

Właściwości spoiw glinokrzemianowych na bazie lotnych popiołów wapniowych

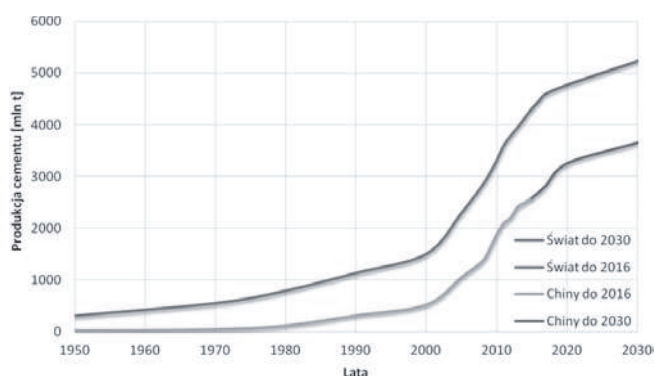
Prof. nadzw. dr hab. Tomasz Z. Błaszczński (Eur Ing, CEng, MStructE), Instytut Konstrukcji Budowlanych, Politechnika Poznańska
Dr inż. Maciej R. Król, Politechnika Koszalińska

1. Wprowadzenie

Cement, zaraz po pitnej wodzie, jest drugim pod względem wielkości zużycia przez człowieka produktem. Jest zatem najpopularniejszym materiałem używanym w budownictwie. Jego produkcja wzrasta z roku na rok (rys. 1) [1–5]. Przewidywania dotyczące światowej produkcji zakładają, że do 2020 r. jej poziom wzrośnie z wytwarzanych w 2016 r. 4,2 mld ton, do ponad 4,7 mld ton. Jest to głównie zasługa regionów rozwijających się. Są to kraje wschodniej i południowej Azji oraz kraje Ameryki Południowej i Afryki. Krajami obecnie przodującymi w tym zakresie są oczywiście Chiny, Indie oraz Brazylia.

Kolejne półtorej dekady ma przynieść dalszy wzrost produkcji cementu. Ilość wytwarzanego cementu w roku 2030 może przekroczyć 5 mld ton. Ta niewyobrażalna na początku XXI wieku wartość byłaby zdecydowanie większa, gdyby nie zahamowania gospodarcze, spowodowane kolejnymi kryzysami. Widoczne załamanie na wykresie linii trendu w roku 2016 zmniejsza coroczny przyrost wytworzonego klinkieru na świecie oraz produkcji CO₂ (rys. 2).

Produkcja cementu w Chinach stanowi obecnie ponad 60% światowej wielkości. Zgodnie z informacjami oraz założeniami dotyczącymi światowej produkcji, wielkość ta na przestrzeni ostatnich 65 lat wzrosła z 7,6% i wielce prawdopodobnym jest, że za 15 lat, tj. w roku 2030 osiągnie niemal 70% produkcji światowej.

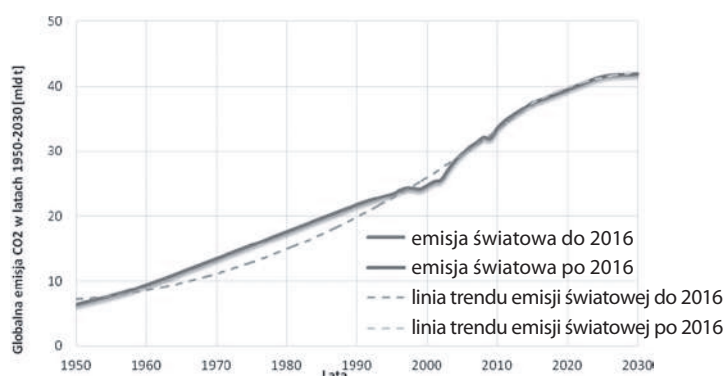


Rys. 1. Porównanie światowej produkcji cementu i produkcji państwa środka wraz z oczekiwaniami w tym zakresie [1–5]

W ciągu dziesięciu tysięcy lat poziom głównego gazu cieplarnianego w atmosferze był stały i wahał się pomiędzy 260 a 280 ppm. Obecnie w zależności od pory roku wynosi on około 400 ppm. Wzrost tego poziomu ma znaczący wpływ na temperaturę na naszym globie. Aktualnie na biegunie północnym mamy już 415 ppm, co właśnie odbija się na naszej codziennej letniej pogodzie. Przekroczenie wartości 350 ppm powoduje proces ocieplenia, z którym nasza planeta nie może sobie samodzielnie poradzić. Obecnie aby obniżyć zawartość CO₂ do wyznaczonej granicy, należałoby całkowicie przejść na ekologiczne źródła energii, co jest logistycznie niewykonalne. Ilość wprowadzanego dwutlenku węgla do atmosfery (rys. 2) zgodnie z przedstawioną linią trendu wzrasta. Jak już wspomniano, w budownictwie największym producentem dwutlenku węgla oraz substancji przeliczanych na ten gaz jest przemysł cementowy. Zapotrzebowanie na ogromne masy tego produktu w powiązaniu z energochłonną technologią oraz procesem wypalania węgla wapnia (wzór 1) powoduje, że produkcja uwalnia ogromne ilości dwutlenku węgla do atmosfery.

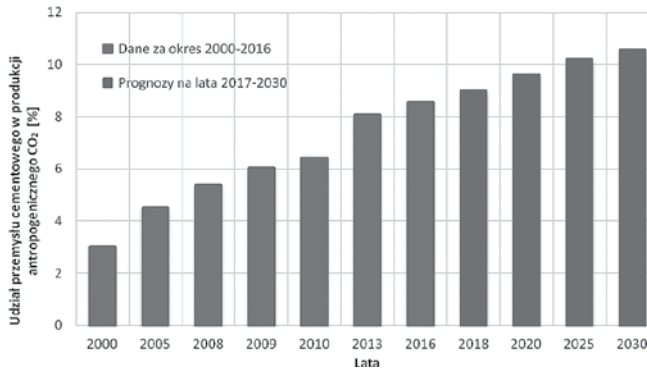


Szacuje się, że sam proces generuje 0,55 t CO₂ na 1 t produkowanego cementu. Dodając do tego wartość 0,4 t związaną ze spalaniem paliw kopalnych, okazuje się, że dodając ślad węglowy cementu połączony z jego transportem z łatwością przekraczamy 1 t CO₂ na 1 t wytwarzanego cementu.



Rys. 2. Analiza globalnej emisji CO₂ spowodowanej spalaniem paliw kopalnych oraz produkcją cementu [1–5]

KONSTRUKCJE – ELEMENTY – MATERIAŁY

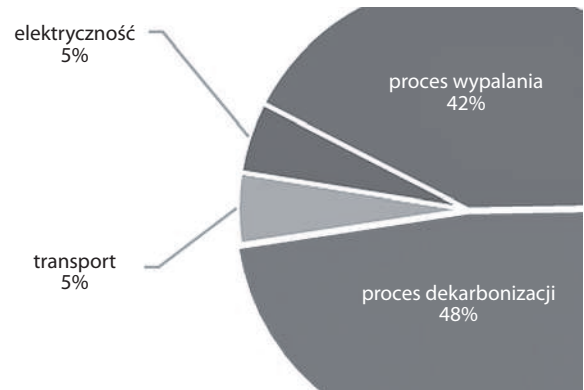


Rys. 3. Udział przemysłu cementowego w produkcji CO₂ pochodzenia antropogenicznego [1–5]

Europejskie stowarzyszenia producentów cementu wychodzą naprzeciw wymaganiom dotyczącym redukcji CO₂. Ostrzeżenia emisji gazów cieplarnianych nałożone przez Radę Europejską wymuszają dążenie producentów do tego, aby produkowany cement stawał się coraz bardziej ekologiczny. Wymagania te odnoszą się jedynie do cementu produkowanego na obszarze Unii Europejskiej, tzn. do ilości cementu mniejszej niż 4% produkcji światowej (dane za rok 2016). Oznacza to, że bardzo restrykcyjne wytyczne odnośnie produkcji ekologicznych cementów klinkierowych, nawet przy ich pełnym wdrożeniu będą niemal nieodczuwalne w światowym zestawieniu opisującym procentowy udział przemysłu cementowego w produkcji dwutlenku węgla (rys. 3). Stąd też, analizując emisję CO₂ spowodowaną wytwarzaniem spoiw klinkierowych, największą znaczącą redukcję emisji można uzyskać ze względu na zastosowanie paliw alternatywnych. Niemniej jednak technologia otrzymywania cementu związana jest z bardzo wysokimi temperaturami, które w zależności od strefy pieca węglowego osiągają temperaturę w granicach 1450°C. Użycie do tego paliw alternatywnych jest technologicznie kłopotliwe i w chwili obecnej tylko częściowo zastępuje paliwa kopalne.

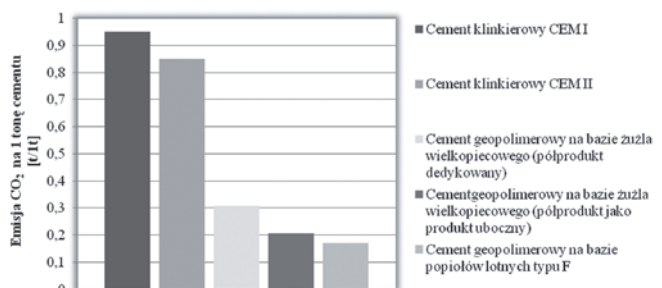
Możliwości działań w celu sprawienia, żeby przemysł cementowy był bardziej ekonomiczny i zarazem ekologiczny, jest wiele. Niestety nie wszystkie zabiegi dają możliwość znaczącej redukcji wytwarzanych gazów cieplarnianych. Względna redukcja zużycia energii, na transport czy jej wykorzystanie przy procesie i utrzymaniu przemysłu w postaci elektryczności, nawet o 20 czy 30% zmniejszy całkowitą redukcję jedynie o 2–3%. Ponadto sam proces produkcji związany z kalcynacją, który nie może być zmieniony, nie daje możliwości zredukowania prawie połowy wartości CO₂ przypisanego do cementu klinkierowego (rys. 4) [5].

Postawienie czołowych producentów cementu przed wymaganiami Unii Europejskiej sprawiło, że zmuszeni zostali do radykalnych działań w kierunku ekologii. W tym celu zastosowano zasadę logistyki odzysku. Zakłada ona planowanie, kontrolę i implementację przepływu dóbr w sposób efektywny, tzn. w taki sposób, aby możliwe było całkowite lub ponowne ich wykorzystanie. Przejawia się to w odejściu od

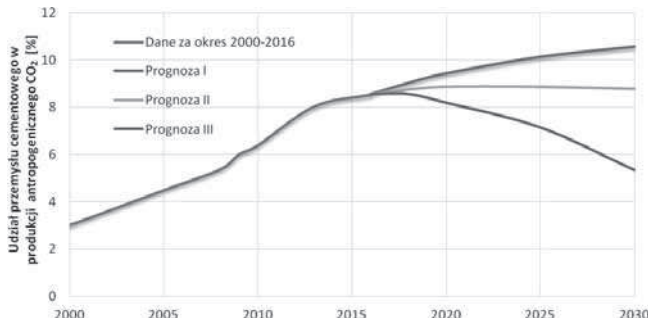


Rys. 4. Składowe bezpośredniej emisji CO₂ w procesie produkcji cementu klinkierowego [5]

produkcji cementów czystych, tzn. typu CEM I, na rzecz cementów żuźlowych czy wieloskładnikowych typu CEM II-V. Drugim zabiegiem jest wykorzystanie paliw alternatywnych do uzyskania wysokich temperatur w piecu cementowym. W związku z powyższym możliwa będzie redukcja emisji bezpośredniej CO₂, która z wartości 1 t może być obniżona nawet do 0,8 czy 0,7 t na 1 t produktu. Rozwiązaniem tego problemu jest ewolucja technologiczna w zakresie zmiany spoiwa cementowego. Spoiwa geopolimerowe [6, 7], których rozwój można obecnie zaobserwować, dają ogromne możliwości pod względem redukcji dwutlenku węgla (rys. 5). W zależności od zastosowanego produktu do wytworzenia spoiwa geopolimerowego redukcja emisji dwutlenku węgla może dojść do 85% względem cementu klinkierowego CEM I. Tak duże wartości nigdy nie będą możliwe do uzyskania w przypadku obecnie używanych spoiw klinkierowych. Oprócz aspektu ekologicznego, produkty i cementy geopolimerowe pod żadnym względem nie ustępują cementom klinkierowym. Co więcej, pod niemal każdym względem wykazują właściwości dużo korzystniejsze i bardziej pożądane w budownictwie [7, 8] – zarówno pod względem wytrzymałościowym, jak i odpornością na warunki środowiskowe, w tym oddziaływania niskich i wysokich temperatur oraz środowisk agresywnych. Jak już stwierdzono, najpopularniejszym materiałem stosowanym do wytwarzania ekologicznych spoiw glinokrzemianowych mógłby być obecnie popiół lotny. Wiadomo, że istnieją inne produkty, które można zastosować do produkcji geopolimerów, tj. zarówno



Rys. 5. Porównanie średnich emisji dwutlenku węgla w przypadku cementów klinkierowych i geopolimerowych [8]



Rys. 6. Prognozy udziału emisji CO₂ względem światowej produkcji [1–5]

metakaolin, jak i tufy powulkaniczne. Niemniej jednak ogromne ilości popiołów lotnych, które zalegają na hałdach elektrociepłowni, stanowią wyzwanie pod względem zastosowania ich w rozwijającej się technologii zielonych spoiw. Podobnie jest w przypadku żużla wielkopiecowego. Obydwa te materiały są jedynie produktami ubocznymi, a ich wykorzystanie oprócz zagospodarowania ogromnych ilości zalegających na hałdach, po zastosowaniu ich do wytwarzania spoiw geopolimerowych daje możliwość ochrony środowiska.

Wdrożenie technologii spoiw geopolimerowych może znacznie obniżyć stężenie CO₂ w atmosferze (rys. 6). Biorąc pod uwagę, że corocznie niemal 10% produkcji cementu może zostać zastąpiona przez spoiwa geopolimerowe na bazie popiołów lotnych i mielonego żużla wielkopiecowego, tylko z tego względu sama emisja CO₂ może spaść o 8,5% względem wcześniejszych przewidywań (rys. 3).

Prognozy udziału emisji dwutlenku węgla zostały opracowane na podstawie danych dotyczących przewidywanej produkcji cementu w latach 2017–2030. Emisja dwutlenku węgla przypadająca na 1 t wyprodukowanego cementu została założona na poziomie z roku 2016. W światowej produkcji założono stałą wartość emisji spowodowaną spalaniem paliw kopalnych. W prognozie I nie uwzględniono znaczącego wprowadzania spoiw geopolimerowych. Ich udział ogranicza się do produkcji materiałów wyspecjalizowanych i produkcji realizowanej przez niewielkie koncerny wykorzystujące już technologię spoiw geopolimerowych. Prognoza II uwzględnia zastąpienie 25% wytwarzanego cementu klinkierowego spoiwem geopolimerowym wytwarzanym z substancji odpadowych, takich jak popioły lotne i żużle wielkopiecowe pochodzące z bieżącej produkcji. Koncepcja III zakłada natomiast, że co najmniej połowa produkcji cementu zostanie zastąpiona zarówno spoiwem geopolimerowym, wytwarzanym z materiałów odpadowych, jak i materiałem dedykowanym, tj. wytwarzanym specjalnie na potrzeby produkcji geopolimerów. Jak widać, już przy prognozie II dochodzi do zatrzymania wzrostu produkcji dwutlenku węgla, natomiast przy prognozie III wartość wprowadzanego do atmosfery gazu cieplarnianego mimo ogromnych ilości wytwarzanego cementu notuje tendencję spadkową. Przedstawiona symulacja jest tylko jedną z możliwych do zastosowania w celu

ochrony środowiska przed niekorzystnym wpływem gazów cieplarnianych. Pewne jest, że problem efektu cieplarnianego nigdy nie zostanie rozwiązany bez wprowadzenia odpowiednich regulacji prawnych. Co istotne, to nie kraje wysoko rozwinięte, a te, które dopiero wchodzi w fazę industrializmu, powodują największe emisje CO₂. Tu powstaje spór dotyczący tego, kto powinien wziąć na swoje barki odpowiedzialność za zaistniałą sytuację. Najbliższe lata nie przyniosą zapewne wielkich zmian w aspekcie wdrożenia tej nowej technologii. Musi minąć jeszcze dużo czasu połączonego z ogromnym nakładem pracy i badań, zanim omawiane w artykule prognozy będą mogły wejść w życie. Do tego czasu pozostaje nam wierzyć, że ogromna ilość pracy włożona w propagowanie świadomości ekologicznej zaprezentuje w zmianie podejścia i aktywizacji do działań w trosce o środowisko.

2. Właściwości spoiw geopolimerowych

Mechaniczne właściwości spoiw glinokrzemianowych mogą być modyfikowane w bardzo szerokim zakresie. Wpływ na to ma szereg czynników, takich jak rozdrobnienie substratu, stopień zeszklenia fazy glinokrzemianów, stężenie i rodzaj zastosowanego aktywatora, a także warunki ciepłotwilgotnościowe, w których zaprawa lub beton dojrzewają. Nie bez wpływu na właściwości wytrzymałościowe ma szereg zabiegów stosowanych również w przypadku spoiw klinkierowych. Mowa tu o zastosowaniu dodatków i domieszek do cementów. W zależności od zastosowanego substratu zakres wytrzymałości na ściskanie waha się w przedziale pomiędzy 10, a nawet 120 MPa (dla naturalnych warunków dojrzewania) i wartości przekraczających 150 MPa (w przypadku zastosowania autoklawizacji) (tabela 1) [10]. Badania nad betonami geopolimerowymi dowiodły, że do betonów na bazie tego rodzaju spoiw można stosować kruszywa zawierające znacznie większą ilość frakcji pylistych. Dzieje się tak dlatego, że silnie alkaliczne środowisko powstawania cementu reaguje z minerałami ilastymi obecnymi w kruszywach. Dochodzi do powstania nierozpuszczalnych glinokrzemianów o budowie analogicznej do naturalnych zeolitów [11]. Dzięki temu w technologii betonów geopolimerowych możliwe jest stosowanie kruszywa o frakcji znacznie drobniejszej niż ma to miejsce w betonach na bazie cementów klinkierowych. Spoiwa geopolimerowe są coraz powszechniej stosowane w innych gałęziach przemysłu, np. w odlewnictwie. Ta gałąź przemysłu, w przeciwieństwie do budownictwa, jest o wiele bardziej elastyczna, w kwestii wprowadzania zmian i innowacji. Spoiwa geopolimerowe wykorzystuje się do produkcji rdzeni do odlewania ciśnieniowego oraz odlewów z wtopionymi częściami metalowymi. Obecnie również w Republice Czeskiej opracowany został nowy układ wypełniający na bazie spoiwa geopolimerowego, który mógłby zastąpić stosowane dotychczas szkło wodne. Nowy wypełniacz przejawia cechy znacznie lepsze niż te, które uzyskiwano wskutek

Tabela 1. Wytrzymałość materiałów powstałych na bazie aktywowanych alkalicznie popiołów lotnych dojrzewających w temperaturze 80°C przez pierwsze 12 h, następnie w warunkach powietrzno-suchych [10]

Rodzaj materiału geopolimerowego	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
	po 2 dniach	po 28 dniach	po 180 dniach	po 360 dniach
Zaprawa	32	44	53	63
Beton	31*	55	58	60
Pasta	95	138	152	164

*Wytrzymałość określona po 7 dniach od wykonania zarobu

Tabela 2. Skład mineralny cementu geopolimerowego [21]

Skład mineralny	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Zawartość procentowa	53,7	32,9	5,5	2,1	1,84	1,76	0,92	0,46	0,37	0,15

Tabela 3. Skład mineralny cementu portlandzkiego [22]

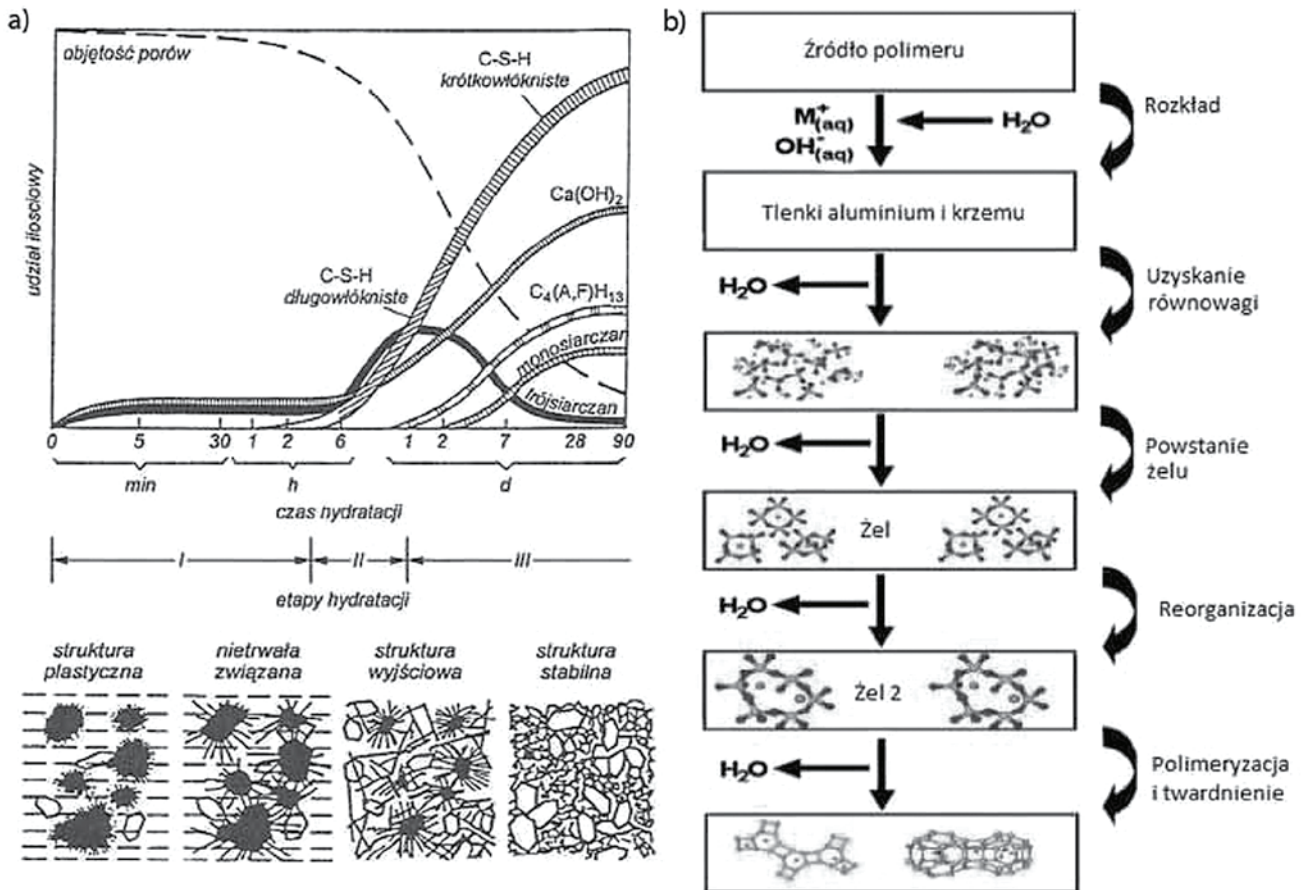
Skład mineralny	3CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂	3CaO·Al ₂ O ₃	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Zawartość procentowa	50	25	10	10	5

żelowania się szkła wodnego. Sam proces żelowania znacznie się różni od przebiegu polimeryzacji. Polega on na działaniu utwardzacza estrowego na szkło wodne, które po danym czasie, zależnym od stopnia stężenia, tworzy żel, który jest stały i elastyczny. Proces powstania geospoiwa jest analogiczny do tego przy powstawaniu betonu geopolimerowego i bazuje na procesie polimeryzacji. Kolejna różnica widoczna jest w rodzaju destrukcji, jakiej ulegają połączenia obu materiałów. Żel szkła wodnego ma niższą wytrzymałość, w związku z tym charakter zniszczenia jest kohezyjny, tzn. dochodzi do zerwania połączenia ze względu na utratę wytrzymałości samego spoiwa. W przypadku geopolimeru rozszczepienie cząstek ma charakter adhezyjny, tzn. nie dochodzi do rozerwania spoiwa, a tylko do oderwania go od łączonych cząstek.

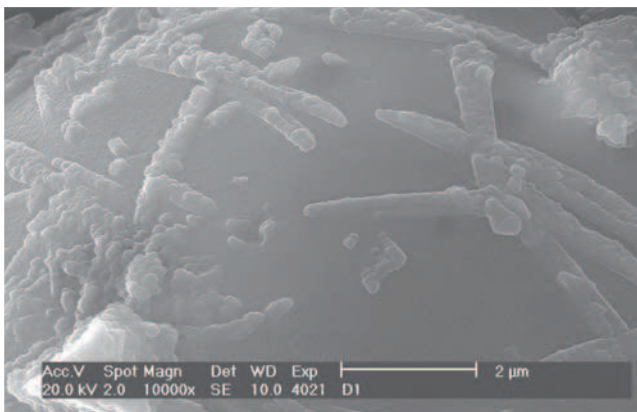
Niemniej jednak, zastosowanie spoiw geopolimerowych nie ogranicza się tylko i wyłącznie do przemysłu hutniczego czy metalurgicznego, ale coraz powszechniej stosowane są już w budownictwie. Przerodownicy w tej technologii, Australijczycy, stosują betony geopolimerowe na co dzień. Na chwilę obecną mogą się pochwalić wieloma wielkogabarytowymi inwestycjami wykonanymi przy użyciu wyłącznie tego betonu. Przy rozwoju tej technologii pracują również od lat polscy naukowcy [13-16], a także Czesi [17] i Francuzi [18]. Niemniej jednak, wszyscy oni uznają, że cementy geopolimerowe wytworzone na bazie popiołów lotnych wapniowych (>4% CaO), nie mogą konkurować z tymi, wytworzonymi na dużo lepszych pod względem zastosowania w budownictwie, popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego (<4% CaO). Do syntezy geopolimerów zalecane są jedynie popioły klasy F, które w swoim składzie zawierają mniej niż 4% tlenu wapnia. Większa zawartość wapna palonego komplikuje proces wytwarzania, co wynika ze wzrostu temperatury [19, 20]. Dlatego też, przedstawione niżej badania, za cel stawiają sobie próbę wykorzystania nieprzydatnych popiołów wapniowych,

jako produktu możliwego do zastosowania w technologii spoiw glinokrzemianowych.

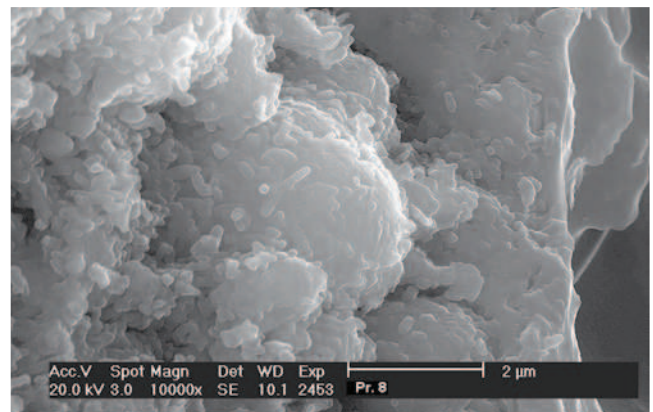
Zastosowanie geopolimerów w budownictwie polega głównie na wytwarzaniu z nich betonu, który w swoim składzie zamiast klasycznego cementu zawierałby spoiwo, powstałe na bazie glinokrzemianów. Główną różnicą obu spoiw jest rodzaj reakcji chemicznej powodującej ich twardnienie i zmianę plastycznej mieszanki betonowej w ciało stałe. Porównajmy różnicę w składzie klasycznego cementu i najpopularniejszego geopolimeru używanego do wytwarzania mieszanki betonowej, jakim może być popiół lotny ze spalania węgla kamiennego. Uśrednioną zawartość minerałów w popiołach lotnych wytworzonych ze spalania węgla kamiennego w jednej z elektrociepłowni przedstawia tabela 2. Natomiast uśrednioną zawartość minerałów w wytworzonym w skutek wypalania wapieni, margli, gliny oraz gipsu, w czystym cemencie portlandzkim, przedstawia tabela 3. Jak widać z zestawienia tabel 2 i 3, składy mineralne dwóch porównywanych materiałów znacznie się różnią. Podstawą składu geopolimeru są tlenki krzemu i glinu. Domieszki kationów metali, takich jak sód czy potas stanowią tutaj materiał stabilizujący. W przypadku cementu portlandzkiego sytuacja wygląda inaczej. Głównymi składnikami są trój- i dwuwapniowe krzemiany, zwane alitem i belitem oraz glinian trójwapniowy, które łącznie w zależności od składu masy klinkierowej, stanowią nawet do 90% jego objętości [22]. Czysty cement portlandzki jest wolny od domieszek innych tlenków, ze względu na fakt, że wypalany jest z materiałów odpowiednio segregowanych i dobieranych. Geopolimer może powstawać zaś na bazie popiołów lotnych, które są jedynie materiałem ubocznym procesu spalania węgla. Klasyczne cementy wiążą dzięki szczególnemu zjawisku solwatacji, jakim jest uwodnienie, zwane inaczej hydratacją. Jest to proces złożony ze względu na nakładanie się na siebie i wzajemny wpływ reagujących z wodą poszczególnych faz klinkierowych. Całkowity proces hydratacji składa



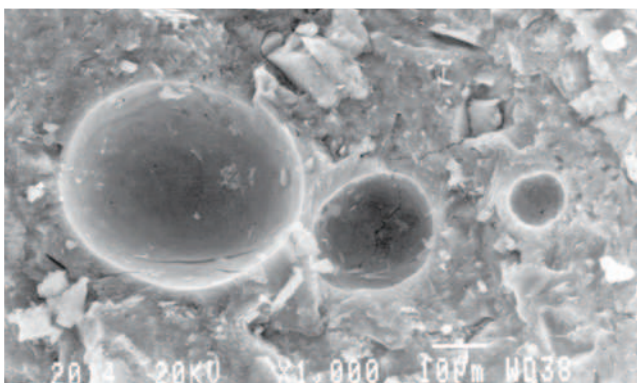
Rys. 7. Zestawienie faz: a) hydratacji cementu portlandzkiego [22], b) polimeryzacji [23]



Rys. 8. Początkowa faza zaczynu polimerowego [21]



Rys. 9. Końcowa faza zaczynu polimerowego [21]

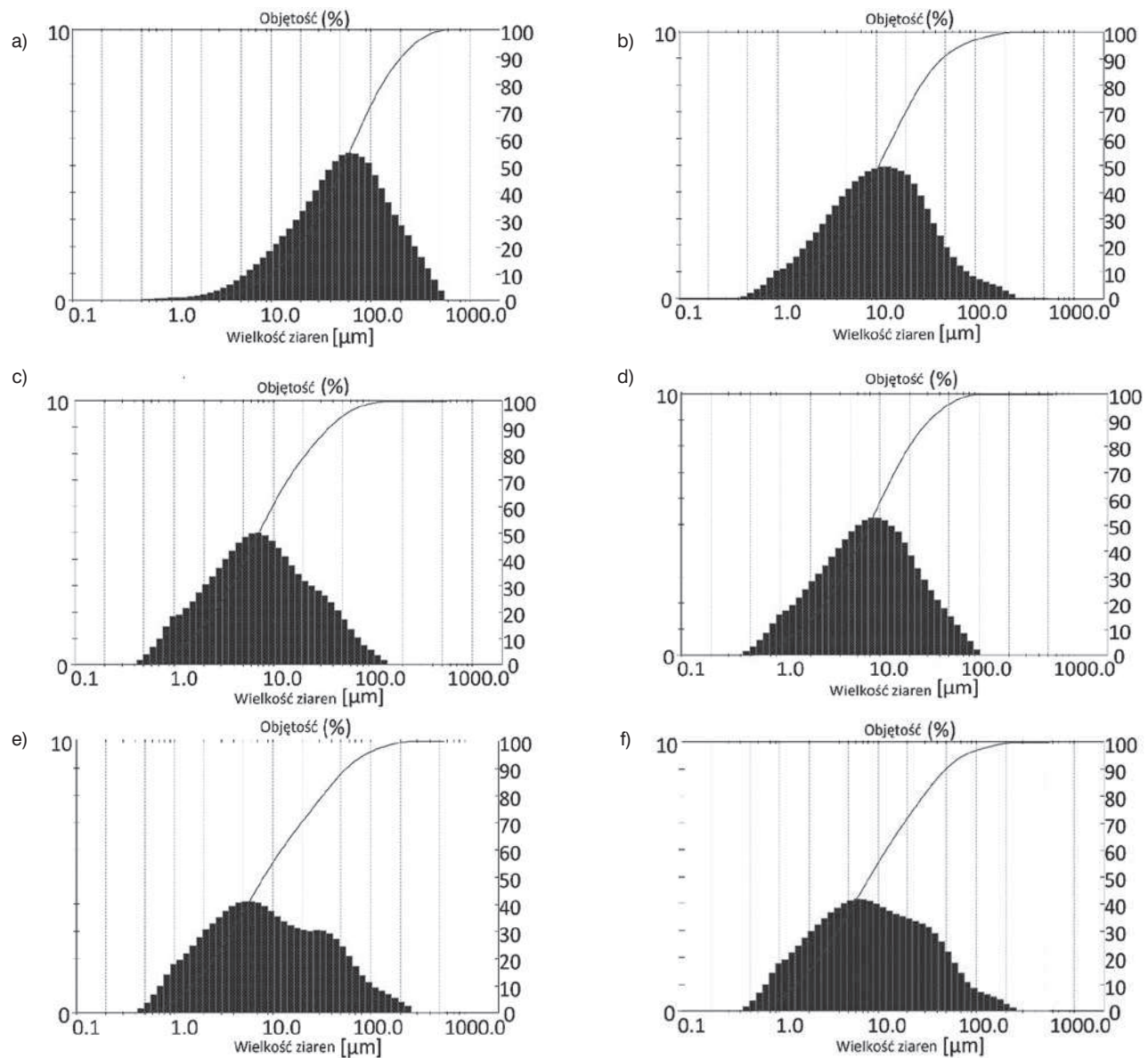


Rys. 10. Struktura betonu na bazie cementu portlandzkiego [23]

się z podstawowych etapów: rozpuszczania w wodzie związków rozpuszczalnych, czyli hydratacji właściwej, która polega na utworzeniu pierwotnej fazy w stanie koloidalnym (powstanie masy plastycznej) oraz krystalizacji produktów hydratacji (twardnienie masy plastycznej). Początkowy etap hydratacji właściwej cementu jest związany przede wszystkim z fazą C₃A [22]. W wyniku szybkiej reakcji tej fazy utworzone zostają duże kryształy uwodnionych glinianów wapniowych (rys. 7a). Wszystkie etapy hydratacji, w porównaniu z wiązaniem mieszanki polimerowej, zostały dokładnie przedstawione na rysunku 7. Jak widać z rysunku 7, w procesie powstawania betonu na bazie geopolimerów

Tabela 4. 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



Rys. 11. 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) próbkę mielona przez 240 s

sytuacja wygląda inaczej, niż w przypadku betonu na cemencie portlandzkim. W przypadku betonu na bazie geopolimerów cały proces, zwany potocznie polimeryzacją, składa się z szeregu reakcji nieprzenikających się wzajemnie, lecz następujących po sobie. W każdej z faz zauważamy stopniowe wydzielanie się początkowo dodanej wody, co jest zjawiskiem charakterystycznym procesu polimeryzacji [24]. Substancja, która pierwotnie jest proszkiem, wchodzi w fazę żelu, aby następnie po rozpoczęciu polimeryzacji właściwej stać się ciałem stałym [25]. Dokładny schemat przedstawiono na rysunku 7b. Odmienny proces wiązania dwóch przedstawionych spoiw różnicuje badane materiały

pod względem parametrów wytrzymałościowych. Proces polimeryzacji jest procesem znacznie gwałtowniejszym, co przekłada się na uzyskanie przez beton geopolimerowy nominalnych wytrzymałości szybciej, niż to się ma w przypadku betonu cementowego. Co więcej, wiązania polimerowe zapewniają mieszance betonowej uzyskanie wytrzymałości na poziomie 2–3-krotnie wyższym w porównaniu do wytrzymałości klasycznego betonu na bazie cementu portlandzkiego [22, 25]. Strukturę zaczynu polimerowego w momencie wiązania przedstawiono na rysunku 8, po 28 dniach od chwili przygotowania – na rysunku 9, a betonu na spoiwie cementowym – na rysunku 10.

Pierwszym i najprostszym sposobem uzyskania spoiwa geopolimerowego, do wytwarzania betonu, jest zastosowanie do tego popiołów lotnych, które są produktem ubocznym w procesie spalania węgla w elektrowniach węglowych. Istnieją już opracowane składy mieszanek, pozwalające uzyskać beton wysokiej wytrzymałości. Dokładne badania przeprowadzone m.in. w czeskich laboratoriach, w trakcie których przeanalizowano cechy betonu powstałego na bazie spoiwa geopolimerowego, uzyskanego poprzez reakcje aktywatora alkaicznego (w postaci wodorotlenku sodu oraz krzemianu sodowego), działającego na produkt uboczny spalania węgla kamiennego, wykazały, że beton ten odbiega cechami od tego powstałego na bazie cementu portlandzkiego [21]. Oto główne różnice właściwości, które zostały zauważone podczas szeregu badań, jakim został poddany beton geopolimerowy:

- struktura geopolimerów uzyskanych z popiołów lotnych to głównie $AlQ_4(4Si)$, $SiQ_4(4Al)$ oraz $SiQ_4(4Al)$;
- geopolimer uzyskany na bazie popiołów lotnych jest materiałem mocno porowatym, co determinuje jego wytrzymałość. Dodatki w postaci materiałów zawierających Ca, takich jak gips znacznie redukują porowatość tego materiału;
- beton wytworzony na bazie spoiwa geopolimerowego nie poddaje się zjawisku powstawania rys skurczowych, ponadto stosunek wytrzymałości na ściskanie do wartości wytrzymałości na rozciąganie wynosi w granicach 10:5,5, gdzie w przypadku klasycznego betonu cementowego stosunek ten szacuje się na 10:1–10:1,5 [26];
- cechy reologiczne są odmienne od tych występujących w betonach na cemencie portlandzkim, zauważono zwiększenie odporności betonu na korozję chemiczną oraz na działanie niskich temperatur;
- nie obserwuje się zmiany struktury warstwy kontaktowej, na granicy spoiwa oraz zbrojenia, tak jak ma to miejsce przy użyciu klasycznego cementu portlandzkiego.

3. Materiały i metodyka badań

Do badań 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 oczyszczane z niespalonego węgla, który w składzie masowym zawierał się w zakresie od 3 do 5% (tabela 4). Zaproponowano nową metodę uzdatnienia takiego popiołu po przez zmniejszenie wielkości ziarna przy użyciu specjalistycznego mielenia (w młynie elektromagnetycznym). Podczas procesu rozdrabniania zaobserwowano zauważalną zmianę krzywej przesiewowej (rys. 11).

Najbardziej korzystne pod względem maksymalnego rozdrobnienia były mielenia przez 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 uzdatniania było poddanie materiału działaniu fali ultradźwiękowej, która rozbiła powstałe aglomeraty, co spowodowało, że próbka o czasie mielenia wynoszącym 120 s była najbardziej rozdrobnioną. Stopień rozdrobnienia opisany przez powierzchnię właściwą odpowiadał w tym przypadku uzyskanej wytrzymałości na ściskanie badanych próbek.

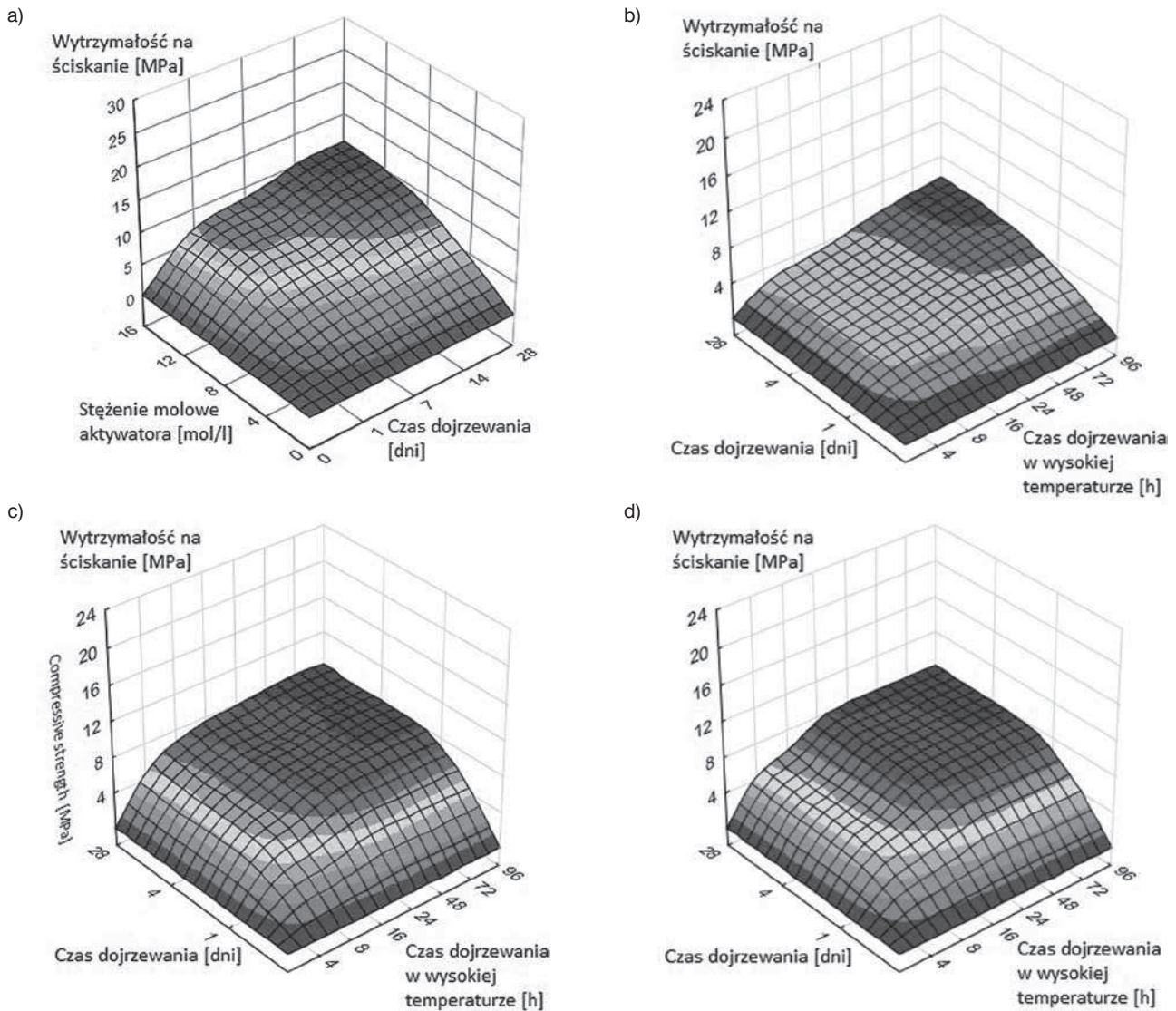
Do badań użyto dwóch rodzajów próbek. Beleczki o wymiarach 40×40×160 mm oraz próbki sześciennie o boku 40 mm, które służą do badania zaczynów i zapraw. Wybór niewielkich rozmiarów próbek był podyktowany aspektem zarówno technicznym, jak i ekonomicznym. Aspekt ekonomiczny związany był ze znaczną liczbą wykonanych zarobów i zmusił do pozostania przy niewielkich próbkach beleczkowych oraz sześciennych (tabela 5). Przyjęte próbki prostopadłościenne 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 glinokrzemianach pozwolił w ich przypadku na niestosowanie kruszywa.

4. Wyniki badań

Aktywacja spoiwa mikrobetonów geopolimerowych zachodziła z udziałem wodnego roztworu NaOH. Zgodnie z przeprowadzonymi wcześniejszymi badaniami (rys. 12), najbardziej optymalny stosunek spoiwa do zaczynu wodnego wynosił $W/S = 0,50$, a stężenie molowe NaOH w wodnym

Tabela 5. Zestawienie badanych cech oraz rodzaju próbek i metody badawczej

Badana cecha	Symbol	Rodzaj materiału	Rodzaj badania	Parametry próbki	Wytyczne dotyczące badania	Rodzaj wykorzystanej aparatury
Wytrzymałość na ściskanie	f_c	spoiwo	ściskanie	beleczki 40×40×160 mm	PN-EN 196-1	maszyna wytrzymałościowa
Wytrzymałość na ściskanie	f_c	spoiwo	ściskanie	kostki 40×40×40 mm	PN-EN 12190	maszyna wytrzymałościowa
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu	f_{ct}	spoiwo	zginanie	beleczki 40×40×160 mm	PN-EN 196-1	maszyna wytrzymałościowa
Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu	f_{ct}^{spl}	spoiwo	rozłupywanie	kostki 40×40×40 mm	ITB nr 194	maszyna wytrzymałościowa



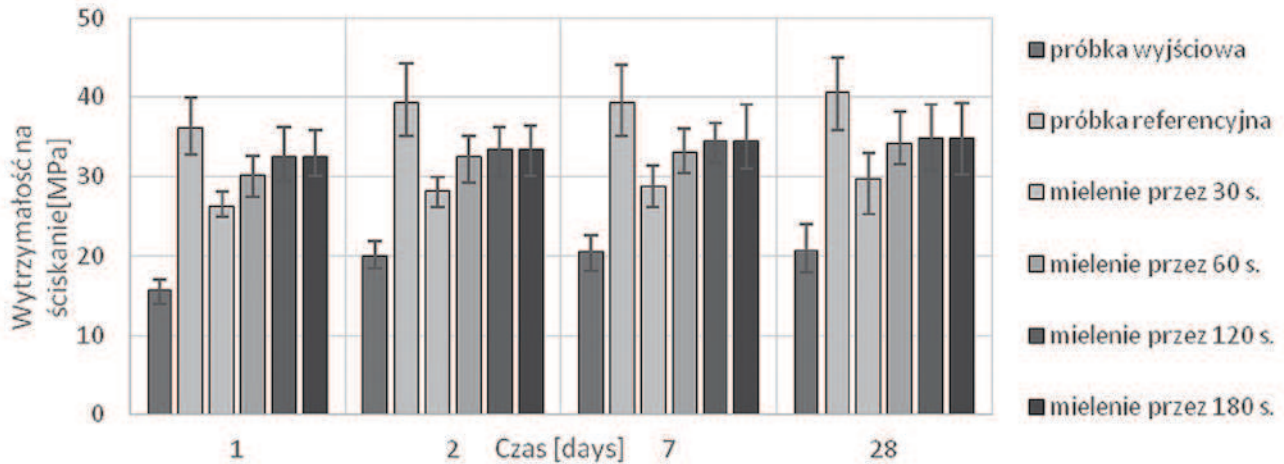
Rys. 12. Wpływ a) stężenia molowego, b) temperatury 65°C, c) temperatury 80°C, d) temperatury 95°C, na wytrzymałość na ściskanie badanego spoiwa na bazie popiołu wapiennego [27]

roztworze określono na 8 M [28, 29]. 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.

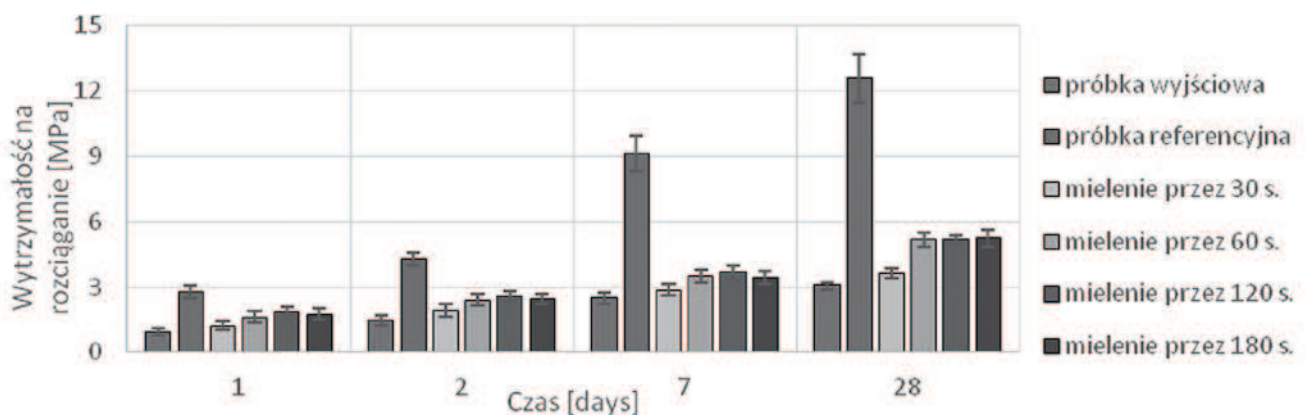
Wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna jednocześnie wzrastała zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak i wytrzymałość na zginanie. Przy badaniu próbki referencyjnej, do której użyto mieszaniny 50% zmielonego materiału przez 120 sekund i 25% zmielonego materiału przez odpowiednio 30 i 240 sekund, zaobserwowano znaczący wzrost jej wytrzymałości na rozciąganie. 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 [16]. 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 glinokrzemianowych wskazują, że takie rozdrobnienie materiału mogło sprzyjać zajściu reakcji polimeryzacji w sposób bardziej jednolity, a przez co – wpływający korzystnie na otrzymane właściwości mechaniczne badanego materiału (rys. 13, 14). Niemniej jednak, sugestie te powinny zostać potwierdzone dogłębną analizą krzywych uziarnienia, a także szeregiem dodatkowych badań, mogących potwierdzić tę hipotezę, których w literaturze światowej trudno znaleźć.

W porównaniu ze zwykłymi cementami wysoko wyspecjalizowane betony na bazie spoiw glinokrzemianowych mogą z łatwością osiągnąć równie wysoką wytrzymałość, a także znacznie lepsze właściwości fizyczne niż cementy portlandzkie [28, 29].



Rys. 13. Wytrzymałość na ściskanie próbek geopolimerowych wykonanych na bazie zmielonego popiołu



Rys. 14. Wytrzymałość na rozciąganie próbek cementowych wykonanych na bazie zmielonego popiołu

5. Podsumowanie

Jak wspomniano powyżej, badania spoiw glinokrzemianowych skupiają się głównie na popiołach lotnych niskowapniowych [30–36], a te, w których przedstawia się wyniki badań popiołów wapniowych, nie rozpatrują możliwości uzdatnienia tego substratu w celu polepszenia właściwości materiałów powstałych na ich bazie [37]. Dlatego też otrzymane wyniki badań są trudne w analizie, gdyż brak jest wyników 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-krzemianowych (rys. 2–6), 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 ma to miejsce w przypadku 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, nie poddanej obróbce w postaci mielenia. Wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zginięciu dla próbek mielonych w młynie elektro-magnetycznym jest jeszcze lepszy i plasuje się na poziomie od 13% do nawet 308% względem próbki wyjściowej.

Biorąc pod uwagę, że podczas szczytu klimatycznego w Paryżu, który odbył się w 2015 r., jedna z największych firm cementowych i 16 innych producentów cementu wybiegła w przyszłość i obiecała dekarbonizację produkcji do 2030 r., to ten wysiłek doprowadzi nawet do 10% zmniejszenia emisji dwutlenku węgla w światowej produkcji cementu. Jak widać (rys. 1, 2), ta już uwzględniona wartość redukcji CO₂ nie wystarczy, aby doprowadzić poziom emisji gazów cieplarnianych do właściwego poziomu. 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, osiągnie zamierzony wpływ w postrzeganiu problemu przez społeczeństwo [38].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Roy D. M., Malek R. I. A., Hydration of slag cement, Mineral Admixtures in Cement and Concrete, tom 4, ABI Books Pvt. Ltd, New Dehli, 1993, str. 84–117
- [2] Cembureau, Activity Report, The Cement Sector a Strategic Contributor to Europe's Future, Brussels, 2016
- [3] Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego w Polsce: Podsumowanie rynku betonowego w Polsce, Kraków, 2016
- [4] Vital Climate Graphics UNEP/GRID-Arendal – Publications – Vital Climate Change Graphics.
- [5] Denman K. L., Brasseur G., Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-88009-1, 2007
- [6] Humphreys K., Mahasenan M., Toward a Sustainable Cement Industry: Climate Change, World Business Council for Sustainable Development, 2002
- [7] Błaszczński T., Król M., Geopolimery w Budownictwie, Izolacje 5/2013, str. 38–44
- [8] Błaszczński T., Król M., Ekobetony geopolimerowe, Materiały Budowlane 11/2013, str. 23–26
- [9] Błaszczński T., Król M., Właściwości fibrogeopolimerów, Izolacje 9/2013, str. 43–46
- [10] McLellan B. C., Williams R. P., Lay J., A. van Riessen, Corder G.D., Costs and carbon emissions for geopolimer pastes in comparison to ordinary portland cement, Journal of Cleaner Production 2011, str. 1080–1090
- [11] Škvára F., Alkali activated material – geopolimer, In: Proc. 2007 – Intern. Conf. Alkali activated materials Praha 2007, str. 661–677
- [12] Singh P. S., Bastow T., Trigg M., Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolimeric material, Cement and Concrete Research 10/2004, str. 1943–1947
- [13] Deja J., Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, Ceramika, tom 83, Kraków, 2004
- [14] Małolepszy J., Wpływ rozdrabniania granulowanych żużli wielkopieczowych na własności betonów bezklinkierowych, Rzespublikanckaja Konferencja, Kijów 1982, str. 24–26
- [15] Deja J., Małolepszy J., Resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution, Third International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolamic Concrete, CANMET/ACI Trondheim, Norway, 1989, str. 1547–1563
- [16] Mikula J., Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku. Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2014
- [17] Skvara F., Doležal J., Svoboda P., Kopecký L. et al., Concrete based on fly ash geopolymers, ICT Prague, Faculty of Chemical Technology, Dept. of Glass and Ceramics, Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Dept. of Building Technology, Betonconsult, Praha
- [18] Davidovits J., Geopolymer Chemistry and Applications, 3rd ed., Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 2011
- [19] Davidovits J., Geopolymers Inorganic polymeric new materials, [w]: Journal of Thermal Analysis, tom 37, 1991, str. 1633–1656
- [20] Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications, pod redakcją Provis J. L., van Deventer J. S., CRC Press, 2009
- [21] Škvára F., Doležal J., Svoboda P., Kopecký L., Pawlasová S., Lucuk M., Dvořáček K., Beksa M., Myšková L., Šulc R., Concrete based on fly ash geopolymers, IBAUSIL, Weimar, 2006
- [22] Kurdowski W., Chemia cementu i betonu, Polski Cement Sp. z o.o., PWN, 2010
- [23] Hardjito D., Wallah S. E., Sumajaow D. M. J., Rangan B., On the development of fly ash based geopolimer concrete, ACI Material Journal, 2005
- [24] Błaszczński T., Łowińska-Kluge A., Experimental investigations and assessment of damages in case of swimming-pool repairs, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 1/2007, str. 5–20
- [25] Gupta S., Durability of Flyash Based Geopolymer Concrete, National University of Singapore, 2009
- [26] Błaszczński T., Wolek E., Modyfikowane cementowe betony drogowe w przypadku obciążenia statycznego i cyklicznie zmiennego, IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Nowoczesne Technologie w Budownictwie Drogowym, Poznań, 2009
- [27] Król M., Badania właściwości betonów na bazie spoiw geopolimerowych, Praca doktorska, Koszalin, 2018
- [28] Błaszczński T., Król M., Alkaline Activator Impact on the Geopolymer Binders, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, tom 245, 2017. 022036 doi:10.1088/1757-899X/245/2/022036
- [29] Błaszczński T., Król M., Durability of cement and geopolimer, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, tom 251, 2017. 012005 doi:10.1088/1757-899X/251/1/012005
- [30] Hardjito D., Rangan B. V., 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
- [31] Wallah S. E., Rangan B. V., Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties. Research Report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2006
- [32] Cheng T. W., Chiu J. P., Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag. Minerals Engineering 3/2003, str. 205–210
- [33] Balaguru P. N., Kurtz S., Rudolph J., Geopolymer for Repair and Rehabilitation of Reinforced Concrete Beams. The State University of New Jersey Rutgers, Geopolymer Institute, Research Report 5/1997
- [34] Sumajouw M. D. J., Rangan B. V., Low-calcium fly ash-based geopolimer concrete: reinforced beams and columns. Research Report GC 3, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2006
- [35] Rattanasak U., Chindaprasirt P., Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolimer. Minerals Engineering, 22(12)2009, str. 1073–1078
- [36] De Vargas A.S., Dal Molin D.C.C., Vilela A.C.F., De Silva F.J., Pavao B., Veit H., 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 33(6)2011, str. 653–660
- [37] Guo X., Shi H., Dick W.A., Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolimer, Cement Concrete Composites 32(2)2010, str. 142–147
- [38] Błaszczński T., Król M., Usage of green concrete technology in civil engineering, Procedia Engineering, tom 122, 2015, str. 296–301

Politechnika Wroclawska oraz Polska Grupa IABSE organizują po raz pierwszy w Polsce
Symposium IABSE,

które odbędzie się we Wrocławiu, w dniach 20-22 maja 2020 roku.

Tematem konferencji będzie Synergia kultury i inżynierii – historia i wyzwania.

Szczegółowe informacje na stronie: www.iabse.org/wroclaw2020

IABSE SYMPOSIUM
20-22 MAY 2020

Synergy of Culture and Civil Engineering
- History and Challenges

IABSE 2020
WROCLAW POLAND