

Prawda o geopolimerach The truth about the geopolymers

Stefania Grzeszczyk

Politechnika Opolska

e-mail: s.grzeszczyk@po.edu.pl

Streszczenie

Podstawy produkcji geopolimerów opracował prof. Hans Kühl, znany do dnia dzisiejszego z wprowadzenia modułu nasycenia wapnem klinkieru:

$$M_{\text{NLP}} = \frac{100 \text{ CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,70\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Wzór ten Kühl oparł na założeniu, że najlepszy klinkier powinien składać się z C_3S , C_3A i C_2F , a stosunek masowy CaO do występujących w tych fazach składników wynosi odpowiednio: 2,8, 1,65 i 0,70. Analiza warunków równowagowych w układzie czteroskładnikowym doprowadziła Kühla do tak zwanego kryterium wapna, odpowiadającego dopuszczalnej maksymalnej ilości wapna w klinkierze, w warunkach odległych od stanu równowagi:

$$M_{\text{NLP}} = \frac{100 \text{ CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Natomiast bardzo mało znana jest hipoteza Kühla, który stwierdził, że dobrym aktywatorem żużla wielkopieczowego są siarczany i stosował aktywację żużla wielkopieczowego za pomocą wapna i anhydrytu, na co uzyskał patent niemiecki: DRP 237777, w roku 1907. Ten cement siarczanowo-żużłowy zawierał 80-85% żużla granulowanego, 10-15% anhydrytu i 5% klinkieru. Był on znormalizowany we Francji, Wielkiej Brytanii, Belgii i w Niemczech. Także Kühl już w roku 1907 stwierdził możliwość wytwarzania cementów z żużla aktywowanego wodorotlenkiem sodu. Wynika stąd że Kühl był prekursorem wytwarzania „geopolimerów”. Bardzo wiele jest badań żużli aktywowanych związkami sodu i potasu. Zwykle stosuje się oba te związki i od pewnego czasu ilościową przewagę uzyskuje krzemian potasu. Głuchowski uzyskał w 1958 r. patent na cement uzyskany z żużla aktywowanego wodorotlenkiem sodu. Natomiast jedynym zastosowaniem przemysłowym tego spoiwa i betonu z niego uzyskanego była budowa w roku 1965 kilku domów w Kijowie, przez Głuchowskiego. Głuchowski wprowadził

Summary

The basis for the geopolymers production was drawn up by prof. Kühl, well known to present day from the introduction of the modulus of clinker lime saturation:

$$M_{\text{NLP}} = \frac{100 \text{ CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.70\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

This Kühl's formula was lined on the assumption that the best clinker should be composed of C_3S , C_3A and C_2F and the mass ratio of CaO in respect to other components is equal adequately: 2.8, 1.65 and 0.70. The analyses of the equilibrium condition in the four components system led Kühl to the so-called lime criterion, equal to the permissible maximal lime content in clinker, in the conditions far from the equilibrium:

$$M_{\text{NLP}} = \frac{100 \text{ CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

However, very little is known about Kühl's hypothesis, which establishes that the good activators for blast furnace slag are sulphates and the slag activation was applied with lime and anhydrite, for which he obtained German patent: DRP 237777, in the year 1907. This sulphate-slag cement contained 80 – 85% of granulated slag, 10 – 15% of anhydrite and 5% of clinker. It was standardized in France, Great Britain and Germany. Also, Kühl already in the year 1907, establish the possibility of cement production from slag, activated with sodium hydroxide. Thus Kühl was the precursor of the geopolymers production. There are many studies of slag activated with the compounds of sodium and potassium. Usually, these compounds are both applicate and from some time the content of potassium silicate became higher. Gluhovsky obtained in 1958 the patent for cement obtained from slag activated with sodium hydroxide. However, the only industrial application of this binder and concrete obtained from, was the construction in 1965 of some houses in Kyiv by Gluhovsky. Gluhovsky introduced also the term

również nazwę „geopolimer”, która wywołała burzę krytyki w byłym Związku Radzieckim, a w tych latach było w Rosji wielu wybitnych znawców chemii cementu – wychowanków Budnikowa, na przykład Butt i Timaszew, a oprócz nich także Mchedlov-Petrosjan, organizator Kongresu Chemii Cementu w Moskwie, w roku 1974. Przemysłowe zastosowanie geopolimerów w Polsce ogranicza się do działalności profesora Małolepszego, który zastosował to spoiwo, z żużla wielkopieczowego aktywowanego dodatkiem NaOH, do budowy hotelu studenckiego w Krakowie. Wypada także dodać, że jest bardzo mało publikacji na temat stosowania geopolimerów do wytwarzania betonów i, co najważniejsze, brak ich zupełnie o stosowaniu tych spoiw i betonów w budownictwie. Natomiast jest bardzo wiele publikacji przedstawiających badania laboratoryjne geopolimerów, aktywowanych głównie dwoma dodatkami: NaOH i K_2SiO_3 . Szczególnie krzemian potasu jest ostatnio podstawowym aktywatorem, gdyż przyspiesza powstawanie fazy C-S-H i tym samym zwiększa wytrzymałość geopolimeru.

Słowa kluczowe: geopolimer, aktywator, NaOH, K_2SiO_3 , obróbka cieplna, stłuczka szklana

“geopolymer”, which caused the storm of the critic in the former Soviet Union. In these years was in Russia many outstanding experts of the cement chemistry – alumni of Budnikov, for example, Butt and Timachev, and besides also Mchedlov-Petrosian, the organizer of 6th Congress of Cement Chemistry in Moscow, in 1974. Industrial application of geopolymers in Poland is limited to the activity of professor Małolepszy, which used this binder of blast furnace slag activated with NaOH addition to the construction of the students’ hotel, in Cracow. It should be also added that there are very few articles about the application of geopolymers for concrete production and, what is the most important, is the shortage of the papers of these binders and concretes, in the construction applications. However, there are many papers about the laboratory studies of geopolymers, activated principally by two compounds NaOH and K_2SiO_3 . Particularly the potassium silicate is in the last time the principal activator because it accelerates the C-S-H phase formation and simultaneously increases the strength of geopolymer.

Keywords: geopolymer, activator, NaOH, K_2SiO_3 , thermal treatment, glass cullet

1. Wprowadzenie

Bardzo mało znane są odkrycia Kühla (1,2), który był prekursorem aktywacji żużla wielkopieczowego i wytwarzania tą metodą spoiw oraz betonów. Już w roku 1907 Kühl (3) stwierdził, że dobrym aktywatorem żużla wielkopieczowego są siarczany i stosował aktywację żużla wielkopieczowego za pomocą wapna i anhydrytu, na co uzyskał patent niemiecki: DRP 237777. Ten cement żużlowo-siarczanowy zawierał 80-85% żużla granulowanego, 10-15% anhydrytu i 5% klinkieru. Był on znormalizowany we Francji, Wielkiej Brytanii, Belgii i w Niemczech. Cement żużlowo-siarczanowy był znany jako spoiwo stosowane szeroko do produkcji betonu. Taki beton został między innymi zastosowany do budowy zapory w Beervlei w Południowej Afryce, którą zbudowano w latach 1954 – 1956. O wytrzymałości tego betonu świadczą odwierty pobrane w roku 2000 przez Gebauera (4), które miały wytrzymałość 124 MPa. Produkcję tego cementu zaprzestano stosunkowo szybko i rozeszła się informacja, że nie może być produkowany, ze względu na gorszą jakość żużla wielkopieczowego. Wydaje się jednak, że przyczyna była inna – bardzo mała ilość klinkieru stwarzała zbyt dużą konkurencję dla cementów hutniczych.

Także Kühl (3) już w roku 1907 stwierdził możliwość wytwarzania cementów z żużla aktywowanego wodorotlenkiem sodu. Wynika stąd, że Kühl był prekursorem wytwarzania „geopolimerów”. Natomiast patent na to spoiwo, uzyskiwane z żużla aktywowanego wodorotlenkiem sodu uzyskał Głuchowski (5) w roku 1958.

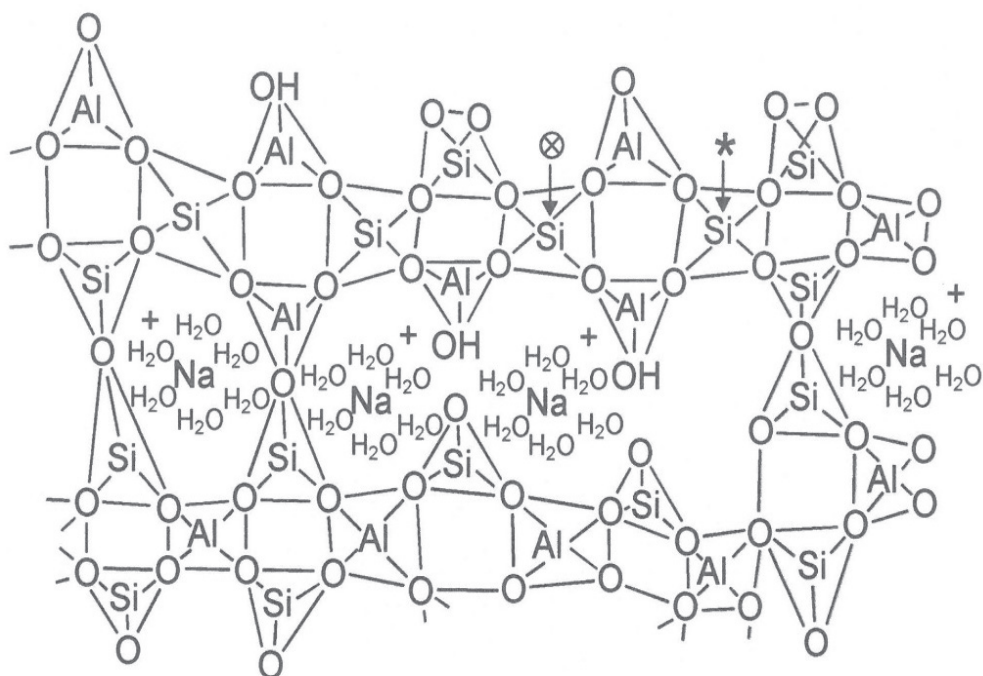
Od trzydziestu lat wielkim popularizatorem geopolimerów jest Dawidowicz (6-8), który opublikował wiele prac poświęconych temu materiałowi. Zaproponował nawet jego strukturę, jednak bardziej prawidłową przedstawił Barbosa i in. (9). Pokazano ją na rysunku 1.

1. Introduction

There is particularly very poor knowledge on the discoveries of Kühl (1,2), who was the precursor of the blastfurnace slag activation and the production of binders and the concretes, using this method. Already in the year 1907 Kühl (3) established that sulphates are good activators of blastfurnace slag and applied method of the slag activation with lime and anhydrite, for which he obtained the German patent DRP 237777. This sulphate-slag cement contained 80-85% granulated slag, 10-15% anhydrite and 5% of clinker. It was standardised in France, Great Britain, Belgium and Germany. The sulphate-slag cement was known as a binder and widely used for concrete production. This concrete was used among others for the construction of the dam in Beervlei in South Africa, which was constructed in the years 1954 – 1956. The strength of this concrete was testified by the tests of concrete cores, sampled in the year 2000 by Gebauer (4). These samples had a strength of 124 MPa. The production of this cement was abandoned relatively quickly and the information was spread that it cannot be produced because of the worse quality of the blastfurnace slag. However, it seems that the reason was other – very low content of clinker was created the too high concurrency for metallurgic cements.

Also Kühl (3), already in the year 1907, stated the possibility of cement production from slag, activated with sodium hydroxide. It follows that Kühl was the forerunner of the geopolymers production. However, the patent for this binder from blastfurnace slag activated with sodium hydroxide was obtained by Gluhovsky (5) in the year 1958.

For thirty years the great popularizer of the geopolymers is Davidovits (6-8), who had published a lot of papers, devoted to this



Rys. 1. Struktura geopolimeru według Barbosa i in. (9)

Fig. 1. Network of geopolymer according to Barbosa et al. (9)

Davidowicz (6) „stwierdził”, że w wyniku obróbki termicznej powstają w mieszaninach geopolimerów z wodą prekursorzy zeolitów i podał budowę ich sieci przestrzennej. Natomiast Scrivener (10) znalazła w aktywowanych NaOH żużlach wielkopiecowych hydrotalcyt, któremu, jego odkrywca Taylor (11), przypisał wzór: $Mg_5Al_2CO_3(OH)_6 \cdot 4H_2O$. Ponieważ faza ta nie zawiera wapna, więc będzie również powstawać w aktywowanych sodem popiołach lotnych krzemionkowych.

Dużo wyników prac badawczych opublikował zespół kierowany przez profesora Małolepszego (12-15), które dotyczyły przede wszystkim żużli wielkopiecowych. Zespół pod jego kierownictwem uzyskał patent na spoiwo do tamowania wycieków wodnych. Przemysłowe zastosowanie geopolimerów w Polsce ogranicza się także do działalności profesora Małolepszego, który zastosował to spoiwo, z żużla wielkopiecowego aktywowanego dodatkiem NaOH, do budowy hotelu studenckiego w Krakowie.

Aktywacja żużli wielkopiecowych za pomocą dodatku NaOH ma jedną poważną niedogodność. Betony z takim spoiwem muszą być pokryte tynkiem, chyba, że są stosowane w pracach podziemnych. Jony sodu mają bowiem duży współczynnik dyfuzji, co powoduje ich szybkie dostawanie się na powierzchnię betonu oraz powstawanie białych wykwitów węglanu sodu. Ma on dużą rozpuszczalność w wodzie w związku z tym spłukuje go deszcz, a w pogodne dni z powrotem powracają białe wykwity.

Geopolimery uzyskuje się laboratoryjnie, dawniej z reguły przez aktywację żużla wielkopiecowego lub popiołów lotnych krzemionkowych, z równoczesnym dodatkiem dwóch aktywatorów NaOH i Na_2SiO_3 . NaOH może powstawać bardzo szybko z rozpuszczalnych w fazie ciekłej związków sodu, w wyniku reakcji z $Ca(OH)_2$. Natomiast krzemian sodu wprowadza do roztworu jony $H_3SiO_4^-$, co

material. He even proposed its structure, however, the more probable was presented by Barbosa et al. (9). It is shown in Fig. 1.

Davidovits (6) had stated that in the thermal treatment, in the mixture of geopolymers with water, the precursor of zeolites are formed and proposed their network. However, Scrivener (10) in the blast furnace slag activated with NaOH found the hydrotalcite, to which his discoverer Taylor (11) had established the formula $Mg_5Al_2CO_3(OH)_6 \cdot 4H_2O$. Because this phase does not contain calcium, thus it will be also formed in the siliceous fly ash, activated with sodium.

Many results of scientific studies were published by the team under the supervision of professor Małolepsy (12-15), which were concerning principally the blastfurnace slag. The team under his leadership had obtained a patent for the binder for stopping water leaks. The industrial application of geopolymers in Poland is also limited to the activity of professor Małolepsy, who used this binder of blastfurnace slag activated with NaOH, for the construction of students hotel in Cracow.

The blast furnace slag activation with NaOH addition has an important inconvenience. The concretes from this binder must be covered with plaster, unless that they are applied in underground works. Since sodium ions have a high diffusion coefficient which is causing rapid migration on the concrete surface and the formation of white efflorescences of sodium carbonate. It has a high solubility in water and the rain rinse it off, but during the days with good weather, the white efflorescences are returning back.

Geopolymers are obtained in the laboratory, earlier as a rule from blastfurnace slag or the siliceous fly ash activation, with simultaneous addition of two activators NaOH and Na_2SiO_3 . NaOH can

powoduje powstawanie fazy C-S-H. Ma to bardzo korzystny wpływ na wytrzymałość geopolimeru. Badania wykazały, że szkło wodne jest w wielu przypadkach najlepszym aktywatorem. Równocześnie dodawanie alkalicznych aktywatorów w formie roztworu jest bardzo dobrą metodą, a najlepszy dodatek mieści się w przedziale od 3% do 5,5%, masy żużla. Po dłuższym okresie dojrzewania geopolimeru Na_2CO_3 zapewnia większą wytrzymałość niż NaOH. Różne składy aktywatorów w wytwarzaniu geopolimerów z różnych surowców, pokazano schematycznie na rysunku 2.

Najlepszym składnikiem geopolimerów jest granulowany żużel wielkopiecowy, zawierający w dobrych żużlach około 95% szkła krzemianowo-wapniowego. Skład chemiczny żużla wielkopiecowego jest zwykle następujący: 36-40% SiO_2 , 39-42% CaO, 9-6% Al_2O_3 , natomiast skład szkła: 50% CaO, 31% SiO_2 i 19% Al_2O_3 . Osiągnął on najlepszą wytrzymałość po aktywacji anhydrytem i 2% dodatkiem klinkieru. Przy aktywacji samym klinkierem przez Lochera (16) skład chemiczny żużla jest nieznacznie inny: 51,5% CaO, 33% SiO_2 i 19% Al_2O_3 . Kiedy głównym aktywatorem jest Na_2SO_4 dodatek 5-10% wapna lub klinkieru powoduje bardzo duży przyrost wytrzymałości.

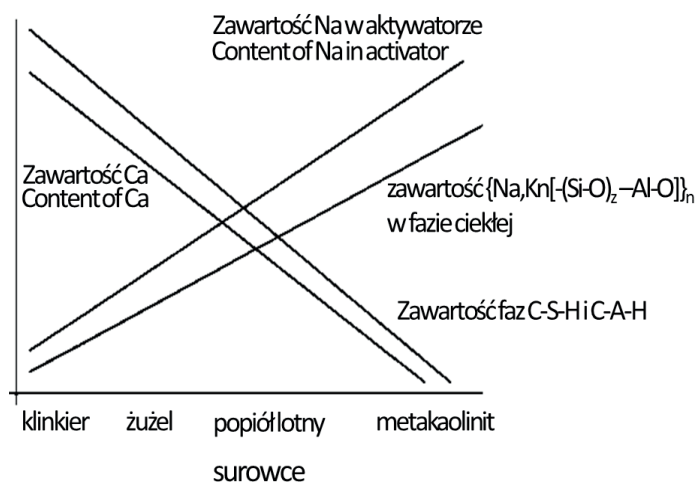
Podstawową zaletą żużli wielkopiecowych jest zawartość wapna, co powoduje, że uzyskane z tego żużla geopolimery po aktywacji twardnieją, bez obróbki cieplnej.

Ostatnio zaprzestano stosowania w badaniach żużli, gdyż służą one do produkcji cementów portlandzkich żużlowych: CEM II A-S i CEM II B-S – do 35% żużla i hutniczych CEM III/A, zwykle około 50% żużla. Natomiast są braki żużla wielkopiecowego do produkcji tych cementów i przemysł cementowy w Polsce sprowadza je z zagranicy. Zostały więc popioły lotne krzemionkowe, które zawierają przeciętnie około 80% szkła, jednak mają mało wapna i dlatego uzyskane geopolimery twardnieją dopiero po obróbce cieplnej, w temperaturze 60-80°C. Natomiast powstawanie popiołów ze spalania kopalnego węgla w elektrowniach także będzie miało ograniczony czas powstawania i zgodnie z decyzją Unii Europejskiej skończy się w roku 2050.

W opublikowanych badaniach geopolimerów autorzy stosują coraz więcej Na_2SiO_3 , gdyż powoduje on szybkie powstawanie fazy C-S-H, która zapewnia dobrą wytrzymałość uzyskanemu geopolimerowi.

W związku ze stosowaniem popiołów o małej zawartości wapna, zwykle około 4%, do twardnienia konieczna jest obróbka termiczna geopolimeru, w temperaturze nie niższej od 60°C i w czasie 24 h. W przypadku stosowania tylko NaOH o stężeniu 12 M [480 g/dm³] i obróbki cieplnej trwającej 24 h oraz stosunku woda/geopolimer 0,23, a także dodatku NaOH w ilości 110 g/kg geopolimeru, uzyskuje się po 7 dniach dojrzewania wytrzymałość 30 MPa.

Ciekawe badania prowadzi Gołek (17-19), który stosuje do wytwarzania spoiw stłuczkę szklaną. Badania te wykazały między innymi ważne znaczenie glinu w szklach, który ma wpływ na szybkość reakcji uzyskanego spoiwa z wodą, a także korzystnie zwiększa wytrzymałość.



Rys. 2. Różne składy geopolimerów z różnych surowców (7)

Fig. 2. Different geopolymers composition from different raw materials (7)

be formed quickly from the soluble sodium compounds, as the reaction product with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The sodium silicate is introducing the H_3SiO_4^- ions to the liquid phase, which is causing the formation of the C-S-H phase. It has a very advantageous influence on the geopolymer strength. The experiments have shown that the water glass is in many cases the best activator. Simultaneously addition of alkaline activators in solution is a very good method and the best addition is in the range of 3 to 5.5% of slag mass. After a long period of maturing Na_2CO_3 is assuring the higher strength than NaOH. The influence of different activator's composition in the geopolymers produced from different raw materials is presented schematically in Fig. 2.

The best raw material for geopolymers is granulated blastfurnace slag, containing in the case of good slags, about 95% of calcium-silicate glass. The chemical composition of blastfurnace slag is as follows: 36-40% SiO_2 , 39-42% CaO, 9-6% Al_2O_3 , however, of the glass: 50% CaO, 31% SiO_2 and 19% Al_2O_3 . It obtained the best strength after activation with anhydrite and 2% Portland clinker addition. In the case of activation with Portland clinker alone by Locher (16), the chemical composition of slag was a little different: 51.5% CaO, 33% SiO_2 and 19% Al_2O_3 . When the main activator is Na_2SO_4 , the addition of 5-10% of lime or clinker, results in a very high strength increase.

The basic merit of blastfurnace slags is the calcium content, which is causing that the geopolymers obtained from these slags after activation are hardening, without the thermal treatment.

Recently the slags are used in geopolymer materials studies to a smaller extent because slag is mainly applied for the production of slag Portland cement: CEM II A-S and CEM II B-S [up to 35% of slag] and blastfurnace cements, like CEM III/A which usually contains about 50% of slag. However, there is a lack of blast furnace slag for the production of these cements and cement industry in Poland, import it from abroad. So, the siliceous fly ash remained as the main raw material. It contains moderately about

Tablica 1 / Table 1

PORÓWNANIE EMISJI CO₂ ZWIĄZANEJ Z PRODUKCJĄ BETONU GEOPOLIMEROWEGO 1 ORAZ BETONU Z CEMENTU PORTLANDZKIEGO
COMPARISON OF CO₂ EMISSION CAUSED BY MANUFACTURING OF GEOPOLYMER CONCRETE 1 AND PORTLAND CEMENT CONCRETE

Geopolymer concrete 1 / Beton z geopolimeru 1		Portland cement concrete / Beton z cementu portlandzkiego	
Binder composition / Skład spoiwa, kg/m ³			
Popiół lotny / Fly ash	647	cement portlandzki	328
NaOH	41	Portland cement	
Na ₂ SiO ₃	103		
CO ₂ emission for one m ³ of concrete / Emisja CO ₂ na jeden m ³ betonu			
Manufacturing Produkcja NaOH	1.916 kg CO ₂ /kg NaOH·41 kg NaOH/m ³ = 78.6 kg CO ₂ /m ³	Cement manufacturing Produkcja cementu	0.820 kg CO ₂ /kg cement·328 kg cement/m ³ = 269.0 kg CO ₂ /m ³
Na ₂ SiO ₃ manufacturing Produkcja Na ₂ SiO ₃	1.222 kg CO ₂ /kg Na ₂ CO ₃ ·103 kg Na ₂ SiO ₃ /m ³ = 125.9 kg CO ₂ /m ³		
Fly ash transport Transport popiołu lotnego	0.02 kg CO ₂ /kg _{fly ash}	·647 kg fly ash/m ³ = 12.9 kg CO ₂ /m ³	
Total emission / Razem emisja	217.4 kg CO ₂ /m ³	Total emission Razem emisja	269 kg CO ₂ /m ³

2. Składy geopolimerów

Porównanie składu betonów z cementu i z geopolimeru oraz związanej z ich wytwarzaniem emisji CO₂, przedstawiono w tablicy 1.

A więc uzyskanie jednego m³ betonu z geopolimeru powoduje mniejszą emisję CO₂ o 51,6 kg na jeden m³ betonu. Jeżeli uwzględnimy jednak konieczność obróbki cieplnej betonu z geopolimeru, która będzie musiała trwać w 60°C przez 24 h, to odpowiadająca temu procesowi emisja CO₂ będzie znacznie większa niż w przypadku klasycznego betonu z cementu. Ostatnio w badaniach w celu uzyskania spoiwa geopolimerowego o większej wytrzymałości, badacze zwiększają dodatek krzemianu potasu. Jak już wspomniano zapewniają one bowiem większą zawartość fazy C-S-H, zwiększającej wytrzymałość. Przykładowy skład i obliczenia emisji takiego geopolimeru przedstawiono w tablicy 2.

The unit emissions according to (20) / Jednostkowe emisje według (20)

Tablica 2 / Table 2

PORÓWNANIE EMISJI CO₂ ZWIĄZANEJ Z PRODUKCJĄ BETONU GEOPOLIMEROWEGO 2 ORAZ BETONU Z CEMENTU PORTLANDZKIEGO
COMPARISON OF CO₂ EMISSION CAUSED BY MANUFACTURING OF GEOPOLYMER CONCRETE 2 AND PORTLAND CEMENT CONCRETE

Geopolymer concrete 2 / Beton z geopolimeru 2		Portland cement concrete / Beton z cementu portlandzkiego	
Binder composition / Skład spoiwa, kg/m ³			
Popiół lotny / Fly ash	647 – 69.7%	cement portlandzki	328
NaOH	80 – 8.6%	Portland cement	
Na ₂ SiO ₃	201 – 21.7%		
CO ₂ emission for one m ³ of concrete / Emisja CO ₂ na jeden m ³ betonu			
Manufacturing Produkcja NaOH	1.916 kg CO ₂ /kg NaOH·80 kg NaOH/m ³ = 153.3 kg CO ₂ /m ³	Cement manufacturing Produkcja cementu	0.820 kg CO ₂ /kg cement·328 kg cement/m ³ = 269.0 kg CO ₂ /m ³
Na ₂ SiO ₃ manufacturing Produkcja Na ₂ SiO ₃	1.222 kg CO ₂ /kg Na ₂ CO ₃ ·201 kg Na ₂ SiO ₃ /m ³ = 245.6 kg CO ₂ /m ³		
Fly ash transport Transport popiołu lotnego	0.02 kg CO ₂ /kg fly ash · 647 kg fly ash/m ³ = 12.9 kg CO ₂ /m ³		
Total emission Razem emisja	411.8 kg CO ₂ /m ³	Total emission Razem emisja	269.0 kg CO ₂ /m ³

W przypadku geopolimeru przedstawionego w tablicy 1 pominięto energię potrzebną do obróbki termicznej dojrzewającego materiału. W przypadku drugiego geopolimeru obróbka cieplna nie jest potrzebna, jednak wiąże się to ze zwiększeniem emisji dwutlenku węgla o:

$$411,8 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3 - 269,0 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3 = 142,8 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$$

w porównaniu z betonem z cementu portlandzkiego.

Wynika z tych rozważań, że duży dodatek aktywatorów, szczególnie NaOH, powoduje większą emisję CO₂ w przypadku geopolimeru, od cementu portlandzkiego. Ten przykład pokazuje, że nie można stosować dowolnego dodatku aktywatorów, a geopolimer zawsze będzie dawał mniejszą emisję CO₂ od cementu portlandzkiego.

Należy jeszcze podkreślić, że zastosowanie obróbki termicznej w 60°C trwającej 24 h, jest teoretycznie możliwe lecz bardzo trudne, wręcz problematyczne! Na przykład obecnie stosuje się w zakładach prefabrykacji betonowej obróbkę w około 40°C, jednak trwającą maksymalnie 8 h.

W wielu artykułach, dotyczących badań geopolimerów, podkreśla się przyjazny dla środowiska produkt, o zerowej emisji CO₂, w wyniku stosowania materiałów odpadowych. Zapomina się zupełnie o aktywatorach, które stanowią związki chemiczne, a ich wytwarzanie oczywiście wiąże się z emisją CO₂. Pokazano to w dwóch omówionych wcześniej przykładach. Szczególnie duża emisja wiąże się z wytwarzaniem NaOH, która wynosi 1,916 kg CO₂ na kg wodorotlenku.

Istnieją prace, np. (20), w których autorzy wszechstronnie analizują i uwzględniają wszystkie składniki kosztów produkcji geopolimerów i wytwarzanych z nich betonów. Przede wszystkim włączają do analizy zużycie energii i emisję CO₂ w procesach wytwarzania aktywatorów. Biorą także pod uwagę konieczność obróbki cieplnej spoiwa z geopolimeru. Ta ostatnia jest konieczna, w celu otrzymania betonu o odpowiedniej wytrzymałości. Z tych rozważań wynika, że kontrolowany dodatek jednego aktywatora pozwala na uzyskanie jednego m³ betonu z geopolimeru, powodującego o 9% mniejszą emisję CO₂ niż w przypadku cementu.

Trzeba również pamiętać, że jeżeli nie mogą być stosowane aktywne, a więc zawierające jony wapnia w fazie szklistej odpady, to jest konieczność prowadzenia długotrwałej obróbki cieplnej w 60°C, trwającej przez 24 h. Są nieliczne opracowania, które mogłyby stanowić podstawę do zastosowania tej technologii przemysłowo.

Ograniczona jest również wiedza na temat składu fazowego geopolimerów po procesie twardnienia. Jedyne Wang i Scrivener (10) znaleźli fazę C-S-H, o różnym stopniu krystaliczności oraz małą zawartość kryształów hydrotalcytu. Wspomina się tylko o powstawaniu zeolitów, jednak nie wykazano ich powstawania doświadczalnie, o czym już wcześniej wspomniano. Teoretycznie mógłby powstawać zeolit o składzie zbliżonym do modernitu, gdyż wszystkie jego składniki występują w geopolimerze, po aktywacji

The interesting experiments are conducted by Golek et al. (17-19), who for binders preparation uses the glass cullet. These experiments have shown among others the very important role of aluminum in glass, which has an influence on the rate of binder reaction with water, but also on the strength gain.

2. The geopolymers composition

The comparison of the composition of concrete from cement and geopolymer and the associated CO₂ emission are presented in Table 1.

Thus the production of one m³ of concrete from geopolymer is linked with the CO₂ emission lower by 51.6 kg for one m³ of concrete. However, if we will take into account the necessity of thermal treatment of concrete from geopolymer, which will be 24 h at 60°C, the fulfilling of this process emission of CO₂ will be higher than in the case of classic concrete from cement.

Recently in experimental obtaining the geopolymer binders of higher strength, the researchers are increasing the addition of potassium silicate. As it was previously mentioned it assures the higher content of C-S-H phase, which increases the strength. The hypothetical composition of such a geopolymer is presented in Table 2.

In the case of the geopolymer shown in Table 1, the energy required for the thermal treatment of the maturing material was omitted. In the case of the second geopolymer, heat treatment is not needed, but it increases carbon dioxide emission by:

$$411.8 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3 - 269.0 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3 = 142.8 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$$

comparing to Portland cement concrete.

It follows from these considerations that a large addition of activators, especially NaOH, causes greater CO₂ emissions in the case of geopolymer, compared to Portland cement. This example shows that there is a limitation in the amount of activator used so that the CO₂ emissions associated with the use of the geopolymer are lower than those associated with the use of Portland cement

It is necessary to mention that the application of thermal treatment at 60°C for 24 h, is theoretically possible but very difficult, completely problematic. For example, currently in the precast plants, the concrete treatment is performed usually at about 40°C, and lasts for up to 8 hours.

In many papers, concerning the geopolymer studies, it is underlined that it is friendly for the environment product with zero emission of CO₂, as the result of waste material and by-product application. The use of activators is often forgotten, while they are the chemical compounds and their production is obviously linked with CO₂ emission. It was demonstrated in two discussed earlier examples. Particularly large emission is linked with the NaOH production, which is equal to 1.916 kg CO₂ for one kg of this hydroxide.

związkami sodu i potasu. Skład tego zeolitu jest następujący: $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

3. Podsumowanie

Właściwości hydrauliczne i pucolanowe analizowanych w publikacjach geopolimerów nie stwarzają dobrej perspektywy do ich stosowania jako materiału wiążącego, do produkcji betonów. Jeżeli nie mogą być stosowane aktywne, a więc zawierające wapno w fazie szklistej odpady, to jest konieczność prowadzenia długotrwałej obróbki cieplnej w 60°C, przez 24 h. Nie ma opracowań, które mogłyby stosować taką technologię przemysłowo na dużą skalę. Taka technologia mogłaby uzasadniać prace badawcze geopolimerów.

Natomiast słuczka szklana badana przez Gołka i in. (16-19) daje potencjalne możliwości jej zastosowania po zmieleniu, jako potencjalne spoiwo o właściwościach wiążących. Szczególnie dotyczy to słuczki o dużej zawartości wapnia i krzemionki, w tej fazie szklistej. Słuczka ta wymaga niewielkiej aktywacji lub w przypadku większej zawartości jonów wapnia, nawet jej nie potrzebuje. Stwarza to potencjalne możliwości stosowania tej technologii przemysłowo. W związku z brakami zużła słuczka szklana będzie cennym materiałem pucolanowo-hydraulicznym dla przemysłu cementowego. Może to spowodować brak tego spoiwa do produkcji geopolimerów.

Literatura / References

1. H. Kühl, Zement Chemie, Verlag Technik, Berlin, 1952.
2. H. Kühl, http://www.uni-weimar.de/Bauing/fib/forschung/eng-fo_shz.htm
3. H. Kühl, H., German patent: DRP 237777
4. J. Gebauer, Calcium Hydroxide Issues: An Industrial View. In Calcium Hydroxide in Concrete. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler (eds.), The American Ceramic Society, Westerville, 2001.
5. W.D. Gluchowski, G.S. Rostowska, G.W. Rumajna, High strength slag-alkaline cements., Proc. 8th ICCI Paris 1980, III, 164-168 (1980).
6. J. Davidovits, Geopolymer cement. A review. Geopolymer Institute, Technical papers, 21 1-11 (2013).
7. J. Davidovits, Geopolymers of the first generation: siliceous process, Proc. 1st Eur. Congr. On Soft Minealogy (Geopolymer '88), France, 1, 49-67 (1988).
8. J. Davidovits, Geopolymers. Inorganic polymeric new materials. J. Therm. Anal. 37(8), 1633-1656 (1991).
9. V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis as characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. Int. J. Inorg. Mater. 2, 309-317 (2000).
10. S.D. Wang, K.L. Scrivener, Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement. Cem. Concr. Res. 25(3), 561- 571, (1995).
11. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, 1990.
12. J. Małolepszy, M. Petri, High strength slag alkaline binders. 8th ICCI Rio de Janeiro 1986, IV, 108-112 (1986).
13. J. Deja, J. Małolepszy, Resistance of alkali activated slag mortars to chloride solution. 3rd Int. Conf. on Fly ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, Norway 1989. 2, 1547-1563 (1989).

There are papers, for example (20), in which the authors are carrying out wide-ranging analysis and take into account all components of the costs of the geopolymers production and concretes prepared from them. First of all, they include to the analysis the consumption of energy and CO₂ emission, due to the activators production process. They take also into account the necessity of thermal treatment of the geopolymeric binders. The last one is necessary in order to obtain the concrete with suitable strength. It results from these considerations that the controlled addition of one activator gives the possibility of obtaining one m³ of concrete from geopolymer, linked with 9% lower emission of CO₂ than in the case of Portland cement.

It must be also remembered that if an active i.e. glassy or amorphous materials containing calcium cannot be used, it is usually necessary to apply the long thermal treatment at 60°C, lasting for 24 h. There are few works out, which could be the basis for the industrial application of this technology.

The number of studies of geopolymers phase composition, after hardening is also limited. Wang and Scrivener (10) made such an approach, but they found no zeolites, but in the XRD pattern there were only C-S-H phase and small amount of hydroxalite. There are also mentioned the zeolites, but during the examination, only these two phases were found. Theoretically, the zeolites can be formed, with the composition close to modernite, because all components are in the geopolymer, after the activation with the compounds of potassium and sodium. The composition of this zeolite is the following: $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

3. Summary

The hydraulic and pozzolanic properties of geopolymers analyzed in the paper do not offer a good perspective for application as the binders for large-scale concrete production. If active, rich in calcium glassy raw materials cannot be used, there is usually the necessity to apply long thermal treatment, for example during 24 h. There is a shortage of studies that can be the basis of such technology for industrial application on a large scale. Such technology could justify geopolymer research.

However, the glass cullet, studied for example by Gołka et al. (16-19), gives the potential possibility, that after grinding can be obtained the binder with good binding properties. Particularly it is concerning the cullet of high content of calcium and silica in the glass. This cullet needs a small activation, or in the case of higher content of calcium ions, even it is not needed. It offers the potential of the possibility to use this technology in the industry. In connection with the lack of blast furnace slag, the glass cullet can be a valuable pozzolanic and hydraulic material for the cement industry. It can cause the lack of this binder for geopolymers production.

14. J. Małolepszy, W. Brylicki, S. Stryczek. Use of Blast-Furnace Slag Cements in the Boreholes in Salt Beds. 4th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete Istanbul 1992. **II**, 1583-1600 (1992).
15. J. Małolepszy, K. Przybylski, Effect of paste composition and micro-structure on the durability of alkali activated slag concretes. 14th Int. Corrosion Congr. South Africa, 1999, **II**(123), 1-7 (1999).
16. F. W. Locher, Low energy clinker. Proc. 8th ICCO Rio de Janeiro 1986. **I**, 57-67 (1986).
17. Ł. Gołek, Glass powder and high-calcium fly ash based binders – Long term examinations. *J. Clean. Prod.* **220**, 493-506 (2019).
18. Ł. Gołek, E. Kapeluszna, Comparison of the properties of alkali activated monticellite and gehlenite glasses. *Cem. Wapno Beton* **19**(6) 416 – 420 (2014).
19. Ł. Gołek, J. Deja, M. Sitarz, The hydration process of alkali activated calcium aluminosilicate glasses. *Eur. J. Glass Sci. Techn. B.* **60**(2), 78-90, (2019).
20. L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.* **43**, 125 – 130 (2013).