

ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

Ο. Πανίτσα*, Δ. Κιούπης, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*panitsaolg@mail.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού βασίζεται στην ανάμιξη ενός αργιλοπυριτικού υλικού και ενός αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αντικατάσταση του παραδοσιακού διαλύματος ενεργοποίησης με ένα μίγμα στερεών ενεργοποιητών για τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας. Εφαρμόζοντας το πολυπαραγοντικό μοντέλο σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, εκτελέστηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας στερεό μίγμα υδροξειδίων των αλκαλίων και πυριτικής παιπάλης. Στη συνέχεια, δοκιμάστηκε η χρήση των Na_2SiO_3 και Na_2CO_3 , ως πηγή αλκαλίων. Η εκτίμηση της καταλληλότητας των στερεών ενεργοποιητών, έγινε με κριτήριο την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη στις 7 ημέρες. Όπως προέκυψε, το στερεό μίγμα NaOH , KOH και πυριτικής παιπάλης μπορεί να αντικαταστήσει το διάλυμα ενεργοποίησης, χωρίς να υποβαθμίζεται η θλιπτική αντοχή των τελικών προϊόντων. Η προοπτική αυτή είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα, καθώς η ανάπτυξη μιγμάτων έτοιμων προς χρήση, με απλή προσθήκη νερού, όπως στην περίπτωση του τσιμέντου, θα επιτρέψει την διεύρυνση των εφαρμογών των γεωπολυμερών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου απαιτεί σημαντική κατανάλωση μη ανανεώσιμων πόρων (πρώτες ύλες, καύσιμα), καταλήγοντας σε ένα προϊόν με υψηλή ενσωματωμένη ενέργεια, σε υψηλές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και υψηλό κόστος. Εξαιτίας αυτού, η παραγωγή του τσιμέντου Portland κατέχει σημαντικό ποσοστό των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου. Συγκεκριμένα το 2016, το 8% του συνολικού ανθρωπογενούς CO_2 προέρχεται από την παραγωγή τσιμέντου [1-3]. Ταυτόχρονα, η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με το περιβάλλον και την βιώσιμη ανάπτυξη γίνεται όλο και πιο αυστηρή. Η ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής COM(2014)0015 ορίζει ως στόχο την μείωση των εκπομπών θερμοκηπίου και της καταναλισκόμενης ενέργειας κατά τουλάχιστον 40% [4]. Παρ' όλες τις προσπάθειες της τσιμεντοβιομηχανίας να βελτιώσει την ενεργειακή της απόδοση, η ανάπτυξη εναλλακτικών συνδυασμών υλικών με χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, όχι μόνον δεν μπορεί να αποφευχθεί αλλά αποτελεί μια δυναμική επιλογή.

Τα γεωπολυμερή ή ανόργανα πολυμερή, αποτελούν μια νέα κατηγορία δομικών υλικών τα οποία παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες, συγκρινόμενα με τα συμβατικά δομικά υλικά, όπως ταχεία ανάπτυξη αντοχών και ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως είναι η αξιοποίηση παραπροϊόντων της βιομηχανίας και η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, ενέργειας και τη μείωση των εκπομπών CO_2 . Η παραγωγή τους βασίζεται στη μετατροπή βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων, με πλούσιο αργιλοπυριτικό περιεχόμενο, σε ανόργανα πολυμερικά υλικά, τα γεωπολυμερή, κάτω από εξαιρετικά ήπιες συνθήκες (απαιτούμενη θερμοκρασία $<100^\circ\text{C}$). Για την αλκαλική ενεργοποίηση αυτών των πρώτων υλών γίνεται χρήση ενός έντονα καυστικού διαλύματος ενεργοποίησης [5-8]. Η δυσκολία χειρισμού του διαλύματος ενεργοποίησης περιορίζει σημαντικά τις εφαρμογές των γεωπολυμερών. Συνεπώς, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην ανάπτυξη στερεών ενεργοποιητών, φιλικών προς τον χρήστη, για την αντικατάσταση του παραδοσιακού διαλύματος ενεργοποίησης [9].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Ως πρώτη ύλη για την σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από την μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΔΕΗ στη Μεγαλόπολη. Αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη στους ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς και έχει πλούσιο αργιλοπυριτικό περιεχόμενο (Πίνακας 1). Για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι στερεοί ενεργοποιητές και μίγματα αυτών: NaOH, KOH, Na₂SiO₃, Na₂CO₃ και πυριτική παιπάλη.

Πίνακας 1. Χημική Σύσταση ιπτάμενης τέφρας (%κ.β.)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI
40,60	20,58	3,33	11,61	1,19	0,72	0,23	0,90	1,10	0,85	0,06	16,70

Σύνθεση γεωπολυμερών

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αποτελείται από τρία βασικά στάδια: την προεργασία της πρώτης ύλης, τη σύνθεση των γεωπολυμερών και τη μέτρηση των αντοχών των τελικών προϊόντων. Το στάδιο της προεργασίας περιλαμβάνει την άλεση της πρώτης ύλης. Η ιπτάμενη τέφρα αλέστηκε μέχρι μέσο μέγεθος κόκκων (d50) ~20 μm. Αυτή είναι η τυπική λεπτότητα της ιπτάμενης τέφρας κατά την χρήση της στη βιομηχανία δομικών υλικών. Για την σύνθεση των γεωπολυμερών, η ιπτάμενη τέφρα αναμίχθηκε με τους στερεούς ενεργοποιητές για 3 λεπτά. Ακολούθησε προσθήκη νερού με συνεχή ανάδευση του μίγματος για περίπου 6 λεπτά. Ο λόγος στερεά/νερό ρυθμίστηκε έτσι ώστε όλες οι πάστες να έχουν παρόμοια εργασιμότητα. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε κυβικές μήτρες διαστάσεων 50mmx50mmx50mm και η ωρίμανση των δοκιμών ολοκληρώθηκε μετά από 48 ώρες στους 70°C. Τα δοκίμια αποθηκεύτηκαν αεροστεγώς σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την ημέρα μέτρησης των μηχανικών αντοχών σε μονοαξονική θλίψη (την 7^η ημέρα από την ημέρα σύνθεσης).

Σχεδιασμός πειραμάτων

Στην αρχή, διεξήχθησαν πειράματα με την χρήση μίγματος στερεών ενεργοποιητών που περιείχε NaOH, KOH και πυριτική παιπάλη. Εφαρμόστηκε το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi για την αριστοποίηση της σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, προστέθηκαν NaOH ή/και KOH όχι μόνο ως πηγή αλκαλίων για την επιτυχή διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, αλλά και πηγή κατιόντων για την εξισορρόπηση του φορτίου στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Η πυριτική παιπάλη χρησιμοποιήθηκε ως πηγή διαλυτού πυριτίου για την επιτάχυνση των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού. Στη συνέχεια, καθώς τα NaOH και KOH είναι ιδιαίτερα καυστικά, αντικαταστάθηκαν με αντιδραστήρια περισσότερο φιλικά προς τον χρήστη. Επιλέχθηκαν το άνυδρο πυριτικό νάτριο Na₂SiO₃ και το ανθρακικό νάτριο Na₂CO₃, διατηρώντας ως πηγή πρόσθετου διαλυτού πυριτίου την πυριτική παιπάλη. Τέλος, παρασκευάστηκαν δοκίμια με την χρήση μόνο άνυδρου πυριτικού νατρίου Na₂SiO₃, ως ταυτόχρονη πηγή νατρίου και πυριτίου. Οι τιμές των παραμέτρων παρέμειναν ίδιες με αυτές της βέλτιστης σύνθεσης που προέκυψε από την σειρά πειραμάτων του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi.

Πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi

Το πολυπαραγοντικό μοντέλο σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, επιτρέπει τον έλεγχο της ταυτόχρονης επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων, εκτελώντας τον ελάχιστο αριθμό πειραμάτων, με σκοπό τον καθορισμό της βέλτιστης σύνθεσης^[10,11]. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι ο μοριακός λόγος του πυριτίου συνολικά στο στερεό μίγμα προς το αργίλιο της πρώτης ύλης (*Si/Al*), η μοριακός λόγος των αλκαλίων που περιέχεται στο στερεό μίγμα

ενεργοποίησης σε σχέση με το αργίλιο της πρώτης ύλης (R/Al) και το είδος του αλκαλικού ιόντος που υπάρχει στο μίγμα ενεργοποιητών (μοριακός λόγος $Na/Na+K$). Τα επίπεδα τιμών των παραμέτρων επιλέχθηκαν σύμφωνα με φυσικούς και χημικούς περιορισμούς και δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Παράμετροι και εύρος τιμών παραμέτρων σύνθεσης

Παράμετροι	Επίπεδο 1	Επίπεδο 2	Επίπεδο 3
Si/Al	2.0	2.6	3.2
M/Al	1.0	1.5	2.0
Na/Na+K	0.0	0.5	1.0

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των παραμέτρων που ελήφθησαν υπ' όψιν κατά την σύνθεση γεωπολυμερών με τη χρήση στερεού μίγματος ενεργοποιητών (NaOH, KOH πυριτική παιπάλη) και οι θλιπτικές αντοχές των τελικών προϊόντων που αφορούν τις αντοχές 7 ημερών σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη. Το εύρος των τιμών υποδεικνύει ότι οι παράμετροι που επιλέχθηκαν προς μελέτη έχουν σημαντική επίδραση στην διαμόρφωση των τελικών αντοχών των γεωπολυμερικών δοκιμίων.

Πίνακας 3. Παράμετροι σύνθεσης και τιμές θλιπτικών αντοχών τελικών γεωπολυμερών

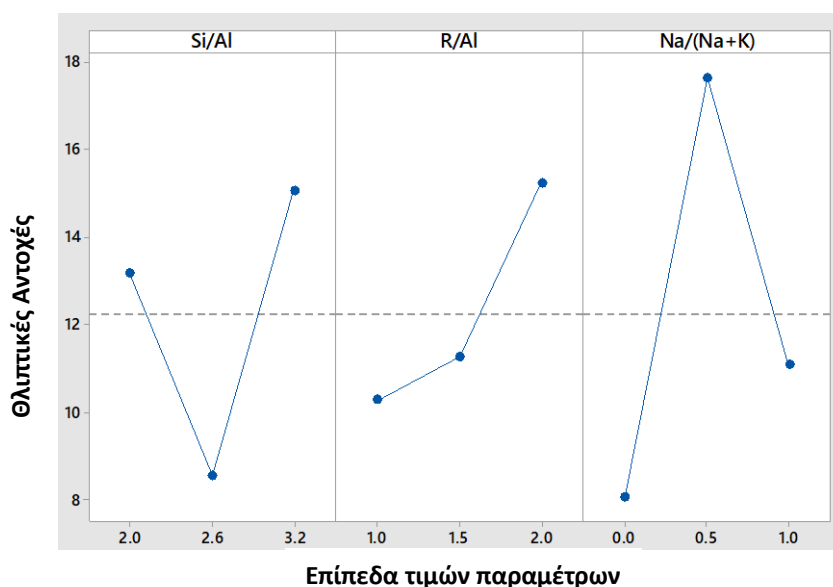
Si/Al	M/Al	Na/Na+K	Θλιπτικές Αντοχές (MPa)
2.00	1.00	0.00	13.2
2.00	1.50	0.50	14.7
2.00	2.00	1.00	11.6
2.60	1.00	0.50	8.6
2.60	1.50	1.00	12.6
2.60	2.00	0.00	4.5
3.20	1.00	1.00	9.1
3.20	1.50	0.00	6.5
3.20	2.00	0.50	29.6

Βάσει της ανάλυσης των αποτελεσμάτων του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi η μέγιστη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη επιτυγχάνεται για τις εξής τιμές παραμέτρων: $Si/Al = 3.2$, $R/Al = 2.0$ και $Na/Na+K = 0.5$. Εκτελέστηκε επιβεβαιωτική σύνθεση που επικύρωσε τα αποτελέσματα.

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ANOVA (ANalysis Of VAriance). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η επίδραση των τριών παραμέτρων στις θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών ενώ στον Πίνακα 4 φαίνεται η συμβολή κάθε παραμέτρου στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών.

Πίνακας 4. Συμβολή των παραμέτρων στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών βάσει της στατιστικής επεξεργασίας με τη μέθοδο ANOVA

Παράμετροι	Συμβολή %
Si/Al	26,65
R/Al	16,44
Na/Na+K	56,92



Σχήμα 1. Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης Στην θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών

Όπως φαίνεται, η παράμετρος με τη μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη αντοχών είναι το είδος του αλκαλίου που έχει προστεθεί στο μίγμα των στερεών ενεργοποιητών. Η δράση των αλκαλίων στα διαφορετικά στάδια του γεωπολυμερισμού είναι συνδυαστική. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη του KOH ευνοεί το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, ενώ η ύπαρξη στο μίγμα αλκαλίων του NaOH ευνοεί την διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης^[12,13]. Τέλος, η ελαφρώς αυξημένη διαλυτότητα του KOH και η αυξημένη ισχύς του NaOH προς ιοντισμό αποτελούν παράγοντες που είναι πιθανόν να επηρεάζουν τις θλιπτικές αντοχές των τελικών προϊόντων.

Ο παράγοντας με την αμέσως μεγαλύτερη επίδραση είναι ο λόγος Si/Al. Οι θλιπτικές αντοχές αυξάνονται όσο αυξάνεται ο λόγος αυτός, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το στάδιο της δημιουργίας των πρώτων ολιγομερών στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού ευνοείται από την παρουσία διαλυτού πυριτίου^[5,13].

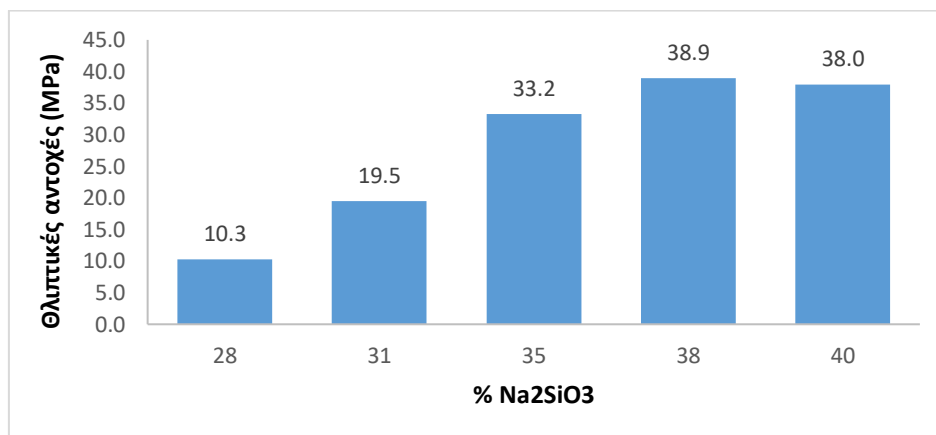
Ο λόγος R/Al αφορά την ποσότητα των αλκαλίων που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης σε σχέση με την ποσότητα του αργιλίου της πρώτης ύλης. Τα αλκάλια στον γεωπολυμερισμό αυξάνουν το pH και ευνοούν την διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης. Ταυτόχρονα συμμετέχουν στην εξουδετέρωση του πλεονάσματος αρνητικού φορτίου που προκύπτει από την αντικατάσταση του Si από Al στο γεωπολυμερικό πλέγμα.

Στον Πίνακα 5 φαίνονται οι θλιπτικές αντοχές των τελικών προϊόντων που παρασκευάστηκαν με χρήση άλλων ενεργοποιητών. Στις συνθέσεις αυτές έγινε προσπάθεια να διατηρηθούν οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων σύνθεσης, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από την επεξεργασία Taguchi. Με την αντικατάσταση των καυστικών στερεών ενεργοποιητών με άνυδρο πυριτικό νάτριο Na_2SiO_3 ή ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 , διατηρώντας ως πηγή πρόσθετου διαλυτού πυριτίου την πυριτική παιπάλη, οι θλιπτικές αντοχές μειώθηκαν πολύ. Αντίθετα, με την χρήση μόνο άνυδρου πυριτικού νατρίου Na_2SiO_3 , ως ταυτόχρονη πηγή νατρίου και πυριτίου, τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά.

Πίνακας 5. Τιμές θλιπτικών αντοχών τελικών συνθέσεων

Ενεργοποιητές	NaOH/KOH+Π.Π.	Na_2SiO_3 +ΠΠ	Na_2SiO_3	Na_2CO_3 +Π.Π.
Θλιπτικές αντοχές (MPa)	29,6	4,08	31,3	<1

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν μίγματα ιπτάμενης τέφρας με διάφορα ποσοστά Na_2SiO_3 και μετρήθηκαν οι αντοχές στα αντίστοιχα γεωπολυμερή (Σχήμα 2). Η μέγιστη αντοχή (39 MPa) επιτυγχάνεται στο δείγμα με 38% κ.β. Na_2SiO_3 στο μίγμα πρώτων υλών.



Σχήμα 2. Θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών σε σχέση με το ποσοστό Na_2SiO_3 στο μίγμα πρώτων υλών

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το διάλυμα ενεργοποίησης, που χρησιμοποιείται για το γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας, μπορεί να αντικατασταθεί από μίγμα στερεών ενεργοποιητών, χωρίς να υποβαθμίζεται η θλιπτική αντοχή των τελικών προϊόντων. Η προοπτική αυτή είναι ιδιαίτερα θετική καθώς μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μιγμάτων έτοιμων προς χρήση με απλή προσθήκη νερού, όπως στην περίπτωση του τσιμέντου.

Οι στερεοί ενεργοποιητές με την καλύτερη συμπεριφορά είναι το άνυδρο πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) και το μίγμα υδροξειδίων των Na/K και πυριτικής παιπάλης.

Όταν χρησιμοποιείται μίγμα υδροξειδίων των αλκαλίων και πυριτικής παιπάλης, η θλιπτική αντοχή των παραγόμενων προϊόντων εξαρτάται από τους μοριακούς λόγους Si/Al, R/Al και Na/(Na+K), με την μέγιστη τιμή των περίπου 30 MPa να επιτυγχάνεται για Si/Al=3,2, (Na,K)/Al=2,0 και Na/(Na+K)=0,50. Ο λόγος με την μεγαλύτερη συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών είναι το είδος του αλκαλίου που χρησιμοποιείται.

Η ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με χρήση μόνο Na_2SiO_3 , αυξάνει ακόμη παραπάνω τη θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών (40 MPa). Αντίθετα, η χρήση μίγματος άνυδρου πυριτικού νατρίου και πυριτικής παιπάλης υποβαθμίζει τις τελικές αντοχές ενώ η χρήση μίγματος ανθρακικού νατρίου και πυριτικής παιπάλης δεν οδηγεί σε προϊόντα με μετρήσιμες τελικές αντοχές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R.J. Flatt, N. Roussel, C.R. Cheeseman, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 2787–2798.
- [2] E. Gartner, H. Hirao, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 126–142.
- [3] R.M. Andrew, Earth Syst. Sci. Data. Discuss. (2017) In review <https://doi.org/10.5194/essd-2017-77>.
- [4] EC Policy framework for climate and energy from 2020 to 2030-COM(2014) 0015 (2014) Brussels.
- [5] C. Panagiotopoulou, T. Perraki, S. Tsvilis, N. Skordaki, G. Kakali, Ceram Eng Sci Proceed 29 (2009) 165-174.
- [6] C. Panagiotopoulou, A. Asprogerakas, G. Kakali, S. Tsvilis, Ceram Eng Sci Proceed 32 (2011) 17-28.
- [7] J. Davidovits, Geopolymer chemistry and applications, ed. (2008), 4th Edition.
- [8] J.L Provis, A. Palomo, C. Shi: Cem. Concr. Res. 78(A) (2015) 110–125.
- [9] P. Duxson, J.L. Provis, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3864–3869.
- [10] D. Kioupis, A. Skaropoulou, S. Tsvilis, G. Kakali, MATEC Web Conf. 149 (2018) 01029.
- [11] C. Panagiotopoulou, S. Tsvilis, G. Kakali, Constr. Build. Mater. 91 (2015) 17-22.
- [12] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki, G. Kakali, J. Mat. Sci 42 (2007) 2967.
- [13] Γ. Κακάλη, Σ. Τσιβιλής, Χ. Παναγιωτοπούλου, Α. Ασπρογέρακας, 9^ο ΠΕΣΧΜ (2013) Ε.Μ.Π. Αθήνα.