

Study on the immersion test of geopolymers made by recycling of coal ash

John J. Bang and Seunggu Kang^{*,†}

Department of Environmental, Earth & Geospatial Sciences, North Carolina Central University, Durham, NC 27707, USA

^{*}Department of Advanced Material Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received August 23, 2018)

(Revised September 12, 2018)

(Accepted September 12, 2018)

Abstract A geopolymer was produced from coal ash generated from an integrated gasification combined cycle (IGCC) plant and its water resistance was evaluated. For this purpose, the geopolymer specimens were immersed in water for 30 days to measure changes in microstructure and alkalinity of the immersion liquid. Particularly, the experiment was carried out with foaming status of the geopolymers and parameters of room temperature aging condition, and immersion time. The foamed geopolymer containing 0.1 wt% Si-sludge had pores with a diameter of 1 to 3 mm and exhibited excellent foamability. Also, the calcium-silicate-hydrate crystal phase appeared in the foamed geopolymer. In the geopolymer immersion experiment, the pH of the immersion liquid increased with time, because the un-reacted alkali activator remained was dissolved in the immersion liquid. From the pH change of the immersion liquid, it was found that geopolymer reaction in the foamed specimen was completed faster than the non-foamed specimen. Through this study, it was possible to successfully produce foamed and non-foamed geopolymers recycled from IGCC coal ash. Also the necessary data for the safe application of IGCC coal ash-based geopolymers to areas where water resistance is needed were established; for example, the process conditions for room temperature aging time, effect of foaming status, immersion time and so on.

Key words Coal ash, Recycling, Geopolymer, Immersion test, Water resistance

석탄회를 재활용한 지오폐리머 침지실험에 관한 연구

John J. Bang, 강승구^{*,†}

Department of Environmental, Earth & Geospatial Sciences, North Carolina Central University, Durham, NC 27707, USA

^{*}경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2018년 8월 23일 접수)

(2018년 9월 12일 심사완료)

(2018년 9월 12일 게재확정)

요 약 IGCC(integrated gasification combined cycle) 발전소에서 발생된 석탄회로부터 발포 및 비발포 지오폐리머를 제조하고, 그 내수성을 평가하였다. 시편을 30일간 물에 침지하여 미세구조 변화 및 침지액의 알칼리도 변화를 측정함에 있어 지오폐리머 발포여부, 상온재령 조건, 그리고 침지시간을 변수로 실험하였다. Si-sludge를 0.1 wt% 첨가한 지오폐리머에는 직경이 1~3 mm인 기공들이 발생하여 우수한 발포성을 보였고, calcium-silicate-hydrate 결정상이 생성되었다. 침지실험에서 침지액의 pH가 시간에 따라 증가하는 것은 경화제로 사용된 알칼리 활성화제 중에서 미반응된 것이 물에 녹아나왔기 때문이다. 침지액의 pH 변화로부터 발포된 시편이 제조과정에서 비발포 시편에 비해 지오폐리머 반응이 더 빨리 완결됨을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 IGCC 석탄회를 재활용한 발포 및 비발포 지오폐리머를 성공적으로 제조할 수 있었으며, 향후 내수성이 필요한 분야에 IGCC 석탄회 기반 지오폐리머를 적용하기 위해 필수적인 상온재령 시간, 발포/비발포 유무, 침지 시간 등에 대한 공정 데이터들을 확보하였다.

1. 서 론

최근 들어 시멘트를 대체할 수 있는 소재를 찾고자 다양한 연구가 진행되고 있다. 시멘트는 토목, 건축 소재의

핵심적인 재료이지만, 그 생산과정에서 다량의 이산화탄소를 배출하기 때문에, 지구온난화를 가속화시키는 원인 중 하나이기 때문이다. 실제로 지구온난화를 일으키는 이산화탄소의 약 6%가 시멘트 생산에서 배출되고 있다 [1]. 더군다나 시멘트는 고온의 하소공정을 거쳐야 하므로 에너지 과다 소비에 따른 고비용 및 세계적인 에너지 고갈 문제에도 심각한 영향을 미치고 있다 [2, 3].

[†]Corresponding author
E-mail: sgkang@kcu.ac.kr

한편 산업의 급속한 발전으로 인해 폐기물 배출량도 함께 늘고 있어 이에 대한 재활용도 사회적인 문제로 대두되고 있다. 폐기물 중 무기계 폐자원의 예를 들면 발전소 부산물인 석탄회(coal ash), 도시 쓰레기 소각장에서 배출되는 소각재, 제련과정에서 배출되는 고로 슬래그, 광산에서 배출되는 광미, 그리고 최근 고효율 발전방식으로 주목받고 있는 IGCC(integrated gasification combined cycle)에서 배출되는 석탄회 등이 있다. 다행히 무기계 폐자원들은 결합제로 적용이 가능한 조성을 갖고 있어 재활용성이 높은 편이다. 무기계 폐자원을 재활용하여 새로운 결합제 중 하나가 바로 지오폐리머 소재이며, 이에 관한 다양한 연구가 이미 국내외적으로 활발한 진행되어 왔다[4].

프랑스의 과학자 J. Davidovits는 1978년 alumina-silicate 및 이를 포함하는 재료에 알칼리성 용액을 첨가하면 경화된다는 사실을 발견하였다. 이는 중합반응을 하여 3차원 구조의 고분자와 유사한 구조를 갖기 때문에 그는 새로운 물질을 지오폐리머(geopolymer)라고 명명하였다[5, 6]. 지오폐리머는 최대 1300°C의 내화성[7-9]을 나타내며, 우수한 내산성[10, 11] 그리고, 강철 및 콘크리트에 대한 강한 접착력을 지니고 있어 시멘트 대체 소재로 큰 주목을 받게 되었다[12-14].

더구나 지오폐리머는 시멘트와 달리 제조 시 고온이 불필요하며, 원료로서 폐자원을 그대로 사용할 수 있으며 경화시간이 빠르다는 장점이 있다. 이러한 공정상의 장점은 결국 시멘트를 사용할 때 보다 이산화탄소 배출량을 현저히 저감할 수 있다는 환경 친화적 특성을 갖는다[15-17].

지오폐리머의 원료로는 자연 상태의 메타카올린이 있으며, 폐자원으로는 aluminium-silicate 조성의 석탄회가 주로 사용된다. 최근 들어 IGCC에서 배출되는 석탄회도 지오폐리머 원료로서 가능한 것으로 보고되고 있다. 다만 IGCC 발전은 한국에서는 비교적 최근에 가동되었기 때문에 IGCC 석탄회로 제조한 지오폐리머에 관한 연구는 아직 초기단계에 있다. 더군다나 IGCC 석탄회 지오폐리머를 특수한 분야에 적용하기 위한 실험 및 평가 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 IGCC 석탄회를 원료로 지오폐리머를 제조하고 그 내수성에 관하여 실험하였다. 지오폐리머는 발포 및 미발포의 2가지 종류를 제조하였다. 시편은 증류수에 침지한 후 침지액의 pH 및 표면구조를 관찰하였다. 변수로는 상온 재령(aging) 시간, 발포/미발포 여부, 침지 시간 등을 정하여 실험을 수행하였다. 나아가 시멘트 콘크리트 침지액 pH도 측정하여 지오폐리머 경우와 비교하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 지오폐리머 원료는 한국의 태안

지방에서 가동되는 석탄가스화복합발전(IGCC; integrated gasification combined cycle)에서 부산물로 발생하는 석탄회를 사용하였다. 제조된 지오폐리머 시편의 재현성을 높이기 위하여 원료인 IGCC 석탄회를 분쇄하고 체거름하여 평균 입경 180 μm 이하의 것만을 선별하여 사용하였다.

지오폐리머 제조를 위해서 먼저 IGCC 석탄회 분말에 알칼리 활성화제를 첨가한 뒤, 입방체의 황동 몰드(5 × 5 × 5 cm³)에 주입하여 양생하였다. 양생(curing)과정은 먼저 70°C에서 24 h 동안 시행한 뒤, 이를 상온에서 3~28 일 범위에서 재령(aging)하여 마무리하였다.

지오폐리머의 중합 반응을 유도하기 위한 알칼리 활성화제는 NaOH(DAEJUNG CHEMICALS, 97 % purity, Korea)에 물유리(Na₂SiO₃, DAEJUNG CHEMICALS, Korea)를 50 w% 혼합하여 사용하였다. 알칼리 활성화제의 몰농도(M)는 12 M이 되도록 증류수를 첨가하여 조절하였으며, 알칼리 활성화제와 석탄회의 비율 즉, 액고비(Water/Solide ratio, 이하 W/S ratio)는 0.267로 고정하였다. 발포 지오폐리머(foamed geopolymer)를 제조하는 경우에는 발포제로서 Si-sludge를 0.1 wt% 첨가하였다. 본 연구에서 지오폐리머 제조에 사용된 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

지오폐리머를 증류수에 담근 후 시간변화에 따른 침지액의 pH를 측정(Microprocessor pH Meter, pH210, HANNA)하는 실험을 위하여 지오폐리머는 분쇄하여 직경 5 mm 입자들을 선별하여 사용하였으며, 증류수 1 리터 당 지오폐리머는 80 g 비율로 실험을 진행하였다. 침지액의 pH는 침지 초기 10분간은 10초에 한번씩, 또한 2 h까지는 30 min 간격으로 측정하였다. 이후에는 7, 14, 그리고 28일차에 침지액의 pH를 측정하였다.

포틀랜드 시멘트를 경화시켜 콘크리트 시편을 제조한

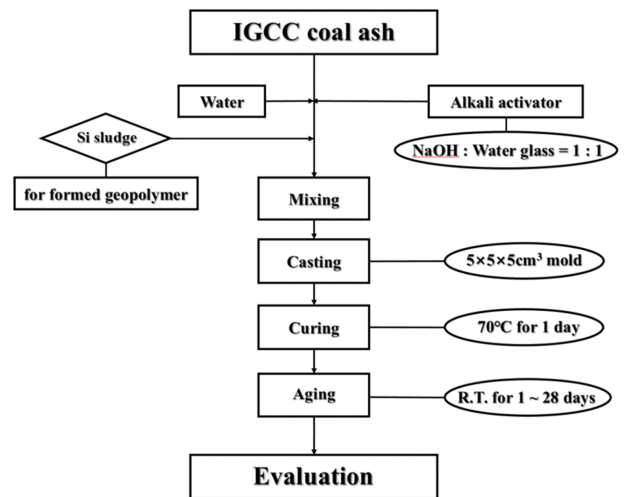


Fig. 1. Procedure for geopolymer fabrication.

뒤, 침지 실험을 수행하여 지오폐리머의 침지 특성과 비교하였다. 시멘트 콘크리트 제조 시 W/S 비는 지오폐리머 제조에 사용된 값과 동일한 0.267로 하였다.

IGCC 석탄회의 화학 성분 분석을 위하여 XRF(RIGAKU ZSX Primus 4)를, 제조된 지오폐리머의 결정상 분석을 위하여 XRD(RIGAKU MiniFles2) 분석을 실시하였다. 또한 지오폐리머 재령일에 따라 생성된 결정상 및 증류수에 침지된 지오폐리머의 구조를 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, NanoSEM 450, NOVA) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 지오폐리머 원료인 IGCC 석탄회는 XRF로 분석한 결과, 주 성분으로는 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 가 존재하였으며 함량은 각각 46.5, 28.1, 그리고 15.7 wt%로 나타났다. 그 외 부차적인 성분으로는 Fe_2O_3 , MgO ,

K_2O 등이 소량 검출되었다. 따라서 IGCC 석탄회는 지오폐리머를 형성하는데 필요한 silico-aluminate(-Si-O-Al-O-) 단위체가 생성될 수 있는 조성을 갖고 있음을 확인하였다.

제조된 지오폐리머에 대한 상분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 발포되지 않은 일반 지오폐리머 (a)는 상온 재령(aging)이 3~28일 범위 내에서 전형적인 비정질 구조를 보였다. 반면, 발포 지오폐리머 시편에서는 7일 이상 상온 재령을 실시한 경우에 calcium-silicate-hydrate 상이 검출되었다.

본 연구에서는 지오폐리머 원료 혼합물을 $70^\circ\text{C}/24\text{h}$ 조건으로 양생(curing)하여 시편을 경화(hardening) 시킨 뒤, 이후 상온에서 3~28일 범위로 재령(aging)하여 지오폐리머를 제조하였다. 지오폐리머 제조 과정 중, 70°C 이상의 고온에서 양생하면 zeolite 또는 다양한 조성의 수화물(hydrate) 등의 결정상이 생성되는 것으로 알려져 있는데[18], 본 연구에서는 그러한 결정상들이 비발포 시편에서는 나타나지 않았던 반면, 발포 시편에서는

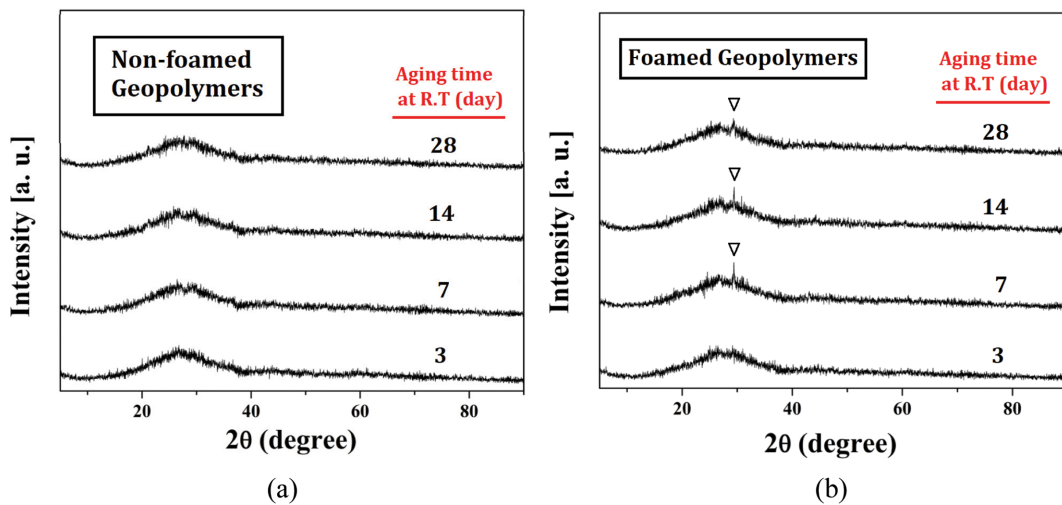


Fig. 2. XRD results for geopolymers aged for 3~28 days at room temperature; (a) non-foamed and (b) foamed geopolymers. The inverted triangle (∇) shown in (b) indicates the calcium-silicate-hydrate crystal phase.

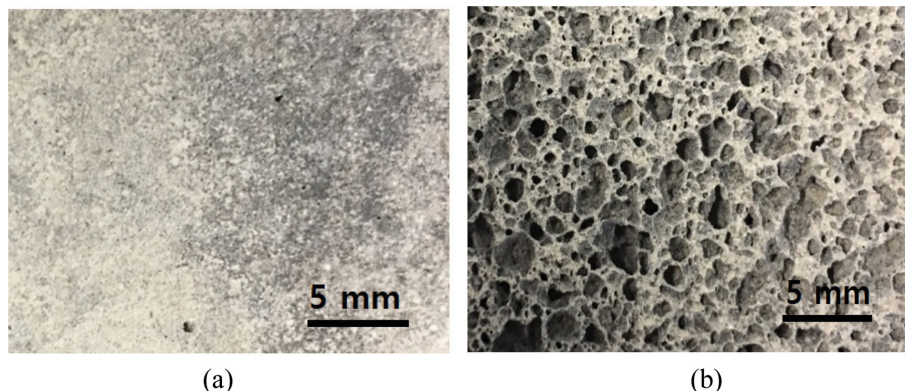


Fig. 3. Surface microstructure of (a) non-foamed and (b) foamed geopolymers.

calcium-silicate-hydrate 결정상이 생성되었다.

제조된 지오폐리머를 저배율로 관찰하여 Fig. 3에 나타냈다. (a)는 비발포 지오폐리머 표면으로 거칠기는 하나 표면에 육안으로 관찰 가능한 기공이 존재하지 않

는다. 반면 발포 지오폐리머 시편의 표면(b)에는 직경이 1~3 mm인 거대 기공들이 존재한다.

저 배율에서는 비발포 시편과 발포 시편간의 차이를 확연히 구별할 수 있으나, Fig. 2에 XRD에 나타난 발포

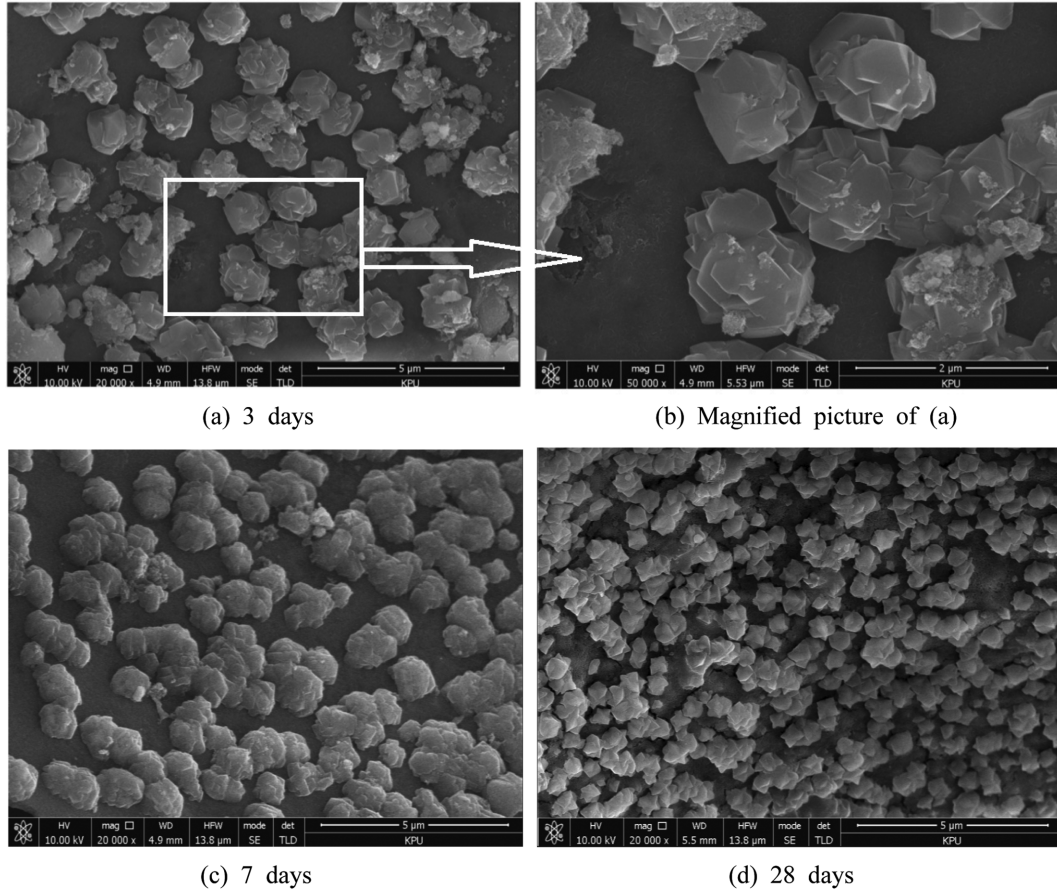


Fig. 4. The crystalline phases on the surface of the geopolymer with aging time at room-temperature. The photograph (b) is a magnified by 50,000 times of the white box portion in the photograph (a).

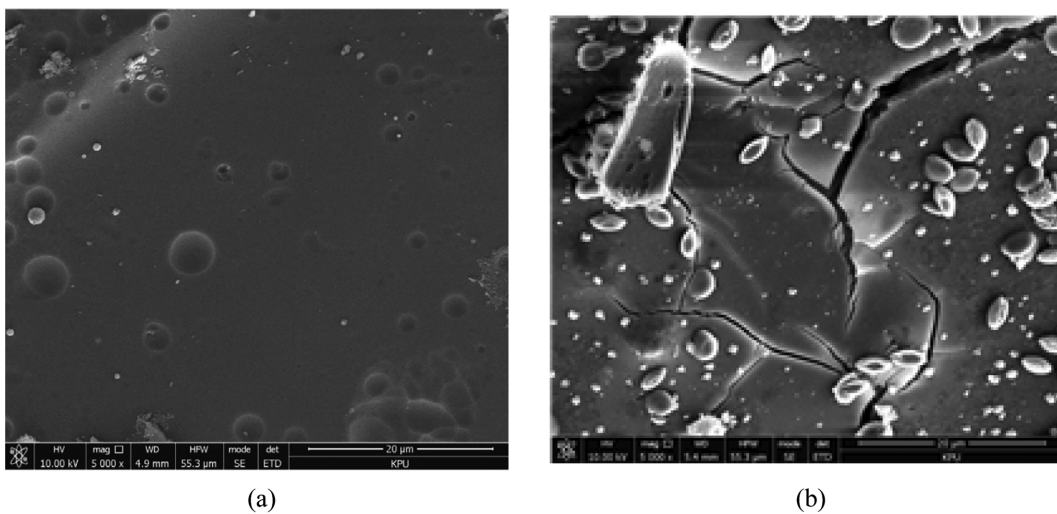


Fig. 5. Surface structure of the geopolymer after immersion for 28 days; (a) non-foamed and (b) foamed geopolymers. The aging time of both geopolymer at room temperature was 3 days.

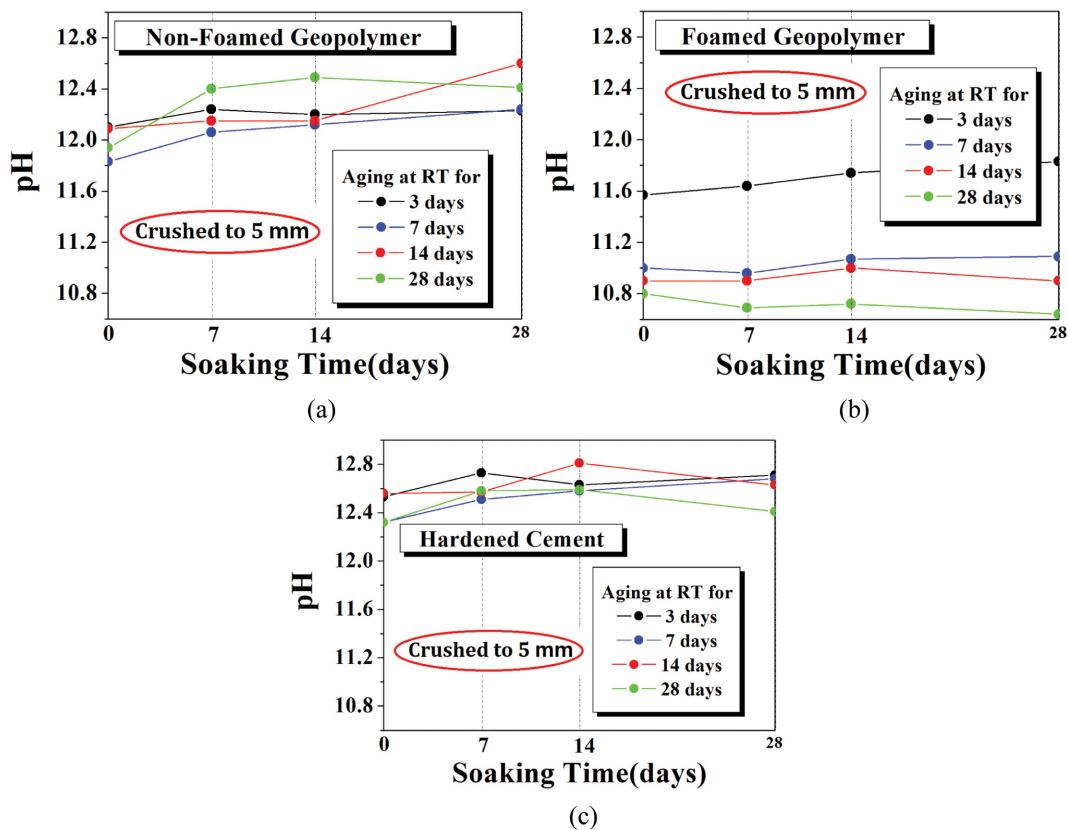


Fig. 6. The change of pH of the immersion liquid with immersing time; (a) non-foamed geopolymer, (b) foamed geopolymer, and (c) cement concrete. All specimens were ground to a size of 5 mm before immersion.

시편의 결정상은 확인할 수 없었다. 이에 발포 시편에 대해 재령(aging) 시간에 따른 표면 구조를 20,000배의 고배율로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 3일간 재령한 시편에 비해 28일 재령 시편 표면에 생성된 결정입자 밀도가 높고 또는 결정크기도 더 미세하였다.

이 결정들은 XRD 결과(Fig. 2)에서 확인되었듯이 calcium-silicate-hydrate 상으로 판단된다. 본 수화물 결정상은 발포를 위하여 발포제로서 첨가된 Si-sludge가 결정 생성을 촉진하였을 가능성은 있으나 이에 관한 확실한 결론은 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

지오폴리머는 일반적으로 내수성이 강한 것으로 알려져 있으나 강도가 약한 발포 시편이거나, 상온재령시간이 충분치 않은 경우, 오랜 시간 물속에 잠기면 표면에 미세한 균열이나 기공들이 생길 수 있다.

Fig. 5은 28일 간 증류수에 침지된 지오폴리머 시편의 표면사진이다. (a) 사진은 비발포 지오폴리머로서 상온재령을 3일만 시켜서 만든 것인데, 표면이 부분적으로 용출되어 구형의 자국이 발생하였다. 한편, (b)는 발포 지오폴리머로서 역시 상온재령을 3일만 시켜서 만든 것이다. 즉 재령시간도 짧았고 더군다나 모상(matrix)의 강도가 약한 발포 지오폴리머였기에 28일간 침지하였더니 표면에 균열이 발생한 것으로 판단된다.

중성(pH=7)의 증류수에 발포 및 비발포 지오폴리머, 그리고 시멘트 경화체를 침지시킨 후 최장 28일 동안의 침지액의 pH 변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

우선 비발포 지오폴리머 침지액의 pH는 발포 지오폴리머 경우에 비해 높은 값의 범위에서 변화하고 있음을 알 수 있다. 비발포 지오폴리머 침지액은 7일 경과 시점까지 pH가 증가한 반면, 발포 지오폴리머의 경우, 상온재령 3일로 제조된 경우를 제외하고는 모두 침지액의 pH가 변하지 않거나 오히려 약간 감소하였다. 7일 경과 이후에도 비발포 지오폴리머는 약간이나마 계속적으로 침지액의 pH가 증가한 반면, 발포 지오폴리머 시편 침지액은 상온재령 3일로 제조된 경우를 제외하고는 모두 침지액의 pH가 크게 변화하지 않았다.

시편이 침지된 침지액의 pH가 증가하는 것은 경화제로 사용된 알칼리 활성화 중 반응에 참여하지 못하고 잔존한 것이 물에 녹아나기 때문이다. 따라서 비발포 지오폴리머 시편의 침지액 pH가 발포 지오폴리머에 비해 전반적으로 높고, 침지시간에 따라 완만하나마 증가하는 사실로부터 비발포 지오폴리머는 제조과정에서 중축합이 발생하는 폴리머 반응이 완전히 종료되지 않았음을 알 수 있다.

발포 지오폴리머 시편의 침지액 pH 변화를 보면 상온

재령이 3일된 시편에서만 pH가 증가하고 그 외 7일 이상으로 상온재령된 모든 시편들 경우, 침지액의 pH는 14일 침지 이후에서 증가속도가 둔화되었거나 오히려 pH 값이 감소하는 현상을 보였다.

이상의 결과들로부터 발포 지오폐리머 시편은 상온재령이 3일인 경우를 제외하고는 상온재령이 7일 이상으로 제조하면 시편 내 지오폐리머 반응이 완료됨으로서 미반응 알칼리 활성화제가 거의 잔존하지 않을 것으로 판단된다. 즉 발포 지오폐리머는 비발포 지오폐리머에 비하여 알칼리 활성화제와의 반응이 빨리 종결되는 것을 알 수 있다. 이는 발포 시편의 경우, 시편내부가 발포되면서 알칼리 활성화제와 원료 간의 접촉 면적이 넓어지면서 지오폐리머 반응이 촉진되었기 때문으로 생각된다. 따라서 향후 발포 지오폐리머 제조 시, 상온재령은 7일이면 충분하지만 비발포 지오폐리머의 경우 상온재령은 28일도 충분하지 않다는 것을 고려해야 할 것으로 보인다.

본 연구를 통하여 향후 지오폐리머를 수중에서 사용하고자 할 때 그 내수성에 관한 필수적인 정보들을 도출하였다. 특히 발포 지오폐리머 보다 비발포 지오폐리머의 경우 상온재령기간을 상당히 길게 할 필요가 있다는 것은 중요한 정보라고 생각된다. 또한 발포 지오폐리머라 할지라도 상온재령기간이 3일은 부족하며 최소 7일 이상이 되어야 지오폐리머 반응이 완료된다는 것 역시 중요한 결론 중의 하나이다.

Fig. 6(c)는 지오폐리머 시편과 비교하기 위하여 시멘트 경화체에 대하여 침지 실험한 것이다. 지오폐리머 침지액 경우에 비해 전반적으로 높은 pH 값 즉, 12.4~12.8 범위의 값을 나타낸다. 포틀랜드 시멘트에는 주성분으로서 tri-calcium silicate($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 및 di-calcium silicate($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 등이 존재하여, 물을 첨가하면 수화반응이 일어나서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성된다. 경화체에 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 OH기를 포함한 강알칼리성 물질이기 때문에, 시멘트 경화체를 물에 담그면 그 침지액은 지오폐리머 보다 강한 알칼리 특성을 나타낸다고 생각된다.

한편 비발포 지오폐리머는 28일간 침지시키면 침지액의 pH가 12.2~12.6 범위로서 시멘트 경화체와 거의 유사한 값을 보인다. 이는 전술한 바와 같이 미반응된 알칼리 활성화제가 용출되어 나온 것으로 알칼리성 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 시멘트 경화체의 경우와는 다르다.

4. 결 론

IGCC(integrated gasification combined cycle) 발전소에서 발생하는 석탄회를 재활용하여 지오폐리머를 제조하고 그에 대한 내수성 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Si-sludge를 0.1 wt% 첨가한 지오폐리머에는 직경이 1~3 mm인 기공들이 생성되어 발포성이 우수한 시편을 얻었으며, 비발포 지오폐리머에는 육안으로 관찰 가능한 기공이 존재하지 않았다. 또한 발포 지오폐리머 시편에서는 Si-sludge 영향으로 calcium-silicate-hydrate 결정상이 나타난 반면, 비발포 지오폐리머에서는 결정상이 나타나지 않았다.

2) 지오폐리머를 침지시키면 경화제로 사용된 알칼리 활성화 중 미반응된 것이 물에 녹아 나와 침지액의 pH가 증가하였다. 비발포 지오폐리머 침지액은 침지시간에 따라 pH가 증가한 반면, 발포 지오폐리머의 경우, 상온재령 3일로 제조된 경우를 제외하고는 28일 침지하여도 모두 침지액의 pH가 변하지 않거나 오히려 약간 감소하였다.

3) 침지액 pH 측정으로부터, 발포 시편은 제조과정에서 지오폐리머 반응이 빨리 종결된 반면, 비발포 시편은 더 오래 상온재령을 해야 지오폐리머 반응이 완결됨을 알 수 있었다. Si-sludge가 첨가된 시편은 발포되면서 알칼리 활성화제와 원료 간의 접촉 면적이 넓어지기 때문에 지오폐리머 반응이 더 빠르게 종결된 것으로 생각된다.

4) 본 연구를 통하여 얻어진 지오폐리머 상온재령 조건, 발포와 비발포 시편의 차이 등에 따른 침지액의 알칼리도 및 표면구조 변화 등의 데이터들은 향후 내수성이 필요한 분야에 지오폐리머를 적용하는데 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음.

References

- [1] D. Satterthwaite, "Cities' contribution to global warming: notes on the allocation of greenhouse gas emissions", *Environment & Urbanization* 20 (2008) 539.
- [2] A. Bogomolov, B. Lepri, R. Larcher and F. Antonelli, "Energy consumption prediction using people dynamics derived from cellular network data", *EPJ Data Sci.* 5 (2016) 1.
- [3] O. Ohunakin, O. Leramo, O. Abidakun, M. Odunfa and O. Bafuwa, "Energy and cost analysis of cement production using the wet and dry processes in nigeria", *Energy and Power Engineering* 5 (2013) 537.
- [4] E. An, S. Cho, S. Lee, H. Miyauchi and G. Kim, "Compressive strength properties of geopolymers using power plant bottom ash and NaOH activator", *Kor. J. Mater. Res.* 22 (2012) 71.
- [5] J. Davidovits, "Geopolymers: Inorganic polymeric new

- materials”, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633.
- [6] J. Davidovits, “Global warming impacts on the cement and aggregate industries”, *World Resource Review* 6 (1994) 263.
- [7] T. Bakharev, “Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions”, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1233.
- [8] J. Davidovits, L. Buzzi, P. Rocher, D. Gimeno, C. Marini and S. Tocco, “Geopolymeric cement based on low cost geopolymer materials. Results from the european research project GEOCISTEM”, *Geopolymer’99 Proceeding* (1999) 83.
- [9] A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro and A. Palomo, “Durability of alkali activated fly ash cementitious materials”, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3055.
- [10] A. Palomo, M. Blanco-Valera, M. Granizo, F. Puertas, T. Vázquez and M. Grutzeck, “Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin”, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 997.
- [11] T. Silverstrim, H. Rostami, J. Clark and J. Martin, “Microstructure and properties of chemically activated fly ash concrete”, *Proc. 19th Int. Conf. Cem. Micro.* (1997) 355.
- [12] T. Ueng, S. Lyu, H. Chu, H. Lee and T. Wang, “Adhesion at interface of geopolymer and cement mortar under compression: an experimental study”, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 204.
- [13] S. Yong, D. Feng, G. Lukey and J. Deventer, “Chemical characterisation of the steel-geopolymeric gel interface”, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 411.
- [14] J. Provis, A. Palomo and C. Shi, “Advances in understanding alkali-activated materials”, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 110.
- [15] J. Davidovits, “Geopolymer chemistry and applications”, *Ins. Geopolymers, France*, 2008.
- [16] F. Skvara, L. Kopecky, J. Nemecek and Z. Bittnar, “Microstructure of geopolymer materials based on fly ash”, *Ceram. Silik.* 50 (2006) 208.
- [17] K. Komnitsas and D. Zaharaki, “Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry”, *Miner. Eng.* 20 (2007) 1261.
- [18] A. Nikolov, I. Rostovsky and H. Nugteren, “Geopolymer materials based on natural zeolite”, *Case Studies in Construction Materials* 6 (2017) 198.