

## Mikrostruktura i właściwości geopolimerów powstających w procesie alkalicznej aktywacji popiołu lotnego

## Microstructure and properties of geopolymers formed in the alkali activation process of fly ash

Krystyna Rajczyk\*, Grzegorz Janus

Łukasiewicz Research Network Institute of Ceramics and Building Materials, Environmental Engineering Department in Opole

\*Corresponding author: K. Rajczyk, e-mail: [krystyna.rajczyk@icimb.lukasiewicz.gov.pl](mailto:krystyna.rajczyk@icimb.lukasiewicz.gov.pl)

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań możliwości otrzymania trwałego betonu geopolimerowego o dużej wytrzymałości, którego podstawowym składnikiem jest popiół lotny. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że największą możliwość uzyskania betonu geopolimerowego o dużej wytrzymałości wykazały drobnoziarniste, specjalnie wyselekcjonowane popioły krzemionkowe ze spalania węgla kamiennego, nazywane ultra drobnymi popiołami. Jednak beton geopolimerowy, otrzymany przez alkaliczną aktywację tych popiołów 8M roztworem NaOH, nie jest odporny na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Zastąpienie 15% popiołu lotnego prażoną odpadową gliną oraz stosowanie aktywatora, stanowiącego mieszaninę roztworu NaOH i szkła wodnego, znacznie zwiększyły trwałość tego betonu. Ta modyfikacja składu betonu wpłynęła na zmianę mikrostruktury matrycy w betonie, w której między innymi stwierdzono w badaniach, występowanie krystalicznego kankrynit.

**Słowa kluczowe:** alkaliczna aktywacja, popioły lotne, spoiwo geopolimerowe, beton bezcementowy, kankrynit

### Summary

The paper presents the results of the study on the possibility of obtaining high-strength durable geopolymer concrete with fly ash as the basic component. As a result of the research conducted, it was found that the highest potential to obtain geopolymer concrete with high strength was shown for fine-grained, specially selected siliceous ashes from coal combustion. However, the geopolymer concrete obtained by alkaline activation of these ashes with the 8M NaOH solution was not resistant to freeze-thaw cycles. Replacement of 15% fly ash with calcined waste clay and the use of the mixture of NaOH solution and water glass as an activator substantially increased the durability of this concrete. This modification of the concrete composition changed the microstructure of the matrix in the hardened concrete, since the cancrinite was found in the study.

**Keywords:** alkaline activation, fly ash, geopolymer binder, cement-free concrete, cancrinite

### 1. Wprowadzenie

Geopolimery są nieorganicznymi, amorficznymi, glinokrzemianami. Nazwa „Geopolimery” została zastosowana po raz pierwszy przez Glukhovskiy’ego (3), a następnie w latach siedemdziesiątych przez Davidovitsa (1, 2). Jest to syntetyczne spoiwo otrzymane w wyniku reakcji glinokrzemianu o małej zawartości wapnia, na przykład popiołów lotnych krzemionkowych, z alkalicznym roztworem (2). Strukturę geopolimerów przedstawił Purdon (3). Jest ona złożona z tetraedrów  $\text{AlO}_4^{5-}$  i  $\text{SiO}_4^{4-}$  tworzących łańcuchy nieregularnie połączone, także tymi tetraedrami mostkującymi. Łańcuchy te ułożone

### 1. Introduction

Geopolymers are, by definition, inorganic amorphous aluminosilicates. The name ‘Geopolymers’ was first used by Glukhovskiy (3) and then in the 1970s by Davidovits (1, 2). It is a synthetic binder, obtained by the reaction of aluminosilicates with low calcium content, for example, siliceous fly ash, with the alkaline solution (2). The structure of geopolymers was presented by Purdon (3). It is composed of chains containing  $\text{AlO}_4^{5-}$  and  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedra, which are irregularly connected by these tetrahedra. These chains are arranged in layers, and between them there are cations present,

są warstwowo, a pomiędzy nimi występują kationy sodu, grupy OH i H<sub>2</sub>O. W tej strukturze występują periodycznie kationy glinu, otoczone czterema tlenami. Wspomina się także o występowaniu w geopolimerach zeolitów.

Geopolimery są najczęściej twardymi, odpornymi mechanicznie minerałami, przypominającymi naturalny kamień lub beton. Wiązanie cementu portlandzkiego polega na hydrolizie krzemianów wapniowych i powstaniu uwodnionej fazy C-S-H, z równoczesnym wydzielaniem wodorotlenku wapnia. Spoiwo geopolimerowe zazwyczaj wiąże szybciej niż cement portlandzki. Jest to jednak czas wystarczający, do zarobienia betonu z wodą i kruszywem w węźle betoniarskim i dostarczeniu na plac budowy. Według danych literaturowych spoiwa geopolimerowe mają zdolność do tworzenia mocnych wiązań z kruszywem, ze skał różnego rodzaju (2).

Początkowe badania nad możliwością stosowania w budownictwie spoiwa geopolimerowego sprowadzały się głównie do aktywacji alkalicznej granulowanego żużla wielkopieczowego. Znaczne osiągnięcia w tym zakresie można przypisać Glukhovskiemu (3) i Krivenko (4). Szerokie badania związane z alkaliczną aktywacją granulowanego żużla wielkopieczowego prowadzone były również w kraju, w Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie, przez Derdacką-Grzymek, Małolepszy, Brylicki, Deja, i innych (5 – 8). Wyniki tych badań zaowocowały uzyskaniem rozwiązań opatentowanych (8). Jednocześnie uzyskane wyniki badań ugruntowały w dużym stopniu znajomość procesów wiązania spoiw aktywowanych alkalicznie oraz mikrostrukturę, powstających faz. Według Deji (7) w klasycznych spoiwach żużlowo-alkalicznych, wiążących w warunkach normalnych, nie stwierdza się faz zbliżonych do zeolitów. Dopiero wydłużenie czasu twardnienia lub obróbka hydrotermalna powodują powstawanie faz zeolitowych. Jak się okaże w naszych badaniach, proces utwardzania prowadzony w warunkach niskoprężnego naporowania, sprzyja tworzeniu się faz zeolitowych w procesie alkalicznej aktywacji popiołów lotnych.

Niezbędnym wyjściowym składnikiem dla otrzymania spoiwa geopolimerowego są glinokrzemiany, których źródłem mogą być surowce naturalne lub odpady przemysłowe. Należą do nich głównie granulowane żużle wielkopieczowe, popioły lotne oraz prażone odpadowe gliny lub inne surowce odpadowe, zawierające kaolinit. Były one stosowane w badaniach prowadzonych w ubiegłych latach w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych (Ł-ICIMB) (9 – 12).

Mikuła i in. (13) stwierdzili, że możliwe jest otrzymanie geopolimerów, stosując alkaliczną aktywację tufu wulkanicznego, występującego w Filipowicach. Wykazali ponadto, że odpady złożone z łupków przywęglowych (14), popioły lotne ze spalania węgla (15) oraz prażone gliny (16), mogą być atrakcyjnym materiałem do produkcji spoiw geopolimerowych.

Derdacka-Grzymek i Stok (17), jako jedni z pierwszych, otrzymali spoiwo z popiołów lotnych, stosując w formie aktywatora, roztwór wodorotlenku sodu. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalili, że proces wiązania i twardnienia bezcementowych spoiw z popiołów lotnych, jest wynikiem rozpuszczania się aktywnych

primarily sodium, as well as groups of OH and H<sub>2</sub>O. Sometimes, zeolite-type aluminosilicates are crystallizing.

Geopolymers are usually hard, mechanically resistant minerals that resemble natural stone or concrete. The Portland cement setting is dependent on the hydrolysis of calcium silicates and the formation of the hydrated C-S-H phase, with simultaneous formation of calcium hydroxide. Geopolymer binders typically set faster than Portland cement. However, this is the sufficient time to mix the concrete with water and aggregate in the mixing plant and deliver it to the construction site. According to the literature, a geopolymer binder has the ability to form strong bonds with aggregates, based on rocks of different types (2).

Initial research and works on the feasibility of applying the geopolymer binders in construction industry were mainly limited to the alkaline activation of granulated blast-furnace slag. Considerable achievements in this range can be given to Glukhovsky (3) and Krivenko (4). Intensive research related to the alkaline activation of granulated blast furnace slag was also carried out in Poland, at the AGH University of Science and Technology in Krakow, by Derdacka-Grzymek, Małolepszy, Brylicki, Deja, and others (5–8). The results of this research have led to patented solutions (8). At the same time, the research results obtained, significantly broadened the state of knowledge existing at that time, concerning the bonding process of alkali-activated binders and the type and microstructure of the phases formed. According to Deja (7), zeolite-like phases are not found in classical air-bonded slag-alkali binders. Longer setting time or hydrothermal process promote the creation of zeolite-like phases. As it will be shown in our study, setting process carried out under low-pressure steam conditions, allows to crystallization of zeolite-like phases in hardened material during alkali activation of fly ash.

As the indispensable initial component for the obtaining of the geopolymer binder are aluminosilicates, the source can be natural resources or industrial wastes. They are mainly granulated blast furnace slags, fly ashes, and burned waste clays or other waste containing kaolinite. They are the indispensable initial components that were used in studies carried out in the past years at Ł-ICIMB (9 – 12).

Mikuła et al. (13) demonstrated that it is possible to obtain geopolymers by alkaline activation of the Filipowice volcanic tuff. They also showed that post-mining waste such as carbonaceous shale (14), coal combustion fly ash (15) and calcined clays (16) can be attractive materials for geopolymer binder production.

Derdacka-Grzymek and Stok (17) were among the first to obtain a fly ash-based binder, using a sodium hydroxide solution as an activator. Based on the conducted studies the authors found that the setting and hardening process of cementless fly ash binders is the result of dissolution of the active components of fly ash in a sodium hydroxide solution. The resulting gel of silicoaluminates crystallise to form a hydrated sodium aluminosilicate of the sodalite type. The resulting phase is characterized by hydraulic properties, as confirmed by long-term strength tests (17). Silvestrim et al. (18)

składników popiołu lotnego w roztworze wodorotlenku sodu. Powstające żelowe glinokrzemiany ulegają krystalizacji, tworząc uwodniony glinokrzemian sodu, typu sodalitu. Powstająca faza ma właściwości hydrauliczne, co zostało potwierdzone długoterminowymi badaniami wytrzymałości (17).

Silvestrim, i in. (18) uzyskali patent na spoiwo z popiołów lotnych i metodę jego otrzymywania. Przebieg alkalicznej aktywacji faz glinokrzemianowych zawartych w popiołach lotnych, został również opisany w pracy Lodeiro i in. (19). Według tych autorów w materiałach o znacznej zawartości glinokrzemianów, w wyniku alkalicznej aktywacji, tworzą się amorficzne uwodnione glinokrzemiany, zeolity oraz żel. Następnymi produktami reakcji mogą być zeolity: hydrosodalit, zeolit P, Na-chabazyt i faujasyt-Ca.

Według danych literaturowych większość popiołów lotnych ma odpowiednie własności, pozwalające na uzyskanie wiążącego, bezzementowego spoiwa (20, 21). Stopień przydatności popiołów związany jest z zawartością aktywnych składników, które pod wpływem alkalicznego aktywatora, w znacznym stopniu przechodzą do roztworu (22). Ważny jest nie tylko stosunek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  w popiołach lotnych (20), lecz również stosunek  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (23, 24). Kryterium doboru odpowiednich popiołów powinno uwzględniać również skład fazy szklistej (25), stopień zdefektowania faz krystalicznych, głównie mullitu, uziarnienie popiołu (26) oraz zawartość cząstek niespalonego węgla (27). Ważnym celem badawczym jest ocena właściwości popiołu lotnego z punktu widzenia alkalicznej aktywacji, w celu otrzymania geopolimerowego spoiwa.

W literaturze opisano wiele metod syntezy zeolitów z popiołów lotnych (9, 10, 17, 28–30). Stosowane metody wynikają przede wszystkim z oczekiwanych właściwości i możliwości zastosowania spoiwa geopolimerowego (22). Najczęściej stosowanymi aktywatorami jest szkło wodne, roztwór NaOH lub ich mieszanina, przy doświadczalnie wyznaczonych udziałach. Dla przyspieszenia tego procesu stosowane jest również niskoprężne naparzenie lub autoklawizacja (10, 19, 31, 32). Według niektórych autorów, podejmujących badania nad uzyskaniem zeolitów z popiołów lotnych, korzystne jest prowadzenie syntezy zeolitów w temperaturze  $140^\circ\text{C}$ , przez 48 godzin (28). Uwzględniając ekonomiczne aspekty procesu konieczne jest jednak wyznaczenie optymalnej temperatury syntezy oraz ilości stosowanych roztworów, pozwalających na uzyskanie spoiwa o pożądanych właściwościach.

W ostatnich latach widoczny jest wyraźny wzrost zainteresowania różnych ośrodków naukowych badaniami nad otrzymaniem spoiwa geopolimerowego i w konsekwencji betonu geopolimerowego (33). Związane jest to z dążeniami do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla z procesów przemysłowych. Biorąc pod uwagę, że przemysł cementowy odpowiedzialny jest obecnie za ok. 7% antropogenicznej emisji  $\text{CO}_2$  (34), propozycja stosowania spoiw geopolimerowych może pozwolić na znaczne zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska. Na drodze do masowego zastosowania tych spoiw stoi jednak przede wszystkim koszt wodorotlenku sodu, którego w syntezie geopolimerów zużywana jest stosunkowo duża ilość. Dotyczy to także krzemianu sodu, co powoduje, że pomimo

obtained the patent for the fly ash-based binder and a method for obtaining it (18). The reaction process of alkaline activation of aluminosilicate phases containing fly ash was also described in the paper by Lodeiro et al. (19). According to the cited authors, in materials containing significant quantity of aluminosilicate phase, amorphous hydrated aluminosilicates and zeolites in gels form are formed by alkaline activation. The next reaction products can be the following zeolites: hydrosodalite, zeolite P, Na-chabazite and faujasite-Ca.

According to the literature, most fly ashes have the suitable properties to produce the clinker-free binders (20, 21). The degree of the suitability of ashes is related to the content of the active components, which under the influence of the alkaline activator enter the solution (22). Not only the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in fly ash (20) but also the  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio (23, 24) is important. The criterion for the selection of suitable ashes should also take into account the composition of the glassy phase (25), the degree of defects of the crystal structure, mainly mullite, the grain size of the ash (26) and the content of unburned carbon particles (27). The important research objective is to evaluate the properties of fly ash in terms of alkaline activation for the production of the geopolymer binder.

In the literature, many methods of synthesis of zeolites based on fly ash are described (9, 10, 17, 28–30). The synthesis parameters used are mainly the result of the expected properties and applicability of the geopolymer binder (22). The most commonly used activators are water glass, NaOH solution, or a mixture of these compounds, at experimentally determined proportions and concentrations. To accelerate this process, low-pressure steam curing or autoclaving conditions are used (10, 19, 31, 32). According to some authors who conducted the research of obtaining zeolites from fly ash, it is advantageous to perform zeolite synthesis at  $140^\circ\text{C}$ , for 48 hours (28). However, considering the economic aspects of the process, it is necessary to determine the optimum synthesis temperature and the amounts of solutions used to achieve the desired properties of the binder.

In recent years, there has been a marked increase in the interest of various scientific centres in researching the preparation of geopolymer binders and, consequently, geopolymer concretes (33). This is linked to the efforts to reduce carbon dioxide emissions from industrial processes. Taking into account that the cement industry is currently responsible for around 7% of anthropogenic  $\text{CO}_2$  emissions (34), the proposal to use geopolymer binders could allow a significant reduction in the environmental pollution. However, the mass application of these modern materials is hindered primarily by the cost of sodium hydroxide, of which a relatively large quantity is used in the synthesis of geopolymers, both in pure form and as sodium silicate, which means that despite a much less energy-intensive and simpler production process, the geopolymer binders so far are not the concurrency to the Portland cement.

Analysing the available literature, one can see many attempts to develop geopolymer concretes, to reduce the use of cement. According to some authors, the production of geopolymer concretes



znacznie mniej energochłonnego i prostszego procesu produkcji, spoiwo geopolimerowe, jak dotychczas, nie jest konkurencją dla cementu portlandzkiego.

Analizując dostępną literaturę można znaleźć wiele prób opracowania technologii betonów geopolimerowych, w celu ograniczenia stosowania cementu. Według niektórych autorów wytwarzanie betonów geopolimerowych nie prowadzi do znacznego ograniczenia emisji dwutlenku węgla (35–37). Dokonując rzetelnego rozeznania w dziedzinie betonów geopolimerowych należy zwrócić uwagę na zasady prowadzenia obliczeń oraz dane jakie autorzy przyjmują. Davidovits (38) w swojej publikacji z 2015 roku, tłumaczy jak wytwarzanie betonu geopolimerowego prowadzi do zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub>, w cyklu życia betonu. Przeważająca ilość autorów jest zdania, że stosowanie betonów geopolimerowych, w porównaniu do tradycyjnych, jest znacznie bardziej przyjazne dla środowiska, pod kątem zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery (39, 40–42). Łącząc aspekty środowiskowe i ekonomiczne z oczekiwaniami inżynierów z budownictwa, celowe wydaje się prowadzenie badań nad opracowaniem betonów o specjalnych właściwościach. Przykładem mogą być próby otrzymania geopolimerowych betonów lekkich (43, 44), które spotykają się z coraz większym zainteresowaniem wśród specjalistów z budownictwa. Także betony geopolimerowe samozagęszczające się (39, 45), a nawet pianobetony z geopolimerów (40), są bardzo interesujące. Technologie betonów zbrojonych mikrobrojeniem rozproszonym, również są przedmiotem wielu rozważań. Brak jednak danych doświadczalnych, na podstawie których, można jednoznacznie stwierdzić, czy betony geopolimerowe zbrojone włóknami mają większą wytrzymałość i trwałość niż tradycyjne betony zbrojone.

Wallah i Rangan (29) twierdzą, że betony geopolimerowe wykazują większą wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie, w porównaniu do betonów tradycyjnych. Taką samą opinię mają Wongs a i in. (43). Jednak Bernal i in. (46) zaprzeczają tym twierdzeniom. Trzeba również przypomnieć, że właściwości betonów geopolimerowych zbrojonych włóknami, ściśle zależą od składu mieszanki betonowej (47).

Niezależnie od ogromnego zainteresowania naukowców z całego świata tematyką betonów geopolimerowych, zaledwie 10% prac dotyczy analiz zagadnień konstrukcyjnych i zastosowań inżynierskich (30). Podczas gdy większość badaczy prowadzi badania w skali laboratoryjnej (44, 48), z inżynierskiego punktu widzenia zasadne jest rozszerzenie badań, obejmujących rzeczywiste elementy konstrukcyjne, co prezentują w swoich pracach Mo i in. (49) oraz Bligh i Glasby (50). Pomimo wielu badań, z których wynikami można się zapoznać w licznych pracach (29, 30, 39, 40, 43–49), beton geopolimerowy nie znalazł międzynarodowego uznania jako materiał konstrukcyjny (33).

Opierając się na dostępnej literaturze można znaleźć niewiele przykładów praktycznego zastosowania betonu geopolimerowego. Kamieniem milowym w rozwoju technologii betonów geopolimerowych było wykorzystanie tego materiału do budowy nawierzchni

does not lead to a significant reduction in carbon dioxide emissions (35–37). When making a sound discernment in the field of geopolymer concretes, it is important to pay attention to the method of calculation and the data adopted by authors. Davidovits (38), in his 2015 publication, explains how the production of geopolymer concrete leads to a reduction in CO<sub>2</sub> emissions over the life cycle of concrete. In addition, an overwhelming number of authors are of the opinion that the use of geopolymer concretes compared to traditional ordinary concretes, is much more environmentally friendly in terms of reducing CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere (39–42). Combining environmental and economic aspects with the expectations of civil engineers, it seems appropriate to carry out research on the development of concretes with distinctive properties. Examples include attempts to obtain lightweight geopolymer concrete (43, 44), which are receiving increasing interest among engineers, self-compacting geopolymer concrete (39, 45) and even foamed geopolymer concrete (40). Technologies for the reinforced concrete with dispersed micro-reinforcement are also the subject of much discussion. At present, it is not possible to conclude whether fibre-reinforced geopolymer concrete have higher strength and durability compared to traditional reinforced concrete. Wallah and Rangan (29) claim that geopolymer concretes show higher compressive and tensile strengths, compared to traditional concretes. Wongs a introduces the same opinion (43). However, Bernal et al. (46) contradict these theses. It should be reminded that the properties of fibre-reinforced geopolymer concretes closely depend on the composition of the concrete mix (47).

Independently of the enormous interest of researchers from all over the world in the subject of geopolymer concretes, only 10% of the publications deal with the study of structural aspects and engineering applications (30). Although most researchers conduct the research on a laboratory scale (44, 48), from an engineering point of view, it makes sense to extend the research to real structural elements, as presented in the work of Mo et al. (49) and Bligh and Glasby (50). Despite the many studies which results can be found in numerous articles (29, 30, 39, 40, 43, 44–49), geopolymer concrete has not received international recognition as a construction material (33).

On the basis of the available literature, there are few examples of commercial application of geopolymer concrete. A milestone in the development of geopolymer concrete technology was the use of this material on the pavement of Brisbane West Wellcamp Airport (50). This was the largest construction project to date that made use of this material. The path to developing a material with suitable properties to meet the requirements for this type of work was supported by many years of research and smaller construction projects (52). Floor slabs, tunnel lining or prefabricated beams were the first elements to be made for practical application (52).

Preliminary research carried out at Ł-ICIMB concerned the determination of optimum conditions for alkaline activation of fly ash, subjected to a low-pressure steam curing process, in order to obtain the material with high strength parameters. The results of these studies were presented in the statutory paper Ł-ICIMB

lotniska w Brisbane West Wellcamp Airport (50). Był to największy do tej pory zrealizowany projekt budowlany, przy wykorzystaniu tego materiału. Drogę do opracowania materiału o odpowiednich właściwościach, spełniającego wymagania dla tego rodzaju obiektów, poparto długoletnimi badaniami oraz realizacją mniejszych projektów budowlanych (51). Płyty stropowe, obudowy tuneli czy prefabrykowane belki były pierwszymi elementami, które wytwarzano do praktycznych zastosowań (52).

Wstępne badania prowadzone w Ł-ICIMB dotyczyły ustalenia korzystnych warunków alkalicznej aktywacji popiołów lotnych, poddanych procesowi niskoprężnego naparzenia, dla uzyskania materiału o dużej wytrzymałości. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracy statutowej Ł-ICIMB 4N009S13 (10). Podjęty temat dotyczył opracowania trwałego betonu bezcementowego, wykonanego ze zmodyfikowanych odpadów mineralnych, specjalnie wybranych i przygotowanych popiołów lotnych oraz popiołów lotnych z dodatkiem prażonej, odpadowej gliny. Ten dodatek zastosowano dla zwiększenia trwałości betonu geopolimerowego. Prowadzone w ubiegłych latach w Ł-ICIMB badania nad opracowaniem aktywnego dodatku do cementu i betonu, w oparciu o krajowe surowce kaolinowe, doprowadziły do ustalenia korzystnych warunków prażenia surowej gliny. Miały one na celu przemianę kaolinu w amorficzny metakaolin (53, 54). Metakaolin, otrzymany przez prażenie w temperaturze 700°C odpadowej gliny, okazał się również dobrym modyfikatorem właściwości betonu geopolimerowego, którego podstawowym składnikiem był popiół lotny (11).

## 2. Materiały

Podstawowym materiałem badawczym były popioły lotne, pochodzące z krajowej energetyki zawodowej. Do badań zostały wykorzystane popioły krzemionkowe ze spalania węgla kamiennego [FA1, FA2], popiół lotny fluidalny ze spalania węgla brunatnego [FA3] oraz popioły wapienne, ze spalania węgla brunatnego [FA4, FA5, FA6]. Popiół FA2 nazwany „mikropopiołem” pobranym selektywnie, zawiera przeważającą ilość ziarna o wielkości < 10 µm. Maksymalny wymiar ziarna popiołu FA2 przypada na około 50 µm. Popioły wapienne FA5 i FA6 zostały poddane specjalnym zabiegom, mającym na celu poprawę niektórych ich właściwości. Z popiołu FA5 zostały wyodrębnione i odrzucone frakcje węglowe.

Tablica 1 / Table 1

POPIOŁY LOTNE STOSOWANE W BADANIACH

FLY ASHES USED IN EXPERIMENTS

Symbol	Kind of material
FA1	Conventional siliceous fly ash from hard coal combustion / Popiół lotny krzemionkowy, ze spalania węgla kamiennego
FA2	Siliceous fly ash ultra fine – “micro ash” / Popiół lotny krzemionkowy, ultra drobny – „mikropopiół”
FA3	Fluidized ash from lignite combustion / Popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego
FA4	Calcareous ash from lignite combustion / Popiół wapienny ze spalania węgla brunatnego
FA5	Calcareous ash after separation of the coal fractions / Popiół wapienny po odsianiu frakcji węglowych
FA6	Calcareous ash after separation of the coal fractions additionally ground / Popiół wapienny po odsianiu frakcji węglowych, dodatkowo zmielony

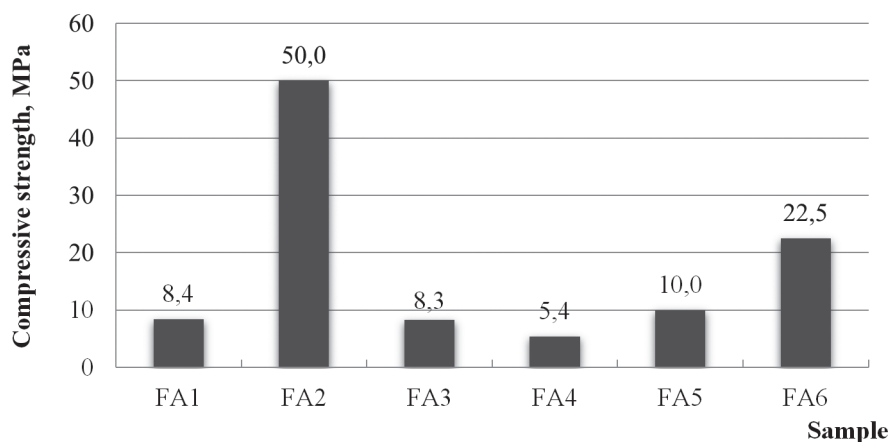
4N00913 (10). The current topic concerned the development of durable cementless concrete based on modified mineral wastes, mainly specially selected and prepared fly ash and fly ash with the addition of the calcined waste clay. This addition was used to increase the durability of geopolymer concrete. Research carried out in previous years at Ł-ICIMB on the development of an active additive for cement and concrete, based on domestic kaolin resources, has led to the establishment of optimal conditions for calcination of the raw clay. The goal was the conversion of the kaolin component into amorphous metakaolin (53, 54). Metakaolin obtained by firing waste clay at 700°C also proved to be an effective modifier of the properties of geopolymer concrete which basic raw material component was fly ash (11).

## 2. Materials

The basic research material was fly ash from large-scale domestic energy generation. Siliceous ash from hard coal combustion (FA1, FA2), fluidized fly ash from lignite combustion (FA3) and calcareous ash from lignite combustion (FA4, FA5, FA6) were used for the study. FA2 ash, termed ‘micro ash’, selectively sampled contains particles mainly smaller than 10µm. The maximum FA2 ash particle size was about 50 µm. The FA5 and FA6 calcareous ashes were subjected to special treatments to improve some of their properties. The carbon fractions were extracted and rejected from the FA5 ash. FA6 ash was obtained by additional grinding of FA5 calcareous ash. The number of particles < 10 µm was not higher than 40%. Table 1 lists the ashes used to replace cement, to obtain the geopolymer ash binder.

## 3. Alkaline activation of fly ash to obtain a cement-free geopolymer binder

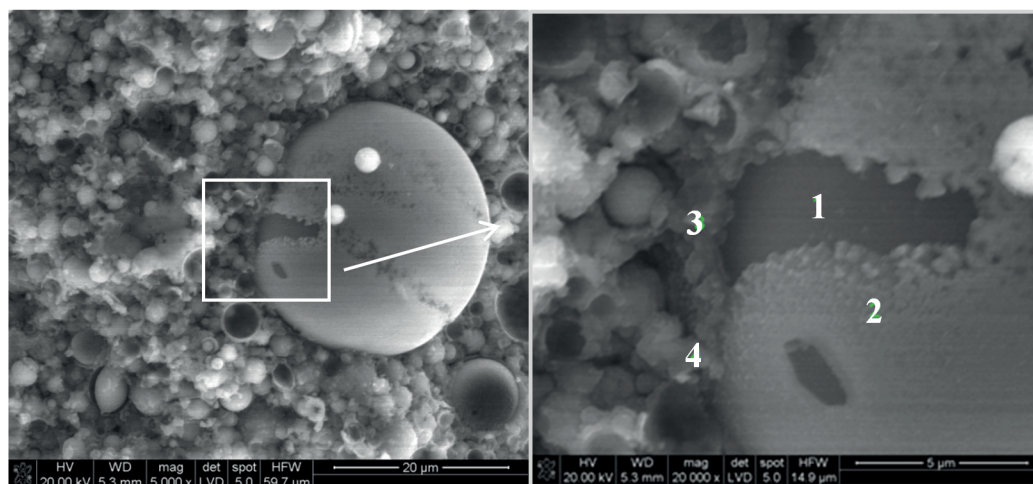
In order to obtain the geopolymer binder, activation of fly ash was carried out, using the 8M NaOH solution, as activator. Ash paste was prepared using an experimentally determined NaOH solution/fly ash ratio. After casting, the samples, in the form of 40 x 40 x 160 mm beams were steam cured under low-pressure conditions at 80°C with an ongoing 24-hour heating-maturing-cooling cycle. The samples were then subjected to strength tests. Figure 1 shows the results of the compressive strength tests.



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów z popiołów lotnych aktywowanych 8-M roztworem NaOH, dojrzewających w warunkach niskoprężnego naparzenia, w temperaturze 80°C (9)

Fig. 1. Compressive strength of the fly ash paste activated with the 8 moles/dm<sup>3</sup> NaOH solution and steam cured under low pressure at 80°C (9)

Figure 2 shows the microstructure of the hardened geopolymer with the highest compressive strength, obtained by alkaline activation of the FA2 ash. Microscopic observations and EDS analysis, at selected points of this sample, show the formation of the geopolymer microstructure around the ash particles, under the influence of alkaline activation, with a variable Si/Al ratio. [Table 2. p.2, p.3 and p.4]. The ash particles, which have not fully reacted, form a compact microstructure, and the zeolite products of the alkaline reaction are formed around them. According to XRD analysis, quartz and mullite, derived from fly ash, are contained in the hardened geopolymer paste [Fig. 3]. Reflections originating from hydrosodalite, recorded on the diffractogram, testify to the presence of this phase in the hardened matrix of the material, obtained from FA2 fly ash [Fig. 3].



Rys. 2. Mikrostruktura spoiwa uzyskanego z popiołu FA2, po stwardnieniu (9), przy większym powiększeniu

Fig. 2. Microstructure of the hardened binder obtained from the FA2. The right picture is the square fragment under higher magnification (9)

Tablica 2 / Table 2

ANALIZY SKŁADU CHEMICZNEGO W WYBRANYCH PUNKTACH OBRAZU MIKROSKOPOWEGO SPOIWA, UZYSKANEGO Z POPIOŁU FA2 [RYS 2](9)

EDS ANALYSIS OF SELECTED POINTS IN THE MICROSCOPIC REGION OF THE BINDER OBTAINED FROM THE FA2 ASH [FIG. 2](9)

Point / Punkt	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	O
1	3.57	0,78	19.83	31.78	0.00	6.96	0.64	0.00	5.16	31.27
2	2.57	0.73	15.96	41.16	0.41	7.99	0.48	0.00	1.31	29.38
3	7.42	1.48	14.93	27.64	0.44	3.89	1.31	0.00	5.09	37.80
4	7.96	0.99	13.06	17.76	1.45	2.14	1.91	0.41	4.48	48.84

Popiół FA6 otrzymano przez dodatkowe zmielenie popiołu wapiennego FA5. Pomimo tego dodatkowego przemiału ilość ziaren < 10 µm wynosiła nie więcej niż 40%. W tablicy 1 przedstawiono listę popiołów zastępujących cement, w celu otrzymania geopolimerowego spoiwa popiołowego.

#### 4. Development of geopolymer cement-free concrete from fly ash

The compositions of concrete mixtures to obtain cement-free geopolymer concrete were developed on the basis of the principles of designing ordinary concrete, assuming that in place of cement, the



### 3. Alkaliczna aktywacja popiołów lotnych w celu otrzymania geopolimerowego spoiwa bezcementowego

W celu otrzymania spoiwa geopolimerowego przeprowadzono aktywację popiołów lotnych, stosując jako aktywator 8-M roztwór NaOH. Zaczyny popiołowe sporządzono przy doświadczalnie ustalonym stosunku ilościowym: roztwór NaOH/popiół lotny. Po zarobieniu, próbki w postaci beleczek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm twardniały w warunkach niskoprężnego naparzenia, w temperaturze 80°C, w 24-godzinny cykl nagrzewanie-dojrzewanie-chłodzenie. Następnie badano wytrzymałość próbek. Na rysunku 1 pokazano wyniki badań wytrzymałości na ściskanie.

Na rysunku 2 przedstawiono mikrostrukturę geopolimeru po stwardnieniu, o największej wytrzymałości na ściskanie, uzyskanego w wyniku alkalicznej aktywacji popiołu FA2. Obserwacje mikroskopowe i analiza EDS, w wybranych punktach tej próbki, wskazują na tworzenie się wokół ziaren popiołu, pod wpływem alkalicznej aktywacji, mikrostruktury geopolimerowej, o zmiennym stosunku Si/Al. [Tablica 2. p.2, p.3 i p.4]. Ziarna popiołu, które nie uległy reakcji, tworzą zwartą strukturę wraz z utworzonymi wokół nich zeolitowymi produktami alkalicznej reakcji. Według przeprowadzonej analizy XRD w stwardniałym zaczynie geopolimerowym obecne są kwarc i mullit, pochodzące od popiołów lotnych [rys. 3]. Zarejestrowane na dyfraktogramie refleksy charakterystyczne dla hydroksodalitu świadczą o jego występowaniu w stwardniałej matrycy materiału, otrzymanego z popiołu lotnego FA2 [rys. 3].

### 4. Opracowanie geopolimerowego betonu bezcementowego z popiołów lotnych

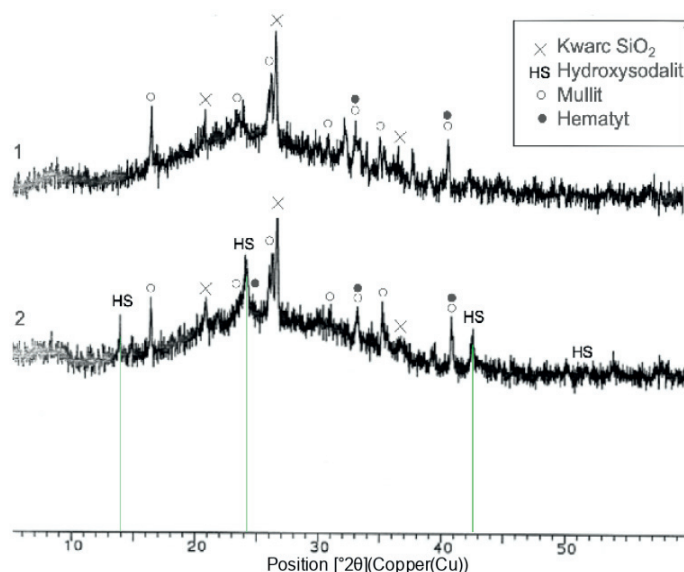
Składy mieszanek betonowych, z których otrzymywano bezcementowy beton geopolimerowy opracowano na zasadach projektowania betonu zwykłego, przy założeniu, że w miejsce cementu stosowano jako spoiwo w mieszance betonowej, wytypowane do badań popioły.

Tablica 3 / Table 3

SKŁADNIKI STOSOWANE JAKO SPOIWO W BETONIE GEOPOLIMEROWYM ORAZ RODZAJ AKTYWATORA

LIST OF MATERIALS USED AS A BINDER TO OBTAIN GEOPOLYMER CONCRETE AND KIND OF THE ACTIVATOR

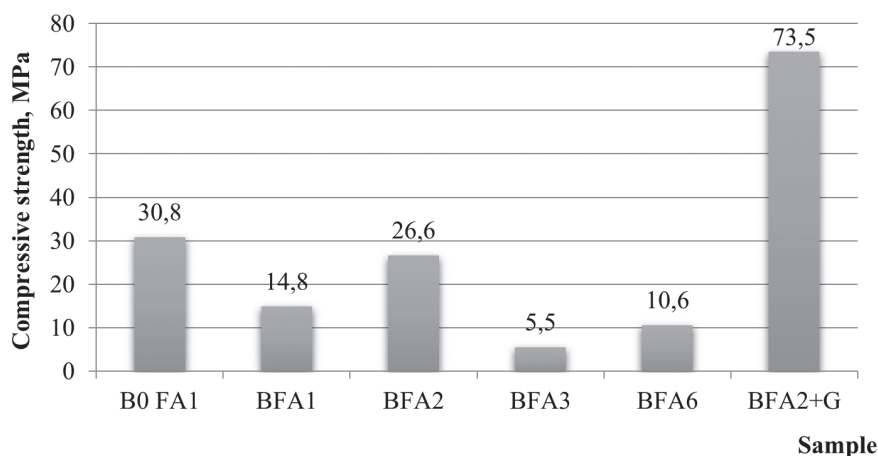
Concrete designation Symbol betonu	Binder / Spoiwo	w/s	Kind of activator / Rodzaj aktywatora	Compressive strength Wytrzymałość na ściskanie, MPa
B0 FA1	77% OPC + 23% FA1	0.5	-	30.8
BFA1	FA1	0.5	8M NaOH	14.8
BFA2	FA2	0.5	8M NaOH	26.6
BFA3	FA3	0.6	8M NaOH	5.5
BFA6	FA6	0.6	8M NaOH	10.6
BFA2+G	85% FA2 + 15% calcined kaolinite clay	0.6	8M NaOH/Na <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> =1/2	73.5



Rys. 3. Rentgenogramy: 1) popiołu FA2, 2) stwardniałego geopolimeru otrzymanego z popiołu FA2 (10)

Fig. 3. XRD: 1)–of the FA2 fly ash, 2)–of the hardened geopolimer paste obtained from the FA2 ash (10)

#### After low-pressure steam curing



Rys. 4. Wytrzymałość próbek betonu po naparzeniu

Fig. 4. Strength of concrete samples after low-pressure steam curing

Do sporządzenia betonu wzorcowego B0FA1 zastosowano spoiwo zawierające 77% cementu oraz 23% popiołu lotnego FA1. Udział spoiwa cementowo-popiołowego wynosił 260 kg/m<sup>3</sup>. Jako kruszywo zastosowano piasek drobny (0/2 mm) oraz żwir frakcji 2/8 mm i 8/16 mm. Oprócz popiołów lotnych przy sporządzaniu mieszanki betonowej BFA2+G, zawierającego ultra-drobny popiół FA2, dodano w miejsce popiołu 15% dodatku mineralnego w postaci gliny kaolinowej, prażonej w temperaturze 700°C. Jako aktywator zastosowano 8M roztwór NaOH, natomiast w przypadku mieszanki betonowej BFA2+G mieszaninę 8M roztworu NaOH ze szkłem wodnym, o module molowym SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O wynoszącym 2,5. W tabeli 3 pokazano symbole próbek betonu składające się z członu zawierającego rodzaj wyjściowych składników, zastosowanych do uzyskania bezcementowego betonu geopolimerowego.

#### 4. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonu geopolimerowego

Składniki mieszanki betonowej, po zarobieniu w postaci kostek o wymiarach 100 x 100 x 100 mm, twardniały w temperaturze 80°C, w warunkach naparzenia pod niskim ciśnieniem. Na rysunku 4 przedstawiono wytrzymałości próbek badanych betonów po naparzeniu pod niskim ciśnieniem.

Największą wytrzymałość, oprócz betonu wzorcowego – 30,8 MPa, uzyskały próbki betonu BFA2, sporządzone z ultra drobnego popiołu (26,6 MPa) oraz beton BFA2+G, z dodatkiem odpadowej gliny. Próbki te miały wyjątkowo dużą wytrzymałość na ściskanie – 73,5 MPa, przekraczającą znacznie wytrzymałość próbki cementowego betonu wzorcowego. Dla sprawdzenia wpływu warunków ekspozycji, w jakim dojrzewają próbki po naparzeniu, przechowywano je dodatkowo w suchym powietrzu oraz w wodzie, w temperaturze pokojowej.

Próbki betonów przechowywane dodatkowo przez 28 dni, zarówno w powietrzu jak i w wodzie, nie utraciły pierwotnej wytrzymałości, jaką uzyskały bezpośrednio po naparzeniu i wykazywały dużą wytrzymałość na ściskanie, przekraczającą niekiedy wytrzymałość próbki wyjściowej. Na rysunku 5 przedstawiono wytrzymałości próbek badanych betonów, po procesie niskoprężnego naparzenia, przechowywanych dodatkowo 28 dni w wodzie i w powietrzu.

W celu zbadania odporności geopolimerowych, bezcementowych betonów na działanie mrozu, zbadano ich mrozoodporność. Niestety nie wszystkie próbki betonów geopolimerowych przeszły pomyślnie badania mrozoodporności, obejmujących 150 cykli zamrażania – rozmrażania. Wszystkie próbki, w których jako spoiwo zastosowano wyłącznie popiół lotny, uległy całkowitemu zniszczeniu,

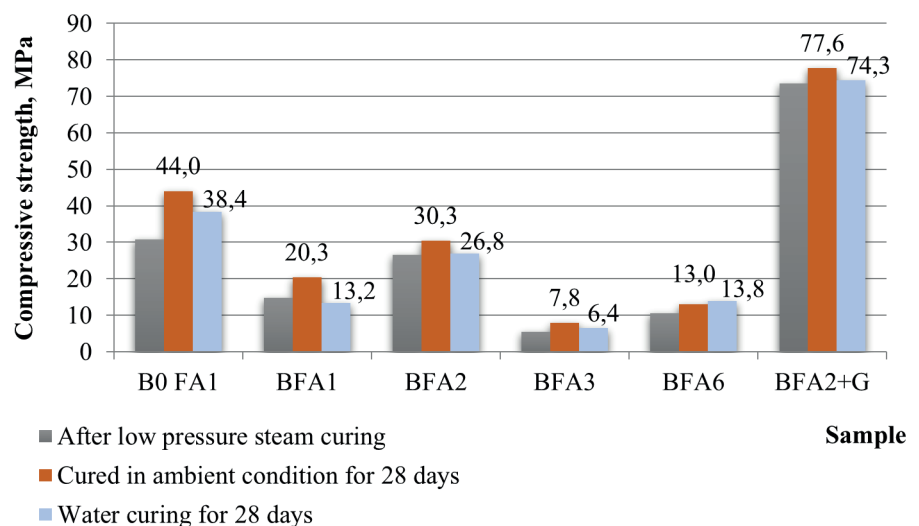
ashes selected for the study were used as the binder component in the concrete mixture.

The binder containing 77% of cement and 23% of FA1 fly ash was used to prepare the B0FA1 reference concrete. The content of cement-ash binder was 260 kg/m<sup>3</sup>. The aggregate used was fine sand [0/2 mm] and gravel with a fraction of 2/8 mm and 8/16 mm. Apart from the fly ash, the 15% mineral additive in the form of calcined at 700°C waste kaolin clay, was replaced 15% of ash when preparing the BFA2+G concrete mixture, with the ultra-fine ash FA2. The 8 mole/dm<sup>3</sup> NaOH solution was used as the activator, while for the BFA2+G concrete mixture, the mixture of 8 mole/dm<sup>3</sup> NaOH solution with water glass with a SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar modulus of 2.5, was used. Table 3 shows the designations of the concrete samples consisting of a member containing the type of starting materials, used to obtain the cementless geopolymer concrete.

#### 4. Compressive strength test results of geopolymer concrete

The components of the concrete mixture were cured at 80°C under low-pressure conditions after being cast into 100 x 100 x 100 mm cubes. Figure 4 shows the strength of the tested concretes after the low-pressure curing process.

In addition to the reference concrete [30.8 MPa], the highest strength was achieved by the BFA2 concrete samples, prepared with ultrafine ash - 26.6 MPa and the BFA2+G concrete with the addition of waste clay. These samples demonstrated exceptionally high compressive strength equal to 73.5 MPa, far exceeding the strength of the cement reference concrete samples. In order to check the influence of the environmental conditions under which the samples matured after steam curing, they were additionally stored in air-dry conditions and in water, at room temperature.



Rys. 5. Wytrzymałość betonów przechowywanych przez 28 dni po naparzeniu w warunkach powietrzno-suchych i w wodzie.

Fig. 5. Strength of the concrete samples stored in air-dry conditions and in water for 28 days after steam curing



niektóre z nich już po 50 cyklach zamrażania – rozmrażania. Przeprowadzona modyfikacja składu betonu BFA2, przez zastąpienie 15% popiołu lotnego specjalnie przygotowanym dodatkiem – prażonej gliny, znacznie poprawiła odporność geopolimerowego betonu BFA2+ na działanie mrozu, G na rysunku 5.

## 5. Mikrostruktura betonu geopolimerowego o dużej wytrzymałości

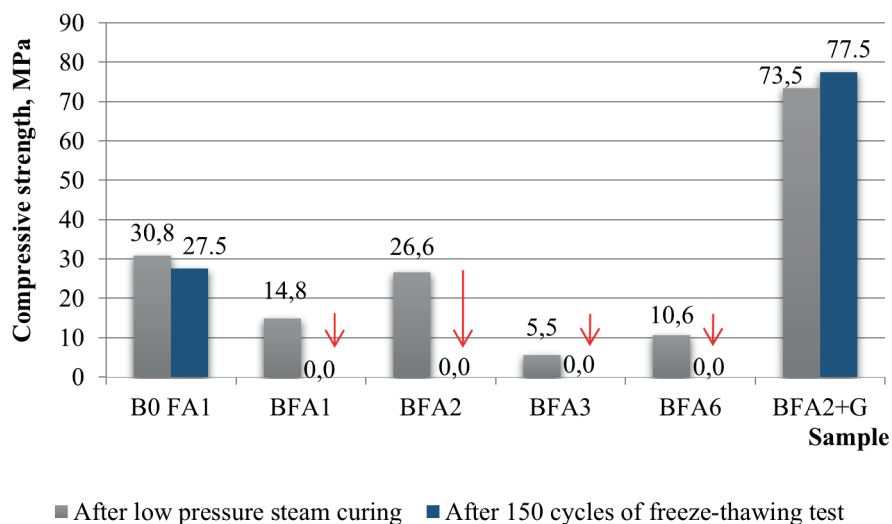
Dalsze badania przeprowadzono na próbce betonu BFA2+G, który ze względu na zbadane właściwości i potencjalne możliwości stosowania, wzbudzał największe zainteresowanie. Jest to beton bez cementu, wykonany z wtórnych surowców odpadowych, który po alkalicznej aktywacji, poddany niskopiętnemu naparzeniu, wykazywał dużą wytrzymałość na ściskanie i taką samą mrozoodporność oraz trwałość, zarówno podczas dojrzewania w powietrzu jak i w wodzie.

Obserwacjami morfologii objęto geopolimer BFA2+G, otrzymany w wyniku alkalicznej aktywacji popiołu lotnego, z dodatkiem prażonej gliny. Na rysunku 7 przedstawiono mikroskopowy obraz mikrostruktury powierzchni przelamu próbki tego betonu, po 3 latach przechowywania w suchym powietrzu. Badana próbka matrycy spajającej ziarna kruszywa, nie jest jednorodna. Występują w niej nie całkowicie przereagowane ziarenka popiołu lotnego oraz produkty geopolimeryzacji, o odmiennej morfologii. Podstawową substancją wypełniającą stanowi materiał powstały w wyniku reakcji składników popiołu lotnego z alkalicznym aktywatorem, otaczający nieprereagowane ziarna popiołu lotnego (Rys. 7A).

Substancja wypełniająca, powstała w wyniku alkalicznej aktywacji składników popiołu lotnego z dodatkiem prażonej gliny, widoczna pomiędzy ziarnami kruszywa i piasku, stanowi zwartą mikrostrukturę, związaną z powierzchnią kruszywa (Rys. 7A). Substancja ta składa się głównie z krzemu, glinu i sodu (Rys 8). W obserwowanym obszarze próbki widoczne są okrągłe, gładkie ziarna popiołu, które świadczą o tym, że alkaliczna reakcja ze składnikami popiołu zachodzi głównie w ich warstwie powierzchniowej. Jest to zresztą normalnym zjawiskiem. Zawierają one głównie krzem i glin oraz wyróżniają się dużą zawartością sodu. Ten składnik pochodzi od aktywatora. Oprócz amorficznej substancji wypełniającej, widoczne są skupienia krystalicznych, heksagonalnych igiełek z grupy zeolitu (Rys. 7B).

Przeprowadzona fazowa analiza rentgenograficzna (Rys. 10) wskazuje na obecność w badanej próbce faz krystalicznych, pochodzących od stosowanych materiałów wyjściowych. Są to kwarc, mullit i hematyt oraz kalcyt.

Na podstawie zarejestrowanych refleksów o wartości „d” równej 4,7Å i 3,64Å, można przypuszczać, że w badanej próbce występuje



Rys. 6. Wytrzymałość betonów geopolimerowych po naparzeniu i po badaniu mrozoodporności

Fig. 6. Strength of the geopolymer concretes after steam curing compared to the samples after frost resistance testing

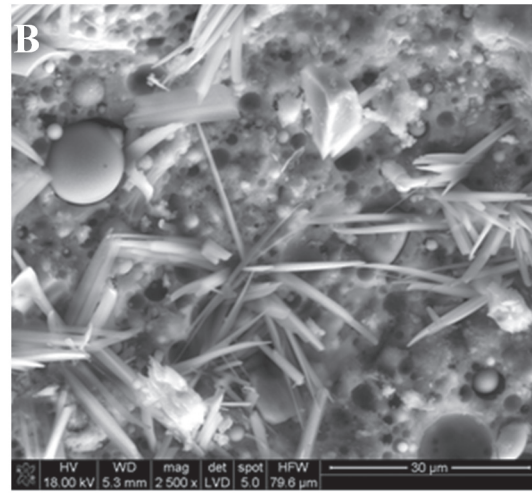
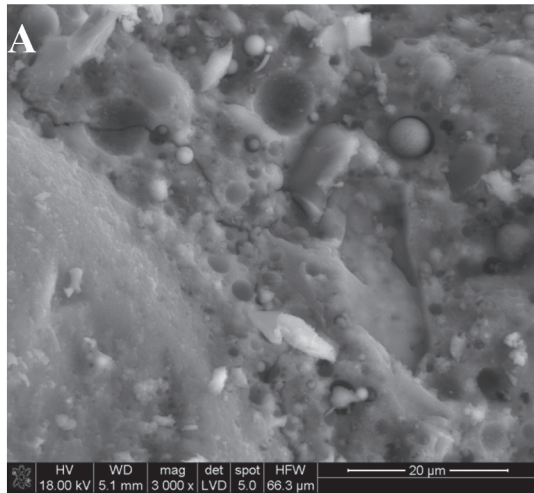
The concrete samples were additionally stored for a period of 28 days, both in air and in water, they did not lose the original strength, which they had obtained immediately after steam curing and were obtained the high compressive strength, sometimes exceeding those of the initial sample. Figure 5 shows the strengths of samples of the tested concretes after the low-pressure steam hardening, stored additionally 28 days in water and in the air.

To test the frost resistance of the developed geopolymer cementless concretes, concrete samples were subjected to frost resistance tests. Unfortunately, not all samples of geopolymer concretes passed the frost resistance test, composed of 150 freeze-thaw cycles. All samples prepared exclusively from fly ash as a binder, were completely destroyed, some of them after only 50 freeze-thaw cycles. The modification of the BFA2 concrete composition by replacing fly ash with 15% of a specially prepared additive - calcined waste clay - significantly improved the frost resistance of the geopolymer BFA2+G concrete.

## 5. Microstructure of high-strength geopolymer concrete

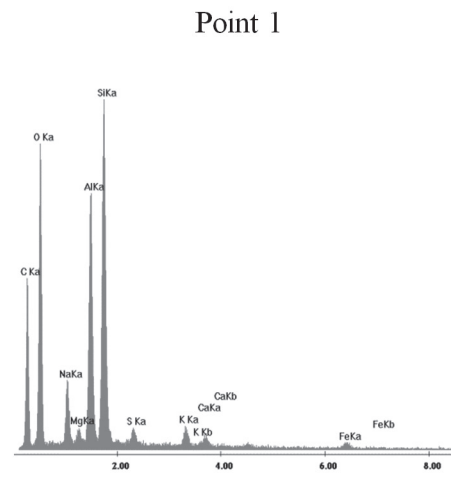
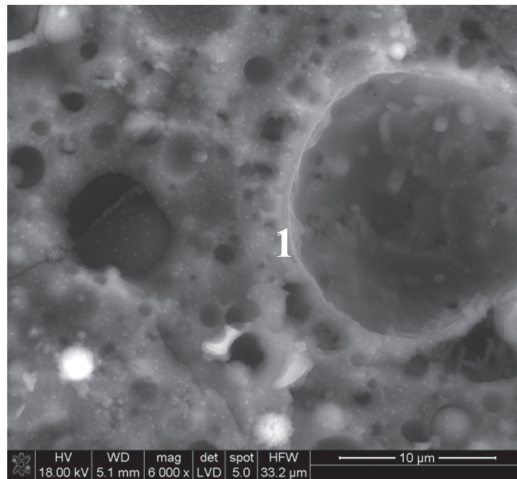
Further tests were carried out on the sample of the BFA2+G concrete which, due to the results achieved and its potential for application, is of the highest interest. It is a cement-free concrete, made from recycled and waste materials which, after alkaline activation, when subjected to low-pressure steam curing conditions, exhibited high compressive strength, high frost resistance and durability, during both air and water maturing.

The scanning electron microscopy method was used to examine the microstructure of the hardened geopolymer, obtained by alkaline activation of fly ash, with the addition of calcined clay. Figure 7 shows the image under the scanning microscope, of the microstructure of the fractured surface of the BFA2+G concrete sample, after 3 years of storage under air-dry conditions. The



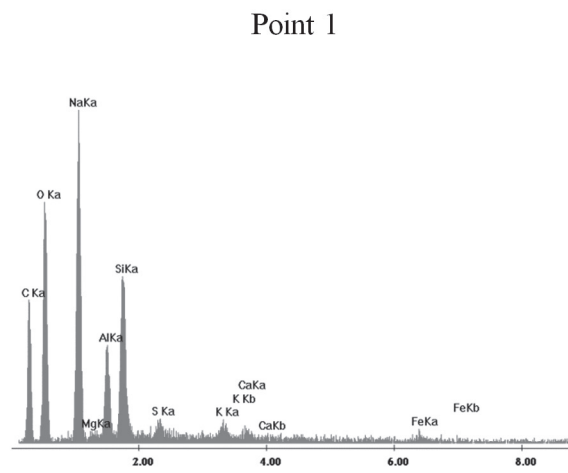
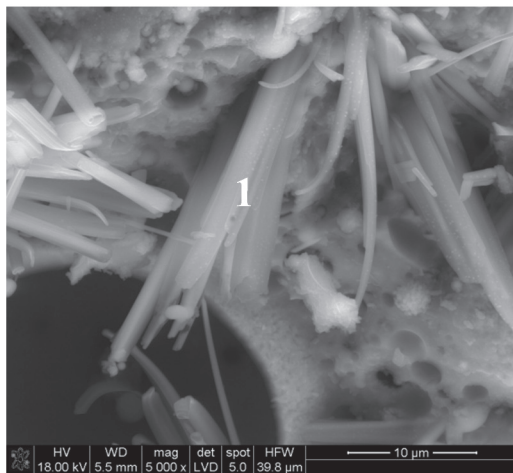
Rys. 7. Wybrane obszary próbki betonu BFA2+G:  
 A - quasizeolitowa faza produktów alkalicznej aktywacji popiołów lotnych,  
 B - skupiska krystalicznych, heksagonalnych kryształów

Fig. 7. SEM images of selected areas of the BFA2+G concrete sample:  
 A - zeolite phase of alkaline fly ash activation products,  
 B - clusters of crystalline, hexagonal crystals



Rys. 8. Obraz mikroskopowy produktów alkalicznej aktywacji utworzonych wokół powierzchni ziaren popiołu lotnego

Fig. 8. Microscopic image of alkaline activation products formed around the surface of fly ash particles



Rys. 9. Obraz mikroskopowy produktów alkalicznej aktywacji. Są nimi igiełkowate kryształy z grupy zeolitów, o dużej zawartości sodu

Fig. 9. The morphology of alkaline activation products in the form of needle-shaped, hexagonal crystals. They are the needles crystals of the zeolite group with high sodium content

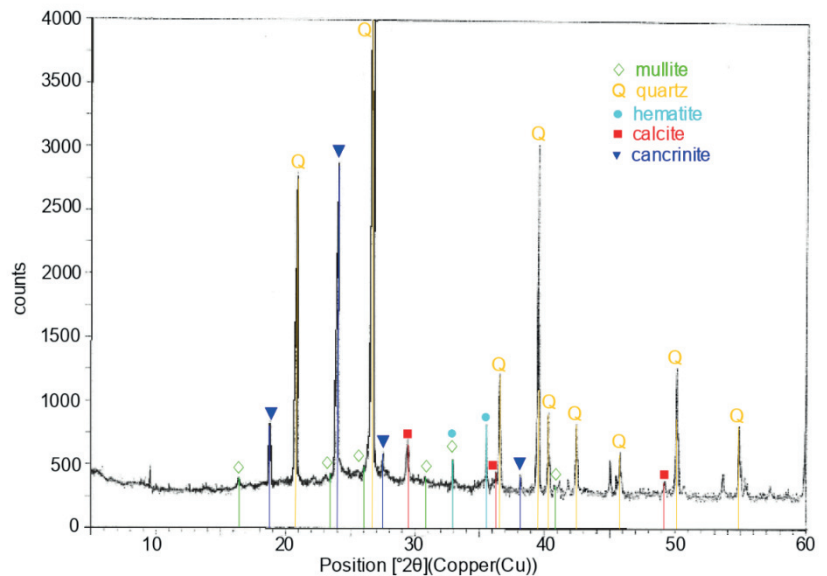
kankrynit, zeolit występujący w postaci heksagonalnych form igiełkowych o wzorze  $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$ . Na występowanie tego związku i innych zeolitów, na przykład hydrosodalitu, powstałych w wyniku alkalicznej aktywacji popiołów lotnych, wskazuje wiele badaczy, co zostało opisane przez Davidovicza (55) oraz Zhao i in. (56). Prawdopodobnie związek ten powstał w wyniku amorficznego zeolitu, pod wpływem  $\text{CO}_2$  z powietrza w jakim przebywał opracowany beton geopolimerowy w okresie trzyletniego kondycjonowania. Powstanie takiego związku w badanym betonie BFA-2+G mogło zachodzić również wskutek wprowadzenia do wyjściowej mieszanki w miejsce popiołu lotnego 15% dodatku mineralnego, którym była glina kaolinowa prażona w  $700^\circ\text{C}$ , zawierająca węgiel wapnia. Na taką możliwość zwrócili również uwagę Esaifan i in. (57), prowadząc w warunkach hydrotermalnych syntezę zeolitów hydrosodalitu i kankrynit, z gliny zawierającej kalcyt. Według Barnesesa i in. (58) struktura obu typów glinokrzemianów jest podobna i w konsekwencji istnieje wiele wspólnych pików dyfrakcyjnych. Główne piki kankrynit to odpowiednio  $4,67 \text{ \AA}$  i  $3,24 \text{ \AA}$ . Takie refleksy różnią się znacznie od hydrosodalitu.

## 6. Podsumowanie

Spośród przedstawionych w prezentowanej pracy popiołów lotnych, wytypowanych do badań jako wyjściowe materiały dla otrzymania bezcementowych spoiw i betonów geopolimerowych, najlepsze właściwości wykazały drobnoziarniste, specjalnie wyselekcjonowane popioły krzemionkowe, ze spalania węgla kamiennego – tzw. popioły ultra drobne. Zbliżone właściwości miały również popioły wapniowe ze spalania węgla brunatnego, po odseparowaniu frakcji węglowej oraz dodatkowo poddane procesowi rozdrabniania. Zaprawy i betony z ich zastosowaniem, poddane alkalicznej aktywacji i twardniejące w warunkach niskoprężnego naparzenia, miały duże wytrzymałości. Prawdopodobnie duży stopień rozdrobnienia wyjściowych popiołów, spowodował znaczne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie uzyskanych z tych popiołów betonów. Podobny efekt uzyskali Błaszczczyński i Król (46), którzy jako jedni z nielicznych autorów, również otrzymali spoiwo geopolimerowe ze wstępnie uszlachetnionych popiołów wapniowych, przez usuwanie cząstek węgla i wstępne ich zmielenie (59).

Taka metoda jest polecana w szczególności do uszlachetnienia popiołów wapniowych ze spalania węgla brunatnego, gdyż zawarte w nich grube frakcje zawierają doży ultra drobnych ziarenek – nawet  $\leq 1 \mu\text{m}$ , które w wyniku zmielenia są uwalniane z zamkniętej otoczki dużych ziaren, co przedstawiono na rysunku 11 (60).

Niestety wszystkie badane betony zawierające jako podstawowy składnik popiół lotny nie przeszły pomyślnie testu mrozoodporności obejmującego 150 cykli zamrażania-rozmrażania, w tym również beton BFA2, osiągający wytrzymałość na ściskanie podobną do cementowego betonu wzorcowego. Niektóre z nich w tym beton



Rys. 10. Dyfraktogram matrycy – substancji wypełniającej, geopolimerowego betonu BFA2+G po trzy letnim okresie kondycjonowania

Fig. 10. Diffractogram of the matrix – filling substance of the BFA2+G geopolymer concrete after the three-year conditioning period

test sample, extracted from the solidified matrix that bonds the aggregate particles, is not homogeneous. It contains incompletely reacted fly ash particles and geopolymers products, of different structure and morphology. The basic filler is a material formed by the reaction of the phase components of fly ash with an alkaline activator, around unreacted fly ash particles [Fig. 7A].

The matrix, formed as a result of the alkaline activation of the components of the binder - fly ash and calcined clay is visible between the aggregate and sand particles. The compact microstructure was formed, well bonded to the aggregate surface [Fig. 7A]. This phase consists mainly of silicon, aluminium, and sodium [Fig. 8]. Round, smooth ash particles are visible in the examined area of the sample, which content indicates that the alkaline reaction with the ash components takes place mainly in the surface layer of the ash particles. They contain principally silicon and aluminium and are differentiated with high sodium content. In addition to the amorphous filler, clusters of crystallised hexagonal needle-like forms of the zeolite group are visible [Fig. 7B].

The X-ray phase analysis conducted [Fig. 10] indicates the content of crystalline phases in the test sample, originating from the starting materials used. These include quartz, mullite, and hematite, as well as calcite. Based on the recorded peaks with 'd' values of  $4.70 \text{ \AA}$  and  $3.64 \text{ \AA}$ , it can be assumed that cancrinite, a zeolite occurring in the form of hexagonal needle-like forms with the formula  $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$ , is present in the test sample. The content of this compound in concrete with other zeolites, such as hydrosodalite, formed by alkaline activation of fly ash, has been indicated by many researchers, as described by Davidovits (55) and Zhao et al. (56). It is likely that this phases crystallised from the amorphous precursors, under the influence of  $\text{CO}_2$  from the air, in which the developed geopolymer concrete was kept during the three-year conditioning period. The crystallisation of such



zawierający popiół fluidalny oraz beton z popiołu wapniowego wstępnie nieprzetworzonego uległy całkowitej destrukcji już po 50 cyklach zamrażania –rozmrężania.

Przeprowadzona modyfikacja receptury betonu BFA2 poprzez wprowadzenie w miejsce popiołu lotnego 15% specjalnie przygotowanego dodatku - aktywowanej termicznie odpadowej gliny, radykalnie poprawiła odporność geopolimerowego betonu na działanie mrozu.

Ponadto dodatek prażonej gliny spowodował znaczny wzrost, przeszło 100% wytrzymałości na ściskanie. Otrzymane wyniki są jednak trudne do przeprowadzenia jednoznacznej interpretacji, ponieważ jednocześnie w tym przypadku zmieniono rodzaj aktywatora, wprowadzając w miejsce wodorotlenku sodu szkło wodne w ilości 30%. W ślad za tym odmienna jest struktura geopolimerowej substancji wypełniającej stwardniały beton geopolimerowy BFA-2+G w porównaniu do betonu BFA2 zawierającego ten sam ultra drobny popiół krzemionkowy ze spalania węgla kamiennego. Na pewno w ślad za innymi autorami dużą rolę w kształtowaniu mikrostruktury stwardniałego betonu geopolimerowego wykazującej dużą trwałość w badanych warunkach ekspozycji zarówno wody i powietrza jak i niskich temperatur można przypisać obecności w kalcynowanej glinie metakaolinu (11, 12, 60).

Mikrostruktura substancji wypełniającej jest bardziej porowata. Oprócz charakterystycznego obrazu materiału geopolimerowego otrzymanego przez alkaliczną aktywację popiołu krzemionkowego 8 mol NaOH w mikrostrukturze betonu geopolimerowego zawierającego prażoną glinę, modyfikowanego mieszaniną szkła wodnego i wodorotlenku sodu, pojawiają się igielkowe formy, które w ślad za innymi autorami można przypisać powstawaniu kankrynitów (57, 61).

Uzyskane wyniki badań potwierdzają opinie licznych autorów, o możliwości kształtowania właściwości użytkowych materiałów geopolimerowych poprzez dobór odpowiednich materiałów wyjściowych, rodzaju i ilości aktywatora oraz warunków twardnienia.

## Literatura / References

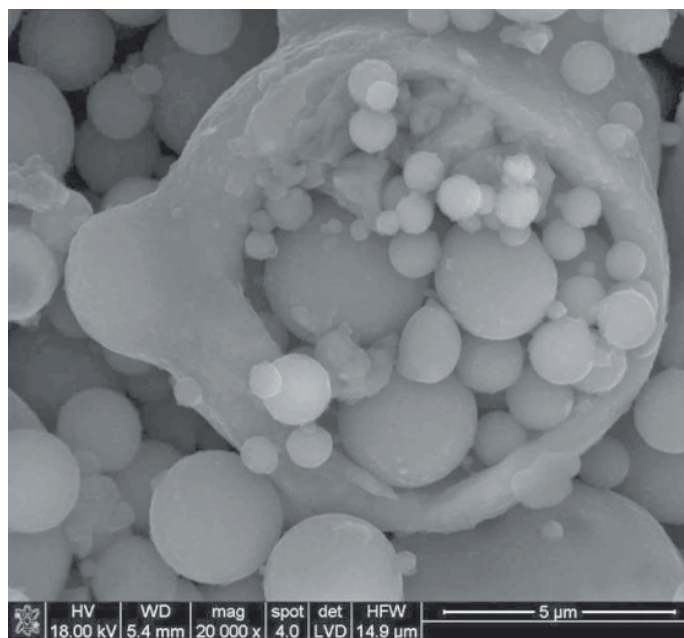
1. J. Davidovits, Soft mineralogy and geopolymers, in Proceedings of the Geopolymer 88th International Conference, Compiègne, France, **1**, 19-23 (1988).
2. J. Davidovits, Geopolymer: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **37**, 1633–1656 (1991). <https://doi.org/10.1007/bf01912193>
3. V. D. Glukhovskiy, G. S. Rostovskaya, G. V. Ramana, High strength slag-alkaline cements. 7<sup>th</sup> ICCI Paris, **3**, 164–168, (1980).
4. P. V. Krivenko, Alkaline cements: Terminology, classification, aspect of durability. 9<sup>th</sup> ICCI New Dehli, **4**, 6-7, (1992).
5. W. Brylicki, Modification of alkali activated slag pastes by use of mineral admixtures. 10<sup>th</sup> ICCI Göteborg, **3**, 4-7, (1997).
6. J. Małolepszy, Hydratacja i właściwości spoiwa żużlowo-alkalicznego. *Zeszyty Naukowe AGH - Ceramika* **53**, (1989).
7. J. Deja, Skład fazowy zaczynów żużlowych aktywowanych alkaliom. *Cem. Wapno Beton*, **3**, 127-137 (2005).

a compound in the BFA2+G concrete investigated could also be caused by the introduction of a 15% mineral additive in the form of waste kaolin clay, calcined at 700°C, containing calcium carbonate. This possibility was also pointed out by Esaifan et al. (57), when conducting the synthesis of hydrosodalite and cancrinite zeolites from calcite-containing clay, under hydrothermal conditions. According to Barnes et al. (58), the structure of the both types of aluminosilicate is similar and consequently there are many common diffraction peaks. The main identifying peaks for cancrinite are 4.67 Å and 3.24 Å, respectively. These diffraction peaks are completely different from the diffraction image of hydrosodalite.

## 6. Summary

Among the fly ashes presented in this paper, selected for research as starting materials for obtaining cement-free binders and geopolymer concretes, the best properties were demonstrated by fine-grained, specially selected siliceous ashes from hard coal combustion – so called ultra-fine ashes. Similar properties also had calcareous ashes from lignite combustion, after separation of the coal fraction, and were additionally subjected to the grinding process. Mortars and concretes with their application, subjected to alkaline activation and steam curing under low-pressure conditions, were characterised by high strengths. The high degree of fineness of the initial ashes is likely to have resulted in a significant increase in the compressive strength of concretes prepared from them. The similar effect was obtained by Blaszczyński and Król (46) who, as one of the few authors, also obtained a geopolymer binder, from tentatively refined calcareous ashes, by removing carbon particles and pre-grinding them (59).

This method is recommended in particular for the refinement of calcareous ashes from lignite combustion, as their coarse fractions



Rys. 11. Mikroskopowy obraz ziarna popiołu wapniowego, ze spalania węgla brunatnego (60)

Fig. 11 Microscopic image of lime ash particles from lignite combustion (60)

8. A. Derdacka-Grzymek, J. Małolepszy, W. Brylicki, J. Deja, Spoiwo hydrauliczne. Patent PL nr 271470.

9. K. Rajczyk, E. Giergiczny, M. Szota Mikrostruktura i właściwości stwardniałych spoiw geopolimerowych z popiołu lotnego. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, **23**. (2015).

10. K. Rajczyk, E. Giergiczny, K. Płachetka, M. Szota, Aktywacja popiołów lotnych odpadami wysoko alkalicznymi. Praca statutowa Ł-ICIMB 4N009S13, Opole 2013.

11. K. Rajczyk, G. Rolka, K. Różycka, J. Kuterasińska, E. Giergiczny, H. Kochanek, Beton bezcementowy z materiałów odpadowych alkalicznie aktywowanych. Praca statutowa Ł-ICIMB 4N001S16. Opole 2016

12. K. Rajczyk, G. Janus, A. Kaliciak, D. Brukhanska, Cementless concrete from kaolinite and alumino-silicate waste materials. Book of abstracts, 13<sup>th</sup> Conference for Young Scientist in Ceramics s. 147-148 (2019).

13. J. Mikuła, M. Łach, Wytwarzanie i właściwości geopolimerów na bazie tufu wulkanicznego. *Inżynieria Materiałowa*, **35**(3), 270-276 (2014).

14. A. Stefańska, M. Łach, J. Mikuła, Geopolimery jako przykład możliwości zagospodarowania odpadów. *Nowoczesne technologie XXI w. – przegląd, trendy i badania*. Tom 1. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o. 2019

15. J. Mikuła, M. Łach, Geopolimery – Nowa przyjazna środowisku alternatywa dla betonu na bazie cementu portlandzkiego. Przykłady wdrożenia i wyniki badań. W: *Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji*. Tom 1, Politechnika Krakowska, Kraków 2014

16. M. Łach, RA. Gado, J. Marczyk, C. Ziejewska, N. Doğan-Sağlamtimur, J. Mikuła, M. Szechyńska-Hebda, M. Hebda, Process design for a production of sustainable materials from post-production clay. *Materials*, **14**(4) (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14040953>

17. A. Derdacka-Grzymek, A. Stok, Bezcementowe spoiwo z popiołu lotnego. *Cem. Wapno Gips*, **8-9**, 220-222 (1980).

18. T. Silvestrim, H. Rostami, J. Larralde, A. Samadi, Fly ash cementitious material and method of making product. Patent US nr 5601643.

19. J. Garcia-Lodeiro, O. Maltceva, A. Palomo, A. Fernandez-Jiménez, Hybrid alkaline cements: Part I. Fundamentals. *Romanian Journal of Materials*, **42**, 330–335 (2012).

20. A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, **82**(18), 2259-2265, (2003). [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7)

21. J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, L. Lorenzen, The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications. *Miner. Eng.* **10**(7), 659-669, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00046-0)

22. O. K. Wattimena, A. Antoni, D. Hardjito, A review on the effect of fly ash characteristics and their variations on the synthesis of fly ash based geopolymer. *AIP Conference Proceedings*, **1887**(1), 020041 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.5003524>

23. C. K. Yip, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* **35**(9), 1688-1697, (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>

24. A. Antoni, J. Satria, A. Sugiarto, D. Hardjito, Effect of Variability of fly ash obtained from the same source on the characteristics of geopolymer, *MATEC Web of Conferences* (**97**) 01026, (2017). <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179701026>

25. J. Temuujin, A. Van Riessen, R. Williams, Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *J. Hazard. Mater.* **167** (1-3), 82-88, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.121>

contained a large number of ultrafine particles – even  $\leq 1 \mu\text{m}$ , which, due to grinding, are released from the closed border of the large particles, as shown in Figure 11 (60).

Unfortunately, all the tested concretes containing fly ash as the primary ingredient, failed the frost resistance test of 150 freeze-thaw cycles, including the BFA2 concrete, which achieved compressive strength, similar to those of the cement-based reference concrete. Some of them, including concrete containing fluidized ash and concrete made from untreated calcareous ash, were completely destroyed after only 50 freeze-thaw cycles.

Modification of BFA2 concrete by replacing fly ash with 15% of a specially prepared additive, calcined waste clay, greatly improved the frost resistance of geopolymer concrete.

Moreover, the addition of calcined clay resulted in a significant increase of more than 100% in compressive strength. However, the results obtained are difficult to interpret unambiguously, because at the same time the type of activator was changed in this case, with the introduction of water glass in place of sodium hydroxide in ratio water glass to sodium hydroxide equals 2/1. This is followed by a different microstructure of the geopolymer filler of the hardened BFA2+G geopolymer concrete, compared to the BFA2 concrete that contains the same ultrafine silica ash from coal combustion. Certainly, following other authors, a large role in the formation of the microstructure of the hardened geopolymer concrete showing high durability under the tested conditions of exposure to both water and air and low temperatures can be attributed to the presence of metakaolin in the calcined clay (11, 12, 60).

The microstructure of the filler is more porous. In addition to the characteristic image of the geopolymer material obtained by alkaline activation of silica ash with 8-M NaOH, needle-shaped forms appear in the microstructure of the geopolymer concrete containing calcined clay modified with a mixture of water glass and sodium hydroxide that, according to other authors, can be attributed to the formation of cancrinite (57, 61).

The results obtained confirm the statements of numerous authors on the possibility of shaping the functional properties of geopolymer materials by selecting the appropriate starting materials, the type, and the amount of activator, as the well as curing conditions.

26. A. Antoni, S. Wibiarta Wijaya, D. Hardjito, Factors affecting the setting time of fly ash – based geopolymer. *Mater. Sci. Forum*, **841**, 90-97, (2016). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.841.90>
27. J. Škvarla, M. Sisol, J. Botula, M. Kolesárová, I. Krinická, The potential use of fly ash with a high content of unburned carbon in geopolymers. *Acta Geodyn. Geomater.* **8**(2), 123-132, (2011).
28. A. Fernandez-Jiménez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem. Concr. Res.* **35**, 1984-1992 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>
29. S. E. Wallah, B. V. Rangan, Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties. Research Report GC 2 Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia 2006
30. S. Radhakrishnan, R. Jeyalakshmi, K. G. Selvan, N. Rajamane, Fly ash/slag geopolymer technology development and deployment in construction and infrastructure industry: India's perspective. *IJESE* **10**, 757-765 (2017). <https://doi.org/10.21276/ijee.2017/10.0406>
31. A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco, Alkali activated fly ashes: A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1323-1329 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)
32. A. Fernandez-Jiménez, A. Palomo, Alkali-activated fly ashes: Properties and characteristics, 11<sup>th</sup> ICCO Durban, South Africa, 2003. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i281.92>
33. C. Ma, A. Z. Awang, W. Omar, Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. *Constr. Build. Mater.*, **186**, 90-102 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.111>
34. R. Maddalena, J. J. Roberts, A Hamilton, Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative Cements. *J. Clean. Prod.* **186**, 933-942 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>
35. G. Habert, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Roussel, An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, *Journal of Cleaner Production*, **19**(11), 1229-1238 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>
36. T. K. Louise, C. G. Frank, Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Constr. Build. Mater.* **43**, 125-130 (2013).
37. S. Grzeszczyk, The truth about the geopolymers. *Cem. Wapno Beton* **26**(2) 101-108 (2021), <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.2.7>
38. J. Davidovits, False values on CO<sub>2</sub> emission for geopolymer cement/concrete published in scientific papers. Technical Paper, **24**, Geopolymer Institute Library (2015).
39. S. Demie, M. F. Nuruddin, N. Shafiq, Effects of micro-structure characteristics of interfacial transition zone on the compressive strength of self-compacting geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.* **41**, 91-98 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.067>
40. N. B. Singh, Foamed geopolymer concrete. *Materials today. Proceedings* **5**, 15243–15252, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.002>
41. N.A. Farhan, M.N. Sheikh, M.N.S. Hadi, Experimental investigation on the effect of corrosion on the bond between reinforcing steel bars and fibre reinforced geopolymer concrete. *Structures*, **14**, 251-261 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2018.03.013>
42. Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, H. Wang, Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Constr. Build. Mater.* **56**, 113-127 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081>
43. A. Wongsu, V. Sata, P. Nuaklong, P. Chindaprasirt, Use of crushed clay brick and pumice aggregates in lightweight geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.* **188**, 1025-1034 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.176>
44. A. Islam, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, N. B. Ghazali, S. Yusoff, I. I. Bashar, Influence of steel fibers on the mechanical properties and impact resistance of lightweight geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.* **152**, 964-977 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.092>
45. H. L. Muttashara, M. A. M. Ariffin, M. N. Hussein, M. W. Hussin, S. B. Ishaq, Self-compacting geopolymer concrete with spend garnet as sand replacement. *J. Build. Eng.* **15**, 85-94 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2017.10.007>
46. S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers. *Constr. Build. Mater.* **24**, 208-214 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.027>
47. M. H. Al-Majidi, A. Lampropoulos, A. B. Cundy, Steel fibre reinforced geopolymer concrete (SFRGC) with improved microstructure and enhanced fibre-matrix interfacial properties. *Constr. Build. Mater.* **139**, 286-307 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.045>
48. N. Ganesan, R. Abraham, S. D. Raj, Durability characteristics of steel fibre reinforced geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.* **93**, 471-476 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.014>
49. K. H. Mo, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, Structural performance of reinforced geopolymer concrete members: A review. *Constr. Build. Mater.* **120**, 251-264 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.088>
50. R. Bligh, T. Glasby, Development of geopolymer precast floor panels for the global change institute at university of Queensland. <http://www.asec2014.org.nz/Presentations/PDFs/Paper%20037%20Development%20of%20Geopolymer%20Precast%20Floor%20panels%20for%20the%20Global%20Change%20Institute%20at%20University%20of%20Queensland.pdf> (dostęp: 14.09.2018).
51. T. Glasby, J. Day, R. Genrich, J. Aldred, EFC Geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport, Concrete 2015 Conference, Melbourne 2015.
52. T. Glasby, J. Day, R. Genrich, M. Kemp, Commercial scale geopolymer concrete construction, The Saudi International Building and Construction Technology Conference 2015, Riyadh 2015.
53. K. Rajczyk, E. Giergiczny, Określenie wpływu parametrów obróbki termicznej na właściwości metakaolinu. Praca statutowa Ł-ICIMB 6/524/0/S/0, Opole 1996.
54. K. Rajczyk, E. Giergiczny, Metakaolin jako aktywny dodatek pucolanowy. II Konferencja Naukowo Techniczna Surowce Kaolinowe u Progu XXI wieku. Leśna k. Lubanias. 23-32, czerwiec 1998
55. J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 4ed. Institut Géopolymère, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France 2015.
56. Y. Zhao, X. Zhao, H. Xie, Y. Jiang, Synthese of cancrinite from alkalifused fly ash by "Dry Method". *Advanced Materials Research*, **236-238**, s 676-679 (2011). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.676>
57. M. Esaifan, L. N. Warr, G. Grathoff, T. Meyer, M.T. Schafmeister, A. Kruth, H. Tetrich, Synthesis of hydroxy-sodalite/cancrinite zeolites from calcite-bearing kaolin for the removal of heavy metal ions in aqueous media. *Minerals*, **9**(484), 1-13 (2019). <https://doi.org/10.3390/min9080484>
58. M. C. Barnes, J. Addai-Mensah, A. R. Gerson, A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **31**(3) 303-319, 1999, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00080-3)
59. T. Z. Błaszczczyński, M.R. Król, Właściwości spoiw glinokrzemianowych na bazie lotnych popiołów wapienowych. *Przegląd budowlany* **7-8** 46-55 (2019).



60. K. Rajczyk, Popioły lotne z kotłów fluidalnych i możliwości ich uszlachetniania. WYDIS 2012 Opole

61. F. Passos, D. Castro, K. Ferreira, K. Simões, L. Bertolino, C. Barbato, F. Garrido, A. Felix, F. Silva, Synthesis and Characterization of Sodalite and Cancrinite from Kaolin. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. Springer International Publishing 279—288 (2017). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-51382-9\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-319-51382-9_31)