

Μελέτη της συμπεριφοράς των πηγμάτων ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών με τη μέθοδο του γεωπολυμερισμού

Σ. Κονοπίση, Ι. Παπαγιάννη, Α. Γεωργιάδη, Ε. Μπράντζου

Περίληψη: Οι σύγχρονες απαιτήσεις της κατασκευαστικής βιομηχανίας για μείωση κόστους τις τελευταίες δεκαετίες έχουν εντατικοποιήσει τις έρευνες σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων, ώστε να περιοριστούν οι διάφορες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και να ελαχιστοποιηθεί το κόστος διάθεσης. Παραπροϊόντα πλούσια σε αργίλιο και πυρίτιο μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα αργιλοπυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού λαμβάνει χώρα μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης με αλκαλικά υδατικά διαλύματα πλούσια σε διαλυτό πυρίτιο. Τα τελικά προϊόντα αποκτούν πολύ καλές μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τα και θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς.

Στην παρούσα εργασία ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες, παραπροϊόντα της καύσης του λιγνίτη από μονάδες παραγωγής ρεύματος της ΔΕΗ στη Β.Ελλάδα γεωπολυμερίστηκαν προκειμένου να δημιουργηθούν νέα υλικά με αναβαθμισμένες ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό δείγματα ασβεστούχων τεφρών από τους σταθμούς της Πτολεμαΐδας, του Αμυνταίου και του Αγίου Δημητρίου αναμίχθηκαν με υδατικά διαλύματα πυριτικών αλκαλιμετάλλων. Τα δοκίμια από τις πάστες που παρασκευάστηκαν ωρίμασαν σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας-χρόνου (στους 25°C για 7 ημέρες, στους 40°C για 4 ημέρες και στους 65°C για 2 ημέρες). Η συντήρηση των δοκιμίων μετά την θερμική κατεργασία έγινε τόσο σε υγρές (RH 95±5%) όσο και σε ξηρές συνθήκες (RH 65±5%).

Στη συνέχεια, έγινε έλεγχος των μηχανικών αντοχών, μετρήθηκε η μεταβολή όγκου των δοκιμίων και μελετήθηκε μέσω των μεθοδολογιών XRD, SEM/EDX, και FTIR η παρουσία των ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων (C-S-H) που αναπτύχθηκαν σε ηλικία 7, 28 και 90 ημερών. Συμπερασματικά, οι ασβεστούχες τέφρες ενεργοποιούνται με αλκάλια, μετατρέπονται σε γεωπολυμερή και εμφανίζουν χαρακτηριστική τιμή αντοχής στη θλίψη της τάξης των 20-30 MPa στις 28 ημέρες. Τα γεωπολυμερή ανέπτυξαν αντοχές που σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν έως και το 30% της αντοχής του τσιμέντου Portland.

Λέξεις Κλειδιά: ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες, πυριτικά αλκαλιμέταλλα, γεωπολυμερισμός, μηχανική αντοχή

Study of the behavior of pastes from High Calcium Fly Ashes (HCFAs) using the method of geopolymerisation

S. Konopisi, I. Papayianni, A. Georgiadi, E. Brantzou

Abstract: The modern demands of the construction industry for cost saving in recent decades have intensified investigations on utilization of industrial wastes in order to reduce potential environmental impact and minimize distribution costs. By-products rich in aluminum and silicon can be transformed into inorganic aluminosilicate gel known as geopolymers. The procedure of geopolymerisation takes place by alkaline activation with alkaline aqueous solutions rich in soluble silica. Final products gain very good mechanical and physicochemical properties that could find different applications in construction and other fields.

In this paper, by-products of combustion of lignite power plants in Northern Greece's PPC via the geopolymerisation create new materials with enhanced properties. For this purpose high calcium fly ashes (HCFAs) from the areas of Ptolemaida, Amyndeio and Ag. Dimitrios were mixed with aqueous solutions of alkali silicates. The specimens matured at different temperature-time conditions (at 25 °C for 7 days at 40 °C for 4 days and at 65 °C for 2 days). The curing regime of the specimens was in wet conditions (RH 95 ± 5%) and in dry conditions (RH 65 ± 5%).

Afterwards, control tests were made concerning mechanical strength. Additionally, the volume deformation of specimens was recorded. The presence of calcium-silicon hydrates phases (CSH) was identified using XRD, SEM/EDX and FTIR methodologies at the age of 7, 28 and 90 days. In conclusion, the HCFAs were activated by alkalis and converted into geopolymers. By this way, they exhibited characteristic compressive strength of 20-30 MPa at 28 days. The achieved strength of geopolymers in some cases reached up to 30% of the OPC strength.

Keywords: calcareous fly ash, alkali silicates solution, geopolymerisation, mechanical strength

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως είναι γνωστό, τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα πολυμερή υλικά που αναπτύχθηκαν από τον J. Davidovits στη δεκαετία του '70. Αυτά τα υλικά υπόκεινται σε πολυσυμπύκνωση ακριβώς όπως τα οργανικά πολυμερή, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C. Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση μεταξύ ανόργανου στερεού υλικού πλούσιου σε αργιλο-πυριτικά οξείδια με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα σε αλκαλικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολυμερικών δεσμών του τύπου Si - O - Al [1]. Ο μηχανισμός του γεωπολυμερισμού αναπτύσσεται σε τέσσερα στάδια που λαμβάνουν χώρα παράλληλα και ως εκ τούτου, είναι αδύνατον να διακριθούν [2-4]: (i) στη διάλυση του Si και του Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό διάλυμα, (ii) στη δημιουργία ολιγομερών (πρόδρομες δομές) που συνίστανται από πολυμερικούς δεσμούς του τύπου Si - O - Si και / ή Si - O - Al, (iii) στην πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο αργιλοπυριτικό πλέγμα (γεωπολυμερικό πλέγμα) και (iv) στην δέσμευση των στερεών σωματιδίων και του υλικού πλήρωσης που δεν έχει αντιδράσει, μέσα στο γεωπολυμερικό πλέγμα γεγονός που οδηγεί στη σκλήρυνση του όλου συστήματος και στη δημιουργία μίας τελικής ανθεκτικής πολυμερικής δομής. Ο Davidovits [5, 6] περιγράφει τη διαδικασία αλκαλικής ενεργοποίησης με τον γενικό τύπο:



Όπου M είναι το αλκαλικό στοιχείο, z είναι 1, 2 ή 3, και n είναι ο βαθμός του πολυμερισμού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, δημιουργείται μία άλλη δομή υλικού με τσιμεντοειδείς ιδιότητες [7]. Ως πρώτη ύλη συνήθως χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα και το υλικό που παράγεται ονομάζεται πλέον γεωπολυμερές ή αλκαλικώς ενεργοποιημένο τσιμέντο ιπτάμενης τέφρας [8, 9]. Το κονίαμα και το σκυρόδεμα που παρασκευάζονται από αυτό το γεωπολυμερές παρουσιάζουν παρόμοια αντοχή και εμφάνιση με το συμβατικό τσιμέντο Portland [10]. Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα στερεό απόβλητο προϊόν που δημιουργείται από την καύση του άνθρακα. Η χρωματική διαβάθμιση της κονιάς είναι συνήθως από ανοικτό έως σκούρο γκρι και έχει πολύ λεπτή κοκκομετρία [11, 12]. Οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται μεταξύ F – με χαμηλά επίπεδα ασβεστίου και C κατηγορίας - υψηλά επίπεδα ασβεστίου (ονομάζονται για συντομία HCFAs) [13]. Οι HCFAs περιέχουν αργιλικά και πυριτικά άλατα ασβεστίου και ως εκ τούτου, παρουσιάζουν τόσο ποζολανικές όσο και υδραυλικές ιδιότητες [14]. Οι ιπτάμενες τέφρες κατηγορίας C, που προέρχονται κυρίως από την καύση του λιγνίτη, συνήθως περιέχουν περισσότερο από 10% CaO, υψηλά ποσοστά αλκαλίων, έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου από τις F, αλλά περιέχουν μεγάλες ποσότητες θεικών αλάτων κυρίως με τη μορφή του θεικού νατρίου. Οι κρυσταλλικές φάσεις που ως επί το πλείστον βρίσκονται στην ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας C είναι χαλαζία, αργιλικό ασβέστιο ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), αργιλοθειϊκό ασβέστιο ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$), ανυδρίτη (CaSO_4), ελεύθερο CaO, περίκλαστο (ελεύθερο MgO), και θειϊκά αλκάλια. Τα κρυσταλλικά αυτά ορυκτά, εκτός από τον χαλαζία και το περίκλαστο, είναι εν δυνάμει ενεργά και αυτό εξηγεί επίσης γιατί οι HCFAs είναι πιο δραστικές από ιπτάμενες τέφρες χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο [15]. Σε αυτό το άρθρο, εξετάζονται τρεις ιπτάμενες τέφρες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (HCFAs) από περιοχές της Βόρειας Ελλάδας ως πρώτες ύλες εφαρμογής αλκαλοπυριτικής ενεργοποίησης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Υλικά

Για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα τεφρών που ελήφθησαν από την μονάδα της Πτολεμαΐδας, (PTL) του Αμυνταίου, (AMN) και του Αγίου Δημητρίου (AD). Το υδροξείδιο του νατρίου, NaOH που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας 99.5%. Το διάλυμα του πυριτικού νατρίου (ύδωρ γυαλιού ή υδρύαλος), Na₂SiO₃ είχε περιεκτικότητα 8.9% σε Na₂O, 28.7% σε SiO₂ και πυκνότητα d=1.365g/ml.

Ο αλκαλικός ενεργοποιητής που τελικά χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των παστών των γεωπολυμερών προήλθε από την ανάμιξη NaOH : Na₂SiO₃ σε αναλογία ίση με 1:1 και νερό από το δίκτυο ύδρευσης.

Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών κατά EN 451-1 [16] δίνεται στον παρακάτω πίνακα 1:

Πίνακας 1 Χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (% κ.β.)

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | A.Π. | CaO _{free} |
|-----|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------|------------------|------|---------------------|
| PTL | 39,98 | 16,21 | 25,75 | 7,06 | 3,15 | 3,68 | 0,81 | 1,20 | 1,73 | 6,31 |
| AMN | 35,40 | 11,12 | 32,46 | 7,23 | 2,90 | 7,16 | 1,13 | 0,89 | 1,30 | 8,49 |
| AD | 34,12 | 11,11 | 39,88 | 4,60 | 3,28 | 3,07 | 0,46 | 0,48 | 2,34 | 12,76 |

Οι λεπτότητες άλεσης (% κ.β.) (συγκρατούμενου στα 45 μm) ήταν αντίστοιχα: PTL 38%, AMN 33,7% και AG 35%.

Τα φαινόμενα ειδικά βάρη που προσδιορίστηκαν ήταν: PTL=2,344 AMN=2,508 και AG=2,614.

Προετοιμασία των γεωπολυμερισμένων παστών

Για να παρασκευαστούν ομογενοποιημένα πηγματα γεωπολυμερών, αναμίχθηκαν διαδοχικά οι ιπτάμενες τέφρες (στερεή φάση, S) και ο αλκαλικός ενεργοποιητής (υγρή φάση, L) σε αναλογία 2:1 (σταθερός λόγος υγρών/στερεών ίσος με 0,5) μέσα σε συσκευή ανάμιξης σύμφωνα με τον κανονισμό EN 196-1 [17]. Τα φρέσκα αναμίγματα τοποθετήθηκαν σε μεταλλικές μήτρες προκειμένου να παρασκευαστούν δοκίμια των (40x40x160) mm. Στη συνέχεια έγινε ωρίμανση των πηγμάτων σε τρεις διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας – χρόνου: α) 65 °C για 2 ημέρες, β) 40 °C για 4 ημέρες και γ) 25 °C για 7 ημέρες. Μετά την διαδικασία της ωρίμανσης, τα δοκίμια βγήκαν από τα καλούπια για τους περαιτέρω ελέγχους. Τα μισά από αυτά τοποθετήθηκαν σε θάλαμο με υγρές συνθήκες (95±5 % RH, 25 °C) και τα υπόλοιπα σε ξηρές συνθήκες (65±5 % RH, 25 °C).

Έλεγχοι και μεθοδολογίες

Στα δοκίμια των πηγμάτων έγιναν οι παρακάτω έλεγχοι:

- Των μηχανικών αντοχών, σε κάμψη και θλίψη στις ηλικίες των 7, 28 και 90 ημερών σύμφωνα με τον κανονισμό EN 196-1.

- Της μεταβολής όγκου των δοκιμίων με τη χρήση διαστασιομέτρων.

Σε αντιπροσωπευτικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας (AMN) και των γεωπολυμερισμένων πηγμάτων αυτής έγινε:

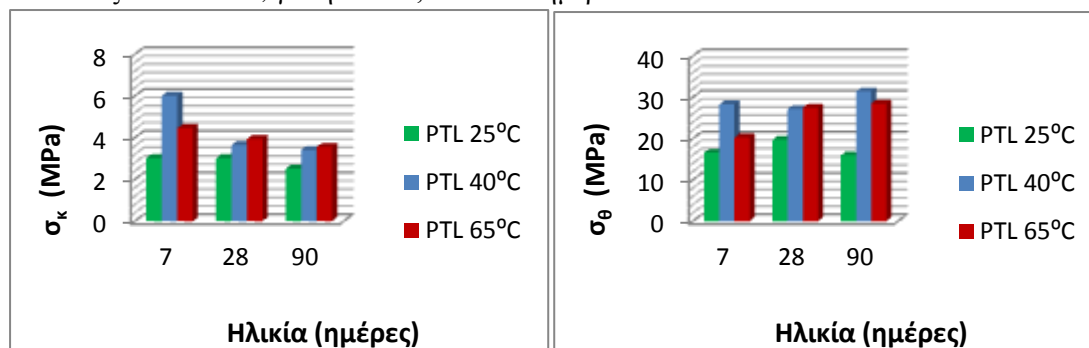
- Ορυκτολογική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών X- XRD. Η λήψη των διαγραμμάτων XRD έγινε με περιθλασίμετρο της Philips PW 1840 με χρήση Cu Ka ακτινοβολίας και με εύρος 2θ από 2° έως 70°.

- Ανάλυση της μικροδομής (κρυσταλλικό πλέγμα, είδος και μέγεθος κρυστάλλων) καθώς και στοιχειακή ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM/EDX (μοντέλο JOEL JSM 840A).

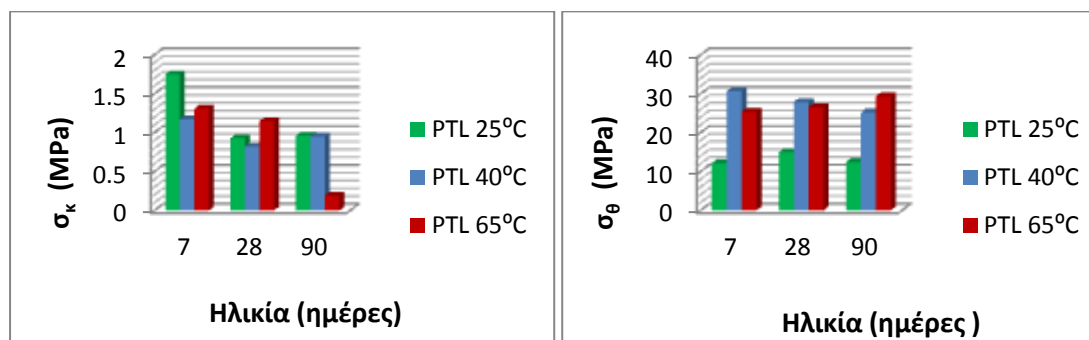
- Μελέτη των μετατροπών φάσης μέσω των απορροφήσεων στις χαρακτηριστικές περιοχές δόνησης των δεσμών των μορίων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου – FTIR. Για τη λήψη των φασμάτων IR χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο (μοντέλο της Nicolet 6700) για περιοχή κυματαριθμών από 4000 ως 400cm⁻¹ και η τεχνική με δισκίο KBr.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα διαγράμματα 1-6 φαίνονται οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερισμένα πήγματα των ιπτάμενων τεφρών από τις μονάδες της Πτολεμαΐδας (PTL) του Αμυνταίου (AMN) και του Αγίου Δημητρίου (AD), σε συνθήκες ωρίμανσης στους 25 °C, 40 °C και 65 °C και σε συνθήκες συντήρησης τόσο στους 95±5% RH όσο και στους 65±5% RH, για ηλικία 7,28 και 90 ημερών:

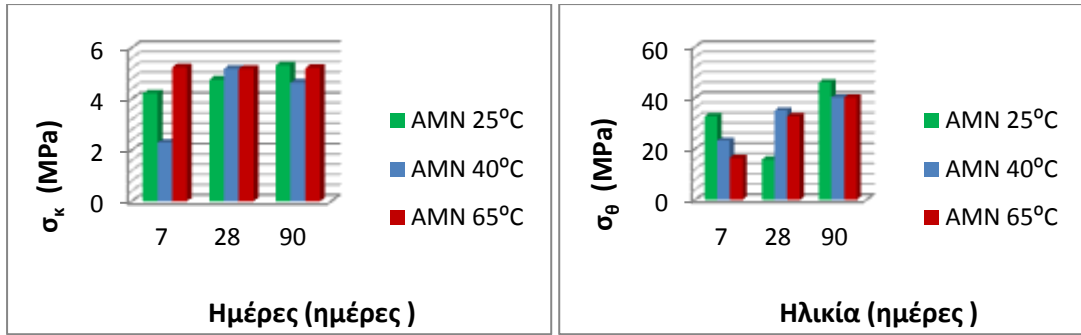


Διάγραμμα 1 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την PTL στους 95±5% RH

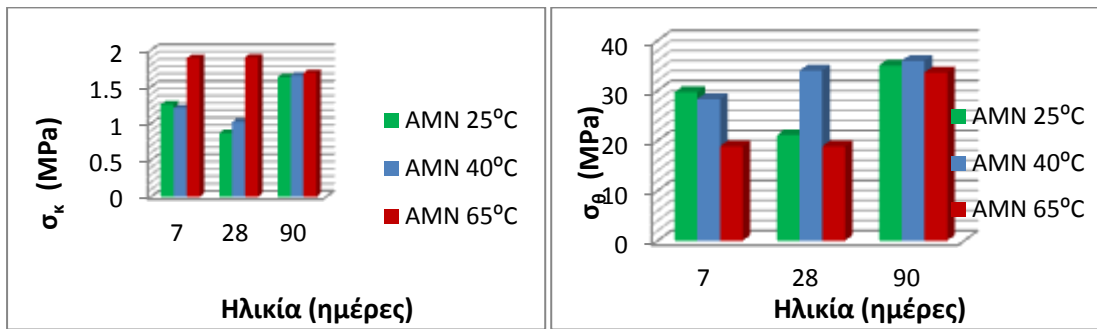


Διάγραμμα 2 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την PTL στους 65±5% RH

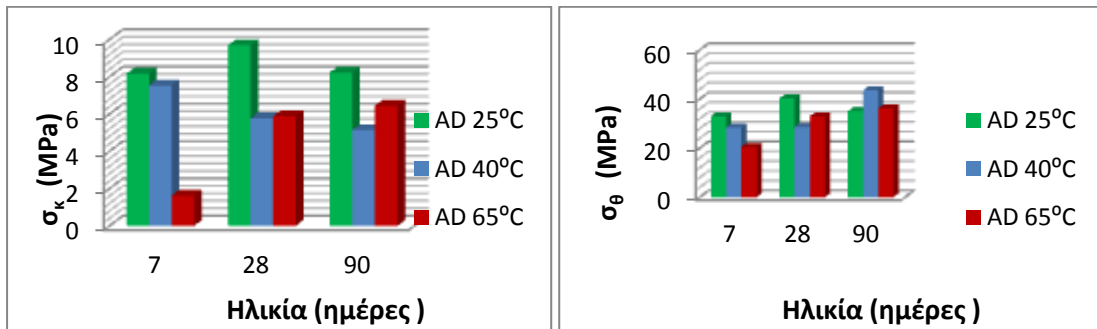
Οι αντοχές σε θλίψη που αναπτύσσονται στις 28 και 90 ημέρες για τις PTL είναι από 15-20 MPa για 25°C, 25-30 MPa για 40°C και 26-29 MPa για 65°C ωρίμανσης.



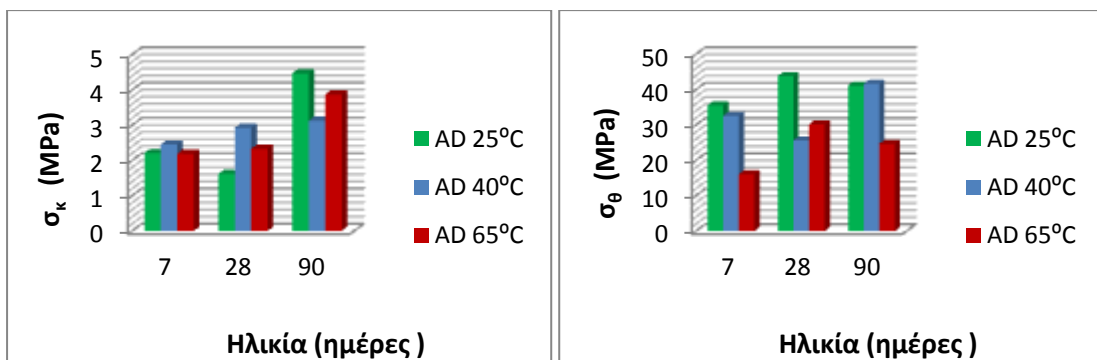
Διάγραμμα 3 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AMN στους 95±5% RH



Διάγραμμα 4 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AMN στους 65±5% RH



Διάγραμμα 5 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AD στους 95±5% RH



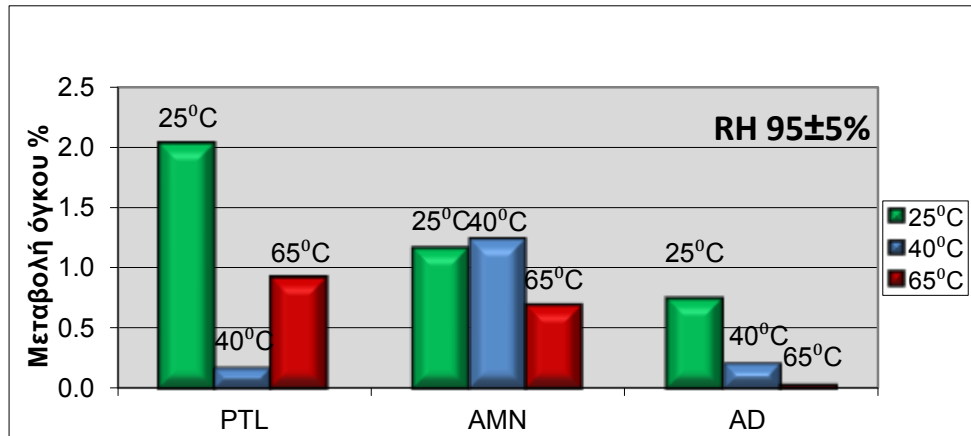
Διάγραμμα 6 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AD στους 65±5% RH

Για την τέφρα AMN οι θλιπτικές αντοχές αντίστοιχα κυμαίνονται από 15-46 MPa για 25°C, 35-40 MPa για 40°C και 32-40 MPa για 65°C ωρίμανσης. Για την τέφρα AD οι θλιπτικές

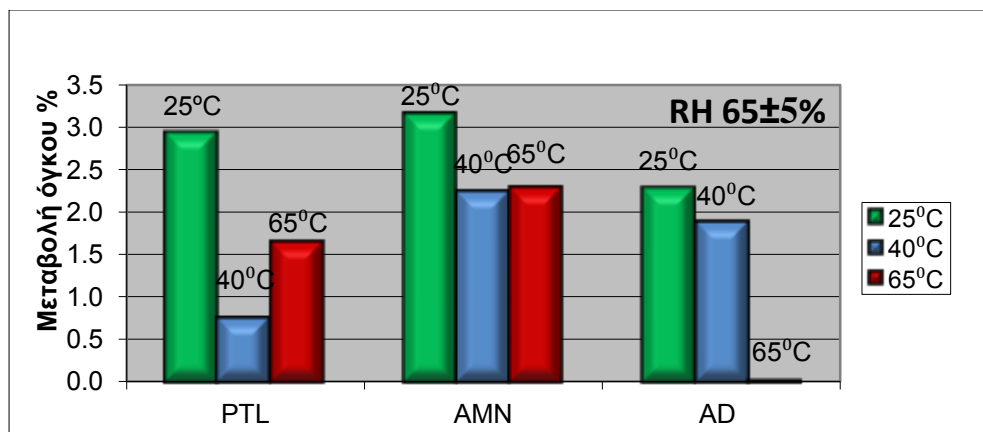
αντοχές αντίστοιχα κυμαίνονται από 35-40 MPa για 25°C, 28-43 MPa για 40°C και 33-36 MPa για 65°C ωρίμανσης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι μερικές αναντιστοιχίες στα αποτελέσματα όπως μικρότερες τιμές αντοχών σε δοκίμια με ηλικία 28 ημερών συγκρινόμενες με αυτές των 7 ημερών οφείλονται σε ρηγματώσεις που παρατηρήθηκαν στη μάζα μερικών δοκιμίων.

Στα διαγράμματα 7 και 8 απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή όγκου μέσω διαστασιολόγησης διάρκειας 30 ημερών, για τα δοκίμια των γεωπολυμερισμένων πηγμάτων της PTL, της AMN και της AD σε συνθήκες ωρίμανσης 25 °C, 40 °C και 65 °C και σε συνθήκες συντήρησης τόσο στους 95±5% RH όσο και στους 65±5% RH:



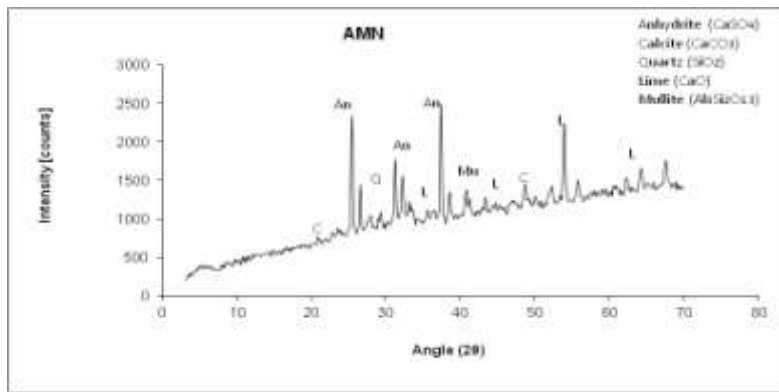
Διάγραμμα 7 Ποσοστιαία μεταβολή όγκου, % των γεωπολυμερισμένων δοκιμίων των πηγμάτων των τεφρών στους 95±5% RH (μετρήσεις 30 ημερών)



Διάγραμμα 8 Ποσοστιαία μεταβολή όγκου, % των γεωπολυμερισμένων δοκιμίων των πηγμάτων των τεφρών στους 65±5% RH (μετρήσεις 30 ημερών)

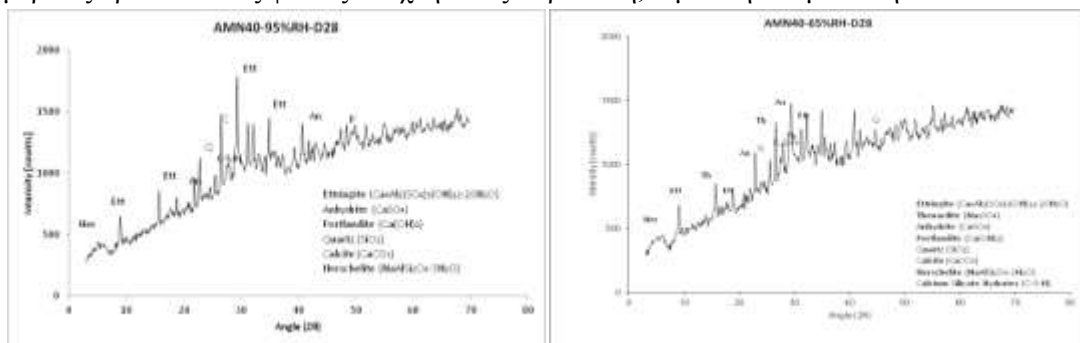
Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X - XRD

Στα διαγράμματα 9, 10α, 10β φαίνονται τα ακτινογραφήματα XRD για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN και για τα γεωπολυμερισμένα πήγματα αυτής, AMN40 °C (ωρίμανση στους 40 °C) στους 95±5% RH και AMN40°C στους 65±5% RH στις 28 ημέρες.



Διάγραμμα 9 Διάγραμμα XRD για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN

Η πρώτη ύλη της τέφρας AMN συνίσταται από χαλαζία, ανυδρίτη γύψου, άσβεστο και από μερικές κρυσταλλικές φάσεις σε ίχνη όπως ασβεστίτη, αιματίτη και μουλίτη.

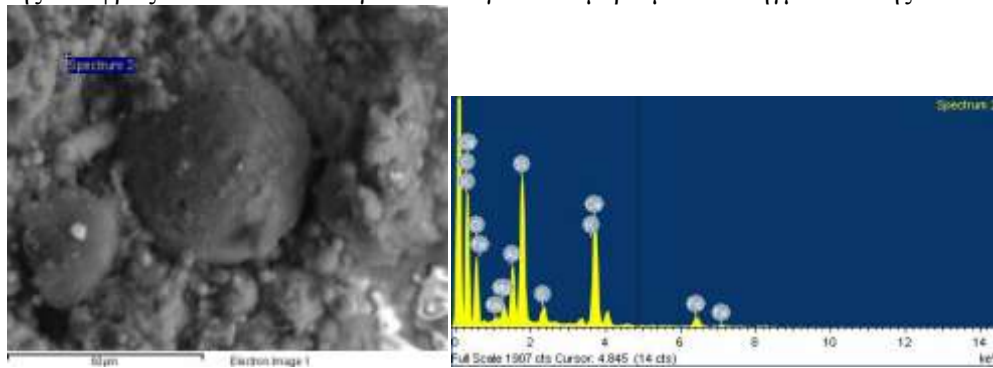


Διαγράμματα 10α-10β Διαγράμματα XRD των πήγματος (α) AMN40 °C στους 95±5% RH και (β) AMN 40 °C 65±5% RH 28 ημερών, αντίστοιχα

Στα γεωπολυμερισμένα πήγματα της τέφρας, ανιχνεύεται η παρουσία σταθερών μικροκρυσταλλικών ασβεστοπυριτικών και ασβεστοαργλικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν ένυδρα προϊόντα (όλα εκφράζονται ως C-S-H) σε μορφή γέλης (gel) [18]. Ο σχηματισμός αυτών των ενώσεων προσδίδει ταχύτητα σκλήρυνση και ανάπτυξη αντοχής. Τα C-S-H στα διαγράμματα XRD, εμφανίζονται με μία ελαφρά μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές μεταξύ $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$. Επιπρόσθετα, στα δύο πήγματα που μελετώνται καταγράφεται η παρουσία του ετρινγκίτη, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ λόγω των υψηλών επιπέδων θειικών της πρώτης ύλης, καθώς και κάποιες νέες κρυσταλλικές φάσεις (ζεολίθων) όπως ο χερσελίτης, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19]. Ο σχηματισμός όλων αυτών των προϊόντων φαίνεται στα διαγράμματα στο εύρος μεταξύ $2\theta=5^\circ-15^\circ$.

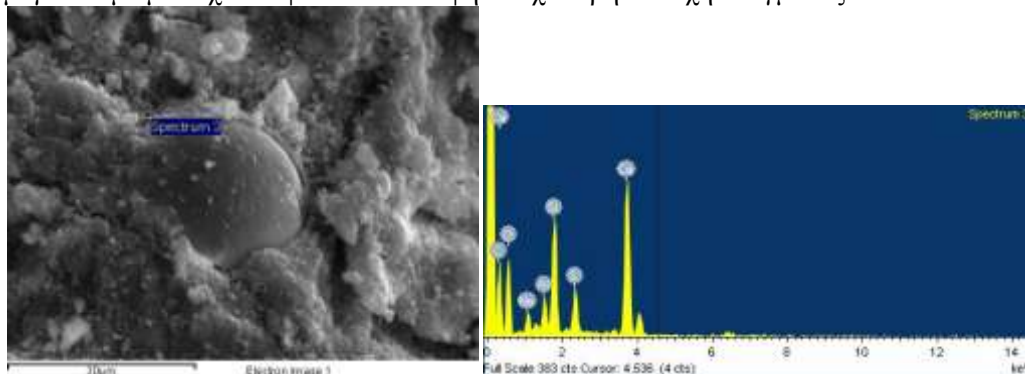
Απεικόνιση μικροδομής και στοιχειακή ανάλυση με SEM/EDX

Στις εικόνες 1-4 φαίνεται η μικροδομή και η στοιχειακή ανάλυση αυτής για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN και για τα γεωπολυμερισμένα πήγματα της AMN 40°C.



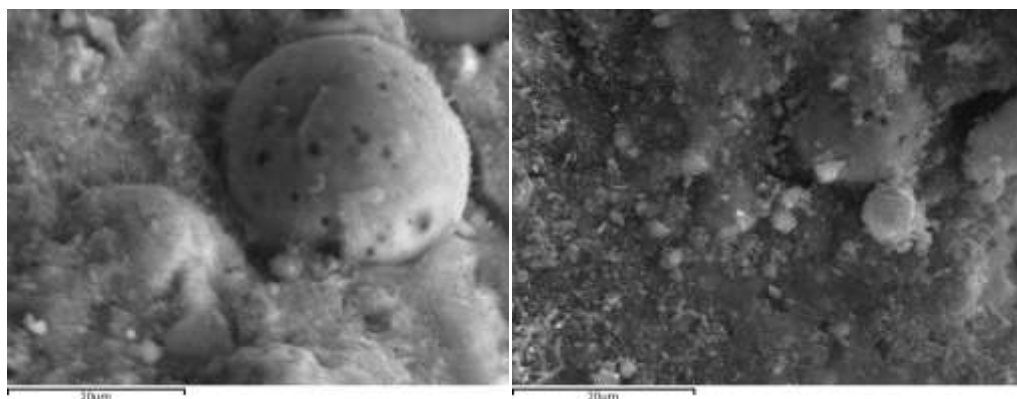
Εικόνα 1 Ανάλυση με SEM/EDX για την ιπτάμενη τέφρα AMN

Σύμφωνα με την εικόνα 1, η τέφρα AMN αποτελείται από συμπαγείς σφαίρες διαφόρων μεγεθών με μια σχεδόν φυσικά λεία υφή και χαλαρή συνοχή πλέγματος.



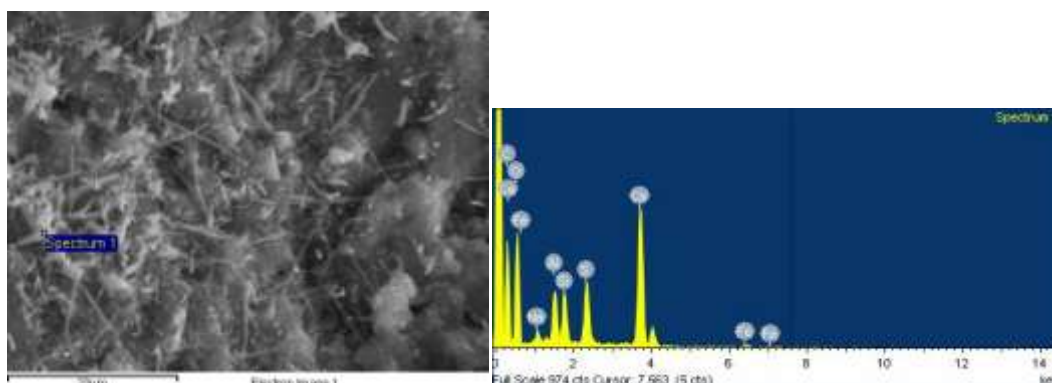
Εικόνα 2 Ανάλυση με SEM/EDX για πήγμα AMN 40 °C, 65±5%RH, 28 ημερών

Στην εικόνα 2 φαίνεται η αντίδραση μεταξύ του κόκκου της τέφρας και του ήδη γεωπολυμερισμένου πηγματος. Το διάγραμμα EDX δίνει την σύσταση των προϊόντων στη ζώνη επαφής. Για το γεωπολυμερές των 28 ημερών παρατηρείται ότι συνυπάρχουν σφαιρικοί κόκκοι που δεν έχουν ακόμη αντιδράσει και γύρω από αυτούς αναπτύσσεται το άμορφο αργιλοπυριτικό gel.



Εικόνες 3α-3β Ανάλυση με SEM/EDX για πήγμα AMN 40 °C, 65±5%RH, 90 ημερών

Στην εικόνα 3α φαίνεται η μορφολογία των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας και η επιφάνεια αντίδρασης, λόγω της χημικής δράσης. Η εικόνα 3β δείχνει την αφομοίωση των κόκκων στο gel του πήγματος.

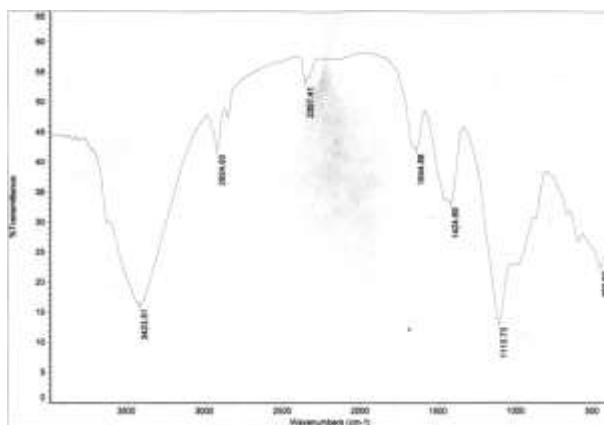


Εικόνα 4 Ανάλυση με SEM/EDX για πήγμα AMN 40 °C, 95±5%RH, 28 ημερών

Η εικόνα 4 απεικονίζει την ανάπτυξη κρυστάλλων σε μια συμπαγή δομή. Το διάγραμμα EDX δείχνει τη σύσταση της βελόνας των κρυστάλλων η οποία, λόγω και της παρουσίας του στοιχείου του θείου θα μπορούσε να αποδοθεί σε εττρινγκίτη.

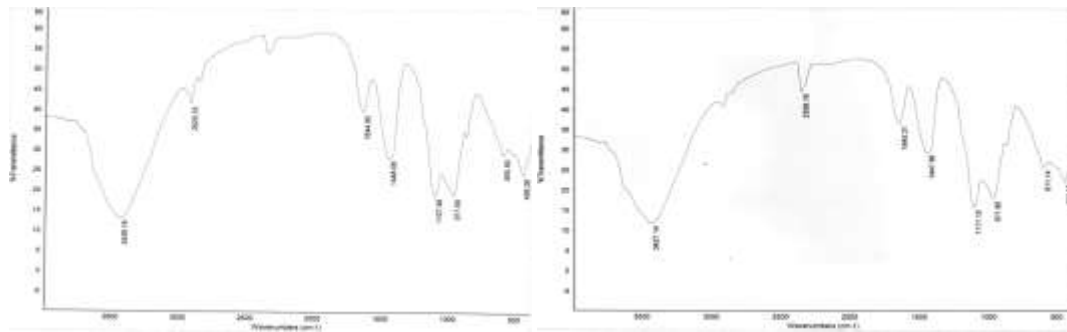
Μελέτη μετατροπής φάσεων με FTIR

Στα διαγράμματα 11, 12α και 12β απεικονίζονται τα φάσματα υπέρυθρου IR για την τέφρα AMN και για τα γεωπολυμερισμένα πήγματα της AMN 40°C. Σε όλα τα φάσματα που ελήφθησαν, παρατηρούνται σημαντικές ζώνες απορρόφησης δόνησης στο υπέρυθρο για κυματαριθμούς 3450-3400 cm^{-1} και 1650-1600 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δεσμούς O-H τάσης και O-H κάμψης λόγω των μορίων του νερού.



Διάγραμμα 11 Διάγραμμα φάσματος IR για την τέφρα AMN

Στο φάσμα IR για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN υπάρχει μία απορρόφηση στα 1113 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσεις των δεσμών Si-O ή Al-O και μία άλλη που τοποθετείται στα 462 cm^{-1} και αφορά στη δόνηση κάμψης του δεσμού O-Si-O.



Διάγραμμα 12α-12β Διαγράμματα φάσματος IR των πηγμάτων (α) AMN40 °C στους 95±5% RH και (β) AMN 40 °C 65±5% RH 28 ημερών, αντίστοιχα

Στα φάσματα IR των γεωπολυμερισμένων πηγμάτων οι κύριες απορροφήσεις εμφανίζονται για κυματαριθμούς 1111, 1107, 972, 971, cm^{-1} . Η απορρόφηση δόνησης του δεσμού Si-O στα 1113 cm^{-1} για την πρώτη ύλη της τέφρας, στα γεωπολυμερή γίνεται πιο έντονη και μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερες συχνότητες, γεγονός που αποδεικνύει τον σχηματισμό νέας φάσης άμορφου αργυλοπυριτικού gel και τη διάλυση αυτού από την αλκαλική φάση. Από την άλλη πλευρά, η αντίδραση του γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας ελάχιστα επηρεάζει την κάμψη του δεσμού O-Si-O στα 462 cm^{-1} ($457, 459 \text{ cm}^{-1}$ στα γεωπολυμερή αντίστοιχα). Τέλος, οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στα φάσματα 611 and 605 cm^{-1} των γεωπολυμερών αφορούν προϊόντα που σχετίζονται με την ύπαρξη ζεολίθων [20].

ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε η συμπεριφορά τριών δειγμάτων πρώτων υλών Ασβεστούχων Ελληνικών Ιπτάμενων Τεφρών (HCFAs) από διάφορες μονάδες της ΔΕΗ μέσω γεωπολυμερισμού (αλκαλική ενεργοποίηση). Τα δείγματα (Πτολεμαΐδας, PTL Αμυνταίου, AMN και Αγίου Δημητρίου, AD) περιέχουν $\text{CaO}_f > 5\%$ με μεγαλύτερο ποσοστό 12,7% αυτό της τέφρας Αγίου Δημητρίου και θειικά (SO_3) από 3-7%. Η κατηγοριοποίηση με βάση αυτά τα συστατικά γίνεται γιατί αποτελούν τα δύο κύρια συστατικά ανομοιογένειας και διαφοροποίησης της συμπεριφοράς των τεφρών όταν αξιολογούνται ως συνδετικές κονίες. Σημειώνεται επίσης, ότι ο λόγος $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ είναι γύρω στο 3. Σε όλα τα αναμίγματα που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε το ίδιο διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης. Η ποσότητα των υγρών (διαλυμάτων και νερού) ήταν σταθερή και αντιστοιχούσε σε λόγο υγρών/στερεών ίσο με 0,5.

Τα πηγματα των ιπτάμενων τεφρών (PTL, AMN, AD) υψηλού ποσοστού CaO_f φαίνονται να ανταποκρίνονται στην αλκαλική ενεργοποίηση και στις συνθήκες ωρίμανσης που εφαρμόστηκαν. Παρατηρείται αύξηση της θλιπτικής αντοχής των γεωπολυμερών με το χρόνο και τη θερμοκρασία ωρίμανσης. Υπάρχει επίσης αντίστοιχη αύξηση στην εφελκυστική αντοχή από κάμψη όπως φαίνεται στα σχετικά ιστογράμματα.

Μετά την έκθεση στις θερμοκρασίες ωρίμανσης τα δοκίμια διατηρήθηκαν σε δύο περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας RH 95±5% και RH 65±5%. Παρατηρείται γενικά μια σχετική μείωση των αναπτυσσόμενων αντοχών όταν συντηρούνται σε RH 65±5% μέχρι τη θραύση αλλά αυτή η επίδραση είναι περισσότερο εμφανής στις πρώιμες αντοχές των 7 ημερών. Επιπρόσθετα, ο λόγος αντοχών των δοκιμίων σ_c / σ_0 είναι μικρότερος στην περίπτωση συντήρησης τους σε RH 65±5% από ότι αυτόν σε RH 95±5%. Φαίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός με ωρίμανση στους 40°C και 65°C καθιστά την ανάπτυξη των αντοχών λιγότερο ευαίσθητη στις υγρές συνθήκες RH 95±5% περιβάλλοντος. Γενικά οι τιμές αντοχών είναι εντυπωσιακές δεδομένου ότι οι τέφρες είναι βιομηχανικά παραπροϊόντα πολύ χαμηλού κόστους (σημερινή τιμή κόστους ιπτάμενης τέφρας ~2,75€/ton).

Στις τέφρες PTL, AMN, AD μετρήθηκε επίσης οι ποσοστιαία μεταβολή όγκου των πηγμάτων με τον χρόνο (για διάστημα 30 ημερών) στις τρεις συνθήκες ωρίμανσης και στα δύο περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας όπως φαίνεται στα σχετικά ιστογράμματα. Είναι φανερό παρά τις αυξομειώσεις λόγω συνθηκών θαλάμου, ότι τα δοκίμια των πηγμάτων που συντηρήθηκαν σε RH 95±5% εκδηλώνουν μικρότερη μεταβολή όγκου σε σχέση με αυτά που συντηρήθηκαν σε RH 65±5%. Τη μεγαλύτερη μεταβολή όγκου φαίνεται να υφίστανται τα δοκίμια ωρίμανσης στους 25°C και για συνθήκες σχετικής υγρασίας RH 65±5%.

Μια πρώτη μελέτη των μηχανισμών έδειξε ότι τα ασβεστοπυριτικά και ασβεστοαργιλικά προϊόντα ενυδάτωσης (C-S-H) που οφείλονται στον τσιμεντοειδή χαρακτήρα των HCFAs, είναι σε παράλληλο σχηματισμό με τα αργιλοπυριτικά ολιγοπολυμερή (Si – O – Si, Si – O – Al) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού και των συνθηκών συντήρησης των πηγμάτων. Ως εκ τούτου, τα ένυδρα προϊόντα του πυριτικού και αργιλικού ασβεστίου και ο ετρινγκίτης ανιχνεύονται με τις μεθόδους XRD και SEM/EDX, ενώ οι κύριες απορροφήσεις των δεσμών Si – O και Al – O ταυτοποιούνται μέσω των φασμάτων που λαμβάνονται με FTIR.

Οι HCFAs λοιπόν, ενεργοποιούνται με αλκάλια και εμφανίζουν σημαντικές αντοχές τόσο θλιπτικής της τάξης των 20 -30 MPa στις 28 ημέρες όσο και καμπτικής. Συμπερασματικά, οι ασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες που μελετήθηκαν με $CaO_f > 5$ και λόγο SiO_2/Al_2O_3 περίπου 3 έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα και το πεδίο αποτελεί πρόκληση για περαιτέρω διερεύνηση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Davidovits, J. Inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, 1991, pp 1633-1656.
2. Xu, H, Van Deventer, J S J. The geopolymerization of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process., Vol. 59, 2000, pp 247-266.
3. Swanepoel, J C, Strydom, C A. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. Appl. Geochem., Vol. 17, 2002, pp 1143-1148.
4. Van Jaarsveld, J G S, Van Deventer, J S J, Lukey, G G. The effect of composition and temperature on the properties of the fly ash -and kaolinite- based geopolymers, Chem.Eng. J., Vol. 89, 2002, pp 63-73.
5. Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them, USA patent 4,349,386, 1982.
6. Davidovits, J. Early high strength mineral polymer, USA patent 4, 509, 985, 1985.
7. Davidovits, J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. Geopolymer '99 Int. Conf., France, 1999, pp 9-40.
8. Palomo, A, Grutzeck, M W, Blanco, M T. Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, Cem Concr Res, Vol. 29, No. 8, 1999, pp 1323-1329.
9. Fernandez-Jimenez, A, Palomo, A, Criado, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, Cem Concr Res, Vol. 35, 2005, pp 1204-1209.
10. Chindaprasirt, P, Chareerat, T, Sirivivatnanon, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, Cement and Concrete Composites, Vol. 29, 2007, pp 224-229.
11. Collins, R J, Ciesielski, S K. Utilization of waste materials in civil engineering construction, New York: ASCE; 1992.
12. Hausmann, M R. Engineering principles of ground modification. Singapore: McGraw-Hill; 1990.
13. ASTM C-618.

14. Senol, A, Bin-Shafique, M d S, Edil, T B, Benson, C H. Use of class C fly ash for stabilization of soft subgrade, ACE proceedings, 2002, p 96372.
15. Malhotra, V M, Mehta, P K. High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories, Marquardt Printing Ltd., Ottawa,Canada, 2002, pp 14-17.
16. EN 451-1.
17. EN 196-1.
18. Brown, P W, Clifton, J R. Mechanisms of deterioration in cement-based materials and lime mortars, Durability of Building Materials, Vol. 5, 1998, pp 409-420.
19. Fernandez-Jimenez, A, Palomo, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2005, pp 1984-1992.
20. Mozgawa, W, Sitarz, M, Rokita, M. Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures, J. Mol. Struct, Vol. 511-512, 1999, pp 251-257.