

dr hab. inż. Krzysztof Zieliński, prof. PP^{1*)}

ORCID: 0000-0002-3805-1108

mgr inż. Martyna Herbowska²⁾

mgr inż. Jacek Krawczyk²⁾

Aktywowany alkalicznie popiół lotny jako zamiennik cementu w mieszankach betonowych

Alkaline-activated fly ash as an alternative to cement in concrete mixtures

DOI: 10.15199/33.2024.05.02

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wyniki badań betonu wykonanego przy użyciu spoiwa mineralnego geopolimerowego. Betony wykonane zostały na bazie aktywowanego alkalicznie popiołu lotnego krzemionkowego bez dodatku cementu. Wykonano trzy rodzaje betonu geopolimerowego. Rolę aktywatora w sporządzonych mieszankach pełniła mieszanina zasady sodowej oraz szkła wodnego. Przygotowano trzy roztwory zasady sodowej o narastającym stężeniu molowym: 6M, 9M oraz 12M. Przygotowany roztwór mieszano ze szkłem wodnym w proporcji wagowej 1 : 1. Dla każdego stężenia wykonano pomiary w temperaturze dojrzewania 20°C i po utwardzaniu przez 24 h w 60°C. Wykonano badania wytrzymałości na ściskanie oraz na zginanie po 28 dniach dojrzewania oraz badanie nasiąkliwości i mrozoodporności. Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że beton geopolimerowy może znaleźć zastosowanie w budownictwie, jako alternatywne rozwiązanie dla standardowych cementów powszechnego użytku, generując znacznie mniejszy ślad węglowy niż standardowe cementy.

Słowa kluczowe: spoiwo geopolimerowe; zasada sodowa; szkło wodne; ślad węglowy.

Abstract. The article presents the results of tests on concrete made using a geopolymer mineral binder. The concretes were made on the basis of alkaline-activated silica fly ash without the addition of cement. Three types of geopolymer concrete were made. The role of the activator in the prepared mixtures was played by a mixture of sodium base and water glass. Three solutions of sodium alkali with increasing molar concentration were prepared: 6M, 9M and 12M. The prepared solution was mixed in a 1:1 weight ratio with water glass. For each concentration, measurements were made at a ripening temperature of 20°C and after hardening for 24 hours at 60°C. Compressive and bending strength tests were performed after 28 days of maturing, as well as water absorption and frost resistance tests. The analysis of the obtained test results showed that geopolymer concrete can be used in construction as an alternative solution to standard common cements, generating a much smaller carbon footprint than standard cements.

Keywords: geopolymer binder; sodium alkali; water glass; carbon footprint.

Budownictwo w coraz większym stopniu wykorzystuje zasoby naturalne naszej planety, w tym 30% zużywanej wody słodkiej oraz 50% wydobywanych materiałów. W celu zmiany tego stanu rzeczy w ostatnim czasie obserwuje się w przemyśle budowlanym zwiększenie zainteresowania zastosowaniem alternatywnych rozwiązań. Obejmują one m.in. alternatywne spoiwa mineralne w mieszankach betonowych. Przykładem łączącym wykorzystanie odpadów pochodzących z przemysłu oraz będących jednocześnie spoiwem alternatywnym jest geopolimer. Już w latach siedemdziesiątych XX w. zaobserwowano,

że podobny efekt, jaki zachodzi podczas procesu hydratacji cementu, można uzyskać, stosując materiały mineralne zawierające glinokrzemiany aktywowane w środowisku alkalicznym. Podstawowym celem tego artykułu jest próba przypomnienia tej technologii głównie w kontekście ekologicznym. Jej zastosowanie może w znacznym stopniu zmniejszyć ślad węglowy tworzony przez budownictwo. Wyniki zaprezentowanych badań są przykładem, jak w prosty i jednocześnie ekologiczny sposób można dbać o środowisko naturalne [1]. Celem badań było ustalenie, w jakim stopniu temperatura (20 i 60°C) oraz zawartość wodorotlenku sodu (NaOH), wchodzącego w skład mieszaniny alkaliczującej, wpływają na chemiczną aktywację krzemionkowego popiołu lotnego wykorzystanego do sporządzenia betonu geopolimerowego [2].

Podjęto także próbę oceny możliwości zastosowania geopolimeru jako alternatywnego spoiwa mineralnego możliwego do zastosowania do produkcji mieszanek betonowych.

Geopolimery

Budowa, klasyfikacja i mechanizm powstawania. Geopolimery to amorficzne, nieorganiczne polimery glinokrzemianowe. Termin „geopolimer” został po raz pierwszy użyty przez Josepha Davidovitsa w 1978 r. [3]. Geopolimery są najczęściej twardymi, odpornymi mechanicznie minerałami, przypominającymi beton lub kamień naturalny. Zawierają długie łańcuchy tlenków glinu i krzemu, stabilizujące je kationy metali (najczęściej sodu, litu, potasu lub wapnia) oraz związaną wodę. Oprócz łańcuchów polimerowych występują w nich także przemieszane fazy, takie jak tlenek

¹⁾ Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu

²⁾ absolwenci Politechniki Poznańskiej

^{*}) Adres do korespondencji:

krzysztof.zielinski@put.poznan.pl

krzemu, nieprzereagowany substrat glinokrzemianowy oraz w niektórych przypadkach wykrystalizowane glinokrzemiany typu zeolitowego [4].

Geopolimery można sklasyfikować wg dwóch głównych kryteriów. Pierwsze z nich uwzględnia podstawowe jednostki łańcuchów polimerycznych:

- PSDS – Si-O-Al-O-Si-O-Si-O – poli (disilokso-sialan);
- PSS – Si-O-Al-O-Si-O – poli (silokso-sialan);
- PS – Si-O-Al-O – polisialan.

Drugie kryterium uwzględnia pochodzenie geopolimerów, a dokładnie ich pucolanowego materiału glinokrzemianowego. Ze względu na to kryterium wyróżniamy geopolimery powstałe z: popiołu lotnego; krzemionek; metakaolinu; spieków wulkanicznych; materiałów kopalnianych; różnego rodzaju skał.

Większość metod syntezy geopolimerów sprowadza się do wykorzystania procesu, który polega na zmieszaniu rozdrobnionego i wysuszonego materiału pucolanowego z wodnym roztworem odpowiedniego krzemianu z dodatkiem silnej zasady. Powstała pasta zachowuje się podobnie jak zaczyn cementowy, tzn., że zastyga do twardej masy w ciągu kilku godzin. Proces zastygania może być regulowany, a w związku z tym i czas zastygania może się zmieniać od kilkunastu sekund do kilku lub kilkudziesięciu godzin.

Alkaliczna aktywacja – rodzaje aktywatorów i zasada ich działania. Materiały aktywowane alkaliami otrzymujemy z połączenia dwóch podstawowych składników – prekursora i aktywatora. Składnik stosowany jako prekursor ma zazwyczaj postać sproszkowaną, natomiast aktywatorem może być każda substancja, która zapewnia kationy alkaliczne, zwiększa pH mieszaniny reakcyjnej oraz ułatwia rozpuszczanie prekursora glinokrzemianowego [5, 6]. Substancje aktywujące można stosować zarówno w formie stałej, jak i w formie roztworów.

Jako przykłady stałych aktywatorów stosowanych w mieszankach można podać NaOH, Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaAlO_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , oraz KOH. Natomiast jako główne aktywatory w geopolimerach dwuskładnikowych

wykorzystuje się roztwory mocnych zasad oraz szkło wodne, tzn. wodny roztwór krzemianu sodu ($\text{Na}_2\text{O} \times \text{SiO}_2$).

Do często wykorzystywanych aktywatorów należy wodorotlenek sodu lub potasu (NaOH i KOH). Zastosowanie zasady zawierającej jon Na^+ sprzyja wytworzeniu dodatkowej energii do tworzenia formacji zeolitowej. Brak wysokiego poziomu aktywacji wynika z małego rozmiaru kationu sodu w porównaniu z rozmiarem kationu potasu. Ta cecha sprzyja migracji jonu sodu w całej sieci krystalicznej, przy znacznie mniejszej energii, promującej lepszą zeolityzację.

Stężenie roztworu aktywującego decyduje o właściwościach geopolimeru – większe stężenie NaOH powoduje zwiększenie wytrzymałości we wczesnej fazie reakcji, natomiast jego wytrzymałość w późniejszym etapie dojrzewania zostaje osłabiona z powodu nadmiernego stężenia jonów OH^- , powodując niejednorodność produktów końcowych w mikrostrukturze geopolimeru [2]. Duże stężenie NaOH pogarsza także urabialność mieszanki [5, 6].

Reakcja polikondensacji nie jest reakcją samorzutną i konieczne jest dostarczenie energii z zewnątrz. Przyjmuje się, że jej rozpoczęcie następuje w temperaturze większej niż 35°C . Przyjmuje się również, że reakcja polikondensacji geopolimerów zachodzi już w temperaturze pokojowej, lecz za optymalną uważa się temperaturę $60 - 80^\circ\text{C}$. Podwyższenie temperatury powoduje zwiększenie pobudzenia cząstek, a co za tym idzie łatwą aktywację jonów krzemu i glinu. Reakjom polikondensacji towarzyszy wydzielanie produktu ubocznego, którym najczęściej jest woda.

Metoda wykonanych badań

Celem badań było określenie, w jakim stopniu temperatura dojrzewania (20 i 60°C) oraz stężenie roztworu alkalicznego (NaOH), wchodzącego w skład geopolimerowej mieszanki betonowej, wpływają na alkaliczną aktywację popiołu lotnego. Wykonano trzy rodzaje betonu geopolimerowego. Sporządzono go na bazie krzemionkowego popiołu lotnego bez dodatku cementu.

Rolę aktywatora w mieszankach pełniła mieszanina zasady sodowej oraz szkła wodnego. Zachowano stałe proporcje składników stałych – popiołu lotnego oraz kruszywa. Przygotowano trzy roztwory zasady sodowej o narastającym stężeniu molowym 6M, 9M oraz 12M. Niezależnie od stężenia zasady, przygotowany roztwór mieszano ze szkłem wodnym (Na_2SiO_3) w proporcji wagowej 1 : 1. Zaprojektowaną recepturę betonu geopolimerowego zaprezentowano w tabeli 1. Wykonano łącznie trzy serie mieszank betonowych różniących się stężeniem zasady sodowej. Woda niezbędna do wykonania receptur zawarta była w użytych roztworach zasady sodowej. W przypadku każdego stężenia wykonano pomiary w temperaturze dojrzewania 20°C i po utwardzaniu w 60°C . Przez pierwszą dobę od wykonania sporządzone mieszanki betonowe poddano utwardzaniu (24 h) w temperaturze:

- 20°C – seria nr 1, stężenie zasady sodowej 6M;
- 60°C – seria nr 2, stężenie zasady sodowej 6M;
- 20°C – seria nr 3, stężenie zasady sodowej 9M;
- 60°C – seria nr 4, stężenie zasady sodowej 9M;
- 20°C – seria nr 5, stężenie zasady sodowej 12M;
- 60°C – seria nr 6, stężenie zasady sodowej 12M.

Tabela 1. Receptura mieszanki geopolimerowej

Table 1. Recipe of the geopolymer mixture

Składnik		Zawartość [kg/m ³]
Kruszywo	żwir 8 – 16	650
	żwir 2 – 8	430
	piasek 0 – 2	650
Popiół lotny		400
Wodorotlenek sodu NaOH (roztwór 6M, 9M, 12M)		100
Szkło wodne $\text{Na}_2\text{O} \times \text{SiO}_3$ – Moduł MR 2,0		100
Suma:		2330

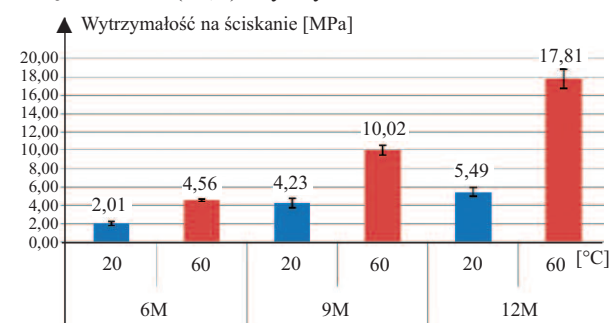
Utwardzone próbki rozformowano po upływie 24 h, a następnie sezonowano w stanie nasączonym wodą przez 28 dni. Badania przeprowadzono, używając próbek sześciennych o boku 100 mm

(do badania wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości oraz mrozoodporności) oraz belki (100 x 100 x 400 mm) do badania wytrzymałości na zginanie.

Wyniki badań i ich analiza

Wykorzystany do badań uboczny produkt spalania (popiół lotny krzemionkowy) pochodzi z elektrowni „Świerze Górne”. Spełnia on wymagania zawarte w [7, 8].

Badanie wytrzymałości na ściskanie każdej serii badawczej (nr 1 – 6) przeprowadzono po 28 dniach dojrzewania [9, 10], natomiast oznaczenie wytrzymałości na ściskanie wykonano na pięciu próbkach z każdej z serii. Na rysunku 1 przedstawiono wartości średnie z przeprowadzonych oznaczeń wraz z odchyleniem standardowym. Ich analiza wskazuje, że wytrzymałość wykonanych betonów jest proporcjonalna do stężenia NaOH w mieszance. Wzrost stężenia z 6M do 9M skutkuje ponaddwukrotnym zwiększeniem wytrzymałości, a podwojenie stężenia (z 6M do 12M) prawie trzykrotnym (x2,73) jej wzrostem. Jeszcze skuteczniejszym czynnikiem intensyfikującym zwiększenie wytrzymałości wykonanych próbek betonowych jest ich nagrzewanie w temperaturze 60°C przez pierwsze 24 h dojrzewania. Połączenie obu czynników: stężenia NaOH i temperatury powoduje znaczne zwiększenie wytrzymałości. Wzrost stężenia NaOH z 6M do 9M skutkuje ponadtrzykrotnym zwiększeniem (x3,2), a podwojenie stężenia (z 6M na 12M) prawie czterokrotnym zwiększeniem (x3,9) wytrzymałości.



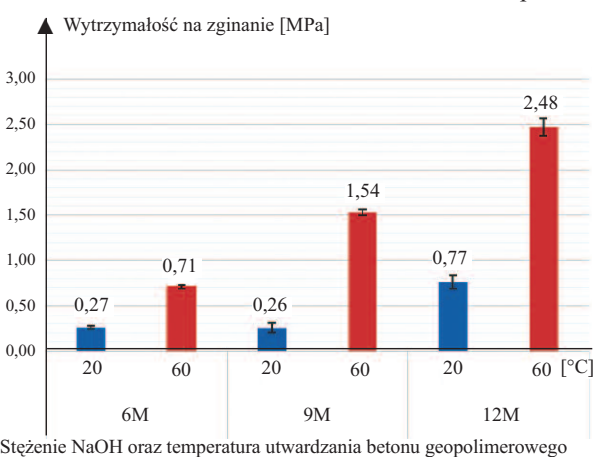
Rys. 1. Średnia wytrzymałość na ściskanie betonu geopolimerowego z NaOH o stężeniu 6M, 9M oraz 12M po 28 dniach dojrzewania (próbki dojrzewały w temperaturze 20°C oraz 60°C)

Fig. 1. Average compressive strength of geopolymer concrete with NaOH at a concentration of 6M, 9M and 12M after 28 days of maturation (samples matured at 20°C and 60°C)

Najbardziej istotnym czynnikiem stymulującym zwiększenie wytrzymałości jest jednak nagrzewanie betonów.

Beton wykonany z zastosowaniem roztworu NaOH o stężeniu 12M i pielęgnowany w temperaturze 20°C ma po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie 5,49 MPa, a więc ponad 3,2 razy mniejszą (17,81) niż beton pielęgnowany przez pierwsze 24 h w temperaturze 60°C.

Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na trzech próbkach 100 x 100 x 400 mm z każdej serii (nr 1 – 6) po 28 dniach dojrzewania [9, 11]. Otrzymane wyniki średniej wytrzymałości wraz z odchyleniem standardowym przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Średnia wytrzymałość na zginanie betonu geopolimerowego z NaOH o stężeniu 6M, 9M oraz 12M po 28 dniach dojrzewania (próbki dojrzewały w temperaturze 20°C oraz 60°C)

Fig. 2. Average bending strength of geopolymer concrete containing NaOH at a concentration of 6M, 9M and 12M after 28 days of maturation (samples matured at 20°C and 60°C)

Analiza uzyskanych wyników wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu po 28 dniach dojrzewania wskazuje, że **podwyższona temperatura dojrzewania oraz wzrost stężenia zasady sodowej wchodzącej w skład mieszanki aktywującej popiół lotny w mieszance betonowej mają korzystny wpływ na wytrzymałość wykonanych próbek.**

W przypadku próbek sezonowanych w temperaturze 20°C istotne, prawie trzykrotne (x2,9) zwiększenie wytrzymałości następuje dopiero przy użyciu roztworu NaOH o stężeniu 12M do wykonania betonu. Łączne działanie wstępnego nagrzewania próbek w temperaturze 60°C i stężenia roztworu NaOH skutkuje zwiększeniem ich wytrzymałości proporcjonalnym do stężenia roztworu NaOH. W przypadku stężenia 12M jest ona 3,49 razy większa w porównaniu ze stężeniem 6M. Porównując wyniki wytrzymałości na zginanie z wynikami wytrzymałości na ściskanie, stwierdzono, że stanowią one odpowiednio: w przypadku próbek betonu sezonowanego przez pierwszą dobę w temperaturze 60°C, aktywowanego

roztworem NaOH o stężeniu 6M – 15,6%, geopolimerobetonu aktywowanego 9M NaOH – 15,4%, natomiast NaOH o stężeniu 12M – 13,9% wytrzymałości na ściskanie.

Zgodnie z deklarowanymi w Eurokodzie 2 parametrami betonu na bazie cementu stwierdzono, że zbadany beton geopolimerowy charakteryzuje się większą wytrzymałością na zginanie w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania w porównaniu z betonami na ba-

zycie cementów powszechnego użytku. W przypadku betonu zwykłego relacja ta wynosi 8 – 10% wytrzymałości na ściskanie.

Badanie nasiąkliwości przeprowadzono na trzech próbkach z każdej serii geopolimeru. Przedstawione w tabeli 2 wyniki są średnią arytmetyczną. Z ich analizy wynika, że zarówno stężenie zasady wchodzącej w skład aktywatora alkalicznego, jak i temperatura utwardzania betonu geopolimerowego nie wpływają istotnie na nasiąkliwość wykonanych betonów. Średnia nasiąkliwość poszczególnych serii próbek wyniosła 7,54 – 7,8%.

Tabela 2. Nasiąkliwość betonu geopolimerowego utwardzanego w temperaturze 20 i 60°C z udziałem mieszaniny aktywującej (6M/9M/12M NaOH + Na₂SiO₃) po 28 dniach przechowywania w środowisku wodnym

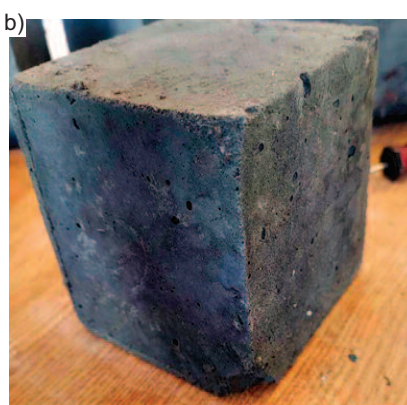
Table 2. Water absorption of geopolimer concrete hardened at 20 and 60°C with the activating mixture (6M/9M/12M NaOH + Na₂SiO₃) after 28 days of storage in an aqueous environment

Temperatura utwardzania [°C]	Stężenie molowe	Nasiąkliwość średnia [%]
20	6M	7,80
	9M	7,54
	12M	7,69
60	6M	7,71
	9M	7,60
	12M	7,78

Mrozoodporność. Wykonano 150 cykli zamrażania [9]. Z każdej serii badawczej wybrano do badań po 3 próbki sześciennie o boku 100 mm. W przypadku czterech z sześciu analizowanych serii (seria 1, 2, 3, 5) uzyskano wynik negatywny ze względu na spękanie oraz rozkruszenie się próbek betonu geopolimerowego. Po całym okresie badawczym określono wytrzymałość na ściskanie próbek serii nr 6 – aktywowanych roztworem 12M i dojrzewających w temperaturze 60°C oraz z serii nr 4 – aktywowanych roztworem 9M i dojrzewających w temperaturze 60°C. Pozostałe próbki uległy zniszczeniu w procesie badania podczas cykli zamrażania i rozmrażania.

Po 150 cyklach badania mrozoodporności wykonano oględziny próbek w celu określenia ubytku masy i spękań oraz porównano otrzymane wyniki wytrzymałości na ściskanie z wynikami próbek świadków [9]. Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek 9M/60°C po 150 cyklach zamrażania wyniosła 9,20 MPa (spadek o 8,2%) natomiast w przypadku próbek 12M/60°C – 19,73 MPa (wzrost o 10,8%). Stwierdzono brak widocznych rysów, spękań oraz uszkodzeń analizowanych próbek. Łączny ubytek masy próbek poddanych badaniu był mniejszy niż 1%. Skoro jest on mniejszy od 5%, a wytrzymałość na ściskanie betonu zmniejszyła się o mniej niż 20%, to stopień mrozoodporności równy F150 zo-

stał osiągnięty. Na fotografii przedstawiono stan próbek po 150 cyklach badania mrozoodporności



Próbka betonu geopolimerowego na bazie popiołu lotnego z udziałem: a) 12M; b) 9M NaOH w środowisku Na₂SiO₃ po 150 cyklach badania mrozoodporności

A sample of geopolimer concrete based on fly ash with: a) 12M; b) 9M NaOH in a Na₂SiO₃ medium after 150 frost resistance test cycles

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły możliwość wykorzystania krzemionkowego popiołu lotnego do wytwarzania betonu geopolimerowego bez udziału cementu. Na podstawie wyników badań oraz analiz stwierdzono, że:

- alkaliczna aktywacja krzemionkowego popiołu lotnego NaOH oraz szkła wodnego Na₂SiO₃ pozwoliła na uzyskanie betonu geopolimerowego o wytrzymałości na ściskanie od 2 MPa do powyżej 17 MPa;

- zwiększenie stężenia aktywatora alkalicznego w środowisku szkła wodnego zwiększa aktywność krzemionkowego popiołu lotnego;

- wraz ze wzrostem stężenia zasady sodowej (6M, 9M oraz 12M) wchodzącej w skład aktywatora alkalicznego zwiększa się wartość wytrzymałości na zginanie;

- stężenie aktywatora alkalicznego nie ma wpływu na nasiąkliwość betonu; wszystkie serie badawcze cechują się nasiąkliwością na poziomie ok. 7,7%;

- parametr F150 w badaniu mrozoodporności został spełniony jedynie przez próbki aktywowane roztworami NaOH o stężeniu 9M oraz 12M dojrzewających w temperaturze 60°C. Pozostałe próbki uległy zniszczeniu w trakcie kolejnych cykli zamrażania i rozmrażania.

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że beton geopolimerowy może być stosowany w budownictwie jako rozwiązanie proekologiczne, generujące znacznie mniejszy ślad węglowy niż standardowe cementy powszechnego użytku. Należy więc przeprowadzić dalsze badania mające na celu ocenę możliwości zastosowania geopolimeru jako spoiwa mineralnego w produkcji mieszanek betonowych.

Literatura

- [1] Mikula J. (red.): Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji. Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku. Wydawnictwo PK, Kraków, 2014.
- [2] Lelek-Borkowska U. Geopolimery, Open AGH, Akademia Górniczo-Hutnicza, 2022.
- [3] Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications, 5th Ed, Geopolymer Inst, 2009.
- [4] Elzeadani M, Bompa DV, Elghazouli AY. One part alkali activated materials: A state-of-the-art review. Journal of Building Engineering, 2022; Vol. 57.
- [5] Provis JL. Alkali-activated materials. Cem. Concr. Res. 2018; s. 40-48.
- [6] Inada Yuji: Geopolymer technology and prospects – low CO₂ concrete that does not use cement, Mitsui & Co. Global Strategic Studies Institute Monthly Report, 2022.
- [7] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczenie wytrzymałości.
- [8] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [9] PN-88/B-06250 Beton zwykły.
- [10] PN-EN 12390-3:2019-07 Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań.
- [11] PN-EN 12390-5:2019-8 Badania betonu – Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań.

Przyjęto do druku: 18.03.2024 r.