

Zaprawa geopolimerowa z popiołu lotnego aktywowanego Na₂SiO₃ i NaOH o bardzo dużej wytrzymałości

Very high strength Na₂SiO₃ and NaOH activated fly ash based geopolymer mortar

İsmail İsa Atabey^{1,*}, Okan Karahan², Cahit Bilim³, Cengiz Duran Atiş²

¹Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Civil Engineering Department, Nevşehir, Turkey

² Erciyes University, Civil Engineering Department, Kayseri, Turkey

³ Mersin University, Civil Engineering Department, Mersin, Turkey

*corresponding author: İ.İ. Atabey, e-mail: ismailatabey@nevsehir.edu.tr

Streszczenie

Artykuł przedstawia wyniki badań zapraw geopolimerowych o dużej wytrzymałości przygotowanych z dwóch rodzajów popiołu lotnego krzemionkowego. Jako aktywatory użyto wodorotlenku sodu oraz mieszaniny wodorotlenku i krzemianu sodu, w postaci roztworów. Aktywator dodawano w ilościach od 6 do 15% NaOH, w stosunku do masy popiołu. Zaprawy po przygotowaniu dojrzewały w temperaturach 60°C, 80°C lub 100°C przez różny czas, od 24 godzin do 7 dni. Zwiększenie dodatku sodu lub wyższa temperatura dojrzewania zwiększają wytrzymałość badanych zapraw na zginanie i ściskanie. Najlepsze wyniki – wytrzymałość na ściskanie i zginanie odpowiednio 100 MPa i 20 MPa, uzyskano dla zapraw aktywowanych 15% dodatkiem wodorotlenku sodu, poddanych naparzaniu w 100°C przez 24 godziny. Mieszany aktywator krzemian i wodorotlenek sodu pozwolił również uzyskać duże wytrzymałości, jednak mniejsze niż sam wodorotlenek sodu. Wydłużenie czasu pielęgnacji w wysokiej temperaturze o ponad 24 godziny nie dawało w większości przypadków korzystnych wyników. Zaprawa geopolimerowa z popiołu lotnego, aktywowana 15% NaOH w stosunku do masy popiołu, utwardzana w temperaturze 100°C przez 24 godziny, wykazała około 18% zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych w porównaniu ze zwykłą zaprawą cementową z cementu portlandzkiego.

Słowa kluczowe: aktywacja alkaliami, geopolimery, obróbka termiczna, popiół lotny, zaprawy o wysokiej wytrzymałości

Summary

The paper presents the results of research of high-strength geopolymer mortars, prepared from two types of siliceous fly ash. Sodium hydroxide and mixtures of sodium hydroxide and sodium silicate in the form of solutions were used as activators. The activator was added in amounts ranging from 6 to 15% NaOH in relation to the ash mass. After preparation, the mortars were cured at the temperature of 60°C, 80°C or 100°C for various times, from 24 hours to 7 days. Increasing the addition of sodium or a higher curing temperature increase the flexural and compressive strength of the tested mortars. The best results - compressive and flexural strength of 100 MPa and 20 MPa, respectively, were obtained for mortar activated with 15% sodium hydroxide, cured at 100°C for 24 hours. Blended activator - sodium silicate and sodium hydroxide also allowed to obtain high strengths, but lower than sodium hydroxide alone. Extending the curing time at high temperature beyond 24 hours did not produce favourable results in most cases. Fly ash geopolymer mortar, activated with 15% NaOH by mass of ash, cured at 100°C for 24 hours, showed about 18% reduction in greenhouse gas emissions compared to common Portland cement mortar.

Keywords: Alkali activation, Fly ash, Geopolymer, High-strength mortars, Thermal curing

1. Wprowadzenie

Rozwój gospodarczy powoduje wzrost zużycia energii. Zapotrzebowanie na energię wynikające z rozwoju przemysłu przy-

1. Introduction

The increase in economic growth causes an increase in energy consumption. The need for the energy caused by industrial deve-

nosi niekorzystne skutki dla środowiska naturalnego, w związku z produkcją odpadów przemysłowych. Poza tym, ze względu na globalne ocieplenie, coraz większe znaczenie na świecie zyskuje wykorzystywanie i stosowanie odnawialnych źródeł energii w miejsce źródeł kopalnych. W zależności od szybkości rozwoju krajów, znaczenie utylizacji i ponownego wykorzystywania odpadów jest coraz większe (1).

Obecnie prowadzonych jest wiele badań nad wykorzystaniem popiołu lotnego, produktu ubocznego powstającego podczas produkcji energii cieplnej, w różnych sektorach. Coraz ważniejsze staje się zwłaszcza wykorzystanie popiołu lotnego w budownictwie. Popioły lotne są z reguły stosowane w cemencie i betonie jako dodatek mineralny, ponieważ ze względu na zawartość aktywnej krzemionki i tlenku glinu wykazują właściwości pucolanowe. Z drugiej strony, drobniejsze cząstki i kulisty kształt ziaren popiołów lotnych poprawiają urabialność betonu lub zaprawy (2).

Cementownie zużywają około 12-15% całości energii zużywanej w przemyśle. Podczas kalcynacji surowców, rozkład jednej tony kamienia wapiennego uwalnia do atmosfery około 0,44 tony CO₂. Tym samym, ze względu na intensywne zużycie energii przy produkcji cementu, przemysł cementowy jest odpowiedzialny za 7% całkowitej emisji antropogenicznej CO₂ na świecie (3-4).

Aktywacja granulowanego żużla wielkopiecowego została zainicjowana przez Hansa Kühla, który uzyskał patent w 1907 r. (5). Głuchowski użył tego spoiwa na budowie w 1965 roku (6). Z drugiej strony, jako nowy, proekologiczny materiał alternatywny dla cementu, spoiwa geopolimerowe zostały wprowadzone w 1972 r. przez Davidovicza (7). "Żyjący Budynek" [ang. Living Building] Global Change Institute [GCI] jest pierwszym na świecie budynkiem użyteczności publicznej z geopolimerowego betonu konstrukcyjnego i został wybudowany w 2013 roku. Materiał jest wykonany z połączenia żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego (8).

Geopolimery zwracają uwagę badaczy z różnych dziedzin ze względu na swoje właściwości wytrzymałościowe i trwałość, tj. dużą odporność na środowisko kwaśne i podwyższoną temperaturę. Geopolimery również są spoiwem przyjaznym dla środowiska, ponieważ pozyskuje się je z materiałów odpadowych. Zaletą takich surowców jest łatwość ich pozyskania i mała cena. Generalnie, nie wymagają one do ich wykorzystania dodatkowego przetwarzania (9).

Wykonano przegląd literatury w celu przedstawienia wytrzymałości geopolimerów z popiołu lotnego aktywowanego zasadami. Informacje uzyskane z literatury podano w następnych akapitach.

Görür (10) pracował nad geopolimerem z popiołu lotnego klasy F, który aktywował za pomocą NaOH. Badacze studiowali wpływ stężenia sodu, temperatury obróbki termicznej oraz czasu hydratacji na wytrzymałość geopolimeru na zginanie i ściskanie. Podali, że geopolimer aktywowany 14% dodatkiem sodu w stosunku do masy popiołu lotnego ma wytrzymałość na zginanie 15 MPa, a na ściskanie 120 MPa, po obróbce termicznej przez 24 godziny, w temperaturze 115°C. lopment brings at the same time the environmental disadvantages due to industrial waste. Apart from this, due to global warming, employing and utilizing renewable energy sources instead of fossil sources gain importance in the world. Depending on the development rate of countries, the importance of recycling and utilization of waste matter is getting wider (1).

Currently, there are many studies on the utilization of fly ash as thermal power residue in a variety of sectors; particularly utilization of fly ash in the construction sector becomes more important. Fly ashes are generally used in cement and concrete manufacturing as a mineral additive, since it exhibits pozzolanic property due to its reactive silica and alumina content. On the other hand, fine particles and the spherical shape of fly ash grains, improve the workability of concrete or mortar (2).

The cement industry consumes about 12-15% of the total energy consumed by industrial facilities. During the calcination of calcareous matter, decomposition of one tone of limestone releases approximately 0.44 tones of CO_2 to the atmosphere. Thus, due to this, and the intensive energy consumption for cement production, the cement industry is responsible for 7% of the total anthropogenic CO_2 emission in the world (3-4).

The activation of the granulated blast furnace slag was established by Hans Kühl, who obtained a patent in 1907 (5). Głuchowski used this binder for construction works in 1965 (6). On the other hand, as a new green alternative material to cement, geopolymeric binders were introduced in 1972 by Davidovits (7). Global Change Institute [GCI] Living Building is the world's first public building with structural geopolymer concrete built in 2013. The material is made from a combination of blast furnace slag and fly ash (8).

Geopolymers take the attention of researchers from a variety of fields, due to their strength and durability related properties, i.e. high resistance to acidic medium and elevated temperature. Geopolymers are also environmentally friendly binder, since they are obtained from waste materials. Another advantage of geopolymeric binder made with the waste materials is that procurement of them is easy and cheap. Generally, they do not require an additional process for their utilization (9).

A literature survey was made to present the strength properties of alkali-activated fly ash geopolymers, and the discussions of information obtained from literature are given in the succeeding paragraphs.

Görür (10) worked on a class-F fly ash geopolymer, activated with NaOH. He investigated the influence of sodium concentration, heat curing temperature, and curing duration on the flexural and compressive strength of geopolymer. The author reported that geopolymer activated by sodium addition of 14% with respect to the mass of fly ash, gave flexural strength of 15 MPa, and compressive strength of 120 MPa after a 24 hour curing at 115°C.

Kaya (11) produced geopolymeric mortar based on class-F and class-C fly ash. He used sodium hydroxide and sodium silicate as

Kaya (11) badał geopolimerową zaprawę murarską z popiołu lotnego klasy F i klasy C. Jako aktywatory zastosował wodorotlenek sodu i krzemian sodu. Po utwardzeniu na gorąco, zaprawy dalej dojrzewały w warunkach otoczenia do 28 dnia. Największa wytrzymałość na ściskanie wyniosła 50 MPa, a uzyskano ją dla geopolimeru z popiołu lotnego klasy F. Maksymalna wytrzymałość na ściskanie dla geopolimeru z popiołu lotnego klasy C, wyniosła 14 MPa.

Leong i in. (12) aktywowali popiół lotny kombinacjami zasad NaOH, KOH lub Ca(OH)₂ oraz krzemianu sodu. Badali oni zmiany wytrzymałości na ściskanie i stwierdzili, że duże stężenia molowe nie zapewniają dużej wytrzymałości. Przy aktywacji popiołu przez Ca(OH)₂ uzyskano mniejsze wytrzymałości w porównaniu z próbkami aktywowanymi NaOH lub KOH. Podczas gdy stosunek Na₂SiO₃ / NaOH wynosił 1 i 0,5, wytrzymałość geopolimeru z popiołu lotnego aktywowanego mieszaniną KOH i krzemianu sodu uzyskała większą wytrzymałość niż materiał aktywowany krzemianem sodu i NaOH. Jednak, gdy stosunek Na₂SiO₃ / NaOH był wyższy niż 1,5, materiał aktywowany mieszaniną krzemianu sodu i NaOH uzyskał większą wytrzymałość niż jego odpowiednik aktywowany mieszaniną KOH i krzemianu sodu.

Fernández-Jiménez i Palomo (13) stosowali wodorotlenek sodu jako aktywator zaprawy geopolimerowej z popiołu lotnego, dojrzewającej w temperaturze 85°C przez 24 godziny. Ich mieszanki uzyskały wytrzymałość na ściskanie w zakresie 35-40 MPa. Po aktywacji mieszaniną NaOH z krzemianem sodu, zaprawa geopolimerowa z popiołu lotnego uzyskała wytrzymałość na ściskanie rzędu 90 MPa.

Helmy (14) aktywował popiół lotny klasy F mieszanką NaOH i Na₂SiO₃ i zastosował obróbkę termiczną metodą etapową. Próbki dojrzewały w temperaturze 70°C przez 6 godzin, następnie były przechowywane w temperaturze otoczenia przez 18 godzin, po czym cykl ten powtórzono cztery razy. Dla stałego stosunku zawartości popiołu lotnego do piasku przygotowano 21 różnych mieszanek geopolimerowych z popiołu lotnego, a wytrzymałość na ściskanie mierzono po 24, 48, 72, 96 godzinach i 7 dniach. Wytrzymałość na ściskanie próbek zwiększała się dla każdego kroku utwardzania, aż do 63,5 MPa.

Ryu i in. (15) badali właściwości mechaniczne betonu geopolimerowego z popiołu lotnego aktywowanego zasadami. Popiół lotny aktywowano za pomocą kombinacji wodorotlenku sodu i krzemianu sodu. Przygotowane próbki były pielęgnowane w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Następnie dojrzewały przez 24 godziny w temperaturze otoczenia. Wyniki wykazały, że im większe jest stężenie sodu, tym większa wytrzymałość na ściskanie próbek. Ponadto Autorzy doszli do wniosku, że reakcje chemiczne zachodzące przy większych stężeniach aktywatora mają wpływ na rozwój wytrzymałości, a za optymalne stężenie aktywatora zasadowego, które zapewnia największą wytrzymałość 45 MPa, uznano 9 M.

Gorhan i Kurklu (16) stosowali popiół lotny klasy F do przygotowania spoiwa geopolimerowego. Badali wpływ czasu i temperatury obróbki termicznej oraz stężenia zasad na wytrzymałość na activators. After heat curing, mortars were further cured in ambient conditions until 28 days. He reported that the highest compressive strength was in the order of 50 MPa, and it was obtained for class-F fly ash geopolymer. On the other hand, he reported a maximum, 14 MPa, compressive strength for class-C fly ash geopolymer.

Leong et al. (12) activated fly ash with combinations of NaOH, or KOH or $Ca(OH)_2$, and sodium silicate. They investigated variations in compressive strength and reported that high molar concentration did not provide high strength. When the influence of $Ca(OH)_2$ activation was compared with NaOH and KOH, it developed lower compressive strength than that of NaOH and KOH as an activator. While Na_2SiO_3 / NaOH ratios were 1 and 0.5, activation of fly ash geopolymer by KOH and sodium silicate blend developed higher strength than that by sodium silicate and NaOH blend activator. However, when Na_2SiO_3 / NaOH ratios were higher than 1.5, sodium silicate and NaOH blend obtained higher strength than its counterpart mixtures activated with KOH and sodium silicate blend.

Fernández-Jiménez and Palomo (13) used sodium hydroxide as an activator and they heat cured fly ash geopolymer mortars at 85°C for 24 hours. Their mixtures developed a compressive strength in the range of 35-40 MPa. When they blended NaOH activator with sodium silicate, fly ash geopolymer mortars developed compressive strength in the range of 90 MPa.

Helmy (14) activated class-F fly ash by NaOH and Na₂SiO₃ blend and applied heat curing by stepwise approach. He cured samples at 70°C degree temperature for 6 hours, then samples were cured at ambient condition for 18 hours. This cycle was repeated four times. For constant fly ash-sand ratio, he prepared 21 different geopolymer mixtures with fly ash. Compressive strength was measured after 24, 48, 72, 96 hours, and 7 days. Compressive strength was increasing up to 63,5 MPa for each step of the stepwise curing loop.

Ryu et al. (15) studied the mechanical properties of alkali-activated fly ash geopolymer concrete. Activation of fly ash was made by sodium hydroxide and sodium silicate combinations. Samples prepared were heat cured at 60°C degree temperature for 24 hours. Following the heat curing period, samples were further cured for 24 hours in an ambient medium. Cubic samples with a side of 50 mm, was used in the compression test. Results showed that the higher the sodium concentration, the higher the compressive strength was found. In addition, they concluded that chemical reactions took place at higher molarities affected on the development of higher strength, and 9 molarity of alkali activator was considered as an optimal, value that provided the highest strength of 45 MPa.

Gorhan and Kurklu (16) used class-F fly ash in preparation of geopolymeric binder. They were changing curing duration, heat curing temperature, and alkali concentration to observe the influence of these parameters on the compressive strength of geopolymer concrete. They employed sodium hydroxide and sodium silicate blend as an activator for three different molarities 3M, 6M, and 9M. Curing temperatures selected were 65°C and 85°C. The authors concluded that increasing curing temperature generally increased ściskanie betonu geopolimerowego. Zastosowali oni mieszankę wodorotlenku sodu i krzemianu sodu jako aktywatora, o trzech różnych stężeiach molowych: 3M, 6M i 9M. Próbki dojrzewały w temperaturach 65°C i 85°C. Stwierdzono, że wyższa temperatura dojrzewania zwiększa wytrzymałość na ściskanie, nawet do 22 MPa, jednak nie wpływa znacząco na inne właściwości fizyczne geopolimerowego betonu.

Assi i in. (17) zbadali wpływ rodzaju roztworu zasadowego, warunków pielęgnacji i źródła popiołu lotnego na wytrzymałość geopolimerowego betonu na ściskanie. Sporządzili mieszankę geopolimerów z popiołem lotnym, wodorotlenkiem sodu, wodą i pyłem krzemionkowym, a kolejną mieszankę przygotowali z popiołem lotnym, mieszanką krzemianu sodu i wodorotlenku sodu oraz wodą. Pierwsza mieszanka dojrzewała w temperaturze 75°C przez dwa dni, druga mieszanka przez 24 godziny w temperaturze otoczenia, a następnie w temperaturze 75°C przez dwa dni. Po wstępnym okresie dojrzewania próbki pielęgnowano w temperaturze otoczenia do 7 dni i mierzono wytrzymałość na ściskanie. Wczesna wytrzymałość na ściskanie mieszanek sięgała 105,1 MPa. Pierwsza mieszanka zawierająca pył krzemionkowy uzyskała wyższą wytrzymałość niż druga mieszanka wykonana bez pyłu krzemionkowego.

Vijai i in. (18) otrzymali mieszankę geopolimerową przy użyciu popiołu lotnego o dużej zawartości glinu i krzemu. Badali oni gęstość i wytrzymałość na ściskanie betonu ze spoiwa geopolimerowego, dojrzewającego w różnych warunkach. Spoiwo było aktywowane przez mieszaninę krzemianu sodu i wodorotlenku sodu. Próbki dojrzewały w temperaturze otoczenia oraz w 60°C. Próbki dojrzewające w podwyższonej temperaturze uzyskały wytrzymałość na ściskanie w zakresie 30 MPa.

Sathonsaowaphak i in. (19) wykorzystali popiół lotny z węgla brunatnego do produkcji spoiwa geopolimerowego. Aktywacji dokonano za pomocą krzemianu sodu i roztworu wodorotlenku sodu. Badano wpływ stopnia rozdrobnienia popiołu lotnego, stężenia zasad oraz stosunku krzemianu sodu do wodorotlenku sodu na wytrzymałość. Geopolimery wytworzone z popiołu lotnego z węgla brunatnego uzyskały wytrzymałość na ściskanie w zakresie od 20 MPa do 60 MPa.

Al Bakri i in. (20) przeprowadzili przegląd literatury w celu porównania różnych badań nad betonem geopolimerowym. Przedstawili oni kompilację informacji w oparciu o podsumowanie opublikowanych wyników. Analiza wyników pokazała, że temperatura i czas pielęgnacji bezpośrednio wpływają na rozwój wytrzymałości na ściskanie. Zwrócili uwagę, że temperatury pielęgnacji w zakresie od 60°C do 90°C, z czasem twardnienia od 24 godzin do 72 godzin dają wytrzymałość na ściskanie rzędu 40-50 MPa. Drobny popiół lotny o uziarnieniu mniejszym niż 43 µm prowadził do większej wytrzymałości na ściskanie. Stwierdzono również, że największa wytrzymałość na ściskanie została uzyskana dla mieszanek aktywowanych krzemianem sodu.

W świetle dokonanego powyżej przeglądu literatury konieczne są dalsze badania nad produkcją geopolimerów o dużej wytrzymało-

compressive strength up to 22 MPa, however, it did not significantly affect other physical properties of geopolymer concrete.

Assi et al. (17) investigated the influence of alkali solution type, curing conditions, and source of fly ash on the compressive strength of fly ash based geopolymer concrete. They prepared geopolymer mixtures with fly ash, sodium hydroxide, water, and silica fume, and another mixture was prepared with fly ash, sodium silicate - sodium hydroxide blend, and water. The first mixtures were heat cured at 75°C degree for two days, the second mixture was cured at 24 hours in ambient condition and further heat cured at 75°C degree for two days. After initial heat curing, ambient curing was continued till 7 days and compressive strength was measured. The early compressive strength of mixtures containing silica fume reached 105.1 MPa. The first mixtures containing silica fume developed higher strength than the second mixtures, made without silica fume.

Vijai et al. (18) obtained a geopolymer mixture using fly ash with high aluminate and silicate content. They studied specific gravity and compressive strength of geopolymeric binder. They evaluated the compressive strength of geopolymeric concrete cured at different curing conditions. Geopolymeric binder was activated by a combination of sodium silicate and sodium hydroxide blends. Samples were cured in ambient condition and heat cured at 60°C degree temperature, separately. Heat cured samples gained a compressive strength in the range of 30 MPa.

Sathonsaowaphak et al. (19) used lignite fly ash in the production of a geopolymeric binder. Activation was made with sodium silicate and sodium hydroxide solution. They investigated the effects of fineness of fly ash, alkali concentration, and sodium silicate-sodium hydroxide ratio parameters on the strength of geopolymer. Geopolymer produced using lignite fly ash developed compressive strength in the range between 20 MPa and 60 MPa.

Al Bakri et al. (20) made a literature survey for a general review of various geopolymeric concrete studies. They presented a compilation of information based on a summary of these published results. They informed that heat curing temperature and curing duration are directly related to the development of compressive strength. They pointed out that heat curing temperatures at between 60 to 90° C with curing duration from 24 hours to 72 hours result in compressive strength in the order of 40-50 MPa. Finer fly ash with grain sizes lower than 43 µm led to higher compressive strength. They also reported that the highest compressive strength was obtained from mixtures activated by sodium silicate.

In the light of the literature review presented above, more studies are needed on high strength fly ash based geopolymer production, since many studies reported compressive strength in the order of 50 MPa. A few studies were reported over 50 MPa to 100 MPa. Therefore, in the context of this study, two different class-F fly ashes were activated with two different alkali activators: sodium hydroxide, and sodium hydroxide - sodium silicate blend. To obtain a geopolymer with very high compressive strength in the order of 100 MPa, low water binder ratio was selected as 0.3, sodium concentrations were varied up to 15% of the mass of fly ash, curści z popiołów lotnych, ponieważ w wielu badaniach odnotowano wytrzymałość na ściskanie rzędu 50 MPa. W kilku badaniach odnotowano ponad 50 MPa, do 100 MPa. W związku z tym w ramach niniejszych badań aktywowano dwa różne popioły lotne klasy F za pomocą dwóch różnych aktywatorów alkalicznych: wodorotlenku sodu oraz mieszaniny wodorotlenku sodu i krzemianu sodu. W celu uzyskania geopolimeru o bardzo dużej wytrzymałości na ściskanie rzędu 100 MPa wybrano mały wskaźnik wodno-spoiwowy wynoszący 0,3, różne stężenia sodu aż do 15% masy popiołu lotnego, temperatura utwardzania była zmienna do 100°C, a czas utwardzania wynosił do 96 godzin.

2. Materiały

2.1. Popiół lotny

Popiół lotny Sugözü [SG] został pobrany z elektrociepłowni Sugözü, zaś jego wskaźnik aktywności pucolanowej wyniósł 87% po 28 dniach. Jego ciężar właściwy wynosił 2,29, a pozostałość na 45 mikronowym sicie - 18,5%. Z kolei popiół lotny Çatalağzı [CA] pobrany z elektrowni Çatalağzı, miał wskaźnik aktywności pucolanowej równy 83% po 28 dniach. Jego ciężar właściwy wynosił 2,13, a pozostałość na 45 mikronowym sicie - 29%. Skład chemiczny obu popiołów lotnych podano w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW LOTNYCH, %

CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASHES, %

ing temperatures were varied up to 100°C, and curing durations were varied up to 96 hours.

2. Materials

2.1. Fly Ash

Sugözü fly ash [SG] was taken from Sugözü thermal power plant. Its pozzolanic strength activity index was 87% at 28 days. Its specific gravity was 2.29 and remaining on 45 micron sieve was 18.5%. Çatalağzı fly ash [CA] taken from Çatalağzı power station, has got pozzolanic strength activity index equal to 83% at 28 days. Its specific gravity was 2.13 and remaining on 45 micron sieve was 29%. Chemical composition of both fly ashes is given in Table 1.

2.2. Standard Sand

Standard Rilem Cembureau sand, which also complied with TS EN 196-1 specification, was used to prepare mixtures (21). Dry specific gravity of sand and water absorption capacity were measured as 2.63 and 0.57%, respectively. Remains of sand on standard sieves were presented in Table 2, with its limit set by the specification.

Oxide / Tlenek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO3	Na ₂ O	Free CaO	Cl	LOI
Sugözü [SG]	60.51	21.69	7.85	1.52	1.65	0.53	0.92	0.183	0.010	2.42
Çatalağzı [CA]	54.68	25.94	6.81	3.12	1.55	0.34	0.39	0.02	0.004	3.30

2.2. Piasek normowy

Do przygotowania mieszanek użyto normowego piasku Rilem Cembureau, zgodnego również ze specyfikacją TS EN 196-1 (21). Ciężar właściwy suchego piasku oraz nasiąkliwość wynosiły odpowiednio 2,63 i 0,57%. Pozostałości piasku na standardowych sitach zostały przedstawione w tablicy 2, wraz z jego limitem określonym w specyfikacji.

2.3. Aktywator

Do badań przygotowano roztwory zasadowe z bezbarwnego, klarownego roztworu krzemianu sodu [Na₂SiO₃] oraz płatków NaOH. NaOH został również użyty do uzyskania odpowiedniego modułu MS [SiO₂/Na₂O] szkła wodnego. Czystość NaOH wynosiła 98,27%, ciężar właściwy 2,13 g/cm³. Ciężar właściwy płynnego krzemianu sodu wynosił 1,42 g/cm³, jego moduł MS [SiO₂/Na₂O] wynosił 2,02.

2.4. Woda

Do przygotowania zapraw stosowano wodociągową wodę pitną. Zastosowana woda była zgodna z normą TS EN 1008 (22).

Tablica 2 / Table 2

ANALIZA SITOWA I NORMOWE WYMAGANIA DLA PIASKU

SIEVE ANALYSIS AND STANDARD LIMIT FOR SAND

Droporty / Właściwość	Sie	ve dian	neter / Ś	Brednica	a sita (m	nm)
Floperty / Wiasciwosc	2.00	1.60	1.00	0.50	0.16	0.08
Pozostałość Remaining, %	0.0	3.1	32.7	68.9	87.1	99.6
Wymagania normowe Limits of Specification, %	0	7±5	33±5	67±5	87±5	99±1

2.3. Activator

In the experimental study, alkali solutions were prepared with colourless and pellucid liquid sodium silicate $[Na_2SiO_3]$ solution and white flake NaOH. NaOH was also used to maintain MS module $[SiO_2/Na_2O]$ of Na_2SiO_3 . The purity of NaOH was 98.27%, specific gravity 2.13 g/cm³. The specific gravity of liquid sodium silicate was 1.422 g/cm³, its MS $[SiO_2/Na_2O]$ module was 2.02.

3. Program doświadczalny

Do przygotowania zapraw geopolimerowych użyto normowego piasku, wody oraz roztworów krzemianu sodu i wodorotlenku sodu jako aktywatorów alkalicznych. Zastosowano proporcje piasku do popiołu lotnego i wody do popiołu lotnego odpowiednio 3 i 0,3. Ilość sodu w roztworze aktywatora została utrzymana na poziomie 6%, 9%, 12% i 15% masy popiołu lotnego. Moduł MS [SiO₂/Na₂O] krzemianu sodu wynosił 2,02, moduł ten został zmniejszony do 0,2 przez wprowadzenie wodorotlenku sodu do roztworu krzemianu sodu, który został zastosowany w próbnych mieszankach, zapewniających dużą wytrzymałość.

Jako zmienne wybrano cztery ilości sodu [6%, 9%, 12% i 15% masy popiołu] oraz trzy różne temperatury pielęgnacji [60°C, 80°C, 100°C] i siedem różnych czasów pielęgnacji [3h, 6h 12h, 24h, 48h, 72h i 96 godzin].

Przeprowadzono analizę emisji CO₂ dla geopolimeru i zwykłej zaprawy cementowej z cementu portlandzkiego. Analizę emisji CO₂ wykonano według pracy Turnera i Collinsa (23). Całkowitą emisję CO₂ zwykłej zaprawy cementowej z cementu portlandzkiego w porównaniu z mieszankami geopolimerowymi wykorzystywanymi w niniejszym badaniu oszacowano na 388 g. Optymalne wytrzymałości uzyskano dla mieszanki geopolimerowej z popiołu lotnego aktywowanego 15% dodatkiem NaOH w stosunku do popiołu i dojrzewającej w temp. 100°C przez 24 h. Emisja CO₂ dla tego geopolimeru wyniosła około 318 g.

Roztwór aktywatora przed wprowadzeniem do mieszanki pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Roztwór alkaliczny umieszczono w mieszalniku do zapraw, następnie wsypywano do niego popiół lotny, i mieszano przez 30 s, po czym wprowadzono piasek w ciągu następnych 30 s. Następnie zaprawę mieszano przez 30 s na szybkich obrotach. Po zakończeniu szybkiego mieszania mieszalnik zatrzymywano na 90 s, podczas zatrzymywania zaprawa, która zbierała się na krawędziach misy była układana na środku. Po upływie czasu odpoczynku mieszalnik był uruchamiany na kolejne 60 s, na szybkich obrotach. Próbki zapraw formowano w trzykomorowych formach o wymiarach 40 mm × 40 mm × 160 mm, w dwóch warstwach, przy użyciu wibratora stołowego. Standardowe proporcje mieszanki dla zaprawy podano w tablicy 3. Sporządzono mieszanki geopolimerowe z różnymi dodatkami wodorotlenku sodu (24).

Próbki świeżych zapraw umieszczono wraz z formami w cieplarce w określonej temperaturze i na określony czas utwardzania. Po zakończeniu procesu obróbki termicznej, próbki zostały wyjęte z cieplarki, a następnie rozformowane i pozostawione do wystudzenia w temperaturze otoczenia. Gęstość pozorną próbek określono zgodnie z normą ASTM C 642 (25), jako średnią z trzech próbek. Wytrzymałość na zginanie została zmierzona zgodnie z normą TS EN 1015-11, z użyciem trzypunktowego układu naprężenia, na próbkach prostopadłościennych o rozstawie podpór 100 mm (26). Po przeprowadzeniu badań wytrzymałości na zginanie, do pomiaru wytrzymałości na ściskanie zastosowano dwie połówki beleczek,

2.4. Water

Drinkable city water was used in the preparation of mortar mixtures. The water used was in accordance with TS EN 1008 (22).

3. Experimental program

For preparation of geopolymeric mortar, standard sand, water, sodium silicate, and sodium hydroxide blend solution, as alkali activator were used. In mixtures, the sand-fly ash ratio and water-fly ash ratio were selected as 3 and 0.3, respectively. The sodium amount in the activator solution was maintained at 6%, 9%, 12%, and 15% of the fly ash mass. MS [SiO₂/Na₂O] module of starting sodium silicate equal to 2.02, was reduced to 0.2 by addition so-dium hydroxide to sodium silicate solution, which was obtained for experimental mixtures that provided high strength.

Four sodium content of 6%, 9%, 12% and 15% by the mass of fly ash, and three different heat curing temperatures [60°C, 80°C, 100°C] and seven different heat curing duration [3h, 6h 12h, 24h, 48h, 72h and 96 hours] were selected as experimental variables.

 CO_2 analysis for geopolymer and ordinary Portland Cement mortar, produced in the study was estimated. CO_2 emission analysis was made according to Turner and Collins's paper (23). The total CO_2 emission of the ordinary Portland Cement mortar compared to geopolymer mixes used in this our study was estimated as 388 g. Optimum strengths were obtained from fly ash geopolymer mixture activated with 15% NaOH concentration and cured at 100°C for 24 h. The CO_2 emission of geopolymer for these parameters was approximately 318 g.

The activator solution was allowed to cool down to room temperature, before introducing to the mortar mixtures. Alkali solution was put in Hobart mortar mixer, then fly ash was introduced on it and, the mixer was run for 30 s, next sand was introduced in the following 30 seconds into the mixer. Next, the mixer ran for 30 s automatically in fast mode and stopped for 90 s. During the break, mortar sticked to the edge of mixer's bowl was piled in the middle. At the end, mixer was run for further 60 s in fast mode and stopped. Fresh mortar mixtures taken from mixer were cast in prismatic three chambers moulds with 40 mm × 40 mm × 160 mm dimensions, in two layers. Full compaction was achieved using vibrator table type vibrator. Standard mixture proportions for mortar were given in Table 3. Geopolymer mixtures were prepared with different sodium concentrations (24).

Fresh mortar mixture samples were placed with their moulds in an oven at a specified temperature and for a specified curing duration. After completing heat curing duration, samples were taken out of oven and samples were demoulded and then allowed to cool down to ambient temperature. Apparent density values of samples were determined according to ASTM C 642 (25). An average of three samples was recorded as density. Flexural strength was measured complying with TS EN 1015-11 standard, using three-point loading assembly on prismatic specimens with a 100 mm span distance

zgodne z normą TS EN 1015-11. Średnia z trzech próbek została przyjęta jako wytrzymałość na zginanie, a średnia z sześciu próbek jako wytrzymałość na ściskanie.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH

GEOPOLYMER MORTAR MIX PROPORTIONS

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Gęstość objętościowa

Gęstość stwardniałych zapraw geopolimerowych z popiołu lotnego aktywowanego zasadami oznaczono w temperaturze pokojowej po okresie dojrzewania i wystudzeniu w cieplarce. Na rysunku 1 przedstawiono wyniki dla zapraw z popiołu lotnego SG aktywowanego NaOH. Na rysunku 2 pokazano wyniki dla geopolimerów z popiołu lotnego SG, aktywowanego mieszanką krzemianu sodu i wodorotlenku sodu. Rysunek 3 przedstawia gęstości zapraw z popiołu lotnego CA aktywowanego NaOH. Rysunek 4 przedstawia wyniki uzyskane dla zapraw z popiołu lotnego CA, aktywowanego mieszanką krzemianu sodu i wodorotlenku sodu.

Gęstość geopolimerów z popiołu lotnego SG aktywowanego NaOH wynosiła od 2,07 do 2,26 g/cm³. Analogicznie, gęstość próbek z popiołu lotnego SG aktywowanego Na₂SiO₃ wynosiła od 2,07 do 2,20 g/cm³. Gęstość geopolimeru z popiołu lotnego CA aktywowanego NaOH mieściła się w granicach 1,98 do 2,16 g/cm³. Gęstość próbek geopolimeru z popiołu lotnego CA aktywowanego Na₂SiO₃ wynosiła od 1,99 do 2,17 g/cm³.

Zwiększający się dodatek sodu zwiększa gęstość próbek. Wydłużenie czasu i podniesienie temperatury pielęgnacji spowodowało zmniejszenie gęstości próbek. Przypisuje się to utracie wody podczas utwardzania, a wysoka temperatura spowodowała większe straty wody z próbek. Zjawisko to dotyczy zapraw aktywowanych wodorotlenkiem sodu, jak również mieszanką krzemianu sodu i wodorotlenku sodu.

Nr mieszanki / Mix No	Rodzaj popiołu / Fly ash type lotnego	Popiół lotny / Flyash, g	Piasek / Sand g	Rodzaj aktywatora / Activator type	Stężenie sodu / Na concentration, %	Całkowita ilość wody / Total water, g	NaOH, g	Na₂SiO₃, g
1	SG	450	1350	NaOH	6	135	46.96	-
2	SG	450	1350	NaOH	9	135	70.43	-
3	SG	450	1350	NaOH	12	135	93.91	-
4	SG	450	1350	NaOH	15	135	117.39	-
5	SG	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	6	135	42.16	28.27
6	SG	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	9	135	63.25	42.40
7	SG	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	12	135	84.33	56.53
8	SG	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	15	135	105.41	70.66
9	CA	450	1350	NaOH	6	135	46.96	-
10	CA	450	1350	NaOH	9	135	70.43	-
11	CA	450	1350	NaOH	12	135	93.91	-
12	CA	450	1350	NaOH	15	135	117.39	-
13	CA	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	6	135	42.16	28.27
14	CA	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	9	135	63.25	42.40
15	CA	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	12	135	84.33	56.53
16	CA	450	1350	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	15	135	105.41	70.66

between supports (26). After flexural strength testing, two broken prism specimens were used to measure compressive strength, according with TS EN 1015-11. An average of three prismatic samples results was accepted as flexural strength, and an average of six samples was accepted as compressive strength.



Rys. 1. Gęstość próbek geopolimeru z popiołu lotnego SG aktywowanego NaOH, g/cm³

Fig. 1. Density of NaOH activated SG fly ash geopolymer samples, g/cm³



Rys. 2. Gęstość próbek geopolimeru z popiołu lotnego SG aktywowanego mieszanką Na2SiO3 i NaOH, g/cm3

Fig. 2. Density of Na2SiO3 and NaOH blend activated SG fly ash geopolymer samples, g/cm3



Rys. 3. Gęstość próbek geopolimeru z popiołu lotnego CA aktywowanego NaOH, g/cm³

Fig. 3. Density of NaOH activated CA fly ash geopolymer samples, $g/cm^{\scriptscriptstyle 3}$





Fig. 4.Density of Na₂SiO₃ and NaOH blend activated CA fly ash geopolymer samples, g/cm³

Stwierdzono, że gęstość geopolimeru z popiołu lotnego SG jest nieco większa niż geopolimeru wytworzonego z popiołu lotnego CA, co wynika z różnic w gęstościach właściwych obu popiołów lotnych.

4.2. Wytrzymałość na zginanie

Wyniki badania wytrzymałości na zginanie zaprawy geopolimerowej z popiołu lotnego SG aktywowanego NaOH, przedstawiono w tablicy 4. Największą wytrzymałość na zginanie wynoszącą 19,3 MPa uzyskano dla zaprawy aktywowanej 15% NaOH, dojrzewającej w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Najmniejszą wytrzymałość na zginanie równą 7,1 MPa oznaczono dla mieszanki aktywowanej 6% NaOH, twardnienia w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Tablica 4 pokazuje również, że wzrost temperatury dojrzewania zwiększa wytrzymałość na zginanie po 24h twardnienia. Jednak, jeśli czas pielęgnacji jest dłuższy niż 24 godzin, tj. 48, 72 i 96 godzin, to wzrost temperatury nie przyczynia się znacznie do zwiększenia wytrzymałości na zginanie, a w niektórych przypadkach nawet ją zmniejsza. Wydłużenie czasu twardnienia z 24 do 48 godzin nie przyczyniło się do zwiększenia wytrzymałości na zginanie, poza zaprawami dojrzewającymi w niskiej temperaturze twardnienia 60°C i 80°C, jeśli mieszanki aktywowane były mniejszymi dodatkami NaOH, tj. 6% i 9%. Gdy czas twardnienia wynosi 72 godziny lub 96 godzin, wytrzymałość na zginanie spada w porównaniu z 24-godzinną pielęgnacją, szczególnie w przypadku dużych stężeń aktywatorów, tj. 12 i 15% oraz wysokich temperatur twardnienia: 80°C i 100°C.

4. Results and discussion

4.1. Density

The density of hardened alkali-activated fly ash geopolymer mortar mixtures samples was determined at room temperature, after oven curing and cooling down period. Density of all samples produced for all experimental parameters were presented in Fig.1 for only NaOH activated SG fly ash geopolymer samples. It is presented in Fig. 2 for sodium silicate and sodium hydroxide blend activated SG fly ash geopolymer samples. Fig. 3 represents the density of NaOH activated CA fly ash geopolymer samples. Fig. 4 represents the density of sodium silicate and sodium hydroxide blend activated CA fly ash samples.

Density of SG fly ash geopolymer activated by NaOH were between 2.07 and 2.26 g/cm³. In the same manner, density of SG fly ash samples activated with Na₂SiO₃ were between 2.07 and 2.20 g/cm³. Similarly, density of CA fly ash geopolymer activated by NaOH were within 1.98 and 2.16 g/cm³. Density of CA fly ash geopolymer samples activated by Na₂SiO₃ were within 1.99 and 2.17 g/cm³.

Increasing sodium content increased the density of samples. An increase in curing duration and heat curing temperatures reduced the density of samples. This is attributed to loss of water during curing duration and high temperature caused higher water loss from the samples. This observation was found to be valid for sodium hydroxide activated samples as well as sodium silicate and sodium hydroxide blend activated samples.

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO SG AKTYWOWANEGO NaOH, MPa FLEXURAL STRENGTH OF NaOH ACTIVATED SG FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

NaOH		%6 Na			%9 Na			%12 Na			%15 Na		
Czas / Time, h				Temp	eratura pie	lęgnacji / ł	leat curing	temperatu	re, ⁰C				
Czas / nine, n	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100	
24	7.1	9.6	8.6	8.5	11.2	13.2	10.9	15.5	18.4	12.6	18.2	19.3	
48	7.8	9.1	8.2	11.9	14.9	11.2	16.3	11.1	10.7	16.0	16.3	16.2	
72	8.5	9.0	8.3	15.2	13.0	11.2	13.3	11.0	10.0	19.0	15.1	11.1	
96	8.6	9.1	8.5	14.1	13.0	11.8	12.8	9.8	9.5	16.9	13.9	11.5	

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO SG AKTYWOWANEGO MIESZANKĄ Na₂SiO₃ I NaOH, MPa FLEXURAL STRENGTH OF Na₂SiO₃ AND NaOH BLEND ACTIVATED SG FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

Na ₂ SiO ₃ NaOH		%6 Na		%9 Na			%12 Na			%15 Na		
				Temp	eratura pie	lęgnacji / ŀ	leat curing	temperatu	re, ⁰C			
Czas / Time, h	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100
24	10.7	11.1	12.0	10.5	11.8	16.3	11.9	15.0	16.9	9.1	15.0	18.2
48	10.8	11.0	10.8	13.9	15.0	15.8	16.5	12.4	12.9	16.1	12.9	12.3
72	11.4	10.6	9.2	13.8	14.2	14.7	14.8	11.1	13.2	15.1	9.3	12.0
96	11.2	10.4	9.7	15.0	13.3	13.7	13.9	10.9	10.7	14.0	9.0	11.1

Tablica 6 / Table 6

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO CA AKTYWOWANEGO NaOH, MPa FLEXURAL STRENGTH OF NaOH ACTIVATED CA FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

NaOH		%6 Na			%9 Na			%12 Na			%15 Na		
Czas / Time, h				Temp	eratura pie	elęgnacji / H	leat curing	temperatu	re, ⁰C				
	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100	
24	6.2	7.6	6.9	7.2	9.6	12.3	6.8	11.0	16.0	6.0	8.1	16.3	
48	8.0	6.5	7.3	14.4	10.1	9.5	15.7	10.1	7.7	11.3	15.6	11.3	
72	8.1	6.8	6.7	10.3	9.9	8.0	16.1	11.0	7.8	13.9	9.3	11.7	
96	7.7	7.2	5.9	9.1	9.6	8.9	11.2	10.0	9.4	13.6	10.1	10.7	

W tablicy 5 pokazano wytrzymałości na zginanie zapraw geopolimerowych z popiołu lotnego SG, aktywowanych mieszaniną NaOH i Na2SiO3. Największą wytrzymałość na zginanie równą 18,2 MPa uzyskano dla mieszanki aktywowanej 15% NaOH, dojrzewającej w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Tablica 5 pokazuje również, że wzrost temperatury twardnienia zwiększa wytrzymałość na zginanie, po 24h dojrzewania. W przypadku pielęgnacji dłuższej niż 24 godzin wzrost temperatury nie przyczynia się znacznie do zwiększenia wytrzymałości na zginanie, a w niektórych przypadkach nawet ją zmniejsza. Wydłużenie czasu utwardzania znacznie obniżyło wytrzymałość zaprawy na zginanie w wysokiej temperaturze: 80°C i 100°C i przy dużym stężeniu aktywatora, tj. 12% i 15%. Wydłużenie czasu twardnienia z 24 do 48 godzin nie przyczyniło się w znacznym stopniu do zwiększenia wytrzymałości na zginanie, podobnie jak to miało miejsce w przypadku opisanej wcześniej zaprawy geopolimerowej z popiołu SG, aktywowanego NaOH.

Wyniki badania wytrzymałości na zginanie zapraw geopolimerowych z popiołu lotnego CA aktywowanego NaOH, przedstawiono w tablicy 6. Wytrzymałość na zginanie zaprawy geopolimerowej z popiołu lotnego CA aktywowanego mieszanką NaOH i Na₂SiO₃ przedstawiono w tablicy 7. Zaprawy z popiołu lotnego CA mają nieco mniejszą wytrzymałość na zginanie niż geopolimery sporządzone z popiołu lotnego SG, niezależnie od aktywatora. Nie było wyraźnych dowodów na wpływ rodzaju aktywatora na wytrzymałość na zginanie. Autorzy określili jednak średnie wytrzymałości na zginanie przedstawione w każdej z tablic, niezależnie od stężenia aktywatora, temperatury twardnienia i czasu trwania. Wyniki są następujące: dla SG-NaOH: 12,22; dla SG-NaOH i Na₂SiO₃: 12,73, dla CA-NaOH: 9,88; dla CA-NaOH i Na₂SiO₃: 10,71 MPa. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że mieszany aktywator Density of SG fly ash geopolymer was found to be somewhat higher than that of fly ash geopolymer made of CA fly ash which is attributed to differences between the density of fly ashes.

4.2. Flexural tensile strength

Flexural strengths of SG fly ash geopolymer mortar activated by NaOH, were presented in Table 4. The highest flexural strength was 19.3 MPa, obtained for a mortar activated with 15% NaOH and cured at 100°C for 24 hours. The lowest flexural strength was 7.1 MPa, obtained for a mixture made with 6% NaOH concentration cured at 60°C for 24 hours. Table 4 also shows that an increase in curing temperature increases flexural strength after 24h of thermal curing. However, while curing time is longer than 24 hours, i.e. 48, 72 and 96 hours, an increase in temperature did not significantly influence the flexural strength, even reducing it in some cases. An increase of curing time from 24 hours to 48 hours did not much influence the flexural strength, in general. However, an increase in curing time increased the flexural strength of mortar for lower curing temperatures: 60°C and 80°C, if the mixtures were activated with lower addition of NaOH, i.e. 6% and 9%. When curing time becomes 72 hours or 96 hours; flexural strengths drop in comparison to 24 hours heat curing, particularly for high activator concentrations, i.e. 12 and 15%, and for higher curing temperature, i.e. 80°C and 100°C.

Flexural strengths of SG fly ash geopolymer mortar activated with NaOH and Na₂SiO₃ blend were presented in Table 5. It shows that the highest flexural strength was 18.2 MPa, obtained for a mortar activated with 15% NaOH and cured at 100°C for 24 hours. Table 5 also shows that an increase of curing temperature increases flexural strength for 24h curing time. However, while curing time

Tablica 7 / Table 7

 $WYTRZYMAŁOŚĆ \, \text{NA} ZGINANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO CA AKTYWOWANEGO MIESZANKĄ Na_2SiO_3 I NaOH, MParting Nachowski strukture$

FLEXURAL STRENGTH OF Na2SIO3 AND NAOH BLEND ACTIVATED CA FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

Na ₂ SiO ₃ NaOH		%6 Na			%9 Na			%12 Na			%15 Na	
Cros / Time, h				Temp	eratura pie	lęgnacji / H	leat curing	temperatu	re, ⁰C			
Czas / nime, n	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100
24	5.3	6.4	9.5	10.6	8.6	14.5	6.7	15.3	16.0	8.3	12.7	18.5
48	7.0	7.4	7.9	9.9	8.6	11.7	10.5	13.1	13.5	14.7	15.5	12.6
72	7.3	8.2	7.8	9.8	9.1	11.6	10.4	12.7	11.9	16.2	11.9	12.4
96	7.4	7.7	7.2	9.7	8.7	11.0	8.0	12.3	11.7	12.6	12.5	11.2

Tablica 8 / Table 8

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO SG AKTYWOWANEGO NaOH, MPa COMPRESSIVE STRENGTH OF NaOH ACTIVATED SG FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

NaOH		%6 Na			%9 Na			%12 Na			%15 Na	
Cree / Time h				Temp	eratura pie	lęgnacji / H	leat curing	temperatu	ıre, ⁰C			
Czas / Time, fi	60	0 80 100 60 80 100 60 80 100 60 80								80	100	
24	24.3	31.9	33.7	33.2	59.5	69.3	43.5	64.3	92.9	46.7	80.0	97.6
48	32.8	34.1	32.4	51.8	74.3	61.1	56.4	75.6	69.6	59.0	91.3	93.8
72	33.9	32.9	34.2	65.0	74.2	61.2	68.1	62.3	67.6	67.2	99.1	79.7
96	32.5	36.5	32.4	63.4	69.6	61.6	73.4	59.1	65.5	74.8	94.7	75.3

NaOH i Na₂SiO₃ daje nieco większą wytrzymałość na zginanie, niż aktywator NaOH. Ogólnie rzecz biorąc, w przypadku obu aktywatorów stwierdzono, że zwiększenie stężenia aktywatora zwiększa wytrzymałość na zginanie.

4.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie zapraw z popiołu lotnego SG aktywowanego NaOH, przedstawiono w tablicy 8. Można zauważyć, że największa wytrzymałość na ściskanie wynosiła 97,6 MPa i uzyskano ją dla mieszanki aktywowanej 15% NaOH dojrzewającej w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Najniższa wytrzymałość na ściskanie wynosiła 24,3 MPa i otrzymano ją dla zaprawy aktywowanej 6% NaOH, dojrzewającej w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Tablica 8 pokazuje również, że wzrost temperatury twardnienia zwiększa wytrzymałość na ściskanie po 24h dojrzewania. Jednak dla czasów dłuższych niż 24 godziny, tj. 48, 72 i 96 godzin, wzrost temperatury nie przyczynił się znacznie do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie, a w niektórych przypadkach nawet ją zmniejszył. Wydłużenie czasu twardnienia z 24 do 48 godzin nie przyczyniło się generalnie do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie. Wyjątkiem były zaprawy dojrzewające w temperaturze 60°C i 80°C. Gdy czas twardnienia wydłuży się do 72 godzin lub 96 godzin, zmiana wytrzymałość na ściskanie staje się mało istotna w porównaniu z pierwszymi 24 i 48 godzinami twardnienia termicznego.

Wytrzymałość na ściskanie zaprawy geopolimerowej z popiołu lotnego SG aktywowanego mieszaniną NaOH i Na₂SiO₃ przedstawiono w tablicy 9. Można zauważyć, że największa wytrzymałość na ściskanie wynosiła 84,6 MPa i uzyskano ją dla zaprawy aktyis longer than 24 hours, i.e. 48, 72 and 96 hours, an increase in temperature did not significantly influence the flexural strength, but in some cases reduced it. However, an increase of curing time significantly reduced the flexural strength of mortar at higher temperature: 80°C and 100°C for high activator concentration, i.e. 12% and 15%. An increase of curing time from 24 hours to 48 hours did not much influence the flexural strength as observed for SG geopolymer mortar, activated with NaOH reported above.

Flexural strengths of CA fly ash geopolymer mortar activated by NaOH were presented in Table 6. Flexural strengths of CA fly ash geopolymer mortar activated with NaOH and Na₂SiO₃ blend were presented in Table 7. Tables 6 and 7 show that similar findings were obtained for flexural strengths of CA fly ash geopolymer mortar mixture, as observed for SG fly ash. However, CA fly ash geopolymer mortar developed somewhat lower flexural strength than the geopolymer made with SG fly ash, regardless of activator. There was no clear evidence of the influence of activator type on flexural strength. However, the authors determined average flexural strengths presented in each table regardless of activator concentration, curing temperature, and duration. The results were SG-NaOH: 12.22, SG-NaOH and Na2SiO2: 12.73, CA-NaOH: 9.88 and SG-NaOH and Na₂SiO₃: 10.71 MPa. Based on this evidence, it can be concluded that NaOH and Na2SiO3 blended activator results in somewhat higher flexural strength than that of NaOH activator. In general, it was found for both activators that an increase in activator concentration results in higher flexural strength.

4.3. Compressive strength

The compressive strength of SG fly ash geopolymer mortar activated with NaOH was presented in Table 8. It can be seen from

Tablica 9 / Table 9

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO SG AKTYWOWANEGO MIESZANKĄ Na₂SiO₃ I NaOH, MPa COMPRESSIVE STRENGTH OF Na₂SiO₃ AND NaOH BLEND ACTIVATED SG FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

Na ₂ SiO ₃ NaOH		%6 Na			%9 Na			%12 Na			%15 Na	
Czas / Timo, h				Temp	eratura pie	elęgnacji / H	leat curing	temperatu	ıre, ⁰C			
Czas / Time, T	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100
24	26.3	31.2	41.1	41.4	57.6	73.1	37.3	58.6	66.8	14.6	74.6	84.6
48	32.4	33.8	40.3	66.3	80.3	70.6	61.7	71.2	62.3	64.3	73.9	71.0
72	31.3	32.4	35.1	74.9	70.1	65.8	61.2	47.8	61.1	69.9	50.3	67.7
96	30.3	29.0	36.8	77.9	69.1	67.8	60.6	54.1	58.4	74.6	48.5	64.2

Tablica 10 / Table 10

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO CA AKTYWOWANEGO NAOH, MPa

COMPRESSIVE STRENGTH OF NAOH ACTIVATED CA FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

NaOH		%6 Na		%9 Na			%12 Na			%15 Na		
				Temp	eratura pie	lęgnacji / ł	leat curing	temperatu	ure, ⁰C			
Czas / Time, h	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100
24	25.8	33.9	29.4	27.4	47.9	46.9	21.0	60.8	81.4	18.6	50.8	100.7
48	31.7	32.1	29.2	46.7	46.5	44.4	52.2	61.6	64.2	45.5	80.1	78.2
72	32.8	32.8	29.6	52.8	46.9	44.5	66.2	59.9	61.8	59.6	95.2	72.9
96	32.1	29.1	23.4	46.8	43.8	42.2	74.0	59.7	60.3	59.9	84.1	72.8

Tablica 11 / Table 11

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAWY GEOPOLIMEROWEJ Z POPIOŁU LOTNEGO CAAKTYWOWANEGO MIESZANKĄ NA₂SIO₃ I NAOH, MPa COMPRESSIVE STRENGTH OF NA₂SIO₃ AND NAOH BLEND ACTIVATED CA FLY ASH GEOPOLYMER MORTAR, MPa

Na ₂ SiO ₃ NaOH		%6 Na	-	%9 Na			%12 Na					
				Temp	eratura pie	lęgnacji / ł	leat curing	temperatu	ıre, ⁰C			
Czas / Time, h	60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100
24	24.8	34.6	26.5	44.7	54.7	55.0	35.1	50.4	72.1	24.6	51.1	74.5
48	35.1	35.2	26.7	51.8	47.9	53.0	42.7	70.3	68.5	48.4	70.8	54.9
72	36.3	39.7	26.0	50.0	52.3	55.2	50.9	65.3	54.0	58.5	69.9	55.1
96	34.2	34.0	25.9	48.2	46.6	52.2	41.3	56.1	54.3	64.6	61.0	51.8

wowanej 15% NaOH, dojrzewającej w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Najmniejsza wytrzymałość na ściskanie wynosiła 26,3 MPa i oznaczono ją dla zaprawy aktywowanej 6% NaOH twardniejącej w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Wydłużenie czasu pielęgnacji w wyższej temperaturze miało podobny wpływ na wytrzymałość na ściskanie zapraw z popiołu SG, jak w przypadku zapraw z popiołu CA.

Wytrzymałość na ściskanie zapraw z popiołu lotnego CA aktywowanych NaOH przedstawiono w tablicy 10, zaś aktywowanych mieszaniną NaOH i Na₂SiO₃ w tablicy 11. Uzyskane wyniki wskazują na to, że wytrzymałość na ściskanie zapraw z popiołu lotnego CA były podobne jak popiołu lotnego SG. Zaprawy z popiołu lotnego CA miały nieco mniejszą wytrzymałość na ściskanie niż geopolimer z popiołu lotnego SG, niezależnie od aktywatora. Nie było wyraźnych dowodów na wpływ rodzaju aktywatora na wytrzymałość na ściskanie. Autorzy obliczyli średnie wytrzymałości na ściskanie przedstawione w każdej z tablic, niezależnie od stężenia aktywatora, temperatury twardnienia i czasu trwania. Wyniki wynosiły odpowiednio: 60,27, 55,71, 50,83 i 48,68 MPa. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że aktywator mieszany NaOH i Na₂SiO₃ daje nieco mniejszą wytrzymałość na ściskanie niż aktywator NaOH. Ogólnie rzecz biorąc, w przypadku obu aktywatorów zwiększenie stężenia aktywatora zwiększa wytrzymałość na ściskanie. Można stwierdzić, że udało się w badaniach uzyskać założoną wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 100 MPa. Ponad połowa mieszanek geopolimerowych uzyskała wytrzymałość na ściskanie większą niż 50 MPa, co można uznać za dobry wynik.

Table 8 that the highest compressive strength was 97.6 MPa, obtained for a mortar activated with 15% NaOH and cured at 100°C for 24 hours. The lowest compressive strength was 24.3 MPa, obtained for mortar activated with 6% NaOH concentration, cured at 60°C for 24 hours. Table 8 also shows that an increase in curing temperature increases compressive strength for 24h curing time. However, while curing time is longer than 24 hours, i.e. 48, 72, and 96 hours, an increase of temperature did not significantly contribute to compressive strength, but reduced it in some cases. An increase of curing time from 24 hours to 48 hours did not much contribute to compressive strength, in general. However, an increase of curing time increased the compressive strength of mortar for lower curing temperatures: 60°C and 80°C. When curing time becomes 72 hours or 96 hours; contribution to compressive strengths becomes insignificant, in comparison to 24 and 48 hours of heat curing.

Compressive strengths of SG fly ash geopolymer mortar activated with NaOH and Na₂SiO₃ blend were presented in Table 9. It can be seen from Table 9 that the highest compressive strength was 84.6 MPa, obtained for mortar activated with 15% NaOH and cured at 100°C for 24 hours. The lowest compressive strength was 26.3 MPa, obtained from a mixture made with 6% NaOH concentration, cured at 60°C for 24 hours. Extending the temperature curing time had a similar effect on the compressive strength of SG mortars as in the case of CA mortars.

Compressive strengths of CA fly ash geopolymer mortar activated with NaOH were presented in Table 10. Compressive strengths of CA fly ash geopolymer mortar activated with NaOH and Na₂SiO₃ blend were presented in Table 11. Table 10 and Table 11 show

5. Wnioski

- Gęstość zaprawy geopolimerowej z popiołu lotnego aktywowanego zasadami była rzędu 2 g/cm³.
- Gęstość stwardniałych geopolimerów zwiększała się wraz ze zwiększeniem dodatku sodu. Wzrost temperatury i czasu pielęgnacji w podwyższonej temperaturze powoduje zmniejszenie gęstości zaprawy.
- Zwiększenie dodatku sodu lub wyższa temperatura dojrzewania zwiększają wytrzymałość badanych zapraw na zginanie i ściskanie.
- Aktywator w postaci NaOH w ilości 15% masy popiołu aktywował oba badane popioły lotne, dając bardzo dużą wytrzymałość na ściskanie i zginanie rzędu odpowiednio 100 MPa i 20 MPa, po utwardzeniu w temperaturze 100°C, przez 24 godziny.
- Mieszanina krzemianu sodu i wodorotlenku sodu pozwoliła również uzyskać duże wytrzymałości, jednak mniejsze niż sam NaOH.
- W przypadku twardnienia termicznego w niskiej temperaturze, tj. 60°C, wytrzymałość na ściskanie zwiększa się wraz z wydłużeniem czasu pielęgnacji w podwyższonej temperaturze.
 W przypadku pielęgnacji w wysokiej temperaturze, tj. 100°C, 24-godzinny czas twardnienia jest odpowiedni do uzyskania dużej wytrzymałości na ściskanie, zaś jego wydłużenie powodowało zmniejszenie wytrzymałości.
- Zaprawa geopolimerowa z popiołu lotnego, aktywowana 15% NaOH w stosunku do masy popiołu, twardnienia w temperaturze 100°C przez 24 godziny, wykazała około 18% zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych w porównaniu ze zwykłą zaprawą cementową z cementu portlandzkiego. Emisja CO₂ zwiększała się wraz z wydłużaniem się czasu twardnienia w wyższej temperaturze.

Podziękowania

Przedstawione badania były wspierane finansowo przez Radę Badań Naukowo-Technicznych Turcji [TUBITAK w ramach Projektu nr: 115M171] oraz Jednostkę Koordynacji Projektów Badań Naukowych Uniwersytetu w Erciyes, nr projektu BAP: FDK-2014-5613. Autorzy dziękują organizacji TUBITAK i Uniwersytetowi w Erciyes.

Literatura / References

 G. Görhan, E. Kahraman, M.S. Baspinar, I. Demir, Fly Ash Part I: Formation, Classification and Usage Areas. Electr. J. Build. Techn. 2, 85-94 (2008).
I. Kara, Evaluation of Seyitomer Fly Ash as Different Building Materials. Master's Thesis, Eskisehir Osmangazi University, Institute of Science and Technology, Eskisehir, 2008.

3. M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, A review on emission analysis in cement industries. Renew. Sust. Energ. Rev. **15**, 2252–2261, (2011).

4. X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class-C fly ash geopolymer. Cem. Concr. Comp. **32**, 142–147, (2010).

that similar results were obtained for compressive strengths of CA fly ash geopolymer mortar mixture as found for SG fly ash. However, CA fly ash geopolymer mortar developed somewhat lower compressive strength than that of geopolymer made with SG fly ash, regardless of activator. There was no clear evidence on the influence of activator type on compressive strength. However, the authors determined the average compressive strength presented in each table regardless of activator concentration, curing temperature, and duration. The results were 60.27, 55.71, 50.83, and 48.68 MPa. Based on this findings, it can be commented that NaOH and Na₂SiO₃ blend activator results in somewhat lower compressive strength than that of NaOH activator. In general, it was found for both activators that an increase in activator concentration result in higher compressive strength. It can be concluded that this study has achieved its target that was compressive strength of 100 MPa. More than half of the geopolymer mixtures developed compressive strength higher than 50 MPa, which can be considered high strength.

5. Conclusions

- The density of alkali-activated fly ash geopolymer mortar was in the order of 2 g/cm³.
- The density of geopolymers increased with an increase in sodium amount. An increase in heat curing temperature and heat curing duration results in a lower density of mortar.
- Increase in sodium addition or higher heat curing temperature results in higher flexural and compressive strength.
- NaOH added in the amount of 15% activated both fly ashes, cured at 100°C for 24 hours, and developed very high compressive strength and flexural strength, in the order of 100 MPa, and 20 MPa, respectively.
- Sodium silicate and sodium hydroxide blend activation results in high strength, but lower than that of samples activated with NaOH only, when cured at 100°C temperature for 24 hours curing time.
- For low heat temperature curing, i.e. 60°C, compressive strength increases by increasing heat curing duration, however, at high heat curing temperature, i.e. 100°C, 24 hours curing duration is found to be adequate to develop high compressive strength. When heat curing duration exceeds 24 hours for high temperature curing at 100°C, reduction in compressive strength was found.
- Fly ash geopolymer mortar made with 15% NaOH concentration cured at 100°C for 24 hours indicated an approximately 18% reduction in greenhouse gas emissions compared with ordinary Portland Cement mortar. However, CO₂ emissions increased with increasing heat curing time.

5. H. Kühl, Zement-Chemie: Die Erhärtung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel (Vol. 3). Verlag Technik, 1951.

6. V.D. Glukhovsky, Soil silicates: their properties, technology and manufacturing and fields of application. DTech. Sc. Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine, 1965.

7. J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications. 4th ed. J. Davidovits.–Saint-Quentin, France, 2015.

8. The University of Queensland, World first structural use of Earth friendly concrete, https://gci.uq.edu.au/world-first-structural-use-of-earth-friendly-concrete, 2020.

9. R.M. Hamidi, Z. Man, K.A. Azizli, Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer. Proc. Eng. **148**, 189-193, (2016).

10. E.B. Görür, Investigate the Strength and Durability Characteristics of Fly Ash Geopolymer Concrete with Alkali, PhD Thesis, Erciyes University Institute of Science and Technology, Kayseri, 2015.

11. M. Kaya, Examination Of Mechanical And Durability Properties Of Various Types Of Fly Ash Produced By Using Alkali Activated Mortars, PhD Thesis, Sakarya University Institute of Science and Technology, Sakarya, 2016.

12. Y.H. Leong, D.E.L. Ong, J.G. Sanjayan, A. Nazari, The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer. Constr. Build. Mater. **106**, 500-511, (2016).

13. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. Cem. Concr. Res. **35**, 1984-1992, (2005).

14. A.I.I. Helmy, Intermittent curing of fly ash geopolymer mortar, Constr. Build. Mater. **110**, 54-64, (2016).

15. G.S. Ryu, Y.B. Lee, K.T. Koh, Y.S. Chung, The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. Constr. Build. Mater. **47**, 409–418, (2013).

16. G. Görhan, G. Kürklü, The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures, Compos. B. Eng. **58**, 371–377, (2014).

17. L.N. Assi, E. Deaver, M.K. Elbatanouny, P. Ziehl, Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete, Constr. Build. Mater. **112**, 807-815, (2016).

 K. Vijai, R. Kumutha, B.G. Vishnuram, Effect of Types of Curing on Strength of Geopolymer Concrete. Int. J. Phys. Sci. 5, 1419-1423, (2010).
A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa, Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. J. Hazard. Mater. 168, 44-50, (2009).

20. A.M.M.A. Bakri, H. Mohammed, H. Kamarudin, I.K. Niza, Y. Zarina, Review on Fly Ash-Based Geopolymer Concrete Without Portland Cement, J. Eng. Techn. Res. **3**, 1, 1-4, (2011).

21. TS EN 196-1., Method of Testing Cement – Part 1: Determination of Strength, TSE, Ankara, 2009.

22. TS EN 1008, Concrete mixed water- Conformity assessment rules for water, concrete mixed water, sampling, experiments and water recovered from operations in the concrete industry, TSE, Ankara, 2003.

23. L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO_{2-e}) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. Constr. Build. Mater. **43**, 125-130, (2013).

24. İ.İ. Atabey, Investigation Of Durability Properties Of F Class-Fly Ash Geopolymer Mortar, PhD Thesis, Erciyes University Institute of Science and Technology, Kayseri, Turkey, 2017.

25. ASTM C642-13., Standard Test Method forDensity, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, Annual Book of ASTM Standards, 2013.

26. TS EN 1015-11, Mortar Testing Method. Part 11: Measurement of Compressive and Flexural Tensile Strength of Mortar, TSE, Ankara, 2000.

Acknowledgment

This research was supported financially by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK under the Project No: 115M171) and Scientific Research Projects Coordination Unit of Erciyes University (BAP Project No: FDK-2014-5613). Authors thank to TUBITAK and Erciyes University.