

Właściwości spoiw geopolimerowych na bazie lotnych popiołów wapniowych



prof. nadzw. dr hab.
TOMASZ Z. BŁASZCZYŃSKI
Eur Ing, CEng, MIStructE
ORCID: 0000-0003-3177-9654



dr inż.
MACIEJ R. KRÓL
Politechnika Koszalińska
Wydział Inżynierii Łądowej, Środowiska i Geodezji
ORCID: 0000-0002-8459-2837

Przeprowadzone badania oparto na mało popularnym w inżynierii lądowej popiele lotnym otrzymywanym ze spalania węgla brunatnego, który ma większą zawartość CaO (>4%). Materiał badano w celu zweryfikowania możliwości jego uzdatnienia, aby można go było zastosować do produkcji betonów geopolimerowych.

Wprowadzenie

Widoczną przewagą spoiwa geopolimerowego nad cementem portlandzkim jest z pewnością niska emisja CO₂, szybki przyrost wytrzymałości oraz jej wysokie wartości. Prawdopodobnie cechy te nie będą szybko wykorzystywane. Dopiero regulacje prawne ograniczające dostarczenie do atmosfery dwutlenku węgla być może spowodują, że technologia betonu geopolimerowego zostanie masowo wdrożona do produkcji betonu. Komisja Europejska nie nakładała żadnych kar związanych z emisją CO₂ do 2020 roku. Pewne jest, że przemysł cementowy, który ulokował ogromne pieniądze w istniejących liniach produkcyjnych klasycznego cementu, nie jest zainteresowany szybkimi zmianami w kwestii nowego spoiwa. Na tę chwilę stosowanie zielonego betonu będzie wdrażane jedynie w sytuacjach szczególnych, czyli takich, w których będą poszukiwane lepsze właściwości betonów. Chodzi tu głównie o czas wiązania oraz bardzo dobre właściwości ognioochronne nowego materiału. Inne dziedziny przemysłu, czyli głównie odlewnictwo czy produkcja kompozytów, będą coraz chętniej używały nowej technologii. Przemysł aeronautyczny już korzysta z właściwości kompozytów geopolimerowych na szeroką skalę. Badania nad tym spoiwem być może już w niedalekiej przyszłości sprawią, że będzie on wiodącym materiałem w wielu dziedzinach przemysłu, także w konserwacji zabytków. Przyczynią się do tego na pewno poznane już możliwości geopolimerów, wykorzystywane w naprawach zniszczonych dzieł sztuki wytworzonych z ceramiki czy kamienia.

Już od lat 70. technologia spalania węgla zaczęła się zmieniać. Początkowo w celu zwiększenia efektywności, a następnie dla po-

prawienia ekologiczności procesu zaczęto stosować kotły fluidalne. Powstające przy użyciu nowych palenisk popioły wykazują zupełnie inne właściwości w odniesieniu do tych pochodzących z kotłów pyłowych. Popioły lotne mają szereg zalet:

- nie wymagają suszenia jak inne surowce,
- są rozdrobnione (wielkość od kilku do dwustu mikronów),
- mają własności pucolanowe,
- występują w dużych ilościach (w Polsce przybiera ich około 10 milionów ton rocznie),
- powstają w elektrowniach rozmieszczonych na terenie całego kraju.

Popioły lotne mają również szereg wad. Są produktem bardzo pyłącym, a przez to też brudzącym, przede wszystkim jednak wykazują znaczne różnice jakościowe. Czasami zawierają znaczne ilości związków siarki oraz pierwiastków promieniotwórczych, które ograniczają możliwości ich zastosowania. Podstawą do oceny klasyfikacji jakości popiołów lotnych do ewentualnej produkcji spoiwa geopolimerowego są następujące kryteria:

- skład chemiczny i jego stabilność,
- udział substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych,
- uziarnienie,
- zawartość niespalonego węgla.

Najistotniejszy spośród wymienionych kryteriów oceny popiołów jest ich skład chemiczny. Na jego podstawie wyróżnia się:

- popioły krzemianowe powstające przy spalaniu węgla kamiennych;
- popioły glinowo-krzemianowe otrzymywane przy spalaniu węgla brunatnych, w których dominującymi składnikami niepalnymi są minerały ilaste;
- popioły lotne krzemianowo-wapniowe otrzymywane przy spalaniu węgla brunat-

nych zawierających większe ilości zanieczyszczeń wapiennych;

- popioły lotne uzyskiwane w trakcie dualnego procesu polegającego na odzyskaniu energii i odsiarczeniu spalin.

Szereg cech i właściwości materiałów będących produktami ubocznymi w różnych procesach przetwórczych jest ściśle uwarunkowany przez cykl technologiczny. W przypadku popiołów lotnych czy żużli wielkopieczowych główną rolę w jakości otrzymywanych produktów, poza właściwościami i składem substratu, odgrywa temperatura. Im jest ona wyższa, tym wytworzony produkt jest czystszy, bardziej rozdrobniony oraz daje możliwość szerszego zastosowania. Co więcej, możliwa jest też implikacja spoiw w warunkach otwartej atmosfery, bez konieczności stworzenia warunków dojrzewania w podwyższonej temperaturze. Sytuacja ta występuje w przypadku zarówno popiołów lotnych, jak i żużli wielkopieczowego [1, 2]. Zastosowany substrat w reakcjach, w których powstają powyższe produkty uboczne, determinuje użycie odpowiednich dla danej reakcji i technologii temperatur. Analizując wykonane przez mikroskop skaningowy zdjęcia próbek popiołu lotnego pochodzącego z elektrowni elektrociepłowni, w których zastosowano różne technologie spalania węgla różniące się między innymi temperaturą tego procesu [1], można zauważyć usystematyzowanie składu próbki razem ze wzrostem temperatury spalania. Popiół lotny jest sztuczną pucolaną, która powstaje w trakcie spalania rozdrobnionego węgla w elektrowniach wyposażonych w kotły pyłowe. Pucolany nie mają właściwości twardnienia w sposób samodzielny po zmieszaniu z wodą. Jednak gdy są drobno zmielone, po dodaniu wody reagują z wodorotlenkiem wapnia, tworząc mieszaninę glino-krzemianów i krzemianów wapnia z ro-

Tab. 1. Skład chemiczny poddawanego procesowi rozdrobnienia popiołu pochodzącego ze spalania węgla brunatnego [%]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
44,17	21,79	4,58	1,85	1,49	21,06	0,23	0,19	4,64

snącą w czasie wytrzymałością [3–6]. Na aktywność pucolanową popiołów istotny wpływ ma ich uziarnienie. Wraz ze zwiększeniem rozmiaru ziaren zmniejszeniu ulega aktywność pucolanowa. Frakcje mniejsze niż 45 [μm] mogą charakteryzować znaczącą dla powstania materiałów budowlanych aktywność pucolanową [3, 7]. Stąd autorzy podjęli próbę wykorzystania właściwości wpływu wielkości ziaren popiołów lotnych, i to wysokowapniowych, które nie są wykorzystywane przy produkcji geopolimerów, na tworzenie nowej technologii powstawania ekologicznych spoiw geopolimerowych z wykorzystaniem właściwie nieprzydatnych do tego popiołów lotnych.

Materiały i metodyka badań

Do przygotowania badanego spoiwa geopolimerowego wykorzystano popiół lotny pochodzący ze spalania węgla brunatnego o znacznej zawartości wapnia. W zidentyfikowanych próbkach zawartość CaO wahała się od 8 do 25%. Ponieważ próbki były pobrane prosto z hałdy, nie były również oczysz-

czane z niespalonego węgla, który w składzie masowym zawierał się w zakresie od 3 do 5% (tab. 1.).

Zaproponowano nową metodę uzdatnienia takiego popiołu poprzez zmniejszenie wielkości ziarna przy użyciu specjalistycznego mielenia (w młynie elektromagnetycznym). Badanie składu granulometrycznego zostało wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego SEM. Podczas procesu rozdrabniania zaobserwowano zauważalną zmianę krzywej przesiewowej (rys. 1.).

Najbardziej korzystne pod względem maksymalnego rozdrobnienia były mielenia w czasie 60 sekund. Taki czas procesu rozdrobnienia dał najwyższą zawartość ziaren popiołu poniżej 45 mikronów. Dalszy wzrost czasu mielenia spowodował odwrotny skutek, w materiale zaczęły tworzyć się aglomeraty. Kolejnym etapem uzdatnienia było poddanie zmielonego popiołu lotnego działaniu fali ultradźwiękowej, która rozbiła powstałe aglomeraty, co spowodowało, że próbka o czasie mielenia wynoszącym 120 s

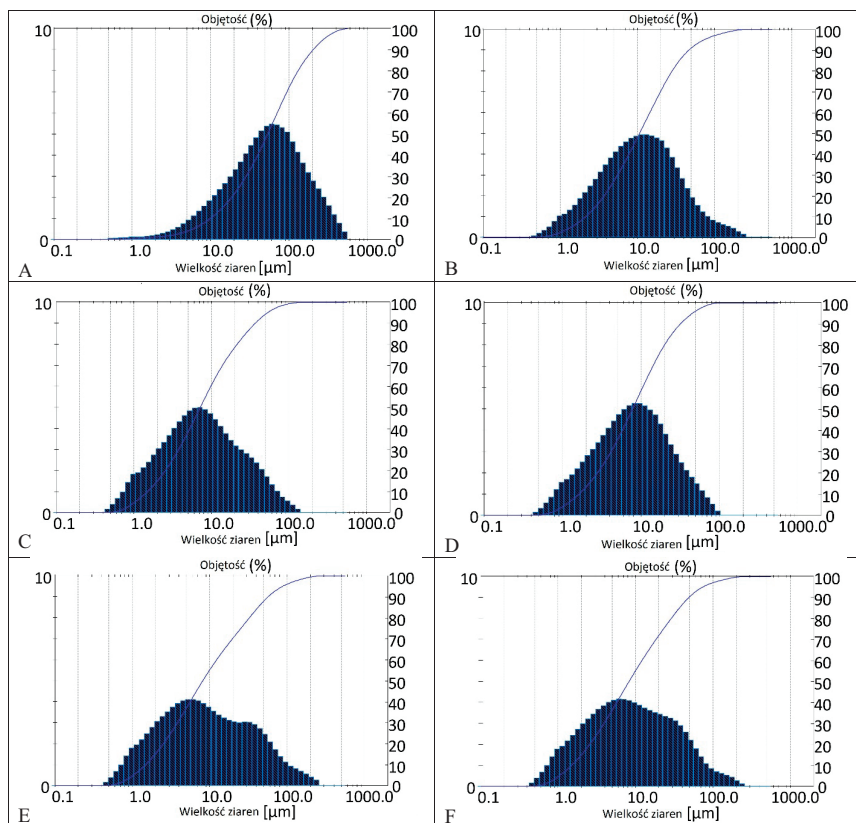
była najbardziej rozdrobniona. Stopień rozdrobnienia opisany przez powierzchnię właściwą odpowiadał w tym przypadku uzyskanej wytrzymałości na ściskanie badanych próbek.

Aktywacja spoiw geopolimerowych zachodziła z udziałem wodnego roztworu NaOH. Zgodnie z przeprowadzonymi wcześniejszymi badaniami (rys. 2.) optymalny stosunek spoiwa do zaczynu wodnego wynosił W/S = 0,50, a stężenie molowe NaOH w wodnym roztworze określono na 8 M [8, 9]. Przez pierwsze 12 godzin dojrzewania próbki umieszczono w piecu niskotemperaturowym w temperaturze 85°C, a następnie po 24 godzinach rozformowano i poddano badaniom. Resztę próbek przypisanych do kolejnych badań umieszczono w warunkach powietrzno-suchych o wilgotności względnej 50% i temperaturze 20°C. Na rys. 2. przedstawiono wpływ stężenia molowego (rys. 2A), temperatury 65°C (rys. 2B), temperatury 80°C (rys. 2C) oraz temperatury 95°C (rys. 2D) na osiągniętą wytrzymałość na ściskanie badanego spoiwa geopolimerowego na bazie popiołu wapiennego.

Do badań wytworzonego spoiwa geopolimerowego użyto dwóch rodzajów próbek. Beleczki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm oraz próbki sześciennie o boku 40 mm, które służą do badania zaczynów oraz zapraw. Wybór niewielkich rozmiarów próbek był podyktowany aspektem zarówno technicznym, jak i ekonomicznym. Aspekt ekonomiczny był związany ze znaczną ilością wykonanych zarobów oraz zmusił do pozostania przy niewielkich próbkach beleczkowych i sześciennych. Przyjęte próbki prostokątne dały możliwość uzyskania dwóch podstawowych parametrów wytrzymałościowych badanych spoiw, tj. wytrzymałości na ściskanie oraz wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, a także wytrzymałości na rozciąganie. Niski poziom skurczu mikrobetonów geopolimerowych opartych na aktywowanych alkalicznie glino-krzemianach pozwolił w ich przypadku na niestosowanie kruszywa.

Wyniki badań wraz z analizą

Wyniki badań przedstawiono na rys. 3, gdzie pokazano wytrzymałość na ściskanie próbek geopolimerowych i na rys. 4, gdzie znalazła się wytrzymałość na rozciąganie. Wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna wzrastała zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak i wytrzymałość na rozciąganie. Za znaczącą należy uznać wzrost wytrzymałości na rozciąganie dla próbki referencyjnej, która była mieszaniną stanowiącą 50% materiału mielone-

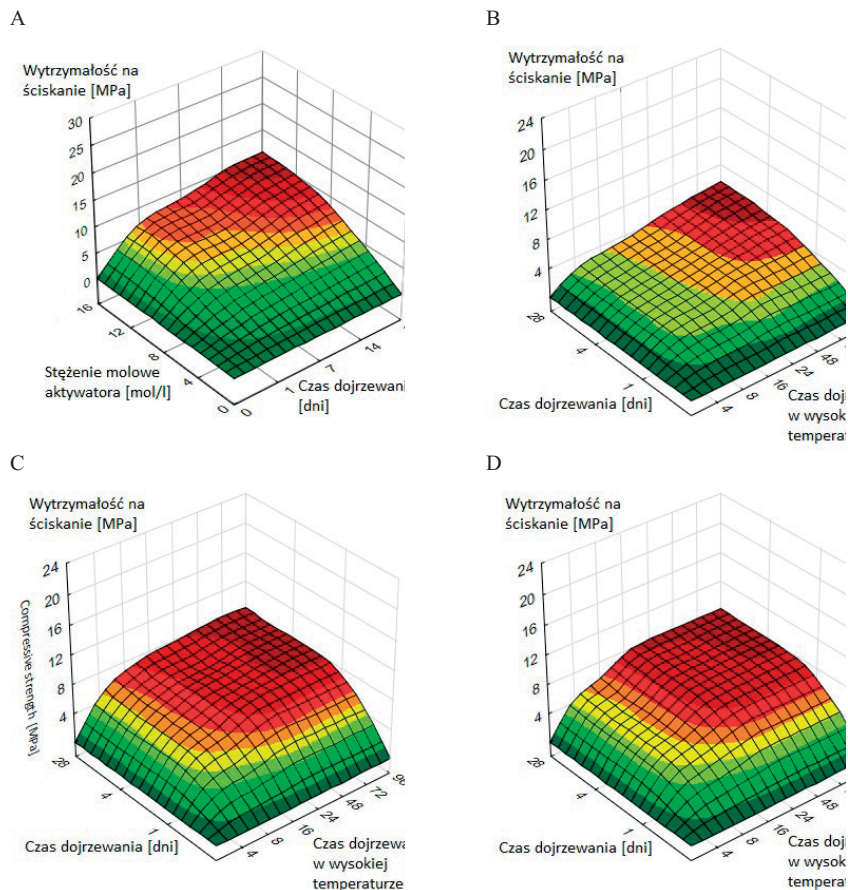


Rys. 1. Wykresy rozkładu wielkości cząstek mielonego i poddanego działaniu fali ultradźwiękowej popiołu stosowanego do badań A) wzorcowe, niepodlegające mieleniu próbki, B) próbka mielona przez 30 s, C) próbka mielona przez 60 s, D) próbka mielona przez 120 s, E) próbka mielona przez 180 s, F) próbka mielona przez 240 s

go przez 120 s oraz po 25% wartości materiału mielonego odpowiednio przez 30 i 240 [s]. Próbką otrzymana po zmieszaniu tych składników cechowała się relatywnie największą ilością materiału najdrobniejszego, o uziarnieniu mniejszym niż 10 [μm] w stosunku do ilości materiału mniejszego niż 45 [μm] oraz najbardziej równomiernym rozłożeniem wielkości ziaren w zakresie 10–45 [μm]. Pozwoliło to na unormowanie reakcji polimeryzacji, która w zależności od wielkości ziaren przebiegała równomierniej. Wpłynęło pozytywnie na stosunek wytrzymałości na ściskanie i do wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Wpływ na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie oraz znaczącego zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu badanego materiału mógł mieć stopień jego rozdrobnienia. Dokładniej mówiąc, ilość materiału z rozmiarem ziaren poniżej 10 [μm] oraz ilość materiału z uziarnieniem mniejszym niż 45 [μm] [3].

Wstępna analiza wykresów uziarnienia badanego popiołu lotnego wskazuje, że mógł się on charakteryzować również najbardziej równomiernym rozkładem wielkości ziaren w zakresie 10–45 [μm]. Badania prowadzone w zakresie spoiw glino-krzemianowych wskazują, że takie rozdrobnienie materiału mogło sprzyjać zajściu reakcji polimeryzacji w sposób bardziej jednolity, a przez to wpływający korzystnie na otrzymane właściwości mechaniczne badanego materiału (rys. 3., 4.). Niemniej jednak sugestie te powinny zostać potwierdzone dogłębną analizą krzywych uziarnienia, a także szeregiem dodatkowych badań mogących potwierdzić tę hipotezę, których w literaturze światowej ciężko uświadczyć.

W porównaniu ze zwykłymi cementami wysoko wyspecjalizowane betony na bazie spoiw glinowo-krzemianowych mogą z łatwością osiągnąć równie wysoką wytrzymałość, a także znacznie lepsze właściwości fizyczne niż betony na cementach portlandzkich [8, 9].

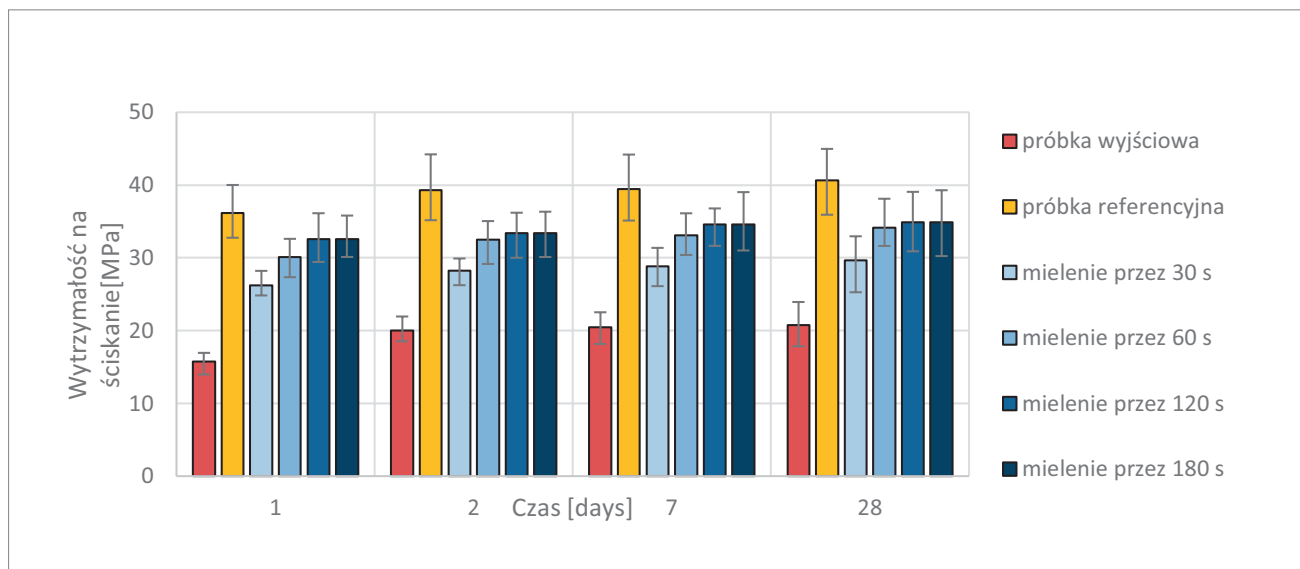


Rys. 2. Wpływ A) stężenia molowego, B) temperatury 65°C, C) temperatury 80°C, D) temperatury 95°C na wytrzymałość na ściskanie badanego spoiwa na bazie lotnego popiołu wapiennego [10]

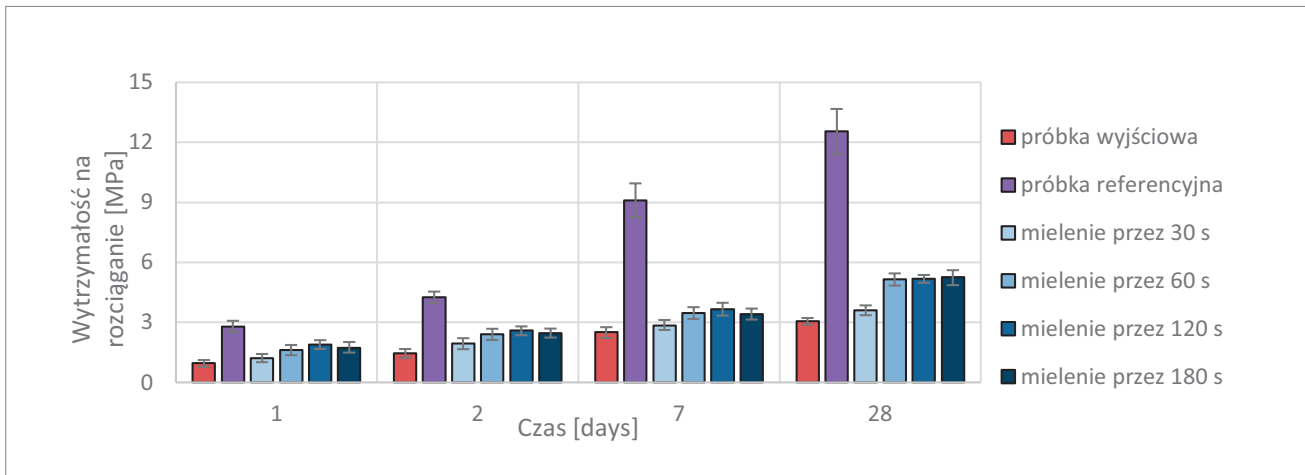
Podsumowanie

Jak wspomniano, badania spoiw glino-krzemianowych skupiają się głównie na popiołach lotnych niskowapniowych [11–17], a te, w których przedstawia się wyniki badań popiołów wapniowych, nie rozpatrują możliwości uzdatnienia tego substratu w celu polepszenia właściwości materiałów powstałych na ich ba-

zcie [18]. Dlatego też otrzymane wyniki badań są trudne w analizie, gdyż brak danych mogących stanowić korespondencję do tych, które przedstawiono w tej pracy. Przyczyną tego mogą być relatywnie niskie, w porównaniu do spoiw portlandzkich, otrzymane parametry wytrzymałościowe. Analizując krzywe związane z parametrem ekologicznym spoiw glino-



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie próbek geopolimerowych wykonanych na bazie zmielonego popiołu



Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie próbek geopolimerowych wykonanych na bazie zmielonego popiołu

-krzemianowych (rys. 2–4.), należy zwrócić uwagę na problem związany z brakiem na tyle dużej ilości substratu pochodzącego z materiału stanowiącego produkt uboczny, który pozwoliłby na wdrożenie bardziej efektywnej pod względem emisji CO₂, produkcji ekologicznego spoiwa, niż to się dzieje podczas zastosowania materiałów dedykowanych.

Niemniej jednak wyniki badań pokazały jednoznacznie, że działanie w celu uzdatnienia teoretycznie gorszych materiałów wyjściowych do produkcji spoiw ekologicznych mogą się opłacić i dać zaskakująco dobre rezultaty. W wyniku obróbki popiołu lotnego, w postaci czy to mielenia czy rozbijania jego cząstek falą ultradźwiękową, można zwiększyć wytrzymałość na ściskanie od minimum 40% do 130% względem próbki wyjściowej niepoddanej obróbce w postaci mielenia. Wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zgnianiu dla próbek mielonych w młynie elektromagnetycznym jest jeszcze lepszy i plasuje się na poziomie od 13% do nawet 308% względem próbki wyjściowej.

Dodatkowe środki przeznaczone na badania prowadzone na arenie światowej, krajowej, a nawet lokalnej, znacznie przyspieszyłyby działania, które są niezbędne do wdrożenia technologii zielonych spoiw. Do tego czasu będziemy musieli uwierzyć, że ogrom prac, które zostały wykonane, aby zwiększyć świadomość ekologiczną, osiągnięcie zamierzony wpływ w postrzeganiu problemu przez społeczeństwo [19].

Bibliografia

- [1] J. Malolepszy, J. Deja, Durability of alkali activated slag mortars and concretes, 2ns International Conference of Alkaline Cements and Concretes, Kiev, 1999, 685–697.
- [2] T. Błaszczyński, M. Król, Wpływ uziarnienia popiołów lotnych na wytrzymałość spoiw geopolimerowych, „Materiały Budowlane”, 1/2017, 23–24.
- [3] J. Mikula, Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku. Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2014.
- [4] P. Duxson, A.M. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, Advances in geopolymer science & technology, J Mater Sci 2007, 2917–2933.
- [5] S. Caijun, A.M. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, New ce-

ments for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, Cement and Concrete Research 2011, 750–763.

[6] V.F.F. Barbosa, K.J.D. Mackenzie, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. Int. J. Inorg. Mater. 2(4), 2000, 309–317.

[7] S. Dominika, Badania wybranych właściwości popiołów lotnych z zastosowaniem analizy obrazu, [Praca doktorska], AGH, Kraków, 2012.

[8] T. Błaszczyński, M. Król, Alkaline Activator Impact on the Geopolymer Binders, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 245, 2017. 022036 doi:10.1088/1757-899X/245/2/022036.

[9] T. Błaszczyński, M. Król, Durability of cement and geopolymer, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 251, 2017. 012005 doi:10.1088/1757-899X/251/1/012005.

[10] M. Król, Badania właściwości betonów na bazie spoiw geopolimerowych, [Praca doktorska], Koszalin 2018r.

[11] D. Hardjito, B.V. Rangan, Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete. Research Report GC-1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2005.

[12] S.E. Wallah, B.V. Rangan, Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties. Research Report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2006.

[13] T.W. Cheng, J.P. Chiu, Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag. Minerals Engineering, 3(2003) 205–210.

[14] P.N. Balaguru, S. Kurtz, J. Rudolph, Geopolymer for Repair and Rehabilitation of Reinforced Concrete Beams. The State University of New Jersey Rutgers, Geopolymer Institute, Research Report No 5, 1997.

[15] D.J. Sumajouw, B.V. Rangan, Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: reinforced beams and columns. Research Report GC 3, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2006.

[16] U. Rattanasak, P. Chindaprasit, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. Minerals Engineering, 2009, 22(12), 1073–1078.

[17] A.S. De Vargas, D.C.C. Dal Molin, A.C.F. Vilela, F.J. De Silva, B. Pavao, H. Veit, The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. Cement Concrete Composites, 2011, 33(6), 653–660.

[18] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. Cement Concrete Composites, 2010, 32(2), 142–147.

[19] T. Błaszczyński, M. Król, Usage of green concrete technology in civil engineering, Procedia Engineering, Vol. 122, pp. 296–301, 2015.

DOI: 10.5604/01.3001.0014.9525

PRAWIDŁOWY SPOSÓB CYTOWANIA
Błaszczyński Z. Tomasz, Król R. Maciej, 2021, Właściwości spoiw geopolimerowych na bazie lotnych popiołów wapienowych, „Builder” 7 (288). DOI: 10.5604/01.3001.0014.9525

Streszczenie: Przeprowadzone badania oparto na mało popularnym w inżynierii lądowej popiele lotnym otrzymanym ze spalania węgla

brunatnego, który ma większą zawartość CaO (>4%). Materiał badano w celu zweryfikowania możliwości jego uzdatnienia, aby można go było zastosować do produkcji betonów geopolimerowych. Czynniki determinujące tok badań były związane z procesem wiązania, na który ma wpływ temperatura, ilość reagenta i czas obróbki cieplnej. Po usystematyzowaniu wyników badań wpływu podstawowych parametrów decydujących o wytrzymałości analizowanych betonów zbadano także wpływ rozdrobnienia popiołów lotnych wysokowapiennych w celu zwiększenia wytrzymałości betonów i zapraw opartych na tym spoiwie.

Słowa kluczowe: cementy, zielone spoiwa, popioły lotne

Abstract: PROPERTIES OF GEOPOLIMER BINDERS BASED ON CALCIUM FLY ASHES Conducted research was based on less popular in civil engineering fly ash based on lignite combustion. Materials were examined in order to verify possibility of obtaining hardened mortars Factors determining the course of the research were related to the binding process which is influenced by the temperature, the amount of reagent and the heat treatment time. After systematizing the results of the research on the impact of basic parameters affecting the strength of hardened mortars, the effect of treatment of fly ash in order to increase the strength of mortars and concretes based on this binder was examined.

Keywords: cements, green binders, fly ashes