

ALKALICKY AKTIVOVANÉ SPOJIVO NA BÁZE POPOLČEKA

NADEŽDA ŠTEVULOVÁ a JOZEF JUNÁK

Katedra materiálového inžinierstva, Ústav environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice
nadezda.stevulova@tuke.sk

Došlo 31.10.13, prijaté 7.3.14.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Kľúčová slová: popolček, alkalická aktivácia, zeolitizácia, betón

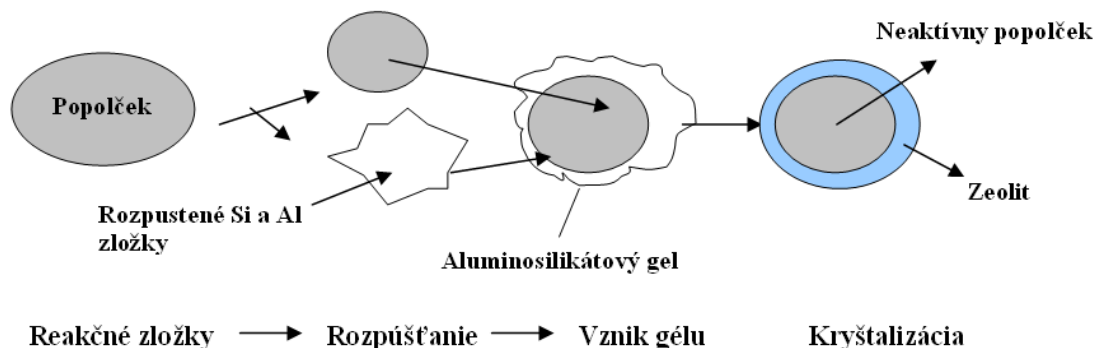
Úvod

Prioritné smerovanie vo výskume a vývoji nových kompozitných materiálov je spojené s parciálnou alebo úplnou náhradou klasického spojiva – portlandského cementu a/alebo plniva odpadovými materiálmi puzolánovej alebo latentne hydraulikkej povahy. Do skupiny puzolánov umelého charakteru patrí popolček zo spaľovania uhlia, mletá vysokopecná troska a kremičitý úlet z výroby Si alebo ferosilicia, ktoré sú vhodné pre využitie do betónu (STN EN 450-2). Mnohé práce boli venované využitiu týchto puzolánov do betónov v pôvodnom stave či už vo funkcii spojiva alebo plniva^{1–5}. Avšak kvalita popolčekov produkovaných zavedením čistých uhoľných technológií nespĺňa požiadavky pre ich využitie vo výrobe stavebných materiálov, preto predmetom intenzívneho výskumu je modifikácia štruktúry a vlastností popolčekov vhodnými postupmi aktivácie. Klasické úpra-

vnické postupy doteraz nepriniesli zvýšenie využiteľnosti popolčekov v príprave stavebných materiálov. Spomedzi nových postupov aktivácie puzolánových surovín so signifikantným obsahom oxidov SiO_2 a Al_2O_3 (popolčeky a troska) v reaktívnom (amorfnom) stave dominuje hydrotermálna alkalická aktivácia (zeolitizácia). Poznatky o možnosti prípravy nových materiálov reakciou aluminosilikátových surovín s alkalickými uhličitanmi, hydroxidmi a/alebo kremičitanmi sa objavili v literatúre už v polovici minulého storočia⁶. Zistilo sa, že rozpustné alkalické zlúčeniny urýchľujú proces hydratácie hydraulických a latentne hydraulických látok a umožňujú vznik nových hydratačných fáz. Bezcementové spojivá, tzv. geopolymérne cementy vznikajú alkalickou aktiváciou prírodných aluminosilikátových minerálov kaolínu alebo metakaolínu^{7,8}, ako aj priemyselných odpadov (popolček zo spaľovania uhlia⁹ a biomasy¹⁰, vysokopecná troska¹¹ a zmesi vysokopecnej trosky a popolčeka¹²) v silne alkalickom prostredí.

Alkalická aktivácia aluminosilikátových látok je zložitá a doposiaľ nie úplne vysvetlený proces. Nízky stupeň kryštalinity reakčných produktov neumožňuje ich detailnú charakterizáciu. Podľa modelu procesu alkalikkej aktivácie reakčnej zložky (obr. 1) začína aktivácia latentne hydraulických látok v silne alkalickom prostredí rozrušením amorfnej štruktúry nosných zložiek SiO_2 a Al_2O_3 za tvorby reaktívnych silikátových a aluminátových špecíí¹³. Polykondenzačnými reakciami sa vytvára aluminosilikátový gél na povrchu častíc popolčeka a následne vznikajú štruktúry zeolitu¹⁴.

Tuhnutie alkalicky aktivovaných materiálov s dostatočným obsahom Ca môže byť charakterizované polykondenzačnou reakciou a viac alebo menej hydratačnou reakciou za vzniku hydratovaných silikátov a aluminátov vápenatých (CSH a CAH fázy). Tieto hydratované fázy zaisťujú postupný vzrast pevnosti v procese spevňovania. V prípade nedostatočného obsahu CaO prevažuje tvorba stabilných tuhých fáz hydratovaných aluminosilikátov sodných alebo draselných s amorfnou alebo semikryštalickou štruktúrou^{15,16} pravdepodobne mechanizmom „cez roztok“. Podstatou tejto reakcie je prienik ató-



Obr. 1. Fázy zeolitizácie

mov Al do pôvodnej Si-O-Si štruktúry a tvorba polyméru s reťazcom -Si-O-Al-O-.

Štúdium chemickej modifikácie popolčeka triedy F a C a jeho zmesi s cementom v silne alkalickom prostredí za šetrných podmienok v sušiarňi (120–250 °C; 10–36 h) ukázalo^{17,18}, že betónové vzorky na báze alkalicky aktivovanej zmesi cementu s popolčekom po 90 dňoch tuhnutia dosahovali veľmi nízke hodnoty pevnosti v tlaku (7,1 až 13,6 MPa). Táto práca sumarizuje výsledky pevnostných charakteristík kompozitov na báze alkalicky modifikovanej zmesi popolček/cement v autokláve vo vzťahu k fázovej analýze reakčných produktov.

Materiál a metódy

V experimentoch bol použitý popolček zmiešaný so šķvarou (PP) z klasického spaľovania hnedého uhlia v elektrárňi ENO (odobratý z úložiska Chalmrová cca po 10 ročnej deponácii) so stredným rozmerom častíc 136,2 μm. Podľa chemického zloženia (tab. I) a v zmysle ASTM C 618 sa radí tento popolček do triedy C.

Fázovou analýzou sa zistilo, že popolček obsahuje až 60 % amorfnej fázy. Kryštalickú fázu v popolčeku tvoria minerály kremeň, mullit, hematit (majoritné), kristobalit, magnetit, kalcit, anhydrit, silikáty (andaluzit), aluminosilikáty (albit) a ich hydráty (illit, kaolinit, mordenit).

Alkalická aktivácia zmesi cementu CEM I 42,5 (75 a 25 %) s popolčekom (25 a 75 %) prebiehala v 5 M roztoku NaOH (cit.¹⁹) v autokláve (110–130 °C) po dobu 24 h (ZZ1; ZZ2) a 48 h (ZZ3; ZZ4). Porovnávajúca zámes bola pripravená bez popolčeka (PZ). Vývoj zeolitických fáz v zmesiach po alkalickej aktivácii bol sledovaný RTG difrakčnou analýzou (Dron, 2,0 s goniometrom GUR 5; Technabexport, Rusko).

Postup miešania, plnenia foriem (40 × 40 × 160 mm) a zhutnenia zmesi prebiehal za štandardných podmienok v normovej laboratórnej miešačke MCK-3 (cit.¹⁸). Po 28 a 90 dňoch tvrdenia spojivových zmesi boli telieska kompozitov odformované a podrobené skúške pevnosti v tlaku (ELE 2000; ELE INTERNATIONAL LIMITED, Veľká Británia). Skúšky pevnostných charakteristík kompozitov boli zhodnotené veličinou pomernej pevnosti K_R , vyjadrujúcej podiel pevnosti v tlaku kompozitu na báze popolčeka a referenčného kompozitu po 28 dňoch a 90 dňoch tvrdenia.

Výsledky a diskusia

Z RTG záznamu zmesi popolčeka s cementom ZZ4 alkalicky aktivovanej v autokláve (obr. 2) je evidentné, že popri reflexiách nízkej intenzity pôvodných fáz kremeňa, kalcitu a mullitu pochádzajúcich z popolčeka bola pozorovaná aj prítomnosť nových zeolitických fáz – zeolitu Na P1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) a philipsitu ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). Zeolit Na P1 má neusporiadanú distribúciu Si a Al atómov v štruktúre a je jednou z polymorfných modifikácií zeolitu Na P, ktorá sa vytvára pri vyšších teplotách (>120 °C)²⁰. Prítomnosť philipsitu pravdepodobne súvisí s obsahom K_2O v pôvodnom popolčeku pochádzajúceho z minerálu illitu a mordenitu. Výrazný pik pozorovaný v rozmedzí 2θ uhlov 28–29,5° súvisí pravdepodobne s príspevkom novovytvorenej fázy zeolitu Na-P_c (ďalšia polymorfná fáza zeolitu Na P) ku fáze kalcitu. Reflexie nízkej intenzity kremeňa a mullitu potvrdzujú, že zeolitické zlúčeniny sa vytvárajú nielen z amorfných fáz, ale aj z kryštalických²¹. Nízky stupeň kryštalinity fáz zeolitov a konkidencia reflexií viacerých kryštalických fáz u zmesi ZZ2 s kratšou dobou zeolitizácie (24 hodín) v porovnaní so vzorkou ZZ4 (48 hodín) ako aj u zmesi ZZ1 a ZZ3 s nižším obsahom popolčeka v zmesi (25 %) neumožnil identifikáciu novovzniknutých zeolitických fáz v alkalicky modifikovaných produktoch popolček/cementovej zmesi. Prítomnosť zeolitických fáz v alkalicky aktivovanej zmesi ZZ4 potvrdil aj nárast špecifického povrchu ($29,90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) v porovnaní s hodnotou špecifického povrchu pôvodnej popolček/cementovej zmesi ($2,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), čo bolo pozorované v prípade zeolitizácie popolčeka aj inými autormi^{22,23}. Experimentálne výsledky sú v zhode s prácou²⁴ a dokazujú, že formovanie zeolitických fáz v reakčných produktoch závisí od obsahu popolčeka v zmesi ako aj od obsahu reaktívnej aluminosilikátovej fázy a nereaktívnych fáz v popolčeku.

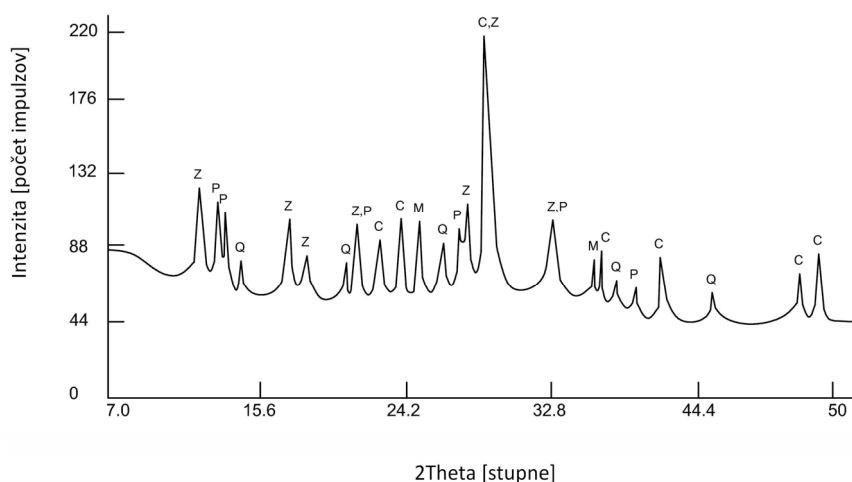
Kompozity pripravené alkalickou aktiváciou popolček/cementovej zmesi (K-ZZ1 až K-ZZ4) dosahovali hodnoty pevnosti v tlaku v rozsahu 19,8–34,9 MPa (tab. II), pričom len kompozit K-ZZ4 zodpovedá pevnostnej triede betónov C 25/30. Referenčný kompozit K-PZ mal najvyššiu hodnotu pevnosti v tlaku, voči ktorému sa počítala pomerná pevnosť kompozitov na báze alkalicky upravených spojív. Z porovnania hodnôt pomernej pevnosti v tlaku vzoriek po 28 a 90 dňoch tvrdenia (tab. II) vy-

Tabuľka I

Chemické zloženie popolčeka ($M = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; $M_a = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$; $M_z = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)

Obsah zložky [%]									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	SŽ ^a	M	M _a	M _z
58,95	18,90	3,4	4,29	0,622	0,84	3,89	71,25	0,32	0,055

^a SŽ – strata žíhaním



Obr. 2. RTG difrakčný záznam alkalicky aktivovanej zmesi popolčeka ZZ4 s cementom (s 75% obsahom popolčeka), Z – zeolit, P – portlandit, Q – kremeň, C – kalcit

Tabuľka II

Pevnosť v tlaku kompozitov na báze alkalicky aktivovanej zmesi popolčeka s cementom (K-ZZ1 až K-ZZ4) a referenčná pevnosť K_R kompozitov po 28 a 90 dňoch tvrdnutia

Označenie	Pevnosť v tlaku [MPa]		K_R [%]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
K-PZ	32,1	33,6	–	–
K-ZZ1	19,8	22,8	61,6	67,9
K-ZZ2	24,7	29,0	85,2	86,3
K-ZZ3	23,2	25,1	72,3	74,7
K-ZZ4	32,1	34,9	100,0	103,9

plýva, že kompozity na báze alkalicky aktivovaných popolček/cementových zmesí (K-ZZ2 a KZZ4) spĺňajú normou stanovené požiadavky, t.j. hodnoty K_R sú vyššie ako 75 % a 85 % pevnosti porovnávajúcej vzorky prislúchajúcej dobe tuhnutia 28 a 90 dní. Zistené skutočnosti dokazujú, že prítomnosť zeolitických fáz zvyšuje pevnosť v tlaku zatvrdnutých vzoriek vystužením štruktúry matrice v zhode s literárnymi údajmi²⁵.

Na základe analógie s prácou²⁶, kde sa potvrdil priaznivý vplyv zeolitickej fázy hydrosodalitu ($\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$) na hydratáciu trikalciumpolikátu (C_3S), je možné vysvetliť priaznivý efekt synteticky vytvorených zeolitických fáz na proces tuhnutia popolček/cementových zmesí. Zeolitické fázy vytvorené na povrchu častíc popolčeka urýchľujú reakciu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v zmesi s cementom za vzniku CSH fáz. Píky týchto hydratačných produktov CSH s relatívnou intenzitou 100 v oblasti 2 θ uhlov v rozmedzí 32 až 33° u zatvrdnutých kompozitov nebolo možné pozorovať na RTG záznamoch kvôli ich amorfnej povahe. Reakčné štádia alkalického aktivácie zme-

si cementu a popolčeka pravdepodobne prebiehajú kontinuálne a proces je sprevádzaný tak tvorbou primárnych reakčných produktov CSH fáz z cementu, ako aj sekundárnymi CSH a CAH fázami vzniknutými reakciou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ so silikátovými a aluminátovými špeciemi uvoľnenými z amorfných fáz z popolčeka pôsobením NaOH, ako aj so vznikom alumosilikátových polymérov zeolitickeho typu. V súlade s literatúrou²⁶ je možné predpokladať, že objem pórov v zmesi sa vyplní reakčnými produktmi, čo vytvára priaznivé podmienky pre tvorbu hutnej štruktúry v betónovej matrici.

Záver

Zo štúdia vplyvu alkalického aktivácie zmesi popolčeka s cementom v autokláve na vývoj pevnosti popolček/cementových vzoriek po 28 a 90 dňoch vyplýva, že hodnoty pomernej pevnosti v tlaku vyhovujúce požiadavkám normy boli dosiahnuté u kompozitu s vyšším podielom

popolčeka (75 %) v zmesi s cementom. RTG difrakčná analýza reakčných produktov potvrdila, že vývoj pevnosti súvisí s tvorbou zeolitických fáz vystužujúcich štruktúru betónovej matrice. Získané výsledky pevností v tlaku kompozitov potvrdzujú, že alkalickou aktiváciou zmesi popolček/cement v autokláve sa docieli vyššia kvalita popolček, čím sa zabezpečí u kompozitu pevnostná trieda betónov C 25/30. Takto materiálové zhodnotenie popolčekov v stavebníctve predstavuje dvojaký úžitok: eliminuje náklady na nakladanie s popolčekom, znižuje náklady na výrobu betónu a zároveň prispieva k zlepšeniu kvality životného prostredia.

LITERATÚRA

- Amoudi O. S. B., Maslehudden M., Asi I. M.: *Cem., Concr., Aggregates* 18, 71 (1996).
- Malhotra V. M., Mehta P. K.: *Pozzolanic and Cementitious Materials*. Taylor & Francis Group, New York 1996.
- Václavík V., Lembák M.: *Górn. Geoinz.* 29, 111 (2005).
- Bouzoubaa N., Foo S.: *Use of fly ash and slag in concrete. A Best of Practice Guide*. Technical Report MTL (Materials Technology Laboratory), Ottawa 2005.
- Václavík V., Dirner V., Dvorský T., Daxner J.: *Metallurgija* 51, 461 (2012).
- Gluchovskij V. D.: *Gruntosilikaty*. Gosstrojizdat, Kiev 1959.
- Davidovits J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*. 3. vyd. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 2014.
- Barbosa V. F. F., MacKenzie K. J. D.: *Mater. Lett.* 57, 1477 (2003).
- Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco-Varela M. T.: *Cem. Concr. Res.* 29, 1323 (1999).
- Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul C., Chindaprasit P.: *Construct. Build. Mater.* 24, 236 (2010).
- Fernández-Jiménez A., Palomo J. G., Puertas F.: *Cem. Concr. Res.* 29, 1313 (1999).
- Escalante Garcia J. I., Campos-Venegas K., Gorokhovskiy A. M., Fernández-Jiménez A.: *Adv. Appl. Ceram.* 105, 201 (2006).
- Duxson P., Provis J. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 3864 (2008).
- Singer A., Berggaut V.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 1748 (1995).
- Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S.: *Construct. Build. Mater.* 22, 1305 (2008).
- Kumar S., Kumar R., Mehrotra S. P.: *Resour., Conserv. Recycl.* 52, 157 (2007).
- Junák J., Številová N.: *Chem. Listy* 102 (S), s882 (2008).
- Junák J., Številová N., Sičáková A.: *Czasopismo Techniczne* 16, 151 (2008).
- Querol X., Moreno N., Umaña J. C., Alastuey A., Hernández E., López-Soler A., Plana F.: *Int. J. Coal Geol.* 50, 413 (2002).
- Kazemian H., Naghdali Z., Ghaffari Kashani T., Farhadi F.: *Adv. Powder Technol.* 21, 279 (2010).
- Adamczyk Z., Bialecka B.: *Pol. J. Environ. Stud.* 14, 713 (2005).
- Moutsatsou A., Stamatakis E., Hatzizotzia K., Protonotarios V.: *Fuel* 85, 657 (2006).
- Sarbak Z., Kramer-Wachowiak M.: *Powder Technol.* 123, 53 (2002).
- Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chularuengsook P.: *Fuel* 87, 2469 (2008).
- Rashad A. M.: *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 10, 57 (2013).
- Sasnauskas V., Palubinskaitė D.: *Mater. Sci. (Poland)* 23, 793 (2005).

N. Številová and J. Junák (*Department of Materials Engineering, Institute of Environmental Engineering, Technical University, Košice, Slovak Republic*): **Alkali-activated Binder Based on Coal Fly Ash**

An urgent need is to reduce the greenhouse gas emission in all industries including building construction. The recovery of fly ash from coal combustion as a partial replacement of cement into the concrete seems very attractive. To promote the utilization of coal fly ash in building material production, its pretreatment is performed. The objective of this article is to study the impact of alkaline activation of cement with coal fly ash (25 and 75 wt. %) on compression strength of the material after 28- and 90-day hardening. The compression strengths meet the standard requirements. X-ray diffraction analysis of the material after alkaline treatment of fly ash/cement confirmed that the development of the material strength is related to the formation of zeolite phases which stiffen the structure of the concrete matrix.