

Przygotowanie mieszanek geopolimerowych z produktów ubocznych z cegielni

Preparation of geopolymer mixes using by-products from brick factories

Słowa kluczowe: geopolimery, produkty uboczne, cegielnie, projektowanie mieszanek, właściwości mechaniczne, analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Keywords: geopolymers, by-products, brick factories, mix design, mechanical properties, X-ray diffraction analysis

1. Wprowadzenie

Podejmowane w ciągu ostatniej dekady próby zastąpienia cementu portlandzkiego materiałami przyjaznymi dla środowiska, prowadzą do powstawania alternatywnych materiałów wiążących. W tym czasie geopolimery jako jedne z potencjalnych wariantów były przedmiotem licznych badań. Dokładne mechanizmy reakcji i ich wpływ na właściwości twardniejącego materiału nie są jednak jeszcze w pełni rozpoznane. Zastosowanie prekursorów i aktywatorów alkalicznych o bardzo różnym składzie i właściwościach jest główną barierą w tym zakresie (1-3). Ogólnie, mechanizm reakcji polega na zrywaniu mostków tlenowych Si-O-Si i Al-O-Si, związane z wysokim pH zastosowanego roztworu alkalicznego. Ładunki atomów tlenu są równoważone przez jony Na⁺. Ułatwia to reakcję szkła z żuzłą i powstawanie fazy C-S-H. Zawartość jonów wapnia w szkłe jest ważnym czynnikiem mającym wpływ na wytrzymałość mechaniczną geopolimeru. Skład chemiczny prekursora ma duży wpływ na właściwości końcowe materiału. Puertas i in. (4) zasugerowali, że optymalny skład prekursora jest wyrażony w poszczególnych stosunkach molowych: Na₂O/SiO₂ = 0,25, H₂O/Na₂O = 10 i SiO₂/Al₂O₃ = 3,3. Powyższe wnioski, a w szczególności wnioski dotyczące stosunku SiO₂/Al₂O₃ i jego wpływu na wytrzymałość mechaniczną, uwzględniają wyniki innych prac (5-7).

Wpływ różnych aktywatorów alkalicznych, ich mieszanin i stężenia w roztworze wodnym zostały uznane za ważne z punktu widzenia właściwości fizycznych produktów reakcji. W literaturze można znaleźć wiele prac opisujących ich wpływ na wytrzymałość mechaniczną (8, 9). Mimo dużej ilości przeciwstawnych wniosków, wielu badaczy twierdzi, że kombinacja wodorotlenku sodu i krzemianu

1. Introduction

The efforts focused on a suitable substitution of Portland cement by environmental more friendly materials led to the application of alternative binders over the last decades. Geopolymers as one of such prospective alternatives were subject of numerous studies during that time, but the exact reaction mechanisms and their effect on hardened material properties are not fully understood yet. The use of precursors and alkaline activators with very different composition and properties belong to the main barriers in that respect (1 - 3). In general, the reaction mechanisms are based on the destruction of oxygen bridges Si-O-Si and Al-O-Si induced by the high pH of applied alkaline solution. The charges of oxygen are balanced by Na ions and it facilitates the transformation of the glass in slag into C-S-H phase. The content of calcium ions in this glass is an important factor for good mechanical strength of this geopolymer. The chemical composition of the precursor can be perceived as one of very important factors with a strong impact on the final properties of hardened state. From this point of view, the optimal composition of precursors was studied by Puertas et al. (4) who formulated suggestions for the particular molar ratios: Na₂O/SiO₂ = 0.25, H₂O/Na₂O = 10, and SiO₂/Al₂O₃ = 3.3. These conclusions were specified closer in other studies, in particular concerning the SiO₂/Al₂O₃ ratio and its contribution to mechanical strength (5 - 7).

The effect of various alkali activators, their mixture composition and concentration in water solution was also recognized as substantial for the reaction products physical properties. In the literature it is possible to find many reports describing their influence on mechanical performance (8, 9). Although many contradictory conclusions appeared at this respect, most investigators agreed

*Autor do korespondencji, email: cernyr@fsv.cvut.cz

*Corresponding author, email: cernyr@fsv.cvut.cz

sodu lub krzemianu potasu zapewnia lepsze wyniki niż aktywatory jednoskładnikowe. Zależności te okazały się jednak silnie związane z rodzajem materiału podstawowego (10). Optymalny skład można wyznaczyć jedynie przez doświadczalne sprawdzenie właściwości fizycznych otrzymanego spoiwa.

W niniejszej pracy jako surowiec do przygotowania mieszanek geopolimerowych zastosowano produkty uboczne z czeskiej cegielni. Rozważono również wpływ stosunku aktywatorów alkalicznych: wodorotlenku sodu do krzemianu sodu na właściwości mechaniczne geopolimerów.

2. Materiały i metody

Jako surowca użyto mączki ceglanej będącej produktem ubocznym w procesie wytwarzania pustaków w czeskiej cegielni Heluz. Jej wykorzystanie nie wymagało obróbki. Mączkę przesiano jedynie w celu uzyskania uziarnienia mniejszego od 125 μm i suszono przez 72 h w 105 $^{\circ}\text{C}$, w celu usunięcia wilgoci.

Skład ziarnowy mączki ceglanej wyznaczono za pomocą analizatora laserowego "Analysette 22 Micro Tec plus". Wyniki przedstawiono na rysunku 1. Moda składu ziarnowego mączki ceglanej wynosiła około 61 μm . W porównaniu do zwykłego cementu portlandzkiego, można było stwierdzić tylko niewielki wzrost zawartości większych cząstek. Materiał można zatem uznać za odpowiedni do dalszego stosowania w zaprojektowanych mieszaninach.

Skład chemiczny i fazowy wyznaczono metodami XRF i XRD. Dyfraktogramy uzyskano za pomocą aparatury PANalytical X'PertPRO z konfiguracją Bragg-Brentano i szybkim detektorem liniowym X'Celerator. Uzyskane dyfraktogramy analizowano za pomocą oprogramowania HighScorePlus 3.0.5 i porównywano

that a combination of sodium hydroxide and sodium silicate or potassium silicate provided better results than one-component activators. However, the information was found strongly related to the basic material (10) and only the experiments can give the best composition, as physical properties are concerned.

In this paper, by-products from a brick factory in the Czech Republic are applied as raw material for geopolymer mix design, and the effect of the ratio of sodium hydroxide and sodium silicate, which are used as alkaline activators, on the mechanical properties of geopolymers is studied.

2. Materials and methods

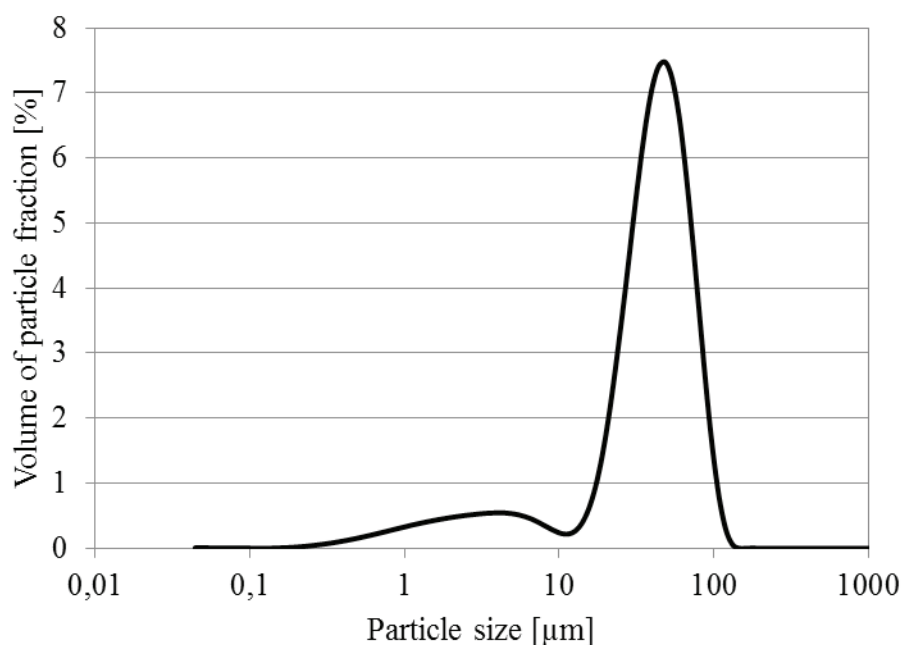
Brick powder obtained as a by-product during processing of thermal insulation bricks in the Czech brick factory Heluz was applied as the raw material. Its utilization was facilitated by its suitable properties which did not require any further processing. It was sieved only and particles with smaller diameter than 125 μm were further dried for 72 h at 105 $^{\circ}\text{C}$, to remove moisture.

The particle size distribution of the brick powder was determined by an "Analysette 22 Micro Tec plus" device, based on the laser diffraction principle. The results plotted in Fig. 1 revealed the main peak of the particle size distribution curve close to 61 μm . In a comparison with the ordinary Portland cement, only a minor increase of coarser particles could be found; the material can thus be considered as suitable for further application in designed mixtures.

Chemical and phase composition of the brick powder was examined by XRF and XRD analyses. X-ray diffractograms were determined using a PANalytical X'PertPRO apparatus with the Bragg-Brentano configuration and a fast linear X'Celerator detector. The

diffractogram patterns were further analyzed by the computer code HighScorePlus 3.0.5 and compared with the JCPDS PDF2 database. The content of the crystalline phases was determined by the Rietveld method using the DiffracPlus Topas 4.2 code. The models obtained from the ICSD database, release 2012/1 [FIZ Karlsruhe, SRN] and the American Mineralogist Crystal Structure Database were used. The amorphous fraction was found by the method of standard addition, with ZnO in an amount of 10% of the mass of the sample.

The chemical composition of the brick powder is given in Table 1. The brick powder as a low-calcium material revealed only a minor content of CaO, as compared to the mostly applied precursors. The most significant part consisted of SiO_2 and Al_2O_3 , which was supposed to have a substantial impact on the final properties of obtained geopolymer. The reactivity of the used material is known to be



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren odpadowej mączki ceglanej

Fig. 1. Particle size distribution of waste brick powder

TABLICA 1 / TABLE 1

SKŁAD CHEMICZNY ODPADOWEJ MAŁCZKI CEGLANEJ [XRF]

CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE BRICK POWDER [XRF]

Składnik / Compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
% masowy / % by mass	58.8	19.6	5.7	6.9	2.9	2.8	1.5	0.8	0.7

TABLICA 2 / TABLE 2

SKŁAD FAZOWY ODPADOWEJ MAŁCZKI CEGLANEJ [XRD]

PHASE COMPOSITION OF WASTE BRICK POWDER [XRD]

Substancja / Substance	Skład chemiczny / Chemical composition	% masowy / % by mass
Substancja amorficzna / Amorphous part	-	27.8
Kwarc / Quartz	SiO ₂	26.2
Hematyt / Hematite	Fe ₂ O ₃	2.3
Albit / Albite	NaAlSi ₃ O ₈	13.0
Mikrokline / Microcline	KAlSi ₃ O ₈	3.6
Ortoklaz / Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	3.5
Muskowite / Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	12.5
Illit / Illite	(H ₃ O, K) Al ₂ [(Si, Al) ₄ O ₁₀] (OH) ₂	3.8
Diopsyd / Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	4.4
Akermanit / Akermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	2.8

z bazą danych JCPDS PDF2. Zawartość faz krystalicznych wyznaczono metodą Rietvela, używając kodu Diffraction Plus Topas 4.2. Wykorzystano wzorce dostępne w bazie ICSD, wydanie 2012/1 [FIZ Karlsruhe, SRN] oraz w bazie danych American Mineralogist Crystal Structure. Zawartość substancji amorficznej wyznaczono metodą dodatku ZnO jako wzorca w ilości 10% masowych.

Skład chemiczny odpadowej mączki ceglanej przedstawiono w tabelicy 1, która zawiera mało wapnia. Zawiera zatem znikomą ilość CaO w porównaniu do najczęściej stosowanych prekursorów. Odpadowa mączka ceglana składa się głównie z SiO₂ i Al₂O₃, co powinno mieć znaczny wpływ na właściwości otrzymanego geopolimeru. Reaktywność użytego materiału zależy w dużym stopniu od zawartości substancji amorficznej, w szczególności od ilości krzemionki i tlenku glinu. Skład fazowy analizowanego materiału przedstawiono w tabelicy 2, a obliczony skład tlenkowy substancji amorficznej w tabelicy 3. Składy tlenkowe mączki ceglanej wyznaczone metodą XRF oraz obliczony skład substancji amorficznej, były różne. Odpadowa mączka ceglana miała znacznie większą zawartość SiO₂, podczas gdy substancja amorficzna składała się w głównie z Al₂O₃.

TABLICA 3 / TABLE 3

SKŁAD CHEMICZNY SUBSTANCJI AMORFICZNEJ ODPADOWEJ MAŁCZKI CEGLANEJ

OXIDE COMPOSITION OF THE AMORPHOUS PHASE OF WASTE BRICK POWDER

Składnik / Compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
% masowy / % by mass	27.6	34.5	12.2	16.6	0.0	5.6	0.0	2.9	2.5

strongly depending on the content of amorphous part, in particular the amount of silica and alumina. The phase composition of the examined material is given in Table 2 and the calculated oxide composition of the amorphous phase is presented in Table 3. While the XRF analysis revealed a substantially higher content of SiO₂, the composition of the amorphous phase was different. Here, the most distinct part was formed by Al₂O₃.

3. Geopolymer mix design

Geopolymers were prepared using the waste brick powder as precursor and sodium hydroxide and sodium silicate as alkaline activators. The designed mixtures were prepared with the basic requirement to maintain the same silicate modulus of the activator, in order to evaluate the influence of the other important molar ratios on functional properties. At the preparation of the alkaline activator, sodium hydroxide solid pellets with 98% purity were dissolved in water at first. Then, water glass was added to the solution. The overall water content, i.e., the sum of dosed waster and water present in sodium silicate solution, was kept constant in all mixes.

TABLICA 4 / TABLE 4

SKŁAD BADANYCH MIESZANEK

COMPOSITION OF STUDIED MIXTURES

	Mączka ceglana, g Brick powder, g	Szko wodne, g Water glass, g	NaOH, g	Woda, ml Water, ml	Moduł krzemianowy aktywatora, - Silicate modulus of the activator, -
BD1	200	70	2.57	41	1.4
BD2	200	80	2.95	36	1.4
BD3	200	90	3.33	31	1.4

3. Projektowanie mieszanek geopolimerowych

Geopolimery przygotowano używając odpadowej mączki ceglanej jako prekursora oraz wodorotlenku sodu i krzemianu sodu jako aktywatorów alkalicznych. Zaprojektowane mieszanki przygotowano zachowując stały moduł krzemowy aktywatora, w celu oceny wpływu innych ważnych stosunków molowych na ich właściwości. Podczas przygotowywania aktywatora alkalicznego, wodorotlenek sodu w postaci stałych granulek o czystości 98% rozpuszczono najpierw w wodzie. Następnie do roztworu dodano szkło wodne. Całkowita zawartość wody, jako suma dodanej wody i wody zawartej w roztworze krzemianu sodu była stała we wszystkich mieszankach. W kolejnym etapie do roztworu dodano określoną ilość odpadowej mączki ceglanej i składniki wymieszano razem. Składy mieszanek geopolimerowych przedstawiono w tablicy 4.

Czas wiązania geopolimerów oznaczono zgodnie z normą ČSN EN 196-3. Czas końca wiązania zaprojektowanych mieszanek wydłużył się wraz ze zwiększającą się ilością aktywatorów alkalicznych z 81 minut dla mieszanki BD1 do 180 minut dla mieszanki BD2 i nawet 270 minut dla mieszanki BD3. Prawdopodobnie zmiany te były spowodowane zwiększeniem ilości aktywatorów alkalicznych, ale dla dokładniejszego wyjaśnienia tej zależności niezbędne są dalsze badania.

Rozważając sugestie Hajimohammadi i in. (11) oraz Ben Haha i in. (12), którzy określili wpływ różnych stosunków molowych na własności mechaniczne, dla badanych mieszanek obliczono stosunki: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, i $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Tablica 5]. Różnice w stosunkach molowych wykorzystano do wyjaśnienia zmian właściwości geopolimerów w stanie stwardniałym.

Próbki układano w formach o wymiarach 40 mm x 40 mm x 160 mm i przetrzymywano w komorze klimatycznej w 20°C i 50% wilgotności względnej. Po 7 dniach, próbki rozformowano i umieszczono w komorze na 21 dni, w tych samych warunkach. Po tym okresie próbki były gotowe do badań.

4. Metody

Wśród podstawowych właściwości fizycznych oznaczono gęstość objętościową, gęstość właściwą oraz całkowitą porowatość otwartą. Badania przeprowadzono na 5 próbkach sześciennych. Gęstość objętościową wyznaczono na podstawie wymiarów próbek zmierzonych suwmiarką elektroniczną oraz masy próbek w stanie

TABLICA 5 / TABLE 5

STOSUNKI MOLOWE BADANYCH MIESZANEK

MOLAR RATIOS OF STUDIED MIXTURES

Mieszanka Mixture	Stosunki molowe / Molar ratios			
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
BD1	6.59	0.25	41.14	0.64
BD2	6.80	0.34	42.45	0.64
BD3	7.01	0.45	43.76	0.64

During the next step a determined amount of waste brick powder was added and these components were mixed together. The detailed composition of the designed mixtures is given in Table 4.

The setting time of geopolymers was tested according to ČSN EN 196-3. The final setting time of designed mixtures was retarded with the increasing amount of the used alkaline activators from 81 minutes for BD1 mixture to 180 minutes for BD2, and even 270 minutes for BD3. These changes were caused probably by the increased addition of alkaline activators, but for a more exact explanation further studies are needed.

Considering the suggestions of Hajimohammadi et al. (11) and Ben Haha et al. (12), who determined the influence of various molar ratios on the mechanical properties, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios were calculated for the designed mixtures (Table 5). The differences of the molar ratios could then be utilized for comparison with the found changes of geopolymer properties in the hardened state.

Samples were cast into 40 mm x 40 mm x 160 mm molds and cured in a climatic chamber at 20 °C and 50% relative humidity. After 7 days, they were remolded and placed back in the chamber for another 21 days, at the same conditions. Then, the samples were prepared for testing.

4. Methods

Among the basic physical parameters, the bulk density, matrix density, and total open porosity were measured. The experiments were performed on 5 cubic samples. The bulk density was determined by the measurement of sample sizes by using digital calliper and the dry mass. The specific density was accessed by helium pycnometry using a Pycnometer ATC (Thermo Scientific)

suchym. Gęstość właściwą wyznaczono za pomocą piknometru helowego używając aparatury Pycnometer ATC [Thermo Scientific]. Na podstawie gęstości objętościowej oraz gęstości właściwej obliczono całkowitą porowatość otwartą ψ (-):

$$\psi = 100(1 - \rho_b / \rho_{mat}), \quad [1]$$

gdzie ρ_{mat} [kg/m³] oznacza gęstość właściwą, a ρ_b [kg/m³] gęstość objętościową.

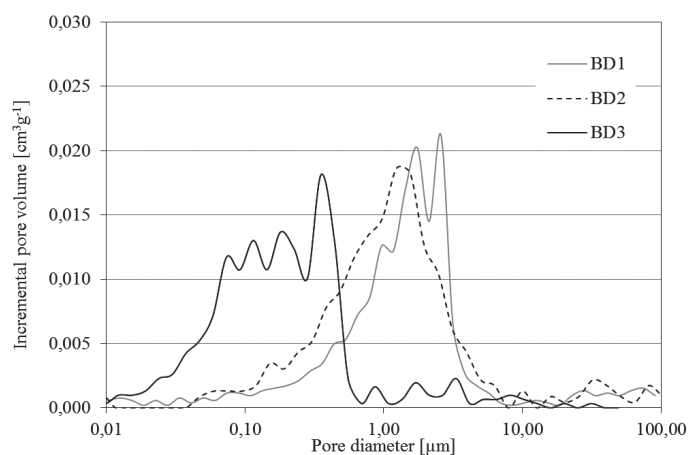
Wytrzymałość na ściskanie i zginanie po 28 dniach oznaczono zgodnie z normą ČSN EN 12390-5. Do badań użyto próbek o wymiarach 160 x 40 x 40 mm. Wytrzymałość na ściskanie oznaczono na połówkach próbek powstałych podczas badań wytrzymałości na zginanie. Powierzchnia nacisku wynosiła 40 x 40 mm. Kolejny zestaw próbek dojrzewał przez 90 dni w warunkach opisanych powyżej i w ten sam sposób zbadano ich właściwości mechaniczne.

Oceny uzyskanych wyników dokonano w odniesieniu do wyników pomiarów rozkładu wielkości porów i analizy XRD. Do pomiarów porowatości zastosowano urządzenia Pascal 140 i Pascal 440 [Thermo Scientific]. Przyjęto okrągły przekrój poprzeczny kapilar. Skład fazowy oznaczano metodami opisanymi w rozdziale 2.

5. Wyniki i dyskusja

Podstawowe właściwości fizyczne otrzymanych geopolimerów zestawiono w tabelicy 6. Właściwości te różnią się niewiele. Gęstości objętościowe zaczynów spadały proporcjonalnie ze wzrostem wszystkich rozważanych stosunków molowych. Gęstość właściwa zmieniła się nieznacznie. Wzrost dozowania aktywatora spowodował odwrotny do spodziewanego efekt w postaci zwiększenia całkowitej porowatości otwartej materiału.

Wyniki pomiarów metodą porozymetrii rtęciowej wykonane po 28 dniach przedstawiono na Rys. 2. Mieszanka BD3 miała dużą zawartość porów o średnicach od 0,01 do 1 μ m. Ich udział był znacznie większy w porównaniu z dwoma pozostałymi mieszan-



Rys. 2. Rozkład wielkości porów

Fig. 2. Pore size distribution

TABLICA 6 / TABLE 6

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE OTRZYMANYCH GEOPOLIMERÓW

BASIC PHYSICAL PROPERTIES OF HARDENED GEOPOLYMERS

	Gęstość objętościowa Bulk density, kg m ⁻³	Gęstość właściwa Density, kg m ⁻³	Porowatość otwarta Open porosity, %
BD1	1 719	2 620	34.4
BD2	1 711	2 630	34.8
BD3	1 687	2 640	36.0

apparatus. On the basis of the values of bulk density and matrix density, the total open porosity ψ (-) was calculated as

$$\psi = 100(1 - \rho_b / \rho_{mat}), \quad [1]$$

where ρ_{mat} (kg/m³) is the matrix density and ρ_b (kg/m³) the bulk density.

The compressive and bending strength after 28 days were determined according to the ČSN EN 12390-5 standard. For the experiments, prismatic samples having dimensions of 160 x 40 x 40 mm were used. The compressive strength was measured on the portions of prisms broken in the bending test; the loading area was 40 x 40 mm. Another set of samples were stored in the above described conditions for 90 days and their mechanical properties were determined in the same way.

The evaluation of obtained results was done using the measurements of pore size distribution and by the XRD analysis. For the porosity measurements, Pascal 140 and Pascal 440 (Thermo Scientific) devices were used and at the evaluation of measured data, the circular cross section of capillaries was assumed. The phase compositions were determined with the same methods as described in Section 2.

5. Results and discussion

The basic physical properties of produced geopolymers are summarized in Table 6. In these properties only minor differences could be observed. The bulk density of the pastes decreased proportionally with the increase of all examined molar ratios. The matrix density was influenced only slightly. Based on the supposed changes in material microstructure, the total open porosity was shifted in a lesser extent, opposite to the increased addition of applied alkaline activators.

The results of mercury porosimetry measurements after 28 days of curing are shown in Fig. 2. The BD3 mix had a high content of pores in the range of 0.01 to 1 μ m. Their share was significantly higher in a comparison with the two other mixtures, which correlated

kami. Korelowało to z największymi stosunkami molowymi tlenków $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ w mieszance BD3.

Wytrzymałość na ściskanie i zginanie zaprojektowanych geopolimerów po 28 dniach dojrzewania przedstawiono na rysunku 3, a po 90 dniach na rysunku 4. Największą wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach miała mieszanka BD1, zaś po 90 dniach mieszanka BD2. Wytrzymałość BD1 i BD2 była po 28 dniach nieco mniejsze niż dla cementu portlandzkiego [CP], które podano na rysunkach 3 i 4 w celach porównawczych. Po 90 dniach wytrzymałości były w przybliżeniu takie same jak w przypadku CP. Mimo pozornie korzystniejszego rozkładu wielkości porów po 28 dniach mieszanka BD3 wykazała najgorsze właściwości mechaniczne po 28 i 90 dniach.

Znalezione zmiany w wytrzymałości geopolimerów po 28 dniach dojrzewania korelowały z zawartością aktywatorów alkalicznych [których zawartość może powodować zmiany mikrostruktury]. Zdaniem De Silva i in. (13) wpływ różnic w poszczególnych stosunkach molowych może mieć istotny wpływ na właściwości. Zostało to poparte wynikami badań wytrzymałości próbek po 90 dniach, dla których nie stwierdzono zależności pomiędzy ilością aktywatora a wytrzymałością. Należy zaznaczyć, że dokładne wyjaśnienie przyczyn wzrostu wytrzymałości mechanicznej geopolimerów nie zostało dotychczas podane ze względu na dużą różnorodność prekursorów oraz używanych aktywatorów alkalicznych. W jednej z niewielu prac na ten temat, Reig i in. (14) zawarli obszerne opracowanie wpływu stężenia molowego wodorotlenku sodu na właściwości aktywowanych alkalicznie odpadów ceramicznych. Autorzy stwierdzili, że optymalne właściwości ma mieszanka o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ równym 0,625. Wyniki te nie potwierdziły się w niniejszej pracy, w której stwierdzono spadek wytrzymałości z rosnącym stosunkiem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Z drugiej strony, wyniki niniejszej pracy były zgodne z wynikami Provis i innych (15), którzy stwierdzili, że wzrost stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ powoduje spadek początkowej szybkości reakcji.

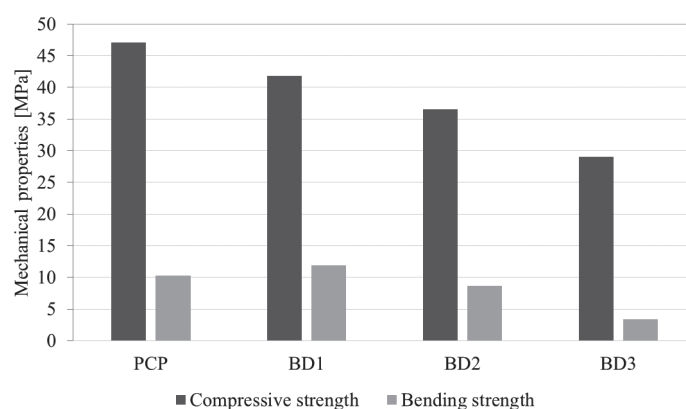
Wyniki badań rentgenograficznych stwardniałego geopolimeru BD1 przedstawiono na rysunku 5. Zawartość substancji amorficznej

TABLICA 7 / TABLE 7

SKŁAD FAZOWY STWARDNIAŁYCH ZACZYŃÓW [XRD]

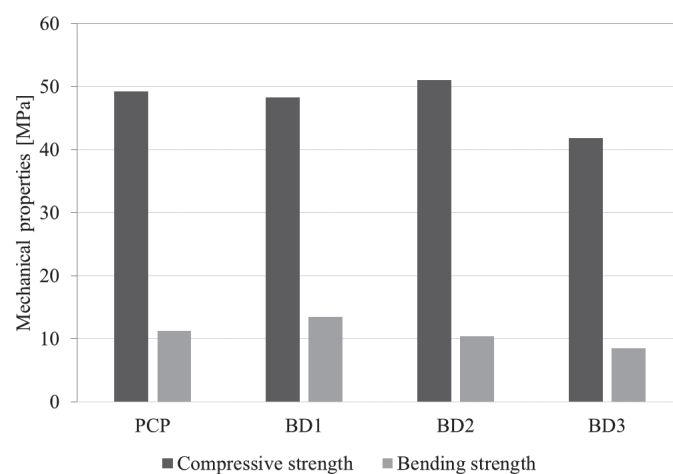
PHASE COMPOSITION OF HARDENED PASTES [XRD]

	BD1	BD2	BD3
Substancja amorficzna / Amorphous phase	40.1	45.1	44.7
Kwarc / Quartz	17.1	16.4	17.0
Hematyt / Hematite	2.8	0.8	1.2
Albit / Albite	11.7	11.2	11.0
Mikroklin / Microcline	2.2	2	1.6
Ortoklaz / Orthoclase	2.6	2.4	2.8
Muskowit / Muscovite	10.6	10.2	10.3
Illit / Illite	3.7	3.3	2.5
Diopsyd / Diopside	4.8	4.6	5.0
Akermanit / Akermanite	4.4	4.1	4.2



Rys. 3. Właściwości mechaniczne badanych geopolimerów po 28 dniach

Fig. 3. Mechanical properties of studied geopolymers after 28 days of curing



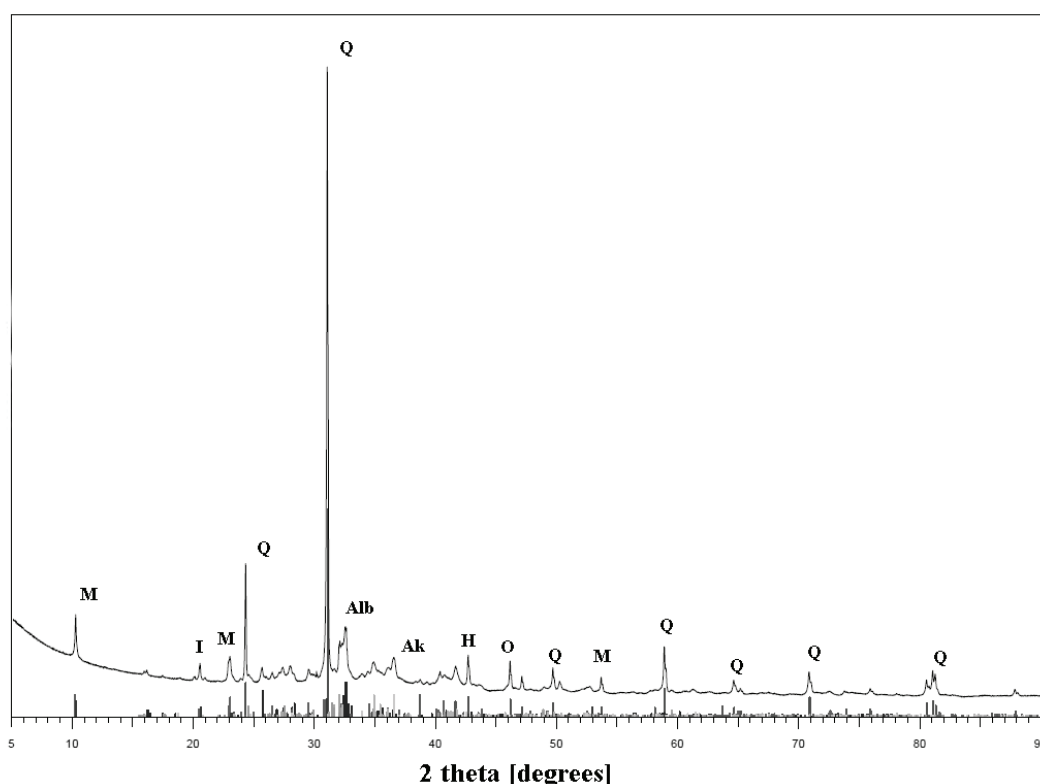
Rys. 4. Właściwości mechaniczne badanych geopolimerów po 90 dniach

Fig. 4. Mechanical properties of studied geopolymers after 90 days of curing

with the highest $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios of the BD3 mix.

The compressive and bending strength of the designed geopolymers after 28 days are given in Fig. 3, the 90-days data are presented in Fig. 4. The best performance after 28 days was observed for the BD1 mixture, while after 90 days the strength of BD2 was improved in a greater extent. The strength values of BD1 and BD2 were after 28 days somewhat lower than for the Portland cement paste (PCP), which was included in Figs. 3 and 4 for the sake of basic comparison, but after 90 days they were approximately the same as those measured for PCP. The BD3 mix showed the worst mechanical performance after both 28 and 90 days, despite its seemingly more favorable pore size distribution after 28 days.

The observed differences in mechanical properties of geopolymers after 28 days of curing correlated with the changes in dosage of alkaline activators, which could cause some variations of microstructure. The influence of differences in particular molar ratios could also play, according to De Silva et al. (13), a substantial role, which was supported by the 90-days results where no such correlation could be found. It should be noted that a detailed explanation of the development of mechanical strength of geopolymers was



Rys. 5. Dyfraktogram geopolimeru BD1 [Q-kwarc, M- muskowitz, Alb-albit, Ak-akermanit, H-hematit, I-illit, O-ortoklaz]

Fig. 5. X-ray diffractogram of BD1 [Q-quartz, M- muscovite, Alb-albite, Ak-akermanite, H-hematite, I-illite, O-orthoclase]

ficznej oraz identyfikację faz krystalicznych, przedstawiono w tabelicy 7. Mieszanka BD1 zawierała 40% substancji amorficznej, podczas gdy pozostałe dwie mieszanki po około 45%. Wyniki te nie wykazują wyraźnej korelacji z wytrzymałością. Fazy krystaliczne występujące w największej ilości to: kwarc (SiO_2), muskowitz [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$] i albit [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$]. Są to fazy, pochodzące z nieprzereagowanych ziaren odpadowej mączki ceglanej.

6. Wnioski

Mączka ceglana otrzymana jako odpad podczas produkcji pustaków została zastosowana do przygotowania mieszanek geopolimerowych. Aktywatorami alkalicznymi były: wodorotlenek sodu i krzemian sodu w różnych proporcjach.

Mączka ceglana miała korzystnym składem tlenkowym, ze znaczną ilością SiO_2 i Al_2O_3 , ale stosunkowo małą zawartość substancji amorficznej. Analiza składu ziarnowego mączki, z modą bliską 60 μm , potwierdziła jej drobne uziarnienie. Dzięki temu nie było wymagane jej dodatkowe mienienie.

Zaprojektowane mieszanki geopolimerowe różniły się stosunkami molowymi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Ich podstawowe właściwości fizyczne, takie jak: gęstość objętościowa, gęstość właściwa i porowatość otwarta zależały nieznacznie od składu mieszanki. Lepsze zależności otrzymano dla analizy rozkładu wielkości porów, w których wielkość porów malała z rosnącymi stosunkami molowymi: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie wykazywały odwrotną zależność: po

not given to date, due to the wide variety of precursors, as well as the used alkaline activators. In one of the very few attempts in that respect, Reig et al. (14) provided a comprehensive overview of the influence of sodium hydroxide molarity on the mechanical properties of alkali activated ceramic waste materials. The authors found the mix with the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio of 0.625 as optimal. These findings were though not confirmed in this paper where the strength values decreased with the increasing $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio. On the other hand, at least in a qualitative way our results were in accordance with Provis et al. (15), who found that increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio decreased the initial rate of reaction.

The results of the XRD analysis of hardened geopolymers are shown in Fig. 5 for the BD1 mixture. The quantification of the amorphous phase, together with the identification of crystalline minerals, is presented in Table 7. The BD1 mixture showed the amorphous phase content of 40 %, while for the other two mixtures it was 45 %, which did not give a clear correlation with the strength values. Among the most abundant crystalline minerals belonged quartz (SiO_2), muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), and albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Taking into account the composition of the original waste brick powder, these minerals represented the non-reacted brick powder grains.

6. Conclusions

Brick powder obtained as a by-product of thermal insulation brick production was utilized as raw material for the preparation of

28 dniach przetrzymania w normalnych temperaturach wzrastały ze spadkiem stosunków molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Wyniki te korelowały ze skróceniem czasu wiązania ze spadkiem stosunków $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, co wskazuje na szybszą hydratację. Pomiędzy 28 a 90 dniem hydratacji osiągnięto znaczny wzrost wytrzymałości w zakresie od 15% do 43% dla wszystkich geopolimerów. Mieszanki z niższymi stosunkami $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, miały w przybliżeniu takie same wytrzymałości po 90 dniach jak zaczyn referencyjny z cementu portlandzkiego.

Podsumowując wyniki uzyskane w niniejszej pracy, należy uznać, że aktywacja alkaliczna odpadowej mączki ceglanej przebiegła pomyślnie, mimo niskiej zawartości substancji amorficznej w prekursorze, a tym samym jego niskiej reaktywności. Korzystne właściwości mechaniczne przygotowanych geopolimerów oraz oczywiste korzyści dla środowiska wynikające z ich użycia, stanowią dobrą przesłankę do ich zastosowania w praktyce budowlanej jako substytutów produktów na bazie cementu.

Podziękowania

Projekt finansowany przez Czeską Fundację Naukową [nr 16-02862S]. Autorzy pragną podziękować Pani Profesor Pavli Rovnaníkovéj za pomoc w projektowaniu mieszanek oraz Doktor Monice Čáchovej i inż. Danie Koňákovéj za wykonanie badań podstawowych właściwości fizycznych.

References / Literatura

1. J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.*, **37**, 1633–1656 (1991).
2. P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. Provis, G. Lukey, A. Palomo, J. Van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.* **42**, 2917–2933 (2007).
3. J. L. Provis, S.A. Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **44**, 299–327 (2014).
4. F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez, M. T. Blanco-Varela, Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, **34**, 195–206 (2004).
5. A. Al Bakri, H. Kamarudin, I. Khairul Nizar, M. Bnhussain, Y. Zarina, A. Rafiza, Correlation between $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ Ratio and fly ash/alkaline activator ratio to the strength of geopolymer. *Advances in Material Research*, **341–342**, 189–193 (2011).
6. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanism and hydration products. *Constr. Build. Mat.*, **22**, 1305–1314 (2008).
7. C. Zhang, J. Xue, L. Fang, Mechanical properties and microstructures of alkali activated burned coal gangue cementitious material, *J. of China Ceramic Society*, **32**, 1276–1280 (2004).
8. S.A. Bernal, E.D. Rodríguez, R. Mejía de Gutierrez, M. Gordillo, J.L. Provis, Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends, *J. Mater. Sci.*, **46**, 5477–5486 (2011).
9. M. O. Yusuf, M. A. M. Johari, Z. A. Ahmad, M. Maslehuddin, Effects of $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on the strength of alkaline activated ground blast

geopolymer mixes. The alkaline activation was done using sodium hydroxide and sodium silicate in various ratios.

The characterization of the brick powder showed an appropriate oxide composition, with significant amounts of SiO_2 and Al_2O_3 , but a relatively low amorphous content. The particle size distribution of the brick powder with a peak close to 60 μm was sufficiently fine, so that it did not require any further grinding.

The designed geopolymer mixes differed in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios. Their basic physical properties, namely the bulk density, matrix density, and open porosity, were affected only slightly by the mix composition. A more significant outcome was obtained at the analysis of pore size distribution, where finer pores were observed for increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. The compressive and bending strength showed an opposite trend; after 28-days curing at normal temperatures they increased with decreasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. This finding was in a good correlation with the decrease of setting times with decreasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, indicating a faster hydration process. A substantial increase of strength between 28 and 90 days, in a range of 15% to 43 %, was achieved for all geopolymers; the mixes with lower $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios exhibited approximately the same strength values after 90 days as the reference Portland cement paste.

Summarizing the results obtained in this paper, the alkaline activation of the applied waste brick powder can be considered as successful, despite the low amorphous content of the precursor, indicating a lower reactivity. The favorable mechanical properties of prepared geopolymers, together with their obvious environmental benefits, make good prerequisites for their future application in building practice as substitutes for analogous cement based products.

Acknowledgements

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No 16-02862S. The authors also wish to thank to Prof. Pavla Rovnaníková for her help with the mix design and to Dr. Monika Čáchovej a Ing. Dana Koňáková for conducting tests of basic physical and mechanical parameters.

furnace slag - ultrafine palm oil fuel ash based concrete, *Mater. Des.*, **56**, 158–164 (2014).

10. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, J. S. J. van De venter, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf., A*, **269**, 47–58 (2005).

11. A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, The effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chem. Mater.*, **22**, 5199–5208 (2010).

12. M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach, Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags, *Cem. Concr. Res.*, **41**, 301–310 (2011).

13. P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cem. Concr. Res.*, **63**, 512–518 (2007).

14. L. Reig, M. M. Tashima, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, Alkaline activation of ceramic waste materials, *Waste Biomass Valorization*, **4**, 729–736 (2013).

15. J. L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.*, **78**, 110–125 (2015).