

Aleksandra Chuczun¹⁾
inż. Bartosz Rakowski¹⁾
mgr inż. Edyta Gosk¹⁾
dr inż. Katarzyna Kalinowska-Wichrowska^{2)*}
ORCID: 0000-0003-1760-3943

Podstawowe właściwości geopolimerów z dodatkiem odpadu ceramicznego

Basic properties of geopolymers with ceramic waste addition

DOI: 10.15199/33.2022.08.14

Streszczenie. W artykule przedstawiono podstawowe właściwości geopolimerów z dodatkiem miazgi ceramicznej, tj.: wytrzymałość na zginanie i ściskanie, nasiąkliwość wagową, gęstość objętościową. Wykonano analizę SEM kompozytów i badania chemiczne surowców. Przyjęto stałą zawartość dodatku odpadowego, zmienną temperaturę wygrzewania i zawartość aktywatora. Wyniki wskazują na korzystny wpływ dodatku miazgi ceramicznej na badane cechy kompozytów.

Słowa kluczowe: geopolimery; odpad ceramiczny; recykling; temperatura dojrzewania.

Abstract. The article presents the basic properties of geopolymers with the use of ceramic fines, i.e. flexural and compressive strength, water absorption, bulk density. SEM analysis of composites and chemical tests of research raw materials were performed. A constant content of waste additive, a variable curing temperature and activator content were assumed. The results show a beneficial effect of the addition of ceramic fines on the examined properties of the composites.

Keywords: geopolymers; ceramic waste; recycling; curing temperature.

Wraz z rozwojem przemysłu budowlanego i dużym zapotrzebowaniem na beton oraz wyroby betonowe [1], zwiększa się zapotrzebowanie na cement i kruszywa [2]. Budzi to obawy ze względu na dużą emisję dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych podczas produkcji cementu, transportu, a także duże zużycie surowców naturalnych, np. kruszyw [3, 4]. **Produkcja cementu odpowiada za ok. 5% globalnej emisji CO₂ spowodowanej działalnością człowieka. Z tego 50% ogólnej emisji to emisje procesowe, które zachodzą podczas produkcji klinkieru cementowego, 40% pochodzi ze spalania paliw w celu ogrzania pieca cementowego, a ok. 10% z wykorzystania energii elektrycznej i transportu [5].** W myśl gospodarki zeroemisyjnej oraz polityki Green New Deal dąży się m.in. do ograniczenia procesowej emisji gazów cieplarnianych oraz zwiększenia recyklingu odpadów. Od wielu lat poszukuje się alternatywy dla spoiw cementowych i klasycznego betonu. Przykładem są geopolimery, do których produkcji nie wykorzystuje się cementu, a np. popiół lotny, żużel

wielkopieczowy czy metakaolin [6]. Geopolimery wpisują się w ideę zrównoważonych rozwiązań w przemyśle budowlanym. Koszty ich produkcji są ok. 30% mniejsze w porównaniu z tradycyjnymi betonami, a emisja gazów cieplarnianych o ok. 80% [7]. Betony geopolimerowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie (nawet 200 MPa), niewielkim skurczem, dużą odpornością na czynniki atmosferyczne oraz kwasoodpornością [1]. Produkcja geopolimerów z wykorzystaniem materiałów odpadowych może być więc alternatywą dla betonów cementowych.

Wykorzystanie odpadów budowlanych w produkcji geopolimerów jest coraz częściej tematem badań naukowców. Stosuje się kruszywo z recyklingu betonu [7], zaprawę recyklingową lub inne odpady, np. paździerz konopny [6], a nawet łuskę ryżową [8]. Sama i in. [9] wykazali, że miał ceramiczny ma potencjał do wykorzystywania go w produkcji betonu geopolimerowego. Uzyskano wzrost wytrzymałości na ściskanie tego betonu z zastosowaniem odpadu ceramicznego po 28 dniach dojrzewania. Oszacowano, że 15 – 30% światowej produkcji płytek ceramicznych, której wartość przekracza 10 mln m², stanowią odpady zalegające na hałdach [10]. **Prace badawcze nad wykorzystaniem odpadów ceramicznych mogą**

przyczynić się do ponownego włączenia tego typu odpadu do procesu produkcji. Celem badań zaprezentowanych w artykule było wykazanie możliwości zastosowania w kompozytach geopolimerowych powszechnie dostępnych odpadów budowlanych w postaci miazgi ceramicznej pochodzącej z rozkruszenia pustaków ceramicznych.

Materiały i metody badań

Badania polegały na wykonaniu zapraw geopolimerowych z dodatkiem miazgi ceramicznej stanowiącej zamiennik popiołu lotnego. W seriach o numerach 1 – 4 zastąpiono 25% całkowitej masy popiołu lotnego miazgą ceramiczną. Serie 5 – 8 wykonano bez wykorzystania odpadu. Zmiennymi były temperatura wygrzewania geopolimerów (65°C lub 75°C) i współczynnik aktywator/spoiwo (0,8 lub 0,85). Łącznie wykonano 8 serii kompozytów, po 12 próbek w każdej. Miały one kształt prostopadłościennych beleczek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Po 24 h dojrzewania kompozytów w suszarce laboratoryjnej (temperatura w zależności od serii), przez kolejne 3 i 27 dni przechowywano je w warunkach powietrzno-suchych.

Po 4 i 28 dniach od wykonania próbek badano następujące właściwości fizyczno-mechaniczne: wytrzymałość na zginanie i ściskanie wg PN-EN 196-1 [11];

¹⁾ Politechnika Białostocka; student

²⁾ Politechnika Białostocka; Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

^{*}) Adres do korespondencji: k.kalinowska@pb.edu.pl

gęstość objętościową w stanie suchym i nasyconym wg PN-EN 12390-7 [12] oraz nasiąkliwość wagową [13]. W końcowym etapie badań wykonano obserwacje mikrostrukturalne kompozytów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Do badań wykorzystano jako kruszywo piasek o frakcji poniżej 2 mm zgodny z normą PN-EN 196-1 [8] oraz miąż ceramiczny o frakcji < 0,063 mm z przekruszenia i domiału odpadowych pustaków ceramicznych. Mieszanki wykonano przy użyciu aktywatora o stężeniu NaOH 10-mol/dm³ i współczynniku Na₂SiO₃/NaOH równym 2,5. Charakterystykę chemiczną głównych składników miąż ceramicznego i popiołu lotnego przedstawiono w tabelach 1 i 2, w tabeli 3 charakterystykę zmiennych w każdej z serii, a w tabeli 4 skład poszczególnych serii kompozytów do przygotowania jednej formy, czyli trzech beleczek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. W mieszarce laboratoryjnej mieszano przez 1 min składniki suche, tj. popiół lotny, miąż ceramiczny i piasek. Następnie przez kolejne 2 min dodawano stopniowo aktywator. Mieszankę geopolimerową umieszczano w formach w dwóch warstwach i zagęszczano na stoliku wibracyjnym metodą docisku zewnętrznego każdej warstwy.

Tabela 1. Charakterystyka chemiczna miąż ceramicznego

Table 1. Chemical characteristic of ceramic fines

Składnik	Zawartość [% masy]
Na ₂ O ₃	1,16
MgO	4,92
Al ₂ O ₃	34,83
SiO ₂	3,50
K ₂ O	9,54
CaO	26,80
TiO ₂	1,90
Fe ₂ O ₃	15,14

Tabela 2. Charakterystyka chemiczna popiołu lotnego

Table 2. Chemical characteristic of fly ash

Składnik	Zawartość [% masy]
SiO ₂	54,6
Fe ₂ O ₃	4,97
Al ₂ O ₃	25,30
CaO	2,14
MgO	1,80
K ₂ O	2,80
Strata prażenia	4,37

Tabela 3. Charakterystyka wykonanych serii geopolimerów

Table 3. Characteristic of the series of geopolymers

Seria	Współczynnik aktywator/spoiwo (a/s) [-]	Temperatura wygrzewania [°C]	Zawartość miąż ceramicznego [% masy popiołu lotnego]
1	0,80	65	25
2		75	
3	0,85	65	25
4		75	
5	0,80	65	0
6		75	
7	0,85	65	0
8		75	

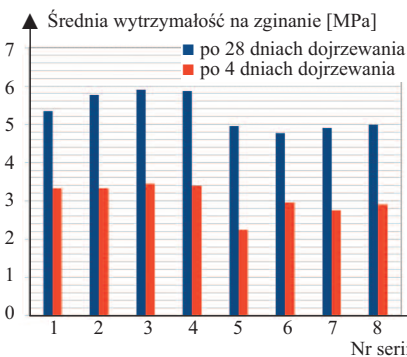
Tabela 4. Skład poszczególnych serii

Table 4. Composition of each series

Seria	Składniki			
	aktywator [g]	popiół lotny [g]	miąż ceramiczny [g]	piasek [g]
1,2	360,0	337,5	112,5	1350,0
3,4	382,5	337,5	112,5	1350,0
5,6	360,0	450,0	0	1350,0
7,8	382,5	450,0	0	1350,0

Analiza wyników badań kompozytów

Wytrzymałość na zginanie. Po 4 i 28 dniach od zaformowania beleczki poddano badaniu wytrzymałości na zginanie. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1. Wytrzymałość na zginanie kompozytów po 4 dniach jest średnio o ok. 40% mniejsza od otrzymanej po 28 dniach. Ponadto po 28 dniach dojrzewania zaobserwowano wyraźną zmianę w wynikach serii 1 – 4 zawierających miąż ceramiczny oraz 5 – 8 bez dodatku miąż. Serie z odpadem cha-

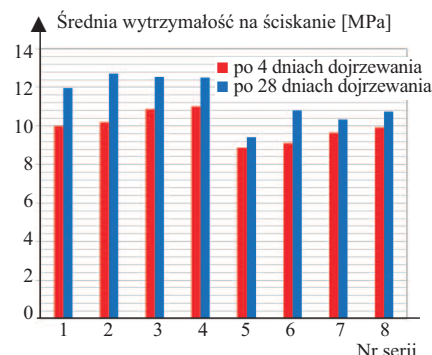


Rys. 1. Średnia wytrzymałość na zginanie geopolimerów po 4 i 28 dniach dojrzewania

Fig. 1. The average flexural strength of geopolymers after 4 and 28 days of maturation

rakteryzowały się średnio o ok. 14% większą wytrzymałością na zginanie niż serie 5 – 8 bez dodatku miąż. Porównując odpowiadające sobie serie 1,5; 2,6; 3,7 i 4,8 różniące się jedynie zawartością lub brakiem miąż ceramicznego odnotowano różnice o 7, 18, 17 i 15%. Mimo że wykonane serie kompozytów różniły się temperaturą wygrzewania i współczynnikiem aktywator/spoiwo, nie można wnioskować jednoznacznie o wpływie któregoś z nich na otrzymane wyniki.

Wytrzymałość na ściskanie kompozytów geopolimerowych serii z miąż ceramicznym (1 – 4) po 28 dniach (rysunek 2) była średnio o ok. 17% większa od tych niezawierających dodatku z recyklingu (5 – 8). Różnice w przypadku porównywanych serii 1,5; 2,6; 3,7 i 4,8 wynosiły odpowiednio 21, 15, 18 i 14%. Spodziewano się, że serie wykonane wyłącznie na popiele lotnym będą wykazywały większą wytrzymałość na ściskanie. Odpowiedzi na odwrotny efekt



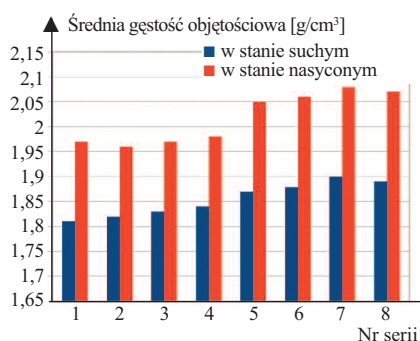
Rys. 2. Średnia wytrzymałość na ściskanie geopolimerów po 4 i 28 dniach dojrzewania

Fig. 2. The average compressive strength of geopolymers after 4 and 28 days of maturation

należy upatrywać w składzie chemicznym popiołu lotnego wykorzystanym do wykonania kompozytów geopolimerowych. Charakteryzował się on bardzo małą zawartością CaO (ok. 2,14% masy) oraz dużą zawartością SiO₂ (54,6% masy). Negatywny wpływ dużej zawartości krzemionki i małej zawartości CaO jest przyczyną powstawania słabych żeli C-A-S-H, a w efekcie spadku wytrzymałości kompozytów, co potwierdzono także w pracach [14, 15]. Prawdopodobnie większą wytrzymałość na ściskanie serii zawierających popiół lotny i miąż ceramiczny (1 – 4) uzyska-

no za sprawą dodatkowej ilości CaO (26,8% masy) dostarczonej przez odpad ceramiczny. Największą wytrzymałość odnotowano w przypadku serii 2, która była wygrzewana w 75°C, a współczynnik aktywator/spoiwo wynosił 0,8. Wzrost współczynnika aktywator/spoiwo (a/s) wszystkich serii nie przyniósł spodziewanej poprawy wytrzymałości na ściskanie. Większa ilość aktywatora powoduje zwykle większą porowatość geopolimerów z powodu uwalniania wody w procesie polikondensacji [14].

Gęstość objętościowa w stanie suchym i nasyconym. Wyniki gęstości objętościowej kompozytów geopolimerowych przedstawiono na rysunku 3. Gęstość objętościowa geopolimerów wynosiła w stanie suchym 1,81 – 1,9 g/cm³ i 1,96 – 2,08 g/cm³ w stanie nasyconym. Największą wartość uzyskano w przypadku kompozytów serii 5 – 8 (2,05 – 2,08 g/cm³), gdzie nie stosowano miazgi recyklingowego. Jak się okazuje, zmienny współczynnik a/s oraz wzrost temperatury dojrzewania z 65°C na 75°C nie spowodował zauważalnych zmian w otrzymanych wynikach gęstości kompozytów.



Rys. 3. Średnia gęstość objętościowa geopolimerów w stanie suchym i nasyconym
 Fig. 3. The average bulk density of geopolymers in a dry and saturated state

Nasiąkliwość wagowa. Wyniki nasiąkliwości wagowej kompozytów geopolimerowych przedstawiono na rysunku 4. Wynosiła ona 9,15% – 9,2% masy. W przypadku serii z dodatkiem odpadowym (1 – 4) była o niespełna 0,5 punktu procentowego większa niż kompozytów bez miazgi ceramicznego (serie 5 – 8). Tak niewielki wzrost nasiąkliwości w przypadku stosowania dodatku z recyklingu można zawdzięczać dobremu zagęszczeniu mieszanki

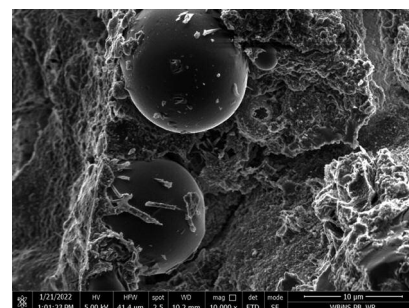


Rys. 4. Średnia nasiąkliwość wagowa geopolimerów
 Fig. 4. The average water absorption by weight of geopolymers

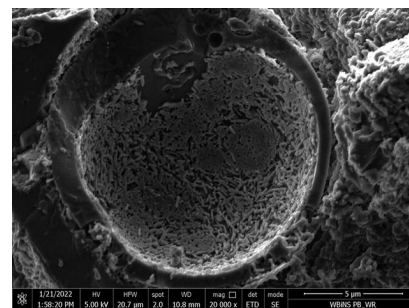
geopolimerowej oraz prawdopodobnie niewielkiej obecności nieprzereagowanych lub tylko częściowo przereagowanych cząstek popiołu lotnego, które zwykle prowadzą do wzrostu porowatości struktury dojrzałego geopolimeru. Wzrost ilości aktywatora i temperatury dojrzewania prowadzi także do zwiększenia nasiąkliwości kompozytów geopolimerowych, ale w tym przypadku trudno mówić o istotnym wpływie tych czynników na nasiąkliwość kompozytów z dodatkiem, jak i bez dodatku miazgi. Niemniej jednak każda z próbek materiałów geopolimerowych wykazała wartość nasiąkliwości wodą mniejszą niż 10% masy, co może być wartością pozwalającą na ich zastosowanie w budownictwie.

Mikrostruktura betonów geopolimerowych z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (SEM)

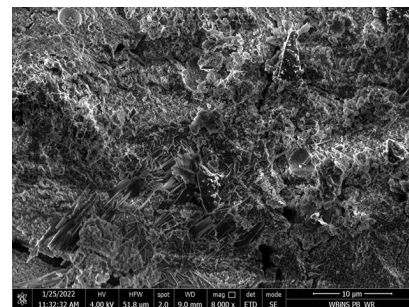
Na fotografiach 1 – 4 przedstawiono strukturę kompozytów geopolimerowych. Na fotografii 1 widoczne są nieprzereagowane ziarna popiołu lotnego, a na fotografii 2 jego fragment, prawdopodobnie pokryty produktami polikondensacji. Ich obecność może tłumaczyć słabsze wyniki wytrzymałościowe kompozytów wykonanych wyłącznie na popiele lotnym (serie 5 – 8). Zwracając uwagę na strukturę geopolimeru na przykładzie serii 1 (fotografia 3), widać, że jest ona zbita, ale widoczne są także mikropeknięcia. Żelazo obecne w składzie odpadu ceramicznego nie jest zaangażowane w budowę struktury geopolimerów, lecz pełni funkcję tzw. obserwatora. Popiół lotny ma znaczny udział cząstek



Fot. 1. Struktura geopolimeru z widocznymi ziarnami popiołu lotnego (seria 5)
 Photo 1. Geopolymer structure with visible fly ash grains (series 5)



Fot. 2. Odsłonięte ziarno popiołu lotnego w matrycy geopolimerowej (seria 6)
 Photo 2. Exposed fly ash grain in geopolimer matrix (series 6)



Fot. 3. Struktura geopolimeru (seria 1)
 Photo 3. Geopolymer structure (series 1)



Fot. 4. Struktura geopolimeru (seria 8)
 Photo 4. Geopolymer structure (series 8)

z pustymi kulkami i dlatego, gdy cząstki o kształcie pustym i kulistym są częściowo rozpuszczone, tworzą silnie rozłożone pory o mniejszych rozmiarach w osnowie, co wpływa na wzrost

porowatości kompozytu i zmniejszenie wytrzymałości. Nieprzereagowane cząstki, widoczne na fotografii 4 jako jaśniejsze pola (o mniejszej gęstości), to efekt dużej ilości krzemionki w popiele lotnym i niewielkiej zawartości wapna. Prowadzi to do powstawania słabych żeli muskowitu, mulitu i hydrotalcytu [14] i daje w efekcie gorsze parametry wytrzymałościowe geopolimerów.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono badania wstępne dotyczące wykorzystania materiału odpadowego w postaci miazgi ceramicznego w geopolimerach, w charakterze zamiennika części popiołu lotnego. Kompozyty dojrzewały w temperaturze 65 i 75°C i różniły się zmienną zawartością aktywatora. Zaproponowany materiał odpadowy sprawdził się jako dodatek do geopolimerów. Wszystkie kompozyty wykonane z użyciem miazgi ceramicznego charakteryzowały się większą wytrzymałością od kompozytów z popiołem lotnym. Prawdopodobnie główną rolę w uzyskaniu takich wyników odegrał popiół lotny, który w swoim składzie miał niewielkie ilości tlenu wapna, a znacznie więcej krzemionki. Natomiast nie udało się zaobserwować wyraźnego wpływu przyjętych zmiennych (temperatury dojrzewania i ilości aktywatora) na otrzymane wyniki wytrzymałości na zginanie, ściskanie, gęstości objętościowej i nasiąkliwości kompozytów. Praw-

dopodobnie efekt ten byłby widoczny w przypadku większego zakresu zmiennych. Zaproponowane badania są wstępem do dalszych analiz związanych z wykorzystaniem odpadów budowlanych do kompozytów bezcementowych. Biorąc pod uwagę to, że popiół lotny o dużej zawartości tlenków pucolanowych staje się obecnie towarem deficytowym, a odpadów z budowy przybiera, może to być sposób na ich efektywne wykorzystanie.

Literatura

- [1] Priya A. A Review on Eco-Green Geopolymer Concrete. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 201; 1167 – 1170.
- [2] Kalinowska-Wichrowska K. The Use Of Fine Waste Material For The Future Of Sustainable Construction, *Tech. Sci.* 2018; 21: 149–156.
- [3] Jin R, Chen Q. Investigation of concrete recycling in the U. S. construction industry, *Proc. Eng.* 2015; 118: 894-901.
- [4] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, Van Deventer JSJ. Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mater. Sci.* 2007; 42: 2917–2933.
- [5] Siemiński J, Szatylowicz E. Zmniejszenie emisji CO₂ w procesie produkcyjnym cementu, *Civil and Environmental Engineering* 2018; s. 81 – 87.
- [6] Pawluczuk E, Kalinowska-Wichrowska K, Soomro M. Alkali-Activated Mortars with Recycled Fines and Hemp as a Sand, *Materials*. 2021; [https://DOI: 10.3390/ma14164580](https://doi.org/10.3390/ma14164580).
- [7] Pawluczuk E, Kalinowska-Wichrowska K, Romero-Jimenez JR, Fernandez-Rodríguez JM, Suescum-Morales D. Geopolymer concrete with treated recycled aggregates: Macro and microstructural behavior. *Journal of Build. Eng.* 2021; <https://doi.org/10.1016/j.jobte.2021.103317>.

[8] Detphan S, Chindaprasirt P. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2009; 16: pp. 720 – 726.

[9] Sama TA, Dima MK, Amr SE-D, Samir IA.-E. Properties of Ceramic Waste Powder-Based Geopolymer Concrete, *International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC 2018)*; https://doi.org/10.1007/978-3-319-78175-4_54.

[10] Luhar I, Salmabanu L, Mohd A, Nabialek M, Sandu AV, Szmidla J, Jurczyńska A, Razak AR, Aziz I, Jamil NH, Deraman ML. Assessment of the Suitability of Ceramic Waste in Geopolymer Composites: An Appraisal. *Materials*; <https://doi.org/10.3390/ma14123279>.

[11] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.

[12] PN-EN 12390-7:2019-08 Badania betonu – Część 7: Gęstość betonu.

[13] PN-88/B-06250:1988 Beton zwykły – Część 5: Beton 5.2 Nasiąkliwość betonu.

[14] Huseien GF, Ismail M, Tahir MM, Mirza J, Khalid NHA, Asaad MA, Husein AA, Sarbini NN. Synergism between palm oil fuel ash and slag: Production of environmental-friendly alkali activated mortars with enhanced properties. *Constr. Build. Mater.* 2018; 170: pp. 235 – 244.

[15] Aziz IH, Abdullah MMAB, Yong HC, Ming LY, Pnias D, Sakkas K. Correlation of the Processing Parameters in the Formation of Granulated Ground Blast Furnace Slag Geopolymer. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Proceedings of the International Conference on Innovative Research – ICIR Euroinvent. Romania*. 2017; 209: pp. 209.

Artykuł sfinansowano z projektu: „PB2020 – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Białostockiej” – POWR. 03.05-00-00-Z220/17. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014 – 2020.

Przyjęto do druku: 20.07.2022 r.



XIII Seminarium Techniczne pt. „Aktualne zagadnienia budownictwa komunikacyjnego”

5 – 7 października 2022 r. odbędzie się w Janowie Podlaskim XIII Seminarium Techniczne pt. „Aktualne zagadnienia budownictwa komunikacyjnego” zorganizowane przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Komunikacji RP Oddział w Białymstoku we współpracy z Zakładem Inżynierii Drogowej Politechniki Białostockiej, pod patronatem medialnym m.in. miesięcznika „Materiały Budowlane”.

Seminarium adresowane jest głównie do naukowców, projektantów i wyko-

nawców zajmujących się budownictwem komunikacyjnym, producentów materiałów budowlanych dla tego sektora, a także zarządców dróg i kolei. **Jest to znakomita okazja do zdobycia nowej wiedzy, wymiany doświadczeń oraz zawarcia nowych znajomości i kontaktów biznesowych.**

Podczas seminarium wygłoszonych zostanie ok. 25 referatów dotyczących:

- rozwoju sieci dróg samochodowych i kolejowych w województwie podlaskim;

- projektowania dróg i ulic, inżynierii ruchu drogowego oraz ochrony środowiska w budownictwie drogowym i kolejowym;

- materiałów i technologii budowy nawierzchni asfaltowych i betonowych;

- geotechniki oraz projektowania obiektów mostowych;

- utrzymania i remontów dróg i kolei oraz aspektów prawnych i ekonomicznych.

Odbędą się również prezentacje firm sponsorujących seminarium.

Więcej na stronie:

www.sitk.bialystok.pl.