητα. Μεγάλο μειονέκτημα της χρήσης νανοσωματιδίων είναι, ότι έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα κατά την διαβροχή υλικών (π.χ τσιμέντου) με νερό καθώς και κατά την

ανάμιξη, με αποτέλεσμα να μειώνεται πολλές φορές η ποιότητα του τελικού προϊόντος (Pohl et al, 2004).

Από έρευνες που έγιναν (Hillegass et al, 2010; Akhtar et al, 2010) στην χρήση νανοσωματιδίων πυριτίου, αποδείχθηκε ότι αυτά μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα άτομα που τα χρησιμοποιούν και συγκεκριμένα είναι ικανά να προκαλέσουν μόνιμες βλάβες στον πνεύμονα.

5.4 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη σκωρία σιδηρονικελίου, σε συνδυασμό με διάφορα πρόσθετα υλικά καθώς και διαλύματα ενεργοποίησης.

Αρχικά η πρώτη ύλη και τα πρόσθετα υλικά αναμιγνύονται, ομογενοποιούνται και ακολούθως το μίγμα που προκύπτει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μετά από διαλυτοποίηση σε απιονισμένο νερό pellets NaOH/KOH και ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=0,3$).

Το διάλυμα Na_2SiO_3 δρα ως συνδετικό υλικό, με αποτέλεσμα οι δομές που προκύπτουν να είναι πιο συνεκτικές. Επιπλέον προσφέρει διαλυτές πυριτικές ενώσεις ενισχύοντας την δημιουργία των δεσμών Si-O-Al και βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και την αντοχή των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld et al., 1997; Phair, 2001; Duxson et al., 2005b; Lee and Van Deventer, 2007; Panias et al., 2007).

Μετά από συνεχή ανάδευση το μίγμα που προκύπτει χυτεύεται σε κυβικές μήτρες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από ανθεκτικό πλαστικό εσωτερικής ακμής 5 cm, και θερμαίνεται σε εργαστηριακό φούρνο. Ακολούθως, τα δοκίμια εξάγονται από τις μήτρες (Σχήμα 5.18) και αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου υποβληθούν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.



Σχήμα 5.18: «Δοκίμια γεωπολυμερών σκωρίας με προσθήκη οργανικών»

Το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάζεται διαλυτοποιώντας pellets KOH ή NaOH υψηλής καθαρότητας (ACS-ISO for analysis), σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια γίνεται ανάμιξη με διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0,3$). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση του διαλύματος πυριτικού νατρίου.

Πίνακας 5.7: «Σύσταση διαλύματος πυριτικού νατρίου - Na_2SiO_3 »

	%
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

Τα ποσοστά ανάμιξης εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση, ώστε να προκύψει εύπλαστο μίγμα με στόχο την επακόλουθη στερεοποίησή του. Μετά από συνεχή μηχανική ανάδευση, το ομοιογενές γεωπολυμερικό μίγμα χυτεύεται σε κυβικές μήτρες κατασκευασμένες από ανθεκτικό πλαστικό εσωτερικών διαστάσεων 5 cm (Σχήμα 5.19).

Στον πίνακα 5.8 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου σε συνδυασμό με προσθήκη οργανικών 0,01 και 0,1% καθώς και nanosilica 0,05, 0,1 και 0,5%.

Πίνακας 5.8: «Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκωρίας σιδηρονικελίου με προσθήκη οργανικών και nanop silica»

	%
Σκωρία	81,29
H ₂ O	6,83
KOH	3,06
Na ₂ SiO ₃	8,82
Σύνολο	100

Στον πίνακα 5.9 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκόνης ηλεκτρικού τόξου σε συνδυασμό με προσθήκη πυριτικής άμμου σε ποσοστό 20, 40 και 60% επί της σκωρίας.

Πίνακας 5.9: «Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκόνης ηλεκτρικού τόξου με προσθήκη πυριτικής άμμου»

	% (20%)	% (40%)	% (60%)
Σκωρία	81,29	57,32	49,52
Πυριτική Άμμος	13,98	23,97	31,77
H ₂ O	6,83	6,83	6,83
KOH	3,06	3,06	3,06
Na ₂ SiO ₃	8,82	8,82	8,82

Στον πίνακα 5.10 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκόνης περιστροφικών καμίνων με ταυτόχρονη προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων KOH.

Πίνακας 5.10: «Ποσοστά ανάμιξης (% κ.β.) γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτρικού τόξου με προσθήκη πυριτικής άμμου»

	% (4M)	% (6M)	% (8M)	% (10M)
Σκόνη	72,88	71,57	70,30	69,08
H ₂ O	16,40	16,10	15,82	15,54
KOH	3,67	5,41	7,09	8,70
Na ₂ SiO ₃	7,04	6,92	6,79	6,68
Σύνολο	100	100	100	100

Οι μήτρες σφραγίζονται με καπάκι και δονούνται για περίπου πέντε λεπτά ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα που ενδέχεται να έχουν εγκλωβιστεί κατά τη διαδικασία της ανάμιξης. Σε κάθε πειραματική σειρά και για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς (control).

Μερικά από τα δοκίμια αφέθηκαν να ωριμάσουν σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 22 °C) για χρονική περίοδο 2 ημερών. Στόχος είναι να αποφευχθεί η ταχεία εξάτμιση του περιεχόμενου νερού, το οποίο συμβάλλει στην ολοκλήρωση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων ώστε να βελτιωθεί η τελική αντοχή.

Μετά τον απαιτούμενο χρόνο ωρίμανσης, το γεωπολυμερικό μίγμα θερμαίνεται στις επιθυμητές θερμοκρασίες (40 ή 80 °C) σε εργαστηριακό φούρνο (ON-02G JEIO TECH, Κορέα) για 48 ώρες. Στη συνέχεια, τα δοκίμια απομακρύνονται από τις μήτρες έχοντας ήδη αποκτήσει ικανοποιητική σκληρότητα και αφήνονται και πάλι σε θερμοκρασία δωματίου για 7, 28 ή 90 ημέρες, σε αντιστοιχία με το τσιμέντο, ώστε να αποκτήσουν ικανοποιητική δομική συνοχή.



Σχήμα 5.19: «Μήτρα χύτευσης γεωπολυμερικού μίγματος»

5.5 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μετά από την επιθυμητή περίοδο γήρανσης προσδιορίζεται η αντοχή των δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη. Μέσω των δοκιμών αυτών, που χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος και απλό τρόπο εφαρμογής, εκτιμάται η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού καθώς και η χρησιμότητα των υλικών που προκύπτουν σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας.

Οι δοκιμές μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, με έλεγχο μετατόπισης και ρυθμό φόρτισης 0,002 Full Scale (αντιστοιχεί σε 1 msec) της μηχανής MTS 1600 (ο αριθμός 1600 δηλώνει την μέγιστη δυνατή φόρτιση σε kN) (Σχήμα 5.20). Όλα τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εις διπλούν ώστε να ελαχιστοποιείται το πειραματικό σφάλμα, ενώ σε κάθε περίπτωση προσδιορίστηκε η μέση τιμή των αντοχών.

Σε περιπτώσεις απόκλισης των τιμών της αντοχής σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%, τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εκ νέου και υποβλήθηκαν σε νέες δοκιμές αντοχής.



Σχήμα 5.20: «Μηχανή MTS 1600 - σύστημα υπολογιστών»

Οι επιφάνειες των δοκιμίων που έρχονται σε επαφή με τις μεταλλικές πλάκες της μηχανής επαλείφονται με βαζελίνη, προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο συντελεστής τριβής κατά τη διαδικασία της θραύσης. Στη συνέχεια το δοκίμιο τοποθετείται στην κατώτερη πλάκα και ασκείται πίεση από κάτω προς τα πάνω, ώστε να έρθει σε επαφή με την ανώτερη πλάκα.

Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται επί ενός δοκιμίου αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια της διατομής συνιστώσα ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής ονομάζεται διατμητική τάση. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, οι αντοχές σε θλίψη μετρώνται σε kN και μετατρέπονται σε MPa μέσω της εξίσωσης [5.1]:

$$1 \text{ MPa} = 1 \text{ MN} / \text{m}^2 [5.1]$$

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας των δοκιμίων, προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις βάσης με παχύμετρο. Προσδιορίστηκε επίσης το ύψος κάθε δοκιμίου, προκειμένου να υπολογιστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν κατά την σύνθεση των γεωπολυμερών από διάφορα παραπροϊόντα.

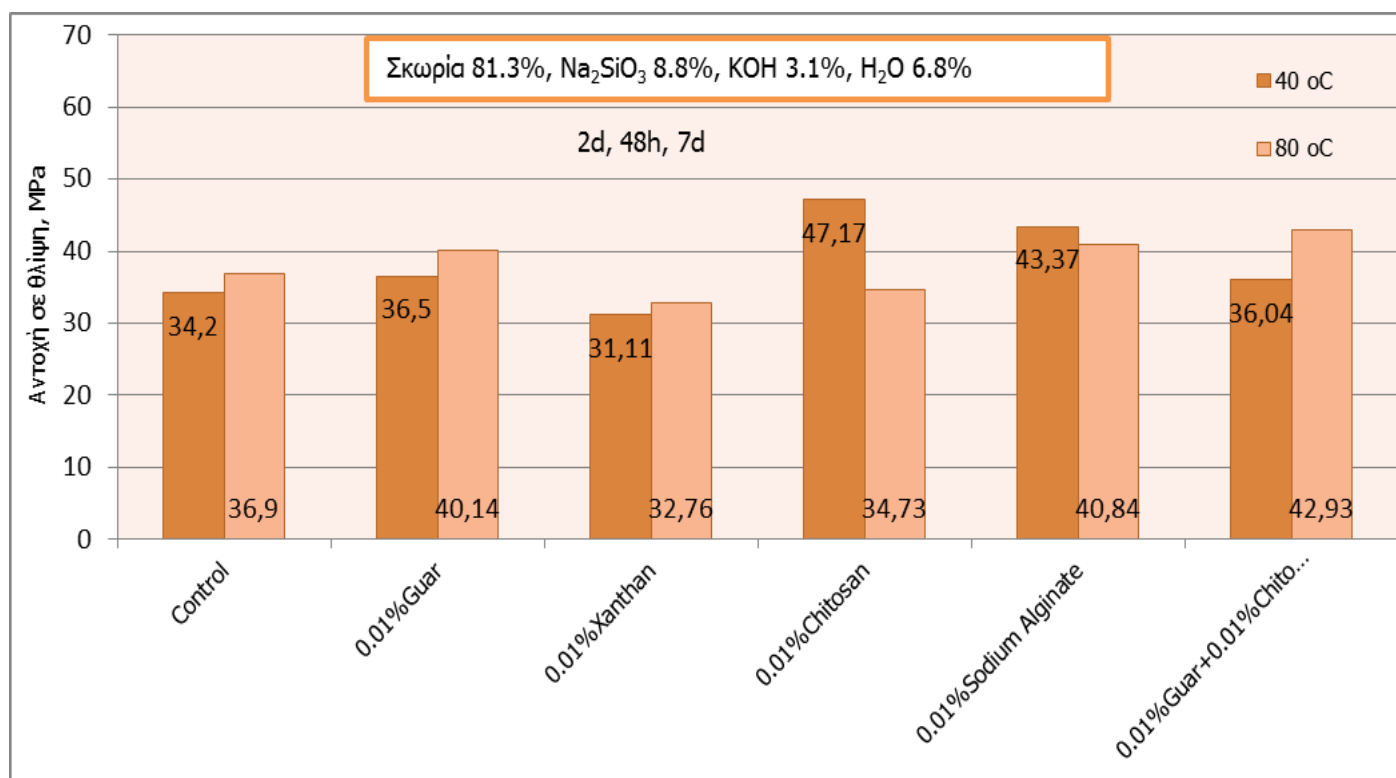
6.1 Γεωπολυμερισμός σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

Η επίδραση της προσθήκης 0,01% κ.β. (επί της σκωρίας) οργανικού υλικού στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων που θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 40 και 80 °C για 48h μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1. Για λόγους σύγκρισης απεικονίζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων, τα οποία παρασκευάστηκαν χωρίς προσθήκη οργανικών υλικών.

Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη οργανικού υλικού guar προκαλεί μικρή αύξηση της αντοχής από 34,2 MPa σε 36,50MPa (7,62%), μετά από θέρμανση στους 40 °C. Στους 80 °C παρατηρείται επίσης μικρή αύξηση της αντοχής, από 36,9 MPa σε 40,14 MPa (8,8%). Η προσθήκη του οργανικού υλικού xanthan, επηρεάζει αρνητικά την αντοχή σε θλίψη, η οποία μόλις ξεπερνά τα 30 MPa, τόσο στους 40 όσο και στους 80 °C.

Τα γεωπολυμερή σκωρίας στα οποία έχει προστεθεί οργανικό υλικό Chitosan, αποκτούν υψηλότερες τιμές αντοχής σε σχέση με το control όταν η θέρμανσή τους λαμβάνει χώρα στους 40 °C (47,17 MPa, αύξηση 37,92%). Η αντοχής του μετά από θέρμανση στους 80 °C είναι οριακά μικρότερη από αυτή του control.

Στα γεωπολυμερή σκωρίας που προστέθηκε οργανικό υλικό sodium alginate, παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής σε σχέση με αυτή του δείγματος control τόσο για θέρμανση στους 80 °C (10,67%), όσο και για θέρμανση στους 40 °C (26,81%). Τέλος, μετά από προσθήκη δύο οργανικών υλικών (0,01% guar, 0,01% chitosan) στα γεωπολυμερή σκωρίας, η αντοχή των δοκιμών έχει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά στην περίπτωση της προσθήκης guar.



Σχήμα 6.1: «Επίδραση της προσθήκης οργανικών υλικών σε ποσοστό 0.01% στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία»

Η επίδραση της προσθήκης 0,01% κ.β. οργανικού υλικού επί της σκωρίας, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων που παρασκευάζονται σε θερμοκρασίες 40 και 80 °C, για 48h μετά από περίοδο γήρανσης 28 ημερών παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2.

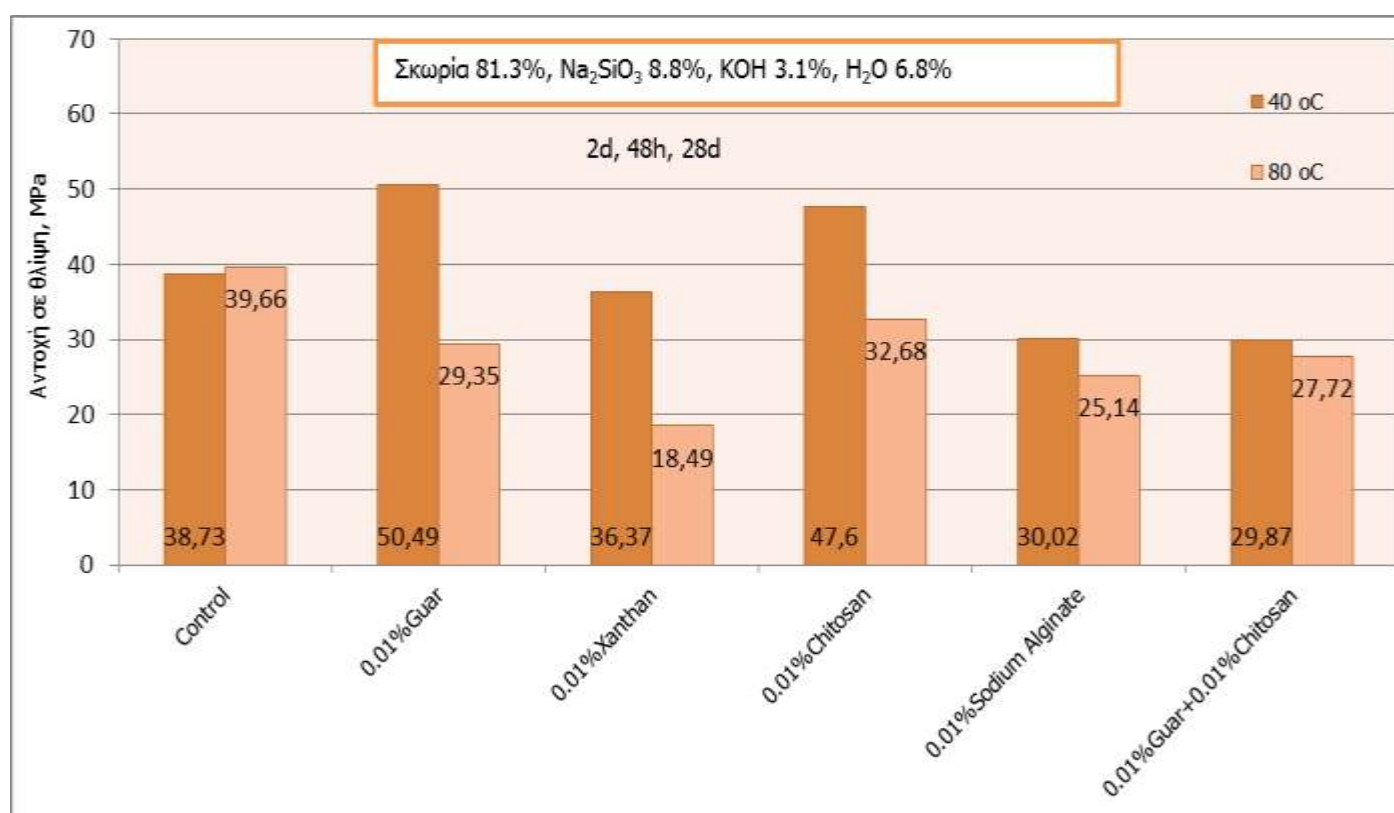
Για λόγους σύγκρισης απεικονίζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων, τα οποία παρασκευάστηκαν χωρίς προσθήκη οργανικών υλικών.

Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη οργανικού υλικού guar προκαλεί αύξηση της αντοχής από 38,73 MPa σε 50,5 MPa (30,39%), μετά από θέρμανση στους 40 °C. Στους 80 °C παρατηρείται μεγάλη μείωση της αντοχής, από 39,66 MPa σε 29,35 MPa (-26%). Η προσθήκη του οργανικού υλικού xanthan, επηρεάζει αρνητικά την αντοχή σε θλίψη, η οποία φτάνει τα 36,4 MPa (-6,01%) στους 40 °C, ενώ στους 80 °C είναι 18,5 MPa (-53,35%).

Αντίθετα, τα γεωπολυμερή σκωρίας στα οποία έχει προστεθεί οργανικό υλικό Chitosan, αποκτούν υψηλότερες τιμές αντοχής όταν η θέρμανσή τους λαμβάνει χώρα στους 40 °C (47,6 MPa, 22,9%). Η τιμή της αντοχής του για

θέρμανση στους 40 °C υπερβαίνει την αντοχή του δείγματος control, ενώ αντίθετα για θέρμανση στους 80 °C η αντοχή του είναι λίγο μικρότερη από αυτή του δείγματος control (32,68 MPa, -17,6%).

Στα γεωπολυμερή σκωρίας που προστέθηκε οργανικό υλικό sodium alginate, παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής σε σχέση με αυτή του δείγματος control τόσο για θέρμανση στους 80 °C (-36,61%) όσο και στους 40 °C (-22,49%). Τέλος, μετά από προσθήκη δύο οργανικών υλικών (0,01% guar, 0,01% chitosan) στα γεωπολυμερή σκωρίας, η αντοχή παραμένει σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με τα δείγματα control, ενώ οι τιμές των πλησιάζουν αυτές των δειγμάτων που προστέθηκε οργανικό υλικό sodium alginate.



Σχήμα 6.2: «Επίδραση της προσθήκης οργανικών υλικών σε ποσοστό 0.01% στην αντοχή των γεωπολυμερών τα οποία στερεοποιήθηκαν σε χρονικό διάστημα 28 ημερών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία»

Από τα Σχήματα 6.1 και 6.2, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως για θέρμανση των δοκιμών στους 80 °C, ο χρόνος γήρανσης των 28 ημερών επέδρασε αρνητικά στην αντοχή τους, σε σχέση με αυτόν των 7 ημερών.

Από την άλλη, ο χρόνος γήρανσης των 28 ημερών σε συνδυασμό με θέρμανση των δοκιμών στους 40 °C, επέφερε αύξηση στα δοκίμια που είχε προστεθεί Guar, Xanthan και Chitosan.

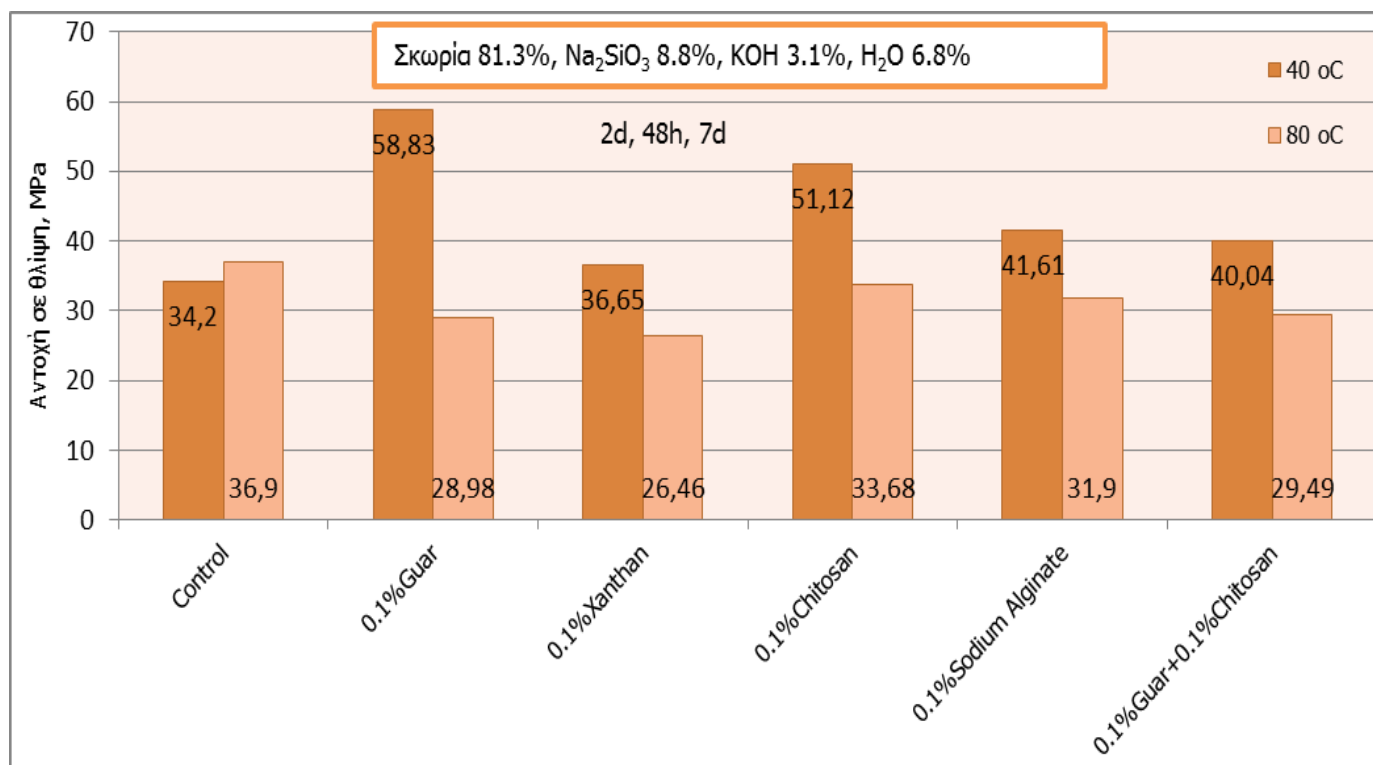
Επίσης παρατηρήθηκε, ότι η προσθήκη 0,01% Guar + 0,01% Chitosan επέφερε μείωση της αντοχής των δοκιμών (σε σχέση με τα δείγματα control), για θέρμανση των δοκιμών τόσο στους 40 όσο και στους 80 °C, για χρόνο γήρανσης 28 ημερών.

Η επίδραση της προσθήκης 0,1% κ.β. οργανικού υλικού στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων που θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 40 και 80 °C, για 48h μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.3. Για λόγους σύγκρισης όπως και παραπάνω, απεικονίζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων.

Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι οι αντοχές των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν στους 40 °C, έχουν υψηλότερες αντοχές από εκείνα που παρασκευάστηκαν στους 80 °C. Επίσης προκύπτει ότι η προσθήκη οργανικού υλικού guar προκαλεί μεγάλη αύξηση της αντοχής η οποία φτάνει τα 58,8 MPa (72%) μετά από θέρμανση στους 40 °C. Στους 80 °C όμως, παρατηρείται μείωση της αντοχής σε σχέση με το control (29 MPa, -21,46%).

Τα γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου, στα οποία έχει προστεθεί 0,1% xanthan αποκτούν αντοχές χαμηλότερες σε σχέση με τα υπόλοιπα οργανικά υλικά, με θέρμανση τόσο στους 40 όσο και στους 80 °C (36,65 και 26,5 MPa αντίστοιχα). Αντίθετα με χρήση του οργανικού υλικού chitosan, παρατηρείται μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με αυτή του control για θέρμανση στους 40 °C (51,12 MPa, 49,47%), ενώ η αντίστοιχη αντοχή του στους 80 °C είναι λίγο μικρότερη από αυτή του control (33,68 MPa, -8,7%).

Η χρήση του οργανικού sodium alginate όπως και η προσθήκη δύο οργανικών υλικών (0,1% guar, 0,1% chitosan) στα γεωπολυμερή σκωρίας, παρουσιάζουν οριακά μεγαλύτερες αντοχές για θέρμανση στους 40 και στους 80°C με τις αντοχές του sodium alginate να κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα.



Σχήμα 6.3: «Επίδραση της προσθήκης οργανικών υλικών σε ποσοστό 0.1% στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία»

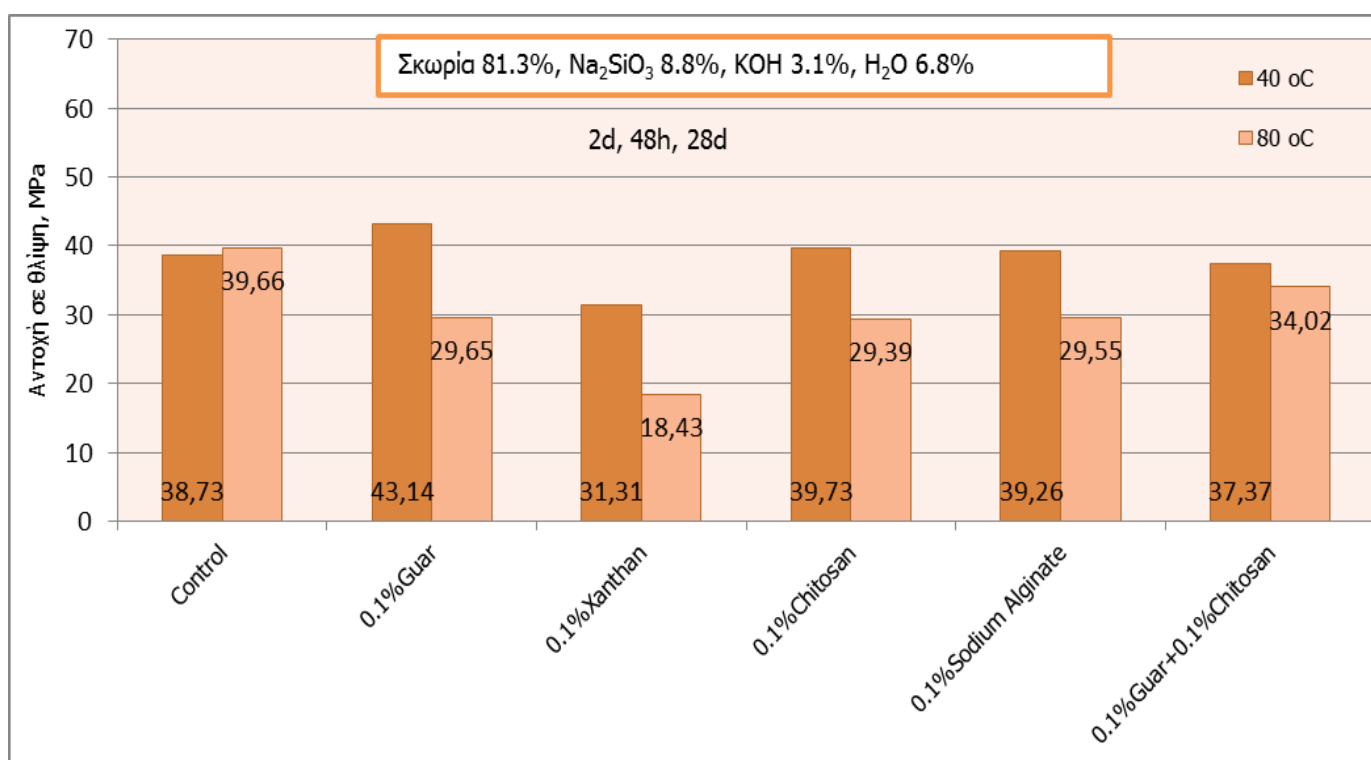
Η επίδραση της προσθήκης 0,1% κ.β. οργανικού υλικού στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων που παρασκευάζονται σε θερμοκρασίες 40 και 80 °C, για 48h μετά από περίοδο γήρανσης 28 ημερών παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4. Για λόγους σύγκρισης όπως και παραπάνω, απεικονίζεται και η αντοχή των control γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων.

Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι οι αντοχές των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν στους 40 °C, έχουν υψηλότερες αντοχές από εκείνα που παρασκευάστηκαν στους 80 °C. Επίσης προκύπτει ότι η προσθήκη οργανικής ύλης guar προκαλεί αύξηση της αντοχής η οποία φτάνει τα 43,14 MPa (11,38%) μετά από θέρμανση στους 40 °C. Στους 80 °C όμως, παρατηρείται μείωση της αντοχής η οποία φτάνει τα 29,65 MPa (-25,24%).

Τα γεωπολυμερή σκωρίας σιδηρονικελίου, στα οποία έχει προστεθεί 0,1% xanthan αποκτούν αντοχές χαμηλότερες σε σχέση με τις υπόλοιπες οργανικές ύλες, με θέρμανση τόσο στους 40 όσο και στους 80 °C (31,3 MPa, -19,16% και 18,4 MPa, -53,53% αντίστοιχα).

Αντίθετα με χρήση του οργανικού υλικού chitosan, παρατηρείται μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με αυτή του δείγματος control για θέρμανση στους 40 °C (39,73 MPa, 2,6%), ενώ η αντίστοιχη αντοχή του στους 80 °C είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του δείγματος control (29,39 MPa, -25.9%).

Η χρήση του οργανικού sodium alginate όπως και η προσθήκη δύο οργανικών υλικών (0,1% guar, 0,1% chitosan) στα γεωπολυμερή σκωρίας, παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές αντοχής, τόσο για θέρμανση στους 80 όσο και για θέρμανση στους 40 °C.



Σχήμα 6.4: «Επίδραση της χρήσης οργανικών υλικών σε ποσοστό 0.1% στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία»

Από τα Σχήματα 6.3 και 6.4, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως για θέρμανση των δοκιμών στους 40 °C, ο χρόνος γήρανσης των 7 ημερών επέδρασε θετικά στην αντοχή τους, σε σχέση με αυτόν των 28 ημερών.

Από την άλλη, ο χρόνος γήρανσης των 28 ημερών σε συνδυασμό με θέρμανση των δοκιμών στους 80 °C, δεν επέφερε μεγάλες διαφορές στην αντοχή σε σχέση με τα δοκίμια με χρόνο γήρανσης 7 ημερών.

Συμπερασματικά, όπως είχε προαναφερθεί ο παράγοντας της θερμοκρασίας δεν μας δίνει σαφή συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση που έχει στην αντοχή των δοκιμίων (Shadi et al, 2012).

Σύμφωνα με έρευνες (Tashina, 2012), ο χρόνος γήρανσης επιδρά θετικά στην τελική αντοχή των γεωπολυμερών.

Επίσης με βάση άλλες μελέτες που αφορούν γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας (Manesh, 2012), ο ρυθμός αύξησης της αντοχής για θερμοκρασίες έψησης μέχρι τους 60°C, είναι πολύ αργός, σε σύγκριση με την αντοχή δοκιμίων στους 120°C. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε βέλτιστος χρόνος ωρίμανσης των δοκιμίων αυτός των 24 ωρών.

Τέλος, άλλοι ερευνητές (Villarreal et al, 2011), ισχυρίζονται ότι ο βέλτιστος χρόνος έψησης των δοκιμίων είναι αυτός των 60°C καθώς σε αυτή την θερμοκρασία παρουσιάστηκαν οι καλύτερες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων.

Όσον αφορά την προσθήκη οργανικών, σύμφωνα με μελέτες (Hussain, 2005; Shrotri et al, 2006; Montes, 2012), η προσθήκη κατάλληλων οργανικών πολυμερών στο γεωπολυμερικό σύστημα, μπορεί να επηρεάσει την ρεολογία αλλά και τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

Επίσης, τα οργανικά πολυμερή που θα χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να είναι διαλυτά στο νερό. Δεδομένου ότι το γεωπολυμερικό σύστημα είναι με βάση το νερό, θα πρέπει το οργανικό που θα προστεθεί να είναι υδρόφιλο, για να αποφευχθεί έτσι ο διαχωρισμός των φάσεων (Shrotri et al, 2006).

Κατά την πειραματική διαδικασία, διαπιστώθηκε ότι κατά την προσθήκη των οργανικών Xanthan και Sodium Alginate σε απιονισμένο νερό, αυτά δεν διαλυτοποιήθηκαν και δημιούργησαν τζελ. Πιθανότατα λοιπόν, λόγω της μη διαλυτοποίησής τους στο απιονισμένο νερό, έγινε διαχωρισμός φάσεων και για αυτό παρατηρήθηκαν σε αυτά το δοκίμια μικρότερες αντοχές.

Αντίθετα, κατά την προσθήκη Guar και Chitosan σε απιονισμένο νερό, επιτεύχθηκε διαλυτοποίηση αυτών και όπως παρατηρήσαμε και στα ανωτέρω διαγράμματα, τα δοκίμια που περιείχαν τις συγκεκριμένες οργανικές ύλες παρουσίασαν ικανοποιητικές αντοχές.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά την χρήση του Guar, συμφωνούν με άλλες έρευνες (Kim et al, 2008) που αναφέρουν ότι η χρήση του guar στην σύνθεση

των γεωπολυμερών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τελικής αντοχής των δοκιμίων.

Μελέτες αναφέρουν (Gambrell, 2010), ότι κατά την προσθήκη του guar σε συνδυασμό με καολινίτη, δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου και συνεπεία αυτών των δεσμών βελτιώνεται η αντοχή των τελικών δοκιμίων.

Αντίθετα, η ίδια μελέτη (Gambrell, 2010) αναφέρει, πως κατά την χρήση του οργανικού Xanthan, παρατηρούνται μικρότερες αντοχές. Παρόλο που το Xanthan διαθέτει τα υδροξύλια που απαιτούνται, ώστε να δημιουργηθούν ισχυροί δεσμοί υδρογόνου, τα τελικά δοκίμια εμφανίζουν μικρότερες αντοχές σε σχέση με το guar.

Στο σχήμα 6.5 απεικονίζεται η επίδραση της προσθήκης 0,05%, 0,1% και 0,5% κ.β. nanosilica, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας ηλεκτροκαμίνων, που θερμαίνονται σε θερμοκρασία 80 °C για 48h μετά από περίοδο γήρανσης 7, 28 και 90 ημερών. Σε αυτή την περίπτωση μελετάται η επίδραση τόσο της διαφορετικής κ.β προσθήκης nanosilica καθώς και ο διαφορετικός χρόνος γήρανσης των δοκιμίων (7, 28 και 90 ημέρες αντίστοιχα).

Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι τα δοκίμια με χρόνο γήρανσης 90 ημερών, παρουσίασαν μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με αυτά των 7 και 28 ημερών (με εξαίρεση το δοκίμιο που περιείχε 0,5% nanosilica).

Επιπρόσθετα, παρατηρούμε ότι οι μικρότερες αντοχές παρατηρούνται στα δοκίμια με 0,5 % κ.β. Nanosilica, ενώ οι μέγιστες αντοχές στα δοκίμια με 0,1 % κ.β. Nanosilica.

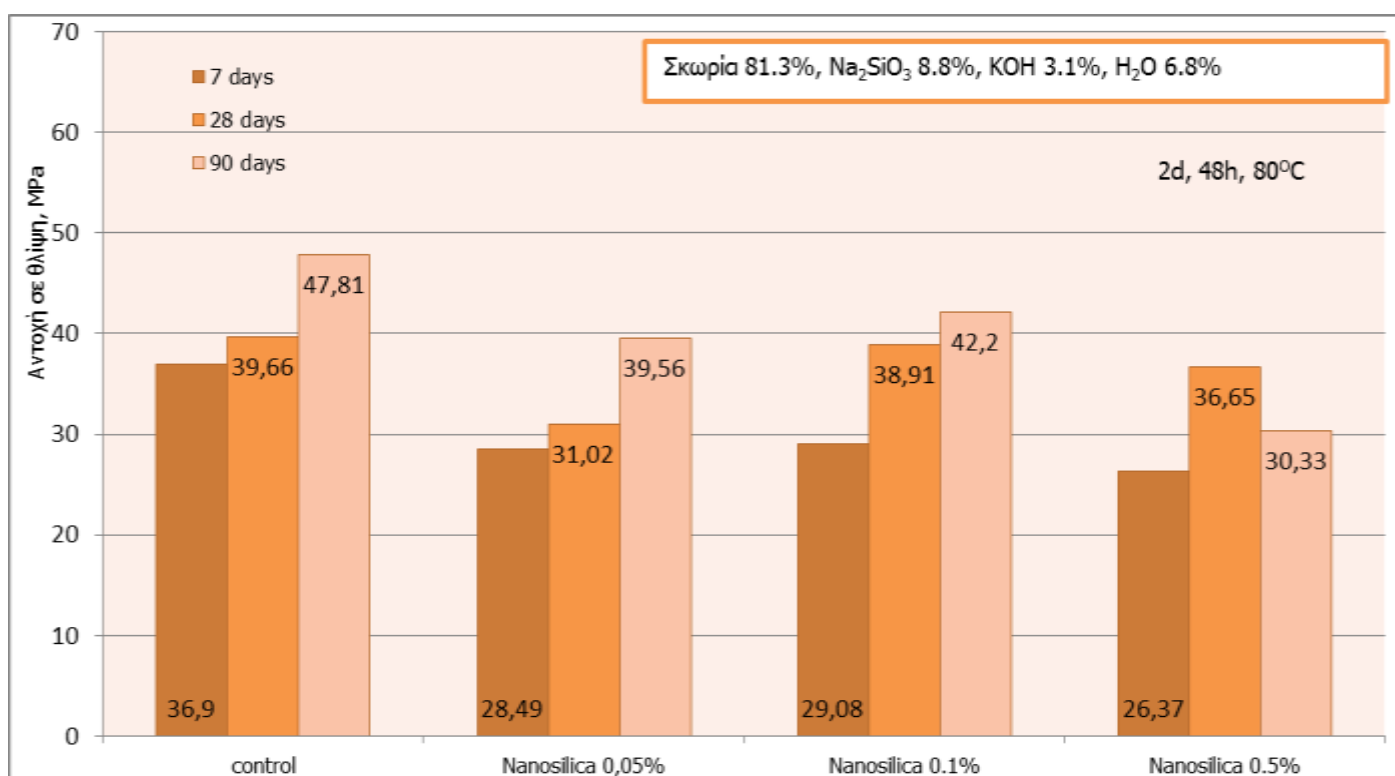
Τέλος διακρίνουμε ότι μετά από προσθήκη nanosilica, παρατηρήθηκε μείωση των αντοχών σε σχέση με τα control. Επίσης, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες αντοχές μετά από αύξηση της ποσότητας nanosilica από 0,05% σε 0,1%, σε όλες τις περιπτώσεις γήρανσης (7, 28 και 90 ημέρες).

Αντίθετα, στην περίπτωση της προσθήκης 0.5% nanosilica, οι αντοχές των δοκιμίων μειώθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις γήρανσης (7, 28 και 90 ημέρες).

Σύμφωνα με μελέτες (Khater et al, 2012), η χρήση νανοσωματιδίων πυριτίου, μπορεί να επιφέρει βελτίωση στην νανοδομή των οικοδομικών υλικών, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η καμπτική και θλιπτική αντοχή αυτών. Τα ομοιόμορφα κατανεμημένα νανομόρια στο μίγμα τσιμέντου επιταχύνουν την

ενυδάτωσή του, ενώ ταυτόχρονα γεμίζουν τους πόρους και ενισχύουν την σύνδεση του τσιμέντου με τα αδρανή του σκυροδέματος.

Η χρήση του nanosilica λόγω της μεγάλης ειδικής της επιφάνειας, ευνοεί την διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι αντιδρά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και σχηματίζει συμπλέγματα C-S-H (ένυδρου πυριτικού ασβεστίου), τα οποία δρουν ως πυρήνες γεωπολυμερισμού (Khater et al, 2012).



Σχήμα 6.5: «Επίδραση της χρήσης 0,05, 0,1 & 0,5% nanosilica στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τον χρόνο γήρανσης»

6.2 Γεωπολυμερισμός σκόνης περιστροφικών καμίνων

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη σκόνη περιστροφικών καμίνων, σε συνδυασμό με διαλύματα ενεργοποίησης KOH ή NaOH σε συνδυασμό με διάλυμα πυριτικού νατρίου.

Στο σχήμα 6.6 απεικονίζεται η επίδραση της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων KOH, στην αντοχή των γεωπολυμερών σκόνης περιστροφικών καμίνων που παρασκευάζονται σε θερμοκρασία 80 °C.

Σε αυτή την περίπτωση μελετάται η επίδραση τόσο της διαφορετικής ποσότητας ΚΟΗ στα δείγματα, καθώς και ο διαφορετικός χρόνος γήρανσης των δοκιμίων (7 και 28 ημέρες αντίστοιχα).

Από το σχήμα αυτό, παρατηρείται ότι ο χρόνος γήρανσης των 28 ημερών επέδρασε θετικά στην αντοχή των δοκιμίων, σε σχέση με αυτά των 7 ημερών.

Επιπρόσθετα, παρατηρούμε ότι οι μέγιστες αντοχές παρατηρούνται στα δοκίμια που έχουν συγκέντρωση ΚΟΗ 6Μ, τόσο στην περίπτωση γήρανσης 7 (7,08 MPa) όσο και σε αυτή των 28 ημερών (7,47 MPa).

Επίσης, διακρίνουμε ότι όσο αυξάνεται η προσθήκη ΚΟΗ έως και τα 6Μ υπάρχει αύξηση της αντοχής, ενώ αντίθετα μετά από την σταδιακή αύξηση της προσθήκης από 6Μ σε 10Μ παρατηρείται μείωση της αντοχής, τόσο για τις 7 όσο και για τις 28 ημέρες γήρανσης.

Επίσης, σύμφωνα και με προηγούμενες έρευνες, τα γεωπολυμερή μετακαολινίτη αποκτούν υψηλότερες αντοχές όταν η ενεργοποίηση γίνεται με προσθήκη ΚΟΗ αντί NaOH (Davidovits, 2008; Kong et al., 2008).

Σύμφωνα με άλλες έρευνες (Xu and Van Deventer, 2000a; 2000b; Phair and Van Deventer, 2001), το νάτριο είναι πιο αποτελεσματικό κατά τη διαλυτοποίηση των αργίλο-πυριτικών ενώσεων σε σχέση με το κάλιο, με αποτέλεσμα το μίγμα που προκύπτει από ενεργοποίηση με νάτριο να χαρακτηρίζεται από υψηλότερο ιξώδες και να απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη στερεοποίησή του. Αν και το μίγμα με νάτριο είναι αρχικά πιο εύπλαστο, τα γεωπολυμερή με κάλιο αποκτούν καλύτερες τελικές αντοχές (Xu and Van Deventer, 2000a).

Η χρήση περίσσειας ΚΟΗ δε συντελεί στην επιτάχυνση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων, είτε διότι η περίσσεια δεν αντιδρά με τις πρώτες ύλες είτε διότι συμβάλλει στο σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής (Ζαχαράκη, 2009; Maragkos et al., 2009).

Σύμφωνα με μελέτες (Panias et al., 2007; Zivica et al, 2010; Kiatsuda et al, 2011; Shadi et al, 2012; Y.M. Liew et al, 2012), η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στην σύνθεση των γεωπολυμερών, επιτυγχάνει ουσιαδώς τη διαλυτοποίηση του πυριτίου και του αργίλου από την επιφάνεια των κόκκων του αρχικά στερεού, ευνοώντας το σχηματισμό συμπλόκων πυριτίου και αργίλου. Ωστόσο, η θετική αυτή επίδραση έχει ένα ανώτατο όριο, το οποίο συνδέεται με την σταθερότητα των πολυμερών δομών.

Σε κάθε περίπτωση, το υδροξείδιο του αλκαλίου που χρησιμοποιείται προκαλεί μερική διαλυτοποίηση του Si και του Al που περιέχονται στις πρώτες ύλες ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση και να σχηματιστούν γεωπολυμερικές δομές.

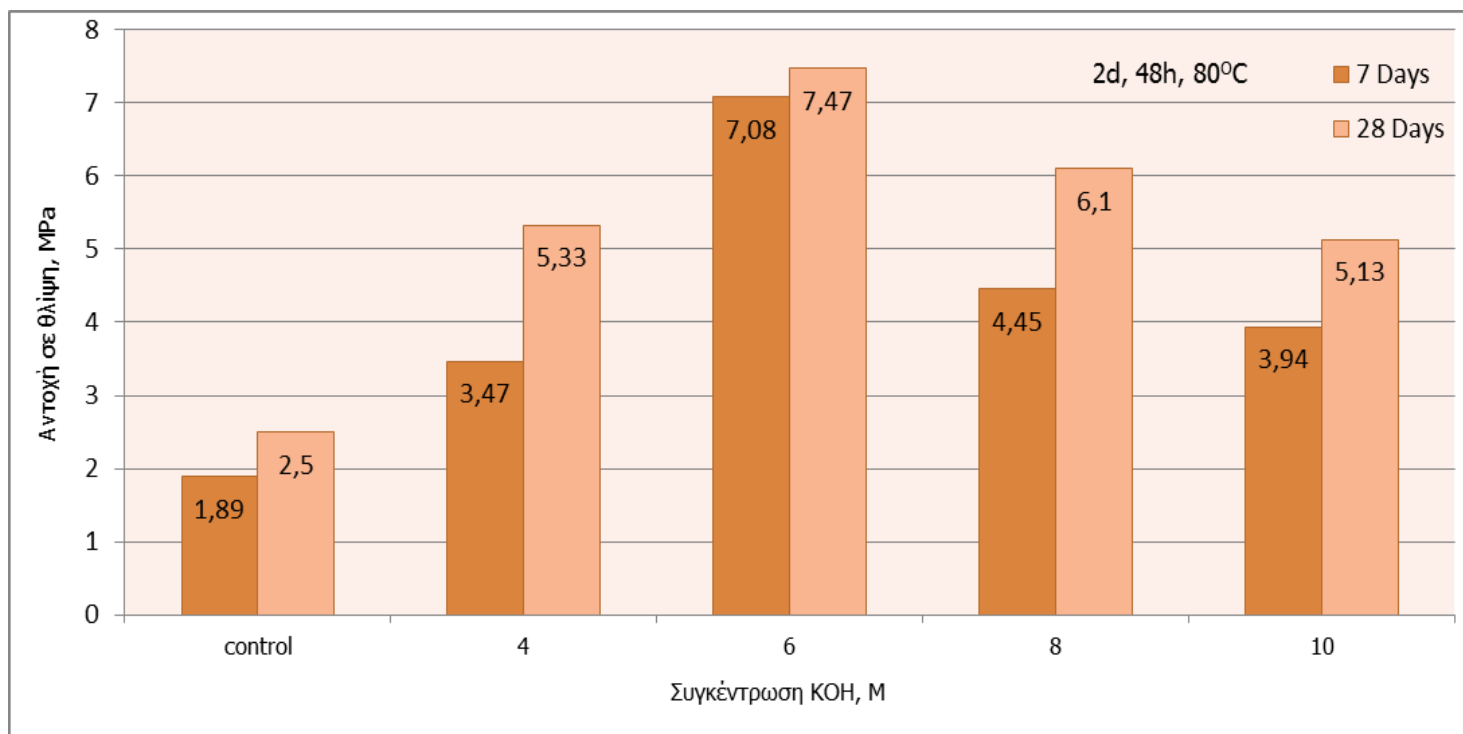
Περίσσεια νατρίου στο σύστημα προκαλεί μείωση του λόγου Si/Na, παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή (Panias et al., 2007; Maragkos et al., 2009).

Αξιζει να σημειωθεί πως η προσθήκη KOH στα δείγματα επέφερε σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες αντοχές από αυτές των Control. Αυτό οφείλεται στο ότι το Na^+ με μικρότερο μέγεθος (ατομική ακτίνα 0,98 Å) από το K^+ (ατομική ακτίνα 1,3 Å), σχηματίζει ζεύγη ισχυρών δεσμών με μικρότερα πυριτικά ολιγομερή (π.χ. μονομερή).

Το μεγαλύτερο μέγεθος του K^+ ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών με τα οποία προτιμά να δημιουργεί δεσμούς η μονάδα $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Κατά συνέπεια στα διαλύματα KOH, σε σύγκριση με τα διαλύματα NaOH, υπάρχουν περισσότερες πρόδρομες ενώσεις οδηγώντας στο σχηματισμό πιο σταθερών δεσμών και επομένως τα γεωπολυμερή αποκτούν μεγαλύτερη τελική αντοχή (Xu and Van Deventer, 2000b; Phair and Van Deventer, 2002).

Επιπλέον, το γεγονός ότι το K^+ έχει μικρότερη σφαίρα ενυδάτωσης από το Na^+ επιτρέπει τη δημιουργία πυκνών δομών μέσω των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης ενισχύοντας την τελική αντοχή των γεωπολυμερών (Phair and Van Deventer, 2001).

Ωστόσο, τόσο το Na^+ όσο και το K^+ μπορούν να επηρεάσουν το βαθμό πολυσυμπύκνωσης, διότι συμμετέχουν σε αντιδράσεις διαλυτοποίησης και ιονισμού (Phair and Van Deventer, 2002)



Σχήμα 6.6: «Επίδραση της χρήσης διαφορετικών συγκεντρώσεων KOH στην αντοχή των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τον χρόνο γήρανσης»

Όταν δεν χρησιμοποιείται αλκαλικό διάλυμα NaOH ή KOH το γεωπολυμερικό μίγμα χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες με συνέπεια να μη στερεοποιείται και τα γεωπολυμερή που προκύπτουν παρουσιάζουν πολύ χαμηλή αντοχή.

Στο Σχήμα 6.7 διακρίνουμε δοκίμια περιστροφικών καμίνων που δεν υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.



Σχήμα 6.7: «Δοκίμια σκόνης περιστροφικών καμίνων»

6.3 Σκόνη χαλυβουργίας

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη σκόνη χαλυβουργίας, σε συνδυασμό με πρόσθετες ύλες και διάλυμα ενεργοποίησης.

Σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε η επίδραση του λόγου Si/Al στην αντοχή των δοκιμίων, μέσω της προσθήκης διαφόρων πρόσθετων υλικών όπως γυαλιού, καολινίτη, και πυριτικής άμμου.

Στο σχήμα 6.8 απεικονίζονται δοκίμια γεωπολυμερών από σκόνη χαλυβουργίας με χρήση KOH ως διάλυμα ενεργοποίησης.



Σχήμα 6.8: «Δοκίμια σκόνης χαλυβουργίας»

Στο Σχήμα 6.9, παρατηρούμε την επίδραση του λόγου Si/Al στην αντοχή των δοκιμίων σκόνης χαλυβουργίας, μέσω της προσθήκης γυαλιού. Στην πρώτη περίπτωση (Γυαλί 5,13%) όπου η σύσταση των δοκιμίων είναι

Σκόνη 64,10%, Na_2SiO_3 10,26%, H_2O 15,38%, NaOH 5,13%

και

ο λόγος Si/A, 12,67 παρτηρείται μικρότερη αντοχή (2,85 MPa) σε σχέση με την δεύτερη περίπτωση (3,91 MPa), όπου η σύσταση των δοκιμίων (Γυαλί

12,39%) είναι Σκόνη 57,64%, Na_2SiO_3 9,22%, H_2O 16,14%, NaOH 4,61%

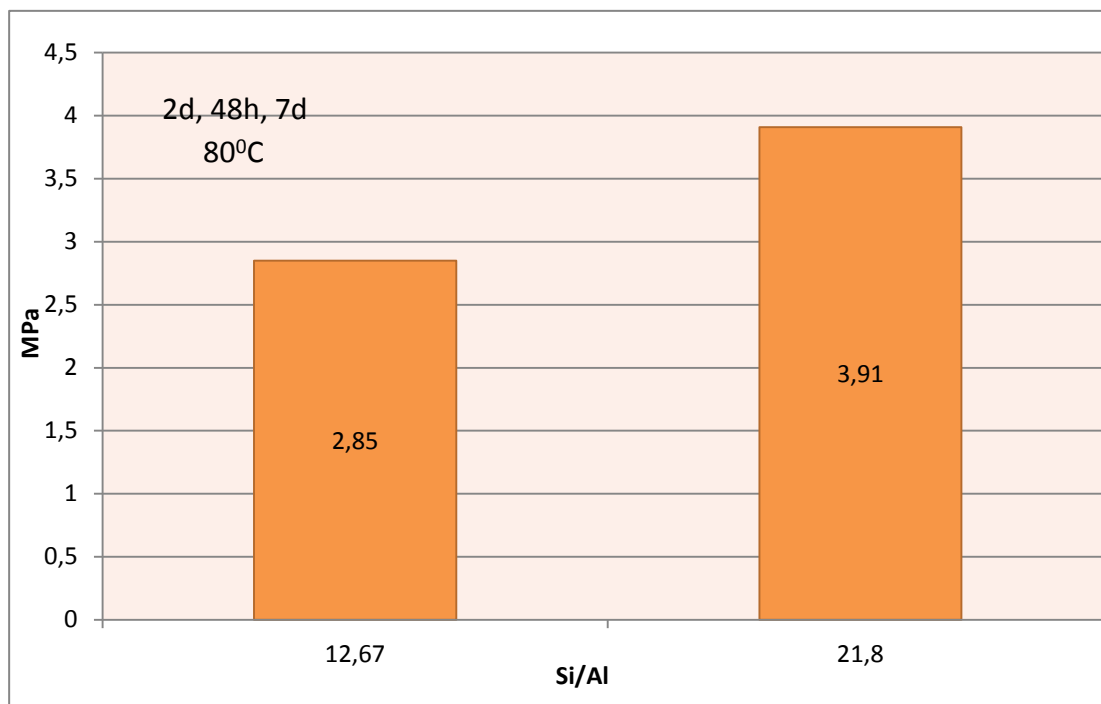
και ο λόγος Si/Al 21,8.

Προκειμένου να ενισχυθούν οι γεωπολυμερικές αντιδράσεις, μέσω διάθεσης περισσότρεων ιόντων Si στο μίγμα, προστέθηκε γυαλί κατά την σύνθεση των γεωπλυμερών.

Η ομοιογένεια και η χαρακτηριστική άμορφη φύση του γυαλιού θεωρείται ότι συντελούν στη δημιουργία εξαιρετικά ισχυρών δεσμών όπως συμβαίνει στις τρισδιάστατες αργίλο-πυριτικές δομές, παρόλα αυτά και στις δύο

περιπτώσεις τα δοκίμια ήταν εύθρυπτα και οι αντοχές τους ήταν πάρα πολύ μικρές.

Πιθανότατα μέσω την προσθήκης γυαλιού να δημιουργείται περίσσεια Si στο σύστημα, με αποτέλεσμα να μην αντιδρά πλήρως και έτσι να μη συμμετέχει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, μειώνοντας σημαντικά την τελική αντοχή.



Σχήμα 6.9: «Επίδραση της προσθήκης γυαλιού στην αντοχή δοκιμών σκόνης χαλυβουργίας»

Στο Σχήμα 6.10, παρατηρούμε την επίδραση του λόγου Si/Al, που επιτεύχθηκε με προσθήκη καολινίτη, στην αντοχή των δοκιμών σκόνης χαλυβουργίας.

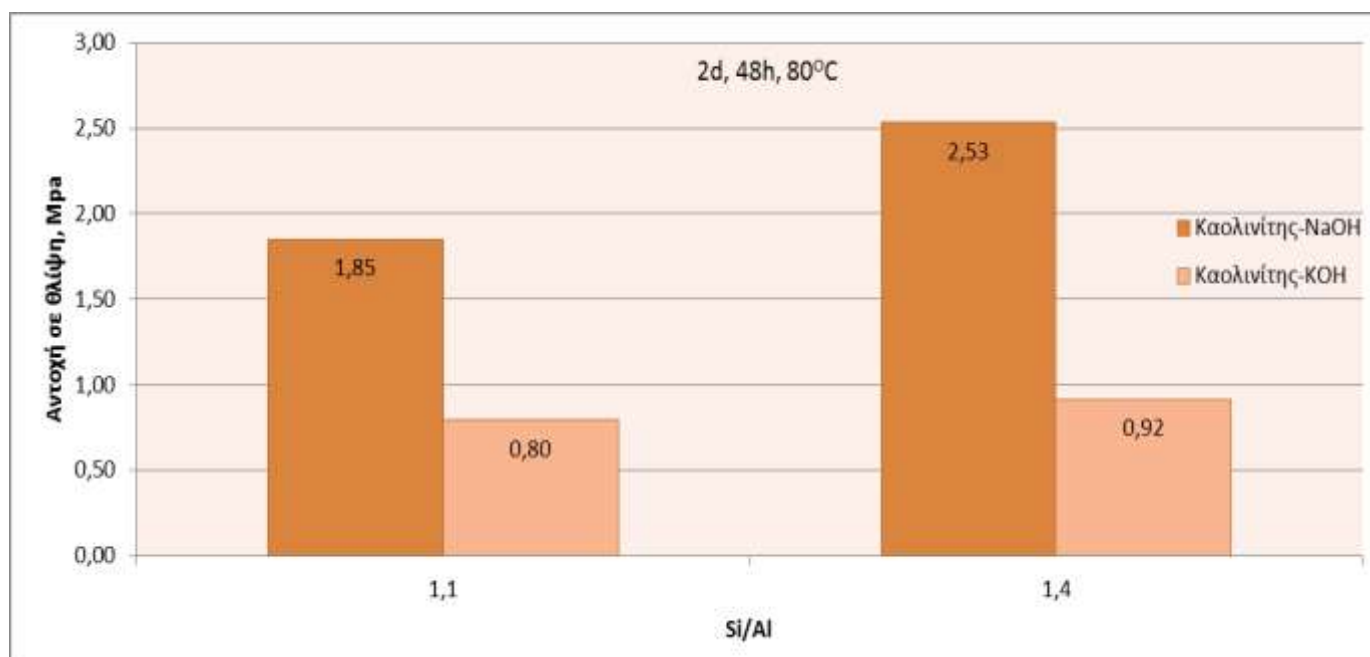
Παρατηρούμε πώς τα δοκίμια που περιείχαν καολινίτη σε συνδυασμό με NaOH, παρουσιάζουν μεγαλύτερες αντοχές (1,85 και 2,53 MPa, αντίστοιχα) σε σχέση με τα δοκίμια που περιείχαν καολινίτη σε συνδυασμό με KOH (0,80 και 0,92 MPa, αντίστοιχα).

Επιπρόσθετα, διακρίνουμε πώς όσο αυξάνεται ο λόγος Si/Al, τόσο αυξάνεται και η αντοχή σε θλίψη και στις δύο περιπτώσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, ο λόγος Si/Al επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την τελική αντοχή.

Για την απόκτηση υψηλών αντοχών πρέπει να σχηματιστεί gel με συγκεκριμένο λόγο Si/Al, ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό διαλυτοποίησης

των συστατικών αυτών από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, καθώς και από τις συνθήκες σύνθεσης, ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση των αργιλο-πυριτικών υλικών.

Παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση, τα δοκίμια που προέκυψαν έχουν πολύ μικρές αντοχές, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στην μη ιδανική ποσότητα νερού στο μίγμα, με αποτέλεσμα αυτό να μην έχει την απαιτούμενη πλαστικότητα.



Σχήμα 6.10: «Επίδραση του λόγου Si/Al με προσθήκη καολινίτη στην αντοχή δοκιμίων σκόνης χαλυβουργίας»

Ακολουθώντας, έγινε η προσπάθεια κατασκευής δοκιμίων που σαν πρόσθετο υλικό για την μεταβολή του λόγου Si/Al χρησιμοποιήθηκε η πυριτική άμμος, αλλά τα δοκίμια δεν ήταν συμπαγή, είχαν θρυμματιστεί και έτσι δεν υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.

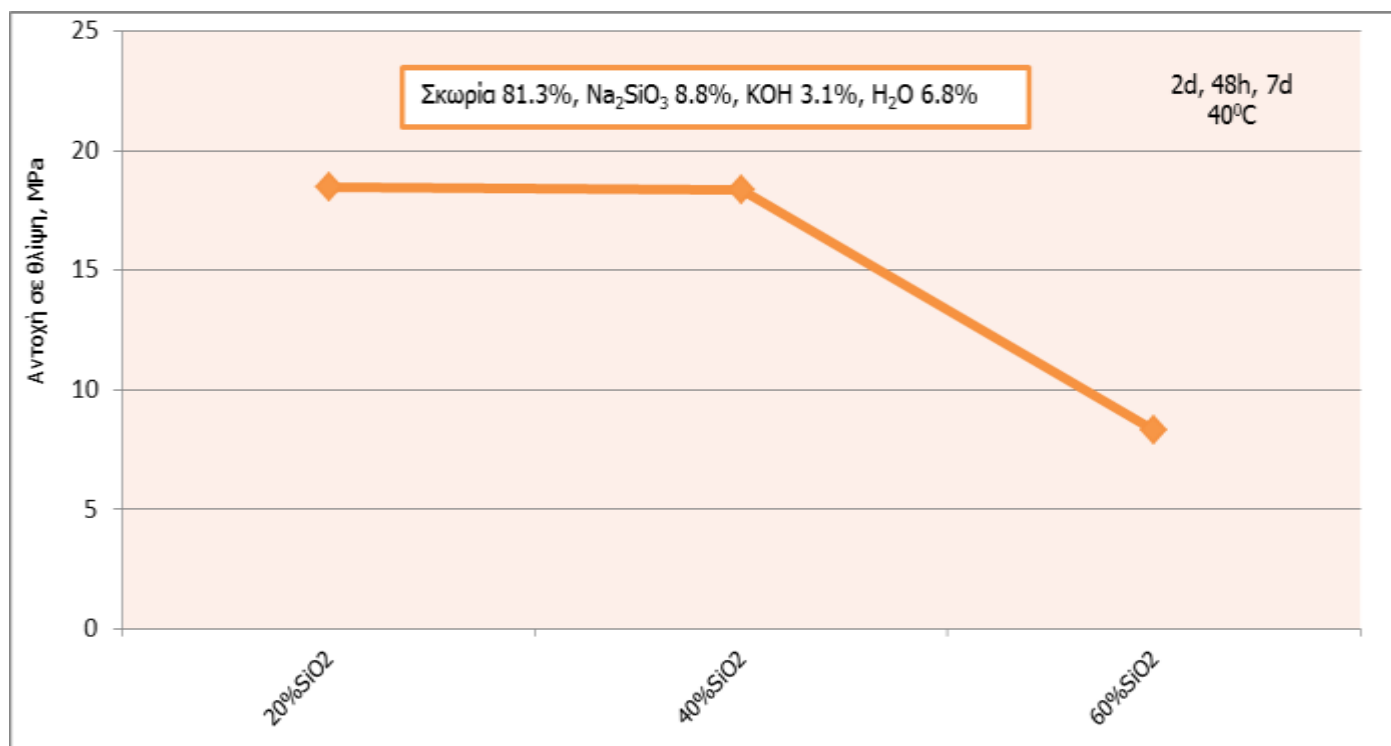
6.4 Σκωρία ηλεκτρικού τόξου

Σε αυτή την περίπτωση ελέγχθηκε η επίδραση της προσθήκης χαλαζιακής άμμου στην αντοχή των δοκιμίων. Στο Σχήμα 6.11, διακρίνουμε πτώση της αντοχής των δοκιμίων με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης της χαλαζιακής άμμου.

Συγκεκριμένα για προσθήκη ποσοστού χαλαζιακής άμμου 20% επί της σκωρίας, η αντοχή είναι 18,48 MPa και καθώς το ποσοστό προσθήκης

αυξάνεται σε 40 και ακολούθως σε 60%, παρατηρείται ταυτόχρονη μείωση της αντοχής από 18,35 σε 8,31 MPa αντίστοιχα.

Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το διάλυμα ενεργοποίησης δεν επαρκεί ώστε να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις με τη χαλαζιακή άμμο και να σχηματιστούν οι αντίστοιχοι ισχυροί γεωπολυμερικοί δεσμοί. Επίσης έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η κοκκομετρία της χαλαζιακής άμμου δεν επηρεάζει ουσιαστικά την αντοχή των γεωπολυμερών (Zaharaki and Komnitsas, 2009).



Σχήμα 6.11 : «Επίδραση προσθήκης χαλαζιακής άμμου στην αντοχή των γεωπολυμερών»

Αυτό το αποτέλεσμα δεν ήταν το αναμενόμενο, καθώς η προσθήκη SiO₂ θα έπρεπε να αυξήσει την μηχανική αντοχή των δοκιμίων. Σύμφωνα με μελέτες (Lee et al, 2002; Panias et al., 2007; Shadi et al, 2012; Liew et al, 2012), η αύξηση της συγκέντρωσης SiO₂ έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία σύνθετων πολυμερών δομών και την δημιουργία πυριτικών συμπλόκων και αυτό οδηγεί σε αύξηση της μηχανικής αντοχής των δοκιμίων.

Το μειονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι ότι συνήθως η αύξηση του SiO₂, γίνεται με την προσθήκη διαλύματος πυριτίου. Αυτό συνεπάγεται αυτόματα και αύξηση του ιξώδους του πολφού, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει εύκολα η μορφοποίηση του υλικού και η προσθήκη τις μήτρες.

Ενδεικτικά στον Πίνακα 6.1, αναφέρονται οι απαιτήσεις της αντοχής σε θλίψη των συμβατικών δοκιμών σε διάφορες εφαρμογές.

Πίνακας 6.1: «Απαιτήσεις αντοχής σε θλίψη συμβατικών δοκιμών (Panias et al., 2007)»

Δομικό υλικό	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Αναφορά
Στοιχεία τοιχοποιίας διάτρητα	>17.0	ASTM C 62-04a
	>15.2	
	>8.6	
Τούβλα πρόσοψης	>6.9	ASTM C 212-00
	>13.8	
Τούβλα υπονόμων	>41.0	ASTM C 32-04
	>26.0	
	>17.0	
	>15.0	
Κεραμικά πλακίδια	>6.8	ASTM C 34-03
	>4.8	
Πλάκες πεζοδρομίου	>48.3	ASTM C 902-04
	>17.2	
	>17.2	

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, μπορούμε να διακρίνουμε σε ποιες εφαρμογές είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν τα δοκίμια που κατασκευάσαμε. Έτσι σύμφωνα με τον ανωτέρω πίνακα, τα δοκίμια σκωρίας σιδηρονικελίου, όπου είχαν εύρος αντοχών από 26 έως 58 MPa θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως στοιχεία τοιχοποιίας, τούβλα πρόσοψης, τούβλα υπονόμων, κεραμικά πλακίδια και πλάκες πεζοδρομίου.

Αντίστοιχα, τα δοκίμια σκόνης περιστροφικών καμίνων που το εύρος των αντοχών ήταν από 1,9 έως 7,5 MPa θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως κεραμικά πλακίδια.

Τα δοκίμια σκόνης χαλυβουργίας είχαν αντοχές κάτω των 4 MPa και επομένως δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις εφαρμογές.

Τέλος, τα δοκίμια που προέκυψαν από την χρήση σκωρίας ηλεκτρικού τόξου παρουσίασαν εύρος αντοχών από 8,5-18,5 MPa και επομένως θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε όλες τις ανωτέρω εφαρμογές.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση των στερεών πρώτων υλών και απελευθέρωση ιόντων Si και Al τα οποία πολυμερίζονται με τη δράση του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης ώστε να σχηματιστεί ένα άμορφο Al-Si gel.

Οι παράγοντες που επιδρούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό στην αντοχή των γεωπολυμερών σκωρίας σε θλίψη, είναι η συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων αλκαλίων και του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών καθώς και τα ποσοστά ανάμιξής τους, η περιεκτικότητα σε νερό, ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία θέρμανσης καθώς και η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης.

Η προσθήκη κατάλληλων οργανικών υλικών στο γεωπολυμερικό μίγμα, επηρεάζει την ρεολογία αλλά και τις τελικές μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων.

Κατά την πειραματική διαδικασία, διαπιστώθηκε ότι κατά την προσθήκη των οργανικών Xanthan και Sodium Alginate σε απιονισμένο νερό, αυτά δεν διαλυτοποιήθηκαν και δημιουργήσαν τζελ. Πιθανότατα λοιπόν, λόγω της μη διαλυτοποίησής τους στο απιονισμένο νερό, έγινε διαχωρισμός φάσεων και για αυτό παρατηρήθηκαν σε αυτά το δοκίμια μικρές αντοχές (31,31 MPa και 30,02 MPa αντίστοιχα).

Αντίθετα, κατά την προσθήκη Guar και Chitosan σε απιονισμένο νερό, επιτεύχθηκε διαλυτοποίηση αυτών και για αυτό τον λόγο παρουσίασαν ικανοποιητικές αντοχές (58,83 MPa και 51,12 MPa αντίστοιχα).

Επίσης διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του χρόνου γήρανσης επιδρά θετικά στην τελική αντοχή των δοκιμίων, σε αντίθεση με την θερμοκρασία έψησης που δεν μας έδωσε σαφή συμπεράσματα.

Κατά την προσθήκη nanosilica, παρουσιάστηκαν τιμές αντοχής μικρότερες από τα control, αποτέλεσμα που δεν ήταν το αναμενόμενο. Παρόλα αυτά η προσθήκη του σε συνδυασμό με χρόνο γήρανσης 90 ημερών, παρουσίασε την μέγιστη αντοχή (40MPa).

Για την απόκτηση υψηλών αντοχών πρέπει να σχηματιστεί gel με συγκεκριμένο λόγο Si/Al, ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό διαλυτοποίησης των συστατικών αυτών από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, καθώς και

από τις συνθήκες σύνθεσης, ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση των αργίλο-πυριτικών υλικών.

Η χρήση χαλαζιακής άμμου σε ποσοστά που κυμαίνονται από 20-60%, γυαλιού και καολινίτη δεν επέδρασε θετικά στην αντοχή των δοκιμίων, κάτι το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο. Αυτό πιθανότατα συνέβη λόγω αύξησης του ιξώδους του πολφού, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει εύκολα η μορφοποίηση του.

Η παρουσία ιδανικής ποσότητας νερού στο αρχικό μίγμα βελτιώνει την πλαστικότητα του, συμμετέχει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού και περιορίζει τη δημιουργία πόρων και ρωγμών.

Τέλος, αντοχές (έως περίπου 8 MPa) αποκτούν τα γεωπολυμερή σκόνης περιστροφικών καμίνων, που παράγονται χρησιμοποιώντας αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης 6M KOH. Περίσσεια του παραπάνω διαλύματος δεν βελτιώνει την τελική αντοχή.

7.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων γεωπολυμερών προτείνεται όπως στη συνέχεια μελετηθούν:

- ✿ Η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών
- ✿ Η προσθήκη των οργανικών υλικών guar και chitosan, σε διάφορα παραπροϊόντα (ιπτάμενη τέφρα, σκόνη χαλυβουργίας, σκωρία) σε συνδυασμό με την επίδραση άλλων παραγόντων (θερμοκρασία, ποσότητα NaOH ή KOH)
- ✿ Η επίδραση του λόγου Si/Al και σε άλλα παραπροϊόντα
- ✿ Η ταυτόχρονη επίδραση της χρήσης είτε guar, είτε chitosan με καολινίτη
- ✿ Η ταυτόχρονη επίδραση της χρήσης είτε guar, είτε chitosan με γυαλί
- ✿ Χρήση βορικού οξέος στα δοκίμια γεωπολυμερών (Williams, 2011)
- ✿ Να γίνουν δοκιμές των δοκιμίων σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, ώστε να εντοπιστούν ποια δοκίμια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πυράντοχα υλικά
- ✿ Εμβάπτιση των γεωπολυμερών σε όξινα ή μη διαλύματα

- ✿ Για τη διερεύνηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών να γίνουν ορυκτολογικές αναλύσεις. Παρά τη χαρακτηριστική άμορφη φύση των γεωπολυμερών, οι τεχνικές αυτές συμβάλλουν σε κάποιο βαθμό, στην κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Ελληνική

- 1) Nilsson S. (2012), «Γνωμοδότηση της Ευρωπαϊκής Οικονομικής και Κοινωνικής Επιτροπής με θέμα "Η επεξεργασία και η εκμετάλλευση για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς σκοπούς των χωρών βιομηχανικών αποβλήτων και των αποβλήτων εξόρυξης στην Ευρωπαϊκή Ένωση"», Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 28/01/2012 (2012/C 24/03)
- 2) Ζαχαράκη Δ. (2004), Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 3) Ζαχαράκη Δ. (2005), Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 4) Ζαχαράκη Δ. (2009), Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 5) Ηλεκτρονικό Μουσείο Πολιτικού Μηχανικού, Δομικά Υλικά: Σκυρόδεμα, (2011), Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης-Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών
- 6) Κανιτάκη Ειρήνη (2009), Οι κατασκευές από σκυρόδεμα είναι και αειφόρες και πράσινες, 16^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/2009, Πάφος, Κύπρος
- 7) Κατσαμάκης Β. (2002). Πρότυπα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης στη Μεταλλουργική Βιομηχανία, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα ΜΜ-ΜΜ, Ε.Μ.Π.
- 8) Κομνίτσας Κ. (2007), Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 9) Κορωναίος Αιμ. Γ. & Πουλακός Γ.Ι., (2006) «Τεχνικά Υλικά» Διδακτικές Σημειώσεις, Τόμος 1, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

- 10)Κωστάκης Γ. (1999), Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 11) Κωστάκης Γ. (2003), Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 12)Λίντας Ν. (2008), Νέες απαιτήσεις για τα αδρανή υλικά στις κατασκευές εμπειρία από την εφαρμογή της σήμανσης CE στην Ελλάδα, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων ΤΕΕ, Αθήνα 21-23 Μαΐου 2008
- 13)Μακαριγάκης Α., Γκάργκουλας Ν. (2001), «Η Οδηγία 96/61 ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές –παραγωγή & μεταποίηση μετάλλων» Ευρωπαϊκή επιτροπή-Επιχειρησιακό πρόγραμμα «Περιβάλλον»
- 14) Μουρατίδης Α., Κεχαγιά Φ. (2005), «Χρήση σκυριών χαλυβουργίας σε αντιολισθηρούς τάπητες» Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- 15) Πραπίδης Α., Ντούλης Γ., Ζωτιάδης Β. (2005), «Χρήση σκυριών σε αντιολισθηρά ασφαλτομίγματα βάσει μηχανικών & περιβαλλοντικών κριτηρίων», HELECO, Τ.Ε.Ε.
- 16)Τσετσέκου Α. (2007), Διδακτικές σημειώσεις Μαθήματος «Κεραμικά», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- 17)Φωτόπουλος Φ., Χαραλαμπίκης Α. (1996), Τεχνικά Υλικά ΙΙ, Διδακτικές σημειώσεις Ε.Μ.Π. στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Εκδόσεις Διάγραμμα, Αθήνα
- 18)Χρηστίδης Γ. (2006), Κοιτασματολογία ΙΙ – Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ξένη

- 1) Akhtar M.J., Ahamed M., Kumar S., Siddiqui H., Patil G., Ashquin M., Ahmad I. (2010), «Nanotoxicity of pure silica mediated through oxidant generation rather than glutathione depletion in human lung epithelial cells». Toxicology, 276:95-102.
- 2) Altun I.A., Yilmaz I. (2002) "Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland Cement", Cement and Concrete Research, 32(8): 1247-1249.
- 3) Barbosa V., MacKenzie J., Thaumaturgo C., (2000). Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. International Journal of Inorganic Materials 2, 309–317.
- 4) Barsoum MW, Ganguly A, Hug G. (2006), Microstructural evidence for reconstituted limestone blocks in the great pyramids of Egypt, Journal Ceramic Society;89: 3788–96.
- 5) Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P., (2012) «Χημεία Τροφίμων», Εκδόσεις Τζιόλα.
- 6) Davidovits J. (2009) «Why the Pharaohs built the Pyramids with fake stones?», ed. Geopolymer Institute (Institut Géopolymère), Saint-Quentin, ISBN: 2-9514820-4-3
- 7) Davidovits J. (2008), Geopolymer Chemistry and Applications, 2nd edition 2008, ed. Geopolymer Institute (Institut Géopolymère), Saint-Quentin, ISBN: 2-9514820-1-9
- 8) Davidovits J. (2005), Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June-1 July 2005, 9-15.
- 9) Davidovits J. (2002), «30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications-Market Trends and Potential Breakthroughs», October 28-29, Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia

- 10) Davidovits J. (1999), Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, France, 30 June – 1 July, 9-39.
- 11) Davidovits J. (1989). Geopolymers and geopolymeric materials, Journal of Thermal Analysis, 35 (2): 429-441.
- 12) Davidovits J. (1988), Geopolymers of the First Generation: Siliface-Process in: Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88
- 13) Davidovits J. (1988), Geopolymer Chemistry and Properties. In: Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1-3 June, 25-48.
- 14) Davidovits J. (1988), Morris M. The pyramids, an enigma solved. New York: Hippocrene Books
- 15) Davidovits J. (1986), X-ray analysis and X-ray diffraction of casing stones from the pyramids of Egypt, and the limestone of the associated quarries. In: David AR, editor. Science in Egyptology symposium. Manchester: Manchester University Press; p. 511–20.
- 16) Davidovits J. (1976), Solid phase synthesis of a mineral block polymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers, IUPAC International Symposium on Macromolecules Stockholm; Sept. 1976; Topic III, New Polymers of high stability.
- 17) Dutta P.K., Dutta J. and Tripanthi V.S., (2004), "Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications", Journal of Scientific & Industrial Research, 63: 20-31
- 18) Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Luckey G.C., Palomo A. & Van Deventer J.S.J., (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science 42: 2917-2933.
- 19) Gambell R.P., Zhang G., (2010), "Physical, Chemical and Biological Evaluation of the application of biodegradable polymers to restoring coastal wetlands" Coastal Restoration and Enhancement through Science and Technology (CREST program) Louisiana Universities Marine Consortium

- 20) Gardiner H. (2012), "In Tiny Bean, India's Dirt-Poor Farmers Strike Gas-Drilling Gold" . The New York Times»
- 21) Hillegass J.M., Shukla A., Lathrop S.A., MacPherson M.B., Fukagawa N.K., Mossman B.T., (2010), «Assessing nanotoxicity in cells in vitro». Wiley Interdisciplinary, Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2:219-231.
- 22) Hussain M., Varely R., Cheng Y.B., Mathys Z., Simon G.P., (2005), "Synthesis and thermal behavior of inorganic-organic hybrid geopolymers composites", Journal of Applied Polymer Science, 96(1): 112-121
- 23) Ikeda K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use, Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan 114: 497-500.
- 24) Jamstorp E., Yarra T., Cai B., Engqvist H., Bredenberg S., Stromme M. (2012), "Polymer excipients enable sustained drug release in low pH from mechanically strong inorganic geopolymers", Results in Pharma Sciences 2: 23-28
- 25) Kean T., Roth S., Thanou M. (2005). "Trimethylated chitosans as non-viral gene delivery vectors: cytotoxicity and transfection efficiency". Journal of Control Release 103 (3): 643–53.
- 26) Khater H.M., El-Sabbagh B.A., Fanny M., Ezzat M., Lottfy M. (2012). "Effect of Nano-Silica on Alkali Activated Water-Cooled Slag Geopolymer". Jourlan of Science and Technology, 2225-7217
- 27) Kim D., Lai H.T., Chilingar G.V., Yen T.F. (2006), "Geopolymer formation and its unique properties", Environmental Geology (2006) 51: 103-111
- 28) Komnitsas K., Zaharaki D. & Perdikatsis V., 2008. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. Journal of Hazardous Materials, Journal of Hazardous Materials, Pages 760–768
- 29) Komnitsas K, Zaharaki D. (2007) Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry Minerals Engineering 20: 1261-1277.
- 30) Lee W.K.W. & Van Deventer J. S. J., "Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 211: 49-66.

- 31) Liew Y.M., Kamarudin H., Mustafa A.M., Luqman M., Nizar I.K., Ruzaidi C.M., (2012) "Processing and characterization of calcined kaolin cement powder", *Construction and Building Materials* 30: 794-802
- 32) Lloyd R.R., J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2009a). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles, *Journal of Materials Science* 44(2): 608-619.
- 33) Lloyd R.R., J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer (2009b). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder, *Journal of Materials Science* 44(2): 620-631.
- 34) MacKenzie, K.J.D., Smith M.E. , Wong A. , Hanna J.V. , Barry B., Barsoum M.W. (2011) «Were the casing stones of Senefru's Bent Pyramid in Dahshour cast or carved?: Multinuclear NMR evidence», *Materials Letters*, 65 (2): 350-352
- 35) Manesh S.B., Madhukar W.R., Subhash P.V., (2012), "Effect of duration and temperature of curing on compressive strength of geopolymers concrete" *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 1(5): 2277-3754
- 36) Maragkos I., Giannopoulou I.P. and Pantias D. (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Minerals Engineering* 22(2): 196-203.
- 37) Maslehuddin M., Sharif A.M., Shameem M., Ibrahim M., Barry M.S., (2005). Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes, *Construction and Building Materials* 17(2): 105–112
- 38) Maurstad G., Kitamura S., Stokke B.T. (2011), "Isothermal titration calorimetry study of the polyelectrolyte complexation of xanthan and chitosan samples of different degree of polymerization", *Biopolymers* Volume 97
- 39) McCormick A.V., Bell A.T. and Radke C.J. (1989a). Influence of alkalimetal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions, *Journal of Physical Chemistry* 93(5): 1737-1741.
- 40) McLellan B.C., Williams R.P., Lay J., Riessen V.A., Corder G.D (2011) «Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement» *Journal of Cleaner Production*, 19 (9-10): 1080 - 1090

- 41) Montes C., Zang D., Allouche E.N., (2012), "Rheological behavior of fly ash-based geopolymers with the addition of superplasticizers" *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*", 1(4): 179-185
- 42) Mustafa A.M., Bakri A., Kamarudin H., Bnhussain M., Khairul Nizar I., Rafiza A.R. and Zarina Y., (2012), «The Processing, Characterization, And Properties Of Fly Ash Based Geopolymer Concrete» *Reviews on Advanced Material Science*, 90-97
- 43) Napierska, D., Thomassen L.CJ, Lison D., Martens J.A. and Hoet P.H. (2010) «The nanosilica hazard: another variable entity» *Particle and Fibre Toxicology*, 7-39
- 44) Narayan R. (2012), "From Food to Fracking: Guar Gum and International Regulation", *RegBlog University of Pennsylvania Law School*
- 45) Neville A.M. (1994). *Properties of Concrete*, 3rd edition, Longman Scientific & Technical, England.
- 46) North M.R. and Swaddle T.W. (2000). Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions, *Inorganic Chemistry*, 39(12): 2661-2665
- 47) Pantias, D., Giannopoulou, I. & Perraki Th. (2007), «Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 301 (1-3): 246-254.
- 48) Pantias, D. & Giannopoulou I., (2004), «Geopolymers: a new generation of inorganic polymeric novel materials». In: *Proceedings of the 1st International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology AMIREG '04*, Editors: Z. Agioutantis and K. Komnitsas, 407-412.
- 49) Pathak, R., Singh S.K., Singh M. and Henry A. ,2010, «Molecular assessment of genetic diversity in clusterbean (*Cyamopsis tetragonoloba*) genotypes» *Journal of Genetics* 89:243-24»
- 50) Perera D.S., Cashion J.D., Blackford M.G., Zhang Z. and Vance E.R. (2007b). Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2, *Journal of the European Ceramic Society* 27(7): 2697-2703.

- 51) Phair J.W. (2001). Compositional Effects and Microstructure of Fly Ash-Based Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- 52) Phair J.W. and Van Deventer J.S.J. (2001). Effect of silicate activator Ph on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, Minerals Engineering 14(3), 289-304.
- 53) Pohl, M., Schubert H. (2004): «Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions», Institute of Food Process Engineering
- 54) Rha C.K., Sanchez R.D, Sterzer K.C., (1984), Novel application of chitosan. In: Coiwell RR, Pariser ER, Sinskey AJ, eds. Biotechnology of Marine Polysaccharides. Hemisphere: Washington , DC . 1984:284-311.
- 55) Riahi S., Nazari A. (2012) "The effects of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers", Ceramics International Volume 38:4467–4476
- 56) Rowe R.C, Sheskey P.J., Quinn M.E., (2009), "Adipic Acid", Handbook of Pharmaceutical Excipients (Rowe, Handbook of Pharmaceutical Excipients) (Sixth ed.), Pharmaceutical Pr, pp. 11–12, ISBN 0-85369-792-2
- 57) Sanford P.A., (1989), Chitosan: Commercial uses and potential applications. In: Skjak G., Anthonsen T., Sanford P., eds. Chitin and Chitosan - sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications, Elsevier: London, UK,1989:51-69
- 58) Shahidi F. and Synowiecki J. (1991). "Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards" (PDF). Journal of Agricultural and Food Chemistry (American Chemical Society) 39 (8):1527–1532.
- 59) Shi C., Fernandez J.A., Palomo A. (2011) "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement", Cement and Concrete Research 41: 750-763
- 60) Shortri K., Langner A., Varela B., (2006), "Dynamic Mechanical Properties of Geopolymer-Organic Polymer Composites", Center for Materials Science and Engineering, Rochester, New York

- 61) Silva I., Castro-Gomes P., Albuquerque A., (2012), «Effect of immersion in water partially alkali-activated materials obtained of tungsten mine waste mud», *Construction and Building Materials* 35: 117–124.
- 62) Silva D.P., Sagoe K.C. and Sirivivatnanon V. (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 , *Cement and Concrete Research* 37(4): 512–518.
- 63) Somma K., Jaturapitakkul C., Kajitvichyanukul P., Chindaprasirt P. (2011), "NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature", *Fuel* 90: 2118-2124
- 64) Stumm W. (1987), *Aquatic Surface Chemistry – Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Willey & Sons (Eds.), New York.
- 65) Struszezyk H., Warwro D., Niekraszewicz A., (1991), Biodegradability of chitosan fibres. In: Brine CJ, Sandford PA, Zikakis JP, eds. *Advances in chitin and chitosan*, Elsevier Applied in Chitin and Chitosan, 580-585.
- 66) Sutton A., Harrison GE, Carr T.E., and Barltrop D.(1971) «Reduction in the absorption of dietary strontium in children by an alginate derivative». *International Journal of Radiation Biology and Related Studies In Physics Chemistry and Medicine* 44: 523-567
- 67) Sutton A., Harrison B.E., Carr T.E., and Barltrop D. (1971), «Reduction in the absorption of dietary strontium in children by an alginate derivative» *International Journal of Radiation Biology and Related Studies In Physics Chemistry and Medicine* 19: 79-85
- 68) Tashina M.M., Soriano L., Borrachero M.V., Monzo J., Paya J., (2012), "Effect of curing time on the microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on Vitreous Calcium Aluminosilicate", *Universitat Politècnica de València*
- 69) Tomkins B.W., (2011), «Chemical Resistance Of Geopolymer Concrete Against H_2SO_4 & NaOH », *University of Southern Queensland, Faculty of Engineering and Surveying, Courses ENG4111 and 4112*
- 70) Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P. and Lukey G.C. (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of Hazardous Materials*. A139(3): 506-513.

- 71) Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. and Schwartzman A. (1999). The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, Minerals Engineering 12(1): 75-91.
- 72) Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. and Lorenzen L. (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash, Metallurgical and Materials Transactions B 29: 283-291.
- 73) Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.G.J. and Lorenzen L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, Minerals Engineering 10(7): 659-669.
- 74) Villerreal M.S., Ramirez A., Bulbarela S., Tirado J.R., Araiza J.L., Avalos J.C., Bueno J.J., Apatiga L.M., (2011), "The effect of temperature on the geopolymerization process of a meakaolin-based geopolymer" Material Letters, 65: 995-998
- 75) VISION 2030: A Vision for the U.S. Concrete Industry, (January 2001) American Concrete Institute. Strategic Development Council, Strategic Development Council, 2001
- 76) Wagners (2011), 'EFC: Earth Friendly Concrete', Product Summary, vol. 1, no. 7, pp.1-5.
- 77) Weng L. & Sagoe C.K., (2007), Dissolution process, hydrolysis and condensation reactions during geopolymers synthesis: Part I – Low Si/Al ratio systems. Journal of Material Science, 42: 2997-3006.
- 78) Williams R.P., Riessen A. (2011), "Development of alkali activated borosilicate inorganic polymers (AABSIP)", Center for Materials Research, Journal of the European Ceramic Society 31: 1513-1516
- 79) Xu H. (2001). Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- 80) Xu, H. & Van Deventer J.S.J. (2000), The geopolymerization of aluminosilicate minerals. International Journal of Minerals Processing 59: 247-266.
- 81) Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, International Journal of Mineral Processing 59(3): 247-266.

- 82) Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2002b). Geopolymerisation of multiple minerals, Minerals Engineering 15: 1131-1139.
- 83) Yang X., Ni W., Zhang X. and Wang Y. (2008). Effect of alkali-activation on aluminosilicate-based cementitious materials, Journal of University of Science and Technology Beijing 15(6): 796-801.
- 84) Yoon S.J., Chu D.C. and Juneja L.R., Nutr J.C.B., (2008), «Chemical and Physical Properties, Safety and Application of Partially Hydrolized Guar Gum as Dietary Fiber», 1–7, Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition
- 85) Zaharaki D., Komnitsas K. and Perdikatsis V. (2006). Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, In Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 25-27 September, Chania, Crete, Greece, 63-68
- 86) Zhuangdong Y. (2007). "Study on the synthesis and catalyst oxidation properties of chitosan bound nickel(II) complexes." (PDF). Chemical Industry Times (Huagong Shikan Zazhishe) 21 (5): 22–24.
- 87) Zivica V., Balkovic S., Drabik M., (2010), "Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction", Construction and Building Materials 25: 2206-2213

Εθνικοί Κανονισμοί

- 1) Σχέδιο Ελληνικού Προτύπου ΕΛΟΤ 408, «Θραυστά αδρανή για συνήθη σκυροδέματα»
- 2) Υ.Α. Δ14/50504/2002 (ΦΕΚ 537/Β`/1.5.2002) Προσαρμογή του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ- 97) προς τις απαιτήσεις του εναρμονισμένου Προτύπου ΕΛΟΤ EN 197-1 «Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα»
- 3) Υ.Α. Δ14/20121/1997 (ΦΕΚ 479/Β`/11.6.1997) Παράταση έναρξης ισχύος του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος –97
- 4) Υ.Α. Δ14/19164/1997 (ΦΕΚ 315/Β`/17.4.1997) Έγκριση του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος – 97

- 5) Υ.Α. Δ17α/09/59/ΦΝ 275/1996 (ΦΕΚ 611/Β`/22.7.1996) Εφαρμογή διατάξεων «Νέου Κανονισμού για τη μελέτη και κατασκευή έργων από Σκυρόδεμα» και «Νέου Ελληνικού Αντισεισμικού Κανονισμού» για κτίρια του Δημοσίου, των Ν.Π.Δ.Δ. και των Ο.Τ.Α.
- 6) Υ.Α. Δ11β/13/1995 (ΦΕΚ 227/Β`/28.3.1995) Τροποποίηση του Νέου Κανονισμού Σκυροδέματος για τη Μελέτη και Κατασκευή Έργων από Σκυρόδεμα
- 7) ΚΥΑ – Φ.Ε.Κ. 386/20-03-2007

Websites

- 1) <http://www.bpn.com.au/article/Global-cement-production-set-to-soar/528909.aspx>, BPN (2011), Global cement production set to soar
- 2) <http://www.cement.org>, Concrete Design & Production-Concrete Technology, (2011) Portland Cement Association
- 3) <http://cement.org.au/australias-cement-industry> Cement Industry Federation (2009), Australian Cement Industry: Statistics
- 4) <http://www.quargym.com.au>
- 5) <http://www.interbeton.gr/>
- 6) <http://www.wagner.com.au/capabilities/efc/>
- 7) <http://www.moleculargastronomynetwork.com/20-additives/Xanthan-Gum.html>
- 8) <http://www.tovima.gr/society/article/?aid=422051>
- 9) <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/kaolinit/kaolinit.htm>