

## **ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ – ΕΝΑΣ ΑΛΛΟΣ ΔΡΟΜΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**Δ. Πάνιας, Ι. Π. Γιαννοπούλου και Α. Κοεμτζοπούλου**

*Εργαστήριο Μεταλλουργίας, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο  
Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Ζωγράφου, Αθήνα. e-mail: panias@metal.ntua.gr*

**Θ. Περράκη**

*Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού μπορεί να εφαρμοστεί για την αξιοποίηση στερεών παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας. Τα γεωπολυμερή είναι υλικά που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών στερεών υλικών με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Προκαταρκτικές εργαστηριακές δοκιμές γεωπολυμερισμού ελληνικών ιπταμένων τεφρών από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έδειξαν ότι είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή δομικών υλικών.

*Λέξεις κλειδιά: γεωπολυμερισμός, ιπτάμενη τέφρα, ανόργανα πολυμερή*

# **GEOPOLYMERIZATION – AN ALTERNATIVE WAY FOR THE EXPLOITATION OF SOLID WASTE MATERIALS**

**D. Panias, I. P. Giannopoulou and A. Koemtzopoulou**

*Laboratory of Metallurgy, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Heroon Polytechniou 9, 15780 Athens – Greece.  
e-mail: panias@metal.ntua.gr*

**Th. Perraki**

*Section of Geological Sciences, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens*

**ABSTRACT:** During the last decades, geopolymerization is used for the exploitation of solid, aluminosilicate wastes that are produced in the mining and metallurgical industry. Geopolymerization involves the chemical reaction between solid aluminosilicate materials and alkaline silicate solutions under strong alkaline conditions. Preliminary tests for the exploitation of coal fly ash from Greek power stations indicate that geopolymerization is a promising technology for the production of construction materials.

*Keywords: geopolymerization, fly ash, inorganic polymers*

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιομηχανικοί κλάδοι που συνδέονται με τη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα παράγουν ετησίως τεράστιες ποσότητες στερεών παραπροϊόντων, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων παραμένει ανεκμετάλλευτο και απορρίπτεται ή αποτίθεται χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Το γεγονός αυτό έχει σα συνέπεια, αφ' ενός μεν τη δημιουργία σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων στο έδαφος, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και στην ατμόσφαιρα, αφ' εταίρου δε την απώλεια χρήσιμων υλικών, αφού τα περισσότερα από τα παραγόμενα στερεά παραπροϊόντα μπορούν να αποτελέσουν εν δυνάμει πρώτες ύλες σε αρκετές παραγωγικές δραστηριότητες.

Η ευρωπαϊκή, αλλά και η εθνική Νομοθεσία για την προστασία του περιβάλλοντος θέτουν αυστηρούς όρους για τη διαχείριση των στερεών παραπροϊόντων που παράγονται από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία. Ουσιαστικά, επιβάλλουν τη διαχείριση των στερεών παραπροϊόντων με τεχνικές σύμφωνες με τις αρχές και τους στόχους την ευρωπαϊκής κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής, η οποία προϋποθέτει την αξιοποίηση των στερεών παραπροϊόντων, όπου αυτό είναι δυνατόν, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η συνετή διαχείριση των φυσικών πόρων. Για το λόγο αυτό, η αναζήτηση βιώσιμων λύσεων για την αξιοποίηση των στερεών παραπροϊόντων αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης. Λόγω του μεγέθους των ποσοτήτων των στερεών αποβλήτων της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας, η αναζήτηση αυτή εστιάζεται κυρίως σε εφαρμογές υλικών και προϊόντων που συνδέονται με τον κατασκευαστικό τομέα.

Προς αυτή την κατεύθυνση, επιδιώκεται η ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλού κόστους, κατάλληλων για να μετατρέψουν τα στερεά παραπροϊόντα σε χρήσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή προϊόντων με εμπορική αξία. Μεταξύ των τεχνολογιών αυτών, ο γεωπολυμερισμός, εκμεταλλευόμενος την αργιλοπυριτική σύσταση αρκετών παραπροϊόντων της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας (απορρίμματα εκμετάλλευσης αργιλοπυριτικών κοιτασμάτων каоλίνη, αστρίων, κλπ., ιπτάμενες τέφρες από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, απορρίμματα εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, μεταλλουργικές σκωρίες, κλπ.), παρέχει τη δυνατότητα μετατροπής τους σε χρήσιμα υλικά για ένα πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών του κατασκευαστικού τομέα, εναλλακτικά και ανταγωνιστικά αρκετών συμβατικών υλικών.

Ο γεωπολυμερισμός είναι μία νέα, καινοτόμος τεχνολογία που αναπτύσσεται ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες. Η τεχνολογία αυτή στηρίζεται στη χημική αντίδραση μεταξύ ανόργανων στερεών υλικών, πλουσίων σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων, κάτω από ισχυρά αλκαλικές συνθήκες και οδηγεί στην παραγωγή ανόργανων πολυμερών υλικών, των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή υλικά, θεωρείται ότι αποτελούνται από τρισδιάστατες, πολυμερικές δομές που δημιουργούνται μέσω της πολυσυμπύκνωσης oligομερών του τύπου  $-Si-O-Al-O-$ , τα οποία αναπτύσσονται ευθύς αμέσως μόλις τα στερεά αργιλοπυριτικά υλικά αναμειχθούν με την ισχυρά αλκαλική, πυριτική, υδατική φάση. Η ανάμειξη των δύο φάσεων, στερεής και υγρής, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ιξώδους πολφού που μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί, προσδίνοντας στα τελικά προϊόντα το επιθυμητό σχήμα. Στη συνέχεια, τα μορφοποιημένα προϊόντα υφίστανται ωρίμανση σε θερμοκρασία συνήθως μικρότερη των  $100^{\circ}C$  και μετατρέπονται σε συμπαγή, ανθεκτικά υλικά με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι εκπληκτικά μικρός και τα παραγόμενα υλικά είναι άμορφα ή ημι-κρυσταλλικά, ανάλογα με τις συνθήκες ωρίμανσης (Xu and Van Deventer, 2000).

Τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλό φαινόμενο πορώδες ή νανο-πορώδες και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης - θέρμανσης και

παρουσιάζουν σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1200 – 1400°C), υψηλή πρώιμη και τελική αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, αμελητέα συρρίκνωση της μάζας τους και μεγάλη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα γεωπολυμερή εφόμιλλα των συμβατικών υλικών και ανοίγουν το πεδίο εφαρμογής τους σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως της παραγωγής δομικών υλικών και υλικών οδοποιίας, της παραγωγής πυριμάχων υλικών, της μεταλλουργίας, της χύτευσης μετάλλων, της αεροναυπηγικής, κλπ.

Η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού σε ένα ευρύ φάσμα στερεών βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης, με στόχο την παραγωγή ανόργανων πολυμερών υλικών, κατάλληλων για την κατασκευή δομικών υλικών, παρουσιάζει στις μέρες μας ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Προς αυτή την κατεύθυνση έχει αναπτυχθεί ένα εκτεταμένο πεδίο έρευνας που εστιάζεται κυρίως στη διερεύνηση του γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από την καύση του λιγνίτη στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Swanepoel and Strydom 2002, J.G.S. van Jaarsveld et al. 1997), των απορριμμάτων της εκμετάλλευσης διάφορων αργιλοπυριτικών κοιτασμάτων (R. Cioffi et al. 2003, Hua Xu and van Deventer 2003) και των σκωριών μεταλλουργικών καμίνων (T.W. Cheng and J.P. Chiu 2003, Phair and Van Deventer 2002).

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η χημεία του γεωπολυμερισμού και οι βασικές διεργασίες του και διερευνάται η δυνατότητα γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από την καύση του λιγνίτη στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Μεγαλόπολης, με στόχο την παραγωγή δομικών υλικών.

## ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Ο όρος “γεωπολυμερισμός” αναφέρεται στη διεργασία σχηματισμού ανόργανων πολυμερών υλικών (-πολυμερισμός) χρησιμοποιώντας σαν δότες πυριτίου και αργιλίου αργιλοπυριτικά ορυκτά ή στερεά παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης (γέω-). Πρόκειται για μια πολύπλοκη, ετερογενή χημική διεργασία ανάμεσα σε μια στερεή φάση αργιλοπυριτικής φύσης και σε ένα ισχυρά αλκαλικό πυριτικό διάλυμα που διεξάγεται κάτω από ήπιες ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C και ατμοσφαιρική πίεση). Η διεργασία οδηγεί τελικά στο σχηματισμό συμπαγών και ανθεκτικών υλικών πολυμερικής φύσης που αποκαλούνται “γεωπολυμερή υλικά”. Παρά την εκτεταμένη έρευνα στο αντικείμενο του γεωπολυμερισμού διάφορων αργιλοπυριτικών υλικών και την τεχνολογική ανάπτυξη ενός ευρέως φάσματος γεωπολυμερών υλικών, ο μηχανισμός βάσει του οποίου δημιουργούνται τα τελικά προϊόντα δεν έχει γίνει απόλυτα κατανοητός. Οι περισσότεροι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η διεργασία του γεωπολυμερισμού συμπεριλαμβάνει τις τέσσερις παρακάτω χημικές διεργασίες οι οποίες εξελίσσονται παράλληλα και συνεπώς, δεν είναι δυνατό να διακριθούν πλήρως μεταξύ τους (Davidovits 1988, Van Jaarsveld et al. 1997, Xu and Van Deventer 2000):

*Διάλυση πυριτίου και αργιλίου από τη στερεή φάση αργιλοπυριτικής φύσης μέσα στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον.*

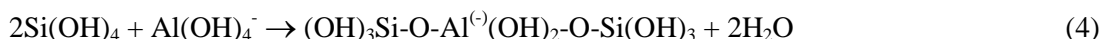
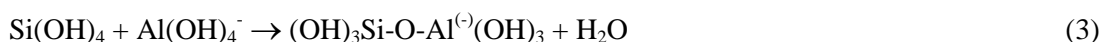
Είναι γνωστό ότι στην επιφάνεια των κόκκων των αργιλοπυριτικών υλικών που βρίσκονται μέσα σε υδάτινο περιβάλλον αναπτύσσονται επιφανειακά υδροξυλιομένες θέσεις γνωστές ως Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH) groups (Stumm W. 1987). Οι θέσεις αυτές αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις πάνω στις οποίες δρουν χημικά τα OH<sup>-</sup> του ισχυρά αλκαλικού περιβάλλοντος σχηματίζοντας επιφανειακά χημικά είδη από τα οποία εν συνεχεία μέσω ενός σύνθετου μηχανισμού μεταφέρονται το Si και το Al στο υδατικό διάλυμα ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης. Μακροσκοπικά, η ανωτέρω διαδικασία περιγράφεται από τη χημική εξίσωση (1).



Η διάλυση των αργιλοπυριτικών ορυκτών και εν γένει των φάσεων αργιλοπυριτικής σύστασης ευνοείται στην αλκαλική περιοχή εφόσον η ταχύτητα διάλυσης τους αυξάνει σημαντικά με αύξηση του pH της υδατικής φάσης (Stumm W. 1990, Hu and Van Deventer 2000). Επιπλέον, η ταχύτητα διάλυσης εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων και την ειδική τους επιφάνεια εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής διεργασίας (Hu and Van Deventer 2000).

#### *Εναρξη πολυμερισμού στην υδατική φάση - σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών*

Καθώς η συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση αυξάνεται σταδιακά, τα μονοπυριτικά υδροξυσύμπλοκα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν μεταξύ τους δημιουργώντας πρόδρομα ολιγομερή πολυπυριτικά υδροξυσύμπλοκα μέσω πολυμερικών δεσμών του τύπου Si-O-Si και Si-O-Al, όπως φαίνεται παραστατικά με τις χημικές εξισώσεις (2), (3) και (4).

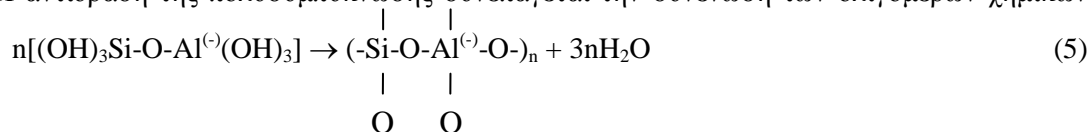


Ο σχηματισμός των πρόδρομων ολιγομερών χημικών ειδών προάγεται από τη παρουσία εν διαλύσει πυριτικών αλκαλίων (συνήθως πυριτικού νατρίου) στην αρχική ισχυρά αλκαλική υδατική φάση που χρησιμοποιείται κατά τη διεργασία του γεωπολυμερισμού. Τα εν διαλύσει πυριτικά αλκάλια αυξάνουν σημαντικά την αρχική συγκέντρωση Si ωθώντας κυρίως την αντίδραση (2) προς τη κατεύθυνση σχηματισμού των δεσμών Si-O-Si και δευτερευόντως τις αντιδράσεις (3) και (4) προς τη κατεύθυνση σχηματισμού των δεσμών Si-O-Al, ενισχύοντας σημαντικά την εκκίνηση του σχηματισμού των βασικών δομικών μονάδων του πλέγματος του γεωπολυμερούς (Phair and Van Deventer, 2002).

#### *Πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών*

Καθώς η συγκέντρωση των πρόδρομων ολιγομερών χημικών ειδών αυξάνεται στην υδατική φάση, αρχίζει η πολυσυμπύκνωσή τους η οποία οδηγεί βαθμιαία στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πυριτικού και αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα κυρίως SiO<sub>4</sub> αλλά και AlO<sub>4</sub> που μοιράζονται μεταξύ τους κοινά ιόντα οξυγόνου, όπως παραστατικά φαίνεται στη χημική εξίσωση (5):

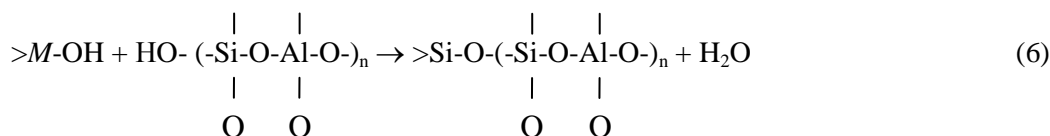
Η αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης συνεπάγεται την συνένωση των ολιγομερών χημικών ειδών



με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού, διεργασία που είναι γνωστή με τον όρο πολυμερισμός. Τα ολιγομερή είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιωμένη θέση σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και εν συνεχεία, τρισδιάστατα πλέγματα. Η υποκατάσταση Si<sup>4+</sup> από Al<sup>3+</sup> κατά τη διεργασία του πολυμερισμού (αντιδράσεις 3, 4, 5) οδηγεί σε πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στις θέσεις όπου απαντώνται τα ιόντα Al, διαταράσσοντας την ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου. Προκειμένου να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα και να εξισορροπηθεί το πλεόνασμα του αρνητικού φορτίου στο πολυμερικό πλέγμα, διάφορα κατιόντα που υπάρχουν εν διαλύσει στην υδατική φάση (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, κλπ.) ροφώνται στις κοιλότητες του πολυμερικού πλέγματος, πλησίον των θέσεων που βρίσκονται τα ιόντα του αργιλίου, όπως συμβαίνει σε όλα σχεδόν τα αργιλοπυριτικά ορυκτά (Davidovits 1999).

### Δέσμευση αδιάλυτων κόκκων - σκλήρυνση συστήματος

Καθώς το τρισδιάστατο πλέγμα αναπτύσσεται μέσα στην υδατική φάση συναντά τις επιφάνειες των αδιάλυτων κόκκων με τις οποίες είναι δυνατό να αντιδράσει χημικά τερματίζοντας την ανάπτυξη του, όπως φαίνεται παραστατικά στη χημική εξίσωση (6). Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με >M-OH στην εξίσωση (6), δεν είναι άλλες από τα Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH) groups που αναπτύσσουν δεσμούς >Si-O-Si και >Al-O-Si με το τέλος της αργιλοπυριτικής αλυσίδας, δένοντας χημικά με αυτό τον τρόπο τους αδιάλυτους κόκκους με το πολυμερικό πλέγμα. Ταυτόχρονα, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού στη υδατική φάση και η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού που λαμβάνουν χώρα κατά την φάση της ωρίμανσης του γεωπολυμερούς υλικού, οδηγούν αναπόφευκτα στη σκλήρυνσή του και στη δημιουργία ενός συμπαγούς και ανθεκτικού υλικού.



όπου *M*: Si ή Al.

## ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

### Χαρακτηρισμός των υλικών

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε στις εργαστηριακές δοκιμές γεωπολυμερισμού της παρούσας εργασίας προέρχεται από τους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Μεγαλόπολης. Η χημική της ανάλυση παρουσιάζεται στον Πίνακα 1, ενώ στο Σχήμα 2(α) παρουσιάζεται η ορυκτολογική της ανάλυση. Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, η ιπτάμενη τέφρα λειοτριβήθηκε μέχρι μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 10μm. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στερεό NaOH (pellets) και διάλυμα πυριτικού νατρίου (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) με κατά βάρος περιεκτικότητα 8% σε Na<sub>2</sub>O και 27% σε SiO<sub>2</sub>, καθώς επίσης και απιονισμένο νερό.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας

metal oxide	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	L.o.I.	Total
mass (%)	47,50	37,00	1,05	0,28	1,86	0,14	0,32	0,01	0,12	12,09	100,37

### Πειραματική διαδικασία

Αρχικά ετοιμάζεται η υγρή φάση της σύνθεσης που αποτελείται από απιονισμένο νερό, στο οποίο διαλύεται στερεό υδροξείδιο του νατρίου και διάλυμα πυριτικού νατρίου σε αναλογίες που δίνονται στον Πίνακα 2. Στην υγρή φάση προστίθεται η στερεά φάση (ιπτάμενη τέφρα) και το μίγμα που προκύπτει αναμειγνύεται επιμελώς, ομογενοποιείται και μεταφέρεται σε κυλινδρικά, πλαστικά καλούπια. Η επιφάνεια των καλουπιών καλύπτεται με πλαστικό κάλυμμα και ακολουθεί η φάση της ωρίμανσης των γεωπολυμερών. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία της ωρίμανσης, τα καλούπια αφαιρούνται και τα παραγόμενα υλικά αφήνονται για σκλήρυνση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πριν την διεξαγωγή των δοκιμών αντοχής σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη. Οι δοκιμές αντοχής έγιναν εις διπλούν σε εξοπλισμό της εταιρείας STRUCTURAL BEHAVIOR ENGINEERING LABORATORIES INC. (MODEL PTL-10) και υπολογίστηκε ο μέσος όρος.

Πίνακας 2. Σύνθεση γεωπολυμερών.

Πρώτες ύλες	Ιπτάμενη τέφρα	NaOH	Διάλυμα πυριτικού νατρίου	Απιονισμένο νερό	Σύνολο
Mass (%)	60,00	7,00	7,00	26,00	100,00

Για τη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών ωρίμανσης των γεωπολυμερών στην αντοχή που αναπτύσσουν σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη επιλέγησαν δύο τιμές θερμοκρασίας ωρίμανσης 25°C (θερμοκρασία περιβάλλοντος) και 60°C καθώς επίσης και τέσσερις τιμές χρόνου ωρίμανσης 6h, 24h, 48h και 72h. Στα παραγόμενα γεωπολυμερή έγιναν επίσης αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X και φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR).

#### Αποτελέσματα – Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αντοχής σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη που ανέπτυξαν τα παραγόμενα γεωπολυμερή, ενώ στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται (α) η επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στη μηχανική αντοχή και (β) ο τρόπος θραύσης των παραγομένων γεωπολυμερών.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη.

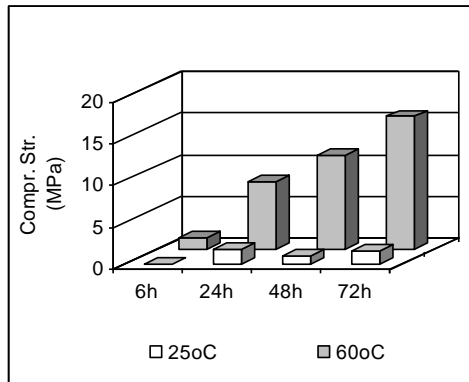
Γεωπολυμερές	Συνθήκες ωρίμανσης		Χρόνος σκλήρυνσης	Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (MPa)
	Θερμοκρασία	Χρόνος		
MEAG2-5A-6H-60°C-7D	60°C	6h	7 days	1,38
MEAG2-5A-24H-60°C-7D	60°C	24h	7 days	8,07
MEAG2-5A-48H-60°C-7D	60°C	48h	7 days	11,29
MEAG2-5A-72H-60°C-7D	60°C	72h	7 days	15,90
MEAG2-5A-6H-25°C-7D	25°C	6h	7 days	-
MEAG2-5A-24H-25°C-7D	25°C	24h	7 days	1,83
MEAG2-5A-48H-25°C-7D	25°C	48h	7 days	1,04
MEAG2-5A-72H-25°C-7D	25°C	72h	7 days	1,56

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3, οι συνθήκες ωρίμανσης των γεωπολυμερών επηρεάζουν σημαντικά την αντοχή που αναπτύσσουν σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη. Τα γεωπολυμερή που έχουν ωριμάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αναπτύσσουν πολύ μικρή αντοχή, ενώ τα γεωπολυμερή που έχουν ωριμάσει σε θερμοκρασία 60°C αναπτύσσουν μεγαλύτερη αντοχή που αυξάνεται καθώς αυξάνει ο χρόνος ωρίμανσης, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 1(α). Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή που έχουν ωριμάσει σε θερμοκρασία 60°C για 72 ώρες ανέπτυξαν τη μεγαλύτερη αντοχή σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη (15,90 MPa), ενώ αντίθετα αυτά που έχουν ωριμάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6 ώρες δεν ανέπτυξαν καμία αντοχή στην ίδια δοκιμή.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών αντοχής σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη, τα παραγόμενα υλικά συμπεριφέρονται όπως τα φυσικά πετρώματα και αστοχούν σε συγκεκριμένες επιφάνειες χωρίς να θρυμματίζονται όπως τα κοκκώδη υλικά (Σχήμα 1(β)). Επομένως, τα παραγόμενα γεωπολυμερή είναι συμπαγή, ανθεκτικά υλικά, τα οποία φαίνεται να είναι εσωτερικά καλώς δομημένα.

Στο Σχήμα 2(α) παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (i) της ιπτάμενης τέφρας και (ii), (iii), (iv) και (v) των γεωπολυμερών που ωρίμασαν σε θερμοκρασία 60°C για

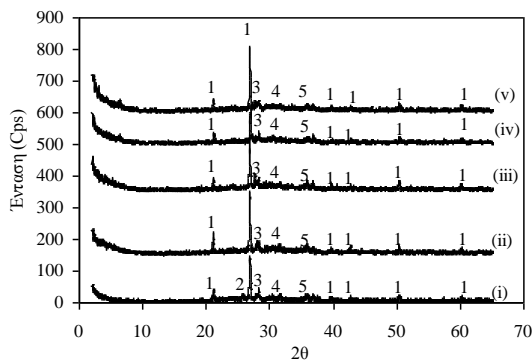
χρονικά διαστήματα 6, 24, 48 και 72 ωρών αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2(α), τα παραγόμενα γεωπολυμερή δεν παρουσιάζουν σημαντικές ορυκτολογικές διαφορές, συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα. Ουσιαστικά, μόνο η ορυκτολογική φάση του Ανυδρίτη ( $\text{CaSO}_4$ ) της ιπτάμενης τέφρας δεν απαντάται στα γεωπολυμερή. Επιπλέον, τα διαγράμματα του Σχήματος 2(α) πολύ δύσκολα αποκαλύπτουν τη δημιουργία άμορφων φάσεων στα παραγόμενα γεωπολυμερή, αν και προσεκτικότερη παρατήρηση μπορεί να εντοπίσει δύο περιοχές: την πρώτη στην περιοχή της κύριας κορυφής του χαλαζία ( $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ ) και τη δεύτερη στην περιοχή  $2\theta < 10^\circ$ , όπου απαντώνται συνήθως αργιλικές ζεολιθικές φάσεις. Ο σχηματισμός άμορφων φάσεων είναι εντονότερος στα γεωπολυμερή που έχουν ωριμάσει σε θερμοκρασία  $60^\circ\text{C}$  για 72 ώρες.



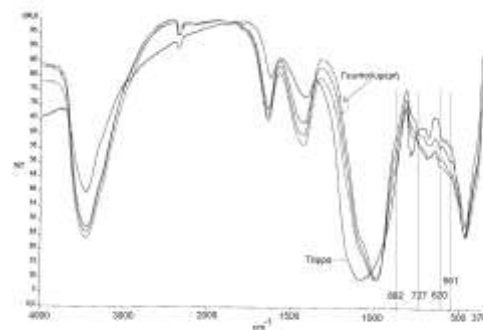
(α)

(β)

Σχήμα 1. (α) Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης (θερμοκρασία / χρόνος) των γεωπολυμερών στην αντοχή που αναπτύσσουν σε ανεμψόδιστη μονοαξονική θλίψη και (β) τρόπος θραύσης γεωπολυμερών.



(α)



(β)

Σχήμα 2. (α) Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (i) ιπτάμενης τέφρας και (ii)-(v) παραγόμενων γεωπολυμερών, όπου διακρίνονται οι ορυκτολογικές φάσεις: (1) Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), (2) Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), (3) Feldspars ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), (4) Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) και (5) Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

(β) Διάγραμμα φασματοσκοπίας υπερόυθρου (IR) ιπτάμενης τέφρας και γεωπολυμερών υλικών.

Κατά το γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας λαμβάνουν χώρα σημαντικές μεταβολές, οι οποίες δεν είναι δυνατό να αποκαλυφθούν με περιθλασιμετρία ακτίνων X. Η εξέταση των υλικών με φασματοσκοπία υπερόυθρου (IR) είναι πιο αποκαλυπτική. Στο Σχήμα 2(β) φαίνονται τα IR



διαγράμματα τόσο της ιπτάμενης τέφρας όσο και των παραχθέντων γεωπολυμερών. Διακρίνονται δύο περιοχές μέσα στις οποίες παρατηρούνται μεταβολές. Η πρώτη, αναφέρεται στη περιοχή κυματαριθμών μεγαλύτερων από  $1300\text{cm}^{-1}$  που είναι τυπική περιοχή δονήσεων των δεσμών H-O-H και χαρακτηρίζει τη ποσότητα του ενδομημένου νερού στα στερεά. Η δεύτερη περιοχή, μεταξύ  $400-300\text{cm}^{-1}$ , είναι χαρακτηριστική περιοχή δονήσεων των δεσμών Si-O-Si, Al-O-Si και O-Si-O, χαρακτηρίζει δηλαδή υλικά πυριτικής και αργιλοπυριτικής σύστασης. Χαρακτηριστική μεταβολή είναι η μετατόπιση της ισχυρότερης κορυφής απορρόφησης στα  $1085\text{cm}^{-1}$  που αναφέρεται σε ασύμμετρη έκταση δεσμών τύπου Si-O-Si και Al-O-Si προς τη περιοχή μικρότερων συχνοτήτων. Η μετατόπιση αυτή που είναι χαρακτηριστική στο γεωπολυμερισμό ιπταμένων τεφρών (Lee & Deventer 2003, Williams 1995) σχετίζεται με τη διάλυση του άμορφου υλικού της τέφρας από την ισχυρά αλκαλική φάση, γεγονός που είναι αναμενόμενο εφ' όσον το άμορφο υλικό διαλύεται ταχύτερα από το καλά κρυσταλλωμένο. Μεγάλες μεταβολές παρατηρούνται επίσης στη περιοχή  $560-900\text{cm}^{-1}$ , όπου εξαφανίζονται κορυφές που αναφέρονται σε έκταση δεσμών Si-O-Si (διάλυση άμορφου πυριτικού υλικού) και εμφανίζονται κορυφές που αναφέρονται σε δονήσεις δεσμών τύπου Si-O-H, Si-O-Si και Al-O-Si και αποδίδονται σε δημιουργία νέου υλικού αργιλοπυριτικής σύστασης (άμορφο ή κακώς κρυσταλλωμένο υλικό).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο γεωπολυμερισμός είναι μια νέα τεχνολογία, ραγδαία αναπτυσσόμενη τις τελευταίες δεκαετίες, η οποία μπορεί να μετατρέψει στερεά αργιλοπυριτικής σύστασης σε χρήσιμα υλικά για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών.

Ο σχηματισμός των γεωπολυμερών υλικών βασίζεται στην πολυσυμπύκνωση πολυμερικών αλυσίδων του τύπου -Si-O-Si-O- και -Si-O-Al-O-, οι οποίες δημιουργούνται κατά την ανάμειξη των στερεών αργιλοπυριτικών υλικών με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Καθώς οι πολυμερικές αλυσίδες πολυσυμπυκνώνονται για να σχηματίσουν τρισδιάστατα πολυμερικά πλέγματα, δεσμεύουν τα αδιάλυτα σωματίδια των στερεών υλικών και οδηγούν στο σχηματισμό στερεών υλικών με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες.

Ο γεωπολυμερισμός μπορεί να συντελέσει αποτελεσματικά στη διαχείριση στερεών παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης που παράγονται από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία. Δοκιμές γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας που προέρχεται από τους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Μεγαλόπολης έδειξαν ότι είναι δυνατόν να παραχθούν δομικά υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Cheng T.W. & Chiu J.P. 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 205-210.
2. Cioffi R. et al. 2003. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources Conservation & Recycling*, 2003 pp. 1-12.
3. Davidovits, J. 1988. Geopolymer Chemistry and Properties. *Geopolymer '88*, Proceed., pp. 25-48.
4. Davidovits, J. 1999. Chemistry and Geopolymeric Systems Terminology. *Geopolymer '99*, Proceed., pp. 9-40.
5. Lee W.K.W. & van Deventer J.S.J 2003. Use of Infrared Spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir*, pp. 8726-8734.

6. Phair J.W. & J.S.J. van Deventer 2002. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *Int. J. of Minerals Processing*, vol. 66, pp.121-143.
7. Stumm W. 1987. *Aquatic Surface Chemistry – Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Willey & Sons, New York.
8. Stumm W. 1990. *Aquatic Chemical Kinetics – Reaction Rates of Processes in Natural Waters*. John Willey & Sons, New York.
9. Swanepoel, J.C. & Strydom, C.A. 2002. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, vol. 17, pp. 1143-1148.
10. Van Jaarsveld, J.G.S et al. 1997. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, vol. 10 (7), pp. 659-669.
11. Williams Q. 1995. Infrared, Raman and Optical spectroscopy of earth materials. *Mineral Physics and Crystallography-A handbook of physical constants*, pp.291-302.
12. Xu, H. & Van Deventer, J.S.J. 2000. The geopolymerization of alumino-silicate minerals. *Int. J. of Minerals Processing*, vol. 59, pp. 247-266.
13. Xu H. & Van Deventer J.S.J. 2003. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces*, 2003 pp. 1-18.