

# **SYNTEZA MATERIAŁÓW AKTYWOWANYCH ALKALICZNIE NA BAZIE POPIOŁÓW LOTNYCH**

## **STRESZCZENIE**

---

*Geopolimer to termin obejmujący klasę nowoczesnych, nieorganicznych, amorficznych, syntetycznych polimerów – glinokrzemianów o specyficznym składzie i właściwościach. Większość metod syntezy geopolimerów opiera się na procesie, w którym rozdrobniony i wysuszony materiał pucolanowy mieszany jest z wodnym roztworem krzemianów, do którego dodaje się zasadę, np. wodorotlenek sodu lub potasu. Tak wytworzona pasta, w ciągu kilku godzin tężeje do twardej masy. Proces polimeryzacji, jest gwałtowny, dzięki czemu obserwuje się szybki narost własności wytrzymałościowych, których końcowe wartości dla tak wytworzonego betonu mogą być 2-3 krotnie wyższe od klasycznego betonu.*

*Wykonano formułacje geopolimerów na czterech rodzajach popiołów lotnych, stosując różne stosunki roztworów alkalicznych do popiołu. Próbkę poddawano pielęgnacji, a następnie wygrzewano w piecu. Przyjęta metodologia syntezy próbek składała się z mieszania substratów, odlewanie, zagęszczanie, następnie pielęgnacja i wygrzewanie. Czasy pielęgnacji i wygrzewania były różne, od 0h do 72h. Wyniki uzyskane z analizy gotowych próbek, po 3, 7 i 28 dniach od wytworzenia, potwierdziły wyniki literaturowe. Zaobserwowano szybki przyrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Zbadano również wpływ różnych dodatków do mieszanki. Zmiana składu mieszanki skutkowała różnym narostem własności próbek. Dodatek żużla wielkopieczowego pozwala wyeliminować konieczność stosowania procesu wygrzewania, zwiększa wytrzymałość na ściskanie, umożliwiając uzyskanie materiałów przewyższających parametrami materiały uzyskane przy stosowaniu tradycyjnego cementu.*

---

## WPROWADZENIE

Geopolimery to nowoczesne, nieorganiczne, amorficzne, syntetyczne polimery – glinokrzemiany o specyficznym składzie i właściwościach. Badania nad geopolimerami prowadzone są głównie w celu zastąpienia nimi cementu portlandzkiego, a w konsekwencji użycia ich na szeroką skalę w budownictwie. Dotychczas nie udało się osiągnąć tego celu, głównie ze względu na relatywnie wysokie koszty niektórych ich składników, jednak materiały tego typu znajdują zastosowanie w specyficznych dziedzinach, gdzie znaczenie mają ich unikalne właściwości, jak np. bardzo wysoka ogniotrwałość.

Geopolimery składają się z długich łańcuchów – kopolimerów tlenków krzemu i glinu i stabilizujących je kationów metali, najczęściej sodu, potasu, litu lub wapnia, oraz związanej wody. Oprócz dobrze zdefiniowanych łańcuchów polimerowych, w materiale występują z reguły różne przemieszane fazy: tlenek krzemu, nieprzereagowany substrat glinokrzemianowy oraz niekiedy wykrystalizowane glinokrzemiany typu zeolitu. Struktura fizykochemiczna geopolimerów jest bardzo zróżnicowana w zależności od proporcji pierwiastków, pochodzenia materiałów surowcowych (szczególnie pucolan) oraz warunków syntezy. Charakterystyczna część geopolimeru, składa się ze struktur  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$ -połączonych między sobą wspólnymi atomami tlenu w dwu- lub trójwymiarową sieć.

Skład mineralny cementu geopolimerowego zbliżony jest do składu zeolitów, różni się jednak znacznie od składu klasycznego cementu portlandzkiego.

Głównym wyzwaniem jest synteza geopolimerów, ze względu na trudności z szybkim określeniem, czy uzyskany produkt rzeczywiście jest geopolimerem, czy też kompozytem złożonym z faz amorficznych (C-S-H lub C-A-S-H) i krystalicznych (zeolity, hydrogranaty itp.). Precyzyjne określenie postaci wytworzonego materiału wymaga badań strukturalnych, trudnych do przeprowadzenia w warunkach produkcyjnych.

Proces polimeryzacji jest gwałtowny, co przekłada się na szybsze uzyskanie przez beton geopolimerowy nominalnych wytrzymałości (niż w przypadku betonu cementowego). Co więcej, wiązania polimerowe zapewniają mieszance betonowej uzyskanie wytrzymałości 2–3 krotnie większej w porównaniu do zwykłego betonu. Najprostszym sposobem uzyskania spoiwa geopolimerowego do wytwarzania betonu jest zastosowanie popiołów lotnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego.

Większość metod syntezy geopolimerów sprowadza się do jednego procesu: rozdrobniony i wysuszony materiał pucolanowy mieszany jest

z wodnym roztworem odpowiedniego krzemianu (np. krzemianu sodu lub potasu) z dodatkiem silnej zasady – z reguły stężonego wodorotlenku sodu lub potasu. Powstała pasta zachowuje się jak cement – zastyga do twardej masy w ciągu kilku godzin.

## METODOLOGIA

Wykonano formułacje geopolimerów, na czterech rodzajach popiołów lotnych, stosując 5 różnych stosunki aktywatora alkaicznego sodowego do popiołu lotnego. Przygotowano również próbki z użyciem aktywatora potasowego, wykorzystując jeden rodzaj popiołu. Do syntezy użyto popiołu lotnego pochodzącego z czterech niezależnych jednostek wytwórczych. Popioły różniły się składem tlenkowym oraz zawartością części palnych. Przybliżony skład tlenkowy użytych popiołów zamieszczono w tabeli 1. Badano również wpływ dodatku żużla wielkopieczowego (BFS) na syntezę i narost wytrzymałości w czasie. W tym celu zmieniano zawartość BFS w przedziale od 5 do 25% vol.

Przyjęta metodologia syntezy próbek składała się z 6 kroków: 10 min mieszanie substratów, odlewanie, 5 minutowe zagęszczanie, następnie pielęgnacja w temperaturze pokojowej i wygrzewanie w 60°C. Czasy sezonowania oraz pielęgnacji (wygrzewania) były różne, od 0h do 72h. Próbek z dodatkiem BFS nie wygrzewano. W czasie przygotowywania próbek oznaczano ich rozplływ oraz temperaturę mieszaniny. Warunki syntezy oraz obróbki próbek po syntezie przedstawiono w tabeli 2. Rysunki 1-2 przedstawiają próbki w czasie syntezy i po odlaniu do formy.

Po 3, 7 oraz 28 dniach próbki poddano próbom ściskania oraz zginania, w celu określenia narostu wytrzymałości w czasie. Po oznaczeniu wytrzymałości na zginanie, badano wytrzymałość na ściskanie, oznaczając na uzyskanych dwu częściach po próbie zginania i notowano wartość średnią uzyskanych wyników.

**Tabela 1.** Przybliżony skład tlenkowy popiołów lotnych użytych do syntez

*Table 1. The approximate oxide composition of fly ash used for synthesis*

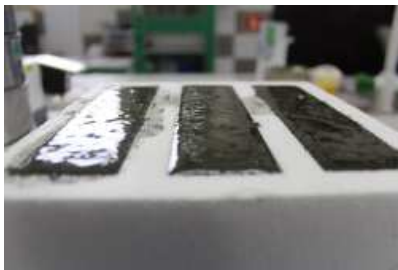
Popiół	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI
	[% mas]	[% mas]	[% mas]	[% mas]	[% mas]	[% mas]	[% mas]
P1	52	26	1,0	3,0	6	0,5	3,5
P2	51	27	0,9	2,6	7	0,4	4,6
P3	51	25	1,0	2,6	6	0,5	5,3
P4	51	29	0,5	2,2	6	0,3	3,2

**Tabela 2.** Warunki syntezy oraz obróbki próbek po syntezie  
*Table 2. Conditions of synthesis and processing of the samples after synthesis*

Rodzaj aktywatora	Popiół	Stosunek popiołu lotnego do aktywatora	Temp. zarobu	Rozpływ	Sezonowanie	Pielęgnacja	
			[C]			[mm]	[h]
						C	h
SODOWY	P1	0,35	28,50	130	24	60	24
	P2	0,4	29,70	130	24	60	24
	P3	0,4	29,70	139	24	60	24
	P4	0,4	29,70	135	24	60	24
	P1	0,4	25,50	222	24	60	24
	P1	0,37	30,80	168	24	60	24
	P1	0,35	31,50	142	48	60	24
	P1	0,37	27,70	207	48	60	24
	P1	0,4	25,30	255	48	60	24
	P1	0,35	29,50	157	72	60	24
	P1	0,37	29,60	183	72	60	24
	P1	0,37	29,90	198	72	60	48
	P1	0,37	29,60	184	0	60	24
	P1	0,37	29,80	193	0	20	0
POTASOWY	1	0,44	26,80	-	24	60	24
	2	0,37	22,90	-	24	60	24
	3	0,37	24,90	-	24	60	24
	4	0,37	27,10	-	24	60	24



**Rys. 1.** Próbkę w czasie odlewania do formy.  
*Fig. 1.* Sample during casting



**Rys. 2.** Próbkę w formie, po zagęszczeniu.  
*Fig. 2.* Sample after densification



*Rys. 3. Wysolenia na próbce geopolimeru*  
*Fig. 3. Salting on the geopolymer sample*

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

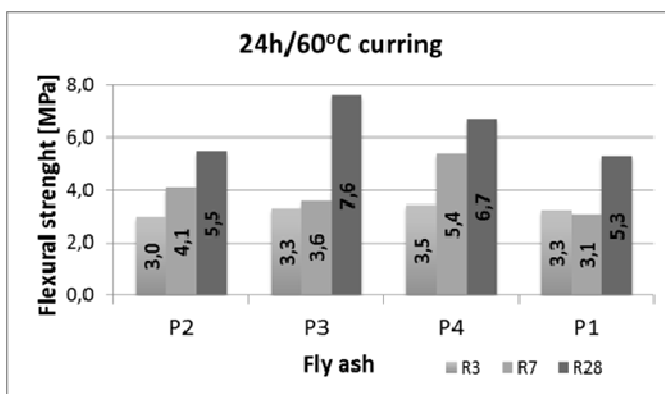
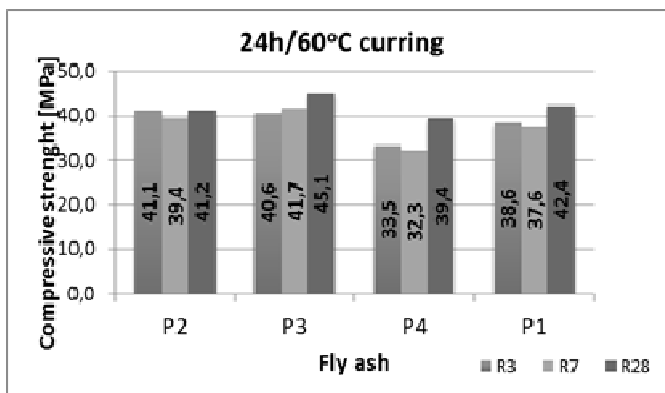
W czasie przygotowywania próbek oznaczano ich rozptył oraz temperaturę mieszaniny. Otrzymane wartości wykazały, że uzyskany materiał ma rozptył inny, niższy, niż klasyczne betony i cementy. W czasie zagęszczania, na powierzchni wytrącała się część niespalonego węgla, obecnego w popiele lotnym. Po 7 i 28 dniach obserwowano wysolenia na powierzchni odlanych sztabek, które na przekroju poprzecznym, w kilku przypadkach, dochodziły w głąb na 2-3 milimetry (rys.3).

Wyniki uzyskane po 3, 7 i 28 dniach od wytworzenia, na próbkach po pielęgnacji i wygrzewaniu, potwierdziły doniesienia literaturowe. Zaobserwowano przyrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie, już po 7 dniach uzyskując stosunek wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na zginanie bliski 11. Najniższy przyrost wytrzymałości uzyskano dla popiołu P4, natomiast najwyższy dla popiołu P3 (rys. 4). Analizując stosunek popiołu lotnego do aktywatora alkaicznego sodowego (FA/AS), zaobserwowano, że najwyższy stosunek wytrzymałości na ściskanie i zginanie jest dla niskich wartości FA/AS. Dla niskiego FA/AS zaobserwowano również największy przyrost wytrzymałości na zginanie, wytrzymałość na ściskanie narastała w przybliżeniu równomiernie (rys.5).

Zaobserwowano również, że dłuższy czas pielęgnacji przed wygrzewaniem pozwala uzyskać wyższe wytrzymałości końcowe. Natomiast dodatek wody do mieszanki znacząco je obniża. Już ok. 2% świeżej wody dodanej do przygotowywanego zarobu, po sezonowaniu próbek przez 48h i wygrzewaniu przez 24h w 60°C, obniża wytrzymałość o ok. 25%, a dodatek wody do ok. 5% obniża o blisko 50%, w porównaniu do tej samej próbki bez dodatku wody.

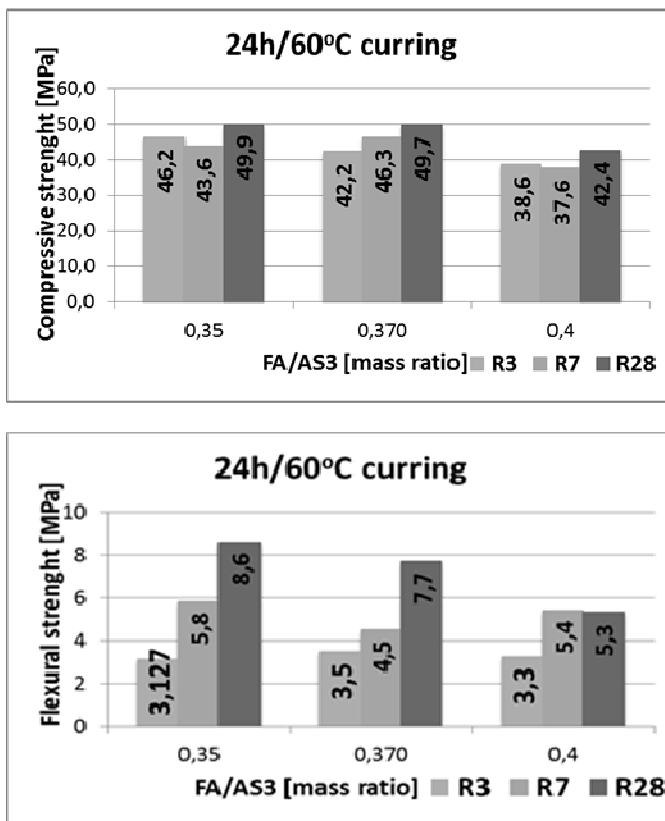
Przeprowadzone próby z dodatkiem żużla wielkopieczowego wykazały, że 5% dodatku znacząco podnosi wytrzymałość oraz skraca czasy początku i końca wiązania, przyspieszając jednocześnie przyrost wytrzymałości. Wykonano szereg prób, zwiększając zawartość BFS od 5 do 25%. Nie stosowano wygrzewania próbek, osiągając wytrzymałość po 28 dniach taką samą jak w przypadku próbek bez BFS, dla których stosowano pielęgnację w połączeniu z wygrzewaniem, czyli na poziomie ok. 52MPa. Przykładowe wyniki zamieszczono na rys. 6.

Stosując aktywator potasowy w udziałach masowych zbliżonych do udziałów dla aktywatora sodowego (tabela 2), zauważono, że uzyskano zaroby o konsystencji zbliżonej do wodnej zawiesiny, bardzo łatwo rozplývającej się. W związku z tym oznaczenie rozplýwu okazało się niemożliwe. Oznaczało to, że w układzie obecne było za dużo potasu. Znalazło to odzwierciedlenie w uzyskanych wytrzymałościach na ściskanie i zginanie, których wartości nie przekraczały kilku MPa, odpowiednio dla ściskania i zginania. Tak niskie wyniki wytrzymałości są na tym etapie trudne do interpretacji z uwagi na wstępny charakter tego eksperymentu. W celu określenia optymalnego składu zarobu z wykorzystaniem aktywatora potasowego konieczne są dalsze prace.



**Rys. 4.** Wytrzymałość na ściskanie (a) oraz na zginanie (b) dla różnych typów popiołów

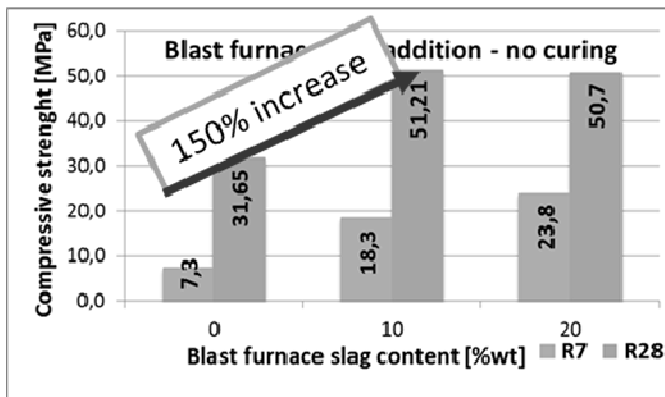
**Fig. 4.** Compressive strength (a) and flexural strength for various fly ashes



*Rys. 5. Wpływ zmiany stosunku popiołu lotnego do aktywatora alkaicznego na wytrzymałość*

*Fig. 5. Influence of changing the ratio of fly ash to alkali activator on the mechanical strength*





**Rys. 6.** Przykładowe wyniki wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach dla próbek z dodatkiem BFS

*Fig. 6. Example results of compressive strength after 7 and 28 days for samples with BFS*

## WNIOSKI

Wykonano próbki geopolimerów na bazie popiołów lotnych z czterech lokalizacji. Po syntezie obserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie dla próbek syntezowanych z wykorzystaniem zasady sodowej. Dodatek wody do układu poprawiał leżność, obniżając jednocześnie końcową wytrzymałość, natomiast dodatek żużla wielkopieczowego znacząco podnosił wytrzymałość, powodując szybszy narost wytrzymałości w czasie. Wydłużony czas pielęgnacji przed wygrzewaniem ma pozytywny efekt na narost wytrzymałości. Przejście z aktywatora sodowego na potasowy, przy zachowaniu proporcji jak dla zasady sodowej, wprowadziło do układu stężenie potasu na poziomie, przy którym prawdopodobnie zachodziła reakcja autokatalityczna, co skutkowało niską wytrzymałością końcową. Konieczne jest wykonanie próbek z obniżonym udziałem zasady potasowej.

# SYNTHESIS OF ALKALINE ACTIVATED MATERIALS BASED OF FLYASHES

## ABSTRACT

---

*Geopolymer is a term covering a class of modern inorganic amorphous, synthetic polymers – aluminosilicate having a specific composition and properties. Most of the methods for the synthesis of geopolymers is based on a process in which pulverized and dried pozzolanic material is mixed with an aqueous silicate solution to which a base is added, for example sodium or potassium hydroxide. Such prepared paste, solidifies within a few hours into a hard mass. The polymerization process is rapid, so has seen a rapid buildup of strength properties, where the final value for the so-produced concrete can be 2-3 times higher than the classical concrete. The polymerization process is rapid, yielding a rapid buildup of mechanical properties, which can be 2-3 times higher than the classical concrete.*

*Geopolymer samples, from four different types of fly ash, using different ratio of alkali activator to fly ash were prepared. The samples were given a rest period, followed by curing. The adopted methodology of samples synthesis consisted of mixing, casting, densification, followed by rest period and curing. Different times of rest period and curing were used, from 0 to 72h. The results obtained from samples after 3, 7 and 28 days from synthesis confirmed results from literature. Fast growth of compressive and flexural strength were observed. The influence of adding different additives was also investigated. Change of the sample's composition resulted in different growth of properties. The addition of the blast furnace slag allows to omit curing, increases compressive strength, and in turn give material which mechanical properties are higher than classical cement.*

---