

**Prof. Jan Deja, mgr inż. Beata Antosiak**

Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza

## **Stopień zaawansowania reakcji popiołu lotnego w alkalicznie aktywowanych spoiwach popiołowych**

### **Degree of progress of the fly ash reaction in alkali-activated fly-ash binders**

#### **1. Wstęp**

Do produkcji energii elektrycznej i ciepłej w Polsce wykorzystuje się przede wszystkim węgiel kamienny i brunatny. Paliwa te są poddawane procesowi spalania w elektrowniach i elektrociepłowniach, podczas którego powstają duże ilości odpadów produkcyjnych, w postaci popiołów lotnych. Ze względu na wzrastające zapotrzebowanie na energię elektryczną i ciepłą wzrasta również ilość powstających popiołów lotnych, których utylizacja stanowi problem dla elektrowni czy elektrociepłowni. Jedną z możliwości rozwiązania tego zagadnienia jest wykorzystanie tych odpadów do produkcji materiałów wiążących, zawierających popiół lotny zamiast cementu. Takie rozwiązanie daje wiele korzyści zarówno ekonomicznych jak i ekologicznych.

Zastąpienie cementu popiołem lotnym wiąże się ze znacznymi korzyściami finansowymi. Popiół lotny jest zdecydowanie tańszym surowcem w porównaniu do klinkieru portlandzkiego, stosowanego do produkcji cementu portlandzkiego. Mniejsze jest również zużycie energii, ponieważ do produkcji cementu klinkier jest prażony w 1450°C, co pociąga za sobą duże koszty. Emisja dwutlenku węgla w procesie produkcji klinkieru jest również wysoka; na 1 kg wyprodukowanego klinkieru przypada około 1 kg CO<sub>2</sub>. Wprowadzone przez Unię Europejską ograniczenia emisji dwutlenku węgla dodatkowo zachęcają do prac nad materiałami wiążącymi zawierającymi możliwie małą ilość klinkieru. Jednym z materiałów, którym można go zastąpić jest właśnie popiół lotny.

#### **1. Introduction**

In Poland, electricity and heat are produced mainly from hard coal and lignite. These fuels are burned at power plants and combined heat and power plants, during which process a lot of production waste in the form of fly ash is produced. Due to the growing demand for electricity and heat, the quantity of fly ash produced is also increasing, and its disposal constitutes a problem for the power or combined heat and power plant. One solution to this problem is to use this waste to produce binders containing fly ash instead of cement. Such a solution has many advantages, both economic and environmental.

Replacing cement with fly ash yields certain financial benefits. Fly ash is a clearly cheaper raw material than Portland clinker used to produce Portland cement. The consumption of energy is also lower because, to produce cement, clinker has to be fired at 1,450°C, and this brings about additional cost. CO<sub>2</sub> emissions in the clinker production process are very high: about 1 kg of CO<sub>2</sub> per 1 kg of clinker produced. Carbon emission limits introduced by the European Union give an additional incentive to work on binder materials containing as little clinker as possible. One material that can replace it is fly ash.

The use of fly ash to produce mineral binders has many benefits which go hand in hand with sustainable development. Studying the impact of various factors on the course of reactions of fly ash

Zastosowanie popiołów lotnych do produkcji spoiw mineralnych niesie ze sobą wiele korzyści, które są zgodne ze strategią „zrównoważonego rozwoju”. Badając wpływ różnych czynników na przebieg hydratacji popiołu lotnego w układach zawierających dodatek alkaliów, można uzyskać szereg informacji potrzebnych do produkcji spoiw opartych na popiołach lotnych (1-4).

### **1.1. Spoiwa aktywowane alkalicznie**

Spoiwa aktywowane alkalicznie pojawiły się jako alternatywa dla spoiw opartych na cemencie portlandzkim. Należą do nich głównie spoiwa żużlowo-alkaliczne, które są mieszaniną mielonego żużla i aktywatora alkalicznego. Aktywator jest najczęściej dodawany w trakcie mieszania składników zaczynu, zaprawy lub betonu. Spoiwa te są modyfikowane za pomocą niewielkich ilości popiołu lotnego, klinkieru portlandzkiego, metakaolinitu lub pyłów krzemionkowych.

### **1.2. Historia spoiw aktywowanych alkalicznie**

Podstawy aktywacji alkalicznej granulowanych żużli wielkopieczowych zostały opracowane już w 1907 roku przez Kühla (5, 6). Dalsze badania nad tym zagadnieniem prowadził Purdon (7) w 1940 roku, jednak dopiero Głuchowski rozwinął na większą skalę technologię spoiw żużlowo-alkalicznych. Na podstawie składu chemicznego spoiwa, wyróżnił on układy:  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (8-10).

W Polsce, na początku lat siedemdziesiątych, badania nad takimi spoiwami rozpoczęli Derdacka i Małolepszy (11). W 1977 roku, w Zakładzie Materiałów Wiążących i Betonów Międzyresortowego Instytutu Materiałów Budowlanych i Ogniotrwałych AGH podjęto badania nad uzyskaniem spoiwa wiążącego bez dodatku cementu, a zawierającego popiół lotny (12). Badano przede wszystkim reakcje aktywnych składników popiołu z roztworami alkalicznymi. Spoiwo złożone z popiołu lotnego otrzymywano w wyniku reakcji składników popiołu z roztworem wodorotlenku sodu w warunkach niskoprężnego naparzenia. Wykonane z tego spoiwa elementy betonowe o małych wymiarach, na przykład płyty chodnikowe i obrzeża, które zostały ułożone zaraz po niskoprężnym naparzeniu, nie wykazywały żadnych uszkodzeń po półrocznej eksploatacji.

Zainteresowanie spoiwami żużlowo-alkalicznymi zaczęło gwałtownie wzrastać na świecie i zaczęto je badać między innymi w USA, Kanadzie, Australii i Holandii (8). W 1981 roku, Davidovits (13) poprzez wymieszanie alkaliów z wypaloną mieszaniną kaolinitu, dolomitu oraz kamienia wapiennego otrzymał spoiwo, które nazwał „geopolimer”. Nazwa tego spoiwa wynikała z występowania w nim faz zawierających elementy struktury łańcuchowej i została po raz pierwszy użyta przez Głuchowskiego (14). Należał on do odkrytego przez Głuchowskiego układu  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

W 1986 roku Malek identyfikował materiały z grupy alkalicznie aktywowanego spoiwa z matrycą powstającą podczas wiązania pewnych odpadów radioaktywnych. Natomiast Roy i Langton, w 1989 roku, podkreślili pewne analogie tego rodzaju spoiw z uzyskiwanymi w starożytności betonami (8). W 1994 Krivenko wykazał, że

in alkali-activated systems can provide knowledge necessary to produce fly ash-based binders (1-4).

### **1.1. Alkaline activation of binders**

Alkali-activated binders have been developed as an alternative to those containing Portland cement. These include mainly slag-alkaline binders which are mixtures of ground slag and an alkaline activator. The activator is usually added when the ingredients of the grout, mortar or concrete are mixed. These binders are modified using small quantities of materials including fly ash, Portland clinker, metakaolin or silica fume.

### **1.2. History of alkali-activated binders**

The basics of alkaline activation of granulated blast furnace slag had already been presented 1907 by Kühn (5, 6). Further research on this subject was conducted in 1940 by Purdon (7), but it was only Glukhovskiy who significantly pushed the technology of slag-alkaline binders forward. Based on the composition of input binder materials, he distinguished the following systems:  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (8-10).

In Poland, Derdacka and Małolepszy started research on such binders in early 1970s (11). In 1977, at the Binding Materials and Concrete Department, Trans-Ministry Institute of Construction and Fire-Resistant Materials, the AGH University of Science and Technology, research was undertaken to develop a cement-free setting binder containing fly ash (12). The foundation for this research was the reaction between active fly ash and alkaline solutions. A cement-free binder containing fly ash was produced as a result of treating the fly ash with a solution of sodium hydroxide in the conditions of low-pressure steaming. Small elements made with this binder, like pavement slabs and curbs laid right after low-pressure steaming, exhibited no damage after 18 months of use.

The interest in slag-alkaline binders started growing rapidly and research on them started in countries including the US, Canada, Australia and the Netherlands (8). In 1981, Davidovits (13) blended alkalis with a fired mix of kaolinite, dolomite and limestone to obtain a binder he named a “geopolymer”. The name of this binder was due to its polymer structure and first time was proposed by Głuchowski (14). This belonged to the  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system discovered by Glukohovski.

In 1986, Malek identified materials belonging to the group of alkali-activated cement in which a matrix formed while binding certain radioactive waste. In 1989, Roy and Langton demonstrated certain analogies between this type of material and ancient concrete types (8). In 1994, Krivenko proved that alkalis and alkaline metal salts, just like silicates, aluminates and aluminosilicates, are capable of reacting in an alkaline water environment if the concentration of alkalis is high enough. This type of reaction occurs with dehydrated clay-like minerals and with natural or artificial aluminosilicate glass, which contain no calcium. Hydrated aluminosilicates of alkalis are produced, and are analogous to natural zeolites (9).

krzemiany, gliniary i glinokrzemiany wykazują zdolność do reakcji w wodnym środowisku alkalicznym, gdy stężenie alkaliów jest wystarczające. Tego rodzaju oddziaływanie zachodzi z minerałami ilastymi po dehydroksylacji, czy też ze szkłem glinokrzemianowym pochodzenia naturalnego i sztucznego, w którym nie występuje wapń. Powstają wówczas uwodnione glinokrzemiany sodu i potasu, które wykazują pewne analogie do naturalnych zeolitów (9).

### 1.3. Cel badań

Celem pracy było zbadanie stopnia zaawansowania reakcji popiołu lotnego w układach aktywowanych alkalicznie oraz zbadanie wpływu różnych czynników na przebieg tego procesu. Badania zostały przeprowadzone na dwóch rodzajach popiołu lotnego krzemionkowego; pierwszy pochodził z elektrowni A, natomiast drugi z elektrowni B. Oba popioły były aktywowane dodatkami krzemianu sodu i wodorotlenkiem sodu lub potasu. Przygotowane z takich spoiw zaczyny dojrzewały w dwóch różnych warunkach:

- 1) połowa próbek dojrzewała w 20°C,
- 2) połowa próbek dojrzewała przed pierwsze 24 godziny w 60°C, a następnie w 20°C.

## 2. Materiały oraz przygotowanie próbek

### 2.1. Materiały

Materiały użyte do badań:

- popioły lotne z elektrowni A i B,
- aktywatory:
  - krzemian sodu,
  - wodorotlenek sodu,
  - wodorotlenek potasu,

Do sporządzania zaczynów stosowano wodę zdemineralizowaną.

Próbki do oznaczania stopnia przemiany popiołów przygotowano przez przemywanie acetonem w celu zatrzymania procesu hydratacji.

#### 2.1.1. Popioły lotne z elektrowni A oraz B

Do przygotowywanych spoiw zastosowano popioły lotne A oraz B, przy czym miały one dwie różne powierzchnie właściwe (około 400 i 600 m<sup>2</sup>/kg):

Popiół A:

- 397 m<sup>2</sup>/kg (~400 m<sup>2</sup>/kg),
- 603 m<sup>2</sup>/kg (~600 m<sup>2</sup>/kg).

Popiół B:

- 412 m<sup>2</sup>/kg (~400 m<sup>2</sup>/kg),
- 592 m<sup>2</sup>/kg (~600 m<sup>2</sup>/kg).

Skład chemiczny popiołów przedstawiono w tablicy 1.

Gęstość popiołu lotnego A wynosiła 2,51 g/cm<sup>3</sup>, natomiast popiołu lotnego B 2,56 g/cm<sup>3</sup>.

### 1.3. Research purpose

The purpose of this research project was to analyse the degree to which fly ash reacts in alkali-activated systems and to identify the influence of individual parameters on the reaction degree. Research work was carried out on two types of silica fly ash. The first came from power plant A, the second from power plant B. Both fly ashes were activated with sodium silicate and sodium or potassium hydroxide. The samples prepared were cured in two different conditions:

- 1) half of the samples were cured at 20°C;
- 2) the other half of the samples were cured at 60°C for the first 24 hours, and then at 20°C.

## 2. Materials and sample preparation

### 2.1. Materials

For the binders preparation fly ashes A and B were used:

- fly ashes from power plants A and B;
- activators:
  - sodium silicate;
  - sodium hydroxide;
  - potassium hydroxide;

For the paste preparation demineralised water was used.

The hydration process of the pastes was stopped by washing in acetone.

#### 2.1.1. Fly ash from power plants A and B

Fly ash A and B was used to prepare the binder. Each fly ash had two specific surfaces:

Fly ash A

- 3.970 cm<sup>2</sup>/g (~400 m<sup>2</sup>/kg),
- 6.030 cm<sup>2</sup>/g (~600 m<sup>2</sup>/kg).

Fly ash B

- 4.120 cm<sup>2</sup>/g (~400 m<sup>2</sup>/kg),
- 5.920 cm<sup>2</sup>/g (~600 m<sup>2</sup>/kg).

The chemical composition of fly ash A and B is presented in Table 1.

Fly ash A had the density of 2.51 g/cm<sup>3</sup>, and fly ash B of 2.56 g/cm<sup>3</sup>.

The phase composition of fly ash A and B is presented in Tables 2 and 3.

### 2.2. Sample preparation

The first step in sample preparation was to produce the activator. A specified quantity of water and sodium silicate was mixed using a magnetic agitator for 5 minutes. Then sodium or potassium hydroxide was added to the solution, which was mixed until the contents dissolved. At the next stage, the prepared activator was

Skład fazowy popiołów lotnych A i B przedstawiono w tablicach 2 i 3.

## 2.2. Przygotowanie próbek

Przygotowanie zaczynów rozpoczęto od sporządzenia aktywatora. Określoną ilość wody oraz krzemianu sodu uśredniono za po

mocą mieszadła magnetycznego przez 5 minut. Następnie do roztworu wprowadzono wodorotlenek sodu lub potasu i mieszano do rozpuszczenia składników. Następnie, tak przygotowany aktywator dodawano do określonej ilości popiołu lotnego i mieszano przez 4 minuty, do otrzymania jednorodnego zaczynu. Z zaczynów formowano próbki o wymiarach: 10 mm x 10 mm x 100 mm. Połowa próbek dojrzewała w 20°C, natomiast druga połowa próbek dojrzewała najpierw przez 24 godziny w 60°C, a następnie w 20°C. Próbki przechowywano w plastikowych pojemnikach, w komorze klimatycznej, w której utrzymywano wilgotność względną większą niż 95%. Skład próbek przedstawiono w tablicy 4.

W celu zbadania wpływu ilości aktywatora na stopień zaawansowania reakcji w przypadku popiołu A, przygotowano próbki o większej zawartości wodorotlenku sodu. Skład tych próbek podano w tablicy 5.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW LOTNYCH A ORAZ B (15)  
CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH A AND B (15)

Składnik Component	Zawartość w popiele lotnym Concentration in fly ash	
	A, %	B, %
straty prażenia / LOI, 1050°C	2,79	5,08
SiO <sub>2</sub>	47,30	52,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,50	25,00
TiO <sub>2</sub>	1,38	1,29
MnO	0,06	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,79	5,50
CaO	7,34	5,18
MgO	2,31	1,84
K <sub>2</sub> O	1,46	1,28
Na <sub>2</sub> O	0,59	0,45
SO <sub>3</sub>	0,29	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,77	1,08

added to a specific quantity of fly ash and mixed for 4 minutes until a homogenous grout was obtained. The grout was used to form samples with the dimensions of: 10 mm x 10 mm x 100 mm. Half of the samples were cured at 20°C until testing, the other half were

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY POPIOŁÓW (15)

PHASE COMPOSITION OF FLY ASH (15)

Skład fazowy Phase composition	Popiół/Fly ash A	Popiół/Fly ash B
Główne fazy Main phases	Część amorficzna (głównie szkło) Amorphous part (mainly glass and probably carbon)	Część amorficzna (głównie szkło) Amorphous part (mainly glass and probably carbon)
Fazy o mniejszym udziale Smaller proportion phases	Mullit, kwarc/Mullite, quartz	Mullit, kwarc/Mullite, quartz
Śladowe fazy Trace phases	Belit, megnetyt, hematyt, peryklaz, wolne wapno, anhydryt Belite, magnetite, hematite, periclase, free lime, anhydrite	Belit, megnetyt, hematyt, peryklaz, wolne wapno, anhydryt, rutil Belite, magnetite, hematite, periclase, free lime, anhydrite, rutile

Tablica 3 / Table 3

IŁOŚCIOWA ZAWARTOŚĆ FAZ (METODA RIETVELDA) (15).

QUANTITATIVE PHASE CONTENT (ACCORDING TO THE RIETVELD METHOD) (15)

Próbka Sample	Zawartość faz / Phase content, %											
	Amorficzna* Amorphous*	Krystaliczne fazy / Crystalline phases										
		Qz	Mul	C <sub>2</sub> S	Mga	Hem	C	M	Cc	AH	Ru	Σ
Popiół lotny Fly ash A	58,9	9,8	25,1	1,1	1,4	0,8	1,1	0,9	-	0,6	0,3	41,1
Popiół lotny Fly ash B	60,6	13,3	20,3	2,4	1,4	0,6	0,1	0,3	0,8	-	0,1	39,4

\* szkło/glass

Zastosowane oznaczenia faz krystalicznych:

kwarc – Qz, mullit – Mul, belit – C<sub>2</sub>S, megnetyt – Mga, hematyt – Hem, wolne wapno – C, peryklaz – M, kalcyt – Cc, rutil – Ru

Crystalline phase symbols used:

quartz – Qz, mullite – Mul, belite – C<sub>2</sub>S, magnetite – Mgh, hematite – Hem, free lime – C, periclase – M, calcite – Cc, rutile – Ru

Tablica 4 / Table 4

## SKŁAD PRÓBEK

## SAMPLE COMPOSITION

Popiół lotny Fly ash	Stosunek wody do spoiwa Water/binder ratio	Zawartość / Content		
		popiołu lotnego, fly ash, %	krzemianu sodu, sodium silicate, %	NaOH lub KOH, NaOH/KOH content, %
A	0,25	86	10	4
B	0,25	86	10	4

Tablica 5 / Table 5

## SKŁAD DODATKOWYCH PRÓBEK O ZWIĘKSZONEJ ZAWARTOŚCI NAOH

## COMPOSITION OF ADDITIONAL SAMPLES WITH A HIGHER NAOH CONTENT

Popiół lotny Fly ash	Powierzchnia właściwa Specific surface, m <sup>2</sup> /kg	Stosunek wody do spoiwa Water/binder ratio	Zawartość / Content		
			popiołu lotnego, fly ash, %	krzemianu sodu, sodium silicate, %	NaOH, %
A	400	0,25	83	10	7
	600		83	10	7
	400		80	10	10
	600		80	10	10

**2.3. Przebieg badań**

Sposób postępowania, w celu zbadania stopnia zaawansowania reakcji, był następujący: próbki zaczynu rozdrabniano w moździerzu i przerywano hydratację zanurzając je w acetonie na jedną godzinę. Następnie, próbki suszono w 105°C przez 30 minut. Po wysuszeniu, próbki ponownie ucierano w moździerzu i przesiewano przez sito o oczku 63 µm. Przesianą próbkę uśredniano poprzez mieszanie jej w małych pojemnikach z 10 kulkami porcelanowymi przez 1 minutę. W kolejnym kroku odważano 1g próbki i mieszano z wodą demineralizowaną i kwasem chlorowodorowym (1:20 HCl) przez godzinę. Tak przyrządzoną zawiesinę przesączono przez filtr o średnicy porów 2µm, a osad przemywano wodą demineralizowaną, aż do uzyskania neutralnego pH. Następnie, filtr razem z osadem umieszczono w platynowym tyglu i prażono w 1050°C przez 1 godzinę. Pozostały osad ważono. Taki przebieg doświadczenia był stosowany przez Criado i in. (17).

**3. Wyniki badań i dyskusja****3.1. Metody**

Pierwszą serię doświadczeń wykonano zgodnie z metodą opisaną w pracy Granizo i in. (16). Metoda ta opiera się na założeniu, że produkty reakcji rozpuszczają się w kwasie solnym, natomiast nieprzereagowany popiół stanowi nierozpuszczalną pozostałość.

Pierwszym krokiem w tej metodzie było rozdrobnienie próbki w moździerzu i przesianie przez sito o boku oczka kwadratowego 63 µm. Następnie odważano 1 gram przesianej próbki, przenoszono do kolby i dodawano 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego. Otrzymaną zawiesinę mieszano za po-

cured at 60°C for the first 24 hours and then at 20°C until testing. Samples were kept in plastic containers in a climatic chamber in which the relative humidity exceeded 95%. The sample composition is presented in Table 4.

In order to test the influence of the quantity of activator on the reaction degree for fly ash A, two samples with a higher sodium hydroxide content were prepared. The composition of these samples is presented in Table 5.

**2.3. Research procedure**

The first stage in analysing the reaction degree was to grind the grout sample and soak it in acetone for 1 hour. Then the ground sample was dried at 105°C for 30 minutes. The next step was to grind the sample in a mortar and sift it through a sieve with a 63 µm. The sifted sample was homogenised by being mixed in small containers with balls for 1 minute. Then 1g of the sample was weighed and mixed with demineralised water and hydrochloric acid (1:20 HCL) for one hour. A solution so prepared was strained through a filter with a 2 µm pore diameter and the deposit was rinsed with demineralised water until the neutral pH was achieved. The filter with the deposit was then placed in a platinum crucible and baked at 1050°C for 1 hour. The remaining deposit was weighed (17).

**3. Results and discussion****3.1. Research methods**

The initial research was conducted using the method described in the article by M. L. Granizo (16). This method is based on the assumption that reaction products are soluble in hydrochloric acid, whereas unreacted fly ash is insoluble.



mocą mieszadła magnetycznego przez 15 minut, a następnie sączono przy użyciu pompy próżniowej. Sączek wraz z osadem umieszczano w platynowym tyglu i prażono w piecu w temperaturze 1050°C przez 1 godzinę. Po wyprażeniu, tygla wraz z osadem ważono otrzymując jako wynik masę nieprzereagowanego popiołu lotnego (16).

Uzyskiwane wyniki budziły jednak poważne wątpliwości wykonujących doświadczenie związane głównie ze znaczną ilością najdrobniejszych frakcji popiołu lotnego w badanych przesączach. W tej sytuacji zastosowano poprawioną przez autorów niniejszej pracy wersję metody opisaną przez Criado i in. (17).

W przeciwieństwie do pierwotnej metody, w zmodyfikowanej wersji, reakcję zatrzymano za pomocą acetonu, a próbki wysuszono przez 30 minut w 105°C, przed ich rozdrobnieniem w moździerzu. W przyjętej ostatecznie metodzie, czas mieszania próbki z wodą i kwasem solnym wydłużono z 15 minut do 3 godzin. Kolejną modyfikacją metody polegała na zmniejszeniu stężenia kwasu solnego. Pierwotnie, stosunek wody do kwasu solnego wynosił 1:10, a po wprowadzonej zmianie wynosił 1:20. Zmieniono również stosowane sączki; w zaproponowanej przez autorów metodzie zastosowano sączki o wielkości porów równej 2µm. Dodatkowo, osad podczas sączenia przemywano wodą demineralizowaną.

Stopień hydratacji popiołu w próbkach zaczynów obliczono ze wzoru:

$$\alpha = \frac{M_s \cdot 0,86 - (M_r \cdot Cf)}{M_s \cdot 0,86} \cdot 100\%$$

$\alpha$  – stopień zaawansowania reakcji, %,

$M_s$  – początkowa masa próbki, g,

0,86 – zawartość popiołu lotnego (próbka zawierała 86% popiołu lotnego),

$M_r$  – masa osadu, g,

$Cf$  – współczynnik konwersji.

Współczynnik konwersji jest to współczynnik uwzględniający zawartość w masie osadu popiołu lotnego jaka przechodzi przez filtr podczas sączenia próbki zaczynu i znajduje się w przesączu. Oznaczone wartości tego współczynnika zamieszczono w tabeli 6.

Stopień zaawansowania reakcji wyznaczano zgodnie z opisaną wyżej metodą. Wyniki dla popiołu lotnego A oraz B zebrano w tabeli 7.

### 3.2. Czynniki wpływające na stopień zaawansowania reakcji

#### 3.2.1. Rodzaj popiołu

Na rysunku 1 przedstawiono stopień zaawansowania reakcji próbek popiołów A i B dojrzewających w 20°C. Stopień zaawansowania reakcji osiągnięty przez próbki dojrzewające w temperaturze 60°C w pierwszych 24 godzinach a następnie w 20°C aż do czasu badania przedstawiono na rysunku 2.

The first step in this method was to grind the sample in a mortar and sift it through a sieve with square holes of a mesh size of 63 µm. Then 1 gram of the sifted sample was weighed and moved to a flask. Subsequently, 100 grams of distilled water and 10 cm<sup>3</sup> of hydrochloric acid was added. The solution obtained was stirred using a magnetic agitator for 15 minutes and then filtered using a vacuum pump. The filter with the deposit was placed in a platinum crucible. The deposit was then baked in an oven at the temperature of 1050°C for 1 hour. After baking, crucibles with deposit were weighed and the weight of unreacted fly ash was thus determined (16).

Still, the results obtained gave rise to serious doubts, mainly due to the significant quantity of the finest fractions of input fly ash in the analysed filtrate. Consequently, the researchers used a proprietary, improved version of the method described in the article by Criado at all (17).

Unlike in the original method, in the modified one the reaction was stopped using acetone and samples were dried for 30 minutes at 105°C before they were ground in a mortar. In the final method, the duration of mixing the sample with water and hydrochloric acid was increased from 15 minutes to 3 hours. The next modification was the hydrochloric acid concentration. Previously the proportion of water to hydrochloric acid used to be 1:10, but was modified to 1:20. The filters were also changed – in the proprietary, improved method, filters with 2 µm pores were used. In addition, during the filtration, the deposit was rinsed with distilled water until the neutral pH was reached.

The degree of fly ash hydration in grout samples was calculated based on the following formula:

$$\alpha = \frac{M_s \cdot 0,86 - (M_r \cdot Cf)}{M_s \cdot 0,86} \cdot 100\%$$

$\alpha$  – reaction degree, %,

$M_s$  – initial sample weight, g,

0.86 – fly ash content (the sample contains 86% of fly ash),

$M_r$  – deposit weight, g,

$Cf$  – conversion factor.

The conversion factor is used to represent the quantity of fly ash which passes through the filter during grout sample filtration and ends up in the filtrate, and which is present in the weight of the deposit. Measured values of this factor are presented in Table 6.

The method described above was used to analyse the reaction degree. Results for fly ash A and B are presented in Table 7.

### 3.2. Parameters influencing the reaction degree

#### 3.2.1. Fly ash type

Figure 1 shows the reaction degree of samples made of fly ash A and B cured at 20°C until testing. The reaction degree reached

Tablica 6 / Table 6

WSPÓŁCZYNNIK KONWERSJI DLA POPIOŁU LOTNEGO A I B  
CONVERSION FACTOR FOR FLY ASH A AND B

Próbka Sample	Współczynnik konwersji Conversion factor
A 400	1,07
A 600	1,08
B 400	1,05
B 600	1,05

Porównując wyniki uzyskane w przypadku popiołów A oraz B, można zauważyć, że ich stopień zaawansowania reakcji różni się zasadniczo. Stopień zaawansowania reakcji popiołu A jest większy od 7 do 32% w porównaniu z popiołem B. Największy stopień przereagowania osiągnął popiół A, o powierzchni właściwej 600 m<sup>2</sup>/kg, aktywowany krzemianem sodu oraz NaOH i dojrzewający w 60°C przez pierwsze 24 godziny, a następnie w 20°C, aż do czasu badania. Najmniejsze przereagowanie osiągnął popiół B, o powierzchni właściwej 400 m<sup>2</sup>/kg, aktywowany krzemianem sodu i KOH, dojrzewający w 20°C aż do czasu badania.

Różnice w stopniu zaawansowania reakcji w głównej mierze są spowodowane różnymi składami chemicznymi badanych popiołów. Szczególnie duży wpływ na większy stopień zaawansowania reakcji mają zawartości CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W popiele A zawartość tych składników wynosi odpowiednio 7,34 i 27,50%, natomiast w popiele B mniej bo 5,18 i 25,00%. Należy również brać pod uwagę wpływ większej zawartości alkaliów w popiele A.

3.2.2. Powierzchnia właściwa popiołu

Jak już wspomniano, badane popioły miały powierzchnie 400 oraz 600 m<sup>2</sup>/kg. Na rysunku 3 przedstawio-

Tablica 7 / Table 7

STOPIEŃ ZAAWANSOWANIA REAKCJI POPIOŁU LOTNEGO A ORAZ B  
REACTION DEGREE OF FLY ASH A AND B

Próbka Sample	Stopień zaawansowania reakcji / Reaction degree, %							
	2 dni/days		2 dni/days		14 dni/days		28 dni/days	
	A	B	A	B	A	B	A	B
A/B-4, Na20	16,2	8,7	21,3	1,1	25,9	3,4	30,3	6,7
A/B-4, K20	13,0	2,0	19,1	0,0	23,1	0,4	25,2	3,3
A/B-6, Na20	23,9	6,1	29,0	7,5	32,9	3,5	37,2	8,6
A/B-6, K20	22,6	4,8	26,8	5,6	31,2	3,3	33,0	6,2
A/B-4, Na60	26,2	11,4	25,8	7,9	25,6	8,3	25,2	9,7
A/B-4, K60	21,6	6,4	21,0	4,8	22,1	5,4	21,3	5,4
A/B-6, Na60	39,4	12,6	39,8	8,6	40,9	8,7	41,4	9,5
A/B-6, K60	36,9	7,5	35,8	6,7	37,0	6,5	37,1	6,3

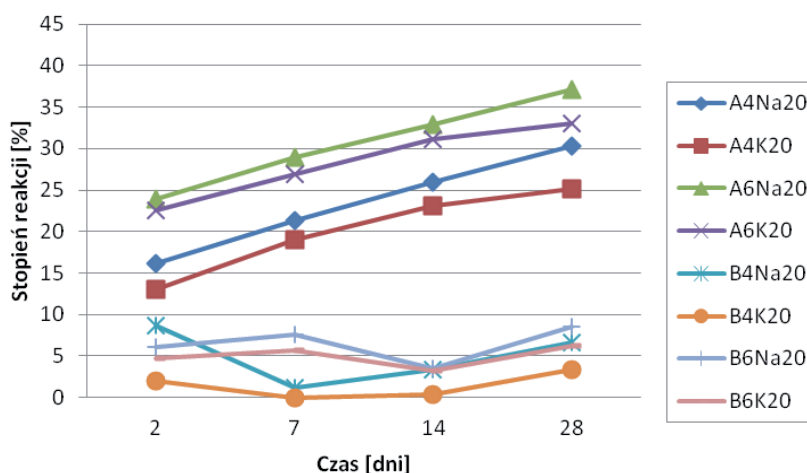
Legenda: A – popiół lotny A, B – popiół lotny B, 4 – powierzchnia 4000 cm<sup>2</sup>/g, 6 – powierzchnia 6000 cm<sup>2</sup>/g, Na – NaOH, K – KOH, 20 – 20°C, 60 – 60°C (24h)

Symbols: A – fly ash A, B – fly ash B, 4 – surface of 400 m<sup>2</sup>/kg, 6 – surface of 600 m<sup>2</sup>/kg, Na – NaOH, K – KOH, 20 – 20°C, 60 – 60°C (24h)

by samples cured at 60°C for the first 24 hours and at 20°C until testing is shown in Figure 2.

A comparison of fly ash A and B in these two charts shows that their reaction degree is significantly different. The reaction degree of samples containing fly ash A is 7%-32% higher on the average than of those containing fly ash B. The highest reaction degree was achieved by samples made of fly ash A with the specific surface of 600 m<sup>2</sup>/kg, activated with sodium silicate and NaOH, cured at 60°C for the first 24 hours and at 20°C. The lowest reaction degree was achieved by samples made of fly ash B with the specific surface of 400 m<sup>2</sup>/kg, activated with sodium silicate and KOH, cured at 20°C.

Differences in the reaction degree are mainly due to different chemical compositions. What particularly significantly boosts the reaction degree is the CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. Fly ash A contains, respectively, 7.34% and 27.50% of these compounds, while fly ash B only 5.18% and 25.00%. The impact of a greater alkaline content of fly ash A should also be accounted for.



Rys. 1. Stopień zaawansowania reakcji próbek popiołu A lub B, dojrzewających w 20°C

Fig. 1. Reaction degree of samples containing fly ash A or B, cured at 20°C

no stopień zaawansowania reakcji popiołu A, natomiast wyniki uzyskane dla popiołu B zamieszczono na rysunku 4.

Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie na osiągnięcie wyższych stopni zaawansowania reakcji próbek o większej powierzchni właściwej. Różnice między próbkami o różnych powierzchniach wynoszą od 7 do 16% w przypadku popiołu A oraz od 0,1 do 6% dla popiołu B.

### 3.2.3. Wpływ rodzaju aktywatora

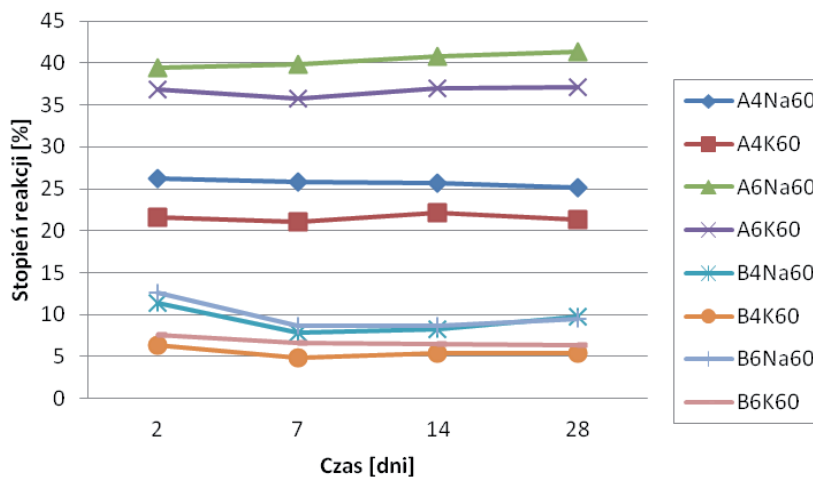
Wszystkie próbki popiołów aktywowano dodatkiem krzemianu sodu oraz KOH lub NaOH. Połowa próbek zawierała więc, obok krzemianu sodu, NaOH, a druga połowa KOH. Uzyskane wyniki pokazane na rysunkach 3 i 4 wskazują, że próbki aktywowane, poza krzemianem sodu, także dodatkiem NaOH osiągnęły wyższe stopnie zaawansowania reakcji niż próbki aktywowane równocześnie krzemianem sodu i KOH. Różnica w stopniu przereagowania próbek popiołu wynosiła od 1 do 7% na korzyść NaOH. Powodem tych różnic może być masa molowa KOH i NaOH. KOH ma większą masę molową niż NaOH przez co stężenie molowe NaOH jest większe przy dodatku wodorotlenków wynoszącym 4% masowe.

### 3.2.4. Wpływ warunków dojrzewania

Próbki dojrzewały w różnych warunkach; część dojrzewała przez cały okres w 20°C, pozostałe dojrzewały w 60°C przez pierwsze 24 godziny a następnie w 20°C. Uzyskane wyniki pokazują, że próbki dojrzewające w 60°C przez 24 godziny, a następnie aż do końca w 20°C, wykazują wyższy stopień zaawansowania reakcji niż próbki popiołów dojrzewające przez cały okres w 20°C. Różnice w stopniu zaawansowania reakcji wahają się od 1% do 15% w przypadku popiołu A oraz 1% do 6% dla popiołu B, przy czym różnice te maleją wraz ze zwiększeniem czasu dojrzewania w 20°C. Stopień zaawansowania reakcji w przypadku próbek dojrzewających w 60°C a następnie 20°C nie zmienia się z czasem, natomiast stopień zaawansowania reakcji próbek dojrzewających w 20°C systematycznie wzrasta. Prawdopodobnie jest to spowodowane szybką reakcją próbek dojrzewających początkowo w 60°C, w przypadku których ziarna popiołu pokrywają się produktami hydratacji, utrudniając oddziaływanie roztworu NaOH lub KOH na nieprzereagowane cząstki popiołu.

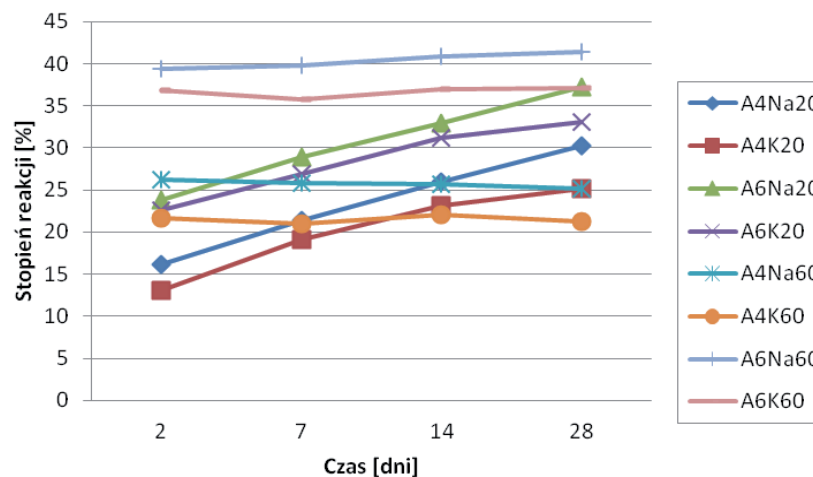
### 3.2.5. Wpływ dodatku aktywatora

W celu zbadania wpływu ilości dodanego aktywatora na stopień zaawansowania reakcji przygotowano



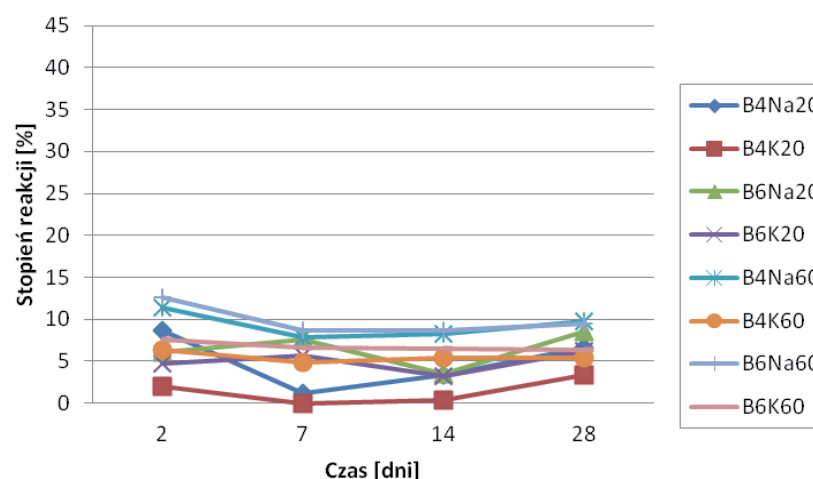
Rys. 2. Stopień zaawansowania reakcji próbek popiołu A lub B dojrzewających w 60°C przez pierwsze 24 godziny i w 20°C aż do czasu badania

Fig. 2. Reaction degree of samples containing fly ash A or B, cured at 60°C for the first 24 hours and at 20°C until testing



Rys. 3. Stopień zaawansowania reakcji próbek popiołu A

Fig. 3. Reaction degree of samples with fly ash A



Rys. 4. Stopień zaawansowania reakcji próbek popiołu lotnego B

Fig. 4. Reaction degree of samples with fly ash B



Tablica 8 / Table 8

## STOPIEŃ ZAAWANSOWANIA REAKCJI POPIOŁÓW Z WIĘKSZĄ ZAWARTOŚCIĄ NaOH

## REACTION DEGREE OF SAMPLES CONTAINING MORE NaOH

Próbka Sample	Zawartość popiołu lotnego Fly ash content, %	Zawartość NaOH NaOH content, %	Stopień zaawansowania reakcji Reaction degree		
			po 2 dniach after 2 days, %	po 7 dniach after 7 days, %	po 28 dniach after 28 days, %
A4Na20	83	7	20,1	24,1	34,4
A6Na20	83	7	26,2	32,2	41,8
A4Na60	83	7	22,7	23,8	36,2
A6Na60	83	7	29,8	32,9	48,8
A4Na20	80	10	36,8	35,9	33,7
A6Na20	80	10	46,5	46,6	45,6
A4Na60	80	10	43,5	43,5	47,1
A6Na60	80	10	51,0	52,5	55,9

Legenda: A – popiół A, 4 – powierzchnia 400 m<sup>2</sup>/kg, 6 – powierzchnia 600 m<sup>2</sup>/kg, Na – NaOH, 20 – 20°C, 60 – 60°C (24h)

Symbols: A – fly ash A, 4 – surface of 400 m<sup>2</sup>/kg, 6 – surface of 600 m<sup>2</sup>/kg, Na – NaOH, 20 – 20°C, 60 – 60°C (24h)

dotatkowe próbki z większą zawartością wodorotlenku sodu. Wyniki tych doświadczeń zebrano w Tablicy 8.

Uzyskane wyniki, zebrane w Tablicy 8, wskazują, że zwiększona zawartość wodorotlenku sodu powiększa stopień zaawansowania reakcji. Stopień zaawansowania reakcji w tych próbkach jest o 2-22% większy niż w przypadku próbek popiołów zawierających 4% dodatek NaOH. Zachowane zostały zależności znalezione w poprzednich. Stopień zaawansowania reakcji jest większy w przypadku próbek o powierzchni właściwej 600 m<sup>2</sup>/kg i tych, które dojrzewały w 60°C przez pierwsze 24 godziny, a następnie w 20°C przez cały pozostały okres.

#### 4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- 1) stopień zaawansowania reakcji popiołu lotnego aktywowanego alkalicznie zawierał się w granicach od 0 do 56%,
- 2) przy oznaczaniu zawartości przereagowanego popiołu bardzo ważna jest wielkość porów w sączkach, ponieważ ma ona istotny wpływ na uzyskiwane wyniki,
- 3) decydującym czynnikiem determinującym stopień przereagowania popiołów lotnych w warunkach alkalicznej aktywacji jest zawartość w nich CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 4) w przypadku badanych popiołów aktywacja roztworem NaOH była skuteczniejsza niż aktywacja KOH, aczkolwiek należy pamiętać o większym stężeniu molowym roztworu w przypadku NaOH;

#### 3.2.2. Specific surface of fly ash

It has already been mentioned that each fly ash type had the specific surfaces, respectively, of 400 and 600 m<sup>2</sup>/kg. Figure 3 shows reaction degrees of samples with fly ash A, and Figure 4 – with fly ash B.

It is clear that the highest reaction degrees were achieved by samples with a higher specific surface. Differences between samples of various surfaces amounted to 7%-16% for fly ash A and 0.1%–6% for fly ash B.

#### 3.2.3. Impact of activator type

Fly ash was activated using two sets of activators. Half of the samples were produced with sodium silicate and NaOH, the other half with sodium silicate and KOH. Figures 3 and 4 show that samples activated with sodium silicate and NaOH reached higher reaction degrees than those activated with sodium silicate and KOH. The difference in the reaction degree for both samples ranged from 1% to 7%. The reason for these differences may be the molar mass of KOH and NaOH. KOH has a higher molar mass than NaOH, as a result of which the molar concentration NaOH is higher at the same proportion in the mass of the grout - 4%.

#### 3.2.4. Impact of curing conditions

The samples prepared were cured in different conditions. Some were cured at 20°C until testing, the rest at 60°C for the first 24 hours and then at 20°C. The graphs above show that samples cured at 60°C for the first 24 hours and then at 20°C until testing reached higher reaction degrees than those curing at 20°C only. Differences between their reaction degrees ranged from 1% to 15% for fly ash A and from 1% to 6% for fly ash B, decreasing

- 5) próbki dojrzewające w 60°C przez pierwsze 24 godziny i w 20°C przez pozostały okres osiągnęły lepsze wyniki niż próbki dojrzewające przez cały okres w 20°C,
- 6) zmodyfikowana metoda badania stopnia przereagowania popiołu lotnego jest czasochłonna, ale zapewnia uzyskanie miarodajnych wyników.

## Literatura / References

1. D. Szponder, K. Trybalski, *Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, Zeszyt 4 (2009).
2. 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).
3. R. Kumar, S. Kumar, S. P. Mehrotra, *Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation*, *Resources, Conservation and Recycling* **52**, 157-179 (2007).
4. <http://www.izolacje.com.pl>
5. [http://www.ici-weimar.de/Bauing/fib/forschung/eng-fo\\_shz.htm](http://www.ici-weimar.de/Bauing/fib/forschung/eng-fo_shz.htm)
6. H. Kühl, „Zement Chemie”, Verlag Technik, Berlin 1952.
7. A. O. Purdon, *J. Soc. Chem. Indus.*, **59**, 191 (1940).
8. J. Deja, *Skład fazowy zaczynów żużlowych aktywowanych alkaliami*, *Cement Wapno Beton*, 3 (2005) 127-137.
9. C. Shi, P. Krivenko, D. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes*, Taylor&Francis Group, London and New York 2006.
10. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, *Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products*, *Constr. Build. Mat.*, **22**, 1305-1314 (2008).
11. A. Derdecka, J. Małolepszy, *Zastosowanie granulowanych żużli wielkopieczowych do wytwarzania bezklinkierowego, hydraulicznego spoiwa wiążącego*, *Cement Wapno Gips*, nr 10 (1975).
12. A. Derdacka-Grzymek, A. Stok, *Bezczementowe spoiwo z popiołu lotnego*, *Cement Wapno Gips*, nr 8-9 (1980).
13. J. Davidovits, *Proc. Symp. „Concr. Technol. Past, Present and Future”* (red. P. K. Metha), t. V, s. 383, ACI, 1994.
14. V. D. Gluckowsky, G. S. Rostoykaya, G. V. Rumyna, 7<sup>th</sup> ICCO Paris, t. III, s. V-164, Paris 1980.
15. Materials received from Heidelberg Cement Technology Center GmbH.
16. M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanoc-Varela, A. Palomo, *Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction*, *J. Am. Cer. Soc.*, **85**, 1, 225-231 (2002).
17. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description*, *Fuel*, **89**, 3185-3192 (2010).

along with the extended curing duration. The reaction degree of samples cured at 60°C and then at 20°C did not change over time, whereas the reaction degree of samples curing at 20°C increased gradually. This is probably caused by the quick reaction in samples initially curing at 60°C, in which the fly ash grains are covered with hydration products, making it difficult for activators to reach the surface of fly ash that has not yet reacted which results in slowing the entire reaction down.

### 3.2.5. Impact of activator quantity

In order to analyse the impact of the activator quantity on the reaction degree, additional samples with a greater amount of sodium hydroxide were prepared. Analysis results are presented in Table 8.

The figures presented in Table 8 show that if the sodium hydroxide quantity is increased, so is the reaction degree. The reaction degree of these samples is between 2% and 22% higher than of those containing only 4% NaOH. The trends from previous analyses were maintained: the reaction degree is higher in the case of samples with the specific surface of 600 m<sup>2</sup>/kg and those cured at 60°C for the first 24 hours and then at 20°C.

## 4. Conclusions

The analyses completed lead to a series of conclusions:

- 1) The reaction degree of fly ash in alkaline activated grouts ranges from 0% to 56%;
- 2) What is very important is the size of pores in filters, as it influences the calculated quantity of the hydration product;
- 3) A decisive factor determining the reaction degree of fly ash in alkaline activation conditions is the CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content;
- 4) In the case of the fly ash studied, activation with an NaOH solution was more effective than with a KOH solution. Samples containing more NaOH achieved higher reaction degrees, but one has to remember that molar concentration of NaOH solution is higher;
- 5) Samples cured at 60°C for the first 24 hours and at 20°C until testing achieved results better than those cured at 20°C only;
- 6) The modified method for analysing the fly ash reaction degree is time-consuming, but produces reliable results.