

# سیمان ژئوپلیمر (سیمان طبیعت دوست)

ارایه شده در چهل و هفتمین همایش مدیران تولید و بهینه سازی  
کارخانجات سیمان کشور (۱۳ و ۱۴ بهمن ۱۳۸۸ - یزد)

- مهندس مهدی شوش\*، مهندس مرضیه عقابی
- شرکت سیمان زنجان

## مقدمه

دوام و پایداری بتن‌ها و ملات‌های قدیمی در مقایسه با آنچه که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، سبب بررسی دست ساخت‌های قدیمی بشر شده است. نتایج مطالعات مختلف انجام شده توسط Davidovits، نشان دهنده این حقیقت است که تفاوتی آشکار بین ملات‌های قدیمی و امروزی وجود دارد. محصولات قدیمی نه تنها از نظر فیزیکی دارای دوام بیشتری هستند بلکه مقاومت آنها در برابر حملات شیمیایی و سیکل‌های انجماد-ذوب<sup>۱</sup> نیز بیشتر است. در ابتدا، تصور بر این بود که تفاوت موجود، به دلیل وجود هیدرات‌های سیلیکات کلسیم<sup>۲</sup> است که جزء مهمی در سیمان پرتلندی به حساب می‌آیند. بعدها، مشخص شد که بتن‌های قدیمی نیز دارای این نوع ترکیب بوده‌اند و در نتیجه، توجه محققان را به مقادیر زیادی از فازهای ژئولیت<sup>۳</sup> که در محصولات قدیمی وجود دارد، معطوف ساختند. لذا پس از سال‌ها چنین نتیجه گرفته شد که دوام طولانی مدت ملات‌های قدیمی، به خاطر وجود مقادیر بالای ژئولیت در ترکیبات آمورف در مواد تشکیل دهنده آنها می‌باشد.

در اواسط دهه ۱۹۷۰، Davidovits تئوری بحث برانگیزی مطرح کرد. ادعای او این بود که اهرام مصر با آنچه تصور می‌رفت، ساخته

\* (shoosh.mehdi8@gmail.com)

1. Durability  
2. freeze-thaw-cycles

۳. نوعی ژل C-S-H است

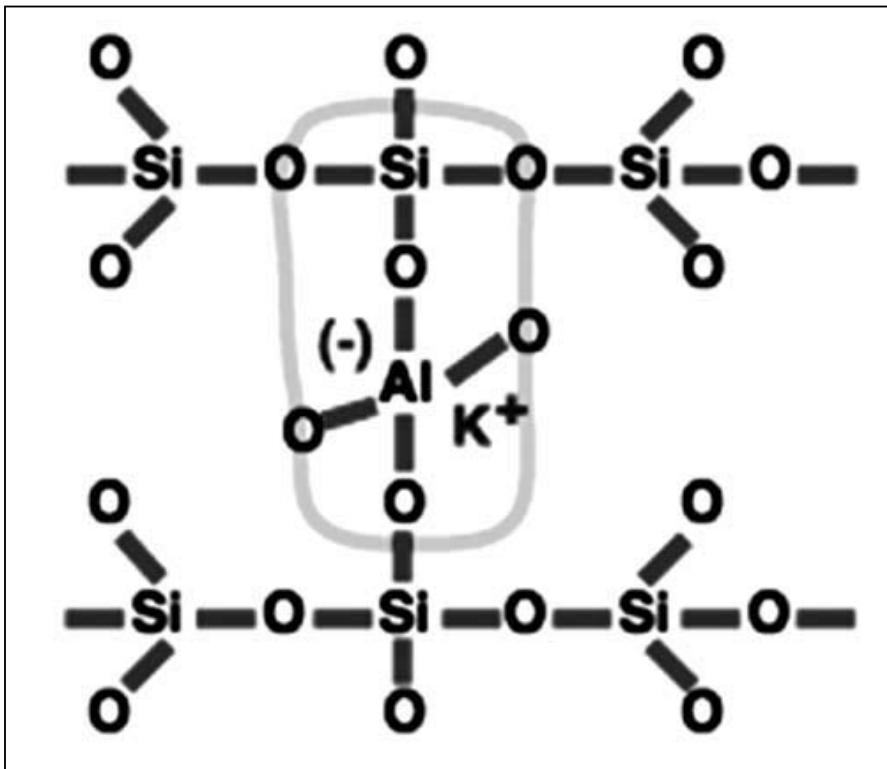
۴. گروه کانیهای که از دگرش فلدسپات و کانیهای آلومینیمی سنگ‌های آذرین بوجود می‌آیند و عبارتند از سیلیکات‌های هیدراته کلسیم، آلومینیم و نیز گاهی، محتوی سیلیکات‌های سدیم و پتاسیم  $6SiO_2 \cdot xH_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3$  هستند و برای سبک کردن آب به کار می‌روند. ژئولیت‌ها را گاهی به عنوان غربالهای مولکولی می‌شناسند.

نشده‌اند بلکه برای ساخت آنها از سنگ‌های ژئولیت مصنوعی دست ساخته بشر استفاده شده است. از آن زمان این تئوری مقبولیت زیادی کسب کرده است. آزمایشات مختلفی برای اثبات این ادعا انجام یافته است که تا حدودی منجر به کشف چسب‌های معدنی جدیدی شد که به خاطر مشابهت آنها با پلیمرهای متراکم ۵ آلی، ژئوپلیمر نامیده می‌شوند.

ژئوپلیمرها نام مشخص گروهی از چسب‌های آلومینا-سیلیکات فعال قلیائی هستند که از ترکیب مواد غنی از سیلیس و اکسید آلومینیم با یک محلول قلیائی و یا نمک‌های قلیائی تشکیل می‌شوند. ترکیب ژلاتینی و کریستالی منتج، سرانجام به صورت زمینه‌ای بسیار مقاوم، سخت می‌شود. این پروسه در مغایرت با تولید سیمان پرتلندی است که برای تشکیل سیلیکات کلسیم به عنوان زمینه چسباننده، یک واکنش پوزولانی مابین کربنات سیلیس و کلسیم انجام می‌گیرد.

از طرف دیگر، برای کاهش گازهای گلخانه‌ای، نیاز به تکنولوژی است که میزان  $CO_2$  خروجی از کارخانه‌های سیمان را کاهش دهد. در تکنولوژی سیمان ژئوپلیمری، میزان تولید  $CO_2$  تا ۵ برابر نسبت به سیمان پرتلندی کاهش یافته است. یعنی می‌توان تولید سیمان را ۵ برابر بیشتر کرد بدون این که خروج گاز  $CO_2$  افزایش یابد. بر خلاف باور عمومی، خروج  $CO_2$  از صنعت سیمان ۸ برابر بیشتر از صنایع متالورژیکی است و تولید یک تن سیمان تقریباً به تولید یک تن  $CO_2$  منجر می‌شود.

در حالی که سیمان/ بتن پرتلندی بیش از ۱۵۰ سال در شرایط محیطی مناسب و ایده‌آل نمی‌تواند دوام بیاورد این نوع سیمان



شکل ۱. شبکه مولکولی ماده‌های با نسبت Si:Al بزرگتر از ۳ [۴].

3) Poly (sialate-disiloxo) -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- (Si:Al=3)



اگر نسبت Si:Al بیشتر از ۳ باشد، شبکه مولکولی به صورت شکل ۱ خواهد بود [۴].

از این رو سیمان ژئوپلیمری، برخلاف ایجاد حالت چسبندگی در سیمان پرتلندی که سخت شدن، نتیجه‌ای از هیدراتاسیون آلومینات‌ها و سیلیکات‌های کلسیم است نتیجه‌ای از یک واکنش پلیمری غیرآلی است [۳]. امروزه از ژئوپلیمر گاهی اوقات با عنوان چسب‌های سیلیکات-آلومینات فعال شده قلیائی<sup>۷</sup> نیز یاد می‌شود. برای جلوگیری از درک نادرست واکنش‌های انجام یافته در سیمان معمولی، ابتدا لازم است تفاوت بین ژئوپلیمریزاسیون و سخت شدن سیمان پرتلند معمولی بیان شود [۲].

#### سیمان پرتلندی و واکنش پوزولانی

سیمان پرتلند معمولی از کلسیناسیون سنگ آهک (کربنات کلسیم) و آلومینات سیلیسیم مطابق با واکنش زیر حاصل می‌شود [۳]:



سیمان پرتلند را گاهی سیلیکات-کلسیم فعال شده قلیائی نیز می‌نامند. واکنش‌های عمده طی هیدراتاسیون سیمان، تشکیل هیدرات سیلیکات کلسیم  $[(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  و هیدروکسید کلسیم  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  است. دیگر واکنش‌ها شامل تشکیل اترینجیت<sup>۸</sup> از گچ و همچنین هیدرات‌های آلومینات کلسیم متنوعی شامل

7. Alkali-activated

۸. Ettringite) با فرمول شیمیایی  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، محصول استحکام محصولات سیمانی قبل از هیدراته شدن C3S و C2S از هیدراتاسیون  $\text{CaO}, \text{C}_3\text{A}, \text{C}_4\text{AF}$  و واکنش C3A و C4AF با گچ است که در آن  $\text{C}=\text{CaO}, \text{S}=\text{SiO}_2, \text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$  است)

هزاران سال می‌تواند در شرایط وخیم محیطی مورد استفاده قرار گیرد. بتن‌های ژئوپلیمری برای ساخت جاده‌ها و پل‌های دائمی به اندازه کافی پایدار هستند. لذا با استفاده از این نوع بتن می‌توان در هزینه عظیمی که سالانه صرف تعمیر راه‌ها، پل‌ها و ... می‌شود، صرفه جویی کرد. این نوع سیمان برای تعمیر اتوبان‌ها و باند فرودگاه‌های ساخته شده از بتن مناسب است بطوری که ۴-۶ ساعت زمان برای سخت شدن سیمان لازم است تا به یک ایرباس و یا بوئینگ اجازه فرود داده شود. اولین استفاده کاربردی این نوع سیمان-سیمانی با استحکام بالا در کمترین زمان-توسط نیروی هوایی آمریکا برای ساخت تجهیزات موقت نظامی در جنگ خلیج فارس در سال ۱۹۹۱ صورت گرفت.

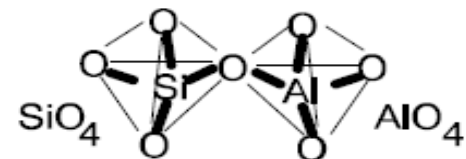
در مقاله پژوهشی حاضر، به مکانیزم‌های تشکیل ژئوپلیمر، مزایا، مصارف و همچنین به جنبه‌های زیست محیطی آن پرداخته شده است.

#### واژگان فنی<sup>۶</sup>

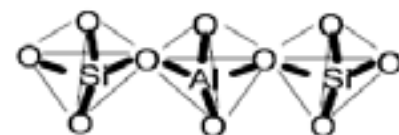
ترکیب شیمیایی ژئوپلیمر مشابه زئولیت است و میکروساختاری آمورفی دارد. مدل ساختاری مواد ژئوپلیمری در حال بررسی و تحقیق است از این رو مکانیزم دقیقی که چگونگی گیرش و سخت شدن ژئوپلیمر را بیان می‌کند، به روشنی مشخص نیست [۱]. Davidovits معتقد است که بر خلاف آنچه در زئولیت دیده می‌شود، ژئوپلیمرها شامل شبکه پلیمری Si-O-Al با تتراهدرال متناوبی از آلومینیم و سیلیسیم هستند که با به اشتراک گذاشتن تمام اتم‌های اکسیژن در سه جهت به یکدیگر متصل شده‌اند. البته این مدل بسیار ساده‌ای از ساختار واقعی است ولی اصول آن به بحث مربوطه کمک می‌کند.

آلومینیم چهار پیوند با اکسیژن دارد و همین اصل، باعث عدم تعادل بار منفی می‌شود بنابراین حضور کاتیون‌هایی نظیر  $\text{K}^+$  و  $\text{Na}^+$  برای خنثی کردن زمینه از نظر الکتریکی، لازم است [۲]. برای درک بهتر، ساختارهای ژئوپلیمری سه بعدی از آمورف به شبه کریستال، به شکل زیر در نظر گرفته می‌شوند [۳]:

1) Poly (sialate) -Si-O-Al-O- (Si:Al=1)



2) Poly (sialate-siloxo) -Si-O-Al-O-Si-O- (Si:Al=2)



6. Terminology

(۲) رسوب سیلیکات کلسیم و هیدرات آلومینات با احیای هیدروکسید سدیم.

در دهه ۱۹۷۰، Glukhovsky برای اولین بار چسب‌های سرباره‌ای فعال شده قلیائی را مورد تحقیق قرار داد و کمک‌های عمده‌ای در شناسایی دو بخش زیر انجام ساخت:

(۱) مشخص کردن هیدرات سیلیکات کلسیم و هیدرات سیلیکات آلومینیم سدیم به عنوان محصولات انجماد

(۲) در نظر گرفتن و ملاحظه این که مینرال‌های رسی برای تشکیل هیدرات‌های سیلیکات آلومینیم (زئولیت) در طی عملیات قلیائی<sup>۴</sup> واکنش می‌دهند.

تحقیق Russian در طی دهه ۱۹۸۰ منجر به فهم بهتر و بیشتر واکنش‌های گیرش سیمان سرباره‌ای فعال شده قلیائی و پروسه سخت شدن آن شد که به مراتب پیچیده‌تر نظریه Purdon می‌باشد:

(۱) تجزیه کاتیون‌های قلیایی در محلول

(۲) تشکیل لایه سیلیکات سدیم و یا پتاسیم کلوئیدی بر روی ذرات ماده اولیه مورد استفاده

(۳) تجزیه مستقیم اکسیدهای آلومینیم در محلول قلیائی سیلیکات سدیم و یا پتاسیم

(۴) تشکیل توپرموریت<sup>۵</sup> شبه کریستالی

(۵) ظهور هیدرات‌های سیلیکات-آلومینیم کلسیم

(۶) تشکیل زئولیت و محصولات مشابه آن از ترکیبات مختلف [۲]

بنابراین جامد منتج، شامل مقادیر متنوعی از مینرال‌های مختلف است. مطابق با نظر Davidovits، مکانیزم سخت شدن در طی ژئوپلیمریزاسیون اصولاً شامل واکنش پلیمری تراکمی<sup>۶</sup> پیش ماده<sup>۷</sup> ژئوپلیمری (یا ماده اولیه لازم برای تشکیل ژئوپلیمر که معمولاً اکسیدهای سیلیس-آلومینیم است) با پلی سیلیکات‌های قلیایی است که منجر به پیوندهای Si-O-Al همانند معادله ۱ می‌شود [۴]:

به عبارتی پروسه پلیمریزاسیون، شامل یک واکنش شیمیایی در بیشینه مقدار قلیایی بودن بر روی کانی‌های Al-Si است که منجر به پیوندهای Si-O-Al-O- پلیمری مطابق  $M_n [-(Si-O)_z - Al-O]_n \cdot wH_2O$  (2) می‌شود که M عنصر قلیایی، نشان دهنده حضور پیوند، Z اعداد ۱، ۲ و ۳ و n درجه پلیمریزاسیون است [۱].

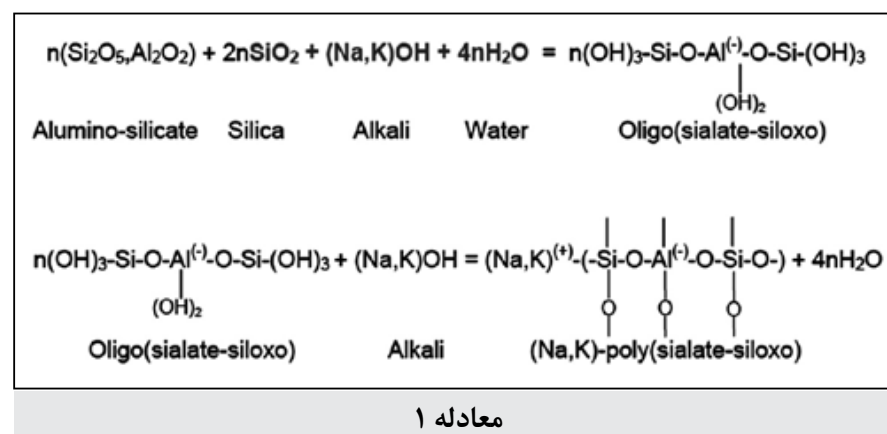
هر گونه ترکیب پوزولانی و یا منبعی از آلومینیم و سیلیس که به آسانی در محلول قلیایی حل می‌شود می‌تواند به عنوان یک پیش ماده ژئوپلیمری در نظر گرفته شده و پروسه ژئوپلیمریزاسیون را طی کند. در نتیجه، تشکیل ژئوپلیمرها همان مسیر تشکیل زئولیت‌ها را ادامه می‌دهد.

4. Alkali-Treatment

۵. Tobermorite (با فرمول شیمیایی  $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ) محصول واکنش سیلیکات کلسیم و آب یعنی هیدراتاسیون سیمان پرتلند و سخت شدن آن است.

6. Polycondensation

7. Precursor



$[CaO]_4(Al_2O_3)(H_2O)_{19}$  و  $[(CaO)_6(Al_2O_3)(Fe_2O_3)(H_2O)_{12}]$  می‌باشند (واکنش‌های دسته اول).

گاهی اوقات برای افزایش دوام و کاهش انقباض، پوزولان‌هایی نظیر خاکستر<sup>۱</sup> به ترکیب سیمان افزوده می‌شوند. این مواد با آهک حاصل از واکنش‌های هیدراتاسیون آلومینات، واکنش داده و ترکیبات C-S-H و همچنین هیدرات‌های آلومینات کلسیم تشکیل می‌دهند (واکنش‌های دسته دوم).

تفاوت آشکار بین واکنش‌های دسته اول و دوم در این است که واکنش‌های دسته دوم، با افزایش دما و مخصوصاً در حضور هیدروکسید فلز قلیایی تسریع می‌شوند. لذا واکنش‌های پوزولانی عموماً سریعتر از واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان معمولی انجام گرفته و ممکن است همان ترکیباتی که در سیمان پرتلندی یافت می‌شود، داشته و یا نداشته باشند [۲].

### مکانیزم واکنش شیمیایی و تشکیل ساختار ژئوپلیمر

در زمان‌های قدیم سنگ‌های ترکیبی<sup>۲</sup> از ترکیب و واکنش کائولین، سیلیس، دولومیت و یا سنگ آهک با  $Na_2CO_3$  و یا  $K_2CO_3$  (بدست آمده از خاکستر و یا نمک‌های دریاچه) تشکیل شده‌اند. این سنگ‌ها زمانی که با آب مخلوط می‌شوند باعث ایجاد NaOH و KOH شده که برخی سیلیس‌ها را در خود حل کرده و قویاً با دیگر افزودنی‌ها واکنش می‌دهند تا چسب ژئوپلیمری تشکیل شود.

Purdon رفتار هیدروکسید سدیم بر روی مینرال‌های مختلف و مواد شیشه‌ای شامل Si و Al را مورد تحقیق قرار داد و خلاصه نتایج خود را در دو مرحله زیر بیان کرد:

(۱) آزاد شدن سیلیس، آلومینیم و آهک

(۲) تشکیل آلومینات و سیلیکات‌های کلسیم هیدراته شده همچنین احیای محلول سوزآور<sup>۳</sup>.

وی با این نتایج به این اعتقاد دست یافت که هیدروکسید فلز-قلیا همانند یک کاتالیزور عمل می‌کند. وی مکانیزمی برای سخت شدن چسب‌های سیلیس-آلومینیم پیشنهاد کرد که شامل دو بند زیر است:

(۱) تجزیه Si و یا Al در حضور هیدروکسید سدیم

1. Fly ash

2. Synthesis

3. Caustic

Davidovits و همکارانش نشان دادند برای این که ژئوپلیمریزاسیون اتفاق افتد بایستی ترکیب شیمیایی، شامل نسبت‌های زیر باشد:

۱) نسبت مولی  $SiO_2:M_2O$  بایستی در محلول سیلیکات قابل حل آبی بین ۱:۴ و ۱:۶,۶ باشد (M یک کاتیون فلزی قلیایی است).  
۲) اکسید سیلیس - آلومینیم باید شامل Al باشد که به آسانی حل شود.

۳) نسبت مولی کل  $Al_2O_3:SiO_2$  بایستی بین ۱:۵/۵ و ۱:۶/۵ باشد.

تحقیقات نشان می‌دهد به هنگام استفاده از زباله‌های صنعتی، رعایت این نسبت‌ها خیلی هم مهم نیست و در اغلب موارد، فقط به عنوان یک معیار تقریبی برای ترکیب شیمیایی به شمار می‌آیند. زیرا این نسبت‌ها براساس آنالیز شیمیایی بدست آمده‌اند و غیرمحمول است که تمام سیلیس و آلومینیم موجود در ماده اولیه در واکنش اختلاط شرکت کنند [۲].

Davidovits نسبت اتمی  $Si/Al=2$  را برای ساخت سیمان و بتن مناسب، پیشنهاد می‌کند. ترکیبی از سیلیکات سدیم و هیدروکسید سدیم یا پتاسیم با نسبت مایع به مواد اولیه ۰/۲۵-۰/۳ به عنوان فعالساز قلیایی به کار می‌رود. از آنجا که گرما سبب تسریع واکنش می‌شود، به عمل آوردن ژئوپلیمر، اغلب در دماهای بالا انجام می‌گیرد لذا بایستی برای کاهش اتلاف آب تمهیداتی صورت گیرد. اما در صورت استفاده از مواد اصلی کلسینه شده خالص نظیر متاکائولین، این عمل در دمای اتاق به طور موفقیت آمیزی انجام می‌گیرد.

Palomo و همکاران به تفاوت بین مواد قلیایی فعال شده<sup>۹</sup> و مواد ژئوپلیمر پرداخته‌اند. اگرچه هر دو نوع ماده، نتیجه‌ای از فعالسازی قلیایی هستند، اما شرایط آغاز آنها متفاوت است. در مواد قلیایی فعال شده، ماده اولیه توسط یک محلول قلیایی معتدل فعال شده و محصول واکنش اصلی ژل C-S-H است. ترکیب شیمیایی مواد اولیه اصولاً شامل سیلیسیم و کلسیم بالایی است.

در ژئوپلیمرها، ترکیب شیمیایی مواد اولیه، شامل سیلیسیم و آلومینیم بالایی است و توسط مایعی با بیشینه مقدار قلیایی بودن فعال می‌شوند. محصول نهایی این پروسه، یک ماده پلیمری آمورف است [۱].

طبیعت پیوند سطحی بین فاز آمورف و ذرات زباله‌های صنعتی، یکی از دلایلی است که چرا ساختارهای ژئوپلیمر علیرغم این که قسمت نامحلول مواد اولیه، قسمتی از ساختار کلی است، با دیفراکسیون اشعه X مشخص نمی‌شوند. واکنش سطحی بر روی ذرات زباله‌های صنعتی، همچنین درگیری کل آنها در واکنش اختلاط و در نتیجه تشکیل ژئوپلیمر، به چهار عامل عمده زیر بستگی دارد:

۱) مینرالوژی مواد اولیه

۲) مقدار Si و Al موجود در مواد اولیه  
۳) ریزی و یا مساحت سطح واکنش  
۴) مورفولوژی

انتظار می‌رود این عوامل از ذره‌های به ذره دیگر تغییر کند و بنابراین ساختار حاصله به ندرت هموژن است [۲].

### تفاوت‌های موجود بین ژئولیت و ژئوپلیمریزاسیون

تفاوت‌های بارزی بین تشکیل ژئولیت و ژئوپلیمریزاسیون وجود دارد و اغلب آنها به ترکیب شیمیایی مخلوط واکنش اولیه مربوط می‌شود. ژئولیتها معمولاً در سیستم گرمایی بسته تشکیل می‌شوند ولی ژئوپلیمرها این گونه نیستند. در مخلوط (سنتز) ژئولیت، نسبت‌های شیمیایی  $Al_2O_3/SiO_2$  و  $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$  تعیین کننده ساختار کریستالی نهایی هستند و برای مشخص کردن ژئولیت‌های متفاوت از دیفراکسیون اشعه X، استفاده می‌شود. ظاهراً این نسبت‌ها، تشکیل ساختار در ژئوپلیمرها را تحت تاثیر قرار می‌دهند (البته این موضوع به طور علمی به اثبات نرسیده است مخصوصاً زمانی که برای تهیه ژئوپلیمرها از زباله‌های صنعتی استفاده می‌شود، زیرا کل این مواد تجزیه نمی‌شوند).

ساختار ژئوپلیمرها به دلیل طبیعت آمورف آن، با تکنیک‌های مختلفی مثل دیفراکسیون پودر اشعه X و اسپکتروسکوپی مادون قرمز مورد تحقیق قرار می‌گیرد و برای مطالعه ساختارهای ژئولیت از رزونانس مغناطیسی هسته‌ای<sup>۱۰</sup> با درجه‌ای از موفقیت استفاده می‌شود. اگرچه به نظر می‌رسد ژئوپلیمر نسبت به اشعه X آمورف است ولی باید اشاره کرد که این گفته، عدم وجود کریستال‌های نامنظم خیلی کوچک را تأیید نمی‌کند و بلورینگی با یک مقدار حتمی می‌تواند وجود داشته باشد [۲].

### عناصر و اجزای تشکیل دهنده ژئوپلیمر

همانطور که در بالا به آن اشاره شد برای تهیه سیمان ژئوپلیمر ترکیب شیمیایی مواد اولیه بایستی دارای سیلیسیم و آلومینیم بالایی باشد لذا ماده اولیه می‌تواند یکی از مواد زیر و یا ترکیبی از آنها باشد:

#### سرباره کوره بلست<sup>۱۰</sup>

در صنعت آهن، سنگ آهن  $Fe_2O_3$  به FeO و Fe احیا یافته، احتراق کک و دی کربوره شدن سنگ آهک اتفاق می‌افتد. محصول فرعی آنها، سرباره کوره بلست است که در قسمت بالای آهن خام

9. Magic angle spinning nuclear magnetic resonance  
10. Blast furnace slag

8. Alkali-activated

توسط گازهای دودکش از مناطق احتراق به سیستم حذف کننده ذرات (الکتروفیلتر) منتقل می‌شوند. خاکستر به کمک سیستم جمع‌آوری غبار و رسوب کننده‌های الکتروستاتیکی، از گازهای احتراق حذف می‌شود. ذرات خاکستر کروی، ریزتر و نرمتر از سیمان پرتلندی و آهک هستند [۷]. خاکستر (زباله حاصل از نیروگاه‌ها) به عنوان یک ترکیب معدنی سیمان پرتلند-پوزولانی برای مدت تقریبی ۶۰ سال مورد استفاده قرار گرفته است. سیمان پرتلند-پوزولانی به عنوان بزرگترین مصرف کننده خاکستر، فقط ۱۰ درصد خاکستر تولید شده در دنیا را مصرف می‌کند. ۱۵-۱۰ درصد دیگر برای مواد ساختمانی و سازه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. در شکل ۲ تصویر میکرو ساختاری از خاکستر دیده می‌شود.

با انتخاب خاکستر سازگار از نظر مینرالوژی، فیزیکی و شیمیایی، سیمان پرتلندی و متراکم کننده‌های ریز<sup>۱۴</sup>، امکان دستیابی به نسبت (سیمان به کلینکر) بالا بدون کاهش استحکام و دوام نهایی، وجود دارد. نسبت (سیمان به کلینکر) کمتر در یک محصول نهایی، البته به معنای کاهش CO<sub>2</sub> است [۸].

### گاز گلخانه‌ای CO<sub>2</sub> و راه‌های کاهش آن

یکی از تلاش‌ها برای تولید بتنی که رابطه دوستانه با طبیعت دارد، این است که با استفاده از مواد فرعی نظیر خاکستر، سرباره و... از سیمان پرتلندی کمتری برای تولید بتن استفاده شود. همانطور که گفته شد به ازای تولید یک تن سیمان، یک تن دی اکسید کربن وارد اتمسفر می‌شود که نتیجه‌ای از دی کربوره شدن سنگ آهک در کوره دوار در طی پروسه تولید سیمان می‌باشد [۱] یعنی:

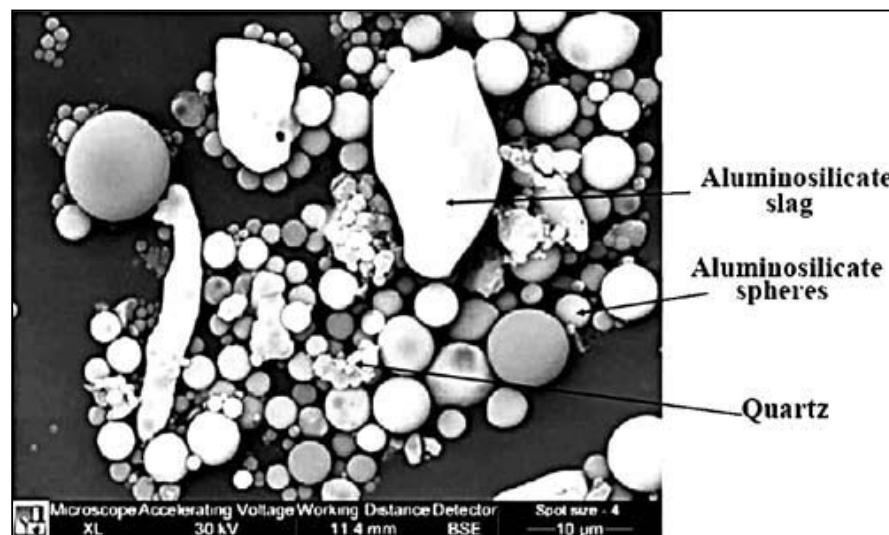


تولید یک تن سیمان که مستقیماً ۰/۵۵ تن CO<sub>2</sub> تولید می‌کند، نیازمند احتراق سوخت‌های کربنی است که خود سبب تولید ۰/۴ تن دی اکسید کربن می‌شود لذا برای سادگی می‌توان گفت: یک تن سیمان = یک تن دی اکسید کربن [۳].

### تکنولوژی‌های انجام یافته برای کاهش دی اکسید کربن

(۱) بهبود در صرفه جویی انرژی با استفاده از یک پروسه موثر و کارآمد  
برای کاهش CO<sub>2</sub> از کوره‌های سیمان زیر استفاده می‌شود: کوره دوار، کوره دوار نیمه‌تر، نیمه خشک و خشک، کوره دوار خشک با پری کلساینر و پیش‌گرمکن.

برای مثال، در صنایع سیمان استرالیا برای کاهش مقدار CO<sub>2</sub>، کوره‌های پروسه تر به کوره‌های پری هیترو و پری کلساینر خشک تبدیل شده است. بسته به راندمان کوره، تبدیل پروسه از تر به



شکل ۲. خاکستر حاصل از نیروگاه‌های انرژی [۶].

و در قسمت زیرین کوره بلست تشکیل می‌شود [۳]. ترکیب سرباره به ترکیب شیمیایی مواد معدنی و پروسه تصفیه بستگی دارد [۵]. ترکیب عمده سرباره ملیلیت ۱۱ است که در برگیرنده ۴۰٪ وزنی CaO است. تولید یک تن آهن منجر به تولید ۰/۶ تن سرباره و ۰/۱۹ تن CO<sub>2</sub> می‌شود.

در حقیقت، تکنولوژی ساخت فولاد معمولی، سرباره‌ای کریستالی فراهم می‌کند که هیچ گونه خواص هیدرولیکی ندارد و به عنوان ماده پایه برای جاده سازی استفاده می‌شود. از این رو برای استفاده از سرباره در صنعت سیمان، نیاز است موادی با حالت شیشه‌ای و یا آمورف که از کونچ سرباره در آب و یا در مجاورت هوای سرد بدست آمده‌اند، استفاده شود. هنوز هم برای راحتی بخش عظیمی از سرباره‌ها در مجاورت هوا، سرد می‌شوند بدون این که کونچ شوند و لذا نمی‌تواند جایگزین سیمان پرتلندی شود [۳].

### باقیمانده بوکسیت<sup>۱۳</sup>

بسته به نوع منبع بوکسیت، به‌ازای تولید هر تن آلومین (اکسید آلومینیم)، تا ۳/۵ تن باقیمانده بوکسیت تولید می‌شود. باقیمانده بوکسیت از ترکیبات خاکی باقیمانده مواد خام استنتاج شده و عموماً کسری از شن و گل را شامل و به صورت زباله‌های صنعتی انباشته می‌شود [۵]. باقیمانده بوکسیت می‌تواند مستقیماً به عنوان یک پرکننده در سیمان (هند، ژاپن)، برای ساخت آجرها و یا ساختارهای آجری (یونان، چین) و به عنوان یک افزودنی کمکی برای خاک‌های اسیدی (استرالیا، یونان و...) مورد استفاده قرار گیرد. بعضی کاربردهای مفید آن شامل جبران خاک‌های ضعیف و ساخت جاده‌ها است [۶].

### خاکستر

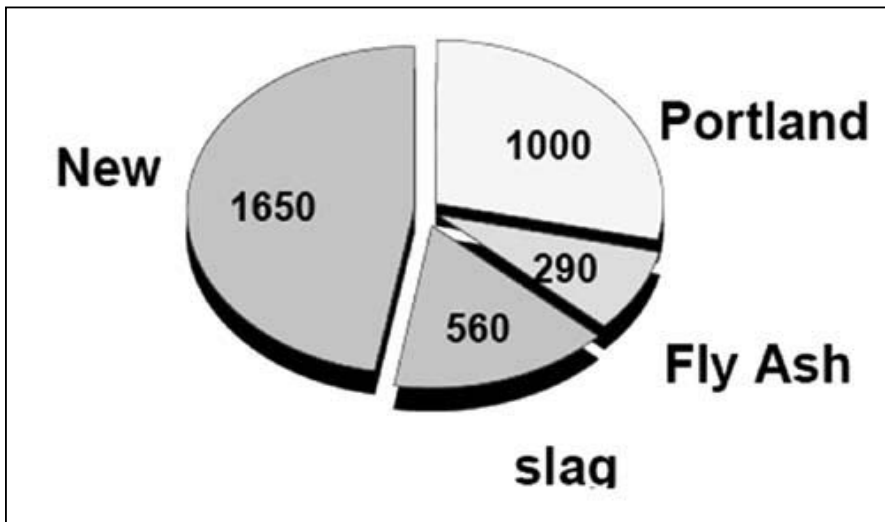
انستیتو بتن آمریکا<sup>۱۳</sup> خاکستر را به صورت زیر تعریف می‌کند: باقیمانده‌های ریز منتج از احتراق زغال سنگ خرد و پودر شده که

۱۱. Melilite محلول جامدی از (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>)(2CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>)

۱۲. Bauxite: منبع عمده فلز آلومینیم Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O و مقداری Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

13. (ACI) American Concrete Institute

14. Fine graded aggregate



شکل ۳. میزان نیاز جهانی به تولید سیمان در سال ۲۰۱۵ [۳].

میلیون تن خاکستر است و نیاز به یک ماده سیمانی با CO<sub>2</sub> پائین (سیمان ژئوپلیمری) با مقدار ۱۶۵۰ میلیون تن دیده می‌شود [۳].

### خواص سیمان و بتن ژئوپلیمری

تولید ژئوپلیمر منجر به ایجاد مواد با ساختار سه بعدی آморفی می‌شود که می‌تواند به عنوان جایگزین ایده‌آلی برای سیمان پرتلندی عمل کند. تغییرات در نسبت آلومینیم به سیلیسیم و قلیا به آلومینیم باعث تولید ژئوپلیمرهایی با خواص مکانیکی و فیزیکی مختلف می‌شود [۲].

#### ۱) استحکام اولیه و طولانی مدت بالا

استحکام ژئوپلیمر بستگی به طبیعت مواد اولیه دارد. برای مثال ژئوپلیمر تهیه شده از مواد اولیه کلسینه شده نظیر متاکولین<sup>۱۸</sup> (کائولین کلسینه شده)، خاکستر و سرباره در مقایسه با ژئوپلیمر تهیه شده از مواد غیرکلسینه شده نظیر خاک رس کائولین، دارای استحکام فشاری بالاتری می‌باشد [۱].

یک نوع از این سیمان، سیمان poly(sialate-siloxo) است که از ترکیب ۳ عنصر سیلیکات-آلومین و ویژه از انواع خاک رس کائولینی (کلسینه شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد)، دی سیلیکات قلیایی (Na<sub>2</sub>,K<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> و سرباره کوره بلست آهنی دانه‌بندی شده تهیه شده است. این سیمان در دمای اتاق خیلی سریع سخت شده و مطابق شکل ۴ به استحکام فشاری معادل ۲۰ مگاپاسکال فقط پس از ۴ ساعت و به استحکام فشاری نهایی ۷۰-۱۰۰ مگاپاسکال در مدت ۲۸ روز در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد می‌رسد [۳].

Malone و همکاران، استحکام فیزیکی بیشتر ژئوپلیمر را به افزایش تماس مابین نواحی کریستالی و آморفی نسبت داده‌اند. در شکل ۵ مقایسه استحکام سیمان پرتلند با سیمان ژئوپلیمری مشاهده می‌شود.

از طرف دیگر با مقایسه ساختار میکروسکوپی بتن معمولی و

خشک می‌تواند منجر به کاهش ۲۰-۱۰ درصدی CO<sub>2</sub> خروجی شود.

۲) جایگزینی سوخت‌های پرکربن با سوخت‌های کم کربن. CO<sub>2</sub> خروجی از سوخت‌های مختلف بر حسب واحد kg/MJ عبارت است از گاز طبیعی ۰/۰۵۶، سوخت‌های نفتی ۰/۰۷۷ و زغال سنگ ۰/۱۰۳.

۳) استفاده از نسبت (کلینکر/سیمان) کمتر با افزودن پوزولان و موادی با خاصیت سیمانی.

استفاده از مواد سیمانی نظیر پوزولان، خاکستر، سرباره دانه‌بندی شده کوره بلست، دود سیلیس<sup>۱۵</sup> و دیگر مواد معدنی باعث کاهش ۱۵ درصدی CO<sub>2</sub> به ازای تولید هر تن سیمان می‌شود. پوزولان به خودی خود یک ماده چسبنده نیست ولی در حضور آب، با آهک واکنش داده و توسط هیدراتاسیون سیمان پرتلندی، آزاد شده<sup>۱۶</sup> و به یک سیمان هیدرولیکی تبدیل می‌شود. مواد با خاصیت سیمانی فقط نیاز به کمی فعالساز شیمیایی دارند تا تبدیل به سیمان هیدرولیکی شوند.

۴) حذف گاز CO<sub>2</sub> از گازهای دودکش.

این عمل با جدا کردن CO<sub>2</sub> در طی پروسه و یا پس از پروسه ساخت کلینکر انجام می‌شود. CO<sub>2</sub> سپس ذخیره شده و بدون این که به اتمسفر وارد شود، امکان استفاده بعدی آن فراهم می‌شود [۸].

۵) جذب مجدد دی اکسید کربن در طی کربونیزه کردن بتن. در طی سخت شدن بتن، خمیر سیمان پرتلندی با CO<sub>2</sub> اتمسفر واکنش می‌دهد. به طور تئوری، مقدار مشخصی از بتن دوباره کربنات می‌شود. این جذب مجدد شیمیایی CO<sub>2</sub> خیلی آهسته اتفاق افتاده و ده‌ها سال طول می‌کشد که تکمیل شود. اما این اتفاق همیشه مطلوب نیست زیرا کربوریزه شدن مجدد، باعث کاهش تراز pH سیمان شده و از غیرفعال شدن<sup>۱۷</sup> میله‌های تقویت کننده آهنی که آنها را در مقابل خوردگی محافظت می‌کند، جلوگیری می‌کند [۳].

### نیاز جهانی به سیمان

سالانه بیش از ۱/۵ بیلیون تن سیمان پرتلند در جهان تولید می‌شود که بیش از ۷ بیلیون گیگاژول انرژی لازم دارد (در سال ۲۰۰۰) [۸]. لذا بر اساس مطالب بیان شده نیاز به سیمان جدیدی با CO<sub>2</sub> پائین محسوس است. پیش بینی تولید جهانی سیمان برای سال ۲۰۱۵، ۲۵۰۰ میلیون تن است.

بر اساس شکل ۳، مقدار تولید سیمان ترکیبی (عمدتاً در برگیرنده ۶۰-۵۰٪ سیمان پرتلندی، ۳۰-۲۰٪ سرباره کوره بلست و خاکستر و ۲۰-۱۵٪ پوزولان طبیعی است) برای تولید ۱۸۵۰ میلیون تن شامل ۱۰۰۰ میلیون تن پرتلند + ۵۶۰ میلیون تن سرباره + ۲۹۰

15. Silica fume

16. liberated

17. Passivation

18. Metakaolin

ژئوپلیمری در شکل ۶، می‌توان مشاهده کرد که در بتن معمولی، توده درشتی از دانه‌ها در زمینه مشاهده می‌شود که باعث ترک و ضعیفی ساختار می‌شود در حالی که در سیمان ژئوپلیمری، دانه‌ها هموار و هموزن می‌باشند [۵].

## ۲. عمل آوری بتن در دمای محیط و یا با گرما

دمای اختلاط لازم برای ژئوپلیمریزاسیون ۸۰-۲۵ سانتیگراد است (بدون استفاده از فشار). برای این که تخلخل محصول نهایی، کمتر از حد نرمال باشد، از فشار استفاده می‌شود. بسته به شرایط اختلاط، یکپارچگی ساختار و استحکام قابل قبول در زمان خیلی کوتاهی حاصل می‌شود [۲].

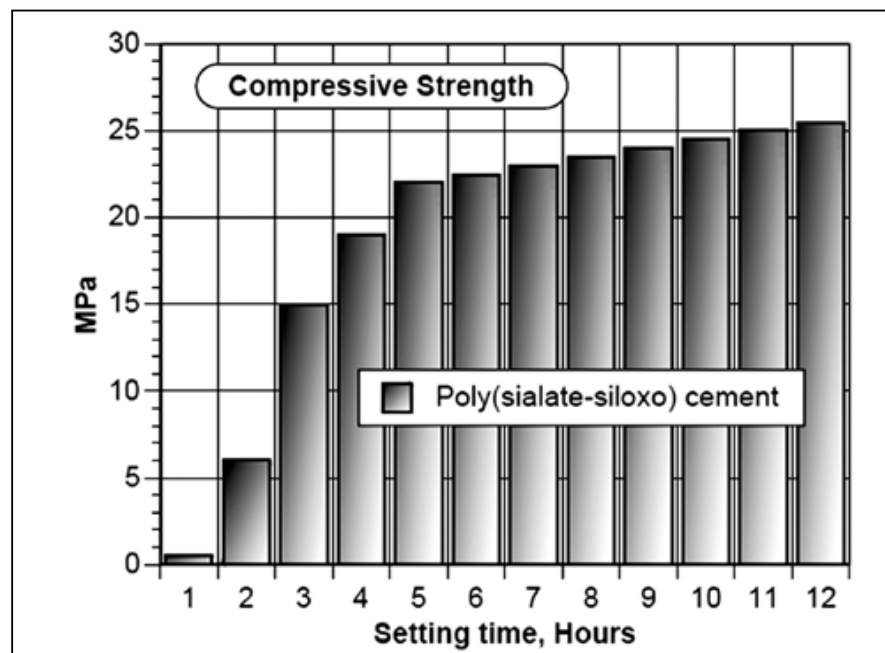
## ۳. مقاوم به انجماد-نوب، اسید، آتش، سولفات و واکنش‌های متراکم کننده قلیایی با تولید محصولات خیلی با دوام

ژئوپلیمرها با مقدار آهن کم، سلامت خود را پس از حرارت تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مطابق شکل ۷ حفظ می‌کنند [۶]. در سال ۲۰۰۷، طبق نظر انجمن بین المللی حفاظت در برابر آتش<sup>۱۹</sup>، بیش از ۰/۵ میلیون آتش‌گرفتگی ساختمانی در ایالات متحده آمریکا گزارش شده است که باعث هزینه‌ای در حدود ۱۰/۶ بلیون دلار و مرگ ۳۰۰۰ نفر شده است. به ویژه هنگامی که ژئوپلیمرها از موادی نظیر خاکستر تولید می‌شوند، راه‌حل مناسب و اقتصادی در برابر آتش سوزی به شمار می‌آیند [۹].

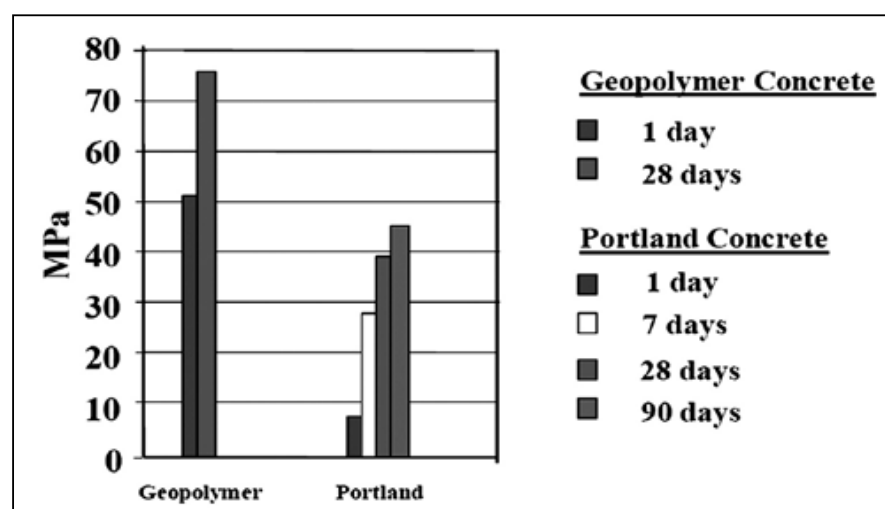
مالات ژئوپلیمری مطابق شکل‌های ۸ و ۹ نسبت به سیمان پرتلندی مقاومت بیشتری در برابر حملات اسیدی و سولفاتی دارد [۲].

دو مکانیزم تخریب<sup>۲۰</sup> بتن، حملات سولفاتی و کلریدی هستند. بتن‌های ژئوپلیمری مقاومت بالایی در برابر این حملات شیمیایی دارند. طبق تحقیقات صورت گرفته، مقدار کم کلسیم در ژئوپلیمرها در مقایسه با سیمان پرتلند معمولی، سبب شده است که عموماً مقاومت آنها در برابر سولفات بیشتر باشد زیرا تشکیل ترکیباتی که مسئول تخریب سولفاتی سیمان پرتلند معمولی هستند، نیازمند حضور مقدار مشخصی کلسیم است. مقدار نفوذپذیری<sup>۲۱</sup> فاز چسبی ژئوپلیمر کمتر از سیمان پرتلندی است. سود عمده این نفوذپذیری کم، کاهش نفوذپذیری کلرید است که آهنگ حمله کلریدی بر روی فولاد موجود در بتن تقویت شده را کاهش داده و باعث افزایش طول عمر آن می‌شود [۱۰].

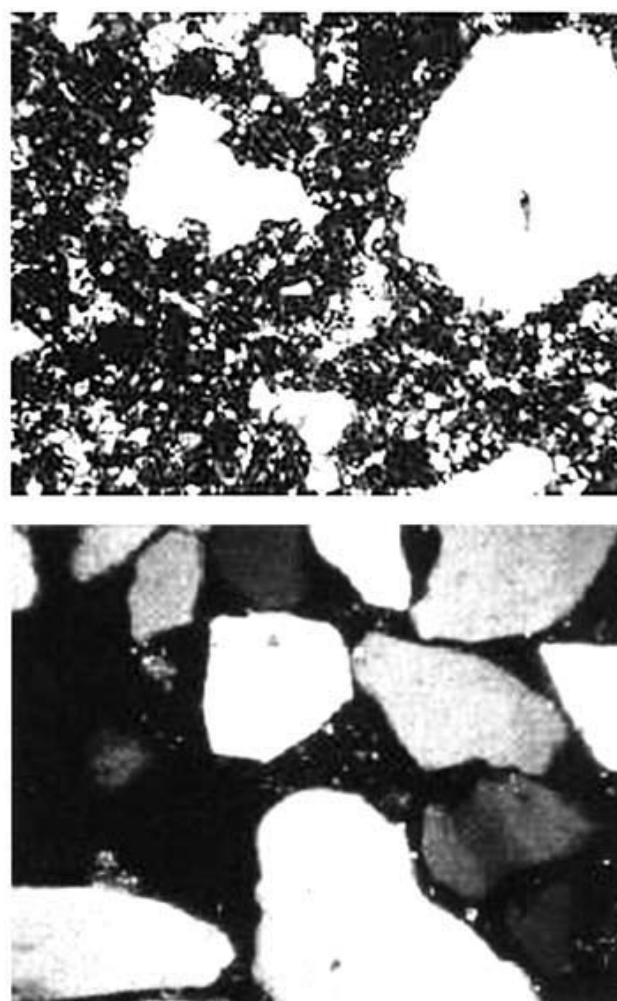
عموماً تصور بر این است که قلیاها عامل زیان آوری برای واکنش قلیایی-سنگدانه‌ها<sup>۲۲</sup> در برخی بتن‌ها هستند. در نتیجه،



شکل ۴. گیرش برای سیمان ساخته شده از poly(sialate-siloxo) پتاسیم در دمای اتاق [۳].



شکل ۵. مقایسه استحکام بتن ژئوپلیمری و پرتلندی [۴].



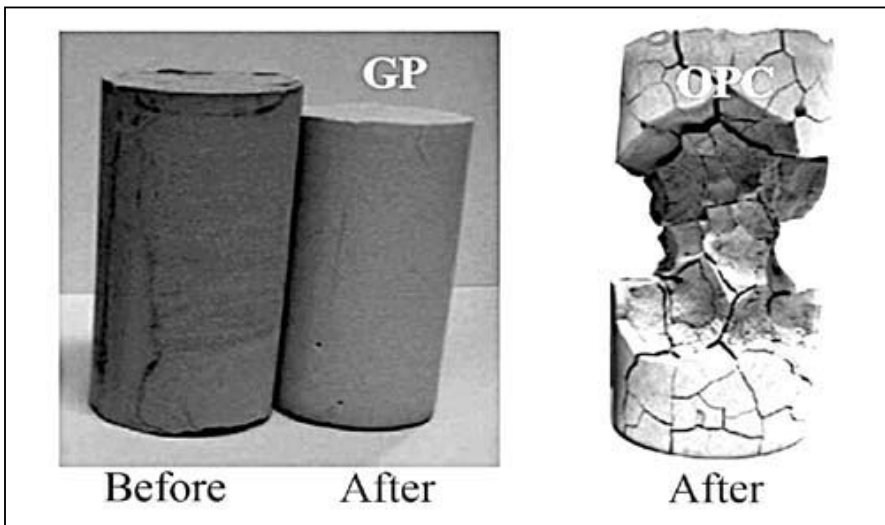
شکل ۶. تصویر سمت راست: بتن ژئوپلیمر، تصویر سمت چپ: بتن معمولی [۵].

19. National fire protection association(NFPA)

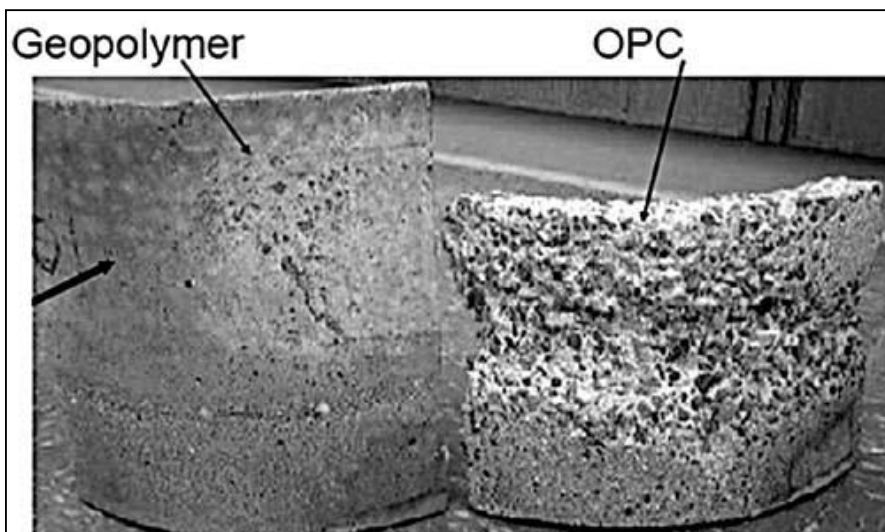
20. Degradation

21. Permeability

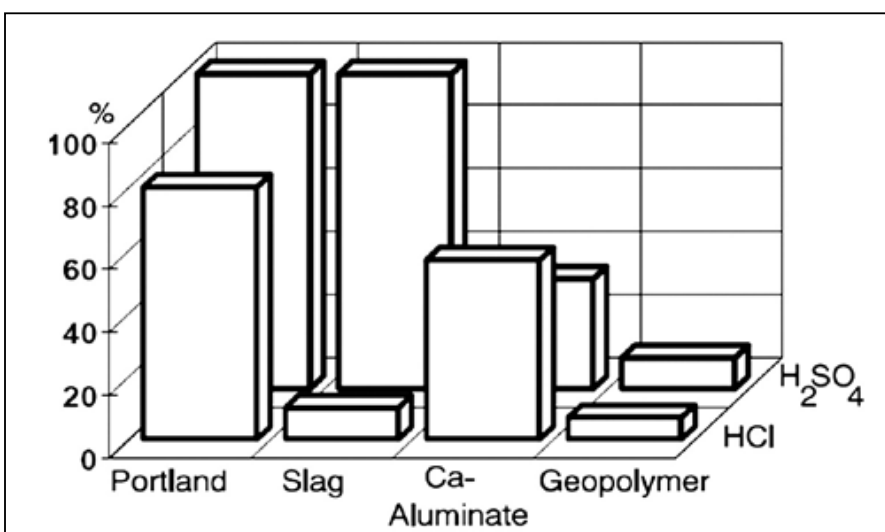
22. Alkali-Aggregate-Reaction



شکل ۷. مقایسه مقاومت به حرارت سیمان ژئوپلیمری و پرتلندی [۶].



شکل ۸. مقایسه مقاومت شیمیایی سیمان ژئوپلیمری و پرتلندی [۶].



شکل ۹. تجزیه در محلول اسید ۵٪ [۲].

#### ۵. نفوذ پذیری کم

نفوذپذیری کم، یکی از خواصی است که استفاده از این مواد را به عنوان سیستم‌های نگهدارنده<sup>۲۴</sup> مواد سمی مطلوب می‌سازد (جدول ۲) [۲].

#### ۶. تولید گرمای کم و انقباض پائین

علاوه بر کوتاه شدن زمان گیرش و نفوذپذیری کم در مقایسه با بتن معمولی، این نوع سیمان مطابق جدول ۳، انقباض به مراتب کمتری از خود در زمان‌های مختلف گیرش، نشان می‌دهد [۲].

تمایل به جلوگیری و اجتناب از هر گونه اضافه کردن قلیائی‌ها در سیمان پرتلند معمولی وجود دارد و معمولاً از کارخانه‌های سیمان، سیمانی با مقدار قلیاهای کمتر خواسته می‌شود. اما، سیمان ژئوپلیمری (poly(sialate-siloxo))، حتی با دارا بودن قلیاها به اندازه ۹/۲٪، هیچ گونه خطر واکنش قلیائی-سنگدانه‌ها ایجاد نمی‌کند [۳].

#### ۴. استفاده از زباله‌های صنعتی برای تولید این گونه سیمان و در نتیجه ثابت نگهداشتن و جمع کردن مواد سمی

خواص فیزیکی و شیمیایی ژئوپلیمرها و همچنین شرایطی که برای اختلاط آنها نیاز است سبب شده است که یکی از بهترین چشم‌اندازها برای فراوری زباله در آینده به حساب آید لذا استحقاق مطالعه بیشتر را دارند.

اغلب زباله‌های صنعتی نظیر خاکستر، خاک‌های آلوده، پسماندهای معدنی و حتی نخاله‌های ساختمانی شامل مقادیر بالایی Si و Al هستند که می‌توانند به عنوان واکنشگر در واکنش‌های پلیمریزاسیون استفاده شوند. در اغلب موارد، فقط مقدار کمی از این دو عنصر بر روی سطح ذرات لازم است تا عمل تجزیه صورت گرفته و در واکنش ترکیب کل شرکت کرده و با ثابت نگهداشتن هر گونه فلز سنگین شامل شونده در آن، عمل انجماد صورت گیرد [۲].

برای ژئوپلیمریزاسیون زباله‌های صنعتی، نیاز به یک محیط قلیایی است که بتواند علاوه بر حل Si و Al، سطوح ذرات زباله‌ها را نیز تجزیه کند. اگر تجزیه با سرعت کافی پیشروی نکند، غلظت Si حل شده با اضافه کردن سیلیکات‌های محلول می‌تواند به طور غیرطبیعی افزایش یابد. حضور Na<sup>+</sup>، K<sup>+</sup> و Ca<sup>+</sup> به خاطر ایجاد توازن بار و همچنین نقش کاتالیزوری آنها نیاز است. واکنش بین زمینه آمورف و سطح ذرات مطابق معادله ۲ پیشروی خواهد کرد:

این واکنش سطحی، مسئول پیوند دادن زباله‌های صنعتی و همچنین ثابت نگهداشتن هرگونه فلز سمی است که ممکن است وجود داشته باشد. بهبود استحکام احتمالی عمدتاً به مقداری که واکنش سطحی پیشروی می‌کند، بستگی دارد.

محبوس شدن فلزات سنگین در ساختارهای ژئوپلیمری، فقط با حبس<sup>۲۳</sup> فیزیکی بوجود نمی‌آید بلکه از طریق جذب یون‌های فلزی در ساختار ژئوپلیمر و حتی امکان پیوند یکنواخت یون‌های فلزی در ساختار انجام می‌شود. اما این که آیا فلزات سنگین توازن بار را انجام می‌دهند، هنوز مشخص نیست. دیگر خواص مستند شده تمایل ژئوپلیمرها به کاهش شدید تحرک اغلب یون‌های فلزی سنگین موجود در ساختار ژئوپلیمری در جدول ۱ نشان داده شده است [۲].

24. immobilization

23. Encapsulation

## ۷. ارزان بودن و اقتصادی بودن آن

سیمان‌های ژئوپلیمر با روش‌های مختلفی نسبت به سیمان پرتلندی تولید می‌شوند. آنها نیازی به کوره‌هایی با درجه حرارت بالا با هزینه بالایی از سوخت و همچنین سرمایه گذاری عمده بزرگی در تجهیزات و وسایل ندارند [۳].

## ۸. کاهش آلودگی زیست محیطی

با تولید این گونه سیمان، میزان گاز CO<sub>2</sub>، ۸۰-۶۰ درصد کاهش می‌یابد [۵].

## کاربردهای ژئوپلیمر

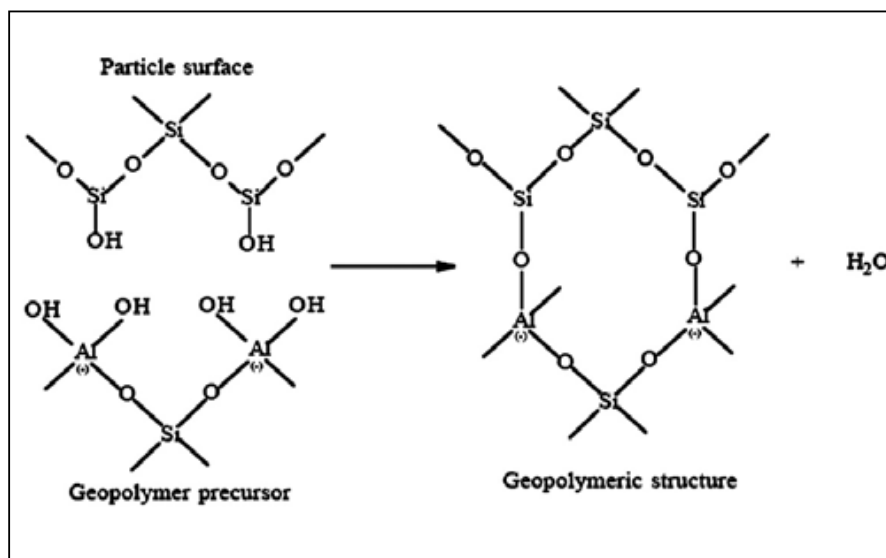
مواد ژئوپلیمری می‌توانند بسته به ترکیب شیمیایی مواد اولیه و فعال‌سازها در کاربردهای متفاوتی نظیر ترکیبات فیبری مقاوم به آتش و حرارت، بتن‌ها، سرامیک‌ها و ... استفاده شوند [۱]. این کاربردها شامل لوله‌های فاضلاب با مقاومت اسیدی بهتر، تراورس‌های راه آهن با استحکام نرم<sup>۲۵</sup> بیشتر، اتصال زباله‌های سمی و رادیواکتیو، مقاومت به آتش بالا، پانل‌های ساختمان جذب کننده صدا و وزن کم، مجراهای آب برای زه کشی و موج شکن‌های دریایی است.

در شکل‌های ۱۰ تا ۱۳ لوله‌های فاضلاب، موج شکن‌ها و تراورس‌های خط آهن ساخته شده از بتن ژئوپلیمری دیده می‌شود [۶].

## نتیجه گیری

ژئوپلیمرها می‌توانند هدف تامین زباله صفر را برآورده سازند زیرا می‌توانند از موادی تولید شوند که خودشان زباله‌های تولیدی هستند نظیر سرباره‌های کوره بلست، خاکستر و نخاله‌های ساختمانی لذا نیاز به مواد خام، کاهش و یا از بین می‌رود. تولید ژئوپلیمر در مقایسه با تولید سیمان پرتلندی که نیاز به دمای بالای کوره دارد، هیچ گونه گاز گلخانه‌ای ایجاد نمی‌کند لذا با جایگزینی هر تن سیمان پرتلندی با این نوع سیمان، امکان حذف یک تن گاز گلخانه‌ای وجود دارد. با جایگزینی تدریجی بتن ژئوپلیمر به جای تولید جهانی سیمان پرتلندی که بیش از ۱/۵ بیلیون تن می‌باشد، می‌توان شاهد کاهش چشمگیر خروج گازهای گلخانه‌ای شد. به علاوه تولید آجرها، تولیدات بتنی پیش ساخته و سنگ فرش‌ها، مستلزم دمای بالایی است که از طریق سوخت‌های فسیلی تامین می‌شود. محصولات بتنی ژئوپلیمری نیاز به چنین مقدار انرژی را حذف می‌کند زیرا می‌تواند در دمای محیط تولید شود.

مشخصات تولیدات بتنی ژئوپلیمری شامل داشتن استحکام اولیه



معادله ۲

	<u>As</u>	<u>Fe</u>	<u>Zn</u>	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Ti</u>
<b>Untreated tailings</b>	42	9726	1858	510	5	20
<b>Geopolymerised tailings</b>	2	123	1115	4	3	7

	<u>Mg</u>	<u>Cr</u>	<u>Zn</u>	<u>Mn</u>	<u>Co</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>
<b>Untreated sludge</b>	1024	55	384	64	84	6	9
<b>Geopolymerised sludge</b>	512	7	7	6	9	3	1

جدول ۱. غلظت کاتیون‌ها در محلول لیچ از پسماندهای معدن و لجن رنگ [۲].

<b>Sand</b>	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-3</sup>
<b>Clay</b>	10 <sup>-7</sup>
<b>Granite</b>	10 <sup>-10</sup>
<b>Fly ash cement</b>	10 <sup>-6</sup>
<b>Portland cement</b>	10 <sup>-10</sup>
<b>Geopolymer binders</b>	10 <sup>-9</sup>

جدول ۲. مقادیر نفوذپذیری (cm/s) [۲].

<u>Matrix</u>	<u>7 days</u>	<u>28 days</u>
<b>Portland cement type I</b>	1.0	3.3
<b>Portland cement type III</b>	1.5	4.6
<b>Geopolymer cement</b>	0.2	0.5

جدول ۳. درصد انقباض سیمان ژئوپلیمری در مقایسه با سیمان پرتلندی [۲].



شکل ۱۰



شکل ۱۱



شکل ۱۲



شکل ۱۳

بالا و خواص انقباضی پائین، مقاومت به انجماد و ذوب، اسید، آتش و واکنش‌های قلیایی و سولفاتی، داشتن مقاومت دمایی بالا برای استفاده در دیوارهای بازدارنده آتش، عایق‌ها، قابلیت تهیه با استفاده از پروس‌های که سیمان پرتلندی تهیه می‌شود، توانایی حبس و نگهداری مواد خطرناک و سمی نظیر فلزات سنگین در زمینه ژئوپلیمریک، توانایی تبدیل زباله‌های نیمه جامد به جامد به عنوان یک چسب سبب شده است که امروزه در بسیاری از کشورهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. شاید این نوع سیمان برای کشورهای در حال رشد نظیر ایران، گامی بلند در جهت ذخیره سازی انرژی، منابع طبیعی و حفاظت از محیط زیست باشد.

## منابع

- [1] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw and et al, "Brief review of development of geopolymer concrete", American Concrete Institute, 2004
- [2] J.G.S. van Jaarsveld and J.S.J. van Deventer, "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals", Minerals Engineering, vol 10, no. 7 pp. 659-669 (1996)
- [3] Joseph Davidovits, "Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries", World Resource Review, Vol. 6, No.2, pp. 263-278, 1994
- [4] Mark Drechsler, Andrew Graham, "Geopolymers –An Innovative Materials Technology Bringing Resource Sustainability to Construction and Mining Industries", Institute of Quarrying Australia, Annual Conference, 2005
- [5] Mark Drechsler, "Geopolymers: A new technology for sustainability in mining, construction and hazardous waste", PB Network, 2006
- [6] Jim Avraamides, Coal Refuse/Reject and Power Station Fly-Ash Management Hunter Valley, 2009
- [7] D. Hardjito and B. V. Rangan, "Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer", Curtin University of Technology, 2005
- [8] R.A. Durie, A. Samarin, "Hydraulic cements of the future-their potential effects on the abatement of greenhouse gas emissions", University of Wollongong.
- [9] William Rickard, Arie van Riessen, "Thermal Properties of Thermal Properties of FlyAsh Geopolymers", CSRP'08 conference, 2008
- [10] Richard E. Lyon, P.N. Balagurn, Andrew Foden and et al, "Fire resistant aluminosilicate composites", Fire and Materials, Vol. 21, 67-73, 1997