František Škvára, Jan Šlosar, Ivana Jungová Alkalisch aktivierte Flugasche – Geopolymere

Einführung

Schlackenalkalische Zemente^{1,2}, alkalisch aktivierter gipsloser Zement³, Zemente vom Typ Pyrament⁴ bzw. geopolymere Bindemittel⁵ sind neue Type anorganischer Bindemittel, die als gemeinsamen Grund alkalische Aktivierung des Klinkers oder latent hydraulische Stoffe haben, z.B. der Schlacke oder der Asche. Die Wirkung der Lösungen alkalischer Verbindungen(z.B.. NaOH, Na₂CO₃ oder Na₂SiO₃) auf hydraulisch aktive Stoffe ist auf Zerstörung der Bindungen vom Typ Si-O-Si grundgelegt unter Bildung von Hydraten alkalisch kalkhaltiger Alumosilikate, die sich zu den Zeoliten ähneln, neben Hydrate vom Typ C-S-H-Phase, Gehlenithydrate und Hydrogranate. Alkalisch aktivierte Bindemittel bieten eine Perspektive in einer Möglichkeit der Verarbeitung anorganischer Abfälle, denn die Beschaffenheiten der Massen auf Basis alkalisch aktivierter Bindemittel sind oft besser als die Beschaffenheiten von Massen der üblichen Portlandzemente. Die Anwesenheit der Stoffe vom Zeoliten-Typ ruft eine Änderung in den Beschaffenheiten dieser alkalisch aktivierten Bindestoffe hervor, z.B. erhöhte Säurebeständigkeit⁸ bzw. Fähigkeit zur Fixierung der Schwermetalle.^{9,10}.

In der Literatur finden wir ziemlich wenig Angaben über Bindemittel auf Basis alkalisch aktivierter Aschen. Die Ergebnisse, die in letzter Zeit veröffentlicht worden sind ¹¹⁻¹⁴ zeigen, dass es möglich ist, die alkalische Aktivierung auch für Stoffe vom Aschen-Typ auszunutzen, ähnlich wie im Falle der Hochofenschlacken..

In der Tschechischen Republik fällt jährlich eine zahlreiche Menge der Kraftwerk-Asche (mehr als 10 Millionen Bindemittel Tonnen pro Jahr). Die Asche wird in Tschechien als Bestandteil der Zemente und Betone ausgenutzt, ein riesiger Teil der Asche wird jedoch auf den Ablagerungsplätzen deponiert (z.B. in der Mischung mit Abfallgipsstein). Aus diesem Grunde befassen wir uns mit weiteren Möglichkeiten einer Ausnutzung von Kraftwerk-Abfallaschen und mit Entwicklung neuer Stoffe auf Basis alkalisch aktivierter Aschen.

In diesem Artikel wurde die Aufmerksamkeit zum Forchen der Auswirkung alkalischer Aktivatoren vom NaOH- und Na₂SiO₃-Typ in Schlammkonzentraten der Asche bzw. unter der Anwesenheit von Ca-haltigen Stoffen.

Experimente

In der Arbeit wurde die Kraftwerk-Asche verwendet (Tschechische Republik), deren chemische Zusammensetzung in der Tabelle angeführt ist.

hm.%	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P_2O_5
Asche	53,79	32,97	5,51	1,84	0,92	0,46	1,76	0,37	2,1	0,15

Diese nicht gemahlene Asche mit Messoberfläche 210 m²/kg (Blaine). Als Zutaten wurden folgende verwendet: der Schlacken-Portlandzement CEM II 42.5, Abfallgipssteine von den Entschwefelungsprozessen (mit Gehalt CaSO₄.2H₂O mehr als 95%), gemahlener Gipsstein und der Dolomiten-Gipsstein mit der spezifischen Oberfläche 400 m²/kg. Das Bindemittel wurde durch Mischung der Asche und weiteren Zutaten mit der Lösung des alkalischen Ativators aufbereitet. Das SiO₂/Na₂O-

Verhältnis (Modul M_S) in dem alkalischen Aktivator wurde durch die Zugabe vom NaOH zu dem Wasserglas mit Modul M_S = 1.68 auf die Werte in der Spannweite M_S = 1 – 1.6 korrigiert. Das verwendete Wasserglas hatte die Zusammensetzung 29,5% SiO₂, 15,5% Na₂O und 58,6% H₂O. Die sämtliche Konzentration des alkalischen Aktivators befad sich in der Spannweite 4-10 % Na₂O des Gewichts des Bindemittels. In den Experimenten wurden Breie und Mörtel vorwiegend mit w = 0.27-0.35 aufbereitet. Die Mörtel sind unter Verwendung der Fraktionen 0-2 mm des Quarzsands bzw. des gebrochenen Kalksteins der Fraktion 0-4mm aufbereitet worden.

Von diesen Breien sind Körperchen vom Ausmaß 20x20x20 mm aufbereitet worden, von Mörteln dann Körperchen vom Ausmaß 40x40x160 mm. Die Körperchen wurden im Prozess bei "trockenen Bedingungen" getestet, wobei die Körperchen in einem Trockenraum bei der Temperatur 60-90°C platziert waren (in der offenen Atmosphäre) im Zeitraum 4-48 Stunden. Danach waren sie in der Luft gelagert in der Umgebung 40-50 % R.H. bis zum Zeitpunkt der Festigkeitsfestlegung. Die Festigkeiten im Druck sind nach 2, 7 und 28 Tagen, bzw. nach 90 und 360 Tagen festgelegt worden. Die Trümmer wurden nach der Festigkeitsfestlegung geforscht durch RTG-Diffraktions-, FTIR- und Thermoanalyse und durch Hochdruck-Hg-Prosimetrie. Weiter wurden die NMR- MAS-Spektren gemessen (²⁹Si, ²⁷Al). Auf Bruchflächen der Trümmer nach Destruktionstesten der Festigkeit wurde die Mikrostruktur mit dem Raster-Elektronenmikroskop geforscht, wobei auf den ausgewählten Punkten eine ED-Spektrometer-Analyse durchgeführt worden ist.

Ergebnisse und ihre Diskussion

Allgemein ist zu sagen, die Beschaffenheiten der alkalisch aktivierten (weiter nur AA) Aschen, wie Erstarrungsbeginn, reologische Beschaffenheiten und Festigkeiten werden von dem Wasserkoeffizient, dem Modul M_s und der Konzentration von Na_2O in dem alkalischen Aktivator beeinflusst. Erstarrungsbeginn und –zeit der AA-Aschen wird mit Schwierigkeiten festgelegt, denn diese Mischungen leiden oft an einen allmählichen Konsistenzverlust. In einigen Fällen ist der Erstarrungsbeginn zeitlich ziemlich weit verschoben (bis 3 Tagen), in anderen Fällen kann er nur sehr kurz sein (einige Minuten). Deutlichen Einfluss auf die erreichten Festigkeiten hat die Temperatur und Zeit der alkalischen Aktivierung ("Geopolymerisation"), wenn die maximalen Festigkeiten nach 6-12 Stunden bei 60-80°C erreicht worden waren. Der



40

30

20

10

0

2 days

28 days

Festigkeitsverlauf in der Zeitabhängigkeit weist lokale Maxima und Minima der Festigkeiten auf. Maximale Festigkeiten wurden ebenso bei langzeitiger Erwärmung nach ca. 42 Stunden erreicht, wobei bei der Erwärmung während 18-24 Stunden deutlich niedrigere Festigkeiten erreicht worden sind bei der Konzentration des Na₂O von 7-10% und bei M_s=1.-1.4. Die Festigkeiten der AA-Aschen sind nach 24 Stunden höher als die Festigkeiten der Standart-Portlandzemente nach 28 Tagen der Hydratisierung und in dem Zeithorizont 90 bis 360 Tagen steigen weiter.



Deutlichen Einfluss auf die Festigkeiten der AA-Aschen hat die Anwesenheit von Ca-haltigen Stoffen, z.B. Zement, Kalkstein, Dolomiten-Kalkstein und Gipsstein. Diese Stoffe haben eindeutig positiven Einfluss auf die Zeitentwicklung der Festigkeiten. Ebenso die Mischungen, wo als Gestein gebrochener Kalkstein anstatt des Standard-Quarzsands verwendet wurde, erreichen deutlich höhere Festigkeiten als bei Verwendung des klassischen "Norm-" Quarzsands. Ebenso bei der Verwendung des

90 days

Ms=1.06, 7:7%Na2O 10% SPC Lochkov, Ms=0.7, 8.3%Na2O

10% SPC Lochkov, Ms=1.43, 7.1%Na2O 5% SPC Lochkov,

Ms=1.3, 8%Na2O

"realen" Bausand waren die Festigkeiten höher als bei der Verwendung des Quarzsands.

In unseren Experimenten wurde eine Aufmerksamkeit dem Einfluss der Zugabe von Abfallgipssteinen auf Beschaffenheiten der AA-Aschen. Eine Gipssteinzugabe in der Spanne von 5-10% hat einen positiven Einfluss auf die Festigkeiten der AA-Aschen. Der Einfluss einer Gipssteinzugabe zeigt sich bei der alkalischen Aktivierung nicht nur bei höheren Temperaturen, sondern auch bei 20°C. Diese Ergebnisse zeigen eine reale Möglichkeit einer Aufbereitung von Stoffen durch die alkalische Aktivierung der Abfallaschen und des Abfallgipssteins aus den Entschwefelungsprozessen. Diese Mischungen haben andere Eigenschaften als die Abfallmischungen in der Form von Wassersubstanzen der Aschen und Gipssteine (ein übliches Verfahren beim Deponieren der Wärmekraftwerksabfällen. Die erreichten Ergebnisse zeigen auf die Möglichkeit einer höheren Verwertung dieser Abfälle, die in riesigen Mengen produziert werden (nicht nur in der Tschechischen Republik).



AA Fa (mortar 1:1.5, quarz sand, w=0.32) Ms=1.25, 7.7% Na₂O, 12 hours 70°C

AA Fa (mortar 1:1.5, quarz sand, w=0.32) Ms=1.25, 7.7% $\rm Na_2O, 20^{\circ}C$



Der Geopolymerisationsprozess der AA-Aschen (Erstarrung und Erhärtung) ist ein komplizierter Prozess, der bis jetzt nicht völlig beschrieben wurde. Dieser Prozess ist ein Exotherm-Prozess, was auch in den Bedingungen einer Erhärtung bei höheren Temperaturen gilt, wie die Abbildung zeigt.



Die Produkte der alkalischen Aktivierung der Aschen sind vorwiegend der RTGamorphen Beschaffenheit, wo die Reste der ursprünglichen Stoffe zu identifizieren sind (Mullit, Quarz). Ebenso die Ergebnisse Thermoanalyse zeiaen der auf die Anwesenheit von hydratisierten amorphen (Gel-) Produkte, wo es zu einer flüssigen Abnahme des in H₂O der Temperaturabhängigkeit – auch bei den Proben, 360 die Tage nach der Aufbereitung analysiert worden sind. Die Grundmasse der Hydrate (abgesehen von Hydratationsbedingungen) den ist amorphen ausgesprochen von der glasartigen Beschaffenheit, wo nur selten

nadelförmige Minoritätsbildungen vorkommen. Die Ergebnisse von den ED-Spektrometer-Analysen auf den Bruchflächen nach den Destruktionsproben zeigen, dass der Hauptteil der Hydrate von den Na-Alumosilikaten-Hydrate gebildet ist. Der Minoritätsteil der Hydrate ist wahrscheinlich von dem polymerisierten Wasserglas gebildet, wo es teilweise zur Auswechslung des Si gegen das Al kam.

Mikrostruktur von AA Flugaschen



Detail

In der Hydratenmasse sind die Reste von den ursprünglichen Teilchen der Asche, auf denen der Einfluss einer allmählichen Verlösung merkbar ist. Hier sind geschlossene Kugelporen anwesend, die durch die Verlösung der ursprünglichen Aschenteilchen, bzw. durch eine Lufteinschleppung bei der Aufbereitung.

Auf den FTIR-Spektren (Abbildung 9) kann man Unterschiede finden, die von den unterschiedlichen Bedingungen der alkalischen Aktivierung verursacht sind. Der Streifen, der den Si-O- und Al-O-Vibrationen entspricht ^{14,15}, beträgt bei der ursprünglichen Asche 1080-1090 cm⁻¹, wobei bei der alkalischen Aktivierung wird zu den niedrigeren Werten verschoben. Diese Verschiebung wird als Folge der Inkorporation des Aluminiums in die ursprüngliche Struktur des Si-O-Si-Gitters erklärt, ähnlich, wie es bei den Zeoliten¹⁸ gefunden war. Je deutlicher die Verschiebung ist, um so höher ist wahrscheinlich die Aluminiummigration von dem ursprünglichen Mullit in das [SiO₄]-Gitter ⁴⁻.

Mikrostruktur von AA Flugaschen



Produkt der alkalischen Aktivation von Flugaschen Zeolitischer Prekurzor M_n {-(Si-O)_Z-Al-O}_N .wH₂O (3D-Geopolymer)

Bei der ursprünglichen Asche wurde als Majorität ein Signal identifiziert, das dem tetraedrischen [SiO₄]⁴⁻ (Si(0AI)) ^{16,17} zugeordnet wird, weiter wurde bei diesem Spektrum die Koordination Si(2-3AI) gefunden, die wahrscheinlich zu der Mullit-Phase gehört. Bei der Probe der AA-Asche wurde unterschiedliche Struktur nachgewiesen. Die Koordination Si(0AI) ist weniger vertreten, wobei die Koordination Si(2-3AI) mehr vertreten ist.

Die alkalische Aktivierung der Aschen im der Wasserumgebung bei pH >12, bei der zu Erhärtung des Stoffes kommt, ist unterschiedlich von den Prozessen der Hydratation bei den anorganischen Bindemitteln, z.B. Portlandzement. Dieser Prozess verläuft wahrscheinlich vorwiegend durch den Mechanismus "über Lösung", wo es in einer stark alkalischen Umgebung zuerst zur Verlösung der Aschenteilchen (SiO₂ und Mullit) kommt, und aus der Lösung bildet sich eine neue geopolymere Struktur. Es entsteht ein 2D-3D anorganisches hydratiertes Polymer (Geopolymer) der allgemeinen Formel $M_n[-(Si - O)_z - AI - O]_n.wH_2O$. Für die Bildung eines genügend verbundenen Gitters der Bindungen im Geopolymer ist eine höhere Temperatur, 40–95°C notwendig. Eine bedeutende Rolle spielt hier - außer den Aufbereitungsbedingungen – auch die Anwesenheit von den Ca-Atomen, die in das Si-O-AI-O-Gitter eintreten und hier die Ladung auf den AI-Atomen kompensieren. Diese Ladungen werden gewöhnlich durch die Ione Na⁺ kompensiert. Die Ione Ca²⁺ können jedoch wahrscheinlich die einzelnen

Ketten Si-O-Al-O verbinden und bilden dadurch eine festere Struktur mit höheren Festigkeiten bei der alkalischen Aktivierung der Aschen unter Anwesenheit der Cahaltigen Stoffen.

Die untersuchten Stoffe auf Basis der alkalisch aktivierten latent hydraulisch aktive Stoffe (Asche, Schlacke) gehören offensichtlich zu den Stoffen, die infolge ihrer hohen Festigkeiten und vorwiegend der amorphen Mikrostruktur bilden einen Übergang zwischen den klassischen anorganischen Bindemitteln und der Keramik und werden der Gruppe zugeordnet, die "chemically bonded ceramics" genannt wird. Diese Stoffe auf Basis der AA-Aschen kann man als anorganisches Polymer der zeolitischen Prekursoren charakterisieren. Die AA-Aschen ähneln sich mit seiner Beschaffenheit zu den Geopolymeren, die durch die alkalische Aktivierung der kaolinitigen Stoffe ^{5,6,7}. Man kann sie auch als hydratisierte Tieftemperatur-Alumosilikaten-Gläser beschreiben.

Zuammenfassung

Hydratationsprodukte der alkalisch aktivierten Aschen sind von der amorphen Beschaffenheit mit Minoritätskristallphasen. Die FTIR-Spektren zeigen die Unterschiede zwischen der nicht hydratierten und der alkalisch aktivierten Asche, wo der Hauptstreifen, der den Si-O- und Al-O-Vibrationen entspricht, in der ursprünglichen Asche zu den niedrigeren Werten verschoben ist. Die Hydratationsprodukte der alkalisch aktivierten Asche weisen in dem Si²⁹ MAS NMR-Spektrum eine dreidimensionale glasige Struktur mit überwiegender Anordnung Q⁴(2AI) auf. Bei der alkalischen Aktivierung der Asche kommt zu zum Durchgriff der Al-Atome in das ursprüngliche Quarzgitter der Asche.

Die Beschaffenheiten der alkalisch aktivierten Aschen sind von der Aufbereitungsmethode abhängig, insbesondere von der Konzentration des alkalischen Aktivators und den Feuchtigkeitsbedingungen. Optimale Ergebnisse wurden bei den "trockenen" Aufbereitungsbedingungen erreicht.

Bei der Anwesenheit von den Ca-haltigen Stoffen in den Mischungen der alkalisch aktivierten Aschen kommt zur Festigkeitserhöhung. Perspektiv sind die Beschaffenheiten der AA-Aschenmischungen und des Abfallgipssteins, die eine Möglichkeit bereiten, diese in riesigen Mengen produzierten Abfälle besser auszunutzen.

Alkalisch aktivierte Binder bereiten eine bessere Möglichkeit für die bessere Ausnutzung der anorganischen Abfallstoffe, wo die Beschaffenheiten dieser Binder oft bessere Eigenschaften haben als der Standart-Portlandszement. Die Stoffe auf Basis der AA-Aschen kann man als "chemically bonded ceramics" charakterisieren, oder auch als Geopolymere oder hydratisierte Tieftemperatur-Alumosilikaten-Gläser.

Bedanken

Diese Arbeit war Bestandteil eines Forschungsprojekts CEZ:MSM 223100002: Die Aufbereitung und Beschaffenheiten der modernen Stoffe - Modelverfahren, Charakterisierung, Technologie, von dem die finanziellen Mittel geleistet worden sind.

Die Autoren bedanken sich herzlich bei Herrn Dr. J. Brus aus dem Makromolekularen Institut der Wissenschaftsakademie der Tschechischen Republik (Makromolekulární ústav AVČR) für die Messungen der NMR-Spektren und für die wertvollen Diskussionen.

Literatur:

- Talling B., Brandštetr J. in: An Progress in Cement and Concrete, Volume 4: Mineral admixtures in cement and concrete, p. 297-339, editors S.L.Sarkar and S.N.Ghosh, ABI Books Private Ltd., New Delhi 1993.
- 2. Krivenko P. :"Alkaline cements", Proc. 1st Intern.Conf. "Alkaline cements and concretes", vol.1., p. 11-130, VIPOL Stock Comp. Kiev 1994
- Škvára F.: "Gypsum-free portland cement pastes with low water-to-cement ratio", MRS Symp.Proc. Vol. 370 "Microstructure of Cement-based systems/Bonding and Interfaces in Cementitious Materials", p. 153-158, editors S.Diamond, S.Mindess, Materials Research Society, Pittsburgh 1994
- 4. Heitzmann R.F., Gravit B.B., K.J.L. Sawyer : US patent 4,842,649
- 5. Davidovits J.: "Properties of geopolymer cements", Proc. 1st Intern.Conf. "Alkaline cements and concretes", vol.1., p.131-150, VIPOL Stock Comp. Kiev 1994
- 6. Davidovits J.: "Geopolymers inorganic polymeric new materials", J. Therm. Anal. **37**, p. 1633-1656, 1991
- 7. Davidovits J.: "Chemistry of geopolymeric systems, terminology", Proc. Geopolymer Inter.Conf. (1999)
- Allahverdi A., Škvára F.: "Acid corrosion of geopolymeric cements", Proc. 7th CANMET Intern. Conf on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete 2001, Vol. 2. p. 561-579
- Van Jaarsveld J.G.S, Van Deventer J.S.J., Lorenzen L.: The potential use of geoplymeric materials to immobilise toxic materials", Part I., Miner. Eng. 10, 659-669 (1997), Part II, 12, 75-91(1999)
- 10. Rostami H., Silvestrim T.: "Chemically activated fly ash, CAFA", Proc. 13th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf., vol.2, p. 1074-1079, University of Pittsburgh, Pittsburgh 1996
- 11. Blaakmer J., van Loo W.: "Diabind, an alkali activated slag fly ash binder", Proc. 1st Intern.Conf. "Alkaline cements and concretes", vol.1., p. 347-360, VIPOL Stock Comp. Kiev 1994
- 12. Škvára F., Bohuněk J.:" Chemical activation of substances with latent hydraulic properties", Ceramics **43**, 111-116 (1999)
- 13. Palomo A., Grutzeck M., Blanco M.: "Alkali-activated fly ashes A cement for the future", Cem. Con. Res. 29, 1323-1329 (1999)
- 14. Derouane E.: "Infra-red structural study of aluminium dificient zeolites", J. Chem. Soc., Far. Trans. I, **70**, 1402-1407 (1974)
- 15. Querol X., Plana F., Alastuey A.: "Synthesis of Na-zeolites from Fly ash", Inst. of Earth. Sci., **46**, 793-799 (1996)
- Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Tarmak M.: Investigation of structure of zeolites by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4992-4996 (1981)
- 17. Pfeifer H., Ernst H: "NMR studies of Zeolites", Universität Leipzig, Germany, p. 91-187, 1994
- 18. Pichat P., Beaumont R., Barthomeuf D.: "Infra-red structural study of aluminium-deficient Y zeolites", J.Chem.Soc. Far.Trans.I **70**, 1402-1407 (1974)

Verfasser:

Doc. RNDr.František Škvára DrSc,, Dipl.Ing. Jan Šlosar, Dipl.Ing.Ivana Jungová

Chemisch-technische Hochschule Institut für Glas und Keramik CZ-166 28 Praha 6, Technická 5, Tschechische Republic E-Mail: skvaraf@vscht.cz