



مهندس علیرضا اسپرهم،
نویسنده اول مقاله دانشگاه
تهران

آشنایی با روش سنتز سیمان ژئوپلیمری و ویژگی‌های آن

علیرضا اسپرهم^{۱*}، امیربهادر مرادی‌خو^۲، ناصر مهربادی^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی سیستم‌های انرژی - انرژی و محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران
^۲ دانشجوی دکتری مهندسی عمران - مهندسی و مدیریت ساخت، گروه مهندسی و مدیریت ساخت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
^۳ استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: تولید سیمان پرتلند معایب عمده محیط زیستی به دنبال دارد که این مورد ۸ درصد از انتشار CO₂ جهانی (۴ میلیارد تن در سال) را تشکیل می‌دهد. از این رو نیاز به استفاده از یک جایگزین برای سیمان‌های رایج (پرتلند) ضروری به نظر می‌رسد. در سال‌های اخیر ژئوپلیمر به عنوان یک عامل سیمانی جدید و دوستدار محیط زیست، جهت جایگزینی برای سیمان پرتلند مطرح شده است. ژئوپلیمرها، پلیمرهای معدنی سرامیک ماندنی هستند که در دمای پایین عموماً زیر ۱۰۰°C، تولید می‌شوند. ژئوپلیمرها، زنجیره‌ها یا شبکه‌هایی از مولکول‌های معدنی هستند که با پیوندهای کووالانسی اتصال یافته‌اند. مواد خام بکار رفته در فرایند پلیمری شدن، به طور عمده منشاء زمین‌شناسی دارند و به خاطر همین ژئوپلیمر نامیده می‌شوند. دو روش سنتز ژئوپلیمرها بین روش‌های ایجاد شده رایج‌تر است؛ سنتز توسط محیط قلیایی (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca⁺⁺, Cs⁺ و غیره) و دیگری در محیط اسیدی (فسفریک اسید، کربوکسیلیک اسیدهای آلی)، است. تاکنون مسیر قلیایی از اهمیت بیشتری برخوردار بوده است. طیف سنجی NMR اطلاعاتی در مورد ساختار مولکولی و خصوصیت‌های پلیمری فراهم می‌کند. مشاهدات علمی نشان می‌دهد که فرایند پلیمری شدن، با چندتراکمی اولیگومرها آغاز شده و در نهایت تبدیل به ساختار پلی سیلات ۶ شامل نانوذرات منحصر به فردی (که به خوبی فرایند پلیمری شدن را طی کردند و اندازه ۵ تا ۴۰ نانومتر دارند) می‌شوند. در این مقاله تلاش شده است تا فرایند پلیمری شدن، تولیدسیمان ژئوپلیمر، مقایسه سیمان ژئوپلیمری با سیمان رایج پرتلند و در نهایت کاربردها و ویژگی‌های آن مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: ژئوپلیمر، فعال‌کننده قلیایی، منبع آلومیناسیلیکاتی، پلیمرهای معدنی.

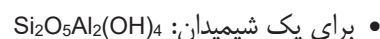
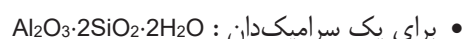
۱- مقدمه

نیاز روز افزون به استفاده از بتن به معنی نیاز به استفاده از سیمان پرتلند و نیاز به تولید بیشتر این ماده است. تولید سیمان پرتلند مستلزم مصرف منابع طبیعی و رهاسازی حجم کثیری از دی‌اکسید کربن به محیط زیست است [۱]. همچنین تولید سیمان پرتلند بعد از فولاد و آلومینیوم بیشترین مصرف انرژی را دارد و نیز وجود محدودیت‌های تولیدی خصوصاً در کشور ما، پروسه پیچیده خط تولید سیمان، احجام وسیع کارخانه‌ها و هزینه‌های هنگفت ساخت آنها، از جمله معایب سیمان پرتلند معمولی هستند. دو عیب فنی در فرایند تولید سیمان پرتلند عبارتند از:

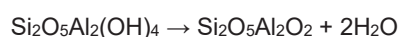
- تقریباً ۱/۵ تن مواد اولیه جهت تولید یک تن سیمان پرتلند لازم است و در این حالت تقریباً یک تن دی‌اکسید کربن در هنگام تولید، وارد محیط زیست می‌شود. بنابر این تولید سیمان پرتلند معمولی مستلزم مصرف انرژی بالا می‌باشد همچنین باعث آلودگی محیط زیست می‌شود.
- بتن ساخته شده از سیمان پرتلند در شرایط مختلف محیطی حتی شرایط نرمال و یا تحت اثر عوامل دیگر تخریب می‌گردد. ترک خوردگی و فرسایش عوامل موثر در رفتار بتن و بهره‌برداری از آن در خلال عمر بتن می‌باشند.

از سوی دیگر، تغییرات اقلیمی ناشی از پدیده گرمایش جهانی به یکی از جدی‌ترین نگرانی‌های محیط زیستی در سراسر جهان تبدیل شده است. علت اصلی پدیده گرمایش جهانی انتشار گازهای گلخانه‌ای

است و در میان گازهای گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن با میزان انتشار ۶۵ درصد، بیشترین نقش را در پدیده گرمایش جهانی دارد [۲]. همچنین فرآیند تولید سیمان پرتلند عامل تولید ۵ تا ۷ درصد از کل میزان انتشار جهانی گاز دی‌اکسید کربن است [۳]. طبق آمار موجود سالانه تا ۴ میلیارد تن دی‌اکسید کربن در سراسر دنیا توسط کارخانه‌های تولید سیمان تولید و به جو وارد می‌شود [۴]. بنابراین با توجه به مشکلات مطرح شده می‌توان به دنبال ماده‌ای دیگر جهت جایگزین نمودن سیمان پرتلند در بتن گشت. به همین جهت، تحقیق و توسعه در زمینه‌ی ژئوپلیمرها در حال حاضر تولد دوباره‌ای را تجربه می‌کند. ژئوپلیمرها، پلیمرهای معدنی سرامیک مانند هستند که در دمای پایین عموماً زیر ۱۰۰°C تولید می‌شوند. ژئوپلیمرها، زنجیره‌ها یا شبکه‌هایی از مولکول‌های معدنی هستند که با پیوندهای کووالانسی اتصال یافته‌اند. از آنجایی که این‌ها پلیمر هستند، باید توسط اصطلاحات پلیمری ارجاع داده شوند، که بسیار متفاوت با اصطلاحات مرسوم است که توسط سرامیکدان‌ها به کار می‌روند. به عنوان مثال، فرمول یک ماده معدنی عمده در خاک رس یعنی کائولینیت^۱ به صورت زیر است:



از نقطه نظر ژئوپلیمر، $[\text{Si-O-Al}(\text{OH})_2]_n$ را به صورت گروه‌های جانبی هیدروکسیل آلومینیوم کووالانسی که از ماکرومولکول پلی (سیلوکسو) هگزآگونال $[\text{Si-O}]_n$ منشعب شده است، نوشت. این رویکرد پلیمری پیامدهای عمیقی با در نظر گرفتن درک بهتری از روندهای ژئوپلیمریزه شدن، دارد. به طور خاص، متاکائولن^۲ در نتیجه هیدروکسیل زدایی^۳ گروه‌های OH- در کائولینیت مطابق واکنش زیر حاصل می‌شود:



مولکول واکنش پذیر شامل دو اکسید آلومینو-سیلیکات ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_2$) است که عبارتند از: $[\text{Si-O-Al=O}]_n$ و $[\text{Si-O-Al-O}]_n$. این اشاره به واکنش پذیری قوی دارد، که برخلاف روش نوشتاری مرسوم به صورت $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ است. برای سنتز سیمان ژئوپلیمری نیاز به مواد خام اولیه به عنوان منبع آلومیناسیلیکاتی^۴ می‌باشد که این مواد اولیه عبارتند از: مواد معدنی تشکیل دهنده سنگ‌ها (آلومینو-سیلیکات‌ها)، سیلیس آمورف (بی‌شکل) و محصولات جانبی صنعتی (آلومینو-سیلیکات‌ها) مانند خاکستر بادی ذغال سنگ^۵، خاکستر کوره انفجار^۶. این مواد خام اولیه به صورت شیمیایی از طریق دو روش سنتزی متفاوت واکنش می‌دهند: در محیط قلیایی با هیدروکسیدهای (Na,K) و سیلیکات‌های قلیایی محلول که انواع پلی (سیلیکات‌ها)، پلی (سیلوکسو)، پلی (سیلیکو-آلومینات‌ها) و پلی (سیلات) را حاصل می‌کند، و دیگری در محیط اسیدی (با فسفریک اسید) که انواع پلی (آلومینو-فسفو) را تولید می‌کند [۵، ۶].

۲- پیشینه تاریخی

در سال ۱۹۷۲، تیم سرامیک‌دان فرانسوی Jean Paul Latapie و Michel Davidovics که در تولیدکننده کاشی‌های سرامیکی Cerabati کار می‌کردند، تایید کردند که کاشی‌های سرامیکی مقاوم به آب می‌توانند در دمای پایین‌تر از ۴۵۰°C یعنی بدون حریق ساخته شوند. آنها این اطلاعات تکنیکی را در یک مقاله که توسط یک موسسه سرامیکی فرانسوی Soci'et'e Fran,caise de C'eramique انجام شده بود، یافتند. یکی از اجزاء خاک رس یعنی کائولینیت، با سود سوزآور در دمای ۱۵۰°C واکنش می‌دهد. در حقیقت، کاربرد صنعتی این واکنش کائولینیت با قلیا در صنعت سرامیک در سال ۱۹۳۴۱ توسط Niels Olsen [۷] آغاز شد و بعداً در سال ۱۹۶۴ توسط Berg و همکارانش در سال ۱۹۷۰ [۸] که یک تیم روسی بودند، دوباره اختراع شد، اما بدون اجرای موفق صنعتی. پیشتر، Flint و همکاران در سال ۱۹۴۶ [۹]، فرآورده‌های مختلفی را که برای استخراج آلومینا از خاک رس و بوکسیت‌های (هیدروکسید آلومینیوم آهن‌دار) با میزان سیلیس بالا شروع کردند، توسعه دادند. یک مرحله میانی در فرآیند

¹ Kaolinite

² Metakaolin

³ Dehydroxylation

⁴ Aluminosilicate

⁵ Fly Ash

⁶ Blast Furnace Slag

استخراج شامل رسوب یک ترکیب سودالیت مانند بود. Borchert و همکاران در سال ۱۹۴۹ [۱۰] هیدروسودالیت ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) را از طریق واکنش کائولینیت در محلول غلیظ NaOH در دمای 100°C تهیه کردند. Howell در سال ۱۹۶۳ [۱۱] ژئولیت نوع A را با استفاده از کائولین کلسینه شده (متاکائولن) به جای کائولینیت که باعث جلوگیری از تشکیل هیدرو سودالیت می‌شود، به دست آورد. با مطالعه مقالات علمی و ثبت اختراع که شامل سنتز ژئولیت‌ها و غربال‌های مولکولی - اساسا در قالب پودر - که در دهه ۱۹۴۰ و ۱۹۵۰ توسعه یافت (جدول ۱)، منجر به توسعه سیلیکو-آلومینات آمورف تا نیمه بلورین و سه بعدی، (پلیمرهای معدنی که ناشی از ژئوشیمی یا ژئوسنتز است) شد. ژئوپلیمر برای اولین بار در سال ۱۹۷۸ میلادی توسط Davidovits شیمیدان برجسته فرانسوی، به عنوان بایندهای جدیدی از خانواده پلیمرهای معدنی معرفی شد. واژه ژئوپلیمر از دو بخش ژئو به معنی وابسته به زمین و معدنی و پلیمر که به نوع واکنش این نوع سیمان اشاره دارد، تشکیل شده است. وی همچنین استفاده از نام poly(sialate) را برای شناسایی شیمیایی ژئو پلیمرها پیشنهاد کرد که poly پیشوند نشان دهنده پلیمر است و sialate نیز عبارت اختصاری برای زنجیره silicon-oxo-aluminate است [۱۲-۱۵].

جدول ۱- نقاط عطف در شیمی آلومیناسیلیکات (ژئوپلیمرها)

	Zeolite molecular sieve	Alkali-activation (slag)	Hydrosolidate (kaolin)	Geopolymer
1930			1934: Olsen (Netherland)	
1940	1945: Barrer (UK)	1940: Purdon (Belgium)	1945: US Bureau of Standard (USA) 1949: Borchert, Keidel (Germany)	
1950	1953: Barrer, White (UK) 1956: Milton (USA)	1953: Trief Cement (USA) 1957: Glukovsky (Ukraine) soil-silicate concrete		
1960			1963: Howell (USA) 1964: Berg et al. (USSR) 1969: Besson et al. (France)	
1970			1972: Davidovits (France) Siliface Process	1976: Davidovits (IUPAC terminology) 1979: Davidovits (France) Geopolymer

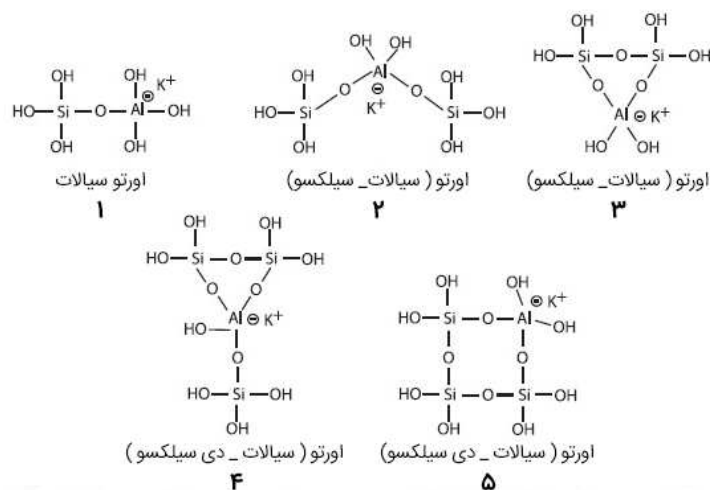
۳- روند گیرش و سخت شدن ژئوپلیمرها:

وقتی منبع آلومینوسیلیکاتی در تماس با محلول قلیایی قرار می‌گیرد، حل شده و ایجاد کمپلکس‌های Al و Si شروع می‌شود. مقدار حل شدن به غلظت محلول قلیایی، کاتیونی فلز قلیایی، سرعت هم‌زدن، مدت زمان حل شدن، ساختار و آنالیز شیمیایی منبع آلومیناسیلیکاتی بستگی دارد. در میان این عوامل ویژگی‌های منبع آلومیناسیلیکاتی و غلظت محلول قلیایی اهمیت بیشتری دارد. بعد از حل شدن ذرات آلومیناسیلیکاتی از سطح‌شان، جوانه‌زنی ژل آغاز می‌شود و کمپلکس‌های Al و Si به داخل فاز ژل نفوذ می‌کنند. به این ترتیب غلظت کمپلکس‌های Al و Si در سطح ذرات آلومینوسیلیکاتی کاهش یافته و بنابراین حل شدن Al و Si بیشتر می‌شود. حین مرحله نفوذ، زمان و شدت هم‌زدن از عوامل تاثیرگذار می‌باشند. به طوری که هر قدر زمان حل شدن طولانی تر و هم‌زدن شدیدتر باشد حل شدن کمپلکس‌های Al و Si از سطح شکست سد کینتیکی میان ذرات ماده اولیه و فاز ژل بیشتر شده و نفوذ کمپلکس‌های Al و Si نسبت به پلیمریزاسیون کمپلکس‌های Si ارجحیت پیدا می‌کند. بنابراین چگالش کمپلکس‌های Si و Al و حل شدن و نفوذ این کمپلکس‌ها از منبع آلومیناسیلیکاتی به صورت هم‌زمان صورت می‌گیرد. عوامل موثر بر مرحله چگالش دما، pH و اندازه کاتیون می‌باشند. دمای بالاتر، pH بالاتر یا غلظت بیشتر محلول قلیایی و کاتیون فلز قلیایی با اندازه اتمی بزرگتر چگالش را سریع‌تر می‌کند. در مرحله سخت شدن با وجود اینکه هیچ نوع تحرکی بین ذرات صورت نمی‌گیرد ولی حل شدن و نفوذ میان سطح ذرات و فاز ژل می‌تواند رخ دهد.

ژئوپلیمرها بعد از روند گیرش، واحدهای مولکولی (یا گروه‌های شیمیایی) زیر راتشکیل می‌دهند که در حال حاضر در تحولات صنعتی بیشماری مورد مطالعه و اجرا قرار گرفته‌اند:

مهمترین مشارکت در رابطه با این مسئله، مقاله نوشته شده توسط North و همکاران در سال ۲۰۰۰ است [۲۱]. با استفاده از طیف سنجی ^1NMR مربوط به Si و Al، آنها به حضور گروه‌های حل شونده با اتصال دهنده‌های سیلات Si-O-Al در محلول‌های غلیظ مشکوک شدند. یک پیشرفت عمده در تحقیقات آنها این بود که مطالعه آنها در دمای پایین، 5°C و پایین‌تر، صورت می‌گرفت. در حقیقت، کشف شد که پلیمری شدن اولیگو-سیلات‌ها در مقیاس زمانی حدوداً ۱۰۰ میلی ثانیه، یعنی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر سریع‌تر از پلیمری شدن اورتوسیلیکات صورت می‌گیرد. در دمای اتاق یا بالاتر، واکنش خیلی سریع است که با تجهیزات معمولی قابل شناسایی نیست. آنها KOH را انتخاب کردند در حالی که در مطالعات قبلی خود از NaOH استفاده کرده بودند، زیرا محلول غلیظ KOH آلومینو-سیلیکات مقاومت طولانی‌تری در مقابل انعقاد (ژله‌ای شدن) نسبت به هم‌تای NaOH خود دارد. به دلیل سیگنال بسیار ضعیف Si، آزمایشات NMR می‌بایست تا سه روز اجرا شود تا طیف‌های دقیق مشخصی به دست آید. آنها با موفقیت پنج گونه حل شونده را شناسایی کردند که در شکل ۲ نشان داده شده است، یعنی دو مولکول خطی و سه حلقه:

- یک اورتو-سیلات $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al(OH)}_3$ برای نسبت Si به Al برابر با یک
- یک اورتو (سیلات-سیلوکسو) خطی $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Si(OH)}_2\text{-O-Al(OH)}_3$ ، یک اورتو (سیلات-سیلوکسو) حلقوی برای نسبت Si به Al برابر با دو
- دو اورتو (سیلات-دی سیلوکسو) حلقوی برای نسبت Si به Al برابر با سه



شکل ۲- پنج اولیگومر اورتوسیلیات جدا شده در محلول‌های KOH [۲۱].

۲-۳- چارچوب‌های سه بعدی ژئوپلیمر، میکروساختار، نانوذرات

پلیمر یک ماکرومولکول با ابعاد و وزن مولکولی مشخص است. این دو مقدار کلیدی از طریق چندین روش فیزیکی مکمل که یا در حالت جامد (میکروسکوپ الکترونی^۲) و یا در محلول (پراکندگی نور^۳) کار می‌کنند، تعیین می‌شوند. از سوی دیگر، ژل، یک ترکیب آمورف را بیان می‌کند. Kriven در سال ۲۰۰۳ [۲۲]، از TEM^۴ (میکروسکوپ الکترونی عبوری) استفاده کرد تا میکروساختار ژئوپلیمرهای از نوع پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو) کاملاً واکنش داده را بررسی کند. که این شامل نانوذرات با ابعاد ۵-۱۵ نانومتر ($5-15 \text{ \AA}$) است که توسط نانوحفرات جدا شده‌اند، ویژگی که دامنه نظم آن ۱۰-۳ نانومتر است (شکل ۳). تیم Kriven به خصوصیات نانومتخلخل و میکروساختار اسفنج مانند یک ناحیه‌ای از ژئوپلیمر کاملاً واکنش داده، دست یافتند. آنالیزهای EDS^۵ و TEM از این نواحی کاملاً واکنش داده نشان داد که میکروشیمی مربوط به نسبت Si/Al برابر با ۲ که مربوط به پلی (سیلات-سیلوکسو) می‌باشد، به طور مرتب مشاهده می‌شود.

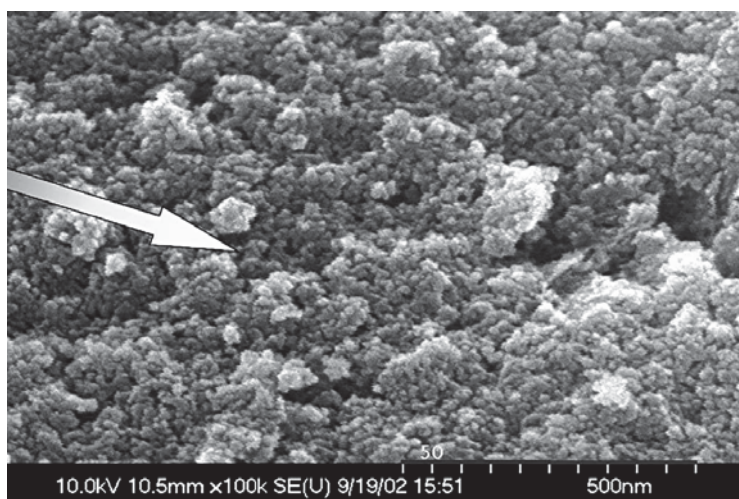
¹ Nuclear Magnetic Resonance

² Electron Microscopy

³ Light-Scattering

⁴ Transmission Electron Microscopy

⁵ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



شکل ۳- مایسل^۱ نانو ذره‌ای یا ژئوپلیمری، (نقطه‌ای) که توسط پیکان مشخص گردیده [۲۲].

سپس نمونه‌های در دمای اتاق به آرامی به مدت ۴ ساعت تا دمای 1000°C گرم شدند. میکروساختار در سایز نانو بعد از رسیدن به دمای 1000°C و تثبیت بعدی در کوره تقریباً تا دمای 990°C همچنان پایدار بود. پراکندگی ناحیه انتخاب شده، نشان داد که نواحی کاملاً واکنش داده همچنان آمورف هستند. هیچ شاهی مبنی بر سخت شدن (رسوب دادن) و "رشد دانه‌ای"^۲ مشاهده نشد. نانوذرات، یک ویژگی خاصی از ماتریس ژئوپلیمر را نشان می‌دهند و ابعاد آنها، حضور ماکرومولکول با اندازه مشخص و بنابراین با وزن مولکولی مشخص را پیشنهاد می‌دهد. Sindhunata و همکارانش در سال ۲۰۰۶ [۲۳] میکروساختار ماتریس ژئوپلیمر مبتنی بر خاکستر بادی را بررسی کردند و دریافتند که ساختار آن مشابه نانوذرات آلومینوسیلیکات با ابعاد ۵-۲۰ نانومتر است، که به هم متصل شده‌اند و حفرات و کانال‌هایی در سایز نانو تشکیل می‌دهند، همان گونه که Kriven و همکارانش در سال ۲۰۰۳ برای ژئوپلیمر پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو) گزارش دادند. تجمع این نانوذرات یا ذرات منفرد، ماتریس ژئوپلیمر را تشکیل می‌دهد که گاهی اوقات تحت عنوان ذرات رسوب داده شده نامیده می‌شوند و ابعاد آنها مشابه آن مایسل‌هایی است که از مولکول‌های سورفکتانت^۳ تشکیل شده‌اند، که از خودتجمعی مولکول‌های سورفکتانت کوچک در آب ناشی می‌شوند. با این حال، پایداری دمایی نانوذرات ژئوپلیمر به شدت از حضور ابر مولکول‌ها پشتیبانی می‌کند. به عبارت دیگر، این به نفع مدل پلیمری است.

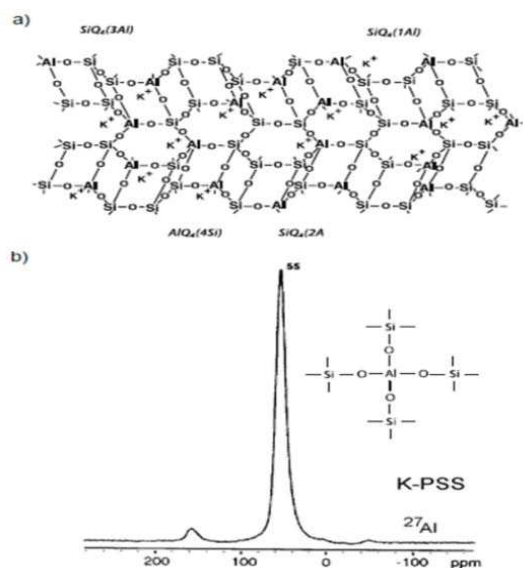
هسته این ژئوپلیمرهای نانوذره‌ای، از چارچوب‌های آلومیناسیلیکات ساخته شده است که مشابه همان مواد معدنی تشکیل دهنده سنگ است. با این حال، تفاوت‌های عمده‌ای وجود دارد. Davidovits در سال ۱۹۹۴، یک مدل ساختار نظری برای پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو)، $(\text{K})-(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ ، شبیه‌سازی کرد که با طیف NMR سازگار بود (شکل ۴a). در شکل ۴a علاوه بر اینکه حضور آب را در ساختار نمایش نمی‌دهد، نشان دهنده این واقعیت است که طیف سنجی- 30 AL-MAS NMR از کل سدیم، پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو)، مربوط به تغییرات شیمیایی $\text{Al}([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$ ، در محدوده ۵۵ ppm بوده و از طرف دیگر برابر با طیف نمایش داده شده در شکل ۵ b می‌باشد. این موضوع بیانگر این است که آلومینیوم از نوع AlQ_4 (4Si) می‌باشد و به صورت تتراهدرال کوئوردینه شده، یا بطور دقیقتر، چهار ظرفیتی است. عدم وجود هرگونه رزونانس دیگر و پیک بسیار باریک در ۵۵ ppm وجود هر واحد ساختمانی منفرد باقی مانده با جرم مولکولی پایین، مانند دیمرها و تری‌مرها را رد می‌کند [۲۴].

سدیم، پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو)، سیلیکواتومینات‌هایی با چارچوب‌های سه بعدی واقعی با واحدهای ساختاری پلیمری هستند. آب تنها در دمای زیر ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد حضور دارد، که اساساً به شکل گروه‌های OH- مرتبط با گونه‌های $\text{SiQ}_2(2\text{Si}, 2\text{OH})$ و $\text{SiQ}_3(3\text{Si}, 1\text{OH})$ می‌باشند (شکل ۵) [۲۰].

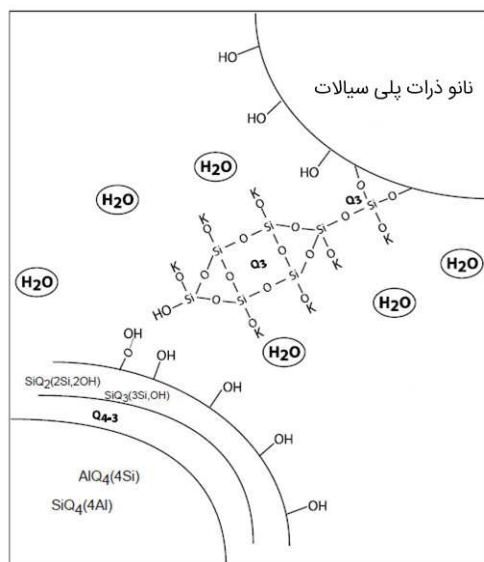
¹ Micelle

² Grain growth

³ Surfactant

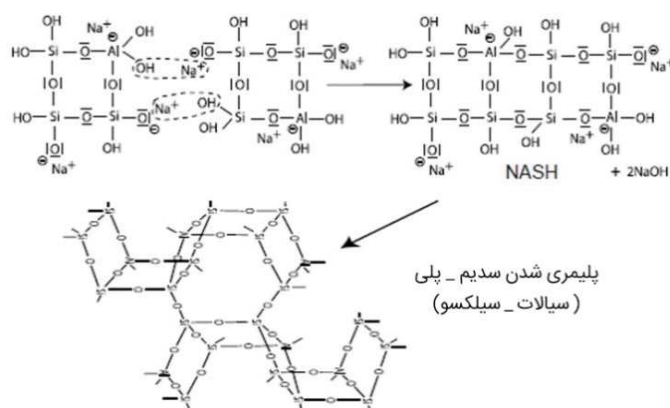


شکل ۴- (a) چپ. مدل ساختاری سه بعدی برای پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو) کاملاً واکنش داده. [۲۴]
(b) راست. طیف ^{27}Al MAS-NMR [۱۴] برای پتاسیم-پلی (سیلات-سیلوکسو) K-PSS [۲۰].



شکل ۵- ساختار ساده شده‌ای از ذرات پتاسیم-نانو-پلی (سیلات) با مولکول سیلوکسونات بین ذرات [۲۰].

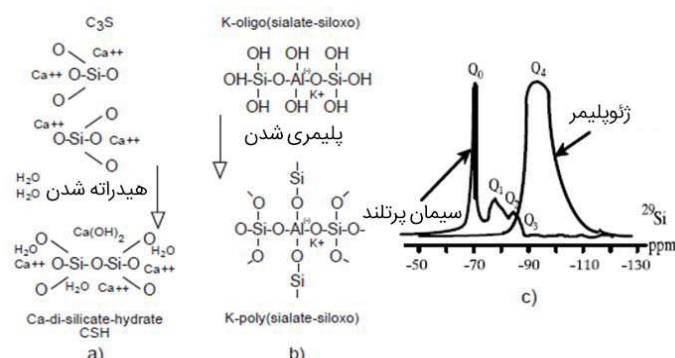
این گروه‌های OH- اساساً بر روی سطح نانوذرات واقع شده‌اند، و هر ذره با تعدادی آب پیوند داده شده به صورت فیزیکی و تعدادی مولکول‌های هیدراته سیلوکسونات احاطه شده است. با این وجود، دانشمندانی که روی کاربردهای دما-پایین مانند سیمان‌ها و مدیریت زباله کار می‌کنند، سعی می‌کنند به طور دقیق هیدراتاسیون، کاتیون و مولکول‌های آب را مانند سیمان پورتلند مشخص کنند. یک مدلی که ابتدا توسط Barbosa و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۲۵] و Rowles در سال ۲۰۰۴ [۲۶] پیشنهاد شد، فقط ژئوپلیمری که به صورت ناقص واکنش داده است را نشان می‌دهد. فرایند ژئوپلیمریزه شدن که در شکل ۶ نشان داده شده است. با تراکم اولیگومر به مولکول کوچک روبان مانند آغاز می‌شود. این مرحله حد واسط، چندین گروه Si-OH را با یکدیگر با مولکول H_2O و همچنین با NaOH آزاد درگیر می‌کند که در نتیجه‌ی ژئوپلیمریزه شدن، می‌باشد. NASH (سدیم-آلومینو-سیلیکات-هیدرات) یا KASH (پتاسیم-آلومینو-سیلیکات-هیدرات) از سوی برخی از دانشمندان سیمان ابداع شده و به ساختار نهایی ژئوپلیمر تعمیم یافته است. NaOH آزاد به طور کامل در حین مرحله پلی متراکم شدن به شبکه سه بعدی مصرف می‌شود.



شکل ۶- پلیمری شدن با تشکیل اولیگو-سیلات-هیدرات واسطه، سمت راست بالا، این مولکول هیدراته، به یک شبکه ژئوپلیمر سه بعدی کاملاً واکنش داده پلی متراکم می شود [۲۶].

۴- مقایسه ساختار شیمیایی سیمان پرتلند و سیمان ژئوپلیمری

یک جنبه مهم در طول پلیمری شدن که تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات مکانیکی و شیمیایی بتن ساخته شده از ژئوپلیمر دارد، آب است. آب کارائی خمیر اولیه ژئوپلیمر را تسهیل می کند ولی در ساختار ژئوپلیمر حاصل گنجانده نشده است. بنابراین، آب در واکنش های اصلی شیمیایی نقش ندارد اما در عوض، در طی عمل آوری به وسیله حرارت و خشک شدن پس از آن، دفع می شود. این در تضاد با واکنش های هیدراتاسیون است. زمانی که سیمان پرتلند با آب مخلوط می شود، فرایند هیدراتاسیون رخ داده و در نهایت منجر به تشکیل سیلیکات کلسیم هیدراته و هیدروکسید کلسیم می شود [۲۷]. تفاوت عمده بین ژئوپلیمرها و سیمان پرتلند این است که مکانیسم سخت شدن آن از طریق هیدراتاسیون صورت نمی گیرد، بلکه با واکنش پلیمریزاسیون در یک زمان کوتاه اتفاق می افتد، در حالی که هیدراتاسیون سیمان اصولاً تا یک ماه ادامه دارد و تا یک سال کامل می شود. ژئوپلیمریزاسیون واکنشی بین کاتیون های شیمیایی جهت تشکیل سیلیکات آلومینیم است. اتم های سیلیسیم و آلومینیوم با یکدیگر واکنش داده و مولکول هایی را تشکیل می دهند که از لحاظ شیمیایی و ساختاری مشابه مواد چسبنده در سنگ می باشند. بنابراین تکنولوژی تولید سیمانی را در نظر بگیرید که در آن سنگ آهک به کار نرفته است و در عوض سیلیکات آلومینیوم به کار می رود [۲۸]. شکل ۷ دو سیستم (سخت شدن سیمان پرتلند و ژئوپلیمر) را به لحاظ ساختار شیمیایی مقایسه می کند و نیز، در سمت چپ، سخت شدن سیمان پورتلند از طریق هیدراتاسیون ساده و در مرکز، سخت شدن (تنظیم) سیمان ژئوپلیمری از طریق پلی تراکمی و در طرف راست، طیف های Si NMR متناظر نمایش داده شده است.



شکل ۷- شیمی سیمان پرتلند در مقایسه با شیمی سیمان ژئوپلیمری. (a) سخت شدن سیمان پرتلند از طریق هیدراتاسیون ساده و تبدیل کلسیم سیلیکات به کلسیم دی سیلیکات هیدرات (CSH) و آهک Ca(OH)_2 ؛ (b) سخت شدن سیمان ژئوپلیمری از طریق پلی تراکمی پتاسیم الیگو- (سیلات-سیلوکسو) به شبکه اتصال یافته پتاسیم پلی (سیلات-سیلوکسو)؛ (c) طیف های Si

[۲۹].NMR

طیف Si NMR به طور واضح نشان دهنده تفاوت در ساختار مولکولی است. برای پرتلند، در سیلیکات کلسیم هیدراته (CSH)، واحد سیلیکون برای مونومرهای کلسیم سیلیکات از نوع $Si(Q_0)$ و همچنین مقدار کمی از اولیگومر کلسیم سیلیکات از انواع $Si(Q_1)$ و $Si(Q_2)$ هستند. در مقابل، برای ژئوپلیمر، ساختار به یک سیلیکو-آلومینات (یک شبکه‌ی سه بعدی از نوع پتاسیم-پلی(سیلات-سیلوکسو) که در آن واحد سیلیکون از نوع $Si(Q_4)$ می‌باشد، پلیمریزه می‌شود [۲۹، ۳۰].

۵- کاربردها و خواص ژئوپلیمرها

هر منبع سیلیس و آلومینا که بتواند در یک محلول قلیایی حل شود، می‌تواند به عنوان پیش ماده ژئوپلیمر و پلیمری شدن، عمل کند. متاکاژولن، تولید شده توسط کلسیون کاژولن در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد، اغلب برای تولید ژئوپلیمرها استفاده می‌شود [۳۱]. Xu و همکاران در سال ۲۰۰۰ [۳۲]، ۱۶ ماده معدنی طبیعی آلومیناسیلیکاتی را به عنوان مواد منبع بالقوه برای تولید ژئوپلیمرها مورد مطالعه قرار دادند. از جمله خواص این مواد مقاومت حرارتی بالا و مواد اولیه فراوان در طبیعت نسبت به سیمان های معدنی می‌باشد. مزیت مهم ژئوپلیمرها نسبت به پلیمرهای آلی مقاومت بالاتر در برابر حرارت و آتش می‌باشد. بنابراین می‌توان از آنها به عنوان جایگزین پلیمرهای آلی در مواردی که نیاز به مقاومت بالا در برابر آتش و حرارت باشد استفاده کرد [۳۳-۳۵].



شکل ۸- استفاده از ژئوپلیمر در ساخت پانل‌های مقاوم در برابر حریق [۳۴].

جدول ۲- کاربردهای ژئوپلیمر برای نسبت های مختلف Si/Al [۳۶].

کاربرد	Si/Al
آجرها، سرامیک‌ها، مواد ضد آتش	۱
سیمان‌های دی‌اکسید کربن پایین، نگهدارنده‌های باطله‌های سمی و مواد رادیواکتیو	۲
کامپوزیت‌های مقاوم در مقابل حرارت، تجهیزات ریختگری، کامپوزیت‌های فایبرگلاس	۳
آب بندهای صنعتی	>۳

در سال‌های اخیر، مواد ژئوپلیمری به دلیل چگالی پایین، هزینه کم، سنتز آسان و سازگاری با محیط زیست مورد توجه قرار گرفته اند. این مواد جهت سنتز به دمای نسبتاً پایینی نیاز داشته و به همین خاطر گاز دی‌اکسید کربن کمتری آزاد می‌کنند، به عبارتی

با تولید سیمان ژئوپلیمری می‌توان میزان گاز CO_2 ، 60 الی 80 درصد کاهش داد. ویژگی‌های ذکر شده باعث می‌شود که این مواد جایگزین مناسبی برای سیمان پرتلند معمولی در شاخه‌های مختلف مهندسی عمران نظیر پل سازی، هیدرولیک، نظامی و شبکه های زیرزمینی باشد [37-40]. ژئوپلیمرها حتی می‌توانند کاربردهایی را به عنوان مواد زیستی داشته باشند. از آنها برای کاربردهای ایمپلنت استفاده شده است، از خصوصیات آنها می‌توان به تمایل کم انتقال یونی اشاره کرد [41]. ژئوپلیمرها با مخلوط کردن یک ماده اولیه پودر شده با محلولهای قلیایی (KOH یا NaOH) و سیلیکات سدیم تولید می‌شوند. به عنوان مثال، زمانی که سرباره فرونیکل به عنوان ماده خام استفاده می‌شود، ترکیب سرباره 82٪، آب 6٪، 3٪ KOH و 9٪ Na_2SiO_3 برای تولید ملات همگن پیشنهاد می‌شود. سپس خمیر همگن بدست آمده را در قالب ریخته می‌شود. در بیشتر موارد نمونه‌ها را مدت کوتاهی در دمای اتاق، قبل از پخت قرار می‌دهند و در صورت لزوم، تا دمای حداکثر 80 درجه سانتیگراد به مدت 1 یا 2 روز عمل آوری حرارتی می‌شوند. سپس نمونه‌ها به مدت 7 یا 28 روز در قالب می‌مانند، تا شاهد توسعه و افزایش پیوندهای ساختاری باشیم. ژئوپلیمرها به سرعت سخت می‌شوند و مقاومت اولیه بالایی دارند در حالی که مقاومت فشاری 28 روزه نهایی ممکن است به 100 مگاپاسکال برسد و یا از آن فراتر رود. تخلخل آنها می‌تواند از سیمان‌ها یا ملات‌ها کمتر باشد و بنابراین خصوصیات مکانیکی برتری رادار می‌باشند. ساختار نهایی و خصوصیات فیزیکی آنها به چندین پارامتر، مانند محتوای آب، اندازه ذرات، تاریخچه حرارتی، محتوای فلزات قلیایی و درجه شکل گیری بستگی دارد. ژئوپلیمرها نفوذپذیری مشابه سیمان پرتلند 9-10 سانتی متر بر ثانیه، انبساط کم مواد قلیایی، انقباض کم، مقاومت عالی در برابر اسیدها، سولفات‌ها، خوردگی و سیکل های ذوب و یخ‌زدگی را نشان می‌دهند [42-47].

6- نتیجه گیری

ژئوپلیمریک ماکرومولکول معدنی با اندازه و ساختار مولکولی مشخصی می‌باشد. ژئوپلیمرهای نوع (سدیم، پتاسیم)-پلی (سیلات) و (سدیم، پتاسیم)-پلی (سیلات-سیلوکسو)، شامل نانوذرات ابتدایی منحصر به فردی با ابعاد 5 تا 40 نانومتر (50 تا 400 آنگستروم) می‌باشند که توسط نانو حفراتی در محدوده 3 تا 10 نانومتر جدا شده‌اند. ساختار این نانوذرات نتیجه یک مکانیسم شیمیایی بسیار دقیق است که شامل پیوند کووالانسی، ترویج و تولید مواد سرامیک مانند می‌باشند. با این حال، ترتیب این نانوذرات که ماتریس ژئوپلیمر را تشکیل می‌دهند، خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی مواد سرامیک مانند را که در انواع مختلف استفاده می‌شوند، کنترل می‌کنند. برخی از کاربردهای ژئوپلیمر همچنان در حال گسترش هستند، در حالی که برخی دیگر در حال حاضر صنعتی و به بازار عرضه می‌شوند. از سیمان و بتن‌های ژئوپلیمری می‌توان بعنوان یک جایگزین مناسب برای مصالح ساختمانی و بتن مصرفی نام برد. خواص فیزیکی و شیمیایی بتن‌های ساخته شده از فناوری ژئوپلیمریزاسیون برتری مناسبی نسبت به سایر بتن‌های ساخته شده از سیمان پرتلند دارند. در مقابل سیمان پرتلند، اکثر سیستم‌های ژئوپلیمر، به مواد معدنی طبیعی پردازش شده و پسماندها و محصولات جانبی صنعتی تکیه می‌کنند، تا عوامل اتصال دهنده را فراهم کنند. بنابراین باعث کاهش قابل توجه انرژی و CO_2 در بخش صنعت ساخت و ساز می‌شوند. برای بهبود فناوری و تقویت پتانسیل آن در کاربردهای تجاری به مطالعات بیشتری نیاز است.

مراجع

- [1] Davidovits, J. "Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries," World Resource Review, Vol. 6(2), (1994), 263-278.
- [2] McCaffrey, R. "Climate Change and the Cement Industry," Global Cement and Lime Magazine (Environmental Special Issue), (2002), 15-19.
- [3] Alzeer, M., and MacKenzie, K. "Synthesis and mechanical properties of novel composites of inorganic polymers (geopolymers) with unidirectional natural flax fibres (phormium tenax)," Applied Clay Science, Vol. 75, (2013), 148-152.
- [4] Yusuf, M.O., Johari, M.A M., Ahmad, Z.A., and Maslehuddin, M. "Strength and microstructure of alkali-activated binary blended binder containing palm oil fuel ash and ground blast-furnace slag," Construction

- and Building Materials, Vol. 52, (2014), 504-510.
- [5] Davidovits, J. "Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin: A critical review of published scientific papers," In: 41st Int'l Conf & Expo on Advanced Ceramics & Composites (ICACC 2017), Daytona Beach, Florida, USA.
- [6] Temuujin, J., Rickard, W., Lee, M. and van Riessen, A. "Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings," J Non-Cryst Solids, Vol. 357, (2011), 1399-1404.
- [7] Olsen, N., "Process for hardening clay at low temperature, in German," German Patent 600, 1934; 327.
- [8] Berg, L.G., Demidenko, B.A., Remiznikova, V.A. and Nizamov, M.S., "Unfired finishing building materials based on kaolin," Stroitel'nye Materialy, Vol. 10, (1970) 22.
- [9] EP, F. and WF, C., "Extraction of alumina from clays and high-silica bauxites," Journal of research of the National Bureau of Standards, Vol. 36, (1964), 63-106.
- [10] Borchert, W., Keidel, J., Heidelb. Beitr. Z., Min. U. Petr., (1949), Vol.1, 2.
- [11] Howell P.A., US Patent 3, 1963; 114, 603.
- [12] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S. and Lukey, G.C., "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers," Chemical Engineering Journal, Vol. 89(1-3), (2002), 63-73.
- [13] Davidovits, J., "Soft Mineralurgy and Geopolymers. In proceeding of Geopolymer 88 International Conference," the Université de Technologie. Compiègne, France, 1988.
- [14] Davidovits, J., "Geopolymer Chemistry and Properties," Paper presented at the Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1988.
- [15] Davidovits, J., "Geopolymers: inorganic polymeric new materials," Journal of Thermal Analysis and calorimetry, Vol. 37(8), (1991), 1633-1656.

[۱۶] شوش، م و عقاب، ف.، سیمان ژئوپلیمر، چهل و هفتمین کنفرانس مدیران تولید و بهینه سازی کارخانجات سیمان کشور، یزد، ایران، ۱۳۸۸.

- [17] Davidovits, J., "Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry," In: Davidovits J, ed. Proc. of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 2005.
- [18] Sakulich, A.R., Sean Miller, S. and Barsoum, M.W., "Chemical and microstructural characterization of 20-month-old alkali-activated slag cements," J Am Ceram Soc, Vol. 93, (2010) , 1741-1748 .
- [19] Vickers, L., van Riessen, A. and Rickard, W.D.A., "Fire-Resistant Geopolymers", (Springer, 2015).
- [20] Davidovits, J., "Geopolymer chemistry and properties. In: Geopolymer '88 Proceedings," 1998, 25-48.
- [21] [North, M.R. and Swaddle, T.W., "Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions," Inorg. Chem, Vol. 39, (2000), 266-2665.
- [22] Kriven, W.M., Bell, J. and Gordon, M., "Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites," Ceram. Trans, Vol. 153, (2003), 227-250.
- [23] Sindhunata, van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C. and Xu, H., "Effect of curing temperature and silicate concentration on flyash- based geopolymerization," Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 45, (2006), 3559-3568.
- [24] Davidovits, J., "Properties of geopolymer cements," In: proceedings of 1st Int. Nat. conference on alkaline cements and concretes. SRIBM, kiev (Ukraine), 1994, 131 - 149 .
- [25] Barbosa, V.F.F, MacKenzie, K.J.D. and Thaumaturgo, C., "Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica. sodium polysialate polymers," Int.J. Inorg. Mater, Vol. 2, (2000), 309- 17 .
- [26] Rowles, M.R., "The structural nature of aluminosilicate inorganic polymers: A macro to nanoscale study," PhD Thesis, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2004.
- [27] Davidovits J., "Geopolymer chemistry and applications," 2nd ed. Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France; 2008.

[۲۸] بحرینی، و، و ضیغمی، ا.، بتن‌های ژئوپلیمری خواص و کاربردها، اولین کنفرانس ملی مصالح و سازه‌های نوین در

مهندسی عمران، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، ایران، ۱۳۹۱.

- [29] Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. and Grimmer, A.R., "Structural studies of silicates by solid-state highresolution ^{29}Si NMR," J. Am. Chem. Soc, Vol. 102, (1980), 4889-4893 .
- [30] Davidovits, J., "Geopolymer Chemistry and Applications," 2nd, 3rd and 4th edition, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, 2008 .
- [31] Kamseu, E., Rizzuti, A., Leonelli, C. and Perera, D., "Enhanced thermal stability in K_2O -metakaolin-based geopolymer concretes by Al_2O_3 and SiO_2 fillers addition," J Mater Sci, Vol. 45, (2010), 1715-1724.
- [32] Xu, H. and van Deventer, J.S.J., "The geopolymerisation of aluminosilicate minerals," Int J Miner Process, Vol. 59, (2000), 247-266.
- [33] Lyon, R., "Fire resistant aluminosilicate composites," Fire and Materials, Vol. 21, (1997), 67-73.
- [34] Van Jaarsveld, J.G.S. and Van Deventer J.S.J., "The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals," Minerals Engineering, Vol. 10, (1996), 659-669.
- [35] Moradikhou A B, Hosseini M H, Mousavi Kashi A, Emami F, Esparham A., "Effect of Simple and Hybrid Polymer Fibers on Mechanical Strengths and High-temperature Resistance of Metakaolin-based Geopolymer Concrete," IQBQ, Vol. 20(2), (2020), 147-161.
- [36] Davidovits, J., Davidovits, M. and Davidovits, N. (1994a), "Process for Obtaining a Geopolymeric Alumino-silicate and Products thus Obtain," US Patent, USA. 5,342,595, 1994.
- [37] Drechsler, M., "Geopolymer: A new technology for sustainability in mining construction and hazardous waste," PB Network, 2006.

[۳۸] مرادی خو، ا. و اسپرهم، ع.، مطالعه آزمایشگاهی نقش محلول‌های قلیایی مختلف و کیورینگ بر مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری برپایه سرباره کوره آهن‌گدازی، کنفرانس ملی تحقیقات بنیادین در عمران، معماری و شهر سازی. تهران، ایران، ۱۳۹۷.

[۳۹] مرادی خو، س.، سخائی نیا، ح. و علی حسینی، ا.، اثر پارامترهای محلول قلیایی بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری عمل آوری شده در دمای محیط، دومین کنفرانس بین المللی فناوری های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، تهران، ایران، ۱۳۹۹.

- [40] Van Jaarsveld, J.G.S, Lucky, G.C. and Van Deventer, J.S.J., "The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation," In: Griffiths P, Spry A, editors. Proc. MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy; The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, 2000, 363-371 .
- [41] Catauro, M., Bollino, F., Lancellotti, I., Kamseu, E. and Leonelli, C., "Chemical and biological characterization of geopolymers for potential application as hard tissue prostheses," Adv Sci Technol.
- [42] Esparham, A. and Moradikhou, A.B., "A Novel Type of Alkaline Activator for Geopolymer Concrete Based on Class C Fly Ash," Advance Researches in Civil Engineering, Vol. 3(1), (2021), 1-13.
- [43] Esparham A, Moradikhou A.B., Andalib F.K. and Avanaki M.J., "Strength characteristics of granulated ground blast furnace slag-based geopolymer concrete," Advances in concrete construction, Vol. 11(3), (2021), pp. 219-229.
- [44] Esparham, A., Moradikhou, A.B. and Jamshidi Avanaki, M., "Effect of Various Alkaline Activator Solutions on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," Journal of civil Engineering and Materials Application, Vol. 4(2), (2020), 115-123.
- [45] Moradikhou, A.B., Esparham, A. and Jamshidi Avanaki, M., "Effect of Hybrid Fibers on Water absorption and Mechanical Strengths of Geopolymer Concrete based on Blast Furnace Slag," Journal of civil Engineering and Materials Application, Vol. 3(4), (2019), 193-201.
- [46] Esparham, A. and Moradikhou, A.B., "Factors Influencing Compressive Strength of Fly Ash-based Geopolymer Concrete," Amirkabir Journal of Civil Engineering, Vol. 53(3), (2021), 21-21.

[۴۷] اسپرهم، ع و مرادی خو، ا.، فاکتورهای تاثیرگذار بر مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری بر پایه متاکائولن، مهندسی عمران مدرس، ۲۰ (۱)، ۱۳۹۸، ۵۳-۶۶.