

Wytrzymałość na zginanie oraz ściskanie materiałów geopolimerowych otrzymanych z wykorzystaniem odpadów poprodukcyjnych

Flexural and compressive strength of geopolymer materials obtained using post-production waste

mgr inż. Hubert Kaźmierowski (ORCID: 0000-0001-8843-568X), Segromet sp. z o.o., dr hab. inż. Karol Prałat (ORCID: 0000-0001-5116-0379), dr inż. Artur Koper (ORCID: 0000-0003-4922-0816), Wydział Budownictwa Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska w Płocku

DOI 10.5604/01.3001.0053.8511

Streszczenie: Artykuł przedstawia wstępne wyniki badań wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie innowacyjnych materiałów geopolimerowych. Geopolimery zostały wykonane według dwóch receptur. Pierwszy produkt był próbą kontrolną (odniesienia), a drugi – próbą modyfikowaną (docelową). Przedstawione zostały również wyniki badań gęstości otrzymanych materiałów budowlanych. Wykazano możliwości zastąpienia czystych chemicznie substratów w procesie geopolimeryzacji materiałami odpadowymi.

Słowa kluczowe: spoiwa geopolimerowe, zrównoważony rozwój, ług sodowy, popiół lotny.

Abstract: The article presents the preliminary results of bending and compressive strength tests of innovative geopolymer materials. Geopolymers were made according to two recipes. The first product was the control (reference) sample and the second was the modified (target) sample. The results of density tests of the obtained building materials were also presented. The possibilities of replacing chemically pure substrates in the geopolymeryzation process with waste materials have been demonstrated.

Keywords: geopolymer binders, sustainable development, soda lye, fly ash.

1. Wprowadzenie

Geopolimery obok modyfikowanych gipsów [1, 2] czy betonu [3, 4] to nowa grupa materiałów, które zyskały popularność w ostatnich latach ze względu na swoje unikalne właściwości i szeroki zakres zastosowań [5–7]. Geopolimery to nieorganiczne, amorficzne i podobne do ceramiki materiały, które powstają przez połączenie prekursorów na bazie glinokrzemianów z alkalicznym roztworem aktywatora, którym zazwyczaj jest krzemian sodu lub potasu.

Termin geopolimer został po raz pierwszy wprowadzony przez Josepha Davidovitsa w latach 70. XX wieku. Od tego czasu badania w tej dziedzinie stale się rozwijają. Proces tworzenia geopolimerów polega na rozpuszczaniu prekursorów na bazie glinokrzemianów, takich jak popiół lotny czy żużel, w alkalicznym roztworze aktywatora. Powstały materiał poddawany jest następnie procesowi utwardzania, który można przeprowadzić w temperaturze pokojowej lub w niektórych przypadkach w wyższych temperaturach dochodzących od 70 do 800°C.

Jedną z głównych zalet geopolimerów jest ich wysoka wytrzymałość i trwałość [8–11]. Stwierdzono, że geopolimery

mają wytrzymałość na ściskanie porównywalną lub nawet wyższą niż tradycyjny beton na bazie cementu portlandzkiego. Ponadto są wysoce odporne na degradację chemiczną i środowiskową, dzięki czemu idealnie nadają się do użytku w trudnych warunkach.

Geopolimery mają również niski ślad węglowy w porównaniu z tradycyjnymi materiałami na bazie cementu. Produkcja cementu portlandzkiego jest głównym czynnikiem przyczyniającym się do globalnej emisji dwutlenku węgla, natomiast geopolimery można wytwarzać z materiałów odpadowych, takich jak popiół lotny, co zmniejsza ilość odpadów trafiających na składowiska i zmniejsza zapotrzebowanie na materiały pierwotne.

Mają one szeroki zakres potencjalnych zastosowań jako materiały budowlane, powłoki i kompozyty [8, 12]. Wykorzystywano je do tworzenia ognioodpornych powłok konstrukcji stalowych oraz ponadto zostały wykorzystane do budowy dróg, mostów i innych projektów infrastrukturalnych [13, 14].

Nadal jednak istnieją pewne wyzwania związane z powszechnym użytkowaniem geopolimerów. Proces syntezy geopolimerów może być złożony i wymaga specjalistycznej wiedzy oraz sprzętu. Ponadto brak jest standaryzacji, co może

Tabela 1. Skład chemiczny popiołu lotnego zastosowanego w produkcji geopolimerów

Składnik	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
[%]	48,70	4,98	21,80	0,88	9,24	2,03	4,71	0,20	0,70	2,78	3,42

utrudniać porównywanie właściwości ich różnych rodzajów. Geopolimery to obiecująca nowa klasa materiałów, która oferuje szereg korzyści, w tym wysoką wytrzymałość i trwałość, niski ślad węglowy i wszechstronność zastosowań. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie materiałów geopolimerowych, w których wykorzystano materiały odpadowe, takie jak popiół lotny oraz zużyty ług sodowy.

2. Materiały

2.1. Popiół lotny

W badaniach wykorzystano odpad popiołu lotnego, który został pobrany z elektrociepłowni Żerań. Skład chemiczny popiołu podano w tabeli 1. Wyciąg wodny z popiołu lotnego charakteryzował się wysoką alkalicznością. Odczyn takiego wyciągu wynosił 12,5. Zawartość części lotnych LOI w popiele lotnym kształtowała się na poziomie 3,42%, co ma wpływ na dalszy proces wypalania geopolimerów. Rozważane jest dodawanie miazgi węglowej do popiołu lotnego, w celu zwiększenia kaloryczności pasty geopolimerowej, co pozwoli usprawnić proces wypalania.

2.2. Aktywator

W badaniach kontrolnych zastosowano roztwór krzemianu sodu R137 oraz wodorotlenek sodu o czystości chemicznej 98%. W próbach badawczych zastąpiono roztwór wodorotlenku, roztworem silnie alkalicznego odpadu SAO, którego zadaniem jest wyeliminowanie w całości czystego NaOH. Płatki wodorotlenku sodu zostały rozpuszczone w wodzie demineralizowanej w celu uzyskania roztworu o stężeniu procentowym wynoszącym 15%. Równocześnie przygotowano roztwór z pozyskanego odpadu, o stężeniu zbliżonym jak w próbce wzorcowej.

3. Część badawcza

Do przygotowania past geopolimerowych zastosowano popiół lotny, roztwór krzemianu sodu, roztwór czystego wodorotlenku sodu lub zamiennie roztwór silnie alkalicznego odpadu. Stosunek zastosowanego popiołu lotnego do aktywatorów wynosił 2,4. Natomiast stosunek roztworu wodorotlenku sodu do roztworu krzemianu sodu wynosił 4. Analogiczne stosunki wagowe zastosowano w przypadku wykorzystania odpadu. Dokładny skład zaprojektowanych past geopolimerowych pokazano w tabeli 2.

Otrzymany odpad popiołu lotnego mieszano za pomocą mieszadła planetarnego w czasie 30 sekund. Następnie dodano do niego mieszaninę roztworu krzemianu sodu oraz wodorotlenku sodu i mieszano przez następne 120

sekund. Analogiczny sposób postępowania został zastosowany do pasty z użyciem odpadu silnie alkalicznego. Próbkę umieszczono w trzykomorowych formach o wymiarach 40x40x160 mm, bez stosowania wibracji.

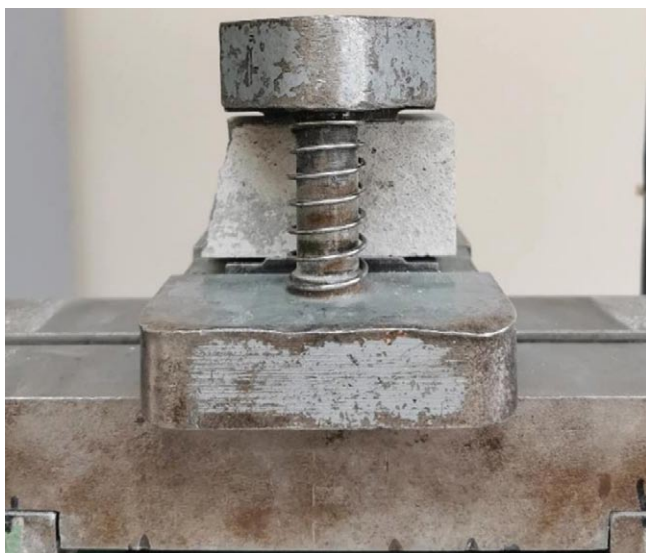
Tabela 2. Receptury zastosowanych past geopolimerowych

Receptura	Popiół lotny [g]	NaOH [g]	SAO [g]	R137 [g]
Próba wzorcowca	1500	492	-	123
Próba modyfikowana	1500	0	492	123

Wypełnione formy z tak przygotowaną pastą geopolimerową umieszczono w suszarce, w celu ich wysuszenia oraz utwardzenia w temperaturze 120°C w czasie 24 godzin. Po tym czasie próbki zostały poddane procesowi wypalania w zakresie temperatur 0–800°C przez 44 godziny z tym, że w temperaturze maksymalnej 800°C były kondycjonowane w ciągu 2 godzin.

Po procesie wypalania próbki zostały zwymiarowane oraz zważone w celu określenia gęstości, a następnie poddane badaniu wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie według PN-EN 1015-11. Badania wytrzymałościowe zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Instytutu Budownictwa Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku z wykorzystaniem zmodernizowanej maszyny wytrzymałościowej FRITZ HECKERT ZD10/90, o maksymalnym zakresie siły 100 kN oraz zakresami pośrednimi 10, 20, 50 kN. Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na beleczkach 40x40x160 mm, a wytrzymałość określono poprzez ich trzypunktowe obciążenie, aż do momentu zniszczenia (rys. 1a). Do badania wytrzymałości na ściskanie wykorzystano połówki beleczek uzyskanych w wyniku badania wytrzymałości na zginanie. Po umieszczeniu próbek w maszynie wytrzymałościowej poddano je obciążeniu, które zwiększano w sposób ciągły aż do momentu zniszczenia w czasie od 30 do 90 s (rys. 1b). Gęstość wzorcowych oraz modyfikowanych próbek geopolimerowych wyznaczono metodą wagową według normy PN-EN 1015-10. Zarówno w przypadku próbek wzorcowych jak i modyfikowanych gęstość wyznaczono dla 3 prób.

Badania wytrzymałości na zginanie f_t otrzymanych geopolimerów oznaczono według normy PN-EN 1015-11, na 3 próbkach w każdej serii, w postaci beleczek wykonanych według receptur przedstawionych w tabeli 2. Natomiast badania wytrzymałości na zginanie f_c otrzymanych geopolimerów oznaczono według normy PN-EN 1015-11, na 6 próbkach każdej serii, wykonanych według receptur przedstawionych w tabeli 2.



Rys. 1. Przykładowe próbki podczas badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie

4. Wyniki

4.1. Gęstość objętościowa

Wyniki gęstości otrzymanych geopolimerów zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości gęstości badanych próbek geopolimerowych

Oznaczenie próbki	Gęstość [kg/m ³]
Próba wzorcowa 1A	1026,7
Próba wzorcowa 1B	1018,9
Próba wzorcowa 1C	1023,1
Próba modyfikowana 2A	1051,7
Próba modyfikowana 2B	1048,9
Próba modyfikowana 2C	1052,0

Średnia gęstość geopolimerów z wykorzystaniem czystego wodorotlenku sodu wynosiła średnio 1022,9 kg/m³, natomiast średnia gęstość geopolimerów z wykorzystaniem odpadu silnie alkalicznego była większa i wynosiła 1050,8 kg/m³.

Odchylenie standardowe dla wyników próby wzorcowej wynosiło 3,24 kg/m³, a współczynnik zmienności wynosił 0,32%. Natomiast dla wyników próby modyfikowanej odchylenie standardowe wynosiło 1,27 kg/m³, a współczynnik zmienności – odpowiednio 0,12%.

4.2. Wytrzymałość na zginanie

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie otrzymanych geopolimerów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości wytrzymałości na zginanie badanych próbek geopolimerowych

Oznaczenie próbki	Wytrzymałość na zginanie f_t [MPa]
Próba wzorcowa 1A	0,42
Próba wzorcowa 1B	0,41
Próba wzorcowa 1C	0,41
Próba modyfikowana 2A	0,53
Próba modyfikowana 2B	0,52
Próba modyfikowana 2C	0,52

Średnia wytrzymałość na zginanie próbek z wykorzystaniem czystego wodorotlenku sodu wynosiła 0,4133 MPa, natomiast średnia wytrzymałość na zginanie geopolimerów z wykorzystaniem odpadu silnie alkalicznego wynosiła 0,5233 MPa.

Odchylenie standardowe dla wyników próby wzorcowej wynosiło 0,0041 MPa, a współczynnik zmienności 0,99%. Natomiast dla wyników próby modyfikowanej odchylenie standardowe wynosiło 0,0071 MPa, a współczynnik zmienności odpowiednio 1,36%.

Geopolimery przygotowane z wykorzystaniem odpadu silnie alkalicznego wykazują wytrzymałość na zginanie około 27% większą, w porównaniu z próbkami zawierającymi czysty chemicznie wodorotlenek sodu.

4.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie otrzymanych próbek geopolimerowych zestawiono w tabeli 5.

Średnia wytrzymałość na ściskanie geopolimerów z wykorzystaniem czystego wodorotlenku sodu wynosiła 3,43 MPa, natomiast średnia wytrzymałość na ściskanie otrzymanych geopolimerów z wykorzystaniem odpadu silnie alkalicznego wynosiła 4,84 MPa.

Odchylenie standardowe dla wyników próby wzorcowej wynosiło 0,1930 MPa, a współczynnik zmienności 5,61%. Natomiast dla wyników próby modyfikowanej odchylenie

Tabela 5. Wartości wytrzymałości na ściskanie badanych próbek geopolimerowych

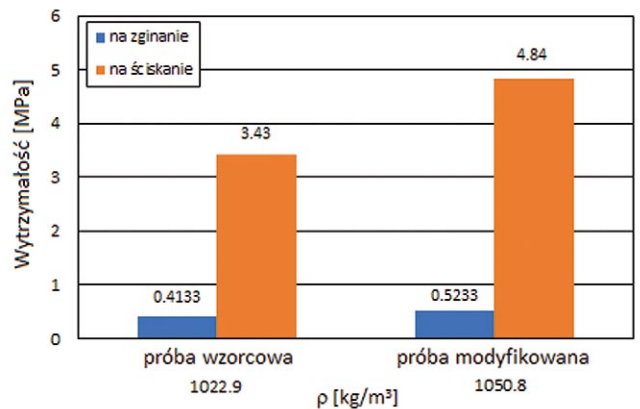
Oznaczenie próby	Wytrzymałość na ściskanie f_c [MPa]
Próba wzorcowa 1A	3,34
Próba wzorcowa 1B	3,16
Próba wzorcowa 1C	3,36
Próba wzorcowa 1D	3,76
Próba wzorcowa 1E	3,39
Próba wzorcowa 1F	3,61
Próba modyfikowana 2A	4,89
Próba modyfikowana 2B	4,71
Próba modyfikowana 2C	4,88
Próba modyfikowana 2D	4,55
Próba modyfikowana 2E	5,12
Próba modyfikowana 2F	4,91

standardowe wynosiło 0,1820 MPa, a współczynnik zmienności odpowiednio 3,72%.

Geopolimery przygotowane z wykorzystaniem odpadu silnie alkalicznego wykazują wytrzymałość na ściskanie około 40% większą w porównaniu z próbkami z wykorzystaniem czystego wodorotlenku sodu. Fakt ten może wynikać ze zwiększonego udziału innych związków zawierających sód (oprócz wodorotlenku sodu), występujących w silnie alkalicznym odpadzie poprodukcyjnym wykorzystanym w badaniach. Wartości wytrzymałości na zginanie f_t oraz wytrzymałości na ściskanie f_c badanych próbek w funkcji ich gęstości zestawiono na rysunku 2.

5. Podsumowanie

- Gęstość otrzymanych geopolimerów zarówno dla próbek wzorcowych, jak i modyfikowanych była zbliżona i kształtowała się na poziomie 1,02–1,05 g/cm³.
- W przypadku obu receptur zaobserwowano proces tworzenia się porów charakteryzujący się zwiększeniem objętości próbek w formie podczas procesu suszenia.
- Próbki wykonane z użyciem aktywatora w postaci roztworu krzemianu sodu oraz silnie alkalicznego odpadu wykazały wytrzymałość na ściskanie f_c o około 40% większą w porównaniu z próbkami z zastosowanym aktywatorem w postaci roztworu krzemianu sodu oraz czystego wodorotlenku sodu.
- Próbki wykonane z użyciem aktywatora w postaci roztworu krzemianu sodu oraz silnie alkalicznego odpadu wykazały wytrzymałość na zginanie f_t o około 27% większą



Rys. 2. Wartości wytrzymałości na zginanie f_t oraz wytrzymałości na ściskanie f_c badanych próbek geopolimerowych w funkcji ich gęstości

w porównaniu z próbkami z zastosowaniem aktywatora w postaci roztworu krzemianu sodu oraz czystego wodorotlenku sodu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Koper A. et al., Influence of the calcination temperature of synthetic gypsum on the particle size distribution and setting time of modified building materials, *Energies* 13(21)2020, str. 5759
- [2] Prałat K. et al., Application of experimental setup for the thermal conductivity measurement of building materials using the hot wire method, *Scientific Review Engineering and Environmental Sciences* 28(1)2019, str. 153–160
- [3] Garbalińska H., Strzałkowski J., Thermal and strength properties of lightweight concretes with variable porosity structures, *Journal of Materials in Civil Engineering* 30(12)2018, str. 04018326
- [4] Kubissa W., Prałat K., Kania S., Air permeability and sorptivity of concrete modified with viscosity modifying agents, *Archives of Civil Engineering* 68(1)2022, str. 223–240
- [5] Ercoil R. et al., Mechanical and thermal properties of geopolymer foams (GFS) doped with by-products of the secondary aluminium industry, *Polymers* 14, 2022, str. 703
- [6] Buczkowska K. et al., The Fabrication of Geopolymer Foam Composites Incorporating Coke Dust Waste, *Processes* 8(9)2020, str. 1052
- [7] Korniejenko K., Łach M., Geopolymers reinforced by short and long fibres-innovative materials for additive manufacturing, *Current Opinion in Chemical Engineering* 28, 2020, str. 167–172
- [8] Nakul G. et al., Mechanical and durability properties of geopolymer concrete composite at varying superplasticizer dosage, *Materials today: Proceedings* 44(1)2021, str. 12–16
- [9] Neupane K., Chalmers D., Kidd P., High-strength geopolymer concrete-properties, advantages and challenges, *Advances in Materials* 7(2)2018, str. 15–25
- [10] Lingyu T., Dongpo H., Jianing Z., Hongguang W., Durability of geopolymers and geopolymer concretes: A review, *Reviews on Advanced Materials Science* 60(1)2021, str. 1–14
- [11] Nodehi M., Aguayo F., Ultra high performance and high strength geopolymer concrete, *Journal of Building Pathology and Rehabilitation* 6(1)2021, str. 34
- [12] Ramujee K., PothaRaju M., Mechanical Properties of Geopolymer Concrete Composites, *Materials today: Proceedings* 4(2)2017, str. 2937–2945
- [13] Watolla M. B. et al., Intumescent geopolymer-bound coatings for fire protection of steel. *Journal of Ceramic Science and Technology* 8(3)2017, str. 351–364
- [14] Almutairi A. L. et al., Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review, *Case Studies in Construction Materials* 15, 9/2021, e00733