

mgr inż. Maciej Król*

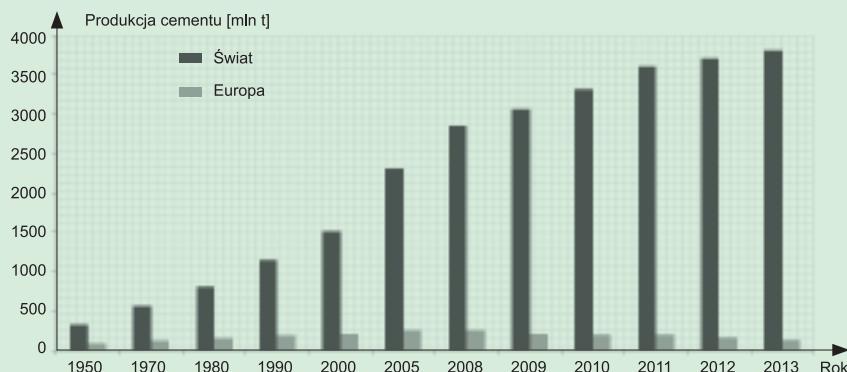
dr hab. Eur. Ing. Tomasz Z. Błaszczński, prof. PP**

Ekobetony geopolimerowe

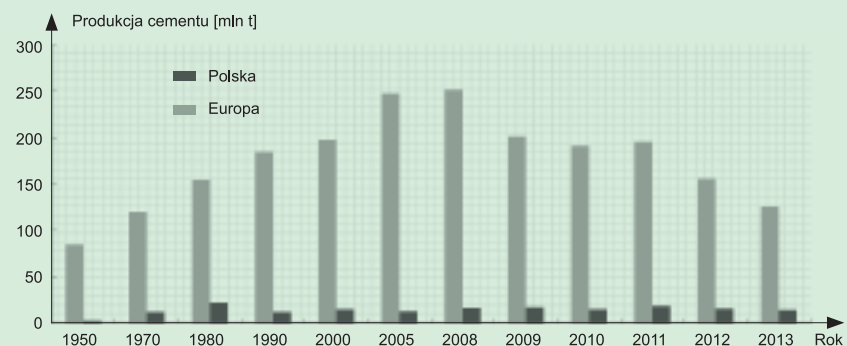
Geopolimer Eco Concretes

Początek stosowania spoiw na bazie cementu portlandzkiego to wczesne lata XIX wieku. Wtedy opracowano i opatentowano pierwsze procesy technologiczne polegające na wytworzeniu mieszaniny prażonego wapienia i gliny. Jednak dopiero 1845 r. był przełomowy, ponieważ wtedy ustalono prawidłowe proporcje tych dwóch surowców oraz wyznaczono odpowiednią temperaturę ich prażenia. Pierwszy wzrost zapotrzebowania na cement portlandzki to okres po pierwszej wojnie światowej. W tym czasie produkcja z poziomu 100 tys. ton wzrosła dziesięciokrotnie i sięgnęła 1 mln ton. Obecnie zużycie cementu jest nieporównywalnie większe i w 2012 r. osiągnęło ok. 3,8 mld ton. Na rysunkach 1 i 2 porównano światową produkcję z europejską oraz z krajową [1, 2].

Zmiany klimatyczne i anomalie pogodowe są bezpośrednio skutkiem oddziaływania człowieka na przyrodę i środowisko. Jedną z przyczyn tych zmian jest wprowadzanie do atmosfery gazów cieplarnianych, takich jak para wodna, dwutlenek węgla, metan, freon, podtlenek azotu czy gazy przemysłowe (HFC, PFC, SF6). Z wszystkich tych substancji największe możliwości redukcji dotyczy dwutlenku węgla. Ilość CO₂ wydzielanego do atmosfery ze źródeł naturalnych jest 20-krotnie większa od wprowadzanej w związku z aktywnością ludzi [3]. Mimo tak dużej dysproporcji w wytwarzaniu CO₂ w sposób naturalny oraz antropogeniczny poziom tego gazu w atmosferze wzrósł dopiero w okresie rewolucji przemysłowej [4]. W ciągu 10 000 lat jego stężenie było stałe i wynosiło pomiędzy 260 a 280 ppm. Obecnie wynosi ono niemal 390 ppm. W przypadku budownictwa, największe ilości CO₂ wytwarza

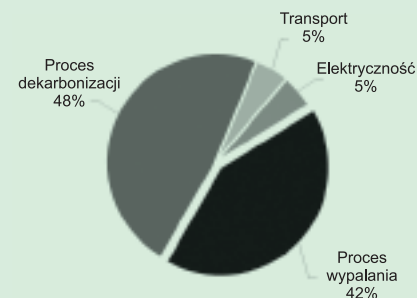


Rys. 1. Proporcje światowej produkcji cementu w stosunku do produkcji europejskiej [1, 2]



Rys. 2. Proporcje europejskiej produkcji cementu w stosunku do produkcji polskiej [1, 2]

przemysł cementowy. Ogromne ilości dwutlenku węgla sięgają ilości nawet 1 t na 1 t wyprodukowanego cementu [5]. Z danych Europejskiego Stowarzyszenia Cementu CEMBUROU z 2000 r. wynika, że przy produkcji wynoszącej 1,4 mld ton emisja CO₂ stanowiła 3% ogólnej emisji związanej z działalnością człowieka. W 2013 r. przy produkcji dochodzącej do 4 mld ton, emisja ta może wynieść nawet 8%. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez niezależne studium badań World Business Council for Sustainable Development, emisja dwutlenku węgla związana z cementem portlandzkim jest podzielona ze względu na cztery podstawowe czynniki (rysunek 3) [6]. Są to odpowiednio proces dekarbonizacji, proces produkcji związany z zużyciem paliw kopalnych, transport cementu w miejscu produkcji oraz do miejsca



Rys. 3. Podział czynników emisji dwutlenku węgla w przypadku cementu portlandzkiego [6]

transportu i w budowania oraz zużycie energii elektrycznej podczas produkcji.

Obecnie można zauważyć tendencje do obniżenia emisji dwutlenku węgla w produkcji cementu. Producenci wprowadzają nawet oznaczenia swoich wyrobów jako „ekocementy” lub „cementy zrównoważone”. Polska oraz kraje Unii

* Politechnika Koszalińska, Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji, Zakład Budownictwa i Materiałów Budowlanych

** Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Europejskiej znacznie zmniejszyły emisję CO₂ związaną z produkcją cementu. Stało się to za sprawą rozporządzeń Komisji Europejskiej, które narzuciły plan redukcji o 20% względem dotychczasowych wartości. Co więcej, zgodnie z ostatnim dokumentem Komisji Europejskiej redukcja ta do 2020 r. ma wynosić 30%. Realizując te rygorystyczne ograniczenia, producenci podchodzą do sprawy dwutorowo. Po pierwsze, do uzyskania wysokiej temperatury, podczas wypalania spoiwa, zaczęto stosować odpady, jako paliwa i paliwa alternatywne. Drugim zabiegiem jest dodawanie do cementu CEM I dodatków i domieszek, tworząc w ten sposób cementy CEM II lub CEM III, które zmniejszają rzeczywistą ilość cementu w spoiwie. Zabiegi te pozwalają zmniejszyć emisję dwutlenku węgla z poziomu 1,0 – 0,9, do 0,7 – 0,6 tony na 1 tonę wyprodukowanego cementu. Głównymi składnikami dodawanymi do betonów w celu uzyskania niższej emisji gazów cieplarnianych są przede wszystkim popioły lotne oraz żużel wielkopiecowy i mikrokrzemionka (tabela). Cementy z grupy CEM II – CEM V są nie tylko ekologiczne pod względem ilości gazów cieplarnianych powstających podczas ich produkcji, ale również zwiększają wytrzymałość betonów z ich zastosowaniem na działanie środków alkalicznych oraz odporność stwardniałej mieszanki na czynniki chemiczne. Przykładowe zastosowanie cementu bazującego wyłącznie na spoiwie geopolimerowym dałoby redukcję emisji CO₂ pięciokrotnie większą niż produkowanego obecnie cementu zrównoważonego. Uściślając, produkcja 1 tony cementu geopolimerowego dostarcza do atmosfery jedynie 0,09 – 0,25 t CO₂.

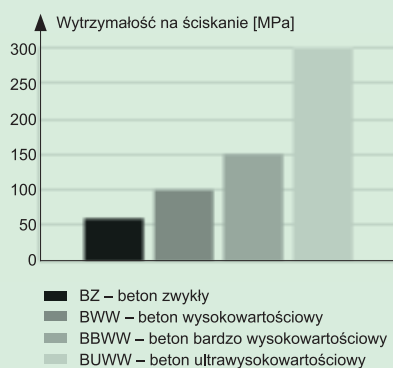
Kluczowe wskaźniki wykorzystania paliw alternatywnych i surowców alternatywnych w Górażdże Cement SA [7]

Dział	Kluczowe wskaźniki wydajności	Cel 2012	Cel 2020
CEM	odsetek wykorzystania paliw alternatywnych	22%	30%
CEM	odsetek wykorzystania paliwa biomasowego	6%	9%
CEM	odsetek wykorzystania surowców alternatywnych	11%	12%
CEM	odsetek zastępowania klinkieru w wyrobach cementowych (poprzez zastosowanie produktów ubocznych oraz naturalnych materiałów mineralnych)	25%	30%

Niestety możliwość zastosowania tych dodatków, jako samodzielnego spoiwa do wytworzenia mieszanki betonowej, o właściwościach takich jak dobrej klasy betonu na bazie klinkieru lub dużo lepszych, nie jest doceniana. Nie byłoby to dziwne, gdyby nie fakt, że technologia ta jest rozpowszechniana i promowana od lat pięćdziesiątych XX wieku, a materiał jest znany od kilku tysięcy lat. Obecnie jest jedynie odkrywany na nowo [8].

Parametry wytrzymałościowe betonów

Obecnie stosowane spoiwa cementowe pozwalają osiągać duże wytrzymałości na ściskanie. Ze względu na ten parametr dzielą one betony na cztery podstawowe grupy (rysunek 4). Osiągnięcie wytrzymałości o wartości większej niż 70 MPa nie jest jednak proste, a technologia z tym związana często wymusza warunki, którym trudno sprostać przy wznoszeniu budowli w systemie monolitycznym. Możliwe jest jednak osiągnięcie wytrzymałości na ściskanie mieszanki betonowych przekraczających 800 MPa. Niezależnie od rodzaju betonów, a więc czy jest to HPC (BWW),



Rys. 4. Podział i nomenklatura betonów ze względu na wytrzymałość na ściskanie

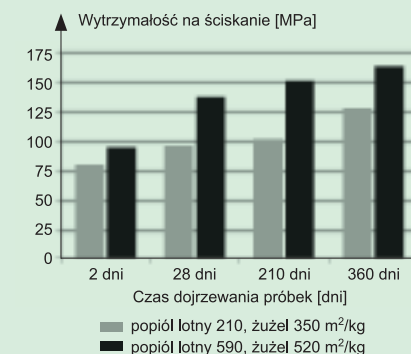
czy VHPC (BBWW), czy też VHPC (BUWW), stosunek wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na rozciąganie jest stały i wynosi od 10 : 1 do 10 : 1,5. Coraz częściej takie cechy betonu, jak konsystencja, zawartość porów, powietrza czy czas, w jakim narasta wytrzymałość betonu, stają się równorzędne wytrzymałości. Powody tego, to m.in. odległość transportu świeżej mieszanki, wysokość, na jaką musi zostać wpompowana, a także czas uzyskania odpowiedniej wytrzymałości umożliwiającej jak najszybsze rozszalowanie zabetonowanych elementów i rozpoczęcie ko-

lejnyc etapów inwestycji. Pod tym względem betony geopolimerowe nie ustępują pola betonom klinkierowym. Z badań przeprowadzonych przez naszych czeskich sąsiadów w ICT Praga oraz Politechnice Praskiej wynika, że betony na spoiwie wyłącznie geopolimerowym, uzyskany z aktywacji popiołów lotnych, osiągają wytrzymałość na ściskanie ok. 40 MPa (rysunek 5).



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie betonów geopolimerowych na bazie spoiwa wytworzonego z popiołów lotnych w przypadku 10, 20, 30, 40% popiołów w objętości mieszanki [10]

Mogą być zatem swobodnie stosowane w produkcji betonów zwykłych. Ewentualnym tego rozwiązaniem nie jest wytrzymałość na ściskanie, lecz stosunek tej wytrzymałości do wytrzymałości na rozciąganie, który wynosi 10 : 5,5. Dodatkowo fenomenem jest brak skurczu podczas wysychania i dojrzewania, a co za tym idzie objętość świeżej mieszanki jest identyczna jak dojrzałego betonu. Popiół lotny nie jest jedynym materiałem, z którego można uzyskać spoiwo geopolimerowe. Technologia ta wykorzystywana jest również przy użyciu żużla wielkopiecowego oraz wypalanej glinki zwanej metakaolinem. Połączenie popiołów lotnych i żużla wielkopiecowego umożliwia zwiększenie wytrzymałości od 100 do 160 MPa (rysunek 6). Co



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie betonów geopolimerowych na bazie spoiwa wytworzonego z popiołów lotnych i żużla wielkopiecowego w zależności od ilości spoiwa [10]

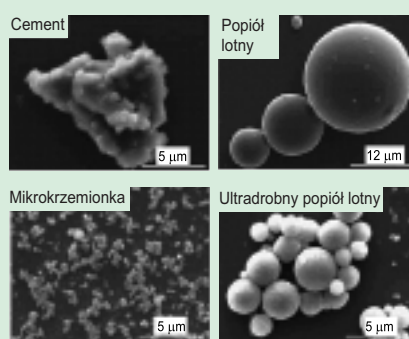
więcej, umożliwia wykonanie betonu geopolimerowego bez zastosowania procesu wygrzewania, jak ma to miejsce w przypadku spoiwa opartego jedynie na popiołach lotnych.

Przeprowadzone doświadczenia na betonach geopolimerowych wykazały zależność stopnia rozdrobnienia spoiwa od wartości wytrzymałości. Szybki jej przyrost w pierwszych dwóch dniach, wynoszący 60 – 80% względem wartości 28-dniowych, porównać można z betonami na bazie cementów szybkowiążących typu R. Podobny wpływ na przyrost wytrzymałości ma parametr miąższości spoiwa. Wraz z jego wzrostem zwiększa się początkowa oraz docelowa wytrzymałość betonu. Do wykonania tych betonów użyto oprócz spoiwa aktywowanego za pomocą tlenu sodu, jedynie kruszywa kwarcowego o uziarnieniu 0 – 16 mm oraz wody. W przypadku betonów na bazie spoiwa klinkierowego, takie parametry, bez zastosowania plastyfikatorów, a nawet superplastyfikatorów nowej generacji, byłyby niemożliwe.

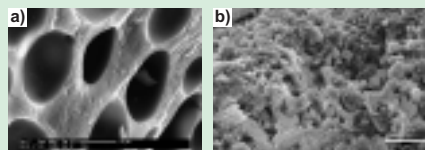
Trwałość betonu

Czynnikami determinującymi trwałość betonu jest wytrzymałość na ściskanie. Podstawowym parametrem zapewniającym wysoką wytrzymałość jest szczelność mieszanki. Polepsza ona jednocześnie odporność na działanie środków chemicznych, takich jak chlorki i siarczki. Zmniejszona porowatość betonu w strukturze, którego pory są coraz drobniejsze i zamknięte, zwiększa również odporność betonu na karbonatyzację. Redukcja porów kapilarnych, tj. ich zamykanie oraz zmniejszanie wskaźnika wodno-cementowego, który powoduje redukcję wolnej wody w stwardniałej mieszance, powoduje też odporność na działanie niskiej temperatury. Zabiegi te przeprowadza się przez odpowiedni dobór kruszywa i cementu oraz zastosowanie odpowiednich dodatków i domieszek. Zgodnie z PN-EN 206-1 zapewnienie odpowiedniej mrozoodporności w najniekorzystniejszych warunkach XF3 oraz XF4 osiąga się dzięki: stosunkowi w/c 0,50 oraz 0,45; ilości cementu na poziomie 320 i 340 kg/m³ oraz napowietrzeniu próbki w ilości nieschodzącej poniżej 4%. Konflikt interesów pomiędzy minimalizacją porowatości względem wytrzymałości oraz odporności betonu na czynniki chemiczne z zadaniem względnie dużej porowatości w celu za-

pewnienia odpowiedniej mrozoodporności rodzi problem wyboru pomiędzy betonem klasy co najmniej VHPC a brakiem możliwości zastosowania go w klasie ekspozycji XF. Sytuacja ta nie występuje w przypadku betonów geopolimerowych. Odmienny charakter wiązania sprawia, że geopolimery mają nawet sześciokrotnie większą wytrzymałość na rozciąganie niż cementy na bazie klinkieru. Ich struktura jest również porowata, tak jak w przypadku betonów klinkierowych, ale różnią się wymiarami porów, które w betonie geopolimerowym są znacznie mniejsze. Dodatkowo pory te są równomiernie rozłożone. Tworzą w ten sposób uporządkowaną strukturę, dużo bardziej odporną na naprężenia wewnętrzne, spowodowane przemarzaniem i zmianą objętości. Co więcej ich odporność na związki chemiczne jest również wysoka jak mrozoodporność. Dzieje się tak m.in. za sprawą budowy spoiwa (fotografia 1). W przypadku cementu portlandzkiego są to nieregularne cząstki o wielkości od kilku do kilkunastu µm. Cząstki polimerów, w tym przypadku otrzymanych z popiołów lotnych, wyglądają zupełnie inaczej. Ich kształt jest niemal idealnie sferyczny, a wielkość może wynosić od mniej niż 1 µm w przypadku cząstek rozdrobnionych do 15 – 20 µm, w przypadku standardowo uzyskiwanego materiału. Budowa ta koresponduje z matrycą używaną po hydratacji w cementach portlandzkich i polimeryzacji w cementach geopolimerowych (fotografia 2).

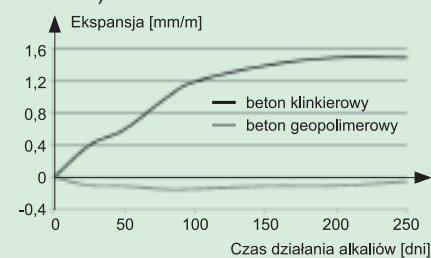


Fot. 1. Zestawienie materiałów stosowanych w produkcji betonów [11]

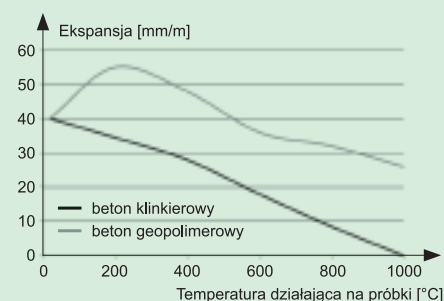


Fot. 2. Zestawienie struktury dojrzałych mas cementu: a) geopolimerowego; b) portlandzkiego [12, 13]

Podobnie struktura betonu geopolimerowego dojrzałego jest bardziej uporządkowana (jednolita i regularna) niż betonu na cementach portlandzkich. Występujące w niej mikropory sprzyjają osiągnięciu wytrzymałości na działanie niskiej temperatury. Zwarte i zbite łańcuchy polimerowe tworzą przestrzenny układ kratownicowy radzący sobie bardzo dobrze z przenoszeniem naprężeń ściskających oraz rozciągających. Matryca cementu portlandzkiego jest dużo mniej uporządkowana. Jej nieregularny charakter wpływa niekorzystnie szczególnie na wytrzymałość na rozciąganie. Przykładem jest porównanie reakcji betonu z czynnikami alkalicznymi (rysunek 7) i wpływ wysokiej temperatury (rysunek 8).



Rys. 7. Reakcja betonów klasycznych i geopolimerowych z czynnikami alkalicznymi. 1,2% N₂O w przypadku betonu klinkierowego oraz 9,2% K₂O w przypadku betonu geopolimerowego [14]



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych działaniu wysokiej temperatury [15, 16]

Przeprowadzone badania pokazują niemal niewrażliwość betonu geopolimerowego przy nieporównywalnie większej ilości źródła alkalicznego. Zmiana wymiaru o wartości 0,05 mm/m po 250 dniach ekspozycji próbek w żaden sposób nie przyczynia się do utraty wytrzymałości. Podobnie dużo lepiej wypadł beton geopolimerowy w aspekcie działania wysokiej temperatury. Dwie podobne pod względem wytrzymałości na ściskanie mieszanki zostały poddane badaniom [15, 16]. Działanie wysokiej temperatury zostało zadane w taki spo-

sób, aby symulować warunki zbliżone do tych, które występują podczas pożaru. W przypadku betonu klinkierowego od samego początku nastąpił spadek wytrzymałości. Do momentu osiągnięcia temperatury 300 °C był on stały i wyniósł 25% wartości początkowej. Po przekroczeniu tej temperatury przyrost spadku wytrzymałości zwiększył się. Przy 600 °C wyniósł ponad 60%, powyżej wartości 800 °C osiągnięto wytrzymałość rzędu 18% początkowej, a powyżej tej temperatury beton uległ całkowitemu zniszczeniu. Wytrzymałość betonu geopolimerowego w początkowej fazie nagrzewania wzrasta i przy 200 °C osiąga niemal 130% wartości początkowej. Dalszy przyrost temperatury wiąże się z spadkiem nośności materiału, która przy 500 °C zrównuje się z wartością początkową, a następnie przy temperaturach 800 i 1000 °C wynosi odpowiednio 80 i 70% tej wartości. Fakt ten nie powinien być zaskoczeniem, gdyż materiały mające wiązania polimerowe wykorzystywane są jako powłoki ochronne w silnikach odrzutowych przez firmę Boeing.

W aspekcie działania niskiej temperatury beton geopolimerowy również wypada znakomicie. Z badań przeprowadzonych na podstawie normy ASTM 4842 wynika, że próbki po 180 cyklach zamrażania zanotowały utratę masy na poziomie mniejszym niż 0,1% oraz spadek wytrzymałości nieprzekraczający 5% wartości początkowej [17]. Można porównać ten wynik z wytycznymi PN-88/B-06250, które definiują beton jako mrozoodporny, jeżeli po 150 cyklach zamrażania nie straci on więcej niż 0,4% masy oraz 10% wytrzymałości.

Podsumowanie

Beton geopolimerowy jest wytrzymały i trwały. Powodem, dla którego technologia tego materiału nie jest powszechnie stosowana, jest przede wszystkim koszt przekształcenia linii produkcyjnych, w które zainwestowano miliardy dolarów, a których amortyzacja potrwa zapewne przez następne dziesiątki lat. Szybszemu wprowadzeniu geopolimerów w budownictwie może pomóc jedynie szukanie przez producentów cementu rozwiązań redukujących emisję CO₂ do atmosfery. Niestety programem tym objęte są jedynie kraje członkowskie UE. Analizując wykresy produkcji cementu (rysunki 1 i 2), widzimy, że już od po-

nad dekady Europa nie jest liczącym się na świecie producentem cementu. Przeważające w tej dziedzinie Chiny, Indie i USA nie są natomiast zainteresowane dodatkowymi nakładami finansowymi na produkcję cementu. Z danych z 2002 r. [6] wynika, że światowa produkcja w 2020 r. ma wynieść ok. 3,5 mld ton. Dzisiaj wiemy już, że nie wzięto pod uwagę ogromnego ożywienia gospodarczego w Chinach i Indiach i podana wartość została przekroczona już w 2011 r. Co więcej, w badaniach oszacowano dość dokładnie możliwości wykorzystania nowego spoiwa na skalę światową. Okazuje się, że mogłoby ono zastąpić jedynie 10% całkowitej produkcji.

Streszczenie

W ramach poszukiwania zastępczych i ekologicznych spoiw do produkcji betonu nastąpił rozwój geopolimerów w budownictwie. Praktyczne zastosowanie tych materiałów jest jednak jeszcze bardzo ograniczone. Najszersze zastosowanie mają geopolimerowe zaprawy naprawcze. Prym w tej dziedzinie wiodą głównie dzięki wytrzymałości oraz czasie, w jakim ją osiągają. Niecodzienny, jak dla materiałów niejednorodnych, jest stosunek wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na rozciąganie, kształtujący się na poziomie 10 : 5,5, co powoduje, że spisuje się wymiennie jako materiał służący do wypełniania rys konstrukcji oraz większych spękań. Dodatkowo fakt, że betony geopolimerowe osiągają wytrzymałość ok. 120 MPa, skłania do zastanowienia się nad tym, dlaczego nie wyparły one jeszcze betonów cementowych. Poza tym niespotykana jest ich odporność na korozję chemiczną oraz odporność na wysoką temperaturę.

Słowa kluczowe: beton geopolimerowy, redukcja CO₂, ekologiczność spoiw cementowych.

Abstract

Within the framework of quests of supplementary and „healthier” binders to the production of concrete followed the development of geopolymers in construction. However the practical application of these materials is still very limited. The widest use have only repair geopolimer mortars. They lead in this domain mainly thanks to their own bearing parameters and the time in which attain them. Unusual, as for heterogeneous materials, is the relation of the compression strength to the tension strength, formative itself on level 10 : 5,5, what causes that polymer bonds gets used up perfectly, as the se-

rvant material to the pursuance of crack areas of the structure and greater crackings. Additionally the fact, that geopolimer concretes attain freely strength in the range of 120 MPa incline to thought, why they did not displace cement concretes yet. Besides is unparalleled their chemical corrosion resistance and resistance on high temperatures.

Literatura

- [1] Cembureau, Activity Report, The Cement Sector a Strategic Contributor to Europe's Future Bruksela 2012 – 2013.
- [2] Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego w Polsce, Podsumowanie rynku betonowego w Polsce, Kraków 2012.
- [3] Vital Climate Graphics UNEP/GRID-Arendal – Publications – Vital Climate Graphics.
- [4] Kenneth L. Denman, Guy Brasseur, Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-88009-1. 2007.
- [5] Błaszczyński T., Betonowe cuda, XXV Ogólnopolskie Warsztaty Pracy Projektanta Konstrukcji, Szczyrk, Tom I, 2010, 1 – 41.
- [6] Humphreys K., Mahasenan M., Toward a Sustainable Cement Industry: Climate Change, World Business Council for Sustainable Development 2002.
- [7] Scheifele B., Heidelberg Cement: Cele w zakresie zrównoważonego rozwoju 2020, prezentacja, wrzesień 2009.
- [8] Błaszczyński T., Król M., Geopolimery w budownictwie, Izolacje 5/2013 s. 38 – 44.
- [9] Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T., Betony ultrawysokowartościowe, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008.
- [10] Škvára F., Doležal J., Svoboda P., Kopecký L., Pawlasová S., Lucuk M., Dvořáček K., Beksa M., Myšková L., Šulc R., Concrete based on fly ash geopolymers, ICP Prague, Czech Technical University Praha 2006.
- [11] FHWA-HRT-04-150 Chapter 11. Cementitious Material July 2006.
- [12] Materials Science and Engineering, Bioactive coatings on Portland cement substrates: Surface precipitation of apatite-like crystals, Volume 28, Issue 3, 1 April 2008, s. 347–352.
- [13] <http://www.nanovoltaiacs.com/content/npgeo>.
- [14] Davidovits, J., Geopolymer Cement to Minimize Carbon-dioxide Greenhouse-warming, in Cement-Based Materials: Present, Future and Environmental Aspects, Ceramic Transactions, France 1993.
- [15] Bednarek Z., Krzywobłocka-Laurów R., Drzymała T., Wpływ wysokiej temperatury na strukturę, skład fazowy i wytrzymałość betonu, Zeszyty Naukowe SGSP nr 38.
- [16] Škvára F., Kopecký L., Myšková L., Šmilauer V., Alberovská L., Vinšová L., Aluminosilicate polymers – geopolymers, Praga 2009.
- [17] Davidovits J., Geopolymer Chemistry and Applications, 3rd ed France 2011.