

# ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΑ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ

Ιωάννα Γιαννοπούλου

*Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργός, Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε. Μ. Π.*

Δημήτριος Πάνιας\*

*Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μετ/γων Ε. Μ. Π.*

*Λέξεις κλειδιά: γεωπολυμερή, ιπτάμενη τέφρα, μπεντονίτης, ανόργανα πολυμερή*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Στην εργασία αυτή μελετάται η εφαρμογή της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού για την παραγωγή δομικών υλικών από στερεά βιομηχανικά παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης. Τα παραγόμενα γεωπολυμερή υλικά ανέπτυξαν αντοχή σε μονοαξονική θλίψη υψηλότερη αυτής που αναπτύσσουν αρκετά συμβατικά δομικά υλικά. Επιπλέον, παρουσίασαν εξαιρετική συμπεριφορά κατά την παρατεταμένη έκθεσή τους σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, συγκρινόμενα με συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για την πυροπροστασία των κατασκευών.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη ανόργανων πολυμερών υλικών από στερεά βιομηχανικά παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης αποτελεί, κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, πεδίο εκτεταμένης έρευνας. Η τεχνολογία σύμφωνα με την οποία παράγονται αυτά τα υλικά ονομάζεται «γεωπολυμερισμός», λόγω των ομοιοτήτων που παρουσιάζει με τη φυσική διεργασία της γεωσύνθεσης (Davidovits, 1999a) και για το λόγο αυτό, τα παραγόμενα υλικά είναι ευρύτερα γνωστά και ως «γεωπολυμερή».

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού βασίζεται στην ετερογενή χημική αντίδραση που συμβαίνει μεταξύ στερεών υλικών πλουσίων σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες (Davidovits, 1999a, Xu & Van Deventer, 2000). Η αντίδραση αυτή, οδηγεί στη δημιουργία ενός άμορφου, αργιλοπυριτικού, πολυμερούς πλέγματος που αποτελείται από αλυσίδες του τύπου  $(\text{Si-O-M-O-Si})_n$ , όπου το  $M$  υποδηλώνει άτομα κυρίως Si και δευτερευόντως Al. Το γεωπολυμερές πλέγμα αναπτύσσεται τρισδιάστατα και παίζοντας το ρόλο συνδετικού υλικού, συνενώνει με χημικό τρόπο τους αδιάλυτους στερεούς

---

\* e-mail: panias@metal.ntua.gr

κόκκους οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό συμπαγών υλικών. Ο χρόνος της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι ιδιαίτερα μικρός, ενώ ο σχηματισμός των γεωπολυμερών υλικών συμβαίνει σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία χαμηλότερη των 100°C (Davodovits, 1999a).

Οι μηχανισμοί που προτείνονται προκειμένου να εξηγήσουν τη διεργασία του γεωπολυμερισμού (Xu & Van Deventer, 2000, Swanepoel & Strydom, 2002, Van Deventer et al., 2002) περιλαμβάνουν συνήθως τα ακόλουθα στάδια, τα οποία εξελίσσονται παράλληλα και επομένως, καθίσταται αδύνατη η σαφής διάκρισή τους: (i) διάλυση Si and Al από την επιφάνεια των κόκκων των αργιλοπυριτικών στερεών μέσα σε ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον, (ii) σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών που αποτελούνται από πολυμερείς αλυσίδες του τύπου Si-O-Si και / ή Si-O-Al, (iii) πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών χημικών ειδών προς το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πολυμερούς πλέγματος και (iv) δέσμευση των αδιάλυτων κόκκων του αρχικού στερεού υλικού στο γεωπολυμερές πλέγμα και σκλήρυνση όλου του συστήματος προς τη δημιουργία συμπαγών υλικών.

Τα γεωπολυμερή υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Πιό συγκεκριμένα, αναπτύσσουν υψηλή μηχανική αντοχή σε θλίψη και κάμψη, έχουν χαμηλή θερμική διαστολή σε θερμοκρασίες μέχρι 800 °C και χαμηλό φαινόμενο πορώδες ή ναοπορώδες, είναι ενδοθερμικά υλικά, σταθερά και ανθεκτικά σε υδατικό και όξινο περιβάλλον, επιδεικνύουν σταθερότητα σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης - ψύξης και παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα κατά Mohs (Davidovits, 1998, Swanepoel & Strydom, 2002, Van Deventer et. al., 2002, Barbosa & MacKenzie, 2003, Cheng & Chiu, 2003). Σύμφωνα με τις ιδιότητες αυτές, χαρακτηριστικό πεδίο εφαρμογής των γεωπολυμερών αποτελούν οι τομείς κατασκευών και παραγωγής δομικών υλικών, δεδομένου ότι οι ιδιότητες των γεωπολυμερών είναι εφάμιλλες ή/και καλύτερες αντίστοιχων ιδιοτήτων αρκετών συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στους τομείς αυτούς. Επιπλέον, τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι αρκετών συμβατικών υλικών των τομέων αυτών, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής, οι ελάχιστες απαιτήσεις ενέργειας και ο φιλικός προς το περιβάλλον χαρακτήρας τους.

Επομένως, η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού μπορεί να αποτελέσει βιώσιμη και οικονομική λύση για την αξιοποίηση αρκετών στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης. Σύμφωνα με πρόσφατες δημοσιεύσεις, ο γεωπολυμερισμός της ιπτάμενης τέφρας είναι δυνατόν να οδηγήσει σε υλικά με ικανοποιητική μηχανική αντοχή και χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα (Fernandez-Jimenez & Palomo, 2005,

Bakharev, 2005, Lee & Van Deventer, 2002, Wu & Sun, 2007, Panias et.al., 2007). Αντίστοιχα, ο γεωπολυμερισμός της σκωρίας υψικαμίνων, καθώς επίσης και μιγμάτων σκωρίας και ερυθράς ιλύος, μπορεί να δηγήσει σε υλικά με ανεπτυγμένη μηχανική αντοχή και χαμηλό πορώδες, ανθεκτικά στη φωτιά και σε έντονα χημικά περιβάλλοντα (Barbosa & MacKenzie, 2003, Zhihua et al., 2003). Επιπλέον, ο γεωπολυμερισμός απορριμμάτων της εκμετάλλευσης καολίνη μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία συμπαγών υλικών με καλές μηχανικές ιδιότητες (Cheng & Chiu, 2003).

Η παρούσα εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη γεωπολυμερών δομικών υλικών, αξιοποιώντας την ιπτάμενη τέφρα που παράγεται σε ελληνικές μονάδες παραγωγής ενέργειας και υπερκείμενα εκμετάλλευσης μπεντονιτών του ελλαδικού χώρου. Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή μελετάται η επίδραση βασικών παραμέτρων σύνθεσης των γεωπολυμερών στη μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν και εξετάζεται η συμπεριφορά των γεωπολυμερών κατά την παρατεταμένη έκθεση σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, τα παραγόμενα γεωπολυμερή ανέπτυξαν μηχανική αντοχή της τάξης των 10 MPa - 40 MPa, η οποία είναι υψηλότερη της αντοχής που αναπτύσσουν αρκετά συμβατικά δομικά υλικά, ενώ επέδειξαν καλύτερη συμπεριφορά κατά την παρατεταμένη έκθεσή τους σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, (~1100 °C) συγκρινόμενα με συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για την πυροπροστασία των κατασκευών.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στον Πίνακα 1 δίνεται η χημική ανάλυση των δειγμάτων των στερεών παραπροϊόντων, ιπτάμενης τέφρας (IT) και υπερκείμενων στρωμάτων εκμετάλλευσης μπεντονίτη (B1 και B2), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση γεωπολυμερών υλικών. Εκτός από τα προαναφερόμενα στερεά παραπροϊόντα, στη σύνθεση των γεωπολυμερών υλικών χρησιμοποιήθηκαν επίσης στερεό NaOH, διάλυμα πυριτικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 = 3,4$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 7,5-8,5 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 25,5-28,5 \%$  και  $d = 1,346 \text{ g/l}$ ) και απιονισμένο νερό.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση των στερεών παραπροϊόντων

Δείγμα	Οξείδιο Μετάλλου								L.o.I.
	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	TiO	
	μάζα, % κ.β.								
IT	48,95	18,61	9,99	10,91	1,73	0,8	2,76	0,97	4,03
B1	75,71	10,98	1,26	1,21	2,22	0,73	0,20	0,20	7,50
B2	85,18	3,61	0,81	0,50	0,42	2,04	0,78	0,10	6,56

Η παρασκευή των γεωπολυμερών υλικών έγινε σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία. Στην υγρή φάση της σύνθεσης που σχηματίστηκε από τη διάλυση του υδροξειδίου του νατρίου σε απιονισμένο νερό και την προσθήκη του διαλύματος πυριτικού νατρίου, προστέθηκε σταδιακά και υπό συνεχή, μηχανική ανάδευση η στερεή φάση της σύνθεσης (στερεό παραπροϊόν). Οι δύο φάσεις αναμείχθηκαν μηχανικά, έως ότου να δημιουργηθεί ένα ομογενές μίγμα, το οποίο μεταφέρθηκε σε καλούπια για μορφοποίηση. Τα δοκίμια που σχηματίστηκαν τοποθετήθηκαν μαζί με τα καλούπια εντός εργαστηριακού ξηραντηρίου για την ωρίμανση, όπου παρέμειναν 72 ώρες υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας 60 °C. Στη συνέχεια, τα καλούπια αφαιρέθηκαν και τα παραγόμενα γεωπολυμερή υλικά παρέμειναν 7 ημέρες για περαιτέρω σκλήρυνση σε συνθήκες περιβάλλοντος, πριν τη διεξαγωγή των δοκιμών. Για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των γεωπολυμερών υλικών παρήχθησαν κυβικά δοκίμια διαστάσεων 50x50x50 mm, ενώ για μελέτη της συμπεριφοράς τους κατά την έκθεσή τους σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας παρήχθησαν δοκίμια υπό μορφή δίσκων διαμέτρου 210 mm και πάχους 10 mm.

Οι μετρήσεις της αντοχής των γεωπολυμερών σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη (uniaxial compressive strength) έγιναν με εξοπλισμό της εταιρείας Structural Behavior Engineering Laboratories Inc. (MODEL PTL-10). Για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας (fire resistance), η μία επιφάνεια των δοκιμίων εκτέθηκε για χρόνο 100 min σε φλόγα προπανίου θερμοκρασίας  $\geq 1100$  °C. Η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε στη μη εκτεθειμένη επιφάνεια του δοκιμίου μετρήθηκε ανά 10 min με οπτικό θερμόμετρο ακτίνας laser (RAYTEK, Raynger MX4), το οποίο είναι κατάλληλο για τη μέτρηση υψηλών θερμοκρασιών.

### 3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1. Επίδραση παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη μηχανικής αντοχής

Η περιεκτικότητα του νερού, του υδροξειδίου του νατρίου και του αλκαλικού πυριτικού διαλύματος στη σύνθεση των γεωπολυμερών υλικών θεωρούνται ως οι βασικές παράμετροι επίδρασης στη μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν (Swanepoel & Strydom, 2002, Van Deventer et al., 2002, Wu & Sun, 2007, Panias et.al., 2007, Zhihua et al., 2003).

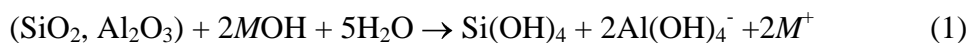
Στην Εικόνα 1, η αντοχή σε θλίψη που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερή υλικά των παραπροϊόντων IT, B1 και B2 παρουσιάζεται ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του νερού στη σύνθεσή τους.



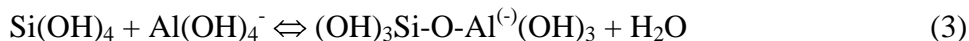
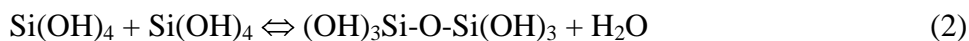
Εικόνα 1. Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας του νερού στη σύνθεσή τους.

Σύμφωνα με την Εικόνα 1, η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών της ιπτάμενης τέφρας (IT) και του παραπροϊόντος B1 αυξάνεται σχεδόν εκθετικά, καθώς η περιεκτικότητα του νερού ελαττώνεται. Αντίθετα, τα γεωπολυμερή του παραπροϊόντος B2 παρουσίασαν βελτιστοποιημένη αντοχή σε θλίψη στην ενδιάμεση από τις τρεις τιμές περιεκτικότητας του νερού που εξετάστηκαν.

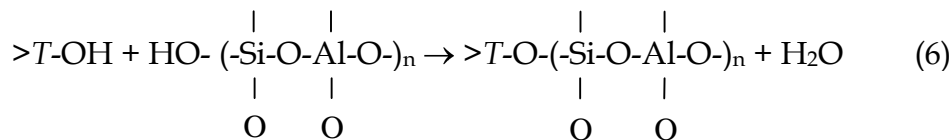
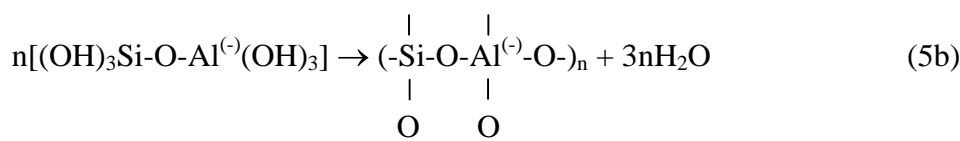
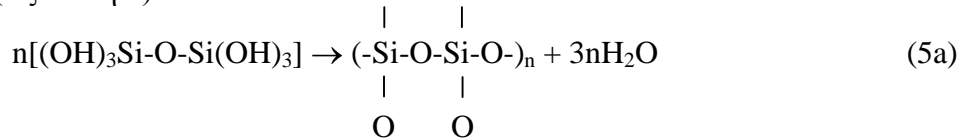
Ο ρόλος του νερού είναι ουσιαστικός σε όλα τα στάδια της διεργασίας του γεωπολυμερισμού. Η παρουσία του νερού στην αρχική σύνθεση του γεωπολυμερούς συστήματος συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία του κατάλληλου υδατικού περιβάλλοντος για τη διαδικασία της διάλυσης Si και Al από την επιφάνεια των κόκκων του στερεού (Lee & Van Deventer, 2002, Panias et al., 2007), όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1, καθώς επίσης και για την έναρξη του πολυμερισμού, δηλαδή για τη δημιουργία ολιγομερών πυριτικών ή/και αργιλοπυριτικών χημικών ειδών (Davidovits, 1999a, Xu & Van Deventer, 2000), όπως φαίνεται στις Εξισώσεις 2 - 4.



όπου  $M = \text{Na}$  ή  $\text{K}$ .



Επιπλέον, η περιεκτικότητα του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών επηρεάζει ουσιωδώς το βαθμό πολυμερισμού του συστήματος, εφ' όσον το νερό μετέχει στη χημική δράση της πολυσυμπύκνωσης προς την ανάπτυξη του τρισδιάστατου γεωπολυμερούς πλέγματος (Εξισώσεις 5a και 5b). Τέλος, η περιεκτικότητα του νερού στο γεωπολυμερές σύστημα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της σκλήρυνσης των γεωπολυμερών υλικών, δεδομένου ότι το νερό συμμετέχει ως προϊόν στη χημική δράση που συνεπάγεται τη συνένωση των αδιάλυτων στερεών κόκκων στο γεωπολυμερές πλέγμα (Εξίσωση 6).

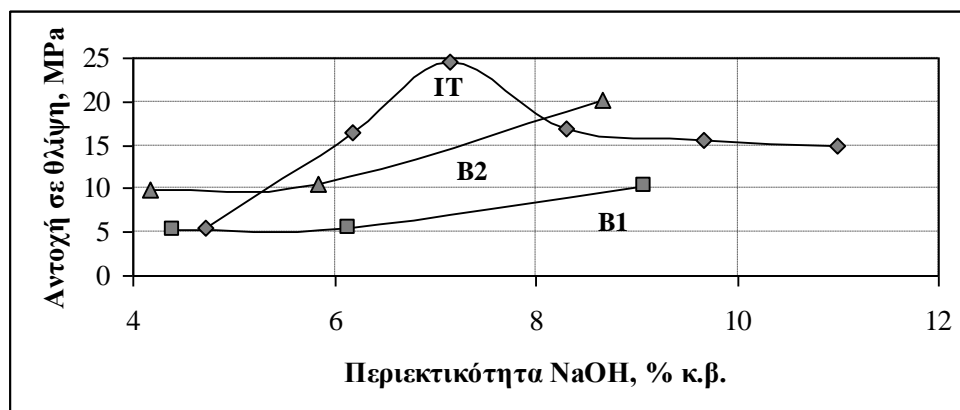


όπου  $T$  δηλώνει άτομο Si ή Al.

Σύμφωνα με τις Εξισώσεις 2-4, 5(a)-(b) και 6, οι χημικές δράσεις των σταδίων της πολυσυμπύκνωσης και της σκλήρυνσης του γεωπολυμερούς συστήματος ευνοούνται από την απομάκρυνση μορίων νερού από το σύστημα συνεπώς, η μείωση της περιεκτικότητας του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών επιδρά θετικά στο σχηματισμό στερεών και συμπαγών υλικών που αναπτύσσουν υψηλή μηχανική αντοχή (Panias et al., 2007). Γενικά, αύξηση του βαθμού πολυμερισμού στις γεωπολυμερείς δομές συνεπάγεται αύξηση της μηχανικής αντοχής των παραγομένων υλικών (Swanepoel & Strydom, 2002, Van Deventer et al., 2002). Παρόλ' αυτά, η περιεκτικότητα του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται από ένα κατώτατο όριο, το οποίο συνδέεται με την κατεργασιμότητα του πολφού που προκύπτει από την ανάμειξη της υγρής και της στερεής φάσης του γεωπολυμερούς συστήματος, καθώς επίσης και με τη δυσκολία μορφοποίησης αυτού του πολφού (Panias et al., 2007). Στην παρούσα μελέτη, το όριο αυτό καθορίστηκε για τα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας σε περιεκτικότητα νερού μικρότερη από 24% κ.β., καθώς επίσης και για τα γεωπολυμερή του παραπροϊόντος B2 σε περιεκτικότητα νερού μικρότερη από 17 % κ.β. (Σχ. 1).

Στην Εικόνα 2, δίνεται η αντοχή σε θλίψη που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερή των παραπροϊόντων ΙΤ, Β1 και Β2 ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεσή τους. Όπως προκύπτει από την Εικόνα 2, η μηχανική αντοχή που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας (ΙΤ) αυξάνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών μέχρι την τιμή 7,1 % κ.β. Πέραν αυτής της τιμής, αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών της ιπτάμενης τέφρας προκαλεί μείωση της μηχανικής τους αντοχής. Σύμφωνα με την Εικόνα 2, στην περίπτωση των γεωπολυμερών των προϊόντων Β1 και Β2, αύξηση της περιεκτικότητας NaOH στη σύνθεσή τους, για τις τιμές περιεκτικότητας NaOH που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία, συνεπάγεται αύξηση της μηχανικής αντοχής που ανέπτυξαν.

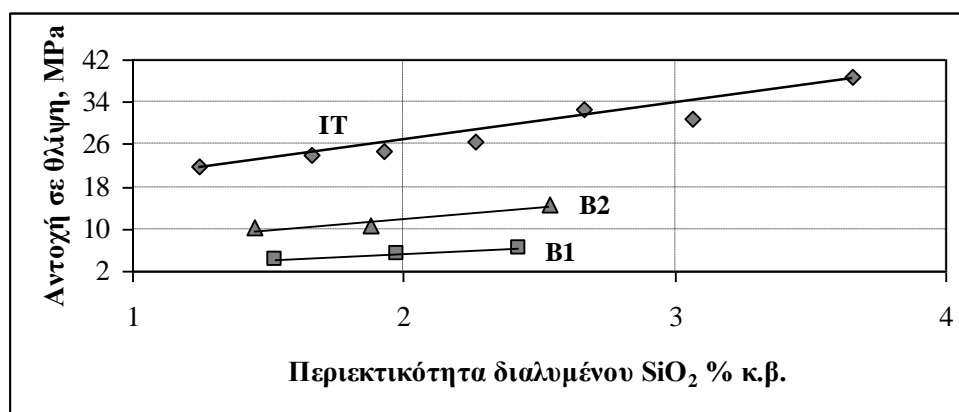
Γενικά, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών υλικών επιταχύνει ουσιαστικά τη διάλυση πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων του αρχικού στερεού, ευνοώντας το σχηματισμό μονοπυρηνικών υδροξυσυμπλόκων πυριτίου και αργιλίου (Εξ. 1). Η συγκέντρωση μονοπυρηνικών υδροξυσυμπλόκων πυριτίου και αργιλίου στο γεωπολυμερές σύστημα είναι ουσιαστική παράμετρος για τη δημιουργία ολιγομερών χημικών ειδών (Εξ. 2 - 4) και κατ' επέκταση, για την ανάπτυξη σύνθετων γεωπολυμερών δομών (Εξ. 5a - 5b) και το σχηματισμό στέρεων, συμπαγών υλικών. Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών υλικών επιδρά θετικά στη μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν.



Εικόνα 2. Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεσή τους.

Ωστόσο, η θετική αυτή επίδραση του NaOH έχει ένα ανώτατο όριο, το οποίο συνδέεται με τη σταθερότητα των ολιγομερών πυριτικών και αργιλοπυριτικών χημικών ειδών. Η περιεκτικότητα του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών διαμορφώνει το λόγο  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  στο γεωπολυμερές σύστημα που καθορίζει το σχηματισμό απλών ή σύνθετων πολυμερών δομών (Panias et al., 2007). Πιο συγκεκριμένα, αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  στη σύνθεση των γεωπολυμερών οδηγεί στο σχηματισμό σύνθετων πολυμερών δομών, ενώ μείωσή του συνεπάγεται την επικράτηση απλών πολυμερών δομών. Για σταθερή συγκέντρωση  $[\text{SiO}_2]$  στο γεωπολυμερές σύστημα, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ανεπαρκή ανάπτυξη γεωπολυμερούς πλέγματος και συνεπώς, σε υλικά με μειωμένη μηχανική αντοχή.

Συμπερασματικά, η αύξηση της περιεκτικότητας του NaOH στη σύνθεση των γεωπολυμερών επιδρά τόσο θετικά, όσο και αρνητικά, στη μηχανική αντοχή που αναπτύσσουν. Συνεπώς, για κάθε γεωπολυμερές σύστημα υπάρχει μια βέλτιστη τιμή περιεκτικότητας NaOH που οδηγεί σε υλικά με υψηλή μηχανική αντοχή. Για τα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, η τιμή αυτή ήταν 7,1 % κ.β., ενώ για τα γεωπολυμερή των παραπροϊόντων B1 και B2, η τιμή αυτή δεν συμπεριλαμβάνεται στις τιμές της περιεκτικότητας NaOH που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία.



Εικόνα 3. Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών υλικών συναρτίζεται της περιεκτικότητας διαλυμένου  $\text{SiO}_2$  στη σύνθεσή τους.



Η αντοχή σε θλίψη που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερή των παραπροϊόντων IT, B1 και B2, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη σύνθεσή τους, δίνεται στην Εικόνα 3. Η προσθήκη διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση των γεωπολυμερών γίνεται μέσω του πυριτικού διαλύματος. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3, η αύξηση της περιεκτικότητας διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση των γεωπολυμερών συνεπάγεται τη σχεδόν γραμμική αύξηση της μηχανικής αντοχής που αναπτύσσουν. Η ανάπτυξη μηχανικής αντοχής στα γεωπολυμερή υλικά, συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία πολυπυρηνικών πυριτικών συμπλόκων, η οποία ευνοείται σε αλκαλικές τιμές pH στις υψηλές συγκεντρώσεις Si (Panias et al., 2007), καθώς επίσης και με το σχηματισμό σύνθετων πολυμερών δομών, ο οποίος προάγεται από την αύξηση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O στο γεωπολυμερές σύστημα. Γενικά, η αύξηση της περιεκτικότητας διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση των γεωπολυμερών υλικών προάγει βαθμιαία την πλήρη ανάπτυξη τρισδιάστατου πολυμερούς πλέγματος, οδηγώντας σε υλικά με υψηλή μηχανική αντοχή (Lee & Van Deventer, 2002). Η ευεργετική δράση του διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών περιορίζεται από το ιξώδες του πολφού που σχηματίζεται κατά τη σύνθεσή τους από την ανάμειξη υγρής και στερεής φάσης. Μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση των γεωπολυμερών συνεπάγεται ουσιαστική αύξηση του ιξώδους του πολφού που σχηματίζεται, καθιστώντας δύσκολη την κατεργασία του και τη μορφοποίησή του. Στην παρούσα εργασία, η οριακή περιεκτικότητα διαλυμένου SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση των γεωπολυμερών της ιπτάμενης τέφρας για τη δημιουργία συνεκτικών υλικών ήταν 4 % κ.β.

Πίνακας 3. Απαιτήσεις αντοχής σε θλίψη συμβατικών δομικών υλικών

Δομικό υλικό	Κατηγορία	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Αναφορά
Στοιχεία τοιχοποιίας διάτρητα	SW	> 17,0	ASTM C 62-04a
	MW	> 15,2	
	NW	> 8,6	
Τούβλα πρόσοψης (facing)	ST	> 6,9	ASTM C 212-00
	SPD	> 13,8	
Τούβλα υπονόμων	SS	> 41,0	ASTM C 32-04
	SM	> 26,0	
	MS	> 17,0	
	MM	> 15,0	
Κεραμικά πλακίδια	LBX	≥ 6,8	ASTM C 34-03
	LB	≥ 4,8	
Πλάκες πεζοδρομίου	SX	> 48,3	ASTM C 902-04
	MX	> 17,2	
	NX	> 17,2	

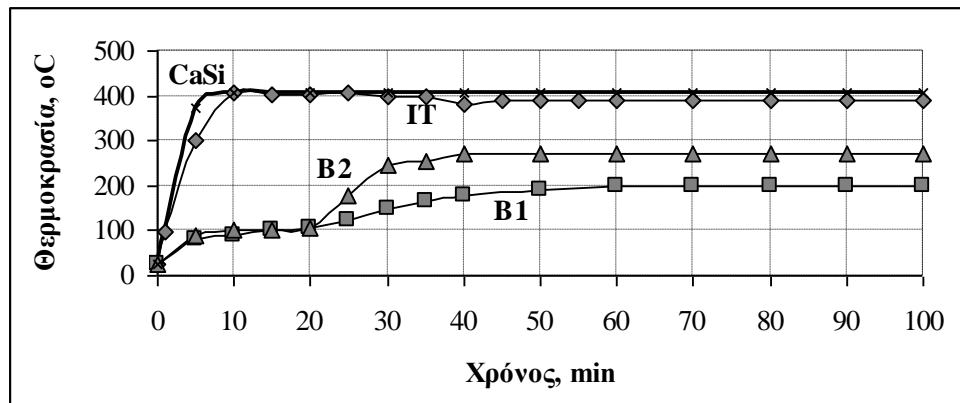
Υπό συνθήκες βελτιστοποιημένης σύνθεσης, η αντοχή σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας ήταν της τάξεως των 40 MPa, ενώ η αντοχή των γεωπολυμερών των παραπροϊόντων της εξόρυξης μπεντονίτη B1 και B2 ήταν της τάξεως των 10 MPa και 20 MPa, αντίστοιχα. Όπως είναι φανερό από τον Πίνακα 3, στον οποίο δίνονται οι απαιτήσεις αντοχής σε θλίψη χαρακτηριστικών δομικών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στον τομέα των κατασκευών, ο γεωπολυμερισμός των παραπροϊόντων IT, B1 και B2 μπορεί να οδηγήσει σε υλικά ανταγωνιστικά αρκετών συμβατικών δομικών υλικών, όσον αφορά τη μηχανική αντοχή τους.

### 3.2. Θερμική συμπεριφορά γεωπολυμερών

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, επιλέγηκαν οι συνθέσεις γεωπολυμερών που οδήγησαν στην ανάπτυξη βέλτιστης μηχανικής αντοχής κατά τη μελέτη των παραμέτρων σύνθεσης.

Η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε στη μη εκτεθειμένη (άνω) επιφάνεια στη φλόγα κάθε γεωπολυμερούς δοκιμίου, ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης, δίνεται στην Εικόνα 4. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4, κατά τη διάρκεια των πρώτων 20 min της δοκιμής, η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε στην άνω επιφάνεια των δοκιμίων των γεωπολυμερών των παραπροϊόντων B1 και B2 ήταν ~ 100 °C. Στην περίπτωση του γεωπολυμερούς του παραπροϊόντος B1, στα επόμενα 40 min η άνω επιφάνεια του δοκιμίου απέκτησε θερμοκρασία ~ 200 °C, η οποία παρέμεινε σταθερή για τον υπόλοιπο χρόνο της δοκιμής. Η θερμοκρασία της άνω επιφάνειας του δοκιμίου του δείγματος B2 αυξήθηκε κατά περίπου 175 °C στα επόμενα 20 min της δοκιμής και παρέμεινε σταθερή (~275 °C) μέχρι το τέλος της δοκιμής. Σύμφωνα με την Εικόνα 4, το γεωπολυμερές της ιπτάμενης τέφρας επέδειξε κατά την έκθεσή του σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, συμπεριφορά ίδια με αυτή του πυριτικού ασβεστίου (CaSi), το οποίο βρίσκεται σήμερα ευρεία εφαρμογή ως υλικό προστασίας των κατασκευών από εκδήλωση πυρκαγιάς.

Καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής, δεν σημειώθηκε οποιαδήποτε ένδειξη αστοχίας ή παραμόρφωσης των δοκιμίων των γεωπολυμερών της ιπτάμενης τέφρας, ενώ στα δοκίμια των γεωπολυμερών των παραπροϊόντων B1 και B2 παρατηρήθηκαν στην κάτω επιφάνειά τους και κατά τη διάρκεια των πρώτων 10 min, μικρής έκτασης διογκώσεις χωρίς να προκαλέσουν περαιτέρω αστοχία ή παραμόρφωσή τους. Οι διογκώσεις αυτές, αποδίδονται κυρίως στο κλειστό μικρο- ή/και νανο- πορώδες των γεωπολυμερών που εμπόδισε τη διαφυγή υδρατμών που δημιουργήθηκαν στο εσωτερικό των δοκιμίων, λόγω των ελεύθερων και ενδομημένων στο γεωπολυμερές πλέγμα μορίων νερού (Phair & Van Deventer, 2002).



Εικόνα 4. Η θερμοκρασία στην επιφάνειας γεωπολυμερων κατά την έκθεσή τους σε φλόγα θερμοκρασίας  $\geq 1100$  °C, συναρτήσει του χρόνου.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4, ο γεωπολυμερισμός των παραπροϊόντων B1 και B2 μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών ανταγωνιστικών του πυριτικού ασβεστίου (CaSi) που κυρίως χρησιμοποιείται σήμερα για την προστασία των κατασκευών από φωτιά.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η περιεκτικότητα νερού, NaOH και SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι οι βασικές παράμετροι που επιδρούν στην ανάπτυξη μηχανικής αντοχής, εφ' όσον επηρεάζουν άμεσα όλα τα στάδια της διεργασίας του γεωπολυμερισμού.

Τα γεωπολυμερή των παραπροϊόντων IT, B1 και B2 ανέπτυξαν αντοχή σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη ίση με 41,3 MPa, 9,4 MPa και 20,1 MPa, υπό συνθήκες βελτιστοποιημένης σύνθεσης. Βάσει αυτών των τιμών μηχανικής αντοχής, τα γεωπολυμερή υλικά μπορούν να βρουν εφαρμογή στον τομέα των κατασκευών, ως δομικά υλικά.

Ο γεωπολυμερισμός παραπροϊόντων B1 και B2 είναι δυνατόν να οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών, κατάλληλων για την προστασία κατασκευών από φωτιά (fire resistance materials). Τα γεωπολυμερή των παραπροϊόντων αυτών παρουσίασαν, κατά την έκθεσή τους σε φλόγα προπανίου θερμοκρασίας  $\geq 1100$  °C, θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης των 550 - 600 °C μεταξύ εκτιθέμενης και μη εκτιθέμενης επιφάνειας.

## 5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Bakharev, T., "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing", *Cem. Concr. Res.* 35 (2005), 1224-1232.

Barbosa, V.F.F. & MacKenzie, K.J.D., "Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 38 (2003), 319-331.

Cheng, T.W. & Chiu, J.P., "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag", *Miner. Eng.*, Vol. 16 (2003), 205-210.

Davidovits, J., "Chemistry of geopolymeric systems. Terminology", *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference "Geopolymer '99"* (1999a), 9-39.

Davidovits, J., "Fireproof geopolymeric cements", *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference "Geopolymer '99"* (1999b), 165-169.

Fernandez-Jimenez, A. & Palomo, A., "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 35 (2005), 1984-1992.

Lee, W.K.W. & Van Deventer, J. S. J., "Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions", *Colloids Surf.*, A 211 (2002), 49-66.

Panias, D., Giannopoulou, I. Perraki, Th., "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 301, No. 1-3 (2007), 246-254.

Phair, J. W. & Van Deventer, J. S. J., "Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers", *Int. J. Miner. Proces.*, vol. 66 (2002) 121-143.

Swanepoel, J.C. & Strydom, C.A., "Utilization of fly ash in a geopolymeric material", *Applied Geochemistry*, Vol. 17 (2002), 1143-1148.

Van Deventer, J.G.S, van Deventer, J.S.J, Lukey, G.C., "The effect of composition and temperature on the properties of the fly ash- and kaolinite-based geopolymers", *Chem. Eng. J.*, Vol. 89 (2002), 63-73.

Wu, H.C. & Sun, P., "New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer", *Con. Build. Mat.*, Vol. 21 (2007), 211-217.

Xu, H & Van Deventer, J.S.J, "The geopolymerization of aluminosilicate minerals", *Int. J. of Minerals Processing*, 59 (2000), 247-266.

Zhihua, P., Dongxu, L., Jian, Y., Nanru, Y., "Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious materials", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33 (2003), 1437-1441.