

Alkalijska aktivacija, ena izmed zelenih poti gradbeništva

BARBARA HORVAT¹, MAJDA PAVLIN¹, LEA ŽIBRET¹ & SARA TOMINC¹

¹Zavod za gradbeništvo, Oddelek za material, Laboratorij za cemente, malte in keramiko, Ljubljana, Slovenia, barbara.horvat@zag.si, majda.pavlin@zag.si, lea.zibret@zag.si, sara.tominc@zag.si

Alkalijsko aktivirani materiali (AAM) imajo velik potencial v prihodnosti nadomestiti trenutno na trgu dobavljive gradbene materiale, narejene pri visokih temperaturah in večinoma iz naravnih surovin (cementi, malte, keramika), torej z visokim doprinosom h globalnemu izpustu CO₂ (gradbeništvo doprinese okoli 40%) [1]. Namreč velika prednost AAM je v tem, da so lahko narejeni izključno iz odpadkov (sekundarnih surovin), ter pri temperaturah nižjih od 100 °C, lahko pa celo le pri sobni temperaturi. Njihova prednost je tudi to, da lahko v njih zamešamo karkoli, v eksperimentalno določenih deležih, ko so lastnosti končnega materiala (AAM) še vedno sprejemljive. Tukaj ni govora le o odpadkih z ustrezno kemijo, ki sodeluje pri tvorbi veziva, temveč o odpadkih, ki so lahko le del polnila v AAM in načeloma ne doprinesejo k še boljšim lastnostim končnega materiala, a so tam varno imobilizirani, tj. vse od težkih kovin pa do radioaktivnih snovi. Tudi plastiko, ki ne reagira z alkalijo, se da odlično uporabiti, sploh če je pripravljena kot vlakna, saj na tak način povečamo upogibno trdnost.

Medtem, ko so bili AAM v Avstraliji že uporabljeni tako v nizki gradnji (letališka steza v kraju Brisbane, kjer so uporabili odpadno žlindro kot osnovno surovino [2]), kot v 4-nadstropni javni stavbi v kraju Queensland (Global Change Institute, Univerza Queensland, kjer se je uporabil alkalijsko-aktiviran beton na osnovi žlindre in elektrofilitrskega pepela [3]), Evropa močno zaostaja v implementaciji novo razvitih materialov zaradi drugačne zakonodaje vstopa materiala na trg. Drži tudi, da se v Evropi zakonodaja razlikuje od države do države, prav tako naravna bogastva in ozaveščenost ljudi glede krožnega gospodarstva, ki je v prid novim materialom v državah (Nizozemska), kjer naravnih bogastev ni v izobilju in je njihova edina alternativa neodvisnosti od uvoza uporaba doma-pridelanih sekundarnih surovin.

V Slovenijo je alkalijsko aktivirane materiale pripeljala dr. Vilma Ducman (št. raziskovalca 11292). Prvi AAM so bili uporabljeni kot kiparski material in leta 2012/2013 že vključeni v stalno postavitev na Kemijskem inštitutu [4]. Bili pa so predstavljeni tudi v Tehničnem muzeju v Zagrebu (Hrvaška) v okviru razstave CroArtScia 2015 [5] ter na Dunaju (Avstrija) leta 2013 [6]. Prvi znanstveni projekt na temo AAM z naslovom "Mehanizmi utrjevanja pepelov po postopku geopolimerizacije" je dr. Ducman pridobila v letu 2014, ter ga uspešno zaključila leta 2016 [7]. V letu 2016 pa je bil tudi objavljen tudi najbolj odmeven in prodoren članek na temo kemijsko penjenega alkalijsko aktiviranega elektrofilitrskega pepela [8], ki je do sedaj nabral čez 180 citatov.

Da je lahko sekundarna surovina uporabna kot vezivo v AAM, mora vsebovati dovolj silicija (Si) in aluminija (Al) v amorfnih snovi, čim manj elementov prve skupine periodnega sistema (1SPS), ki jih dovedemo z alkalijo, saj v nasprotnem primeru lahko presežemo množinsko razmerje Al:1SPS=1:1, kar vodi v izluževanje soli v AAM, ki pa je nezaželeno. Si in Al se namreč povežeta v tetraedre povezane s kisikom (O) in tako tvorita aluminosilikatno mrežo (ASN), kjer elementi 1SPS in 2SPS kompenzirajo eno odvečno vez Al v tetraedru. Glede na literaturo daje končno (surovina in alkalija skupaj) množinsko razmerje Si:Al sledeče [9]:

- Si:Al = 1,9 največjo tlačno trdnost,
- Si:Al < 1,4 porozno strukturo,
- Si:Al > 1,65 homogeno strukturo.

Če upoštevamo tudi, da poleg nezaželenosti prevelike količine 1SPS, ni zaželena niti večja količina elementov druge skupine periodnega sistema (2SPS), smo na Zavodu za gradbeništvo (ZAG) razvili sledečo recepturo določanja uporabnosti katerekoli (sekundarne) surovine za alkalijsko aktivacijo ter potrebe po dodajanju Si, Al ter natrija (Na) in/ali kalija (K) iz 1SPS [10]:

$$n_{Si} : n_{Al} = \alpha_1 = 1.9, \quad (1)$$

$$n_{Kation^{1+}} : n_{Al} = \alpha_2, \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} n_{Kation^{2+}} : n_{Al} = \alpha_3, \quad (3)$$

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha = 1, \quad (4)$$

$$m_{\%P}^{XRF}(A) = x \cdot m_{\%P}^{XRF}(A_x O_y) \cdot \frac{M(A)}{M(A_x O_y)}, \quad (5)$$

$$m_{\%P}^{XRD}(B) = \sum_{\text{minerali "B" Z}} m_{\%P}^{XRD}(B_z \dots) \cdot \frac{M(B)}{M(B_z \dots)}, \quad (6)$$

$$m_{\%P}^{\text{amorfno}}(A) = m_{\%P}^{XRF}(A) - m_{\%P}^{XRD}(A), \quad (7)$$

$$m_{Si_{dodaj}} = \frac{m_0}{100} \cdot \left(\alpha_1 \cdot m_{\%P}(Al) \cdot \frac{M(Si)}{M(Al)} - m_{\%P}(Si) \right) = \begin{cases} \text{prav, če } > 0; \text{ ne dodaj Al} \\ 0, \text{ če } = 0; \text{ ne dodaj Al} \\ 0, \text{ če } < 0; \text{ dodaj Al} \end{cases}, \quad (8)$$

$$m_{Al_{dodaj}} = \frac{m_0}{100} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_1} \cdot m_{\%P}(Si) \cdot \frac{M(Al)}{M(Si)} - m_{\%P}(Al) \right), \quad (9)$$

$$m_{Na_{dodaj}} = \frac{M(Na)}{M(Al)} \cdot \left(\frac{m_0}{100} \cdot m_{\%P}(Al) + m_{Al_{dodaj}} \right) \cdot \alpha_2 - \frac{m_0}{100} \cdot \left[\sum_{Kation^{1+}} \left(\frac{M(Na)}{M(Kation^{1+})} \cdot m_{\%P}(Kation^{1+}) \right) + \sum_{Kation^{2+}} \left(2 \cdot \frac{M(Na)}{M(Kation^{2+})} \cdot m_{\%P}(Kation^{2+}) \right) \right], \quad (10)$$

$$m_{K_{dodaj}} = \frac{M(K)}{M(Al)} \cdot \left(\frac{m_0}{100} \cdot m_{\%P}(Al) + m_{Al_{dodaj}} \right) \cdot \alpha_2 - \frac{M(K)}{M(Na)} \cdot m_{Na_{dodaj}} - \frac{m_0}{100} \cdot \left[\sum_{Kation^{1+}} \left(\frac{M(K)}{M(Kation^{1+})} \cdot m_{\%P}(Kation^{1+}) \right) + \sum_{Kation^{2+}} \left(2 \cdot \frac{M(K)}{M(Kation^{2+})} \cdot m_{\%P}(Kation^{2+}) \right) \right]. \quad (11)$$

V zgornjih enačbah predstavljajo n množino snovi, m maso, $m_{\%}$ masni procent, M molsko maso, $Kation^{1+}$ element 1SPS, $Kation^{2+}$ element 2SPS, P prekursor (surovina), A element v oksidu $A_x O_y$ pomejen z rentgensko fluorescenco (X-ray fluorescence, XRF), B element v mineralu s kemijsko formulo $B_z \dots$ določen z dekonvolucijo difraktograma pomejenega z rentgensko praškovno difrakcijo (X-Ray Diffraction, XRD),

amorfno razliko med XRF in XRD (ki pove, koliko je izbranega elementa v amorfni snovi, ki lahko reagira z alkalijo, α pa so racionalna števila, ki jih v programu lahko poljubno izbiramo).

Razlika med XRF in XRD pove, ali je (sekundarna) surovina vezivo ali polnilo oz. nekaj vmes. Namreč, če ni amorfnega Si v surovini, ali ga je zelo malo, bo ves Si prišel iz alkalije (vodnega stekla) ali pa dodatka druge surovine. Če je množinsko razmerje Si:Al < 1,4, je AAM porozen oz. samopeneč zgolj z dodatkom alkalije, sicer pa je potrebno dodati penilce (npr. Al v prahu, peroksid H_2O_2 , Na-perborat monohidrat NaH_2BO_4) in stabilizatorje (npr. sojin lecitin, triton X-100 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, kjer je $n=9-10$, Na-oleat $C_{18}H_{33}NaO_2$, Na-dodecil sulfat $NaC_{12}H_{25}SO_4$). Penilci reagirajo v tekoči alkaliji z vodo (ali razpadajo dalje, npr. H_2O_2 v vodo H_2O in kisik O_2), pri čemer sproščajo plin(e), ki ostanejo vgrajeni v ASN, če le viskoznost paste (sveže zmešana tekoča alkalija in surovina) ni prenizka. Poleg nadzora začetne viskoznosti paste, lahko dodatno omejimo izhajanje plinov z dodatki stabilizatorjev, ki vplivajo na površinsko napetost na meji plin-tekočina [11]. Ker večina sekundarnih surovin ni samopenečih [12], smo na ZAG-u začeli raziskovati poleg kemijskega penjenja s penilci in stabilizatorji, tudi fizikalno penjenje s pomočjo mikrovalov višjih moči [13,14]. Na ta način pridemo do končnega izdelka, alkalijsko aktivirane pene (AAF), v nekaj minutah, medtem ko s konvencionalnim načinom v nekaj urah ali dneh. Pri tem porabimo manj energije in nobene kemikalije potrebne pri kemijskem penjenju (penilec, stabilizator). Z obojim izdelku znatno zmanjšamo ogljični odtis, hkrati pa ohranimo mehanske in izolativne lastnosti.

Mikrovalovi namreč prodirajo v material in ga ogrevajo hitro ter sinhrono skozi celoten volumen, če je le porazdelitev mikrovalov v mikrovalovki enakomerna. Pri nižjih močeh ogrejemo pasto do temperatur nižjih od temperature vrelišča, npr. ogrevanje pri moči 100 W in 1 min ogreje manjšo prizmo na $\sim 40^\circ C$, kjer je raztapljanje močnejše kot pri sobni temperaturi, hkrati pa je izhlapevanje vode v tem kratkem času zanemarljivo. Zato so rezultati mehanskih trdnosti boljši pri z mikrovalovi obsevanih AAM, kot pri neobsevanih. Pri višjih močeh mikrovalov pa se temperature dvigne do točke vrelišča, ko je raztapljanje še močnejše, a je burna tudi sprememba stanja vode iz tekočega v plinasto stanje, in posledično njeno izhlapevanje. Zgolj z nadzorovanjem moči, časa delovanja moči in količine vode, pa se vsaj hipotetično da nadzorovati poroznost fizikalno spenjenega AAM, seveda, ko bo obstajala ustrezna mikrovalovna pečica.

Reference

1. The Green Concrete Revolution - University of Southern Queensland Available online: <https://www.unisq.edu.au/research/materials-engineering-and-engineering-technology/green-concrete> (accessed on 26 February 2023).
2. Visit to Geopolymer Concrete Airport and Eco-Building – Geopolymer Institute Available online: <https://www.geopolymer.org/news/visit-airport-eco-building/> (accessed on 26 February 2023).
3. Global Change Institute (GCI) Building | Our Projects | Main Available online: <https://www.wagner.com.au/main/our-projects/global-change-institute-gci-building/> (accessed on 26 February 2023).
4. Kočica, J.; Ducman, V. *Seed Keepers : Permanent Exhibition 2012/2013 : Pregl Research Center : KI*; 2012;
5. Kočica, J.; Ducman, V. *Seed keepers : exhibition : CroArtScia 2015 : technological innovations : art & science, May 27th - 30th 2015, Technical Museum Zagreb*; 2015;
6. Kočica, J.; Nagy, V.; Ducman, V.; Korat, L.; Anderluh, G. *Seed keepers : Die Ausstellung "SEEDKEEPER" im Schleifmühlgasse 12-14, Wien, "contemporary artist collective* Vienna", 5. 12. 2013 - 31. 12. 2013*; 2013;
7. Mehanizmi Utrjevanja Pepelov Po Postopku Geopolimerizacije Available online: <https://cris.cobiss.net/ecris/si/sl/project/9394> (accessed on 27 February 2023).

8. Ducman, V.; Korat, L. Characterization of Geopolymer Fly-Ash Based Foams Obtained with the Addition of Al Powder or H₂O₂ as Foaming Agents. *Materials Characterization* **2016**, *113*, 207–213, doi:10.1016/j.matchar.2016.01.019.
9. Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Mallicoat, S.W.; Kriven, W.M.; van Deventer, J.S.J. Understanding the Relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *269*, 47–58, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
10. Horvat, B.; Ducman, V. Potential of Green Ceramics Waste for Alkali Activated Foams. *Materials* **2019**, *30*, doi:10.3390/ma12213563.
11. Korat, L.; Ducman, V. The Influence of the Stabilizing Agent SDS on Porosity Development in Alkali-Activated Fly-Ash Based Foams. *Cement and Concrete Composites* **2017**, *80*, 168–174, doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.03.010.
12. Horvat, B.; Ducman, V. Influence of Particle Size on Compressive Strength of Alkali Activated Refractory Materials. *Materials* **2020**, *13*, 2227, doi:10.3390/ma13102227.
13. Horvat, B.; Mušič, B.; Pavlin, M.; Ducman, V. Microwave Irradiation of Alkali-Activated Metakaolin Slurry.; September 2022.
14. Horvat, B.; Mušič, B.; Pavlin, M.; Ducman, V. Microwave Irradiation of Alkali-Activated Metakaolin Slurry. In Proceedings of the 5th International Conference on Technologies & Business Models for Circular Economy: Conference Proceedings; University of Maribor Press, January 30 2023; pp. 9–24.