

Duurzame ontwikkeling van hydraulische bindmiddelen uit industrieel afval van biomassavliegas

Eveline Buyens

Thesis voorgedragen tot het behalen
van de graad van Master of Science
in de ingenieurswetenschappen:
bouwkunde, optie Civiele techniek

Promotoren:

Prof. dr. Ö. Cizer
Ing. L. Boehme

Begeleider:

Ir. S. Joseph

© Copyright KU Leuven

Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van zowel de promotoren als de auteur is overnemen, kopiëren, gebruiken of realiseren van deze uitgave of gedeelten ervan verboden. Voor aanvragen tot of informatie i.v.m. het overnemen en/of gebruik en/of realisatie van gedeelten uit deze publicatie, wend u tot Faculteit Ingenieurswetenschappen, Kasteelpark Arenberg 1 bus 2200, B-3001 Heverlee, +32-16-321350.

Voorafgaande schriftelijke toestemming van de promotoren is eveneens vereist voor het aanwenden van de in deze masterproef beschreven (originele) methoden, producten, schakelingen en programma's voor industrieel of commercieel nut en voor de inzending van deze publicatie ter deelname aan wetenschappelijke prijzen of wedstrijden.

Voorwoord

Via dit voorwoord zou ik graag alle personen willen bedanken die rechtstreeks of onrechtstreeks een belangrijke bijdrage hebben geleverd aan de realisatie van deze masterproef en mijn opleiding.

Ik wil eerst en vooral mijn promotor, prof. Özlem Cizer, bedanken voor de mogelijkheid om aan dit innovatief en interessant onderzoek te werken. Bedankt om mij steeds met enthousiasme bij te staan met advies en aanmoedigingen. Ook een dankwoord aan mijn copromotor Luc Boehme voor de interesse en initiatie in het onderzoek naar biomassavliegas.

Secondly, I would like to express my gratitude to my mentor Shiju Joseph. You were always available for questions, new insights and test procedures. Your feedback had an invaluable contribution to this research.

Daarnaast heeft het technisch personeel van het Departement Burgerlijke Bouwkunde mij steeds geholpen bij het uitvoeren van experimenten, met in het bijzonder Gerda, Stephan en Tom. Ook op de afdeling Geologie werd ik bijgestaan tijdens verschillende metingen door Sofie en Jacek. Dankjewel om daarvoor tijd vrij te maken.

Een onderzoek naar biomassavliegas zou niet mogelijk zijn zonder de nodige materialen. Daarom ook een dankwoord aan Steven Vandenbulcke van A&S en Patrick Van Belleghem van ERDA voor de persoonlijke communicatie.

Verder een welgemeende dankjewel aan de volgende personen voor hun bijdrage door de thesis tot in de details na te lezen. Dankjewel Céline, Bart, Jan, Dorien en Franck om de tekst door te nemen.

Ten slotte wil ik graag mijn familie, vriend en vrienden bedanken. Hierbij wil ik een speciaal dankwoordje aan mijn ouders richten voor de onvoorwaardelijke steun doorheen de jaren op alle mogelijke vlakken binnen en buiten mijn studies. Bovendien hebben Bart, Stephanie, Ottelien, Lise, Ankatrien, Wout, Brecht, Maure en Franck voor de nodige ontspanning en vele mooie herinneringen gezorgd, bedankt voor deze onvergetelijke momenten!

Eveline Buyens

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Samenvatting	iv
Lijst van figuren en tabellen	vi
Lijst van afkortingen en symbolen	x
1 Inleiding	1
1.1 Probleemstelling	1
1.2 Biomassavliegas	2
1.3 Onderwerp en structuur van het onderzoek	3
2 Literatuurstudie	6
2.1 Inleiding	6
2.2 Samenstelling van biomassavliegas	6
2.3 Biomassavliegas als cementvervanger	8
2.4 Biomassavliegas in geopolymeren	18
3 Materiaal en methoden	23
3.1 Inleiding	23
3.2 Materiaal	24
3.3 Testmethoden	29
4 Materiaaleigenschappen van de vliegassen	46
4.1 Inleiding	46
4.2 Samenstelling	46
4.3 Korrelgrootteverdeling	55
4.4 Pyknometertest: Dichtheid	56
4.5 Blaine soortelijke oppervlakte	58
4.6 Besluit	59
5 Biomassavliegas als cementvervanger	62
5.1 Inleiding	62
5.2 Hydratatie	62
5.3 Testen op cementmengsels	85
5.4 Besluit	98
6 Biomassavliegas in geopolymeren	100
6.1 Inleiding	100

6.2	Alkalische activatie	100
6.3	Besluit	103
7	Biomassavliegas in mortel	104
7.1	Inleiding	104
7.2	Verse mortel	104
7.3	Harde mortel	105
7.4	Besluit	111
8	Besluit en suggesties voor verder onderzoek	113
8.1	Algemene besluiten	113
8.2	Mogelijke praktijktoepassingen	118
8.3	Suggesties voor verder onderzoek	118
A	XRD-analyses	121
A.1	XRD-analyse van klasse F vliegas FA	121
A.2	XRD-analyse van BFA12 A&S	122
A.3	XRD-analyse van gewassen BFA12-W A&S	122
B	Meetresultaten: samenstelling	123
B.1	Pyknometertest	123
B.2	Blaine soortelijke oppervlakte	125
C	Meetresultaten: biomassavliegas als cementvervanger	126
C.1	Stabiliteitsproef	126
D	Meetresultaten: biomassavliegas in mortel	127
D.1	Dynamische E-modulus	127
D.2	Buigsterkte	128
D.3	Druksterkte	129
D.4	Open poriëngehalte	130
	Bibliografie	131

Samenvatting

Biomassavliegas is een afvalproduct van elektriciteitscentrales dat gelijkaardige eigenschappen als cement vertoont. Vliegassen van steenkoolcentrales kennen reeds een uitgebreide toepassing als cementvervanger in beton, maar het onderzoek naar vliegas van biomassacentrales is beperkt. Deze thesis onderzoekt de capaciteit van biomassavliegas als cementvervanger om zo het afvalproduct te recyclen en de CO₂-uitstotende cementproductie te reduceren. Hierbij werden twee Belgische vliegassen van de biomassacentrales A&S en ERDA onderzocht en vergeleken met een genormaliseerd poederkoolvliegas uit Duitsland.

Een eerste criteria waaraan de vliegassen moeten voldoen zijn de samenstellings-eisen uit de Europese norm NBN EN197-1. Beide biomassavliegassen voldeden niet door een te hoog gehalte aan vrije kalk, onverbrand materiaal en chloor. De vliegas van A&S bevatte bijkomend hoge hoeveelheden metallisch aluminium en sulfaat. De verschillen in samenstelling zijn het gevolg van de biomassabron en de verbrandingstechniek van de biomassacentrales. A&S verbrandt behandeld B-hout in tegenstelling tot niet-behandeld A-hout van ERDA met hogere metaalconcentraties als gevolg. Daarnaast heeft ook de verbrandingstechniek een impact. De inefficiënte roosterovenverbranding van ERDA leidde tot hogere hoeveelheden onverbrand organisch materiaal. Organisch materiaal verklaart de kenmerkende zwarte kleur van de ERDA-vliegas en heeft negatieve gevolgen op de bewerkbaarheid van beton.

Wassen kan de samenstellingsproblemen van de biomassavliegas van ERDA oplossen, terwijl bij de vliegas van A&S wassen met een Na₂CO₃-oplossing noodzakelijk is. Na₂CO₃ leidt enerzijds tot een verhoogde alkaliteit, waardoor metallisch aluminium oplost en wegspoelt met het waswater. Anderzijds reageert Na₂CO₃ met CaSO₄ tot het oplosbare Na₂SO₄ zodat ook sulfaationen oplossen en verwijderd worden.

Vervolgens werden mengsels van water, 70% cement en 30% vliegas onderzocht. Op bindmiddelniveau deden zich twee grote problemen voor: vertraagde reactiviteit en zwelling. Deze fenomenen waren het meest uitgesproken bij de vliegas van A&S, waarbij de hoge gehalten aan sulfaat en metallisch aluminium tot grote zwelling in de eerste 24 u leidden. Twee mogelijke methodes lieten toe beide problemen op te lossen. Een eerste oplossing bestaat uit het wassen van de vliegas en drogen met ethanol, maar dit is op grote schaal minder toepasbaar. Een tweede methode is het wassen met een Na₂CO₃-oplossing om zowel metallisch aluminium als sulfaationen weg te spoelen.

Vertraagde reactiviteit en zwellen vormen niet altijd een probleem in beton en zijn in bepaalde toepassingen zelfs gewenst. In massieve betonconstructies wordt een trage hydratatie verkozen omwille van de beperkte thermische spanningen ten gevolge van de geleidelijke warmteafgifte. Cement met verhoogde zwellen kent toepassingen in expansieve cementen en cellenbeton. Expansieve cementen, vaak gemaakt op basis van aluminaat en gips, compenseren bijvoorbeeld de krimp van beton. Een andere expansieve toepassing is cellenbeton dat door de toevoeging van aluminium zwelt en een hoog poriëngehalte bezit. Cellenbeton is bijgevolg een goed thermisch isolerend materiaal. De biomassavliegas van A&S vertoont gelijkaardige eigenschappen als bovengenoemde toepassingen door zijn hoge gehalten aan calciumsulfaat en aluminium.

Ten slotte werden mortels onderzocht op basis van water, zand en bindmiddel. Een mortel met 30% vliegas van ERDA vertoonde op 7 dagen een lagere druk- en buigsterkte dan cement, maar ondervond een significante stijging van 40% na 28 dagen ten gevolge van de puzzolane reactie. Hierdoor kan zij op lange termijn de druksterkte van cementmortel benaderen of zelfs overtreffen. Een daling in onverbrand organisch materiaal is echter noodzakelijk voor een betere bewerkbaarheid en lagere porositeit.

Lijst van figuren en tabellen

Lijst van figuren

1.1	Structuur van het thesisonderzoek en de methodologie.	4
2.1	Overzicht van de vijf stadia in cementhydratatie [34].	10
2.2	Gedetailleerd beeld van de hydratatiepieken [141].	13
2.3	Hydratatiemechanisme in een C ₃ S-puzzolaanmengsel (volgens [140]) [84].	15
2.4	Model voor N-A-S-H-gelvorming (volgens [49]) [114].	19
2.5	Model voor de alkalische activatie van vliegas (volgens [50]) [114].	20
2.6	Kinetisch activatiemodel voor hybride cementen (70% vliegas + 30% OPC) met NaOH + Na ₂ SiO ₃ (pH=13.5) [52].	21
3.1	Overzicht van de materialen (v.l.n.r.): houtvliegas A&S, houtvliegas ERDA, klasse F vliegas en cement.	23
3.2	B-hout als biomassabron van A&S.	24
3.3	Overzicht van de werking van de biomassacentrale A&S [10].	26
3.4	A-hout als biomassabron van ERDA.	27
3.5	Overzicht van de werking van de biomassacentrale ERDA [147].	28
3.6	SEM-foto van Microsit® [15].	28
3.7	Wassen van de vliegas met water en een filterpapier.	29
3.8	TGA- en DTG-curve van een cementpasta na 12 u hydratatie [81].	34
3.9	Bepaling van de hoeveelheid portlandiet volgens de tangentmethode [81].	35
3.10	Bepaling van de hoeveelheid portlandiet volgens de methode van de afgeleide [81].	36
3.11	Vicatapparaat volgens norm NBN EN 196-3:1994.	39
3.12	Testapparaat van de stabiliteitsproef.	40
3.13	Meetsensoren voor de bepaling van de transmissietijd van geluidsgolven.	42
3.14	Driepuntsbuigproef ter bepaling van de buigsterkte.	43
3.15	Testapparaat met belastingsoppervlakken voor de druksterkte van mortel.	44
3.16	Hydrostatische weging van een monster.	45
4.1	XRD-resultaten van BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA.	50
4.2	XRD-resultaten van niet-gehydrateerd cement.	52
4.3	TGA- en DTG-curven van de vliegassen.	53

4.4	Korrelgrootteverdeling van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM in volumefractie.	55
4.5	Korrelgrootteverdeling van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM in cumulatieve volumefractie.	56
4.6	SEM-foto van houtvliegias: poreuze en niet-sferische morfologie [155]. . .	57
4.7	Weergave van het organisch materiaal in BFA ERDA.	58
4.8	Blaine soortelijke oppervlakte van de vliegassen en cement.	59
5.1	Calorimetriecurve van C ₃ S met de verandering in Ca ²⁺ -concentratie [60].	63
5.2	Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door FA, BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA.	64
5.3	Calorimetrie-curves van cement en verschillende vervangingsratio's houtvliegias.	66
5.4	Calorimetrie-curves van cement, gewassen en niet-gewassen houtvliegias BFA12 A&S.	68
5.5	Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met alkalische activatoren NaOH en Ca(OH) ₂	72
5.6	Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door FA zonder en met alkalische activatoren.	73
5.7	Kinetisch activatiemodel voor hybride cementen (70% vliegias + 30% OPC) met Na ₂ CO ₃ (pH=11.6) [52].	75
5.8	Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met 5% Na ₂ SO ₄ en 5% Na ₂ CO ₃	76
5.9	Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door FA zonder en met 5% Na ₂ SO ₄ en 5% Na ₂ CO ₃	77
5.10	Ca(OH) ₂ -gehalte in cement, 30% BFA12 A&S, 30% FA zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.	78
5.11	DTG-curves van cement, 30% BFA12 A&S en 30% FA na 7 en 28 dagen.	79
5.12	DTG-curves van 30% BFA12 A&S zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.	80
5.13	DTG-curves van 30% FA zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen. .	80
5.14	XRD-resultaten van cement, 30% BFA12 A&S en 30% FA na 7 en 28 dagen.	82
5.15	XRD-resultaten van 30% BFA12 A&S zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.	84
5.16	XRD-resultaten van 30% FA zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.	84
5.17	XRD-resultaten van 30% BFA12 A&S na 7 dagen en 30% BFA12 A&S met 5% Na ₂ SO ₄ na 11 dagen.	85
5.18	Normaalconsistentie van cement, 30% BFA14 A&S, 30% BFA ERDA en 30% FA.	86
5.19	Expansie van cement, 30% BFA14 A&S, 30% BFA ERDA en 30% FA. .	89
5.20	Expansie van 30% BFA14 A&S, 30% gewassen BFA14-W A&S, 30% gewassen BFA14-E A&S, 30% BFA14 A&S met 1 M NaOH, 5% Na ₂ SO ₄ en 5% Na ₂ CO ₃	90
5.21	Stabiliteitsproef op 30% BFA14 A&S (links) en 30% BFA14 A&S (rechts) met 1 M NaOH.	91

5.22	Stabiliteitsproef op 30% gewassen BFA14-W A&S (links) en BFA14-E A&S (rechts).	91
5.23	Expansie van cement, 15% BFA12 A&S en 30% BFA12 A&S na 1 dag.	92
5.24	Expansie van 30% BFA14 A&S na 9u30.	93
5.25	Expansie van 30% FA na 1 dag.	93
5.26	Expansie van 30% BFA ERDA na 1 dag.	93
5.27	Expansie van gewassen vliegass BFA14 A&S na 1 dag.	94
5.28	Expansie van 30% BFA14 A&S en 30% FA met 1 M NaOH na 1 dag.	95
5.29	Expansie van 30% BFA14 A&S met 5% Na ₂ SO ₄	96
5.30	Expansie van 30% BFA14 A&S met 5% Na ₂ CO ₃ na 1 dag.	96
6.1	Calorimetrie-curves van 10 M NaOH met BFA12 A&S, BFA12-W A&S, BFA ERDA en FA.	101
6.2	Exotherme reactie na het mengen van BFA12 A&S met 10 M NaOH.	102
7.1	Dichtheid van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.	106
7.2	Dynamische E-modulus van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.	108
7.3	Buigsterkte van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.	109
7.4	Druksterkte van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.	109
7.5	Open poriën bij mortels met 30% BFA ERDA.	111

Lijst van tabellen

3.1	Samenstelling van calorimetriemonsters van cement, 10% BFA, 15% BFA, 20% BFA en 30% BFA.	37
3.2	Samenstelling van calorimetriemonsters van cementmengsels met 15% en 30% BFA en NaOH als alkalische activator.	37
3.3	Samenstelling van calorimetriemonsters van cementmengsels met 15%, 30% en 50% BFA en Ca(OH) ₂ als alkalische activator.	37
3.4	Samenstelling van calorimetriemonsters van cementmengsels met 30% BFA en 5% Na ₂ SO ₄	38
3.5	Samenstelling van calorimetriemonsters van geopolymeren op basis van BFA en NaOH als alkalische activator.	38
3.6	Samenstelling van de mortels CEM, 30% FA en 30% BFA ERDA.	41
4.1	XRF-analyse: Gewichtspercentages van de oxides in BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA14-W A&S (gewassen), BFA ERDA, FA en CEM.	47
4.2	Limieten op de chemische samenstelling van vliegassen volgens NBN EN450-1 en NBN EN197-1.	48
4.3	Tussenresultaten ter bepaling van de hoeveelheid vrije kalk in de vliegassen.	49
4.4	Kwantitatieve XRD-analyse van BFA12 A&S, BFA14 A&S en BFA ERDA.	51
4.5	Bepaling van de hoeveelheid onverbrand materiaal.	54

4.6	Calcietgehalte in de biomassavliegassen volgens de tangentmethode en methode van de afgeleide.	54
4.7	Korreldiameter D_{10} , D_{50} , D_{90} van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM.	56
4.8	Bepaling van de relatieve en absolute dichtheid van de vliegassen.	57
5.1	Begin en einde van de binding van cement, 30% BFA14 A&S zonder en met 1 M NaOH en 30% FA.	88
7.1	Resultaten van de schoktafeltest ($w/b=0.60$).	105
7.2	Gemiddelde dimensies van mortelbalken uit cement op 7 en 28 dagen.	107
7.3	Gemiddelde dimensies van mortelbalken uit 30% FA op 7 en 28 dagen.	107
7.4	Gemiddelde dimensies van mortelbalken uit 30% BFA ERDA op 7 en 28 dagen.	107
7.5	Gemiddeld droog schijnbaar soortelijk gewicht (DSSG) en open poriëngehalte van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA.	110
B.1	Bepaling van de dichtheid van white spirit.	124
B.2	Bepaling van de relatieve en absolute dichtheid van de vliegassen.	124
B.3	Bepaling van de soortelijke oppervlakte van de vliegassen.	125
C.1	Expansie volgens de stabiliteitsproef.	126
D.1	Metingen voor de bepaling van de dynamische E-modulus van cementmortel.	127
D.2	Metingen voor de bepaling van de dynamische E-modulus van cementmortel met 30% FA.	127
D.3	Metingen voor de bepaling van de dynamische E-modulus van cementmortel met 30% BFA ERDA.	128
D.4	Metingen voor de bepaling van de buigsterkte van cementmortel.	128
D.5	Metingen voor de bepaling van de buigsterkte van cementmortel met 30% FA.	128
D.6	Metingen voor de bepaling van de buigsterkte van cementmortel met 30% BFA ERDA.	129
D.7	Metingen voor de bepaling van de druksterkte van cementmortel.	129
D.8	Metingen voor de bepaling van de druksterkte van cementmortel met 30% FA.	129
D.9	Metingen voor de bepaling van de druksterkte van cementmortel met 30% BFA ERDA.	130
D.10	Metingen voor de bepaling van het droog schijnbaar soortelijk gewicht (DSSG) en open poriën.	130

Lijst van afkortingen en symbolen

Afkortingen

BFA/A	Biomassavliegas/activator-verhouding
d	Roosterafstand
D	Korrel diameter
D ₅₀	Gemiddelde korrel diameter
DSSG	Droog schijnbaar soortelijk gewicht
e	Porositeit
λ	Golflengte
LOI	Gloeiverlies
MSWI	Municipal solid waste incineration
R _c	Druksterkte
R _f	Buigsterkte
S _{Blaine}	Blaine soortelijke oppervlakte
SCM	Supplementary Cementitious Material
ϑ	Diffractiehoek
w/b	Water/bindmiddel-verhouding
wt%	Gewichtspercentage

Materialen

CEM I 52.5	Hoogperformant cement
BFA12 A&S	Biomassavliegas A&S van 2012
BFA14 A&S	Biomassavliegas A&S van 2014
BFA ERDA	Biomassavliegas ERDA
FA	Klasse F poederkoolvliegas
OPC	Ordinary Portland Cement

Analytische technieken

DTA	Eerste afgeleide van de thermogravimetrische analyse
PSD	Particle Size Distribution (Korrelgrootteverdeling)
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermogravimetrische analyse
XRD	X-straaldiffractie
XRF	X-straalreflectie

Chemische verbindingen

Al_2O_3	Alumina
CaCO_3	Calciumcarbonaat
CaSO_4	Calciumsulfaat
CaO	Calciumoxide
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxide
CO_2	Koolstofdioxide
$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips)
H_2CO_3	Koolzuur
H_2SO_4	Zwavelzuur
Na_2CO_3	Natriumcarbonaat
Na_2SO_4	Natriumsulfaat
NaOH	Natriumhydroxide
SiO_2	Silica

Cementverbindingen en hydratatieproducten

AFm	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ - monofases
AFt	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ - trifases
C_2S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Beliet)
C_3S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Aliet)
C_3A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Aluminaatfase)
C_4AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ferrietfase)
CH	Calciumhydroxide
C – A – H	Calciumaluminaathydraat
C – A – S – H	Calciumaluminosilicaathydraat
C – S – H	Calciumsilicaathydraat
N – A – S – H	Alkali-aluminosilicaathydraat

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Probleemstelling

Milieuproblemen vormen zowel nu als naar de toekomst toe een steeds grotere bedreiging, waardoor de aanwending van duurzame maatregelen en technologieën noodzakelijk is. Binnen dit kader is de EU2020-strategie opgesteld, waarin Europa streeft naar een zeer energie-efficiënte, groene economie. Een van de drie prioriteiten van die langetermijnstrategie focust namelijk op duurzame groei. De EU wil een economie die weinig CO₂ produceert en die zuinig omspringt met de beschikbare natuurlijke hulpbronnen. Om die prioriteit te bereiken moet er 20% minder energieverbruik, 20% energie uit hernieuwbare energiebronnen en 20% minder uitstoot van broeikasgassen gerealiseerd worden [46].

De bouwkundige sector speelt hierop in door de ontwikkeling van meer duurzame bouwmaterialen, aangezien de cementindustrie verantwoordelijk is voor ongeveer 5% van de huidige CO₂-uitstoot wereldwijd [157]. Enerzijds is CO₂ een bijproduct in de productie van het tussenproduct klinker: tijdens de sintering van kalk treedt decarbonatie op waarbij kalksteen (CaCO₃) wordt omgezet in calciumoxide (CaO) met de emissie van CO₂. Anderzijds wordt CO₂ uitgestoten bij de verbranding van fossiele brandstoffen om de hoge sintertemperaturen te verkrijgen in de draaioven [48].

Aangezien de vraag naar cement zodanig hoog is, leidt dit tot een omvangrijke cementproductie en bijgevolg een aanzienlijke hoeveelheid CO₂-emissies. De globale cementproductie bedraagt momenteel 3,6 miljard ton per jaar, wat volgens voorspellingen kan oplopen tot 4,4 miljard ton per jaar tegen 2050. Deze stijging is het gevolg van een bevolkingsgroei in Latijns-Amerika, Afrika, India, het Midden-Oosten en sommige landen in Azië. Bovendien zal de prijs van cement tegen 2030 mogelijks verdubbelen, omwille van de uitputting van fossiele brandstoffen en de stijgende belastingen op emissies [68, 157].

Er zijn vier verschillende methodes om de CO₂-uitstoot bij de cementproductie te verminderen [157]:

1. Thermische en elektrische efficiëntie: Het toepassen van de recentste technologieën in nieuwe cementcentrales of het energie-efficiënter maken van bestaande centrales.
2. Alternatieve brandstoffen: Gebruik maken van minder koolstofintensieve fossiele brandstoffen en meer van alternatieve of biomassa-brandstoffen.
3. Klinkervervangers: Het vervangen van koolstofintensieve klinker door andere, minder koolstofintensieve materialen met cementgebonden eigenschappen.
4. CCS (*Carbon capture and storage*): Het opvangen van CO₂ voordat het terecht komt in de atmosfeer en veilig opslaan.

Deze thesis combineert twee van bovenstaande CO₂-maatregelen, namelijk het gebruik van biomassa als alternatieve brandstof en de resulterende vliegas als klinkervervanger.

1.2 Biomassavliegas

Het hergebruik van biomassavliegas als cementvervanger heeft een positieve milieu-impact omwille van drie redenen: minder stortkosten, stimulans voor biomassa als alternatieve brandstof en minder koolstofintensieve cementproductie. Biomassa is in vergelijking met fossiele brandstoffen milieuvriendelijker. Er is geen netto CO₂-uitstoot, aangezien de hoeveelheid geproduceerde CO₂ tijdens de verbranding ongeveer gelijk is aan de opgenomen CO₂ tijdens het groeiproces van de biomassa [18, 89]. De resulterende vliegas is een afvalproduct van de verbranding, dat gestockeerd wordt op afvalstortplaatsen en zo de productiekosten van biomassaverbranding verhoogt.

Biomassavliegas vertoont een gelijkaardige samenstelling als hoog-calciumhoudende poederkoolvliegas uit de verbranding van fossiele brandstoffen. Poederkoolvliegas kent reeds een groot toepassingsdomein als cementvervanger wegens de puzzolane eigenschappen [18]. Het gebruik van biomassavliegas als cementvervanger verlaagt daarom niet alleen de nood aan het koolstofintensieve cement en poederkoolvliegas, maar zorgt ook voor een daling in de hoeveelheid stortafval. Die daling vormt een stimulans voor de industrie van de biomassaverbranding, omdat zowel stortkosten als milieu-impact reduceren. De hoeveelheid poederkoolvliegas in Vlaanderen is bovendien te gering (204 kton in 2011) en daarom werd in 2011 een extra hoeveelheid van 45 kton geïmporteerd, voornamelijk vanuit Nederland (27 kton). Van de 204 kton werd 3% ingezet ter vervanging van klei, maar het grootste deel (159 kton of 78%) werd gebruikt in de cementindustrie [40]. Er is dus zeker een nood en een afzetmarkt aanwezig voor biomassavliegasen.

1.3 Onderwerp en structuur van het onderzoek

1.3.1 Doel van het onderzoek

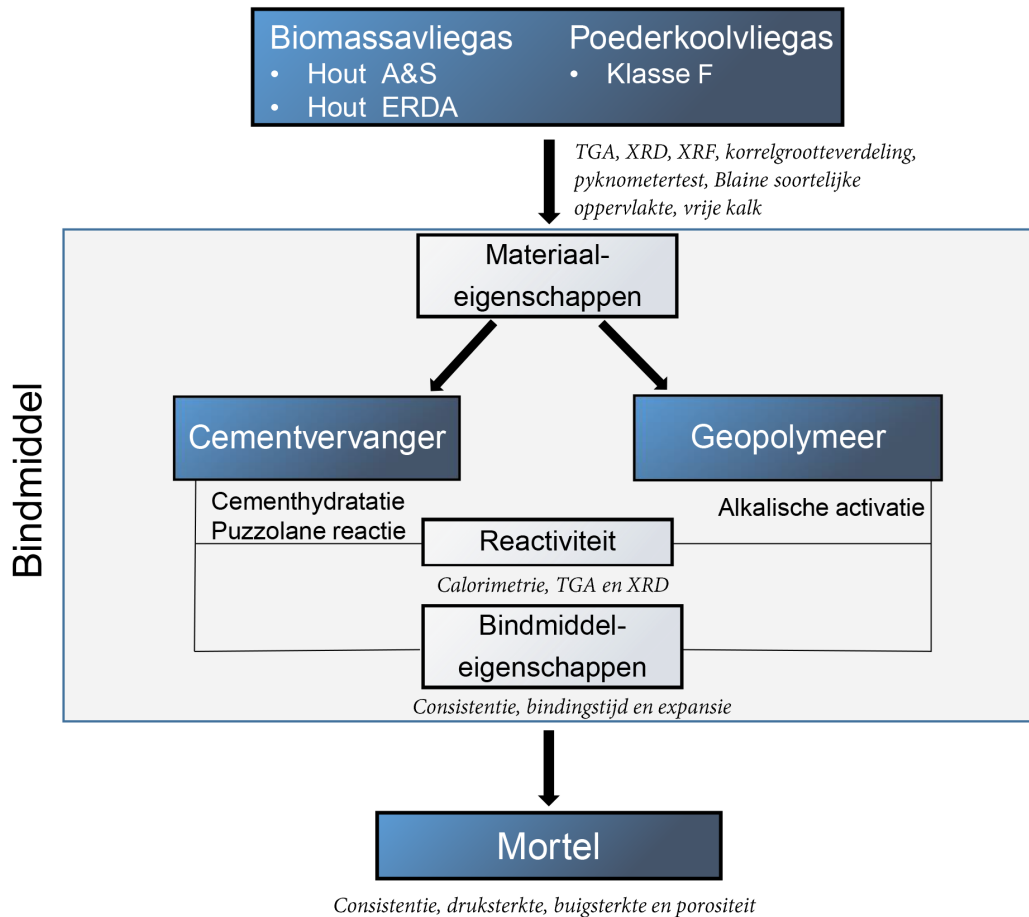
Het doel van het onderzoek is de capaciteit van biomassavliegas als (1) cementvervanger tot 30% gewichtspercentage en (2) geopolymeerbindmiddel met alkalische oplossingen te onderzoeken. Het voordeel van geopolymeren is dat het mengsels zijn zonder cement en alleen bestaan uit vliegas en alkalische oplossingen. Hiertoe dient de vliegas te voldoen aan de Europese normen voor bindmiddelen (EN 450-1 en EN 197-1). Deze thesis onderzoekt of aan de normen voldaan is en welke maatregelen eventueel noodzakelijk zijn. De focus hierbij ligt op het verklaren van de fenomenen aan de hand van de achterliggende reactiemechanismen die zich voordoen op bindmiddelniveau.

1.3.2 Structuur en methodologie

Dit onderzoek bestudeert twee biomassavliegassen en vergelijkt de eigenschappen met een klasse F poederkoolvliegas, die reeds een breed toepassingsgebied kent. De biomassavliegassen, afkomstig van de centrales A&S en ERDA, zijn beiden houtvliegassen. De biomassabron en verbrandingstechniek zijn echter verschillend, waar Hoofdstuk 3 dieper op ingaat. Figuur 1.1 toont in grote lijnen de structuur van het onderzoek met de toegepaste testmethodes. Een eerste stap is het onderzoek op bindmiddelniveau. Met analyses van XRF, XRD, TGA, korrelgrootteverdeling, pyknometertest, Blaine soortelijke oppervlakte en de hoeveelheid van de vrije kalk worden de materiaaleigenschappen van de vliegassen bepaald. Deze materiaaleigenschappen zijn noodzakelijk om het gedrag van de vliegas als bindmiddel in mortel en beton te analyseren en verklaren. Bovendien leggen de Europese normen (EN 450-1 en EN 197-1) limieten op aan de samenstelling van vliegas, waaraan de biomassavliegassen moeten voldoen voor toepassing in mortel en beton.

Vervolgens splitst het onderzoek zich op in twee verschillende bindmiddeltoepassingen: vliegas als cementvervanger en vliegas in geopolymeren. De eerste toepassing omvat mengsels van cement, vliegas en water. Bij geopolymeren bestaan de bindmiddelmengsels uit vliegas en alkalische activatoren zoals NaOH. Bij beide toepassingen wordt op bindmiddelniveau naar de reactiviteit en eigenschappen gekeken. De experimenten voor het bepalen van de reactiviteit zijn de calorimetrie, die de warmteafgifte in de tijd meet, een TGA-analyse, die het massaverlies in functie van de temperatuur onderzoekt en XRD-experimenten om de reactieproducten te identificeren. Indien de reactiviteit niet voldoende is, wordt de oorzaak onderzocht en mogelijke oplossingen bekeken. Daarnaast gebeurt de bepaling van de bindmiddelleigenschappen zoals de normaalconsistentie, de bindingstijd en de expansie. Ook hier leggen de Europese normen (EN 450-1 en EN 197-1) voorschriften op waaraan de vliegassen moeten voldoen.

Pas als de vliegassen voldoende reactiviteit vertonen en aan de normen voldoen op vlak van samenstelling en bindmideleigenschappen, wordt overgegaan naar testen op mortel, waarbij het bindmiddel gemengd wordt met water en zand. Dit onderzoek analyseert de druk- en buigsterkte, de consistentie en de porositeit zowel na 7 als 28 dagen om een eerste beeld te vormen van de sterkteontwikkeling op mortelniveau. Verdere stappen, buiten deze thesis, omvatten bijkomende testen op mortel en ten slotte beton, waarbij granulaten aan de mortel zijn toegevoegd.



Figuur 1.1: Structuur van het thesisonderzoek en de methodologie.

De opbouw van het verslag volgt de hierboven beschreven structuur van het onderzoek.

Hoofdstuk 2: Literatuurstudie

De literatuurstudie geeft de nodige achtergrondinformatie waarop het thesisonderzoek zich baseert en op voortbouwt. Het beschrijft de huidige kennis over de samenstelling van biomassaavliegassen en geeft een overzicht van de reactiemechanismen van vliegas in combinatie met cement en in geopolymeren.

Hoofdstuk 3: Materiaal en methoden

Dit hoofdstuk bespreekt de materialen, de samenstelling van de testmengsels en de toegepaste testmethoden. De biomassa-bron en verbrandingsprocessen van de centrales zijn van belang en worden verder toegelicht. Vervolgens worden de principes van de testmethoden voor de samenstelling, de hydratatie, de bindmideleigenschappen en mortel kort aangehaald.

Hoofdstuk 4: Materiaaleigenschappen van de vliegassen

Het vierde hoofdstuk geeft de resultaten weer van de materiaaleigenschappen van de vliegassen. Dit omvat zowel de chemische componenten als fysische eigenschappen, zoals de korrelgrootteverdeling en soortelijke oppervlakte.

Hoofdstuk 5: Biomassavliegas als cementvervanger

Het volgende hoofdstuk bespreekt het onderzoek naar biomassavliegas als cementvervanger. Hierbij vervangt biomassavliegas 30 wt% van cement als bindmiddel. De resultaten voor de cement-biomassavliegasmengsels van onder andere de warmteafgifte in de tijd, het begin en einde van de binding en expansie worden geanalyseerd en vergeleken met cement en cement-poederkoolvliegas.

Hoofdstuk 6: Biomassavliegas in geopolymeren

Het zesde hoofdstuk bevat de analyse van biomassavliegas in geopolymeren. Dit hoofdstuk onderzoekt de capaciteit en reactiviteit van biomassavliegas, gemengd met een alkalische activator.

Hoofdstuk 7: Biomassavliegas in mortel

Het laatste resultatenhoofdstuk onderzoekt biomassavliegas in mortels op vlak van bewerkbaarheid en sterkteontwikkeling. De consistentie, druksterkte, buigsterkte en porositeit worden bepaald en vergeleken met mortels van cement en cement-poederkoolvliegas.

Hoofdstuk 8: Besluit en suggesties voor verder onderzoek

Ten slotte geeft dit hoofdstuk de belangrijkste besluiten weer op vlak van materiaaleigenschappen, reactiviteit als bindmiddel, expansie en sterkteontwikkeling in mortel. Op basis van deze besluiten volgen suggesties voor verder onderzoek van biomassavliegas.

Hoofdstuk 2

Literatuurstudie

2.1 Inleiding

De literatuurstudie geeft als eerste een overzicht van de samenstelling van biomassa-vliegassen met als belangrijke invloedsfactoren de oorsprong van de biomassa en de verbrandingstechnieken. Vervolgens gaat paragraaf 2.3 dieper in op het gebruik van biomassavliegas als cementvervanger, terwijl paragraaf 2.4 de toepassing in geopolymeren behandelt.

2.2 Samenstelling van biomassavliegas

2.2.1 Oorsprong en verbrandingstechnieken

Er zijn vier algemene klassen van biomassa te onderscheiden: (1) hout en houtachtige materialen, (2) plantachtige en andere jaarlijkse cyclusmaterialen zoals stro, grassen en bladeren, (3) afval- en bijproducten van de landbouwsector zoals pitten en dierlijk mest en (4) afvalafgeleide brandstoffen (RDF) en afval of niet-recycleerbaar papier, vaak gemengd met plastic [71]. De oorsprong van de biomassa beïnvloedt sterk de kwantiteit en kwaliteit van de resulterende assen. Zo zal de verbranding van hout kleinere hoeveelheden as (minimaal 0,5 wt% van het inputmateriaal) opleveren dan de verbranding van planten, landbouwafval en schors (maximaal 20 wt%) [118, 70, 99].

Overigens bezit de resulterende vliegas van hout afwijkende eigenschappen ten opzichte van de overige biomassavliegassen, namelijk een grotere korrelgrootte, een onregelmatige korrelvorm en een hogere LOI. Deze eigenschappen resulteren in de onderzoeken van Rajamma et al. [118] en Wang et al. [155] in een grotere benodigde hoeveelheid water en luchtbelvormer bij het gebruik van houtvliegas in de productie van mortel en beton. Ten slotte verschillen de eigenschappen van eenzelfde soort biomassa onderling, afhankelijk van groei- en productiefactoren zoals weer, seizoenen, opslag en geografische oorsprong [155].

Daarnaast heeft ook de verbrandingstechnologie een invloed op de hoeveelheid en eigenschappen van de geproduceerde vliegas. Onafhankelijk van de soort biomassa produceert de verbranding twee soorten assen: vliegas en bodemas. Elektrostatische filters vangen de vliegassen op in het verbrandingsproces, voordat de gassen en de fijne deeltjes vrijkomen in de omgeving. De bodemassen verzamelen zich onderaan de ketel. De relatieve hoeveelheden van bodemas en vliegas zijn afhankelijk van het type verbrandingsproces. Wervelbedden produceren meer vliegas dan bodemas, terwijl roosterovens gelijke hoeveelheden opleveren [18]. De bodemassen worden net zoals vliegassen hergebruikt in bouwmaterialen, vooral als zand- of granulaatvervanger afhankelijk van het productieproces. Deze toepassingen zijn niet mogelijk voor vliegassen, omdat ze een te fijn poeder vormen [112]. In een roosteroven zijn de biomassa-assen onderhevig aan hogere temperaturen (1000 °C-1200 °C) dan in een wervelbed (lager dan 900 °C). De temperatuur is van belang voor de hoeveelheid organisch materiaal (zouten en zware metalen) die vervliegt, resulterend in een verschillende relatieve samenstelling van bodem- en vliegas. De onderzoeken van Rajamma et al. [118] en Girón et al. [64] toonden aan dat in een wervelbed de verbrandingscondities optimaler zijn voor warmte- en massatransport ten opzichte van een roosteroven, ondanks de lagere verbrandingstemperatuur. De inefficiënte verbranding in een roosteroven veroorzaakt een grotere hoeveelheid organisch materiaal in de vliegas met een hogere wateradsorptie als gevolg [118].

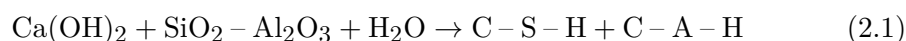
2.2.2 Chemische componenten

De biomassaverbranding leidt tot de oxidatie van de meeste koolstof (C) en de emissie van stikstof (N) in de vorm van gasvormige verbindingen. Door inefficiënte verbranding is er echter een resterende hoeveelheid koolstof aanwezig in de assen in de vorm van houtskool [70]. Het stikstofgehalte in de assen is normaal insignificant omwille van de omzetting van de meeste stikstof in NH₃, NO_x en N₂ tijdens de verbranding [94]. De andere aanwezige elementen in de biomassa blijven behouden in de assen. Naast zuurstof bestaat houtas voornamelijk uit calcium (Ca), kalium (K), magnesium (Mg) en kleinere hoeveelheden silicium (Si), aluminium (Al), fosfor (P), natrium (Na), mangaan (Mn) en zwavel (S) [70, 78, 94].

De assen bevatten eveneens in lage concentraties zware metalen (As, Cd, Cr, Pb, Zn, en Cu) en organische vervuilers. Daardoor voldoen de assen niet altijd aan de strenge wetgeving voor het hergebruik in landbouw of bosbouw, maar zijn ze beter geschikt voor constructiewerken en industriële processen zoals beton [18]. Om aan de milieu- en veiligheidsnormen te voldoen, moet het uitlooggedrag van het eindproduct cement onderzocht worden, niet van de vliegas zelf [112]. Berra et al. [18] onderzochten het uitlooggedrag van composietcement (70 wt% Portland cement en 30 wt% houtvliegas). Ondanks het hoge gehalte wateroplosbare verbindingen in de vliegas en de zure pH condities doorheen de test (pH=6.0), werden zeer lage hoeveelheden zware metalen gemeten. De verklaring ligt bij de cementmatrix, die een hoge immobilisatiecapaciteit van metalen vertoont en als gevolg voldoet aan de bijhorende norm (EN 450-1).

2.3 Biomassavliegas als cementvervanger

Biomassavliegas is zoals poederkoolvliegas een artificiële puzzolaan die bijdraagt tot de eigenschappen van uitgehard beton. Een puzzolaan is een silicium- of aluminium-siliciumhoudend materiaal dat bij aanwezigheid van water chemisch reageert met de calciumhydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uit de hydratatiereactie van Portlandcement tot calciumsilicaathydraat en andere cementachtige verbindingen [82, 154]. De reactie tussen vliegas en de calciumhydroxide heet de puzzolane reactie:



Calciumhydroxide zelf draagt weinig bij tot de sterkte van beton, daarom kan de toevoeging van vliegas de sterkte verhogen [154]. Paragraaf 2.3.1 gaat dieper in op de hydratatiereacties die optreden in een cement, terwijl paragraaf 2.3.2 de puzzolane reactie behandelt van vliegas in een cementmengsel. Een van de grote voordelen van de toevoeging van vliegassen of andere puzzolanen is de verhoogde duurzaamheid van het beton, dat paragraaf 2.3.3 bespreekt.

2.3.1 Cementhydratatie

Samenstelling cement

Ordinary Portlandcement (OPC) bestaat uit Portlandklinker en gips. Gips wordt toegevoegd nadat de klinker is fijngemalen om de bindingstijd te controleren. Portlandklinker bestaat uit vier fases, namelijk aliet, beliet, calciumaluminaat en ferriet. Andere fases, zoals alkalisulfaten en calciumoxide, zijn in kleinere hoeveelheden aanwezig [30, 34, 80, 141].

Aliet is een tricalciumsilicaat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ of C_3S) en de belangrijkste component (50-70%) van alle Portlandklinkers. Het reageert relatief snel met water en is in Portlandklinker de voornaamste fase voor sterkteontwikkeling.

Beliet of dicalciumsilicaat ($\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ of $\beta - \text{C}_2\text{S}$) is de tweede belangrijkste component met een hoeveelheid van 15-30%. Ten opzichte van aliet reageert het traag met water, waardoor het weinig bijdraagt tot de sterkte gedurende de eerste 28 dagen, maar een substantiële bijdrage levert aan de sterkte op latere leeftijd.

Aluminaat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ of C_3A) maakt 5-10% uit van de meeste Portlandklinkers. Dit tricalciumaluminaat reageert snel met water en veroorzaakt zo ongewenst snelle harding. Om de harding te controleren dient een hoeveelheid gips toegevoegd te worden.

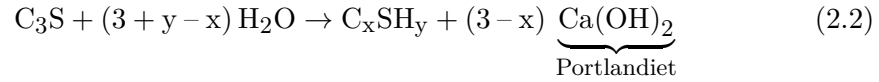
Ferriet ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ of C_4AF) is 5-15% van Portlandklinkers en reageert meestal snel in de beginstadia, maar traag op latere leeftijd [30, 34, 80, 141].

Hydratatie van klinkermineralen

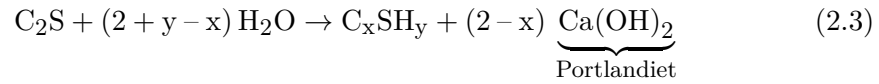
De hydratatie van Portlandcement omvat de reactie van de calciumsilicaat- en calciumaluminaatfases met water ter vorming van gehydrateerde fases. Cementhydratatie is een complex geheel, waar de reacties van de klinkermineralen elkaar beïnvloeden.

Ter verduidelijking volgt een kort overzicht van de hydratatiereacties van de individuele klinkermineralen [95].

De hydratatie van tricalciumsilicaat C_3S is een exotherme reactie met calciumhydroxide ($Ca(OH)_2$) en C-S-H-gel als reactieproducten. De stoichiometrie van de C-S-H-fase is variabel, afhankelijk van de leeftijd, type cement, temperatuur en waterhoeveelheid [34, 80, 148]:



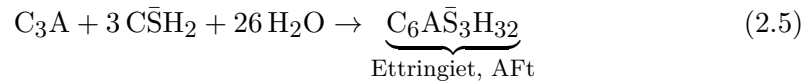
De hydratatie van dicalciumsilicaat C_2S vormt net zoals C_3S de reactieproducten C-S-H-gel en calciumhydroxide, maar deze reactie gebeurt veel trager met lagere hoeveelheden van het reactieproduct $Ca(OH)_2$ [95, 34, 80, 148]:



Bij afwezigheid van een oplosbaar calciumsulfaat reageert C_3A tot de hexagonale fases C_2AH_8 en C_4AH_{19} , die vervolgens omgezet worden tot het meer stabiele, kubusvormige C_3AH_6 [80, 148]:

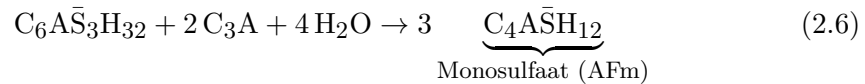


Dit is een snelle en zeer exotherme reactie. Om de snelle hydratatiereactie van C_3A te vermijden, wordt gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) of hemihydraat ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) toegevoegd met bijgevolg de vorming van een bescherm laag van ettringiet op de oppervlakte van de C_3A -kristallen. Bij toevoeging van calciumsulfaat gebeurt de hydratatie in twee stappen. In een eerste stap reageert C_3A met gips en water tot het naaldenvormige ettringiet [148]:



Hierbij staat \bar{S} voor SO_4 .

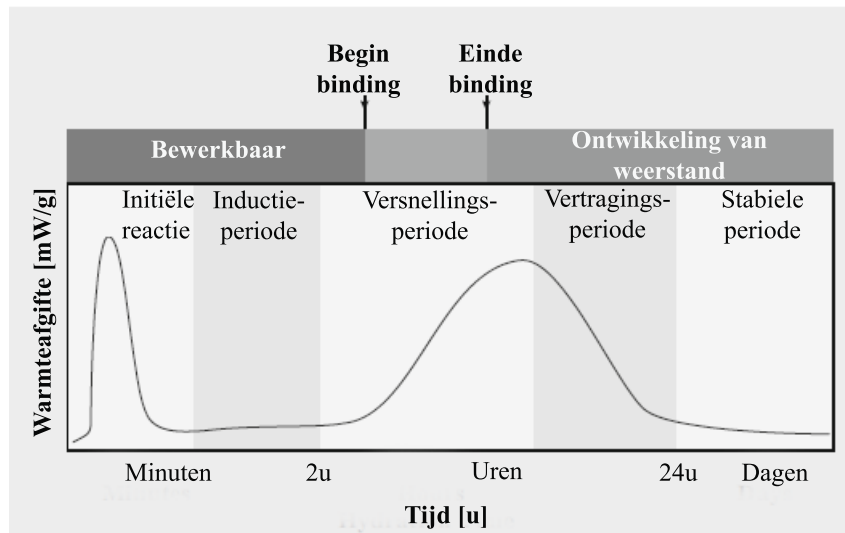
In de meeste commerciële Portlandcementen is onvoldoende sulfaat aanwezig om de vorming van ettringiet te onderhouden. Zodra alle SO_4^{2-} -ionen opgebruikt zijn, start de tweede hydratatiefase waarbij de beschermende laag verbroken wordt. De ettringietnaalden reageren met de beschikbare C_3A tot een monosulfaat-hydraat (AFm) [95, 148]:



De hydratatie van C_4AF gebeurt analoog aan die van C_3A . De hydratatieproducten zijn calcium-aluminium-ferrihydraten met zowel Fe^{3+} - als Al^{3+} -ionen [95]. Ondanks dat deze reacties trager verlopen, dienen ze ook met een sulfaatdrager afgeremd te worden [148]. In de aanwezigheid van calciumsulfaat is de AFt-fase $C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}$ het belangrijkste hydratatieproduct, dat daarna wordt omgezet in de AFm-fase $C_4(A, F)SH_{12}$ [80].

Hydratatie van Portlandcement

Zoals reeds aangehaald, is de hydratatie van Portlandcement een complex geheel van hydratatie van calciumsilicaten en calciumaluminaten, in aanwezigheid van gips. Op basis van de hydratatiwarmte, wordt onderscheid gemaakt tussen vijf fases, weergegeven in Figuur 2.1.



Figuur 2.1: Overzicht van de vijf stadia in cementshydratatie [34].

I. Initiële reactie

De eerste fase is de 'initiële reactie' en vindt de eerste minuten plaats zodra het cement in contact komt met water. De calcium- en alkalisulfaten lossen op in het water tot de ionen Na^+ , Ca^{2+} en SO_4^{2-} . Thermodynamische berekeningen wijzen aan dat C_3S extreem wateroplosbaar is indien geen andere fases precipiteren. In Portlandcement is de geobserveerde hydratatiesnelheid echter veel trager door het remmend effect van een C-S-H-gellaag als diffusiebarrière rond de C_3S -partikels. De concentratie aan opgeloste silicaten blijft daardoor beperkt in de eerste fase. Tegelijkertijd lost C_3A snel op, gevolgd door een bijna onmiddellijke precipitatie tot een amorfe calciumaluminaathydraatgel, die dienst doet als beschermlaag. Deze aluminiumrijke gel reageert met de sulfaationen in oplossing tot korte AFt-naalden aan de rand van de gel en in de oplossing zodanig dat flash set niet kan plaatsvinden. De oplossing van C_4AF gebeurt eveneens zeer snel met de vorming van ettringiet. De initiële reactiefase wordt gekenmerkt door een grote exotherme piek gedurende de eerste minuten in de calorimetriecurve [60, 141].

II. Inductieperiode

Na de initiële reactie volgt een periode met zeer lage warmteafgifte, gekend als de inductieperiode. Het mechanisme hierachter is nog niet volledig begrepen en vele theorieën zijn reeds voorgesteld.

Een van de vroegste, en meest aanvaarde, theorieën is de vorming van een bescherm-laag van hydratatieproducten rond de oppervlakte van de reagerende korrels. De gevormde bescherm-laag hindert de oplossing van de water vrije fase. De hydratatie start opnieuw als deze gehydrateerde laag verdwijnt of omgezet wordt, zodat het water vrije oppervlak terug in contact komt met water [74, 84]. Kantro et al. [77] en Stein en Stevels [137] stellen dat de primaire hydraten converteren in een andere, minder dichtgepakte vorm rond het water vrije oppervlakte die meer permeabel is voor water. Het onderzoek van Gartner en Jennings [61] geeft een van de sterkste bewijzen voor het bestaan van een ondoorlaatbare hydratatielaag. Zij vonden twee vormen van C-S-H, een eerste vorm (SI) met een hogere oplosbaarheid die metastabiel is ten opzichte van de andere (SII). De eerst gevormde C-S-H (SI) vertoont beschermende eigenschappen die zorgen voor een periode met trage reacties. De transformatie naar een minder beschermende vorm SII gebeurt bij een molaire ratio van CaO/SiO_2 rond 1.7.

Een tweede mogelijke verklaring is de theorie van de 'dubbele laag'. De dubbele laag verwijst naar de elektrische dubbele bescherm-laag uit Ca^{2+} -ionen dicht rond het oppervlak van C_3S . De inductieperiode eindigt wanneer supersaturatie op vlak van hydraten bereikt is door de precipitatie van fases die met calciumionen uit de oplossing reageren. Zo breekt geleidelijk de dubbele laag af [74, 84].

Een derde theorie stelt dat de lengte van de inductieperiode bepaald is door de nucleatie en groei van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of C-S-H-hydraten. Theorieën die beschrijven dat de nucleatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ maatgevend is, stellen voor dat dit hydraat nog niet geprecipiteerd is tijdens de inductieperiode. Na saturatie van de oplossing met betrekking tot dit hydraat kunnen zij niet verder groeien door de 'vergiftiging' van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -nuclei met silicaten [139]. De inductieperiode eindigt wanneer de supersaturatie voldoende hoog is om dit effect te overkomen. De precipitatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en bijgevolg de daling in calciumconcentratie kunnen echter een gevolg zijn van een versnelde hydratatie en dus niet de oorzaak. Experimenten toonden namelijk aan dat het toevoegen van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aan hydraterende C_3S de inductieperiode verkort, maar niet elimineert. Bovendien doet de C-S-H-formatie zich sneller voor dan de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -precipitatie [74, 84].

Andere onderzoekers beargumenteren dat de nucleatie en groei van C-S-H de bepalende factor is [101, 59, 58]. De inductieperiode eindigt wanneer de groei van C-S-H-nuclei start. Er is echter bewijs dat C-S-H na minuten, zelfs seconden, precipiteert na de toevoeging van water. Garrault et al. [59, 58] beweren dat de nucleï zich vormen vanaf de start van de hydratatiereactie en dat er geen inductieperiode bestaat, maar een continue stijging in C-S-H-formatie plaatsvindt [74].

III. Versnellingsperiode

In de versnellingsperiode versnellen de hydratatiereacties en warmteafgifte, die meestal een maximum bereiken voor 12 u na het mengen. Dit gedrag is te wijten aan de hydratatiereacties van de calciumsilicaten, voornamelijk C_3S die reageert tot $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en een 'buitenste' C-S-H-gel vormt rond de cementkorrels [141, 34]. De

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ vormt grote kristallen in de ruimte die gevuld was met water. Het aantal nucleatiesites is relatief laag en de groeiende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kristallen kunnen smallere cementkorrels verzwelgen. De C-S-H vormt een dikke laag rond de cementkorrels, die de AFt-naalden verzwelgen en mogelijks als nucleatiesite gebruiken. Na 3 u is er een significante C-S-H-gel gevormd en na 4 u zijn alle korrels bedekt. De omhullende laag groeit naar buiten en na 12 u zijn sommige lagen 0.5 tot 1.0 μm dik. De naburige korrels beginnen samen te smelten, wat het cohesiepunt genoemd wordt. In deze fase beginnen de lagen elkaar te verdringen en te breken, wat samenvalt met de maximale warmteafgifte en het einde van de binding [141].

De hydratatiereacties induceren een verlies van plasticiteit van de cementpasta met de vorming van een niet-vertormbaar, stijf materiaal, maar nog zonder de ontwikkeling van significante sterkte. Dit proces is de binding van de cementpasta [34]. Op het einde van de versnellingsperiode is ongeveer 30% van het cement gehydrateerd en zowel het begin als het einde van de binding deden zich voor [141, 34].

IV. Vertragsperiode

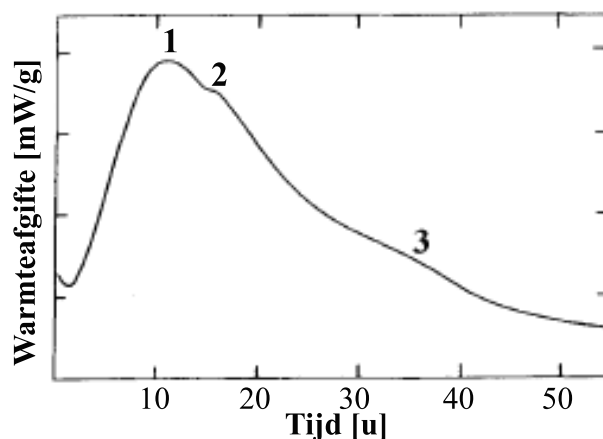
In de vertragsperiode treedt er een geleidelijke afname in hydratatiereactie op, die leidt tot een progressieve afname in warmteafgifte. De hydratatie van calciumsilicaten gaat voort met een stijgende bijdrage van de hydratatie van $\beta - \text{C}_2\text{S}$. De C-S-H-gel vormt zich aan de binnenkant van de hydratatielaag uit de vorige periode en wordt de 'binnenste' C-S-H genoemd [141, 34]. Diffusie controleert geleidelijk aan de hydratatie door precipitatie van hydraten rond de gehydrateerde C_3S -partikels [60, 84].

Na ongeveer 18 u begint een tweede hydratatiereactie van aluminaten (C_3A en C_4AF), die bijkomende AFt-kristallen vormt met meer uitgesproken naalden dan voorheen. De concentratie aan SO_4^{2-} daalt snel binnenin de hydratatielaag wanneer de aluminaatfases reageren. Vaak vormt zich een AFm-fase binnen de hydratatielaag, waarbij elke initieel gevormde AFt vervangen wordt door AFm door de continue reactie van de aluminaatfase. Deze reactie kan soms ook een significante hoeveelheid warmte vrijgeven [34].

Figuur 2.2 geeft een gedetailleerder beeld van de warmteafgifte tijdens deze vertragsperiode. Piek nr. 2 is veroorzaakt door de secundaire hydratatie van C_3A met de vernieuwde vorming van ettringiet. Vaak wordt deze piek geassocieerd met de conversie van AFt naar AFm, maar een vergelijking met microstructureel bewijs toont het tegendeel aan. De derde piek is veel minder uitgesproken en wordt geassocieerd met de hydratatie van de ferrietfase of de conversie van AFt naar AFm [141].

V. Stabiele periode

Na 1-3 dagen van cementhydratatie vertragen de reacties significant en worden ze voornamelijk gecontroleerd door diffusie. De vorming van de binnenste C-S-H houdt aan doorheen de jaren afkomstig van $\beta - \text{C}_2\text{S}$, zolang water aanwezig is [60, 34].

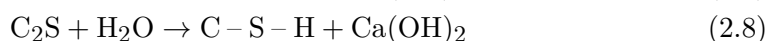
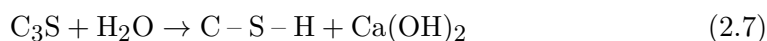


Figuur 2.2: Gedetailleerd beeld van de hydratatiepieken [141].

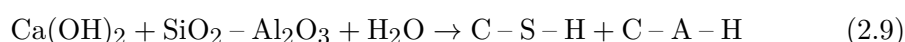
2.3.2 Puzzolane reactie

Vliegas is een puzzolaan materiaal, wat inhoudt dat het een hoge hoeveelheid aan silicium en aluminium bevat. In fijngemalen vorm en in de aanwezigheid van water reageert het met de calciumhydroxide die vrijkomt van de hydratatie van Portlandcement. Hierbij vormt het calciumsilicaathydraat en andere cementachtige verbindingen. Deze reactie is de puzzolane reactie, geïllustreerd door de volgende reacties [82, 73].

Cementhydratatie:



Puzzolane reactie:



De hydratatie van vliegas start door de oplossing van vliegas, waarbij initieel natrium- en kaliumionen vrijkomen en vervolgens aluminium en silica in de vloeibare fase. Twee mogelijke hypothesen zijn voorgesteld om dit mechanisme te verklaren. Een eerste theorie stelt dat de reactie begint door de protonering van het glasachtige oppervlak in een alkalische oplossing. Vervolgens vormen er Si-OH-groepen door een zuurstofbinding met het glasnetwerk. Verdere protonering leidt tot het breken van zuurstofbruggen en H_3SiO_4^- komt continu vrij in de oplossing [84].

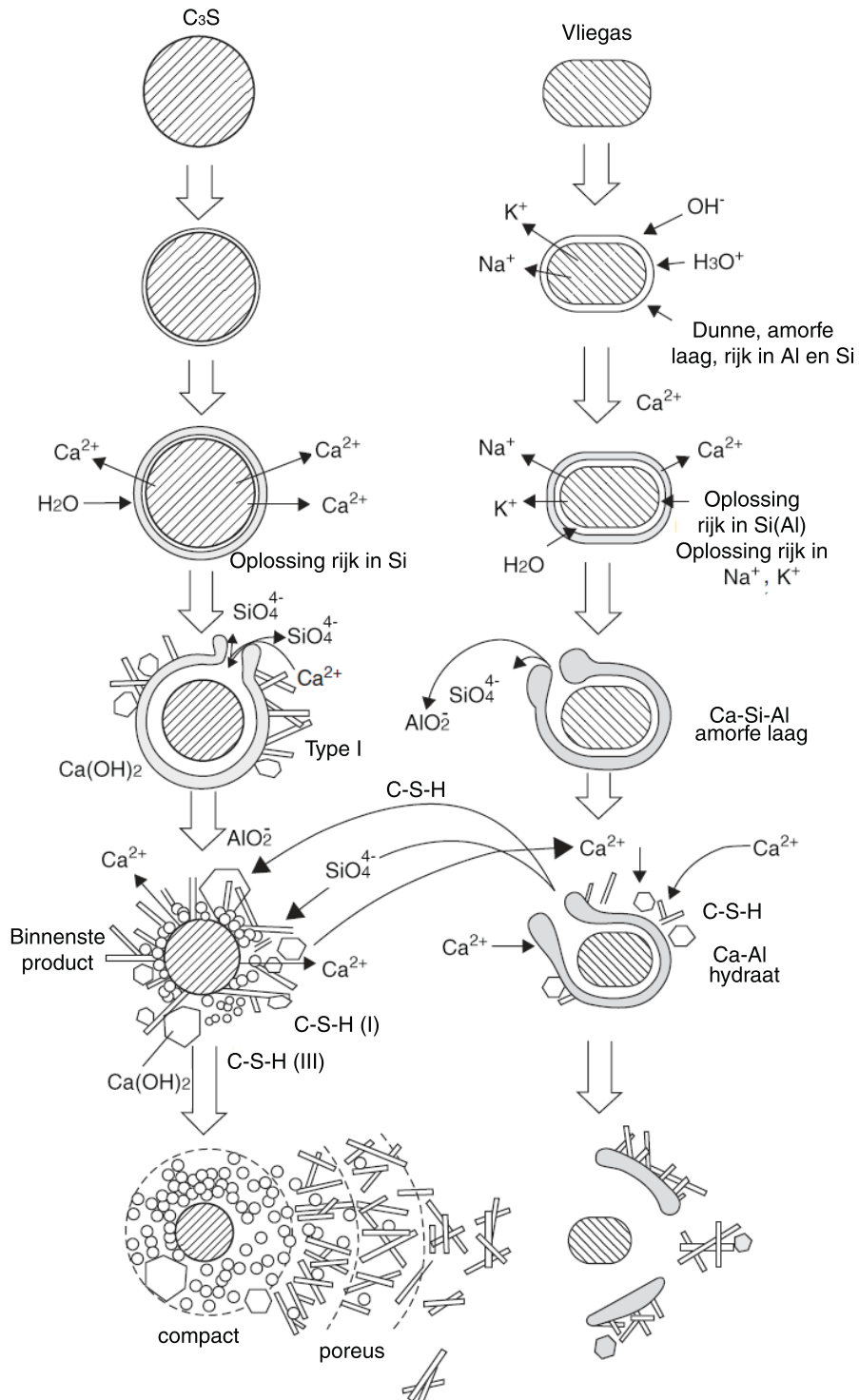
Een tweede hypothese neemt aan dat het glasoppervlak negatief geladen is door de aanwezigheid van zuurstofatomen op het oppervlak die niet in evenwicht geladen zijn: $-\text{Si}-\text{O}^-$. De adsorptie van Ca^{2+} -ionen vanuit de vloeibare fase wordt daarom bevorderd. De chemisorptie van calciumionen zorgt voor het vrijlaten van Na^+ en K^+ van de vliegas naar de vloeistof. De oppervlaktelaag wordt geleidelijk rijker in silicium en aluminium zodat een amorfe laag zich rond de vliegaskorrels vormt [84].

De aanwezigheid hiervan wordt gekenmerkt door een relatief hoog gehalte aan kalium in of nabij de reagerende vliegaskorrels. De overvloedige toevoer van Ca^{2+} en de lage oplosbaarheid van C-S-H, gehydrateerde calciumaluminaat en silicoaluminaat verzekeren dat het amorfe product slechts tijdelijk is. De vrijgekomen aluminium- en siliciumionen van de oppervlaktelaag reageren met calciumionen in de oplossing tot C-S-H, die zowel in de poriën als op het oppervlak van de vliegaskorrels precipiteert. De hydratatieproducten van cement wijzigen door de verwijdering van CaO en de voorziening van bijkomende SiO_2 en Al_2O_3 . Het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalte neemt af, initieel door de verminderde vorming en later door het oplossen van de reeds gevormde $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Er is een afname in de Ca/Si-verhouding van C-S-H en bijkomende C-S-H en AFm-fases worden gevormd. De producten gevormd ter plaatse van de vliegas reflecteren zijn samenstelling en de mate waarin SiO_2 en Al_2O_3 beschikbaar zijn om te reageren, in vergelijking met CaO [141].

Het proces van het hydratatiemechanisme in een C_3S -vliegasmengsels is schematisch weergegeven in Figuur 2.3. In een eerste stap interageren de vliegaskorrels met de H_3O^+ -ionen en geleidelijk lossen Na^+ - en K^+ -ionen op, waarbij simultaan een Si- en Al-rijke amorfe laag zich aan het oppervlak vormt. De Na^+ - en K^+ -ionen zorgen voor een stijging van de alkaliteit van de vloeistof zodat het gehalte aan H_3SiO_4^- - en H_4AlO_4^- -ionen stijgt. In een C_3S -vliegassysteem komen Ca^{2+} -ionen, ten gevolge van cementhydratatie, vrij in de vloeistof en adsorberen op de oppervlakte van de vliegaskorrels. De SiO_4^{4-} - en AlO_2^- -ionen reageren namelijk met Ca^{2+} tot hydraten waardoor de dikte van de buitenste laag toeneemt. Een verschil in ionconcentraties SiO_4^{4-} en AlO_2^- ontstaat tussen de laag en de oplossing, wat een osmotische druk ontwikkelt. Hierdoor gaat de laag zwellen en ontstaat er een vrije ruimte tussen de geadsorbeerde laag en de vliegaskorrel. Deze ruimte vult zich geleidelijk met silicaat, aluminaat, Na^+ - en K^+ -ionen. Wanneer de kritische druk bereikt is, scheurt de laag en is er diffusie van SiO_4^{4-} en AlO_2^- naar de Ca^{2+} -rijke oplossing mogelijk. Hierdoor groeit de buitenste C-S-H, vormen zich calciumaluminaten op de C_3S -korrels en met beperkte omvang op de opgebroken laag van de vliegassen. C-S-H, gevormd door de hydratatie van C_3S , precipiteert tot hydraten met een hoge Ca/Si-verhouding op de oppervlakte van de C_3S -korrels, terwijl de hydraten van vliegas een lage Ca/Si-verhouding bezitten en poreus zijn [84, 119].

Het proces herhaalt zich tot de vrije ruimtes rond de vliegaskorrels gevuld zijn met hydraten. De sterkte van het beton neemt toe wanneer de lagen matig gevuld zijn met de hydratatieproducten. Doorheen de periode dat de ruimte nog niet volledig gevuld is, zijn de vliegaskorrels nog niet sterk gebonden aan de cement, zodat de puzzolane reactie slechts traag bijdraagt aan de sterkteontwikkeling van beton [84].

Andere auteurs zijn van mening dat de puzzolane reactie bestaat uit de binding van calciumionen met de silicaat-aluminaatgel rond de vliegas. De C-S-H laag, weinig permeabel voor ionen, vormt zich dan op de oppervlakte van de vliegas. Vliegas verhoogt de aliihydratatie, meer bepaald in de versnellingsperiode door de bijkomende kristallisatie van C-S-H [84].



Figuur 2.3: Hydratatiemechanisme in een C_3S -puzzolaanmengsel (volgens [140]) [84].

Het probleem van het vertragend effect van vliegas op de vroege cementhydratatie is nog niet opgehelderd. De mate van vertraging is voornamelijk afhankelijk van het sulfaatgehalte van vliegas, de hoeveelheid opgeloste alkaliën en de calciumadsorptiecapaciteit. Een mogelijke verklaring is dat de chemisorptie van Ca^{2+} -ionen op de oppervlakte van de vliegaskorrels een vertraging veroorzaakt van de nucleatie en kristallisatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De hydratatie van C_3A is ook vertraagd door vliegas ten gevolge van de vorming van een C_4AH_x -hydratenlaag op de oppervlakte van C_3A en de stabilisatie hiervan door sulfaationen, afkomstig van de natrium- en kaliumsulfaten in de vliegas. Daarnaast wordt ook aangenomen dat SO_3 van vliegas C_3A -hydratatie meer hindert dan gips, zodat ook de transformatie van ettringiet in AFm vertraagt. De alkali- en sulfaatgehaltes hebben dus een grote impact op de hydratatie van C_3A en C_3S en bijgevolg de binding en andere eigenschappen van het cementmengsel [84, 119].

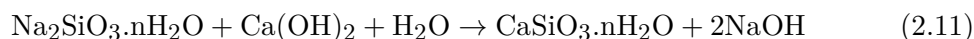
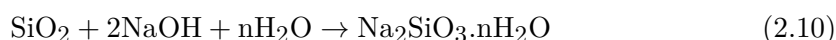
2.3.3 Duurzaamheid

Biomassavliegas als cementvervanger is een duurzaam bindmiddel. Enerzijds reduceert de vliegas de negatieve gevolgen op het milieu (*sustainability*) door onder andere de verminderde cementproductie. Anderzijds kent het resulterende beton een lange levensduur (*durability*). Deze paragraaf gaat dieper in op het laatste aspect van duurzaamheid. De vliegassen dragen bij aan een duurzaam beton door het verkleinen van de poriën en de reductie in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de cementmatrix. De fijne vliegassen hebben een sferische vorm, waardoor de water/bindmiddel-verhouding daalt [82, 155]. Hierdoor reduceert het aantal open poriën en bestaat het beton hoofdzakelijk uit kleine, gesloten poriën. Dit leidt tot een daling in permeabiliteit en zo een verhoogde weerstand tegen chemische aanvallen. Bovendien vullen de hydratatieproducten van de puzzolane reactie de poriën in het beton op. Bijgevolg is de toegang van bijvoorbeeld chloride veel moeilijker, wat de corrosieweerstand op lange termijn bevordert [135].

Alkali-silicareactie

De invloed van vliegas op duurzaamheid wordt geïllustreerd aan de hand van de verhoogde weerstand tegen alkali-silicareactie (ASR). ASR is een interne reactie tussen alkalische kationen (Na^+ en K^+ uit het cement), hydroxylionen (OH^- uit het cement en water) en reactieve silica (SiO_2 uit aggregaten). Het resulterende reactieproduct is een alkali-silicagel die water absorbeert uit het poriënwater of uit externe bronnen [123, 45, 158]. Door de absorptie van water expandeert de gel en ontstaan scheuren ten gevolge van de opgebouwde interne drukken. Deze scheuren zorgen vervolgens voor een makkelijke toegang van water, waardoor andere mechanismes zoals corrosie het beton verder aantasten [123, 45, 128].

De volgende formules beschrijven het reactieproces [31]:



De eerste reactie beschrijft de vorming van ASR-gel uit silica (SiO_2) en alkali (NaOH) in de aanwezigheid van water. In de tweede reactie reageert de ASR-gel met water en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tot een expansieve gel [31]. De puzzolane reactie is gelijkaardig aan ASR. De reactieve silica in vliegas reageren eerst met de alkalihydroxiden in het poriënwater tot alkali-silicagel. Deze gel is instabiel bij de aanwezigheid van Ca^{2+} en vormt calciumsilicaathydraat (C-S-H). Aangezien de alkali-silicagel bij de puzzolane reactie zich in een calciumrijke omgeving vormt, wordt ze snel omgezet tot C-S-H. Bij ASR vindt de reactie pas in latere stadia plaats. De aanvoer van calcium is in dat geval niet voldoende voor een snelle reactie tot C-S-H. Het verschil tussen ASR en puzzolane reactie is dus de tijdschaal waarover de reactie plaatsvindt [39, 143, 156].

Daarnaast is expansie in het geval van de puzzolane reactie verwaarloosbaar omwille van de fijnheid van het puzzolaan. De omzetting van alkali-silicagel tot C-S-H is verdeeld over de cementpasta. Bij ASR gebeurt de expansie ter plaatse van reactieve aggregaten, waardoor een accumulatie van alkali-silicagel zich voordoet op discrete locaties [39, 143]. Acht verschillende factoren hebben een bijdrage tot de verhoogde weerstand tegen ASR: (1) de verdunning van de alkalische oplossing, (2) de binding met alkali, (3) het beperkte massatransport, (4) de verhoogde treksterkte, (5) aangepaste eigenschappen van alkali-silicagel, (6) een daling in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (7) de aanvoer van oplosbare alumina en (8) de gereduceerde oplossingsnelheid van siliciumhoudende aggregaten. Een volledige uitleg over deze mechanismen ligt buiten het doel van dit onderzoek en is terug te vinden in het onderzoek van Shafaatian et al. [128].

Ook biomassavliegas leidt tot een verhoging van de ASR-weerstand. In vergelijking met poederkoolvliegasen resulteert biomassavliegas in een hogere ASR-weerstand dan klasse C, maar een lagere dan klasse F. De verklaring hiervoor is dat ook de CaO/SiO_2 -verhouding belangrijk is naast de hoeveelheid beschikbare alkali. Biomassavliegas heeft een lagere CaO/SiO_2 -verhouding dan klasse C, waardoor het meer alkaliën absorbeert en bijgevolg in grotere mate de expansie reduceert. Houtvliegas presteert minder goed dan andere biomassavliegasen omwille van de grotere korrelgrootte. Dit heeft de volgende gevolgen [153]:

- Lage absorptie van alkaliën door lage puzzolane reactiviteit;
- Hoge porositeit, resulterend in hoge ionenpermeabiliteit;
- De vliegas kan zichzelf als reactieve aggregaat gedragen.

2.4 Biomassavliegas in geopolymeren

Portlandcement is een uitstekend constructiemateriaal, maar zoals eerder aangehaald is de productie energie-intensief met significante gevolgen op het milieu. De productie van 1 ton Portlandcement is gelijk aan bijna 1 ton CO₂-emissie. Daarnaast wordt 3 miljard ton grondstoffen, waarvan 70% kalksteen, verbruikt om 2 miljard ton Portlandcement te produceren [157, 57]. Deze factoren stimuleerden de studie en ontwikkeling van nieuwe alternatieve bindmiddelen met lagere energie- en milieukosten. De bouwindustrie streeft naar lagere CO₂-emissies en het gebruik van industriële afvalproducten, die dezelfde of hogere kwaliteit hebben ten opzichte van OPC. Een van de recentste ontwikkelingen hierin zijn de alkaligeactiveerde cementen. Deze cementen zijn het resultaat van een alkalische aanval op amorfe of glasachtige aluminosilicaten, bijvoorbeeld metakaolien, puzzolanen, hoogovenslak, vliegas of een combinatie hiervan. Wanneer de (calcium-)aluminosilicaten gemengd worden met een alkalische activator zoals NaOH, bindt het mengsel en hardt het uit tot een materiaal met goede bindingseigenschappen [57].

Een opmerking hierbij is dat het gebruik van een alkalische activator ook broeikasgassen introduceert. De productie van bijvoorbeeld Na₂O in het chloor-alkaliproces en SiO₂ als wateroplosbaar natriumsilicaat leidt eveneens tot CO₂-emissies. De studie van Duxson et al. [42] toonde aan dat de besparing in CO₂ 80% bedraagt in vergelijking met Portlandcement. Op het niveau van levenscyclusanalyse kan Portlandcement echter voordelen bieden door de hogere sterkte en duurzaamheid, aangezien dan minder materiaal en minder herstellingen of vervangingen noodzakelijk zijn. Daarnaast introduceert de productie van alkalische activatoren zoals natriumsilicaat en hydroxide activatoren ook andere gasemissies (SO_x, NO_x, fosfaat en anderen) [113]. Een grondige levenscyclusberekening is daarom noodzakelijk om een uitspraak te doen over de milieuaspecten van geopolymeren.

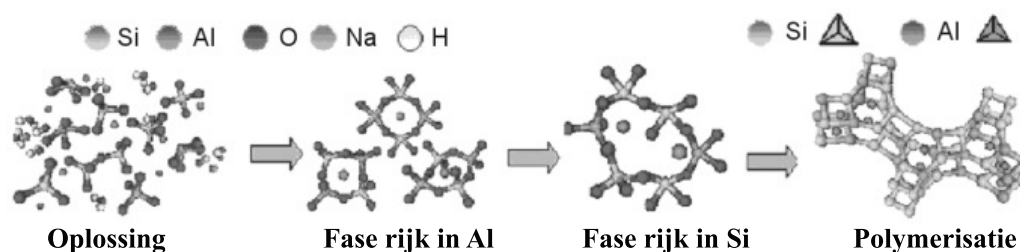
Gebaseerd op de samenstelling van de alkaligeactiveerde cementen, zijn er twee categorieën: hoog-CaO en laag-CaO cementen. Hoog-CaO cementen bestaan uit materialen die rijk zijn aan calcium en silicium, bijvoorbeeld hoogovenslak (SiO₂ + CaO > 70%). Het belangrijkste reactieproduct is C-A-S-H-gel, gelijkaardig aan de gel van cementhydratatie, die alle Al in zijn structuur opneemt. Een tweede soort zijn laag-CaO cementen of geopolymeren, gemaakt uit stoffen rijk aan aluminium en silicium zoals metakaolien of vliegas. Meer agressieve reactiecondities zijn noodzakelijk om de reactie te starten, namelijk een hoge alkaliconcentratie en temperaturen van 60 tot 200°C. Het voornaamste reactieproduct is een driedimensionale, anorganische, alkalische polymeer: N-A-S-H (alkali-aluminosilicaathydraat) [57, 114].

Tegenwoordig is er ook een derde soort cement, de gemengde of hybride alkaligeactiveerde cementen, gevormd uit materialen met gehalten van CaO, SiO₂ en Al₂O₃ hoger dan 20%. Een voorbeeld hiervan zijn materialen met een lage hoeveelheid aan Portlandcement en een hoge hoeveelheid (meer dan 70%) aan minerale toevoegingen zoals hoogovenslak, vliegas of een combinatie hiervan [57, 114].

De reactieproducten zijn zeer complex met een combinatie van cementachtige gels, C-A-S-H-gels en (N,C)-A-S-H-gels (N-A-S-H-gels met een hoog gehalte calcium) [57, 114]. Dit hoofdstuk bespreekt verder enkel de alkaligeactiveerde cementen van vliegas, geopolymeren genoemd, en haalt kort de alkaligeactiveerde hybride cementen aan.

2.4.1 Alkaligeactiveerde vliegassen

De alkalische activatie van silicium- en aluminiumrijke materialen wordt hedendaags minder begrepen dan de hoogovenslakactivatie omdat het een relatief recent onderzoeksdomein is. Figuur 2.4 geeft een overzicht van de stadia in N-A-S-H-gelvorming volgens Fernández-Jiménez et al. [49]. Wanneer de aluminosilicaatbron in contact komt met de alkalische oplossing, lost het op in verschillende componenten, voornamelijk silicium- en aluminiummonomeren. Deze monomeren interageren tot dimeren die vervolgens met andere monomeren reageren tot polymeren.

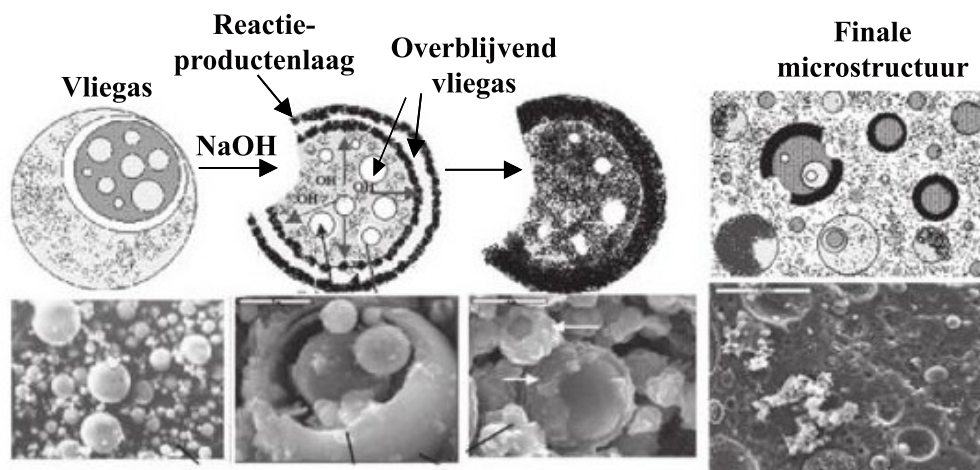


Figuur 2.4: Model voor N-A-S-H-gelvorming (volgens [49]) [114].

Wanneer de oplossing het saturatiepunt bereikt, precipiteert een aluminosilicaatgel N-A-S-H. Deze gel (= gel 1) is een metastabiel, tussentijds reactieproduct en initieel rijk in Al. De vorming kan verklaard worden door het hoge Al^{3+} -ionengehalte in de oplossing gedurende de eerste stadia van de reactie (van de eerste minuten tot de eerste paar uren). De reactieve aluminium lost namelijk sneller op dan silicium wegens de lagere bindingssterkte van Al-O. Naarmate de reactie vordert, lossen meer Si-O-groepen van de vliegas op, waardoor de siliciumconcentratie in de oplossing en zijn aandeel in de N-A-S-H-gel stijgt (= gel 2) [57, 114].

De structurele reorganisatie bepaalt de uiteindelijke samenstelling van het polymeer, alsook de microstructuur en de poriënverdeling in het materiaal. Deze factoren zijn van belang voor de ontwikkeling van de fysische cementeigenschappen. Het voornaamste reactieproduct is een amorf alkali-aluminosilicaathydraat ($\text{Na}_2\text{O} - (\text{SiO}_2) - (\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$) of afgekort als N-A-S-H-gel. De willekeurige verdeling van silicium- en aluminiumtetraëders vormt een driedimensionaal skelet. Het tweede reactieproduct zijn zeolieten [57, 114].

In het geval van vliegas begint het proces met een chemische aanval op het vliegasoppervlak waardoor kleine holtes ontstaan die de binnenkant blootstelt aan alkaliën, zie Figuur 2.5. De vliegas lost continu op met de vorming van reactieproducten zowel binnen als buiten de buitenste laag. De reactieproducten precipiteren zodat het niet-gereageerde oppervlakte afgeschermd wordt van contact met de alkalische activator. De alkalische activatiesnelheid daalt, aangezien de afgedekte vliegaspartikels enkel in contact komen met alkaliën door diffusie [50, 114].



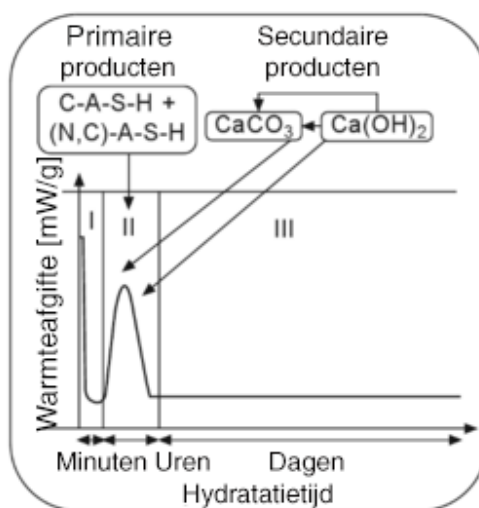
Figuur 2.5: Model voor de alkalische activatie van vliegas (volgens [50]) [114].

2.4.2 Alkaligeactiveerde hybride cementen

Hybride alkalische cementen zijn complexe cementachtige mengsels met initiële gehalten CaO , SiO_2 en Al_2O_3 hoger dan 20%. De reactieproducten zijn mengsels van verschillende gels, waarbij het type reactieproduct hoofdzakelijk afhangt van de reactieomstandigheden zoals de chemische samenstelling van de materialen, het type en concentratie alkalische activator en de temperatuur [57]. In mengsels met Portlandklinker is C-S-H het belangrijkste reactieproduct in een licht alkalisch medium (vb. 2 M NaOH), terwijl N-A-S-H het dominante reactieproduct is bij zeer basische omgevingen (10 M NaOH) [4].

Alonso en Palomo [4] toonden aan dat coprecipitatie van N-A-S-H- en C-S-H-gel mogelijk is, maar recente onderzoeken van Garcia-Lodeiro et al. [56] vonden dat deze twee producten niet als aparte gels ontwikkelen. De gels interageren en ondergaan veranderingen in structuur en samenstelling gedurende het proces. Garcia-Lodeiro et al. [55, 53, 54, 56] onderzochten de compatibiliteit van de twee gels bij verschillende pH-waarden en het effect van toegevoegde Al^{3+} en Na^+ . Indien voldoende calcium aanwezig is en de pH hoger is dan 12, wordt C-A-S-H-gelvorming verkozen boven N-A-S-H. Ze ontwikkelden eveneens een model dat de mogelijke reacties beschrijft gedurende de eerste activatiefases (Figuur 2.6) [52].

De basis voor dit model zijn calorimetrie-experimenten op een hybride cement met 30% OPC, 70% vliegas en een NaOH + Na₂SiO₃ mengsel als alkalische activator. Het type alkalische activator heeft voornamelijk een invloed op de reactiekinetica en de vorming van secundaire reactieproducten (carbonaten, AFm-fases, etc.), terwijl het amper een effect heeft op de cementachtige gels (N,C)-A-S-H en C-A-S-H. Het thermodynamisch stabiele reactieproduct is een mengsel van cementachtige mengsels, onafhankelijk van de gebruikte activator.



Figuur 2.6: Kinetisch activatiemodel voor hybride cementen (70% vliegas + 30% OPC) met NaOH + Na₂SiO₃ (pH=13.5) [52].

Op basis van hun onderzoek naar de compatibiliteit van de twee gels en data uit literatuurstudie stelden Garcia-Lodeiro et al. [55, 53, 54, 56] een conceptueel model voor. Dit model beschrijft de activatiefases van cementachtige mengsels met een hoog gehalte aan Si en Al en relatief laag gehalte aan Ca van de eerste uren tot een volledig jaar. De eerste fases zijn analoog aan het hierboven beschreven proces van alkaligeactiveerde vliegasen. Eerst lossen de calcium- en aluminosilicaten op door het breken van de Si-O-Si- of Al-O-Al-verbindingen, waarbij vervolgens een N-A-S-H-gel precipiteert bij supersaturatie van de oplossing. Analoog reageren de calcium- en siliciumionen van de oplossing van Portlandcement tot een C-S-H-gel. Naarmate de siliciumconcentratie stijgt, verandert het N-A-S-H-gel van type 1 (Si/Al \approx 1) naar een type 2 gel (Si/Al \approx 2). Bij de C-S-H-gel leidt de opname van Si tot een toename in gelpolymerisatie. Deze fases doen zich voor aan een relatief hoge snelheid.

Vervolgens vindt de diffusie plaats van Ca²⁺- en Al³⁺-ionen in de waterige oplossing langs de gevormde matrix. Een kleine hoeveelheid Ca²⁺-ionen, die geen deel uitmaakt van de C-S-H-gel, reageert met de N-A-S-H-gel tot (N,C)-A-S-H-gel omwille van de gelijkaardige ionische straal en elektronegatieve potentiaal. Analoog neemt C-S-H-gel van cement aluminium op ter vorming van C-A-S-H-gels als het aluminiumgehalte

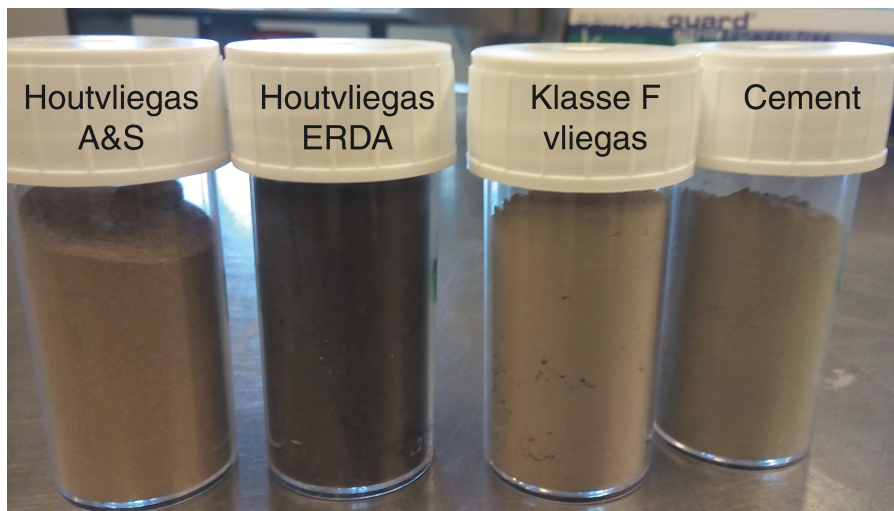
stijgt. Deze situatie doet zich voor na 28 dagen. Wanneer een voldoende hoeveelheid Ca^{2+} aanwezig is, zet de diffusie van de matrix naar de poriën en de reactie met de (N,C)-A-S-H-gel zich voort. Het polariserend effect van Ca^{2+} verwringt en verbreekt uiteindelijk de Si-O-Al-verbindingen om Si-O-Ca-verbindingen te vormen. Wanneer de N-A-S-H-gel Al afgeeft, vormen zich minder gepolymeriseerde structuren zoals C-A-S-H-gels. Op hetzelfde moment neemt de C-A-S-H-gel, die in de vorige fases is gevormd, meer Si^{2+} - en Al^{3+} - ionen op. Dit is de uiteindelijke situatie na 1 jaar.

Hoofdstuk 3

Materiaal en methoden

3.1 Inleiding

Het thesisonderzoek bevat experimenten op cement en drie vliegassen: houtvliegas A&S, houtvliegas ERDA en klasse F vliegas (Figuur 3.1). De houtvliegassen zijn Belgische biomassavliegassen en de klasse F vliegas is een Duits poederkoolvliegas. Het eerste deel geeft een overzicht van de productie-eigenschappen van de drie vliegassen, meer bepaald de verbrandingsbron en de wijze van verbranding. Vervolgens geeft het tweede deel een overzicht van de testmethoden van het onderzoek. Dit omvat testmethoden op vlak van materiaaleigenschappen, hydratatie van de bindmiddelen, testen op bindmiddelmengsels (NBN EN 196-3:1994) en testen op mortel.



Figuur 3.1: Overzicht van de materialen (v.l.n.r.): houtvliegas A&S, houtvliegas ERDA, klasse F vliegas en cement.

3.2 Materiaal

3.2.1 Houtvliegass A&S

De eerste biomassavliegass is een houtvliegass (*BFA A&S*), afkomstig van de biomassacentrale A&S Energie N.V. in Oostrozebeke te West-Vlaanderen, België. Twee houtvliegassen van A&S zijn onderzocht: BFA12 A&S en BFA14 A&S van het respectievelijke productiejaar 2012 en 2014. De centrale verwerkt jaarlijks 170 000 ton niet-recycleerbaar houtafval tot 166 GWh/jaar groene stroom, gelijk aan een elektriciteitsvoorziening van 51 000 gezinnen [10]. In 2016 is de hoeveelheid verwerkt houtafval verhoogd tot 184 000 ton per jaar door de draaiuren van de installatie te maximaliseren [147]. Het hout is afkomstig van de bouw- en spaanplaat specialist Spano NV (Figuur 3.2). Het is niet-recycleerbaar en dus niet bruikbaar voor andere industriële toepassingen zoals de productie van nieuwe spaanplaten [10]. Afval van spaanplaten is niet-verontreinigd, behandeld houtafval, dat behoort tot de categorie B-hout [103].



Figuur 3.2: B-hout als biomassabron van A&S.

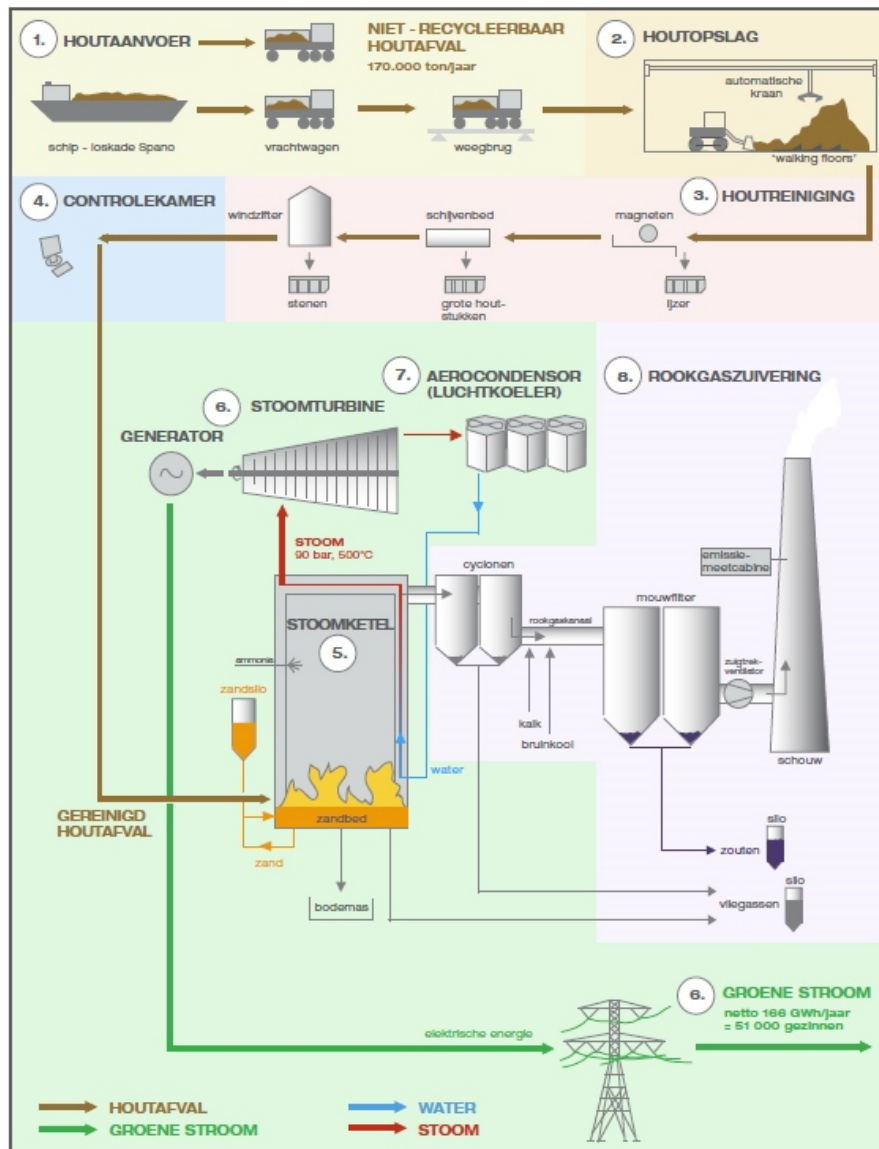
De verbrandingstechniek is een wervelbedverbranding, wat een vermogen heeft van 5 tot 250 MWth, afhankelijk van de kwaliteit van de brandstof [43]. Figuur 3.3 geeft een overzicht van het verbrandingsproces in de biomassacentrale van A&S [10]:

1. Houtaanvoer;
2. Houtopslag;
3. Houtreiniging;
4. Controlekamer;
5. Verbranding in de stoomketel;
6. Omzetting stoom in groene stroom;
7. Rookgaszuivering, asafvoer en asopslag.

Een eerste stap is de aanvoer van hout via schip en/of vrachtwagens. Na de weging loost de vrachtwagen het afvalhout in de houtopslaghal. Twee systemen kunnen het afvalhout aanvoeren op de transportband, afhankelijk van het tijdstip. 's Nachts en tijdens het weekend maakt de automatische kraan systematisch bepaalde zones van de opslaghal leeg. Tijdens de aanvoeren gebeurt dit door 'walking floors', een soort van schuifbodems in de vloer. De derde stap omvat een houtreiniging om zoveel mogelijk onbrandbaar materiaal te recupereren. Magneten verwijderen het ijzer, zoals nagels, uit het afvalhout. Het schijvenbed is een zeef die de grote houtstukken afscheidt en een windzifter zorgt ten slotte voor de afscheiding van stenen. Bovendien houden twee operatoren in de controlekamer de biomassacentrale dag en nacht in het oog [10].

Vanaf de vijfde stap vindt het verbrandingsproces plaats. De wervelbedverbranding van het gereinigd houtafval gebeurt door een gefluïdiseerd zandbed bij een temperatuur van 850 °C [10]. De verbranding steunt op het principe van het inblazen van een luchtstroom door een laag zand, waardoor het wordt opgewerveld. Door de snelheid van de luchttoevoer zodanig hoog te kiezen gedraagt het zand zich als een fluidum [43]. Het houtafval verbrandt onmiddellijk zodra het in contact komt met het zandbed, waarbij de volgende drie componenten ontstaan: warmte, rookgassen en assen. De vrijgekomen warmte bij de verbranding genereert stoom, die de stoomturbine omzet in groene stroom. De stoom heeft na het verlaten van de stoomturbine een zeer lage druk (0,07 bar) en lage temperatuur (45 °C). De aerocondensor zet deze stoom om in water, dat de voedingswaterpompen terug naar de stoomketel brengt. De gekoelde rookgassen worden gezuiverd in een droge rookgaszuiveringsinstallatie, die bestaat uit een niet-katalytische DeNO_x-installatie, twee cyclonen en een mouwfilter. De DeNO_x-installatie zet stikstofoxiden (NO_x) om in stikstof en water. De twee cyclonen scheiden de vliegassen af, die kunnen herbruikt worden als grondstof in de bouwsector of gestort worden op stortplaatsen. De derde component, de mouwfilter, controleert de emissie van schadelijke componenten door de injectie van kalk en bruinkool. De kalk reageert namelijk met de zuren ter vorming van zouten en de bruinkool absorbeert zware metalen en dioxines. Een laatste nevenproduct zijn de assen. Onderaan de stoomketel verzamelen zich bodemassen, vliegassen en zand. De scheiding van de drie fracties gebeurt door een zeef en vervolgens worden de fijne vliegassen via pneumatisch transport afgevoerd naar silo's. Het zand wordt terug naar de stoomketel getransporteerd en de bodemassen worden opgeslagen voor recuperatie [10].

Momenteel wordt reeds 100% van de biomassavliegas gerecycleerd. Het grootste deel kent een toepassing in mager beton bij de Rotterdamse betoncentrale RBC. Mager of schraal beton is een van de vijf types cementgebonden funderingen met steeds meer gerecycleerde granulaten als grondstof. De vliegas kent hier een toepassing als zandvervanger [28, 149]. OVAM legt een maximale grens op van 50 kg vliegas per m³ beton om zwellings te voorkomen [149]. Sinds dit jaar is een nieuwe toepassing van start gegaan, waarbij een asfaltcentrale 150 ton vliegas onderzoekt in een opstartfase. De verwachte hoeveelheid voor vliegas als filler (vulstof) in asfalt bedraagt 800-1000 ton per jaar [149].



Figuur 3.3: Overzicht van de werking van de biomassacentrale A&S [10].

3.2.2 Houtvliegias ERDA

De tweede biomassavliegas is eveneens een houtvliegias (*BFA ERDA*) uit de biomassacentrale van ERDA. ERDA (Energies Renouvelables des Ardennes) is een Belgisch bedrijf in Bertrix, provincie Luxemburg. Het bedrijf is actief in de productie van houtpellets en hernieuwbare energie. De houtpellets zijn gemaakt van 100% samengeperst zaagsel van zuiver hout, zonder enige toevoeging. Ze zijn een brandstof voor de productie van elektriciteit en verwarming van huizen en industriële gebouwen [44].

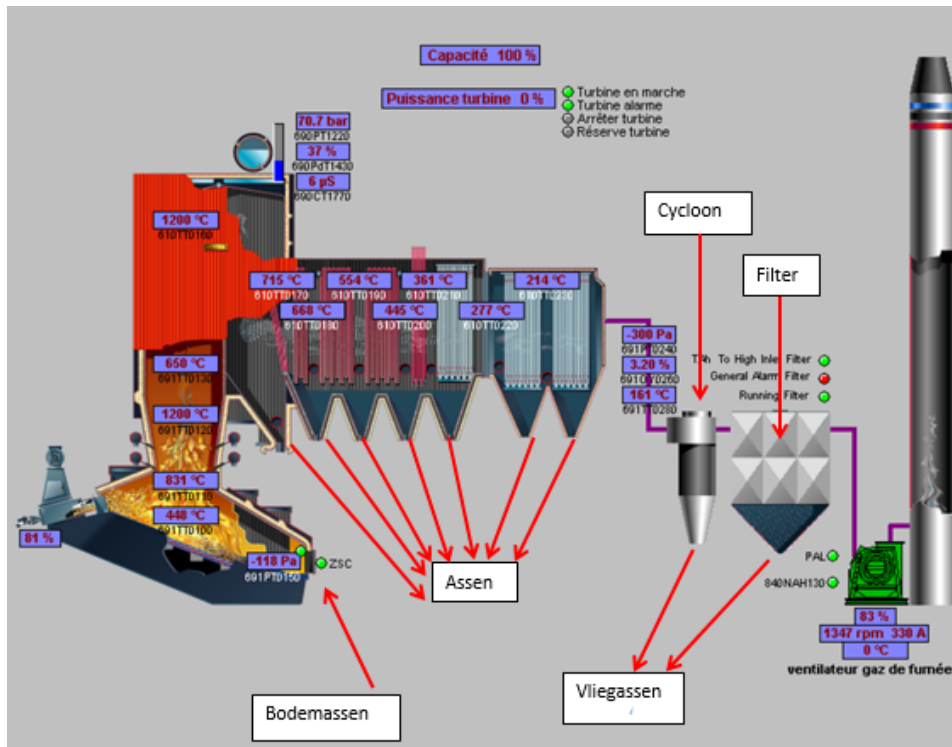


Figuur 3.4: A-hout als biomassabron van ERDA.

ERDA verbrandt jaarlijks ongeveer 125 000 ton biomassa, wat overeenkomt met een elektriciteitsproductie van 7,3 MW. Hierdoor voorziet de centrale 10 000 gezinnen van groene energie [44]. De biomassa is alleen afkomstig van A-hout, bijvoorbeeld houtsnippers langs de wegen en resten uit bossen of zagerijen (Figuur 3.4). B-hout zoals afbraakhout, hout uit containerparken of oude paletten is geen bron voor de biomassacentrale [147].

Figuur 3.5 geeft het werkingsprincipe van de centrale weer. De verbrandingstechniek is een roosteroven, wat gebruikt wordt voor houtsnippers en grote stukken met een vermogen tussen 10 kW tot 50 MW [147, 43]. Specifiek voor een roosteroven is dat de toevoer van biomassa via een voedingstrechter gebeurt in plaats van een kleppensysteem. De biomassa in de trechter sluit zelf de oven af wat een onderdruk creëert en vlamterugslag voorkomt. De trechter stort de biomassa op een tafel, waar een hydraulische 'duwer' de biomassa op de verbrandingsrooster duwt. Op de rooster vindt de eigenlijke verbranding plaats in vier fases. Een eerste stap is de droging van de biomassa, waarna in een tweede stap de vergassing gebeurt. De derde stap omvat vervolgens de ontvlaming van de vervluchte koolwaterstoffen en de laatste stap is het uitbranden van de asresten [43].

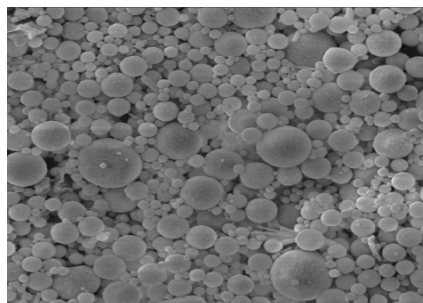
Het hele proces van de roosteroven bevindt zich op de linkerzijde van Figuur 3.5. De stappen na de verbranding zijn grotendeels analoog aan die van de A&S-centrale. Het grote verschil met de wervelbedverbranding van A&S zijn de hogere temperaturen (1200 °C ten opzichte van 850 °C), maar de lagere efficiëntie. Hierdoor is een grotere hoeveelheid organisch materiaal aanwezig in de vlieggas van ERDA, zichtbaar door de zwarte kleur van het materiaal (Figuur 3.1).



Figuur 3.5: Overzicht van de werking van de biomassacentrale ERDA [147].

3.2.3 Klasse F vliegias

De klasse F vliegias (*FA*) is een Microsit® H20 afkomstig van BauMineral Kraftwerkstoffe GmbH in Herten, Duitsland. H20 duidt erop dat 95% van de korrelgroottes kleiner is dan 20 μm [15]. Klasse F vliegias is een afvalproduct van de verbranding van antraciet of bitumineuze steenkool. Het bevat minder calciumoxide (< 10%) in vergelijking met een klasse C vliegias (10-30%), waardoor het nauwelijks of geen zelfhardende eigenschappen bezit [73]. Steenkoolvliegias worden gekenmerkt door een sferische vorm, dat Figuur 3.6 uit de technische productfiche van Microsit® bevestigt [15].



Figuur 3.6: SEM-foto van Microsit® [15].

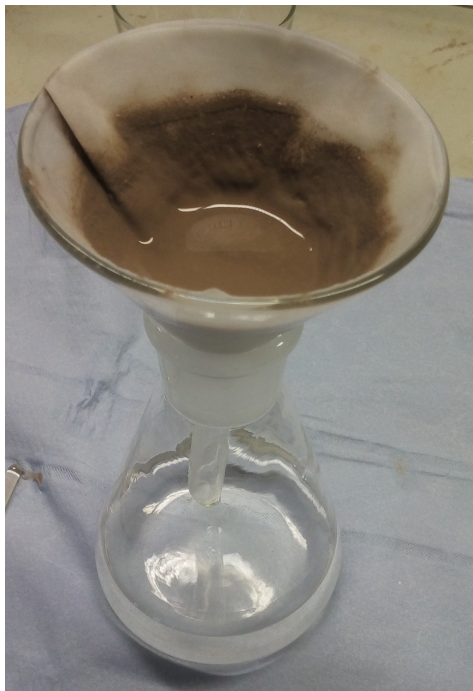
3.2.4 CEM I cement

Het cement CEM I 52.5 N is afkomstig van CBR, HeidelbergCement Group uit 2014. CEM I wijst erop dat het een Portlandcement is, de letter N duidt op een klasse met normale beginsterkte en 52.5 geeft weer dat de cementpasta minstens 52.5 MPa druksterkte bezit na 28 dagen [21]. De testen op bindmiddelmengsels zijn uitgevoerd op cement als bindmiddel met maximaal 30% gewichtsvervanging door vliegas. Testen op cementpasta's zonder vliegas dienen hierbij als referentie.

3.3 Testmethoden

3.3.1 Wassen van vliegasen

De testmethoden gelden voor zowel niet-gewassen als gewassen vliegasen. Deze sectie bespreekt kort de procedure van het wassen van de vliegasen. Drie wasmethodes zijn toegepast: BFA-W, BFA-I en BFA-E. BFA-W is een procedure waarbij het wassen van de vliegas gebeurt met water en een filterpapier. Figuur 3.7 geeft de opstelling van de methode weer. Het filterpapier, MN 640 w, heeft een gemiddelde filtercapaciteit tot 4-12 μm om de fijnste deeltjes van de vliegas tegen te houden. De houder is half met vliegas gevuld, waarna de vliegas drie maal gespoeld wordt met water tot de rand van de trechter. Hierna droogt de vliegas voor 24 u in een oven op 105°C.



Figuur 3.7: Wassen van de vliegas met water en een filterpapier.

Een tweede methode, BFA-I, wast eveneens met water, maar zonder filter. Dit is een meer industriële mogelijkheid van wassen op grote schaal. Een petrischaal met vlieggas is bijgevuld met hetzelfde volume water. Na het mengen in de petrischaal, droogt het mengsel in de oven op 105°C voor 24 u.

Een laatste methode, BFA-E, maakt gebruik van ethanol om te drogen in plaats van een oven. Op een analoge manier als BFA-W, is het mengsel gespoeld met water op een filterpapier. In plaats van het daarna te drogen in een oven, is eenzelfde volume ethanol aan het mengsel toegevoegd. Na 24 u is de ethanol verdampt en het mengsel gedroogd. Deze methode is toegepast om de invloed van de hoge temperaturen in de oven op een mengsel van vlieggas en water te onderzoeken en te vergelijken.

3.3.2 Materiaaleigenschappen van vliegassen

Om de materiaaleigenschappen van de vliegassen te bepalen zijn de volgende testmethoden uitgevoerd: thermogravimetrische analyse (TGA), X-straalfluorescentie (XRF), X-straaldiffractie (XRD), korrelgrootteverdeling (PSD), pyknometertest, de bepaling van de soortelijke oppervlakte volgens Blaine en de bepaling van de hoeveelheid vrije kalk. De PSD, XRD- en TGA-analyses werden uitgevoerd aan de afdeling Geologie en de XRF-analyse aan het departement Materiaalkunde van de KU Leuven.

XRF-analyse

De XRF-analyse bepaalt de verhouding van de elementen die voorkomen in een monster. X-straalfluorescentie is een gevolg van veranderingen binnenin een atoom. X-stralen vallen met hoge energie in op de atomen en verstoren de stabiliteit hiervan [104]. De atomen absorberen de energie van de X-stralen door elektronen weg te stoten naar een lager energieniveau zoals de K-schil. Een elektron van een hoger energieniveau, bijvoorbeeld de L-schil, vult de vrijgekomen ruimte in het lager energieniveau op. Hierdoor ontstaat er een afname in bindingsenergie waarbij energie vrijkomt door het uitzenden van secundaire X-stralen, karakteristiek voor het element [124, 104]. Dit proces heet de XRF-analyse. Als een monster bestaat uit meerdere elementen, dan dient het complexe X-straalspectrum gescheiden te worden in de karakteristieke golflengtes van elk aanwezig element [124].

Hoeveelheid vrije kalk

Een XRF-analyse geeft de totale massapercentages van elementen en oxides, maar niet van de vrije kalk afzonderlijk. Daarom is een bijkomende methode noodzakelijk zoals de Franke methode uit de norm C 114-07. De monsters worden getitreerd met verdund perchloorzuur (HClO_4) na oplossing in een ethylacetoacetaat-isobutylalcoholoplosmiddel. De hoeveelheid vrije kalk is bepaald tot 0.1% nauwkeurig als:

$$\text{vrije kalk} = \frac{E \cdot V \cdot 100}{W} \quad (3.1)$$

Hierbij is

vrije kalk [%] de hoeveelheid vrije kalk in massapercentage;

E [g/mL] het CaO-equivalent van het perchloorzuur, gelijk aan 0.0071 g/mL;

V [ml] de hoeveelheid perchloorzuuroplossing nodig voor het monster;

W [g] het gewicht van het monster.

XRD-analyse

X-straaldiffractie (XRD) is een analytische methode om de minerale fases van een monster te bepalen. De 3D-structuur van mineralen is bepaald door de atoomschikkingen. Bij het invallen van een X-straal op de atomen, buigt een deel van de straal af (diffractie) en produceert een diffractiepatroon. Elk mineraal is gekenmerkt door zijn eigen diffractiepatroon, afhankelijk van de soort en de schikking van de atomen [106]. Na de diffractie wordt de afstand tussen de parallelle atoomvlakken bepaald via de wet van Bragg ($n\lambda = 2d\sin\vartheta$). Deze wet beschrijft het verband tussen de golflengte λ van de elektromagnetische straling, de diffractiehoek ϑ en de roosterafstand van het monster d . De berekende roosterafstand (d-spacing) is de vingervorm voor de identificatie van de mineralen in het monster. Wanneer een materiaal uit verschillende mineraalfases bestaat, dan is het resulterende diffractogram de superpositie van de individuele patronen [76].

XRD-analyse is in staat om alleen kristallijne mineralen te identificeren. Kristallijne mineralen hebben een terugkerende, geordende structuur in tegenstelling tot amorfe mineralen. Zo is bijvoorbeeld kwarts een kristallijne fase van silica (SiO_2) en detecteerbaar met XRD. De niet-kristallijne fases opaal en vulkanisch glas zijn amorf en daarom niet identificeerbaar als pieken in XRD-resultaten [146]. Amorfe mineralen verstrooien de X-stralen in vele richtingen met een lichte helling in de XRD-resultaten als gevolg [36].

De XRD was uitgevoerd op een Philips Analytical PW1830 diffractometer met een Bragg/Brentano $\vartheta - 2\vartheta$ setup, CuK_α radiatie, 45 kV, 30 mA en 2ϑ tussen 5° en 70° . De tijdstap was gelijk aan 2 s. Elk XRD-monster woog 0.5 g, waarvan 5% ZnO als standaardiseringsmiddel. De XRD-analyses in dit onderzoek waren semi-kwantitatief met als voornaamste doel identificatie van de mineralen.

Een bijkomende kwantificatie is gebeurd aan de hand van een Rietveldanalyse. Deze werd uitgevoerd op een Philips Analytical PW170 diffractometer met dezelfde setup als hierboven beschreven. 10 wt% ZnO was toegevoegd als standaardiseringsmiddel en de gebruikte softwarepakketten bestonden uit DiffracPlus EVA software en Topas Academic v4.126 software.

Thermogravimetrische analyse

De thermogravimetrische analyse is gebaseerd op de meting van het gewichtsverlies van een monster bij een temperatuurstijging. Op basis van het massaverlies tijdens verhitting volgt de bepaling van de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en gecarboneerde fases. Voor materiaaleigenschappen is TGA een testmethode om het gloeiverlies (LOI) en hoeveelheid gecarboneerde fases in de vliegassen te bepalen. NBN EN 196-2:1994 definieert het gloeiverlies als het massaverlies na verhitting tot $975 \pm 25^\circ\text{C}$. De eerste afgeleide van de TGA-curve (DTG) is een manier om de hydratatiereacties kwantitatief te bepalen [81]. Hier gaat sectie 3.3.3 dieper op in, waar TGA wordt toegepast als testmethode voor hydratatie. De TGA-analyse werd uitgevoerd op een Netzsch STA 409 PC, met een temperatuurstijging van kamertemperatuur tot 1000°C aan $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in een N_2 -atmosfeer ($60 \text{ ml}/\text{min}$).

Korrelgrootteverdeling

De bepaling van de korrelgrootteverdeling gebeurde op basis van de laserdiffractie-methode. Een laserstraal die door het monster gaat, veroorzaakt diffracteringen met een bepaalde tussenafstand rond de korrel. Dit levert een hoekafwijking ten opzichte van de inkomende laserstraal. De golven dicht bij de impact op een korrel zijn intens, waarbij de golfhoogte afneemt bij toenemende afstand tot de impact. Grote korrels creëren grotere golven, die eveneens meer intens en minder diffuus zijn [138]. Het laserdiffractie apparaat, Coulter S100, meet de hoekvariëaties en analyseert de metingen op basis van de Mie theorie, waarbij verondersteld wordt dat de korrelgrootte D bij benadering gelijk is aan de golflengte λ ($D/\lambda = 1$) [16, 138]. Door de intensiteit van de hoekverstrooiing te analyseren met deze theorie, worden de korrelgroottes bepaald die een dergelijk verstrooiingspatroon veroorzaken [138]. De bekomen korrelgrootte is gelijk aan de volume-equivalente boldiameter [91].

Pyknometertest

De pyknometertest bepaalt de relatieve volumemassa van een vulstof volgens BS812-2. De uitvoering van de test gebeurde op twee monsters, waarvan het gemiddelde als resultaat wordt gegeven. Omdat cement en vliegassen reageren met water, is water niet geschikt als meetvloeistof en werd het vervangen door de niet-reactieve white spirit. Een eerste stap is de bepaling van de massa en het volume van de lege pyknometer. Vervolgens is de dichtheid van de white spirit te bepalen. Na het vullen van de lege pyknometer met het monster en white spirit, zorgt een vacuüm ($100 \pm 15 \text{ mbar}$) voor de verwijdering van de luchtballen in het monster. Daarna bevindt de pyknometer zich in een waterbad van $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Na het afdrogen en bijvullen van de pyknometer wordt deze een laatste keer gewogen en is de relatieve dichtheid van het monster bepaald $\rho_{\text{monster,rel}}$. De absolute dichtheid is gelijk aan de relatieve dichtheid vermenigvuldigd met de dichtheid van water bij de temperatuur in de testruimte ($0,99823 \text{ g}/\text{cm}^3$ bij 20°C):

$$\rho_{\text{monster}} = \rho_{\text{monster,rel}} \cdot \rho_w \quad (3.2)$$

Blaine soortelijke oppervlakte

De Blainemethode volgens EN 196-6:2010 bepaalt de soortelijke oppervlakte van de vliegase volgens de weerstand die lucht ondervindt wanneer het door het monster stroomt. Daarom is de luchtpermeabiliteitsmethode een alternatieve benaming voor de methode van Blaine. Het aantal en de grootte van de individuele poriën zijn bepaald door de korrelgrootteverdeling die de doorstroomtijd van de lucht beïnvloedt. Als de lucht traag door de vliegase stroomt, dan is de luchtweerstand hoog door een hoge soortelijke oppervlakte. Als eerste dient een lege permeabiliteitscel met twee filterpapieren gewogen te worden. Vervolgens wordt de permeabiliteitscel gevuld met vliegase, zodanig dat het monster zich tussen de twee filterpapieren bevindt, en wordt de totale massa gewogen. De massa vliegase dient zo gekozen te worden dat de porositeit e bij benadering gelijk is aan 0.500. Na het plaatsen van de permeabiliteitscel op de U-vormige manometer, wordt de afsluitkraan geopend en de manometervloeistof via aanzuiging naar de hoogste meetlijn gebracht. De afsluitkraan wordt vervolgens gesloten waardoor de lucht door de vliegase dient te stromen. De vloeistof van de manometer begint te dalen en de dalingstijd van de tweede tot derde meetlijn wordt gemeten. De specifieke oppervlakte S is dan bepaald als:

$$S = \frac{K}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{e^3}}{1-e} \cdot \frac{t}{0.1\eta} \quad (3.3)$$

Hierbij is

S [cm^2/g] de Blaine soortelijke oppervlakte;

K [-] een constante afhankelijk van het apparaat. In dit geval is K gelijk aan 2.12;

ρ [g/cm^3] de dichtheid van het monster, bepaald in de pyknometertest;

e [-] de porositeit van het monster, berekend als:

$$e = 1 - \frac{m}{\rho V_c} \quad (3.4)$$

Waarbij m de massa van het monster in de permeabiliteitscel is, ρ de dichtheid van het monster en $V_c = 1.7838 \text{ cm}^3$ het volume van de permeabiliteitscel;

t [s] de doorlooptijd tussen de tweede en de derde meetlijn;

η [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] de viscositeit van lucht, afhankelijk van de luchttemperatuur. Bij een temperatuur van 23°C is de viscositeit gelijk aan $1834 \cdot 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (Tabel 1 in EN196-6).

De test werd drie keer per materiaal uitgevoerd, waarvan het resultaat het gemiddelde weergeeft. Indien een meting veel afweek van de overige twee, werd deze buiten beschouwing gelaten.

3.3.3 Hydratatie

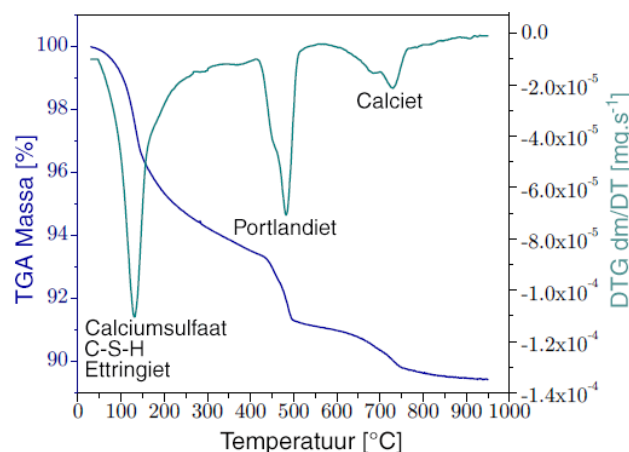
Een analyse van de hydratatie gebeurde met een XRD-analyse, thermogravimetriscche analyse en isotherme calorimetrie. De XRD en TGA verliepen analoog als beschreven bij de testmethodes van materiaaleigenschappen. Het verschil hierbij is dat de gehydrateerde monsters op 7 en 28 dagen na menging gevriesdroogd werden om het niet-gereageerde water te verwijderen. Hierbij verdampt het water onmiddellijk tot gas zonder de tussenliggende vloeibare fase. Eerst werden de monsters gemalen in een vijzel en in de vriesdroger (Alpa 1-2 LD) geplaatst. Hierna leidde vloeibare stikstof tot het bevriezen van de monsters met de vorming van ijsmicrokristallen. Als laatste volgde een vacuüm waarbij de ijskristallen verdampten. Elk monster bevond zich ongeveer 2 u bij een druk van $\pm 0,020$ mbar en temperatuur van -61°C in de vriesdroger [125].

Thermogravimetriscche analyse

TGA-curves leiden tot een schatting van de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en gecarboneerde fases, terwijl de eerste afgeleide (DTG) de hydratatiereacties kwalitatief weergeeft [80]. Figuur 3.8 geeft een voorbeeld van een TGA- en DTG-curve van een cementpasta. Tussen 25°C en 415°C ontsnapt een gedeelte van het gebonden water in C-S-H. Rond $180\text{-}300^\circ\text{C}$ vindt de decompositie van calciumsulfaatcomponenten plaats. Vervolgens treedt tussen 420°C en 550°C de dehydratatie van calciumhydroxide op. Hierbij is het gewichtsverlies van één mol water afkomstig van de dehydratatie van één mol calciumhydroxide [81]:



Rond $600\text{-}780^\circ\text{C}$ gebeurt ten slotte de decarbonatie van carbonaاتفases;



Figuur 3.8: TGA- en DTG-curve van een cementpasta na 12 u hydratatie [81].

Op basis van TGA wordt het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bepaald [81]:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \Delta\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.7)$$

Hierbij is

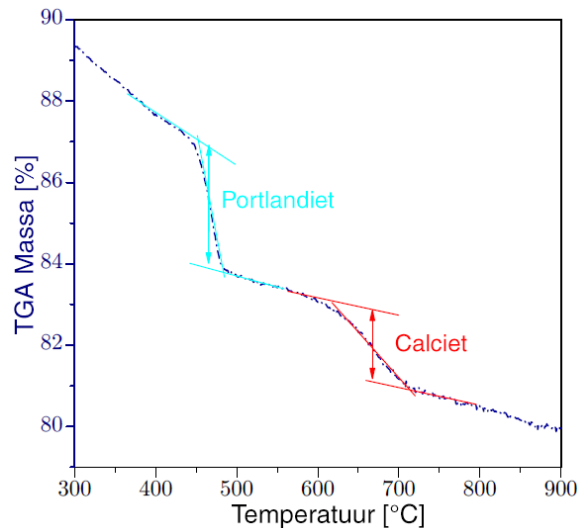
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [%] de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in massapercentage;

$\Delta\text{Ca}(\text{OH})_2$ [%] het gewichtsverlies door dehydratatie van calciumhydroxide;

$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ de molaire massa van portlandiet (74 g/mol);

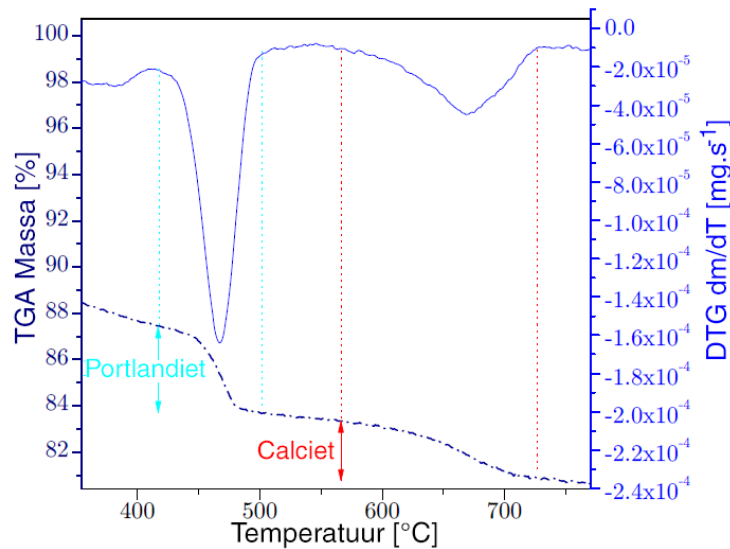
$M_{\text{H}_2\text{O}}$ de molaire massa van water (18 g/mol).

Het gewichtsverlies $\Delta\text{Ca}(\text{OH})_2$ is bepaald volgens de tangentmethode of de methode van de afgeleide [81]. De tangentmethode is een methode die de C-S-H-bijdrage in rekening brengt. Bij $425\text{-}550^\circ\text{C}$ is er een verandering in TGA-helling door de decompositie van portlandiet. Hoewel de decompositie van C-S-H hoofdzakelijk tussen 180°C en 300°C gebeurt, is er ook een kleine hoeveelheid waterverlies van C-S-H buiten dit temperatuurbereik. Figuur 3.9 verduidelijkt de werkwijze van deze methode. Vertrekkend van het begin- en eindpunt van het gewichtsverlies, worden blauwe lijnen rakend aan de TGA-curve getekend. Doorheen het middelste punt wordt een verticale, blauwe lijn getekend. De lengte van deze verticale lijn is gerelateerd aan het percentage gewichtsverlies (y-as) door dehydratatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Figuur 3.9: Bepaling van de hoeveelheid portlandiet volgens de tangentmethode [81].

Een alternatieve methode maakt gebruik van de curve van de eerste afgeleide (DTG). De DTG-curve bakent de verschillende processen duidelijker af dan TGA door inflectiepunten. Het principe van deze methode bestaat uit het vinden van begin en einde van een piek via de DTG-curve (Figuur 3.10). De lengte van de bijhorende verticale lijn in de TGA-curve is wederom gerelateerd aan het percentage gewichtsverlies (y-as) door dehydratatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Figuur 3.10: Bepaling van de hoeveelheid portlandiet volgens de methode van de afgeleide [81].

Isotherme calorimetrie

Isotherme calorimetrie meet de warmte-evolutie in tijd onder isotherme condities. Aangezien cementhydratatie en puzzolane reacties exotherme reacties zijn, worden ze gekenmerkt door een warmtevrijgave. Calorimetrie vormt daarom een beeld van het tijdstip, de duur en de hoeveelheid hydratatie en puzzolane reacties. De calorimetriemetingen zijn uitgevoerd met monsters van 7-8 g in een TA Instruments TAM Air Calorimetry bij een temperatuur van 20°C . Het resultaat is de warmtevrijgave q [Watt] in functie van de tijd [s], dat kan worden omgezet naar de eenheid Joule per gram bindmiddel per uur [30]. Daarnaast wordt eveneens de cumulatieve warmtevrijgave bepaald om de totale warmtevrijgave van de vliegassen na een tijdsperiode te kunnen vergelijken.

Samenstelling van de calorimetriemengsels

Als eerste is de invloed bekeken van een vliegasvervangingratio van 10, 15, 20 en 30%. Al deze mengsels bevatten een water/bindmiddel-verhouding van 0.50. Ze zijn gemaakt op basis van 20 g bindmiddel, waarvan ongeveer 7 g mengsel gebruikt is als calorimetriemonster. Het cementmengsel is gemaakt op basis van 15 g. Eerst zijn vliegas en cement droog gemengd voor 30 s, waarna ze aan het

water werden toegevoegd en verder gemengd voor minimaal 60 s of tot een homogeen mengsel verkregen was. Tabel 3.1 geeft een overzicht van de samenstelling van de calorimetriemengsels. BFA is hier een algemene term, die geldt voor BFA A&S, BFA ERDA en FA in niet-gewassen of gewassen vorm.

Tabel 3.1: Samenstelling van calorimetriemonsters van cement, 10% BFA, 15% BFA, 20% BFA en 30% BFA.

	Cement [g]	BFA [g]	w/b [-]	Water [g]
Cement	15	-	0.5	7.5
10% BFA	18	2	0.5	10
15% BFA	17	3	0.5	10
20% BFA	16	4	0.5	10
30% BFA	14	6	0.5	10

Vervolgens zijn calorimetrietesten uitgevoerd met de toevoeging van een alkalische activator. De bereiding gebeurde analoog als hiervoor beschreven. Tabel 3.2 geeft de samenstellingen met NaOH als alkalische activator en Tabel 3.3 voor $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabel 3.2: Samenstelling van calorimetriemonsters van cementmengsels met 15% en 30% BFA en NaOH als alkalische activator.

	Cement [g]	BFA [g]	w/b [-]	Water [g]	10 M NaOH [g]
15% BFA 1 M NaOH	17	3	0.5	9	1
15% BFA 2.5 M NaOH	17	3	0.5	7.5	2.5
30% BFA 1 M NaOH	14	6	0.5	9	1
30% BFA 2.5 M NaOH	14	6	0.5	7.5	2.5
30% BFA 5 M NaOH	14	6	0.5	5	5

Tabel 3.3: Samenstelling van calorimetriemonsters van cementmengsels met 15%, 30% en 50% BFA en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als alkalische activator.

	Cement [g]	BFA [g]	w/b [-]	0.025 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g]
15% BFA $\text{Ca}(\text{OH})_2$	17	3	0.5	10
30% BFA $\text{Ca}(\text{OH})_2$	14	6	0.5	10
50% BFA $\text{Ca}(\text{OH})_2$	10	10	0.5	10

Daarnaast zijn ook calorimetrietesten uitgevoerd met de toevoeging van 5% Na_2SO_4 en 5% Na_2CO_3 . Deze stoffen werden eerst opgelost in water, vooraleer te mengen met cement en vliegias. Tabel 3.4 geeft de samenstelling voor Na_2SO_4 -mengsels. Dezelfde samenstelling geldt ook voor de Na_2CO_3 -mengsels.

Tabel 3.4: Samenstelling van calorimetriemonsters van cementmengsels met 30% BFA en 5% Na₂SO₄.

	Cement [g]	BFA [g]	w/b [-]	water [g]	Na ₂ SO ₄ [g]
30% BFA 5% Na ₂ SO ₄	14	10	0.5	10	1

De samenstelling voor calorimetriemonsters van geopolymeren bevindt zich in Tabel 3.5. Hier geldt eveneens dat BFA staat voor BFA A&S, BFA ERDA en FA zowel in gewassen als niet-gewassen vorm.

Tabel 3.5: Samenstelling van calorimetriemonsters van geopolymeren op basis van BFA en NaOH als alkalische activator.

	BFA [g]	BFA/Activator (BFA/A) [-]	10 M NaOH [g]
10 M NaOH BFA	20	1.5	13.33

3.3.4 Testen op bindmiddelmengsels

De normaalconsistentie, het begin en einde van de binding en de expansie zijn bepaald volgens NBN EN 196-3:1994. De bindmiddelmengsels voor de binding- en stabiliteitstesten dienen een normaalconsistentie te hebben. Om de invloed van het watergehalte te besturen zijn deze testen met normaalconsistentie en met een w/b-ratio van 0.45 uitgevoerd.

Normaalconsistentie

Een mengsel heeft een normaalconsistentie wanneer het een watergehalte heeft dat voor een zekere indringing van een sonde zorgt. Het testapparaat is een Vicatapparaat met een sonde in de vorm van een rechte cilinder met een lengte van 50 mm en 10.00 mm diameter (Figuur 3.11a). De test wordt uitgevoerd op mengsels met verschillende watergehalten die op de volgende wijze gemengd worden op basis van 500 g bindmiddel. Het cement en de vliegias worden eerst 30 s gemengd in droge toestand. Hierna wordt water toegevoegd binnen de 5 tot 10 s, dit tijdstip is de multijd. De mixer mengt voor 90 s aan een lage snelheid, waarna ze voor stopt voor 15 s om mengselresten aan de zijkant naar het midden van de mengkom te kunnen schrapen. Vervolgens mengt de mixer opnieuw voor 90 s, wat een totale mengtijd van 3 min oplevert. Het overbrengen in de Vicatvorm gebeurt zonder compactie en vibratie en de vorm wordt onmiddellijk onder de sonde geplaatst. Als de afstand tussen de sonde en de bodemplaat na indringing gelijk is aan 6 ± 1 mm, levert het gebruikte watergehalte, tot 0.5% nauwkeurig gemeten, de normaalconsistentie. Deze werkwijze is nodig, omdat niet elke cementsoort, vliegias en cementvliegiasmengsel dezelfde waterbehoefte heeft [85].



(a) Bepaling van de normaalconsistentie. (b) Bepaling van de bindingstijd.

Figuur 3.11: Vicatapparaat volgens norm NBN EN 196-3:1994.

Begin en einde van binding

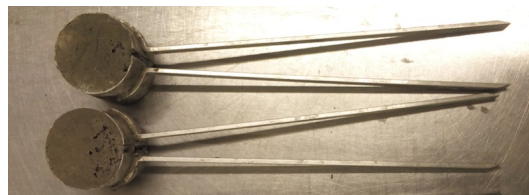
Het toestel voor het testen van de bindingstijdstippen is eveneens het Vicatapparaat, maar nu met een 50 mm lange naald met een diameter van 1.13 mm (Figuur 3.11b). Het mengsel heeft een normaalconsistentie en de bereiding gebeurt analoog aan de methode beschreven in de voorgaande sectie. De Vicatvorm wordt in een ring gezet, waarbij de ruimte tussen de ring en de vorm gevuld wordt met water. Dit water zorgt ervoor dat het vochtgehalte in de lucht boven 90% blijft gedurende de testprocedure en om de temperatuur rond de vorm constant te houden.

Ter bepaling van het begin van de binding meet het apparaat per 10 min de penetratie van de naald. Het tijdstip waarop de afstand tussen de naald en de bodemplaat 4 ± 1 mm bedraagt, is het begin van de binding ten opzichte van de multijd. Dit tijdstip wordt tot op 5 min nauwkeurig bepaald door de test te herhalen met kleinere tijdsintervallen rondom het verwachte tijdstip.

De bepaling van het einde van de binding gebeurt analoog aan de voorgaande procedure, maar met een verhoogd tijdsinterval van 30 min. Wanneer de naald slechts 0.5 mm penetreert in het monster, is het einde van de binding bereikt. Dit tijdstip ten opzichte van de multijd dient tot 15 min bepaald te zijn door het tijdsinterval te verlagen rondom het verwachte einde.

Stabiliteitsproef

Het testapparaat voor de stabiliteitsproef is het Le Chatelier apparaat, dat bestaat uit een cilindervormige gespleten ring met indicatornaalden (Figuur 3.12). Naarmate het monster in de cilindervorm uitzet, bewegen de indicatornaalden uit elkaar. De test wordt uitgevoerd op twee monsters tegelijk met een normaalconsistentie. De monsters bevinden zich eerst in de vorm tussen twee glazen platen voor 24 u in een waterbad van $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Het bewaren in een waterbad toonde dezelfde eindresultaten als de bewaring in een ruimte met een relatieve vochtigheid van minstens 98%. Op het einde van deze 24 u wordt de afstand tussen de naalden gemeten tot 0.5 mm nauwkeurig (A). Vervolgens worden de monsters in de cilinders aan het koken gebracht binnen 30 min en in het kokend waterbad gehouden voor 3 u. De afstand tussen de indicatornaalden na het koken is gelijk aan een gemeten lengte B. Vervolgens koelt het monster af tot 20°C , waarna de afstand tussen de naalden opnieuw gemeten wordt (C). Het gemiddelde van het verschil tussen de afstand C en A voor de twee monsters is gelijk aan de expansie tot 0.5 mm nauwkeurig bepaald. Volgens EN 197-1 moet de expansie kleiner zijn dan 10 mm voor een mengsel met een gewichtsverdeling van 30% vliegas en 70% CEM I cement.



Figuur 3.12: Testapparaat van de stabiliteitsproef.

3.3.5 Mortel

De uitvoering van de morteltesten gebeurde volgens de norm NBN EN 196-1:1994. Het eerste deel bespreekt de bereiding van de mortel met een samenvatting van de mengprocedure en de bekisting. Het tweede deel bevat de schoktafeltest op verse mortel, waarna het derde deel de testen op harde mortel uitlegt. De experimenten op harde mortel omvatten de bepaling van de dynamische E-modulus, de buigsterkte, de druksterkte en de porositeit.

Bereiding van mortel

De mortelmengsels bestaan uit bindmiddel, water en gedroogd rivierzand 0/4. Drie verschillende bindmiddelmengsels werden gebruikt als basis voor de mortels: cement, cement met 30% FA en cement met 30% BFA ERDA. De cementmortel dient als referentie, terwijl de cementmortel met klasse F vliegas een vergelijking mogelijk maakt voor de prestatie van biomassavliegas als puzzolaan. BFA A&S werd niet onderzocht op mortelniveau vanwege expansieproblemen bij de testen op bindmiddelmengsels. Tabel 3.6 toont de samenstelling van de drie mortels. Elke mortel heeft een w/b-verhouding van 0.6 als constante parameter.

Een andere mogelijkheid bestaat erin om te werken met constante consistentie. Aangezien meerdere testen met verschillende mortelsamenstellingen noodzakelijk zijn om de juiste consistentie te bepalen, was dit niet mogelijk door de beperkte aanwezige hoeveelheid biomassavliegas. De bereiding van de mortel gebeurde door mechanisch te mengen, zoals beschreven in paragraaf 6.3 van NBN EN 196-1:1994.

Tabel 3.6: Samenstelling van de mortels CEM, 30% FA en 30% BFA ERDA.

	Cement [g]	BFA [g]	w/b [-]	Water [g]	Zand 0/4 [g]
CEM	550	-	0.6	330	1650
30% FA	385	165	0.6	330	1650
30% BFA ERDA	385	165	0.6	330	1650

Na het testen van de consistentie met de schoktafeltest, is de mortel in de bekisting gegoten. Deze bekisting is gedimensioneerd op mortelbalken met een grootte van 40 mm x 40 mm x 160 mm. De methode van bekisten gebeurde volgens paragraaf 7 in NBN EN 196-1:1994. De mortelbalken zijn vervolgens bedekt met plastic folie en een glazen plaat tegen verdamping. Ze werden op deze wijze voor zes dagen bewaard in een laboruimte van $\pm 20^\circ\text{C}$ en een relatieve vochtigheid van 60%. Daarna werden ze bewaard in een vochtige kamer van 20°C met een relatieve vochtigheid van 90%.

Verse mortel

Consistentie van verse mortel: schoktafel

De schoktafeltest is een methode om de consistentie van verse mortel te bepalen volgens prEN 1015-3:1996. Een conische vorm, in het midden van de schoktafel, wordt gevuld met mortel in twee lagen. Om uniforme vulling te verzekeren is het noodzakelijk elke laag te verdichten met minstens tien slagen van een stamper. Na het vullen en traag verwijderen van de vorm, schokt de tafel vijftien maal op een constante frequentie van ongeveer eenmaal per seconde. De diameter van de uitgespreide mortel in twee loodrechte richtingen is een maat voor de consistentie.

Harde mortel

Dynamische E-modulus

De bepaling van de dynamische E-modulus gebeurde aan de hand van een geluidssnelheidsmeting volgens de norm NBN B15-229. Na kalibratie van het meetapparaat, worden twee sensoren loodrecht op de lengteas van de mortelbalk geplaatst (Figuur 3.5). Deze sensoren zenden geluidsgolven doorheen de mortelbalk. De transmissietijd en -snelheid van de golven zijn afhankelijk van de E-modulus en de dichtheid van het materiaal. De testen zijn uitgevoerd op mortelbalken van 7 en 28 dagen oud. De dynamische E-modulus is bepaald als:

$$E_{\text{dyn}} = \rho \cdot V_m^2 \quad (3.8)$$

Hierbij is

E_{dyn} [Pa] de dynamische E-modulus;

ρ [kg/m³] de dichtheid van de mortelbalk;

V_m [m/s] de voortplantingssnelheid van de golven, gelijk aan de afstand a [m] gedeeld door de transmissietijd t [s]:

$$V_m = \frac{a}{t} \quad (3.9)$$



Figuur 3.13: Meetsensoren voor de bepaling van de transmissietijd van geluidsgolven.

Buigsterkte

De testmethode om de buigsterkte te bepalen is de driepuntsbuigproef volgens paragraaf 9.2 uit NBN EN 196-1:1994. Het apparaat ondersteunt de mortelbalk op twee stalen rollers en een derde roller bovenaan, centraal tussen de twee onderste. De mortelbalken zijn zodanig geplaatst dat de ruwe bekistingszijde niet in contact is met de rollers (Figuur 3.14). De testen zijn uitgevoerd op een monster van 7 dagen oud en twee monsters van 28 dagen oud. De belasting verhoogt tot de balk in twee breekt. De bijhorende buigsterkte bedraagt:

$$R_f = \frac{1.5 \cdot F_f \cdot l}{h \cdot b^2} \quad (3.10)$$

Hierbij is

R_f [N/mm²] de buigsterkte;

b [mm] de breedte van de balk;

h [mm] de hoogte van de balk;

F_f [N] de breukbelasting in het midden van de balk;

l [mm] de afstand tussen de opleggingen, gelijk aan 100 mm.

Het apparaat meet de breukbelasting in kilopound [kP], wat omgezet wordt tot N als volgt:

$$N = 9,80665 \cdot \text{kP} \quad (3.11)$$



Figuur 3.14: Driepuntsbuigproef ter bepaling van de buigsterkte.

Druksterkte

De bepaling van de druksterkte vond plaats met een testtoestel conform de norm NBN EN 196-1:1994. De testprocedure zelf gebeurt volgens paragraaf 9.3 uit diezelfde norm op twee monsters van 7 en 28 dagen oud. De proef wordt uitgevoerd op de halve mortelbalken uit de driepuntsbuigproef, waarbij de ruwe zijde eveneens geen contact maakt met de belastingsoppervlakken van het apparaat. De belastingsnelheid bedraagt 2.0 mm/min tot breuk optreedt. De druksterkte is bepaald als:

$$R_c = \frac{F_c}{40 \cdot h} \quad (3.12)$$

Hierbij is

R_c [N/mm²] de druksterkte;

F_c [N] de maximale belasting bij breuk;

$40 \cdot h$ [mm²] het belastingsoppervlak, mede bepaald door de hoogte h van de balk.

De belastingsoppervlakte van het apparaat is 40 mm x 40 mm. Indien een van de contactzijdes, in dit geval de hoogte, kleiner is dan 40 mm, wordt het belastingsoppervlak gereduceerd tot 40 mm op h . Als h hoger is dan 40 mm, dan bedraagt het belastingsoppervlak 40 mm op 40 mm (Figuur 3.15).



Figuur 3.15: Testapparaat met belastingsoppervlakken voor de druksterkte van mortel.

Porositeit

De bepaling van de open porositeit gebeurt op twee monsters van 28 dagen oud volgens NBN B24-210. De monsters worden eerst 24 u gedroogd in een oven van 105°C , waarna ze afkoelen tot kamertemperatuur. De gewogen massa is gelijk aan de droge massa m_d . Vervolgens wordt een vacuüm aangelegd op een bokaal met de monsters om de lucht in de open poriën te verwijderen. Onder vacuüm vult de bokaal geleidelijk met water gedurende 3 u. De ondergedompelde monsters verblijven dan 24 u in water op atmosferische druk, zodat alle open poriën zich met water vullen. Daarna volgt de bepaling van de verzadigde massa m_s . De meting van het volume gebeurt volgens een hydrostatische weging. Het monster wordt via een houder in water neergelaten, waarbij de massa van het verplaatste volume m_h wordt gemeten (Figuur 3.16). Dit is bijgevolg gelijk aan het verplaatste volume V_h .

Het droog schijnbaar soortelijk gewicht (DSSG) bedraagt:

$$\text{DSSG} = \frac{m_d}{V_h} \quad (3.13)$$

De gewichts- en volumepercentages aan open poriën zijn te bepalen als:

$$m\% \text{ open poriën} = \frac{m_s - m_d}{m_d} \cdot 100 \quad (3.14)$$

$$V\% \text{ open poriën} = \text{DSSG} \cdot m\% \text{ open poriën} \quad (3.15)$$



Figuur 3.16: Hydrostatische weging van een monster.

Hoofdstuk 4

Materiaaleigenschappen van de vliegassen

4.1 Inleiding

Een eerste stap is de bepaling van de materiaaleigenschappen van de vliegassen. Een XRF-analyse laat toe om de chemische samenstelling op vlak van oxides na te gaan en te controleren met de normen NBN EN450-1 en NBN EN197-1. Bovendien stellen de normen limieten op aan de hoeveelheid vrije kalk en gloeiverlies. Om deze te bepalen worden de Franke methode en een thermogravimetrische analyse toegepast. Na de XRF-analyse volgt een bespreking van de XRD-resultaten, die inzicht geeft in de mineralen van de vliegassen. Als laatste zijn de fysische eigenschappen van de vliegassen bepaald, namelijk de korrelgrootteverdeling, de dichtheid en de Blaine soortelijke oppervlakte. Op basis van de chemische eigenschappen wordt getracht de fysische eigenschappen van de vliegassen te verklaren.

4.2 Samenstelling

4.2.1 XRF-analyse: Oxides

Tabel 4.1 toont de XRF-resultaten van de oxides in de vliegassen en cement. De houtvliegassen BFA A&S en BFA ERDA zijn gekenmerkt door een relatief hoge hoeveelheid CaO en lage hoeveelheden SiO₂ en Al₂O₃. Daarom zijn de biomassa-vliegassen op vlak van samenstelling gelijkaardig aan een klasse C vliegas met meer dan 10.0% CaO. De klasse F vliegas FA is voornamelijk rijk in SiO₂ en Al₂O₃ met een laag gehalte aan CaO (3.50%). Tussen de productie jaren 2012 en 2014 van BFA A&S zijn slechts weinig verschillen merkbaar. BFA ERDA vertoont wel een verschillende samenstelling. De houtvliegas van ERDA bevat een hoger gehalte SiO₂, Al₂O₃ en K₂O en een lager gehalte aan CaO, TiO₂, SO₃, Cl en ZnO. Bovendien is BFA ERDA ook minder rijk aan zware metalen (Cr, Ba, Cu, Ni en Zn). De oorzaak hiervan is het gebruik van onbehandeld A-hout in de centrale van ERDA in tegenstelling tot niet-verontreinigd, behandeld B-hout van A&S.

Tabel 4.1: XRF-analyse: Gewichtspercentages van de oxides in BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA14-W A&S (gewassen), BFA ERDA, FA en CEM.

Gewicht (%)	BFA12 A&S	BFA14 A&S	BFA14-W A&S	BFA ERDA	FA	CEM
SiO ₂	28.53	25.87	27.02	52.69	54.46	21.07
Al ₂ O ₃	8.72	10.22	7.27	13.04	26.46	4.45
Fe ₂ O ₃	6.61	6.21	7.27	6.31	6.63	3.98
CaO	25.90	28.03	29.98	13.27	3.50	63.05
Vrije kalk	1.46	1.75	0.49	1.17	0.04	0.90
MgO	2.51	2.41	3.06	2.12	2.00	1.53
Na ₂ O	1.34	1.23	0.46	-	0.97	-
K ₂ O	2.27	2.13	1.55	5.98	2.90	0.58
Cr ₂ O ₃	0.09	0.09	0.10	0.02	0.03	0.02
TiO ₂	6.70	6.70	7.68	0.91	1.13	0.39
MnO	0.32	0.27	0.33	0.81	0.08	0.08
SrO	0.12	0.10	0.12	0.05	0.14	0.15
BaO	1.52	1.06	1.07	0.05	0.15	0.04
SO ₃	8.61	10.61	10.81	3.68	1.26	4.36
Cl	3.06	2.51	0.37	0.60	0.02	0.10
CuO	0.23	0.08	0.1	-	-	-
NiO	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
ZnO	2.44	1.57	1.85	0.25	0.03	0.11

Limieten uit NBN EN197-1 en NBN EN450-1

De normen NBN EN197-1 en NBN EN450-1 leggen limieten op aan de chemische samenstelling waaraan de vliegassen moeten voldoen. Tabel 4.2 geeft deze limieten weer samen met de bijhorende resultaten van de biomassavliegassen. Het gloeiverlies mag maximaal 5% bedragen. Vliegassen met een gloeiverlies tussen 5% en 7% zijn aanvaardbaar in de normen, maar dan zijn specifieke maatregelen noodzakelijk op vlak van duurzaamheid, meer bepaald vorstweerstand, en de compatibiliteit met toevoegstoffen. Gloeiverlies wordt op het einde van deze sectie behandeld. De maximaal toegelaten hoeveelheid vrije kalk volgens EN197-1 is gelijk aan 1.0% of, indien voldaan aan de expansietest (NBN EN 196-3:1994), 2.5%. De hoeveelheid vrije kalk van BFA12 A&S, BFA14 A&S en BFA ERDA is hoger dan 1.0% en daarom is de expansietest noodzakelijk om de geldigheid van de 2.5% limiet te controleren. De maximale limiet voor het gehalte chloor Cl en zwaveltrioxide SO₃ bedraagt respectievelijk 0.10% en 4.5%. De limiet op SO₃ is noodzakelijk om uitgestelde ettringietvorming en de bijhorende expansie te beperken. Op het Cl-gehalte geldt eveneens een limiet, aangezien de aanwezigheid van de Cl⁻-ionen kan leiden tot corrosie van het wapeningsstaal [85]. BFA A&S overschrijdt zowel voor Cl als SO₃ de limiet en BFA ERDA enkel voor Cl. EN 197-1 geeft aan dat bij een te hoog gehalte aan SO₃ in vliegias de cementproducent hier rekening mee moet houden door de calciumsulfaathoudende stoffen op een gepaste wijze te reduceren.

Wassen van de vliegassen is een mogelijke methode om de hoge gehalten Cl en vrije kalk te reduceren. De methode is echter niet succesvol om SO_3 te verwijderen, omdat sulfaten slecht oplosbaar zijn in water [17]. De XRF-resultaten van BFA14-W A&S bevestigen dit, aangezien de hoeveelheden Cl en vrije kalk gedaald zijn tot respectievelijk 0.37% en 0.49%, maar het SO_3 -gehalte onveranderd is. Het gehalte aan Cl is nog steeds boven de limiet, maar dit kan door bijkomende wasprocedures mogelijk verder verlaagd worden. Ook de wateroplosbare, alkalische oxides Na_2O en K_2O werden weggewassen (Tabel 4.1). Bijgevolg daalt de totale hoeveelheid alkali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0.66 \cdot \% \text{K}_2\text{O}$). Op de overige oxides had het wassen weinig invloed. Door de daling in relatieve massahoeveelheid Cl en alkali, stijgt de relatieve bijdrage van de overige oxides.

Opmerkelijk is de daling van $\pm 3\%$ Al_2O_3 , aangezien dit oxide onoplosbaar is in water en eveneens slecht oplosbaar in zure en basische milieus. Andere studies over het wassen van vliegassen bevestigen deze onoplosbaarheid met een Al_2O_3 -gehalte dat niet daalt na het wassen met water [161, 92, 150, 12, 17]. Bijkomende chemische analyses op zowel de gewassen vliegassen als op het waswater zijn noodzakelijk om op een beargumenteerde wijze de daling in Al_2O_3 te bevestigen en te verklaren. De daling in Al_2O_3 kan wijzen op het wegwassen van metallisch aluminium. Aluminium lost op bij een hogere pH, ten gevolge van de oplossing van Na_2O en K_2O [13]. Metallisch aluminium is moeilijk snel en accuraat te bepalen. XRF geeft alleen de totale hoeveelheid aluminium weer. Ook XRD is geen goede methode omdat de kwantificatie van kleine hoeveelheden moeilijk en inaccuraat is. Bovendien valt de voornaamste piek van aluminium samen met de secundaire piek van anhydriet [13]. Aubert et al. [13] hebben een nieuwe techniek ontwikkeld op basis van de hoeveelheid waterstofgas, geproduceerd door de oxidatie van metallisch aluminium. Het toepassen van deze techniek laat toe om te verifiëren of de daling in Al_2O_3 het gevolg is van metallisch aluminium.

Tabel 4.2: Limieten op de chemische samenstelling van vliegassen volgens NBN EN450-1 en NBN EN197-1.

Gewicht (%)	BFA12	BFA14	BFA14-W	BFA	EN 450-1
	A&S	A&S	A&S	ERDA	EN197-1
Gloeiverlies (LOI) max.	7.84	3.99	n.a.	5.73	5-7
SiO_2 min.	28.53	25.87	27.02	52.69	10
CaO min.	25.90	28.03	29.98	13.27	10
vrije CaO max.	1.46	1.75	0.49	1.17	1 (2.5)
MgO max.	2.51	2.41	3.06	2.12	4
Chloride max.	3.06	2.51	0.37	0.60	0.10
Sulfaat (SO_3) max.	8.61	10.61	10.81	3.68	4.5
Totaal alkali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}}$) max.	2.84	2.64	1.48	3.95	5

4.2.2 Hoeveelheid vrije kalk

De hoeveelheid vrije kalk in BFA14 A&S bedraagt 1.75% (Tabel 4.3). Deze waarde is hoger dan de opgesteld limiet van 1.0% in EN 197-1. Drie verschillende wasmethodes, zoals beschreven in Hoofdstuk 3.3.2, zijn onderzocht om de hoeveelheid vrije kalk te reduceren. BFA-W is een wasmethode met water, filterpapier en droging in een oven. BFA-I is een meer industriële wasmethode met water, zonder filterpapier en droging in een oven. Een laatste methode, BFA-E, wast met water en filterpapier, maar droogt met ethanol. Tabel 4.3 geeft de hoeveelheden vrije kalk weer na deze wasmethodes. Alle wasmethodes waren efficiënt in het reduceren van de hoeveelheid vrije kalk tot onder de limiet van 1.0%. Het verschil tussen de wasmethodes is te verklaren door een verschil in hoeveelheid waswater, aangezien deze niet nauwkeurig gemeten werd tijdens het wassen. Daarnaast heeft elke druppel HClO₄-oplossing een grote invloed op het resulterende percentage vrije kalk. Aangezien alle resultaten in dezelfde grootteorde liggen, is de eenvoudige, industriële wasmethode een goede oplossing.

Tabel 4.3: Tussenresultaten ter bepaling van de hoeveelheid vrije kalk in de vliegassen.

	Massa W [g]	Volume HClO ₄ -oplossing [ml]	% vrije kalk
BFA14 A&S	1.0124	2.50	1.75
BFA14-W A&S	1.0241	0.70	0.49
BFA14-I A&S	1.0087	0.50	0.35
BFA14-E A&S	1.0057	0.85	0.60

4.2.3 XRD-analyse: Mineralen

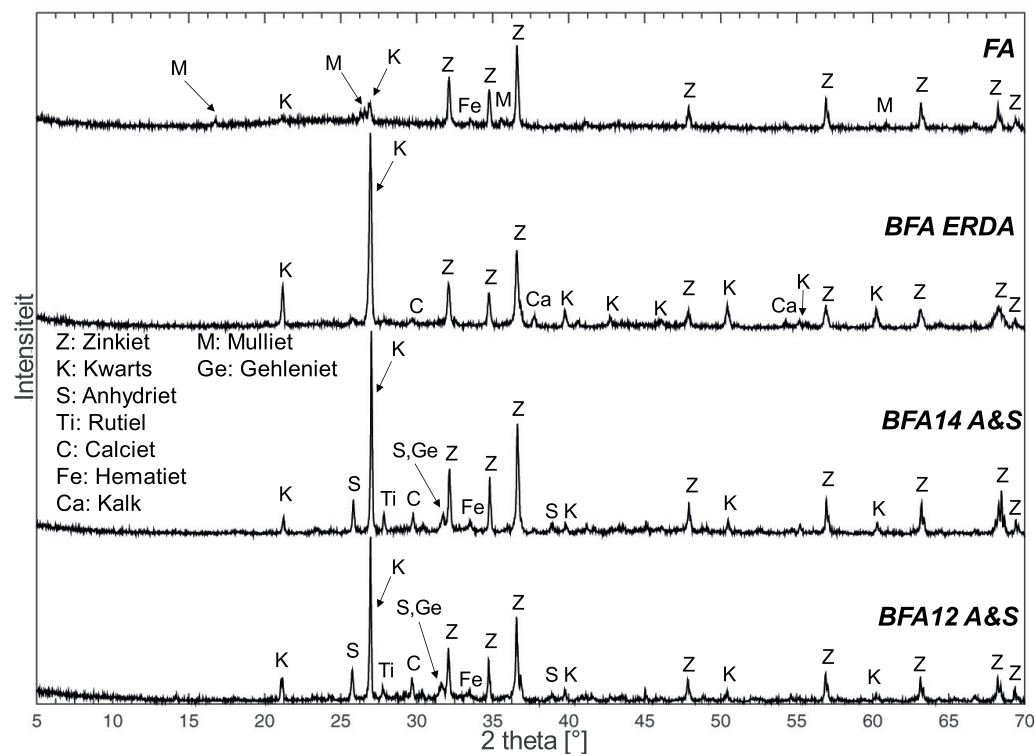
De XRD-resultaten met aanduiding van de mineralen zijn weergegeven Figuur 4.1 voor de vliegassen BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA. Het standaardiseringsmiddel ZnO was in alle vliegassen aanwezig als 5% van het totale gewicht. Hierdoor is het moeilijk om een inschatting te maken van de werkelijke hoeveelheid ZnO in de monsters. Kwarts (SiO₂) is eveneens in alle vliegassen aanwezig, maar in grotere hoeveelheden bij de biomassavliegassen.

Een vergelijking van BFA12 A&S en BFA14 A&S toont aan dat er nauwelijks een verschil is in samenstelling tussen de twee productie jaren met als belangrijkste mineralen: kwarts (SiO₂), anhydriet (CaSO₄), rutiel (TiO₂), calciet (CaCO₃), hematiet (Fe₂O₃) en gehleniet (Ca₂Al₂SiO₇). De XRD-resultaten bevestigen de grote hoeveelheden sulfaat en titanium uit de XRF-analyse. Een duidelijke piek van calciumsulfaat is aanwezig, overeenkomstig met de hoge gehalten vrije kalk en SO₃ uit Tabel 4.1. In vergelijking met de overige vliegassen is eveneens een relatief grote piek van het inerte mineraal rutiel (TiO₂) zichtbaar [20].

Gehleniet is een kristallijne vorm van calciumaluminosilicaat en net als anhydriet een niet-inert mineraal. De voornaamste piek van gehleniet overlapt met een secundaire piek van anhydriet. Deze fase reageert met calciumhydroxide tot calciumalumaat-hydraten [12].

BFA ERDA bestaat hoofdzakelijk uit kwarts (SiO_2), calciet (CaCO_3) en kalk (CaO). In tegenstelling tot BFA A&S zijn de pieken van vrije kalk (CaO) wel zichtbaar bij BFA ERDA. Omdat in dit houtvliegias geen grote hoeveelheden SO_3 aanwezig zijn, is de vrije kalk niet gebonden in calciumsulfaat.

De klasse F vliegias bestaat uit kwarts (SiO_2), hematiet (Fe_2O_3) en mulliet ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). De gehelde zone rond 26.5° suggereert de aanwezigheid van een grote hoeveelheid amorf materiaal. Volgens Chancey et al. [23] is deze het gevolg van anatase, een polymorf van rutiel. Daarnaast zijn ook kleine hoeveelheden periklaas (MgO) en hematiet (Fe_2O_3) aanwezig, dat zichtbaar is op de detailweergave in Bijlage A.1.



Figuur 4.1: XRD-resultaten van BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA.

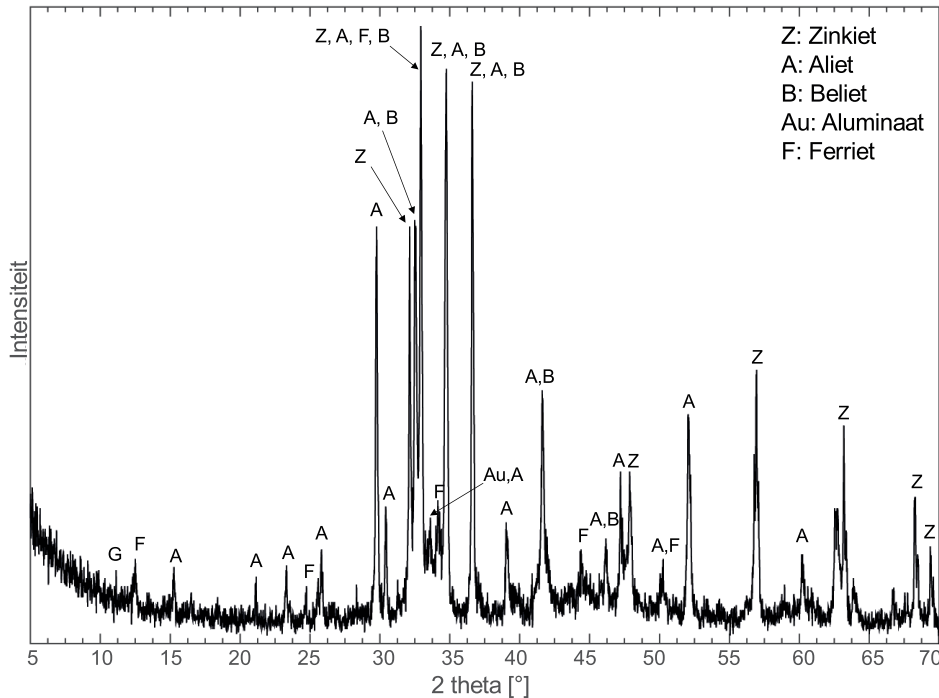
Een vergelijking van de XRD-resultaten van BFA12 A&S en gewassen BFA12-W A&S bevindt zich in Bijlage A.2 en A.3. De belangrijkste mineralen zijn onveranderd. Enkele verschillen in piekgroottes zijn zichtbaar, die het gevolg kunnen zijn van de variëteit binnen een vliegias.

Tabel 4.4 geeft een kwantitatieve XRD-analyse van de biomassavlieggassen. Deze resultaten bevestigen de hoeveelheid metallisch aluminium in BFA A&S. Daarnaast tonen de resultaten eveneens grote hoeveelheden anhydriet en calciet.

Tabel 4.4: Kwantitatieve XRD-analyse van BFA12 A&S, BFA14 A&S en BFA ERDA.

Gewicht (%)	BFA12 A&S	BFA14 A&S	BFA ERDA
<i>Silicaten</i>			
Kwarts SiO_2	15.7	26.0	30.02
Alkaliveldspaat $(\text{K, Na})\text{Si}_3\text{AlO}_8$	-	0.9	0.5
Plagioklaas $(\text{Ca, Na})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$	-	-	1.6
Merwiniet $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	2.1	0.1	-
Akermaniet $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	3.4	2.5	0.5
<i>Carbonaten</i>			
Calciet CaCO_3	6.2	5.6	2.3
<i>Oxiden</i>			
Kalk CaO	0.1	0.1	0.5
Periklaas MgO	0.8	0.5	0.2
C_3A $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1.8	1.3	-
Ilmeniet FeTiO_3	0.5	0.5	-
Magnetiet Fe_3O_4	0.8	0.7	0.4
Anatase TiO_2	-	-	0.3
Rutiel TiO_2	2.8	1.9	0.5
Srebrodolskiet $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	0.2	0.7	-
<i>Haliden</i>			
Sylviet KCl	0.3	0.1	-
Haliet NaCl	0.9	0.5	0.1
<i>Elementen</i>			
Aluminium Al	0.9	0.7	-
<i>Sulfaten</i>			
Anhydriet CaSO_4	5.9	4.7	1.0
Langbeiniet $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	-	0.6	-
Bloediet $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	-	-	1.4
Arcaniet K_2SO_4	-	-	0.7
<i>Anderen/ Amorf</i>	54.7	49.4	59.9

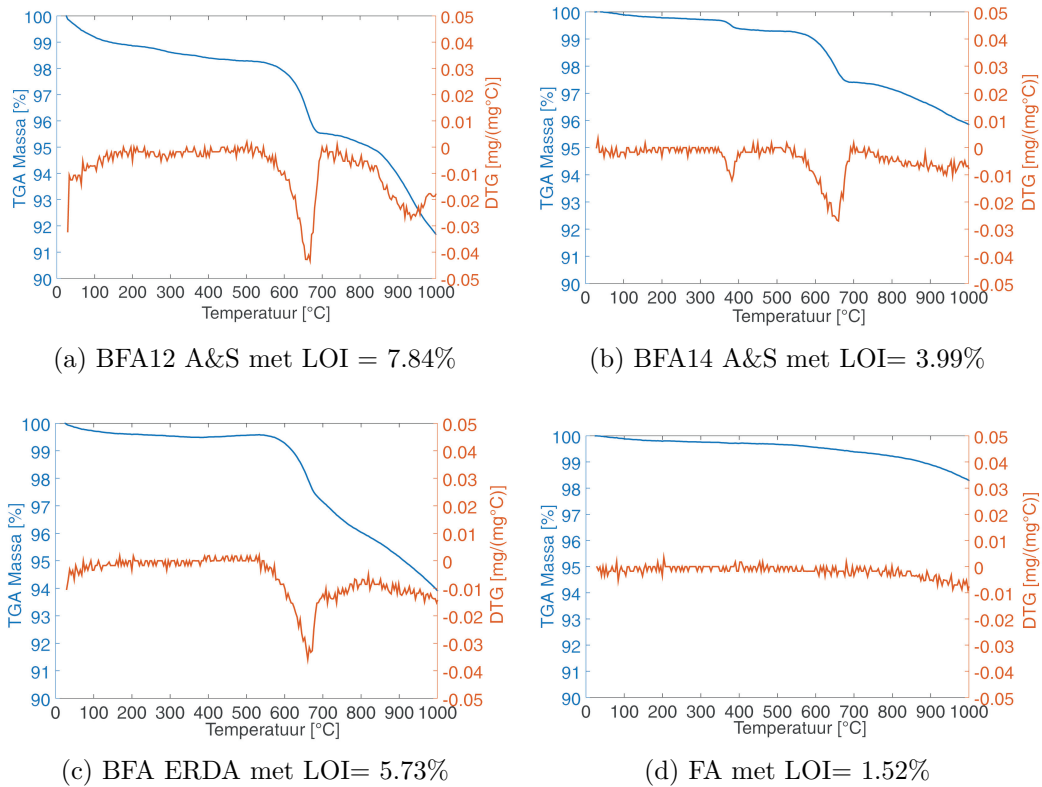
Het resultaat van niet-gehydrateerd cement bevindt zich in Figuur 4.2. De niet-gehydrateerde klinkerfases zijn duidelijk te onderscheiden aan de hand van de pieken. De hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en carbonaاتفases, gevormd tijdens opslag, zijn niet zichtbaar bij XRD door de lage hoeveelheden en gedeeltelijke overlapping met de pieken van de klinkerfases [80].



Figuur 4.2: XRD-resultaten van niet-gehydrateerd cement.

4.2.4 TGA: Gloeiverlies

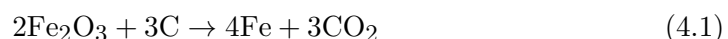
Tijdens een thermogravimetrische analyse verhoogt de temperatuur van kamertemperatuur tot 1000°C . Daarom is dit een manier om het gloeiverlies (LOI) te bepalen, die overeenstemt met paragraaf 7.2 uit NBN EN196-2:1994. Figuur 4.3 geeft de TGA- en DTG-curves van BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA weer. De poederkoolvliegass heeft een verwaarloosbaar massaverlies in vergelijking met de biomassavliegassen. Er treedt geen decompositie van carbonaاتفases op, wat bevestigd wordt door de afwezigheid van calcië in de XRD-resultaten. Het lage massaverlies duidt eveneens op een efficiënte verbranding van de steenkool tijdens de productiefase. Bij de biomassavliegassen treedt een massaverlies op, ondanks dat de productie van de vliegassen plaatsvond bij een verbranding bij hoge temperaturen. De biomassaverbranding van A&S gebeurde bij een temperatuur van 850°C . Een efficiënte verbranding zou pas massaverlies vanaf 850°C vertonen, maar grote massaverliezen vinden reeds plaats vanaf 550°C . Dezelfde waarneming geldt voor BFA ERDA, waar de verbranding bij 1200°C eveneens inefficiënt is gebeurd.



Figuur 4.3: TGA- en DTG-curven van de vliegassen.

De TGA gebeurde onder een inerte atmosfeer van N_2 . Hierdoor kan de oxidatie van onverbrand organisch materiaal niet plaatsvinden en zo ook niet gekwantificeerd worden. Een bijkomende TGA met lucht i.p.v. N_2 zal tussen $350\text{--}530^\circ\text{C}$ een massaverlies tonen door de oxidatie van organisch materiaal en toelaten de bijhorende hoeveelheid te bepalen [160]. De TGA met N_2 vertoont twee grote gebieden van massaverlies. Tussen 600°C en 700°C vindt een groot massaverlies bij de biomassavliegassen plaats door de decompositie van calcië (Tabel 4.6) [64, 30, 107]. De XRD-resultaten bevestigen dat bij BFA12 A&S en BFA14 A&S relatief veel calciumcarbonaat aanwezig is. Daarom is het bijhorende massaverlies bij BFA A&S het meest uitgesproken.

Daarna volgt een tweede groot gebied van massaverlies tussen 700°C en 1000°C . Volgens Payá et al. [110] is dit het gevolg van een redoxreactie tussen onverbrande koolstof en ijzeroxide (Fe_2O_3) in de vorm van hematiet of magnetiet. Deze reactie is een kinetisch trage reactie en gebeurt alleen bij hoge temperaturen. Het resulterende reactieproduct is CO_2 [110]:



De hoeveelheid massaverlies is daarom afhankelijk van enerzijds de beschikbaarheid van ijzeroxide en anderzijds het contact tussen koolstof en ijzeroxide [110].

Op basis van deze redenering volgt dat BFA12 A&S meer onverbrand organisch materiaal bevat dan BFA14 A&S, aangezien hij een groter massaverlies heeft ondanks de gelijke hoeveelheden ijzeroxide. BFA ERDA vertoonde in de XRD-resultaten slechts zeer kleine hoeveelheden hematiet. Bijgevolg moet een grote hoeveelheid organisch materiaal aanwezig zijn, die het contact met de aanwezige Fe_2O_3 verzekert en voor een aanhoudend massaverlies zorgt. De verklaring voor de grote hoeveelheid organisch materiaal is het verschil in verbrandingsproces. De biomassa van ERDA is onder hoge temperaturen verbrand ($750\text{-}1200^\circ\text{C}$), maar dit gebeurt minder efficiënt in de roosteroven van ERDA dan in de wervelbedverbranding van A&S [64]. De hoge hoeveelheden organisch materiaal zijn ook zichtbaar door de zwarte kleur van de vlieggas (Figuur 3.1).

Tabel 4.5: Bepaling van de hoeveelheid onverbrand materiaal.

	Onverbrand organisch materiaal	Totaal onverbrande C
	[%]	[%]
BFA12 A&S	1.45	1.37
BFA14 A&S	0.60	0.53
BFA ERDA	2.84	12.58
FA	0.44	0.70

Een bijkomende analyse in Tabel 4.5 bevestigt dat BFA ERDA het hoogste gehalte aan onverbrand organisch materiaal (2.84%) bezit. Hierna volgt BFA12 A&S (1.45%), BFA14 A&S (0.60%) en ten slotte FA (0.40%). Een hoog gehalte aan onverbrand organisch materiaal kan leiden tot een stijging in wateradsorptie en bijgevolg slechte bewerkbaarheid van de mortel [141, 135, 119, 118, 26, 84]. BFA12 A&S vertoont een lagere totale hoeveelheid onverbrande koolstof dan onverbrand organisch materiaal, wat het gevolg kan zijn van de variëteit binnenin de vlieggas.

Tabel 4.6: Calcietgehalte in de biomassavliegassen volgens de tangente methode en methode van de afgeleide.

	CaCO ₃ -gehalte [%]	
	Tangentmethode	Methode van de afgeleide
BFA12 A&S	7.55	6.03
BFA14 A&S	3.91	4.18
BFA ERDA	3.85	5.03

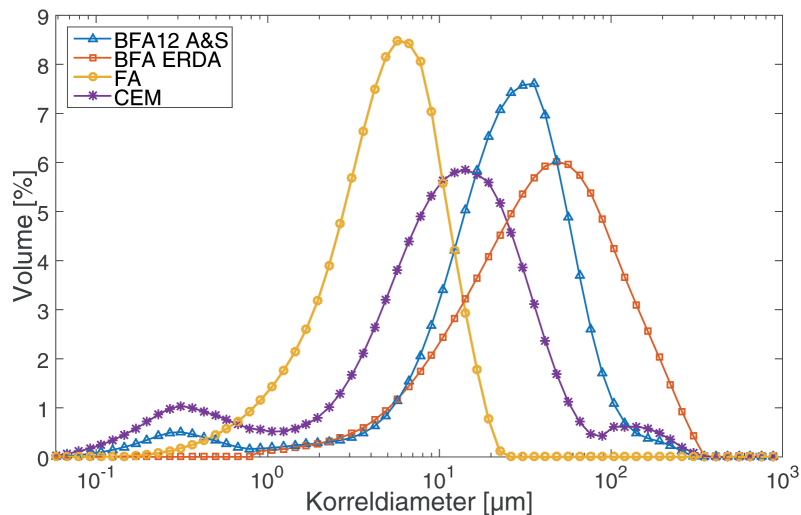
Tabel 4.6 toont de resultaten van calciet in BFA ERDA. Het gehalte was echter moeilijk accuraat te bepalen door de overlapping met het massaverlies ten gevolge van organisch materiaal. De resultaten geven weer dat BFA12 A&S het hoogste gehalte aan calciet bevat met de hoogste LOI als gevolg. Volgens NBN EN197-1 is de limiet voor LOI 5 tot 7%. Een mogelijke oplossing voor BFA12 A&S (7.84%) en BFA ERDA (5.73%) is de vlieggas te wassen of te zeven om de LOI te reduceren [118, 17].

4.3 Korrelgrootteverdeling

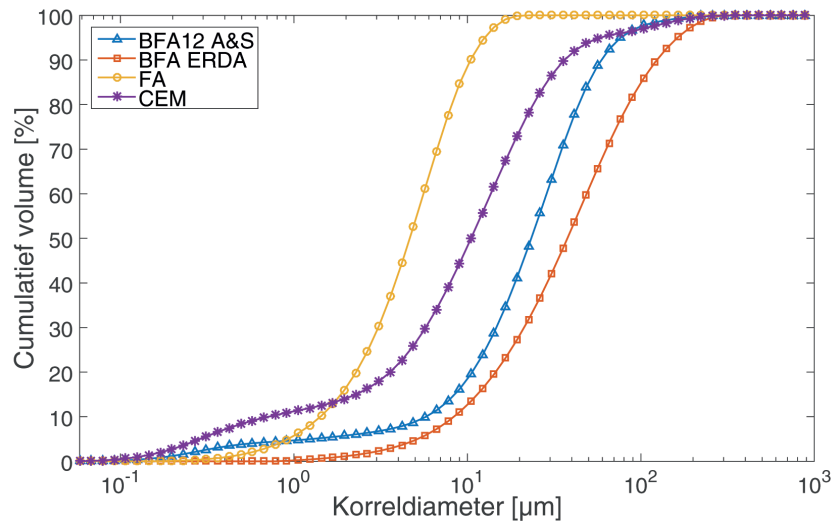
Figuur 4.4 toont de korrelgrootteverdeling van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM. De bijhorende korreldiameters D_{10} , D_{50} en D_{90} bevinden zich in Tabel 4.7. Hierbij is D_{10} bijvoorbeeld de korreldiameter waarvoor 10% van de verdeling kleiner is. De poederkoolvliegias bevat een groot aantal fijne deeltjes met de kleinste gemiddelde diameter D_{50} van $4.66 \mu\text{m}$.

De grootste piek van cement bevindt zich tussen de poederkool- en de biomassavliegassen. Hierbij is echter ook een duidelijke piek van fijne deeltjes met een $0.36 \mu\text{m}$ diameter zichtbaar. Bijgevolg is de gemiddelde diameter D_{50} van cement gelijk aan $10.50 \mu\text{m}$. Aangezien de poederkoolvliegias kleinere korrels heeft dan cement, heeft hij een positief gevolg op bewerkbaarheid, porositeit en sterkteontwikkeling door de holtes tussen de cementpartikels op te vullen [135, 26].

De biomassavliegassen zijn het minst fijn. BFA12 A&S heeft een gemiddelde korreldiameter D_{50} van $23.39 \mu\text{m}$ en BFA ERDA $35.26 \mu\text{m}$. De cumulatieve curves in Figuur 4.5 geven dezelfde fenomenen weer. Een verklaring voor de grove gemiddelde korreldiameter van BFA ERDA is de aanwezigheid van onverbrand organisch materiaal. Onverbrande koolstof heeft namelijk een grotere korreldiameter volgens Payá et al [110]. Zij vonden dat de vliegaskorrels met een diameter groter dan $50 \mu\text{m}$ uit meer dan 80% onverbrande koolstof bestaan [110]. Studies van Zhao et al. [160] bevestigen dit fenomeen. Ze toonden aan dat voor een klasse C vliegias 85% van het onverbrand organisch materiaal zich tussen de fractie 50 en $200 \mu\text{m}$ bevindt. Bijgevolg is zeven een eenvoudige methode om een groot deel van de onverbrande koolstof te verwijderen [160].



Figuur 4.4: Korrelgrootteverdeling van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM in volumefractie.



Figuur 4.5: Korrelgrootteverdeling van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM in cumulatieve volumefractie.

Tabel 4.7: Korrel diameter D_{10} , D_{50} , D_{90} van BFA12 A&S, BFA ERDA, FA en CEM.

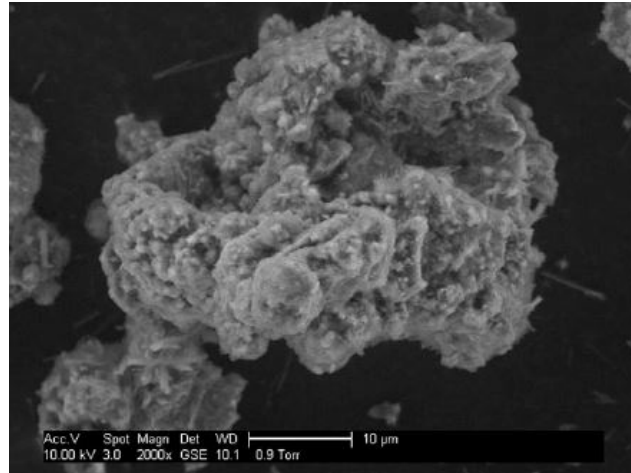
	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
BFA12 A&S	5.77	23.39	59.53
BFA ERDA	8.38	35.33	124.02
FA	1.42	4.66	9.97
CEM	0.72	10.50	36.09

4.4 Pyknometertest: Dichtheid

De pyknometertest bepaalt de relatieve en absolute dichtheid van de vliegasen. Tabel 4.8 toont de resultaten van de metingen voor BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA, FA en CEM. De meetresultaten achter deze berekeningen bevinden zich in Bijlage B.1. BFA12 A&S en BFA14 A&S verschillen onderling nauwelijks met een waarde van resp. 2.60 en 2.59 g/cm^3 . Deze waarden komen overeen met houtvliegassdichtheden uit de literatuur: 2.59 g/cm^3 (houtafval [117]), 2.76 g/cm^3 (behandeld hout [17]) en 2.35 g/cm^3 (populieren houtsnippers [17]).

BFA ERDA heeft de laagste dichtheid (1.789 g/cm^3) en is bijgevolg het lichtste materiaal. Een lage dichtheid kan het gevolg zijn van: (1) poreuze structuur van de aspartikels, (2) aanwezigheid van cenosferen (holle, uiterst lichte vliegaspartikels [67]) en/of (3) onverbrande koolstof [136, 133]. De TGA-curves bevestigen de oorzaak van de grote hoeveelheid onverbrande koolstof of organisch materiaal. SEM (Scanning Electron Microscope) is noodzakelijk om microscopische opnames van de vliegas te maken en na te gaan of de vliegas poreus is en cenosferen bevat.

Een SEM-foto van een houtvliegias van Wang et al. [155] toont dat een poreuze, niet-sferische morfologie aanwezig is (Figuur 4.6). Als BFA ERDA een vergelijkbare morfologie heeft, verklaart dit bijkomend de lage dichtheid.



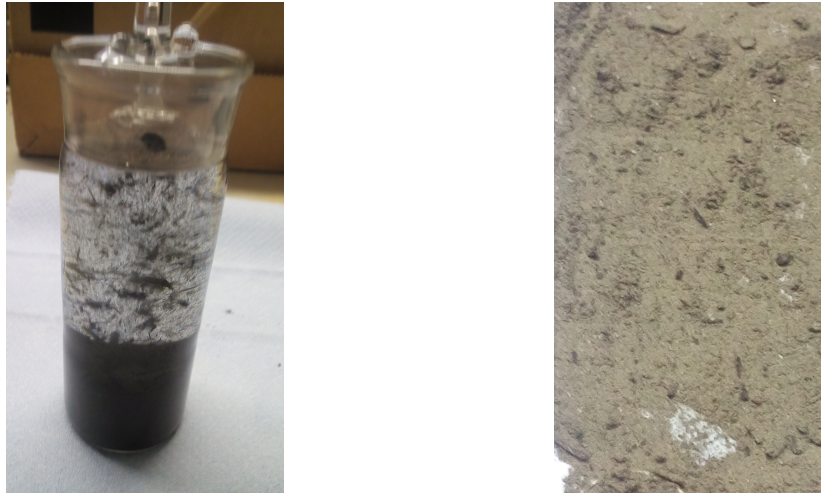
Figuur 4.6: SEM-foto van houtvliegias: poreuze en niet-sferische morfologie [155].

De gemeten dichtheid van de klasse F vliegias (2.517 g/cm^3) komt overeen met de waarde uit de technische fiche (2.52 g/cm^3) [15]. De dichtheid van cement (3.04 g/cm^3) is relatief laag. Normaal gezien varieert de dichtheid van Portlandcement tussen 3.10 en 3.25 g/cm^3 , afhankelijk van de productiematerialen [65]. Een technische fiche van het cement kan uitmaken of de waarde het resultaat kan zijn van experimentele fouten. Omdat de dichtheden van de biomassavlieggassen lager zijn dan cement, zal het gedeeltelijk vervangen van Portlandcement met biomassavliegas leiden tot een significante reductie in dichtheid van het resulterende bindmiddel.

Tabel 4.8: Bepaling van de relatieve en absolute dichtheid van de vlieggassen.

	$\rho_{\text{rel}} [\text{g/cm}^3]$	$\rho_{\text{abs}} [\text{g/cm}^3]$
BFA12 A&S	2.60	2.60
BFA14 A&S	2.60	2.59
BFA ERDA	1.79	1.79
FA	2.52	2.52
CEM	3.05	3.04

Tijdens de pyknometer test was ook de invloed van het organisch materiaal van BFA ERDA zichtbaar (Figuur 4.7). De vliegias bevat naast fijne korrels ook een fractie grotere vlokken die in de meetvloeistof zweven. Zoals hierboven beschreven zijn grote korrels met een laag gewicht kenmerkend voor organisch materiaal. Verdere chemische analyses op deze vlokken kunnen deze theorie bevestigen. Aangezien deze vlokken groter zijn dan de overige vlieggaskorrels is een zeefmethode een goede manier om het gehalte aan onverbrand organisch materiaal te reduceren.



(a) Pycnometer met BFA ERDA.

(b) Detailweergave van BFA ERDA.

Figuur 4.7: Weergave van het organisch materiaal in BFA ERDA.

4.5 Blaine soortelijke oppervlakte

De bepaling van de soortelijke oppervlakte gebeurde volgens de Blaine methode. Figuur 4.8 toont de resultaten van de vliegassen en cement. De soortelijke oppervlakte is afhankelijk van de korrelgrootteverdeling en de korrelvorm. De vorm wordt niet alleen beïnvloed door de grootte, maar ook door de hoeveelheid onverbrand organisch materiaal [132]. Een korrelgrootteverdeling en SEM van alle materialen is daarom noodzakelijk om een volledige verklaring te kunnen geven van de resultaten.

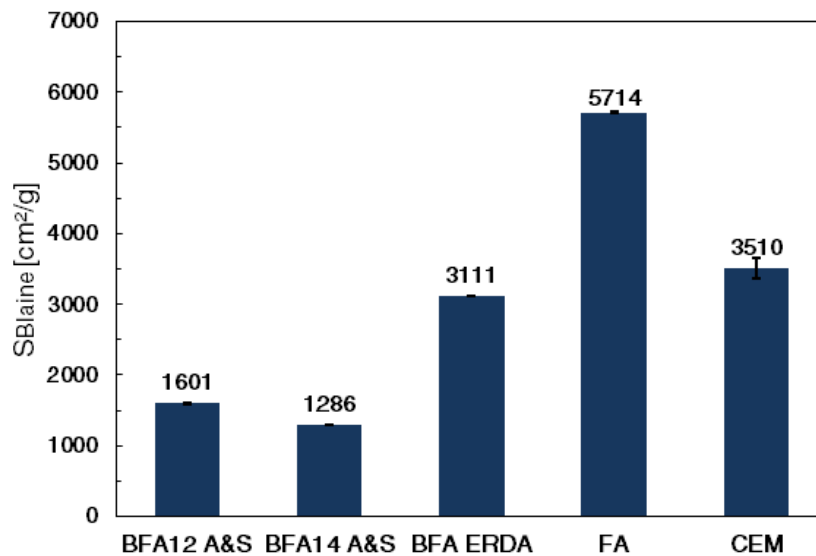
BFA A&S heeft de laagste soortelijke oppervlakte. In vergelijking met FA en CEM wordt dit houtvliegaskorrel gekenmerkt door een grove korrelverdeling, dat de lagere soortelijke oppervlakte verklaart. Bovendien bevestigen studies van Wang et al. [155] en Rajamma et al. [117] dat houtvliegaskorrels een onregelmatige, niet-sferische vorm bezitten, die de soortelijke oppervlakte bijkomend doet dalen. Analoog vonden Tkaczewska en Malolepszy [145] een Blaine soortelijke oppervlakte van $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$ voor een vliegaskorrel van bitumineuze steenkool en slechts $2800 \text{ cm}^2/\text{g}$ wanneer 10% van de steenkool vervangen werd door biomassa.

Een mogelijke verklaring voor het verschil tussen BFA12 A&S en BFA14 A&S is de hoeveelheid onverbrande koolstof. Onverbrande koolstof komt in grote mate voor als cellulaire korrels die een zeer grote soortelijke oppervlakte hebben. Aangezien BFA12 A&S meer onverbrande koolstof bevat, bezit dit vliegaskorrel een grotere totale soortelijke oppervlakte ten opzichte van BFA14 A&S. De cellulaire korrels zijn in staat om significante hoeveelheden vloeistof te adsorberen. Dit omvat zowel de adsorptie van water als chemische hulpstoffen in beton (o.a. luchtbelvormers, waterreducerende hulpstoffen en vertragers) [119].

Dezelfde verklaring geldt mogelijk eveneens voor de soortelijke oppervlakte van BFA ERDA. Op basis van de grove korrelverdeling wordt de laagste S_{Blaine} verwacht. Desondanks heeft BFA ERDA een grotere soortelijke oppervlakte dan BFA A&S. De grote hoeveelheden organisch materiaal in BFA ERDA beïnvloeden niet alleen de dichtheid, maar ook de soortelijke oppervlakte. Naast de hoeveelheid organisch materiaal is ook de korrelvorm bepalend voor S_{Blaine} . Daarom is een SEM is noodzakelijk om het verschil in oppervlakte volledig te verklaren.

De klasse F vliegias heeft volgens de meting de grootste soortelijke oppervlakte ($5714 \text{ cm}^2/\text{g}$), wat overeenkomt met de technische fiche ($5700 \text{ cm}^2/\text{g}$). De technische fiche bevat eveneens een SEM-foto van de vliegias (Figuur 3.6), die de sferische vorm van de poederkoolvliegias weergeeft. Deze vorm, in combinatie met de fijne korrelverdeling, zorgt voor een hoge soortelijke oppervlakte. Een groot oppervlak met silicium- en aluminiumverbindingen leidt tot een hoge puzzolane activiteit [145, 135, 73, 27].

Cement heeft ten slotte een soortelijke oppervlakte van $3510 \text{ cm}^2/\text{g}$. Deze waarde is het gevolg van de fijne korrelverdeling en is een typische waarde voor Portlandcement ($3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ volgens Aïtcin en Mindess [1]).



Figuur 4.8: Blaine soortelijke oppervlakte van de vliegiasen en cement.

4.6 Besluit

Op vlak van chemische samenstelling vertonen de biomassavliegiasen BFA12 A&S, BFA14 A&S en BFA ERDA een gelijkaardige samenstelling als klasse C vliegias met een CaO -gehalte hoger dan 10%. Door het verschil in biomassabron is BFA A&S rijker in zware metalen, Cl en SO_3 dan BFA ERDA. Beide biomassavliegiasen voldoen echter niet aan de opgestelde limieten van NBN EN197-1 en NBN EN450-1.

Een reductie van het gehalte vrije kalk, alkali, Cl en aluminium in BFA14 A&S werd bekomen door de vlieggas te wassen. Deze methode was echter niet succesvol in de reductie van het hoge SO₃-gehalte.

De XRD-resultaten toonden aan dat BFA A&S naast kwarts ook anhydriet, rutiel, calcië, hematiet en gehleniet bevat. De pieken anhydriet (CaSO₄) komen overeen met de grote hoeveelheden vrije kalk en SO₃ uit de XRF-resultaten. In BFA ERDA is geen anhydriet aanwezig en zijn de belangrijkste mineralen kwarts, calcië en vrije kalk. De klasse F vlieggas bestaat hoofdzakelijk uit kwarts, mulliet en hematiet.

De TGA-resultaten gaven weer dat BFA12 A&S het grootste gloeiverlies heeft door de aanwezigheid van grote hoeveelheden calcië. BFA ERDA wordt gekenmerkt door grote hoeveelheden onverbrand organisch materiaal, wat de zwarte kleur van de vlieggas verklaart. Dit is het gevolg van de roosterovenverbranding, die minder efficiënt is dan de wervelbedverbranding van A&S. De gloeiverliezen van BFA12 A&S en BFA ERDA dienen gereduceerd te worden om aan NBN EN197-1 en NBN EN450-1 te voldoen. Hoge gehalten aan onverbrand organisch materiaal leiden namelijk tot veel wateradsorptie en bijgevolg slechte bewerkbaarheid van de mortel [141, 135, 119, 118, 26, 84].

Op basis van de chemische samenstelling is het enige verschil tussen BFA A&S van 2012 en 2014 het verschil in gloeiverlies en ZnO-gehalte. BFA14 A&S bevat minder onverbrande koolstof dan BFA12 A&S door het optimaliseren van het verbrandingsproces.

Met betrekking tot de fysische eigenschappen, was niet voldoende informatie beschikbaar om volledige verklaringen te geven. SEM is noodzakelijk om de vorm van de vliegaskorrels te achterhalen, die een grote invloed heeft op zowel dichtheid als specifieke oppervlakte. De fysische eigenschappen zijn belangrijk voor de reactiviteit van de vlieggas. Hierbij vertoonde klasse F vlieggas de meest gunstige eigenschappen. De volgende fenomenen werden waargenomen:

- (1) Klasse F vlieggas heeft het hoogste gehalte aan fijne deeltjes met een gemiddelde korreldiameter D₅₀ van 4.66 µm. Kleine korrels hebben een positief effect op de bewerkbaarheid, porositeit en sterkteontwikkeling van mortel [135, 26]. De biomassavliegassen BFA12 A&S en BFA ERDA waren grover met een D₅₀ van resp. 23.39 µm en 35.26 µm.
- (2) BFA12 A&S en BFA14 A&S hebben een dichtheid van resp. 2.60 en 2.59 g/cm³. Dit is lichter dan cement (3.04 g/cm³), maar zwaarder dan FA (2.52 g/cm³). BFA ERDA had de laagste dichtheid (1.79 g/cm³). Een mogelijke oorzaak is de grote hoeveelheid onverbrand organisch materiaal. Eventueel bijkomende oorzaken zijn een poreuze structuur van de aspartikels en de aanwezigheid van cenosferen [136, 133].

- (3) De Blaine soortelijke oppervlakte is afhankelijk van de korrelverdeling, de korrelvorm en de hoeveelheid onverbrande koolstof. BFA12 A&S en BFA14 A&S bezitten de kleinste soortelijke oppervlakte. Dit is het gevolg van de grove korrelverdeling en, volgens literatuur ([155, 117]), niet-sferische vorm. Bovendien bevat BFA12 A&S een grotere oppervlakte door de grotere hoeveelheid onverbrande koolstof. BFA ERDA heeft een grotere S_{Blaine} dan BFA A&S, ondanks de grove korrelverdeling. Een mogelijke verklaring is eveneens de grote hoeveelheid onverbrand organisch materiaal. Klasse F vliegas bevat ten slotte de grootste soortelijke oppervlakte ten gevolge van de kleine korrelverdeling en de sferische vorm. Een hoge soortelijke oppervlakte leidt tot een grotere puzzolane reactiviteit [145, 135, 73, 27].

Hoofdstuk 5

Biomassavliegas als cementvervanger

5.1 Inleiding

Een eerste toepassing van biomassavliegas is de gedeeltelijke vervanging van cement als bindmiddel. Het onderzoek gebeurde op een vervangingspercentage tot 30% met de vliegassen BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA. De testen op deze vliegassen zijn onderverdeeld in twee grote delen: hydratatie en testen op cementmengsels. De experimenten voor de bepaling van de hydratatie zijn isotherme calorimetrie, TGA en XRD. De isotherme calorimetrie toont de snelheid en de mate waarin de reacties zich voordoen, terwijl TGA en XRD inzicht geven over de bijhorende reactieproducten. Het deel over hydratatie start met een vergelijking van de vliegassen, waarna dieper ingegaan wordt op BFA12 A&S wegens de trage hydratatiereacties. Hierna volgen verschillende mogelijke hydratatieversnellers, waaronder het wassen van de vliegas, alkalische activatoren (NaOH en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en de toevoeging van Na_2SO_4 en Na_2CO_3 . Het tweede deel bespreekt de experimenten op cementmengsels, meer bepaald normaalconsistentie, bindingstijd en expansie. Ook op vlak van expansie deden zich problemen voor bij BFA A&S. Daarom bespreekt het tweede deel eveneens de effecten van de hydratatieversnellers op de expansie. Het einde van het hoofdstuk geeft de besluiten met een voorgestelde oplossing om zowel de hydratatie van BFA A&S te versnellen als de bijhorende expansie te beperken.

5.2 Hydratatie

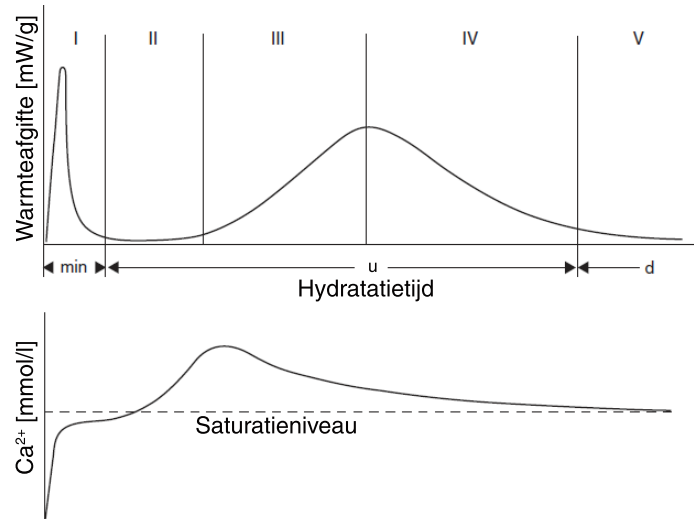
5.2.1 Isotherme calorimetrie

Isotherme calorimetrie meet de warmteafgifte in de tijd ten gevolge van de cementhydratatie en puzzolane reactie. De eerste sectie maakt een vergelijking van de hydratatie van de verschillende vliegassen. Daarna volgen calorimetrieresultaten specifiek voor de biomassavliegas BFA12 A&S. Omdat dit vliegas een trage warmteafgifte toonde, onderzoeken de volgende secties methoden om de hydratatie en

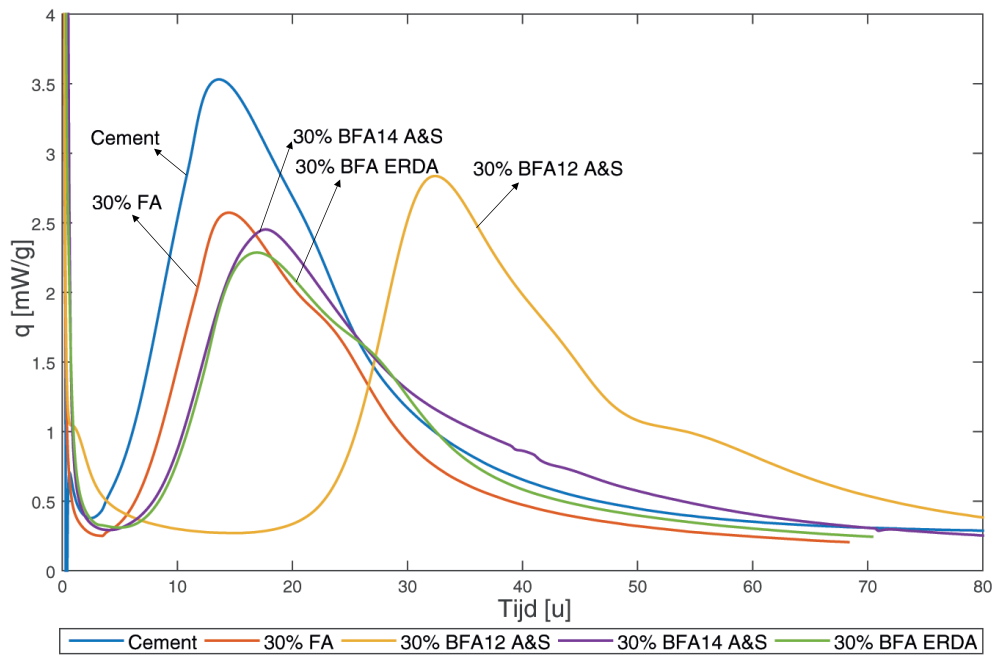
puzzolane reactie te versnellen. De tweede sectie onderzoekt de invloed van de vervangingsratio. Vervolgens bespreekt de derde sectie de gevolgen van het wassen en het verschil tussen twee wasmethodes. De vierde en vijfde sectie behandelen de invloed van chemische activatoren. Hierbij bekijkt de vierde sectie de toevoeging van de alkalische activatoren NaOH en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en de vijfde sectie Na_2SO_4 en Na_2CO_3 .

Vergelijking van de vliegassen

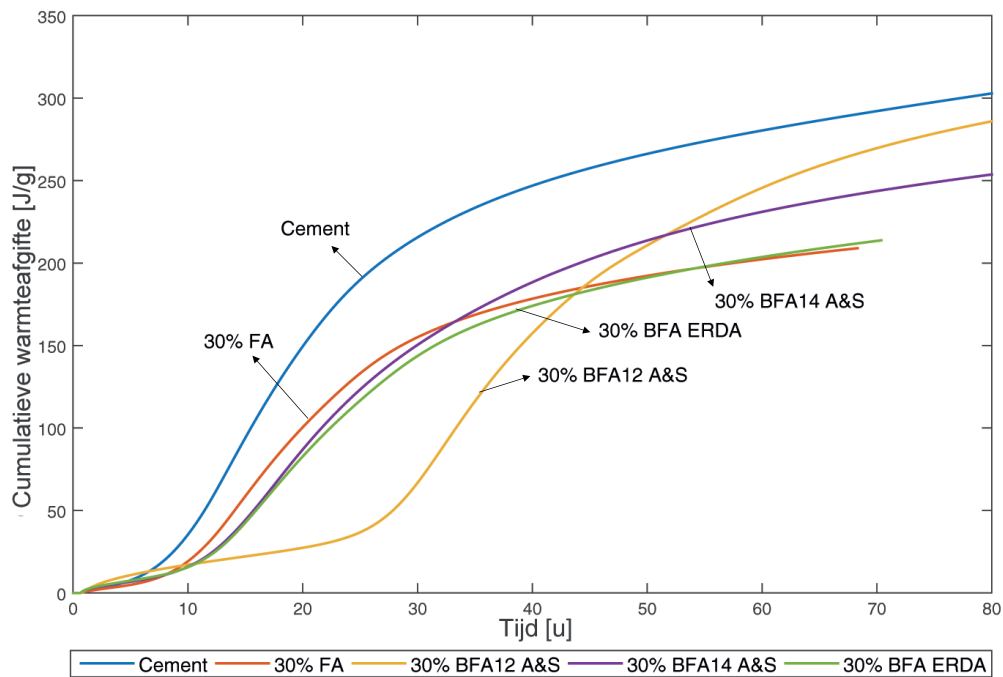
Een vergelijking van de warmteafgifte van de vliegassen BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA is weergegeven in Figuur 5.2a. De vliegassen vervangen voor 30% het gewicht van cement als bindmiddel. Cement heeft de kortste inductieperiode met de hoogste warmteafgifte tijdens de versnellingsperiode. De vervanging door vliegase vertraagt de hydratatie met een verlenging van de inductieperiode. Deze vertraging is het meest uitgesproken voor BFA12 A&S. De biomassavliegassen BFA14 A&S en BFA ERDA vertonen een gelijkaardige calorimetrie curve ten opzichte van poederkoolvliegase FA met slechts een korte verlenging van de inductieperiode. Ondanks de vertraagde hydratatie van BFA12 A&S benadert de cumulatieve warmteafgifte na 80 u de curve van cement (Figuur 5.2b). Dit is het gevolg van een tweede piek vanaf 50 u op Figuur 5.2a. Deze piek kan het gevolg zijn van de puzzolane reactie, hernieuwde ettringietvorming of de conversie van AFt naar AFm [141, 100]. Omdat alle vliegassen een kleine bult tonen in de vertragingperiode, ongeacht het sulfaatgehalte, is de puzzolane reactie de meest aannemelijke verklaring.



Figuur 5.1: Calorimetrie curve van C_3S met de verandering in Ca^{2+} -concentratie [60].



(a) Warmteafgifte van cement en 30% vervanging door FA, BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA.



(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement en 30% vervanging door FA, BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA.

Figuur 5.2: Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door FA, BFA12 A&S, BFA14 A&S, BFA ERDA.

De oorzaken van de vertraagde hydratatie zijn de lagere reactiviteit van vliegias ten opzichte van cement en een reductie in Ca^{2+} . De Si- en Al-rijke laag rond de vliegias adsorbeert Ca^{2+} -ionen, waardoor het langer duurt totdat de supersaturatie van Ca^{2+} en zo het einde van de inductieperiode bereikt is (Figuur 5.1). Ook zorgt de Si- en Al-rijke beschermlaag voor een lagere reactiviteit, die pas wordt afgebroken bij voldoende hoge Ca^{2+} -concentratie en osmotische druk [35, 60].

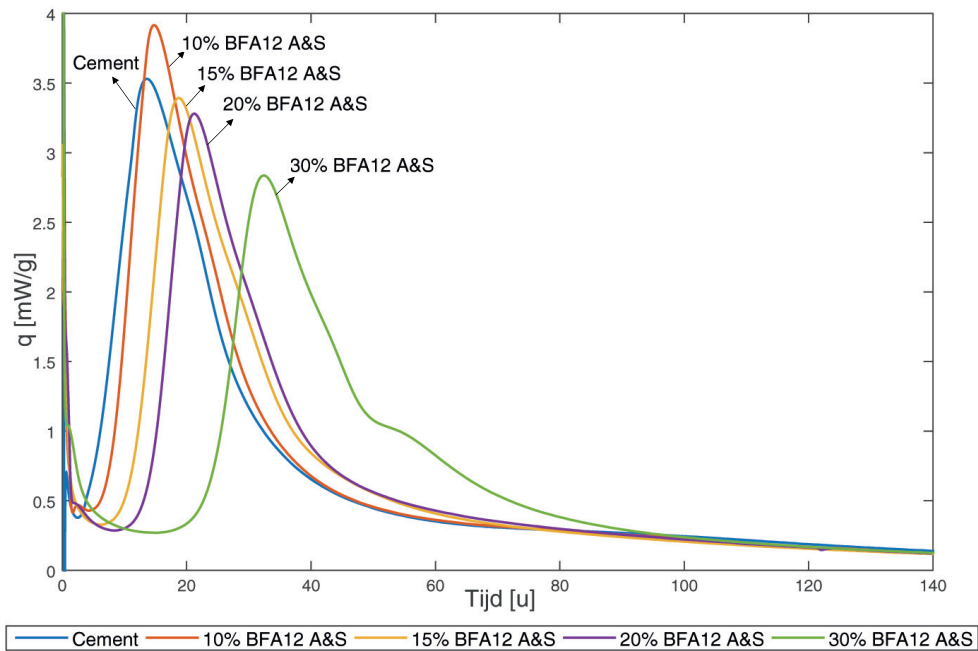
Het verschil in reactiviteit tussen de vliegias is afhankelijk van de volgende factoren: chemische en minerale samenstelling, morfologie, soortelijke oppervlakte en hoeveelheid glasachtige fase [26, 84]. De klasse F vliegias FA heeft de hoogste soortelijke oppervlakte en het hoogste gehalte aan SiO_2 en Al_2O_3 (80.92%). Hierdoor bezit hij over een groot oppervlak silicium- en aluminiumverbindingen met een hoge puzzolane activiteit als gevolg [145, 135, 73, 27]. Daarna volgen BFA14 A&S en BFA ERDA. BFA ERDA heeft een hogere soortelijke oppervlakte en gehalte aan glasachtige fases dan BFA14 A&S, maar reageert niet sneller of met een hogere warmteafgifte. Een mogelijke oorzaak is het hoge gehalte aan onverbrand organisch materiaal. Onverbrande koolstof adsorbeert veel water en heeft een negatieve invloed op de puzzolane reactiviteit [26, 84].

Ten slotte heeft BFA12 A&S de langste inductieperiode. Een vergelijking met BFA14 A&S toont als voornaamste verschillen een hoger ZnO-gehalte, een hoger gloeiverlies en een hogere soortelijke oppervlakte. De hogere soortelijke oppervlakte was het gevolg van de hoge hoeveelheid onverbrande koolstof en impliceert daarom niet een snelle reactie. Het grote verschil in onverbrande koolstof kan ook hier een oorzaak zijn voor de lange inductieperiode. Bovendien is een grotere hoeveelheid ZnO aanwezig (2.44% t.o.v. 1.57%), wat een hydratatievertrager is. ZnO geeft zelfs bij 0.4-0.5% een sterke vertraging van de binding en een reductie van de initiële sterkte [84].

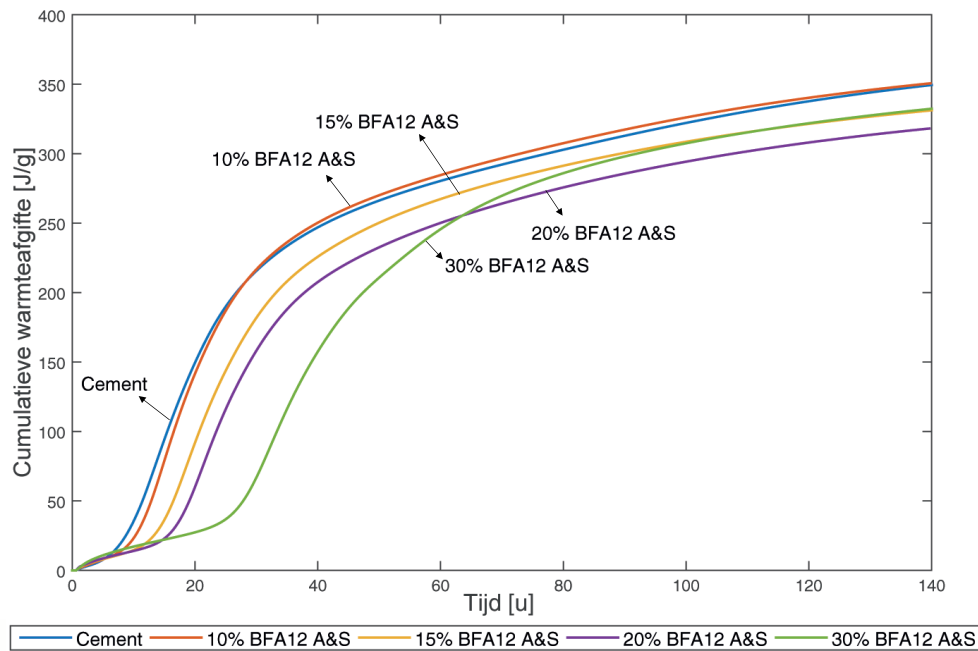
Een tragere hydratatie en bijgevolg een langzame sterkteontwikkeling van cement en beton is niet altijd een nadeel, omdat hier bepaalde toepassingsgebieden voor bestaan. In massieve structuren zoals dammen, kaaimuren en tunnels is een lage hydratatiwarmte gewenst, omdat de warmteafgifte ten gevolge van snelle hydratatie grote thermische spanningen kan opleveren in het beton. Trage cementen geven de gelegenheid aan het beton om de warmte geleidelijk naar de omgeving af te voeren, waardoor slechts beperkte temperatuurstijgingen in het beton voorkomen [5, 85]. De volgende secties onderzoeken mogelijkheden om de reactiviteit van de vliegias BFA12 A&S te versnellen en de toepasmogelijkheden zo te vergroten.

Vervangingsratio

Als eerste is de invloed van de vervangingsratio van de vliegias BFA12 A&S bekeken. Figuur 5.3a en Figuur 5.3b geven resp. de warmteafgifte en de cumulatieve warmteafgifte weer in de tijd voor cement en vervangingsratio's vliegias van 10%, 15%, 20% en 30% (gewichtspersentages). Naarmate de relatieve hoeveelheid houtvliegias stijgt, verlengt de inductieperiode. Bovendien daalt de maximale warmteafgifte tijdens de



(a) Warmteafgifte van cement en 10%, 15%, 20% en 30% vervanging door houtvliegias BFA12 A&S.



(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement en 10%, 15%, 20% en 30% vervanging door houtvliegias BFA12 A&S.

Figuur 5.3: Calorimetrie-curves van cement en verschillende vervangingsratio's houtvliegias.

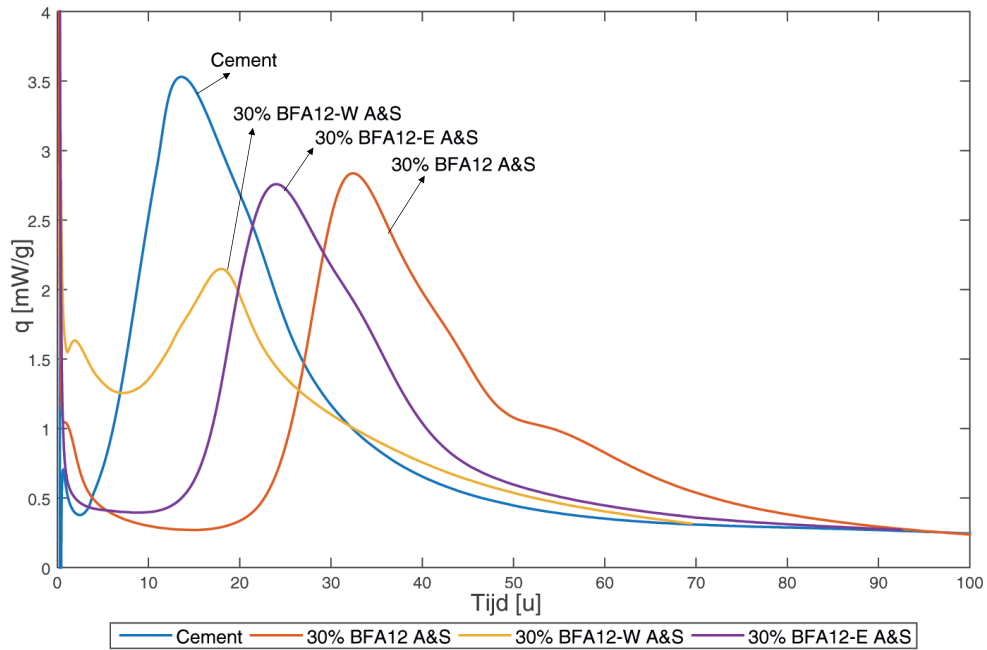
versnellingsperiode. De verklaring is de lage en trage reactiviteit van vliegass. De stijging in hydratatiwarmte bij 10% BFA kan toegewezen worden aan de dispersie van cementpartikels, waardoor een groter oppervlak vrij is voor hydratatie [35]. Deze verschijnselen zijn ook zichtbaar in de grafiek van de cumulatieve warmteafgifte. Cement toont de snelste initiële stijging in hoeveelheid warmteafgifte, terwijl de vliegassmengsels deze stijging pas vertonen met een vertraging van 10 u tot 30 u (resp. 10% tot 30% BFA). Omwille van de puzzolane reactie tonen 10% en 20% BFA12 A&S na 75 u een gelijke cumulatieve warmteafgifte als cement. Ook 30% BFA toont een stijgende trend na 100 u zodat de mogelijkheid bestaat dat ze de curve van cement in tijd benadert. Een eerste, meest eenvoudige oplossing om de hydratatie te versnellen is bijgevolg de toepassing van een lager gewichtspercentage.

Gewassen vliegass

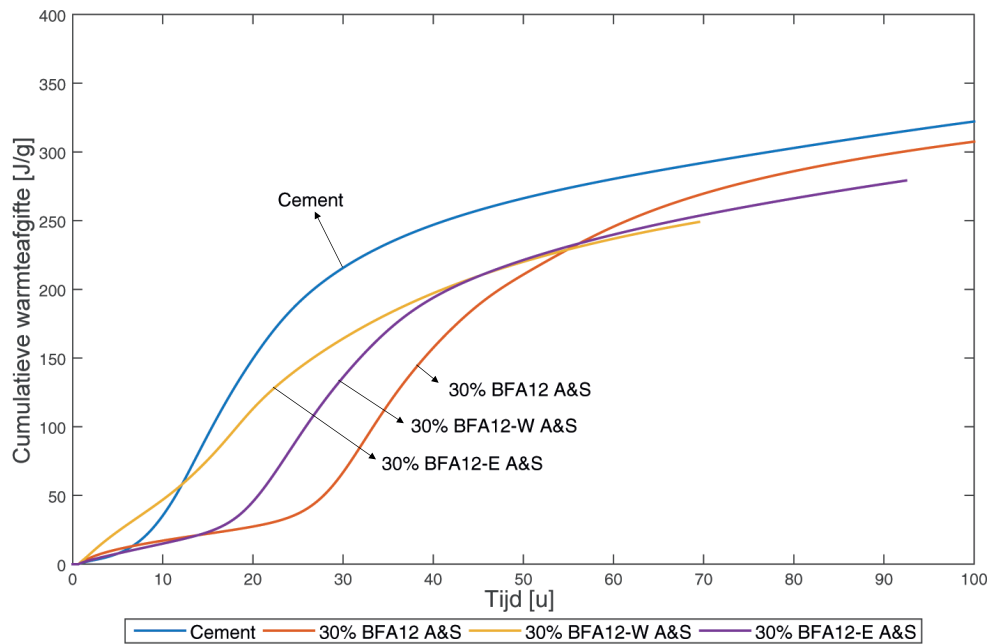
Wassen van de vliegassen is een tweede manier om de hydratatie te versnellen en is bovendien noodzakelijk om aan de limieten uit NBN EN197-1 te voldoen. Figuur 5.4a en 5.4b tonen dat het wassen van de vliegassen een grote impact heeft op de calorimetrie-curves. De gewassen vliegassen vertonen een versnelde hydratatie ten opzichte van de originele vliegass. Verschillende mogelijke verklaringen worden hierna voorgesteld. Als eerste wordt getracht een verklaring te geven op basis van de samenstellingen van de vliegassen, namelijk het gehalte aan chloor, vrije kalk en alkali. Daarna volgen voorgestelde theorieën die voortgaan op de oorspronkelijke oorzaken van de vertraging van de niet-gewassen vliegass, namelijk het gloeiverlies en ZnO.

Een vergelijking van de samenstelling en mineralen van BFA12 A&S voor en na wassen toont slechts weinig verschillen. Een eerste verschil is de daling in chloor. Chloor kent reeds toepassingen als hydratatieversneller (CaCl, NaCl, KCl) [84, 108]. Het wegwassen van de hydratatieversnellende Cl-ionen zou een vertraging teweeg brengen en geldt daarom niet als verklaring voor de versnelde hydratatie. Een tweede verschil is de daling in vrije kalk. Onderzoek van Kaewmanee et al. [75] toonde echter aan dat vrije kalk de hydratatie versnelt en niet vertraagt. Ook hier zou het wegwassen van vrije kalk een vertraging teweegbrengen i.p.v. de waargenomen versnelling. Een laatste verschil is de hoeveelheid alkali. Tijdens het wassen zorgt de oplossing van Na₂O en K₂O voor een verhoging van de pH. Een verhoogde pH leidt tot de activatie van de vliegassen door de buitenste beschermlaag af te breken [115, 47, 129, 130]. Hier gaat de volgende sectie dieper op in met de toevoeging van hoge concentraties NaOH als alkalische activator. Door de gedeeltelijke afbreking van de beschermlaag zal de puzzolane reactie sneller starten.

Tussen BFA-W en BFA-E is de invloed van de temperatuur zichtbaar. BFA-E werd gedroogd met ethanol en BFA-W bij 105°C in een oven. De temperatuur in de oven versnelt de activatie van de vliegass [4]. Hierdoor is de inductieperiode verder ingekort. De hoge temperaturen veroorzaakten ook een daling in maximale warmteafgifte. Dit betekent dat de vliegass ofwel reeds gedeeltelijk gehydrateerd was, ofwel veranderingen is ondergaan, dat bijvoorbeeld met een SEM verder onderzocht kan worden.



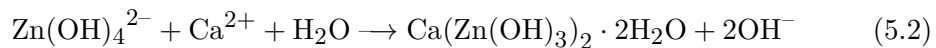
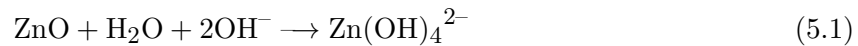
(a) Warmteafgifte van cement, 30% niet-gewassen BFA en 30% gewassen BFA-W, BFA-I en BFA-E A&S.



(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement, 30% niet-gewassen BFA en 30% gewassen BFA-W, BFA-I en BFA-E A&S.

Figuur 5.4: Calorimetrie-curves van cement, gewassen en niet-gewassen houtvlieg-as BFA12 A&S.

Eerdere verklaringen voor de trage hydratatie waren een laag gloeiverlies en een hoog gehalte aan ZnO. Studies van Rajamma et al. [118] en Berra et al. [17] bevestigen dat wassen een mogelijke methode is om onverbrande koolstof te reduceren, met als gevolg een versnelde reactie. Het gloeiverlies van de gewassen vliegassen is echter niet bepaald, waardoor deze theorie niet bevestigd kan worden. Een andere mogelijkheid is de reductie in ZnO-gehalte na het wassen. De werking van ZnO als vertrager is als volgt. De gehydrateerde ZnO, Zn(OH)_2 , is een amfoteer, wat betekent dat het zowel met een zuur als een base kan reageren [84]. In een Ca(OH)_2 -oplossing vormt het de slecht oplosbare calciumzinkaart [11, 84]:



De vorming van het zinkaart gebeurt doorheen de hele inductieperiode. Het begin van de C_3S -hydratatie valt samen met de verdwijning van deze fase. Het zinkaart ontbindt en zink dringt de C-S-H-structuur binnen. De duur van de inductieperiode is afhankelijk van de toename in Ca^{2+} -concentratie totdat supersaturatie van Ca(OH)_2 bereikt is. De bovengenoemde reactie van zinkhydroxide met calciumhydroxide leidt tot de vorming van een complex hydroxyanion, dat precipiteert tot een slecht oplosbaar calciumzout. Als gevolg nemen de concentraties aan OH^- - en Ca^{2+} -ionen af en duurt de inductieperiode langer [84].

Een tweede theorie van Arliguie en Grandet [8, 9] over ZnO stelt dat een amorfe laag van zinkhydroxide zich vormt rond de cementpartikels en zo oplossing verhindert. De verhinderde oplossing zou leiden tot een gedaalde concentratie aan opgeloste ionen van cement in aanwezigheid van ZnO. Ataei et al. [11] vonden echter gelijkaardige ionenconcentraties en dus bevestigen experimentele data deze theorie niet. De aanwezigheid van een geprecipiteerde calciumzinkhydraat is wel experimenteel bevestigd zodat deze theorie in combinatie met de adsorptie van Zn op C-S-H plausibeler is [11].

Tijdens het wassen van de vliegase reageert de vrije kalk tot Ca(OH)_2 . Hierdoor kan ZnO reageren met Ca(OH)_2 en neemt de hoeveelheid van de vertrager reeds af voordat de vliegase met cement gemengd wordt en de eigenlijke hydratatie plaatsvindt. Het verschil in de uiteindelijke cumulatieve warmteafgifte is klein, aangezien ZnO als een 'vertraagde versneller' werkt. De inductieperiode is verlengd, maar ZnO verhoogt hierna de warmteafgiftepiek en versmalt de breedte hiervan, wat duidt op een versnelde nucleatie en groei van C-S-H. Hierdoor zal de cumulatieve warmteafgifte met en zonder ZnO gelijkaardig zijn [11]. De XRF-resultaten tonen echter geen daling in ZnO in de gewassen vliegase. Een oorzaak hiervan is dat XRF alleen de totale hoeveelheid Zn bepaalt en geen onderscheid maakt tussen zinkaart en ZnO. Dit is bijvoorbeeld ook zo bij SO_3 , waar er geen onderscheid is tussen SO_3 en calciumsulfaat. Een bevestiging van een ZnO-daling in de XRD-resultaten was niet mogelijk, omdat ZnO als standaardiseringsmiddel werd gebruikt. Bovendien waren de XRD-resultaten niet nauwkeurig genoeg voor kwantificatie van de resultaten.

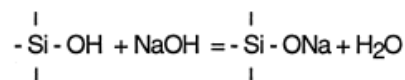
Samengevat zijn de volgende factoren een mogelijke oorzaak voor de hydratatie-versnelling na het wassen. Een eerste factor zijn de opgeloste alkaliën die een verhoogde pH opleveren en zo de vliegase activeren tijdens het wassen. Een tweede factor is dat het wassen onverbrande koolstof verwijdert en zo het gloeiverlies doet dalen. Een laatste mogelijke factor was de reductie in de hydratatievertrager ZnO, maar dit kon niet bevestigd worden door XRF en XRD.

Alkalische activator

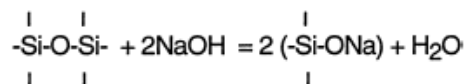
De vorige sectie haalde kort aan dat het mogelijk is om de activatie van vliegase te versnellen door een alkalische activator. Deze thesis onderzocht twee soorten alkalische activatoren: NaOH en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bij de activatie van een cement-vliegasmengsel met NaOH zijn er twee belangrijke aspecten: de versnelde hydratatie van aliet en beliet, en de versnelde oplossing van de glasachtige fases van de vliegase. In de aanwezigheid van NaOH versnelt de hydratatie van aliet in de eerste hydratatiefase (tot 1 dag). Na de eerste minuten van watertoevoeging vindt de versnelde C-S-H-vorming plaats. Het is mogelijk dat de oppervlaktelaag van de gehydrateerde aliet Na^+ -ionen opneemt in de structuur tijdens de eerste minuten. NaOH versnelt ook de vorming van ettringiet en kristallisatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dit is gevolg van de gestegen oplosbaarheid van gips en de gedaalde oplosbaarheid van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ door NaOH [105].

Een tweede fenomeen is de verhoogde reactiviteit van vliegase. Door de basiciteit te verhogen breekt de buitenlaag rond de vliegasepartikels af zodat de reactieve binnenkant vrijkomt. Het poriënwater in een cementmengsel heeft een relatief lage pH, waardoor de afbraak van de Si- en Al-rijke laag traag gebeurt. Een stijging in OH^- -concentratie breekt de laag snel af en produceert een groot aantal reactieve sites [115, 47, 129, 130]. Het toevoegen van NaOH verhoogt de pH naar 13.10 ten opzichte van 12.63 van de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gesatureerde oplossing en is bijgevolg efficiënter in de verhoging van de reactiviteit. Het effect van NaOH wordt samengevat door de volgende overlappende reacties [47]:

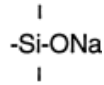
- (a) Neutralisatie van de silanolgroepen aan het oppervlak:



- (b) Geleidelijke afbraak van de binnenste silaanketens die resulteert in $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_n$ -desintegratie:



door de oplosbaarheid van:

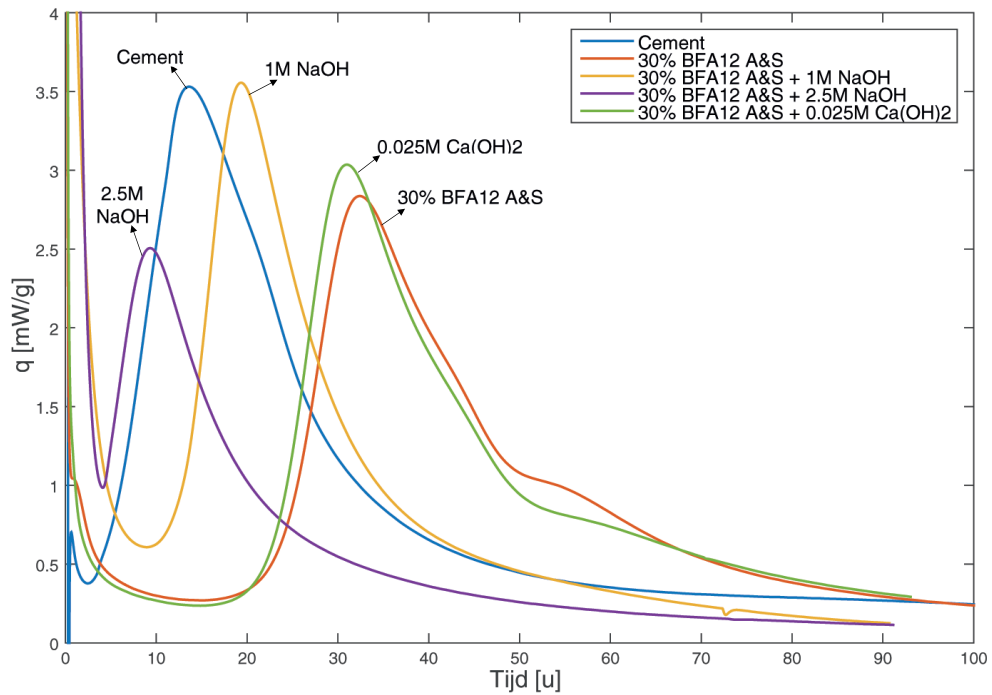


Vervolgens wordt Na^+ vervangen door Ca^{2+} met de vorming van C-S-H. Een andere mogelijke activator is Na_2SO_4 , die eveneens de concentratie aan SO_4^{2-} verhoogt en zo resulteert in bijkomende ettringietvorming. De vorming van AFt zorgt voor een volumestijging van 164%, waardoor de structuur minder poreus en sterker wordt [131]. Ook de cementshydratatie wordt versneld aangezien door de hoge concentratie aan OH^- minder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ opgelost dient te zijn om supersaturatie te bereiken. De volgende sectie gaat dieper in op de toevoeging van Na_2SO_4 als activator.

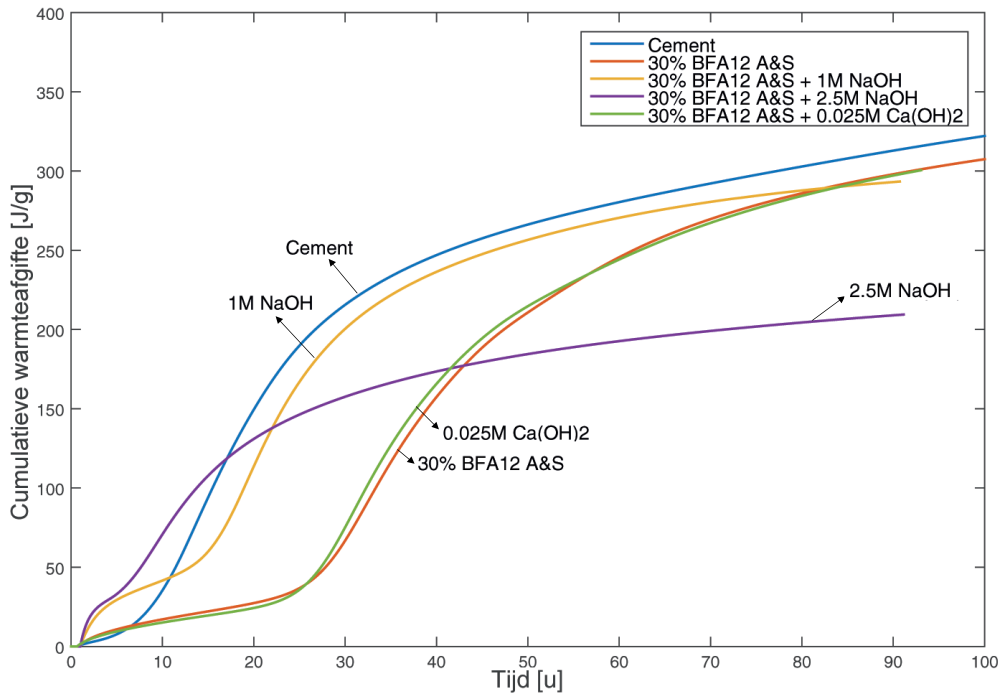
Een andere verklaring houdt in dat cement zich als een hybride alkaligeactiveerd cement gedraagt, aangezien cement gemengd wordt met vliegias en een alkalische activator. Hierdoor ontstaan C-S-H- en N-A-S-H-gel die interageren op een complexe manier en veranderingen ondergaan in structuur en samenstelling.

Figuur 5.5a toont de warmteafgifte van cement, 30% BFA12 A&S zonder NaOH en met 1 en 2.5 M NaOH. Figuur 5.5b geeft de bijhorende cumulatieve warmteafgiftes. De alkalische activator veroorzaakt een verkorting van de inductieperiode, waardoor een snellere hydratatie optreedt. Een concentratie van 2.5 M NaOH versnelt de inductieperiode tot een eindtijdstip op 4u05. Deze concentratie gaat echter gepaard met een kortere versnellingsperiode en een daling van zowel maximale warmteafgifte als finale cumulatieve warmteafgifte. De voornaamste activatie bij 2.5 M NaOH is dus de versnelde hydratatie van klinkerfases, aangezien het mengsel sneller reageert dan het referentiecement. In vergelijking met cement is de concentratie 1 M NaOH een optimalere oplossing. Het einde van de inductieperiode is verschoven van 14u20 tot 9u30 met een maximale warmteafgifte van 3.59 mW/g ten opzichte van 3.53 mW/g bij cement. Op lange termijn is de cumulatieve warmteafgifte met 1 M NaOH kleiner dan bij cement of bij 30% BFA12 A&S. Daarom is de toevoeging van 1 M NaOH efficiënt wanneer de initiële sterkte van belang is, maar is deze niet noodzakelijk wanneer enkel de finale sterkte primeert.

Naast NaOH is eveneens $\text{Ca}(\text{OH})_2$ onderzocht als alkalische activator met een maximale oplosbaarheid van 0.025 M. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 5.5a en 5.5b. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ leidt tot een verkorting van de inductieperiode, een stijging van maximale warmteafgifte en een lichte stijging van cumulatieve warmteafgifte. In vergelijking met NaOH is $\text{Ca}(\text{OH})_2$ minder geschikt voor een sterke stijging van de initiële hydratatie, maar draagt deze wel bij tot de finale hydratatie. In de aanwezigheid van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stijgt de oplosbaarheid van SiO_2 significant zodat tijdens de hydratatie grotere hoeveelheden oplosbare silica vrijkomen van de vliegiaspartikels in de matrix. De silica reageert met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en vormt bijkomende puzzolane C-S-H die de lichte stijging in cumulatieve warmteafgifte na lange tijd verklaart [7].

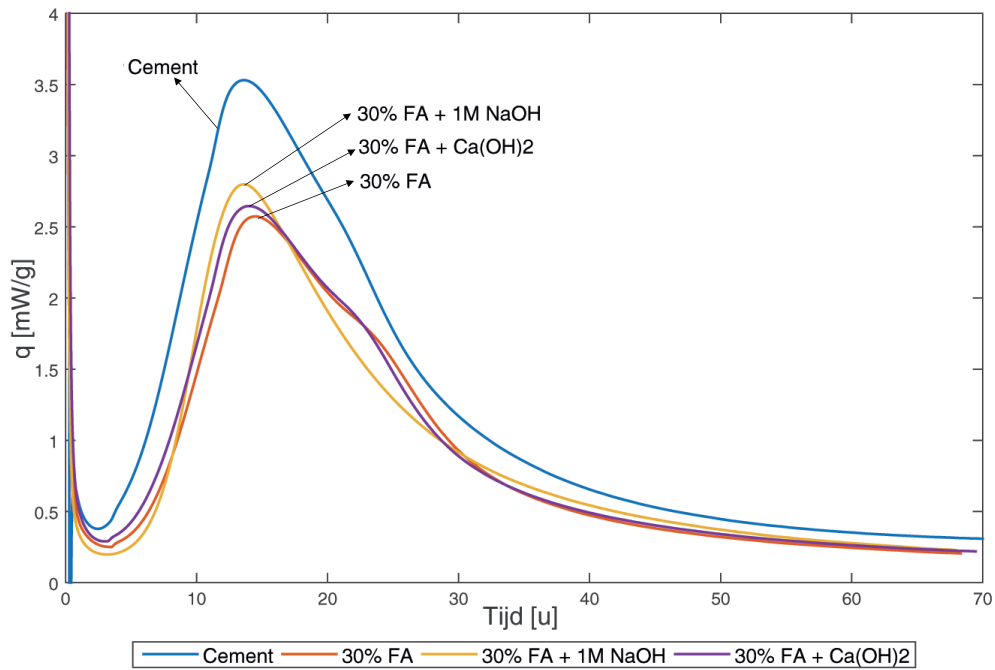


(a) Warmteafgifte van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met 1 M, 2.5 M NaOH en 0.025 M Ca(OH)₂.

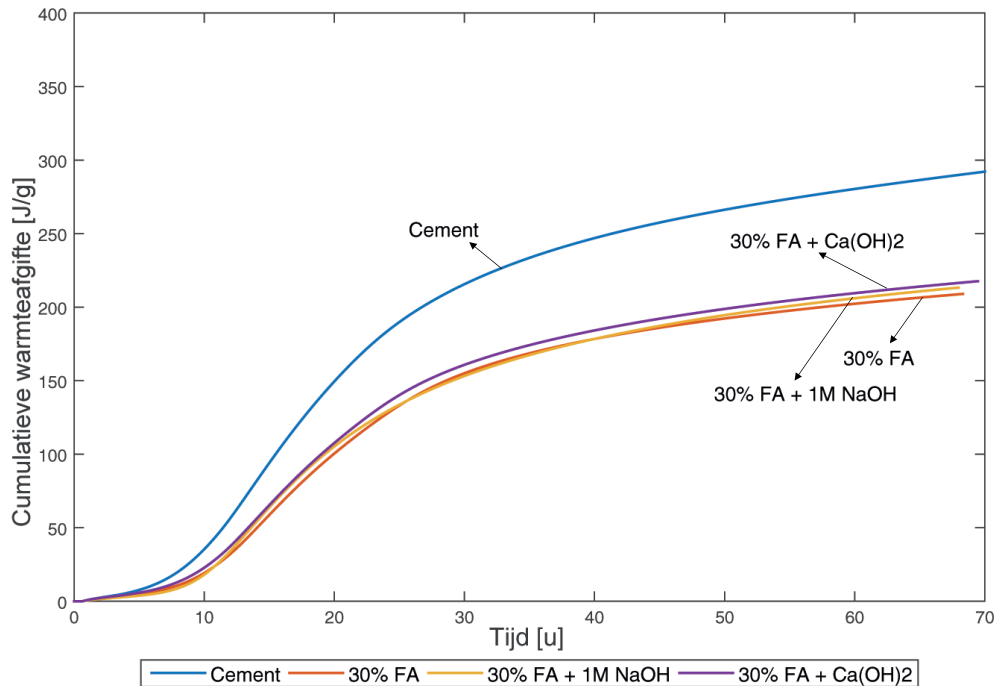


(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met 1 M, 2.5 M NaOH en 0.025 M Ca(OH)₂

Figuur 5.5: Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met alkalische activatoren NaOH en Ca(OH)₂.



(a) Warmteafgifte van cement en 30% vervanging door FA zonder en met 1 M NaOH en 0.025 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement en 30% vervanging door FA zonder en met 1 M NaOH en 0.025 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figuur 5.6: Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door FA zonder en met alkalische activatoren.

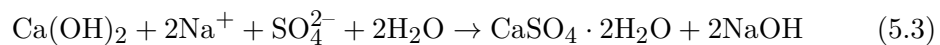
Indien te veel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wordt toegevoegd, dan zal de aanwezigheid van niet-gereageerde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de sterkte reduceren [6, 90, 115]. De toevoeging van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zal ook de cementhydratatie versnellen, omdat de supersaturatie en dus het einde van de inductieperiode sneller bereikt wordt.

Anthiohos et al. [6] onderzochten de samenstelling van de hydratatieproducten. De belangrijkste hydratatieproducten van de geactiveerde vliegassen waren portlandiet en calciumsulfoaluminaten (voornamelijk ettringiet en AFm). De aanwezigheid van de calciumsulfoaluminaten was talrijker aanwezig bij vliegass met een hoog gehalte aan kalk, door de reactie tussen de gehydrateerde kalk en SO_3 . Gismondine en gehleniethydraten waren aanwezig na de eerste hydratatieweek door de snellere oplossing van silica van de vliegassen [6]. Een belangrijk aandachtspunt bij de toevoeging van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is de aanwezigheid van SO_3 . Deze stoffen leiden tot de reactieproducten gips en ettringiet die expansie veroorzaken. Nawaz et al. [98] onderzochten de limieten van deze stoffen met het oog op expansie. Een hogere limiet voor vrije kalk is toegestaan als het SO_3 -gehalte laag is (<5%). Analoog moet de limiet verlaagd worden bij een hoog SO_3 -gehalte (5-10%). Hoofdstuk 5.3 gaat dieper in op het onderzoek en de problematiek van expansie.

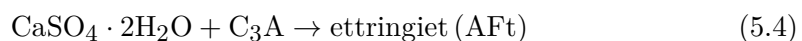
De invloed van een alkalische activator op de klasse F vliegass FA is weergegeven in Figuur 5.6a en 5.6b. Dezelfde fenomenen zijn zichtbaar, maar minder uitgesproken. De klasse F vliegass heeft reeds een hoge reactiviteit, die niet in grote mate verder verhoogd kan worden door de alkalische activatoren.

Natriumsulfaat en -carbonaat

Figuur 5.8a en 5.8b tonen dat ook natriumsulfaat en -carbonaat de warmteafgifte versnellen. Net zoals bij de alkalische activator NaOH zijn twee aspecten van belang: de versnelde hydratatie van aliet en de versnelde oplossing van glasachtige fasen van vliegass. Als eerste volgt een verklaring voor natriumsulfaat. Na_2SO_4 lost in de aanwezigheid van water op tot Na^+ en SO_4^{2-} . SO_4^{2-} -ionen versnellen bijkomend de aliethydratatie, maar vertragen de hydratatie van C_3A . In de aanwezigheid van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treedt de volgende reactie op [41, 105]:

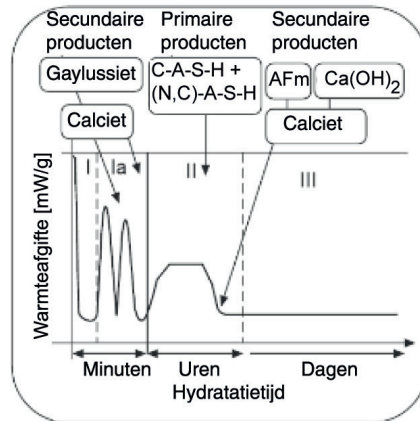


NaOH zorgt voor een stijging in pH, waardoor de beschermlaag van de vliegassen afbreekt en de puzzolane reactie versnelt. NaOH leidt ook tot een versnelde hydratatie van aliet, zoals de vorige sectie uitlegde. Het andere reactieproduct, gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), begunstigt de ettringietvorming [41, 105]:



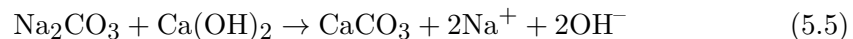
Een belangrijke factor bij de ettringietvorming is de pH. Tussen een pH van 10.5 en 13.4 is ettringiet stabiel. Boven deze waarden worden minder kristallijne fasen en monosulfaat verkozen, wat moeilijker detecteerbaar is met XRD.

NaOH leidt tot een mogelijk ongunstig hoge pH-waarde. De combinatie van versnelde puzzolane reactie en ettringietvorming resulteerde in onderzoeken van Donatello et al. [41] en Pacewska et al. [105] tot verhoogde initiële druksterktes. Een opmerking hierbij is de competitie in het complexe hybride systeem van Ca^{2+} , gips en SO_4^{2-} . Ca^{2+} , of bijgevolg $\text{Ca}(\text{OH})_2$, reageert ofwel tot gips ofwel in een puzzolane reactie met vliegias. Vervolgens wil gips reageren met C_3A tot ettringiet. Als laatste ondervinden SO_4^{2-} -ionen competitie tussen de reactie tot gips of adsorptie op C-S-H-gel [41].



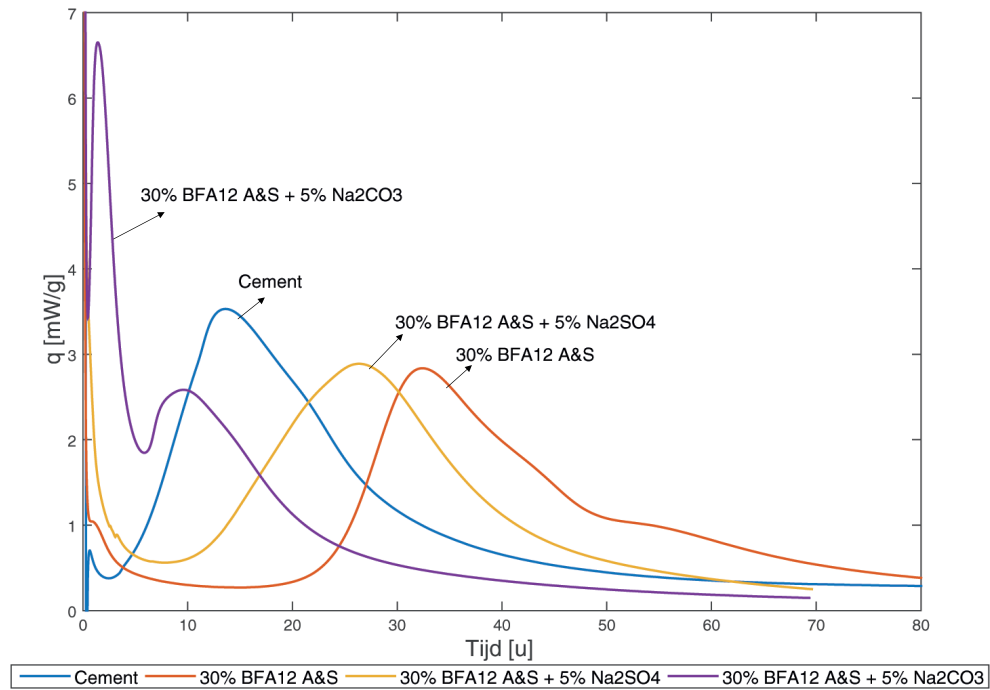
Figuur 5.7: Kinetisch activatiemodel voor hybride cementen (70% vliegias + 30% OPC) met Na_2CO_3 (pH=11.6) [52].

De calorimetrie-curves voor 5% Na_2CO_3 komen overeen met de activatiemodellen voor hybride cement van Garcia-Lodeiro et al. (Figuur 5.7) [52]. De eerste piek is volgens hun XRD-resultaten afkomstig van de vorming van gaylussiet ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) en/of calciët (CaCO_3). Gaylussiet kwam voor in de eerste fases van de reactie, maar loste op en verdween na 7 dagen. Om te bevestigen dat dit ook in Figuur 5.8a het geval is, zijn bijkomende XRD-testen noodzakelijk. De tweede piek is het gevolg van de precipitatie van de primaire reactieproducten [52]. De versnelling is te verklaren door de verhoging in pH, die het gevolg is van de volgende reactie [2]:

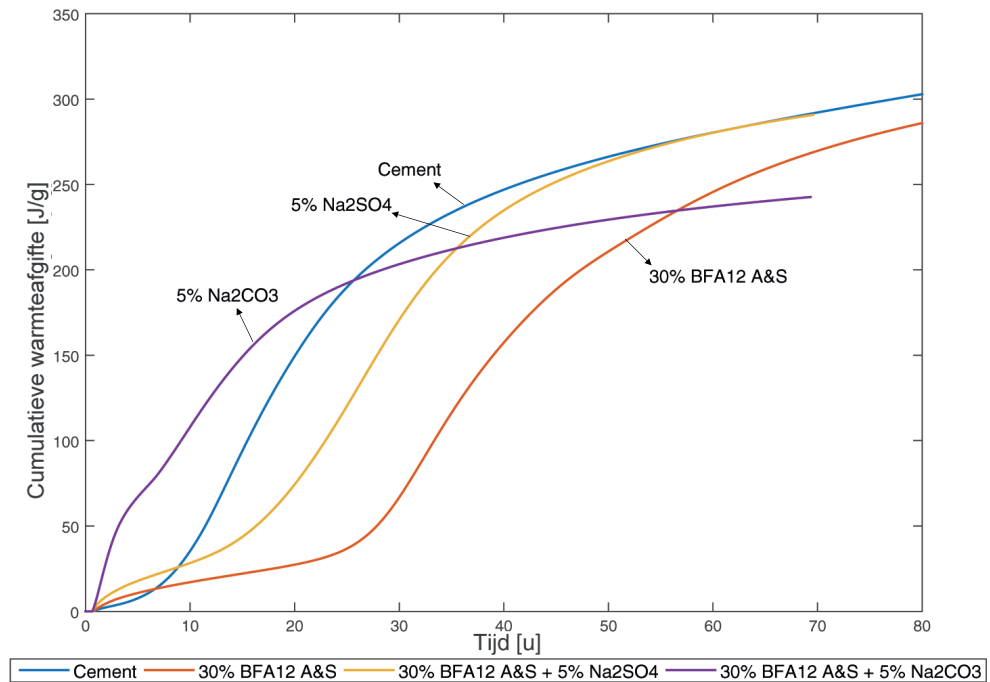


De hoge pH leidt tot versnelde hydratatie van aliet en vliegias. De hoge pH en hoge carbonaatconcentraties in het poriënwater begunstigen de vorming van monocarbonaat boven ettringiet. Hierdoor zal de sterkte van de mortel dalen [2]. Doordat de Ca^{2+} -ionen gebonden zijn in calciët, is er minder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beschikbaar voor de puzzolane reactie dat de daling in warmteafgifte verklaart.

Dezelfde fenomenen zijn zichtbaar voor de klasse F vliegias FA met 5% Na_2CO_3 op Figuur 5.9a en 5.9b. De hoeveelheid vrije kalk in FA is lager dan BFA12 A&S, waardoor de eerste piek van calciët minder uitgesproken is. De tweede piek is groter ten gevolge van de hogere reactiviteit van FA. Analog bij NaOH zorgt Na_2SO_4 voor slechts een kleine versnelling en verhoging van de warmteafgifte.

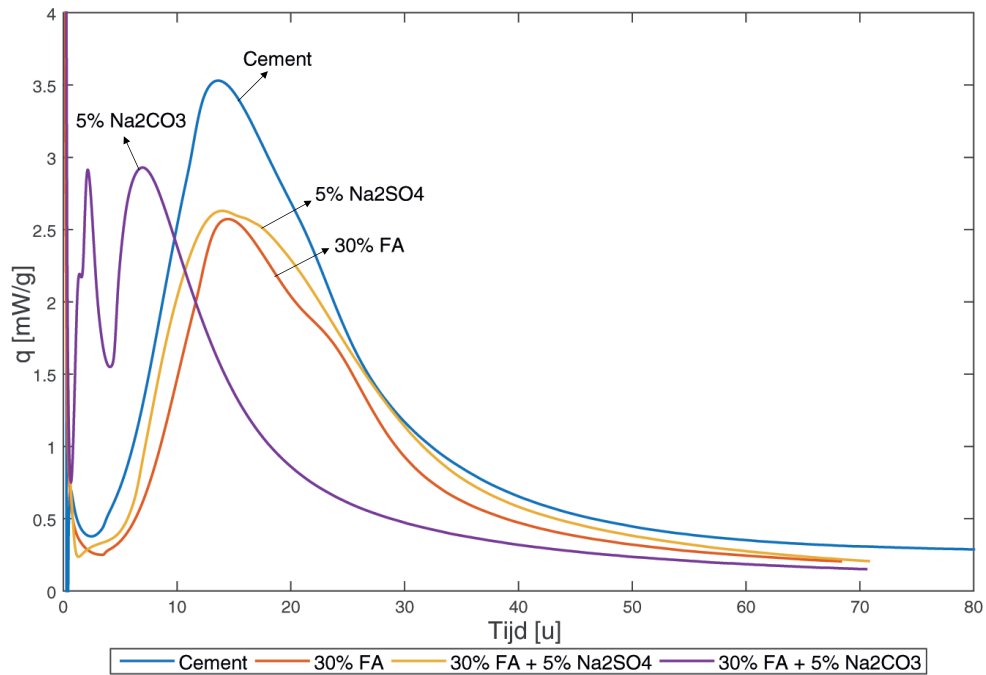


(a) Warmteafgifte van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met 5% Na₂SO₄ en 5% Na₂CO₃.

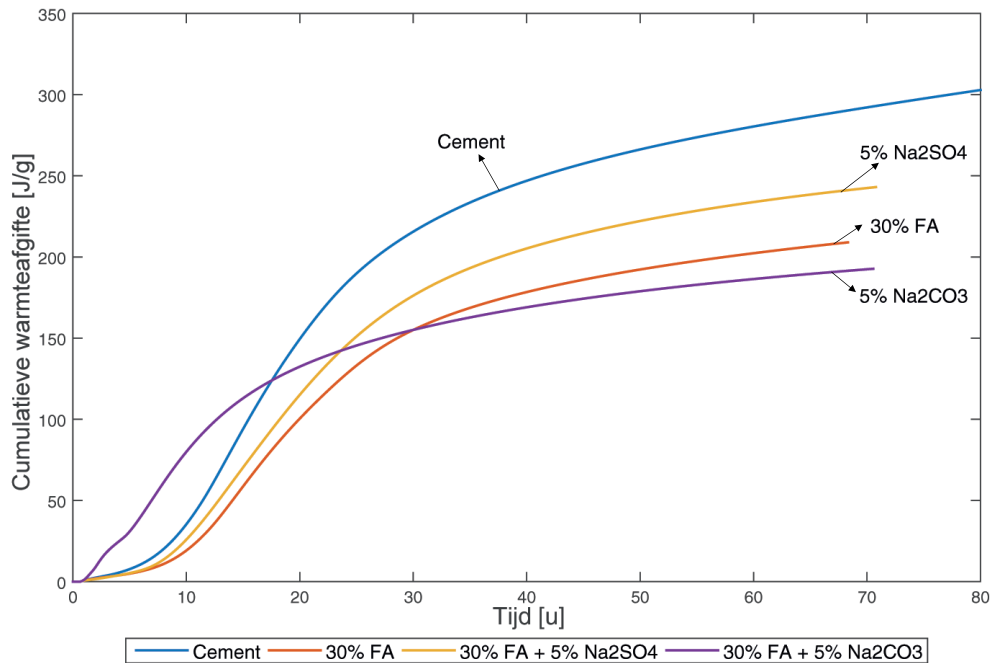


(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met 5% Na₂SO₄ en 5% Na₂CO₃.

Figuur 5.8: Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door BFA12 A&S zonder en met 5% Na₂SO₄ en 5% Na₂CO₃.



(a) Warmteafgifte van cement en 30% vervanging door FA zonder en met 5% Na₂SO₄ en 5% Na₂CO₃.



(b) Cumulatieve warmteafgifte van cement en 30% vervanging door FA zonder en met 5% Na₂SO₄ en 5% Na₂CO₃.

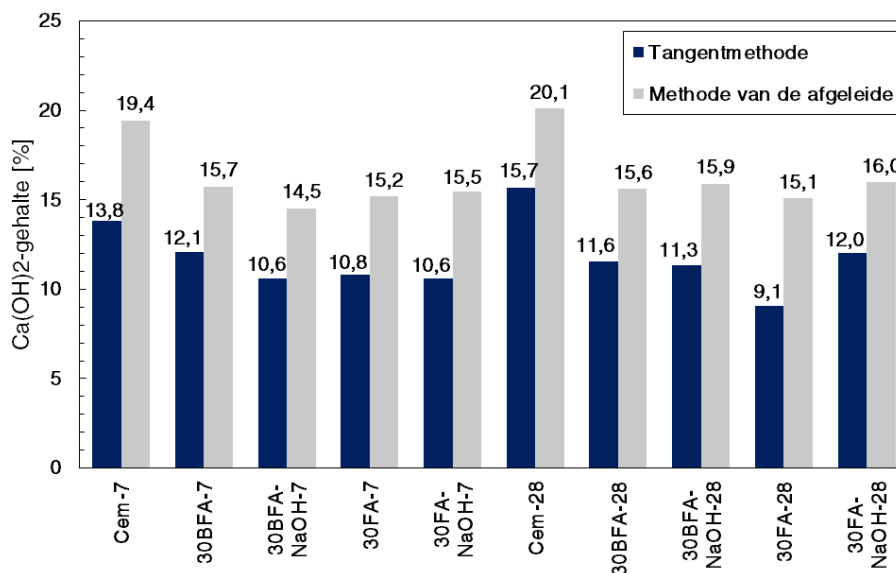
Figuur 5.9: Calorimetrie-curves van cement en 30% vervanging door FA zonder en met 5% Na₂SO₄ en 5% Na₂CO₃.

5.2.2 TGA

Een thermogravimetrische analyse meet het massaverlies bij een temperatuurstijging tot 1000°C. De temperaturen waarbij bepaalde massaverliezen optreden, zijn een indicatie van de aanwezige hydratatieproducten. Eerst volgt een vergelijking van 30% BFA12 A&S met 30% FA en cement. Hierbij wordt voornamelijk gekeken naar de invloed van de puzzolane reactie op de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bepaald met de tangentmethode en methode van de eerste afgeleide. Daarna bespreekt de tweede sectie de gevolgen van de alkalische activator NaOH op de TGA-resultaten. De resultaten worden gegeven voor 30% BFA12 A&S op 7 en 28 dagen en vergeleken met 30% FA.

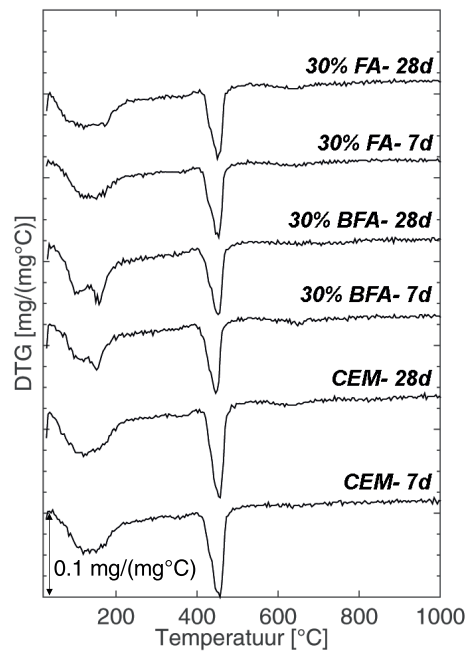
Vergelijking van de vliegassen

Figuur 5.11 toont de DTG-curves voor 30% BFA12 A&S en 30% FA na 7 en 28 dagen. De eerste piek tussen 40°C en 200°C wijst op de aanwezigheid van C-S-H, C-A-H, ettringiet en gips. Door de overlappende decompositietemperaturen zijn deze fases moeilijk van elkaar te onderscheiden. De tweede piek tussen 425°C en 550°C is het gevolg van de dehydratatie van calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Het massaverlies ten gevolge van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is bepaald met de tangentmethode en de methode van de eerste afgeleide. Deze methodes bepalen het massaverlies door de waterverdamping bij decompositie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dit gewichtsverlies wordt vervolgens vermenigvuldigd met een molaire ratio van $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$ om het correcte gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ te bepalen. Figuur 5.10 toont hiervan de resultaten.



Figuur 5.10: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalte in cement, 30% BFA12 A&S, 30% FA zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.

Een vergelijking van de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalten bevestigt de resultaten van Kocaba [81], waar de resultaten van de tangente methode consequent lager lagen. De resultaten van de tangente methode zijn meer realistisch, omdat ze de bijdrage van het massaverlies door C-S-H aftrekken van het massaverlies t.g.v. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [81]. De laatste, kleine piek tussen 600°C en 700°C duidt op de aanwezigheid van carbonaatfases [64, 30, 107], waarvan reeds een hoeveelheid aanwezig was in de vliegassen zelf (Hoofdstuk 4.2). Bestaande literatuur duidt meestal een decompositietemperatuur tussen 650°C en 800°C aan [141, 127, 22, 3]. Andere studies [72, 152, 33] vermelden gelijkaardige decompositietemperaturen als deze studie voor calciet.



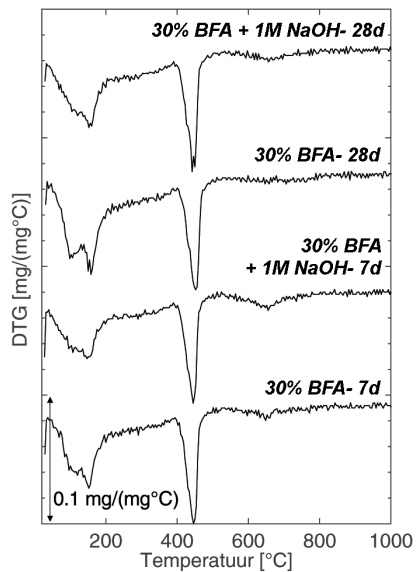
Figuur 5.11: DTG-curves van cement, 30% BFA12 A&S en 30% FA na 7 en 28 dagen.

Na 28 dagen is het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement gestegen van 13.84% tot 15.69% door de toenemende cementshydratatie. De hydratatie zorgt ook voor bijkomende C-S-H, gekenmerkt door een stijging in piek tussen 95°C en 125°C [30]. De biomassavliegas en klasse F vliegas vertonen gelijkaardige veranderingen. In vergelijking met cement is het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de vliegassen lager. Dit is het gevolg van enerzijds minder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -producerende cement en anderzijds de puzzolane reactie. Hierbij reduceert FA het meeste $\text{Ca}(\text{OH})_2$, omdat FA reactiever is dan de biomassavliegas. Dit werd eerder bevestigd door de materiaaleigenschappen (soortelijke oppervlakte en glasachtige fases) en de calorimetrieresultaten. Een bijkomend aspect is de hogere hoeveelheid vrije kalk in BFA12 A&S, die mede voor een kleine stijging van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zorgt. De puzzolane reactie zorgt eveneens voor de vorming van bijkomende C-S-H ($\approx 100^\circ\text{C}$). Bij FA is een algemene stijging van de piek tussen 100 en 200°C wat wijst op een stijging van hydratatieproducten zoals C-S-H, C-A-H, AFt en AFm. Bij BFA is er hoofdzakelijk een stijging in C-S-H ($\approx 100^\circ\text{C}$), AFm en C-A-H (≈ 160 - 200°C)

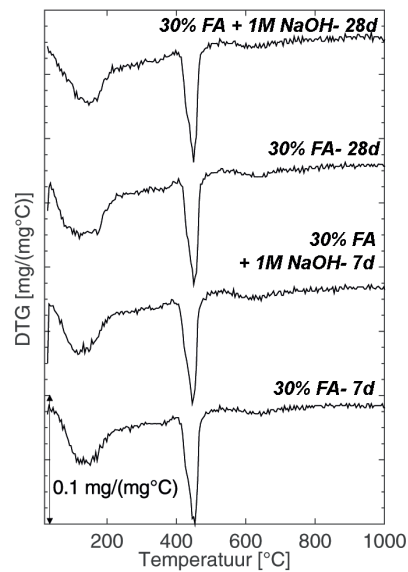
[30].

Alkalische activator

Vervolgens is de invloed van een alkalische activator (1 M NaOH) bekeken. De DTG-curves (Figuur 5.12) tonen de verschillen voor BFA12 A&S. Op 7 dagen is een grotere daling in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalte aanwezig dan op 28 dagen. De alkalische activator verhoogt daarom voornamelijk bij 7 dagen de reactiviteit van de vlieg, maar heeft op lange termijn minder invloed. Op 7 en 28 dagen zorgt de toevoeging van NaOH voor een lichte daling van C-S-H en AFt en grote daling in C-A-H en AFm. Dit kan wijzen op verminderde vorming van hydratatieproducten, maar kan ook het gevolg zijn van de opname van Na in C-S-H. Deze soort hydratatieproducten geeft mogelijk minder water af tijdens verhitting, waardoor het massaverlies lager is ten opzichte van C-S-H. Anderzijds stellen Mota et al. [96] dat de hydratatiegraad van cement daalt in aanwezigheid van NaOH. NaOH verhoogt de aluminaatconcentratie in de oplossing, die de verdere hydratatie van aliet hindert, tenzij er sulfaat aanwezig is [96]. Ook dit werd weergegeven in de cumulatieve calorimetrie curve (Figuur 5.5b) met een daling in cumulatieve warmteafgifte op lange termijn.



Figuur 5.12: DTG-curves van 30% BFA12 A&S zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.



Figuur 5.13: DTG-curves van 30% FA zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.

Figuur 5.13 toont de resultaten van FA met 1 M NaOH met analoge resultaten op 28 dagen. De alkalische activator zorgt niet voor verhoogde consumptie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en er wordt minder C-S-H, C-A-H en AFm geproduceerd. De verschillen zijn echter klein, wat overeenkomt met de cumulatieve calorimetrie curves (Figuur 5.6b). Op 7 dagen heeft de alkalische activator wel een positieve invloed met een stijging van

C-S-H en Aft. Dit bevestigt dat de alkalische activator voornamelijk in de beginfasen een positieve invloed heeft door de cementshydratatie en reactiviteit van de vliegass te versnellen, maar minder op lange termijn.

5.2.3 XRD

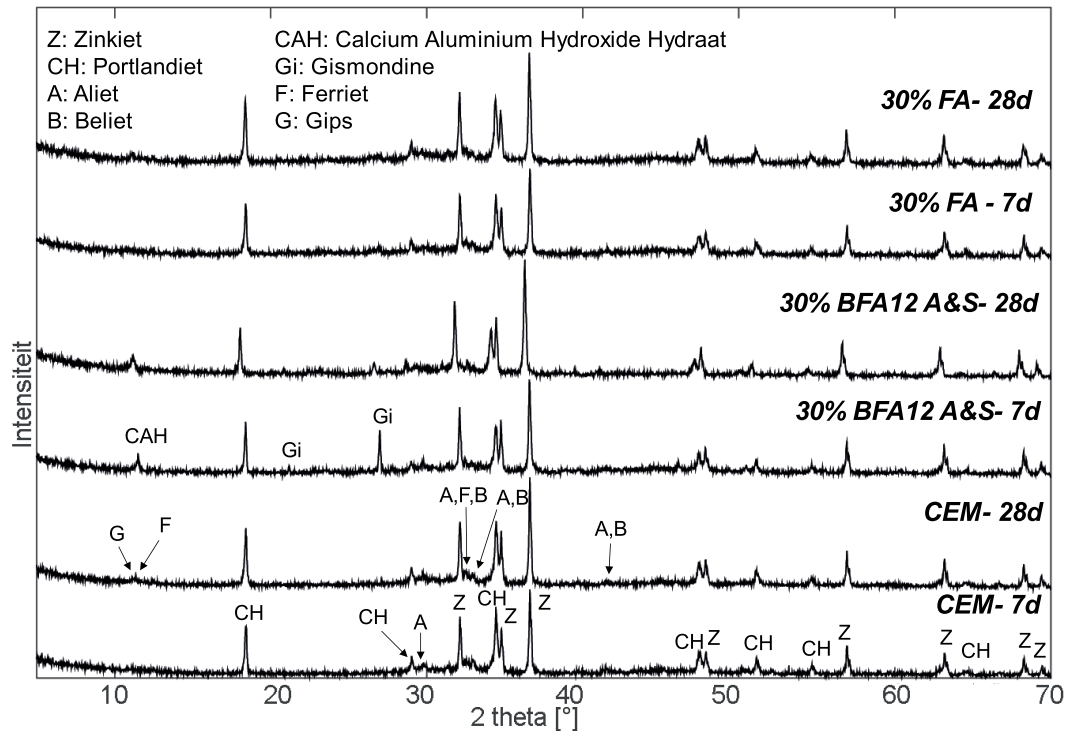
Een laatste testmethode van de hydratatie is een XRD-analyse. Deze methode laat toe de mineralen in de gehydrateerde monsters te bepalen, wat eveneens inzicht geeft over de hydratatieproducten. XRD-resultaten hebben als voornaamste doel identificatie en zijn niet geheel betrouwbaar voor kwantificatie, aangezien de monsters met de hand werden gemalen. Voor een kwantificatie is maling in een McCrone noodzakelijk om preferentiële oriëntatie van de partikels te reduceren. Preferentiële oriëntatie is het gevolg van de vorm van de kristallen, zoals een naaldachtige of plaatachtige vorm. Deze vormen beïnvloeden de relatieve intensiteiten van de pieken. Malen en een reductie in korrelgrootte zijn efficiënte manieren om preferentiële oriëntatie te minimaliseren [37]. Analooq aan TGA vindt eerst een vergelijking van cement en de vliegassen BFA12 A&S en FA plaats. Daarna volgen de resultaten met de toevoeging van de alkalische activator NaOH voor BFA12 A&S en FA op 7 en 28 dagen. Ten slotte worden de XRD-resultaten besproken van een monster BFA12 A&S met 5% Na₂SO₄, waar zouteflorescentie werd waargenomen.

Vergelijking van de vliegassen

Wederom volgt als eerste een vergelijking van de vliegassen in Figuur 5.14. In tegenstelling tot de TGA-resultaten is het gehalte aan Ca(OH)₂ lager bij BFA12 A&S dan bij FA. Bij BFA12 A&S nemen de pieken van Ca(OH)₂ af op 28 dagen ten gevolge van de puzzolane reactie. C-S-H is door de lage kristalliniteit alleen op diffuse zones tussen 28 en 33° en op 50.1° zichtbaar. Helaas overlappen deze pieken met andere fases [80]. Deze fase is te identificeren bij alle mengsels, maar hoofdzakelijk bij 30% FA na 28 dagen.

Het grootste verschil bij BFA12 A&S is de aanwezigheid van C-A-H (Ca₂Al(OH)₇ · 6.5H₂O/0.5(4CaO · Al₂O₃ · 13H₂O) en gismondine (CaAl₂Si₂O₈ · 4H₂O). Het onderzoek van Rajamma et al. [118] vond eveneens C-A-H in gehydrateerde cementpasta's met houtvliegass. Volgens Aubert et al. [12] is dit een reactieproduct van gehleniet en calciumhydroxide. De aanwezigheid van vrije kalk leidt tot de vorming van gismondine. Deze verbindingen vullen de poriën en kunnen zo bijdrage aan sterkteontwikkeling. Aangezien gismondine een verbinding is met siliciumdioxide, veronderstellen Antiohos et al. [6] dat dit een bewijs is van de versnelde oplossing van amorfe silica in vliegass ten gevolge van vrije kalk. Daarnaast is gismondine een mineraal dat vaak voorkomt bij geopolymeren [116, 14]. De toevoeging van een alkalische activator kan daarom meer inzicht geven in de aanwezigheid van gismondine. Na 28 dagen is dit mineraal bijna volledig verdwenen, wat erop wijst dat gismondine een tijdelijk hydratatieproduct is. Dit kan het gevolg zijn van een lichte alkalische activatie door de oplossing van de aanwezige Na₂O en K₂O. Door de

toevoer van Na^+ , verdwijnt de aanwezigheid van gismondine na 7 dagen ter vorming van een (N, C) – A – S – H-gel. De complexe interactie in hybride alkaligeactiveerde cementen werd reeds besproken in Hoofdstuk 2.



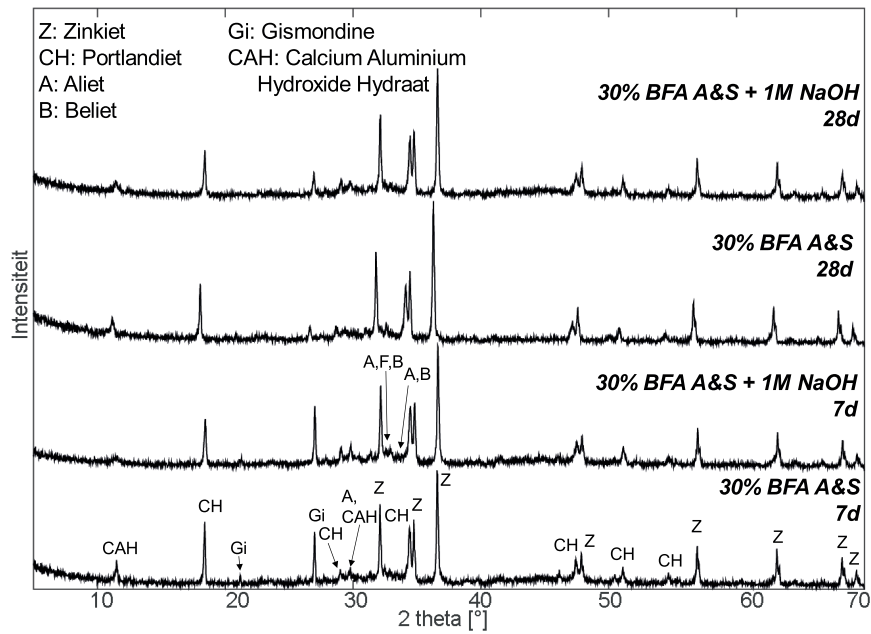
Figuur 5.14: XRD-resultaten van cement, 30% BFA12 A&S en 30% FA na 7 en 28 dagen.

Alkalische activator

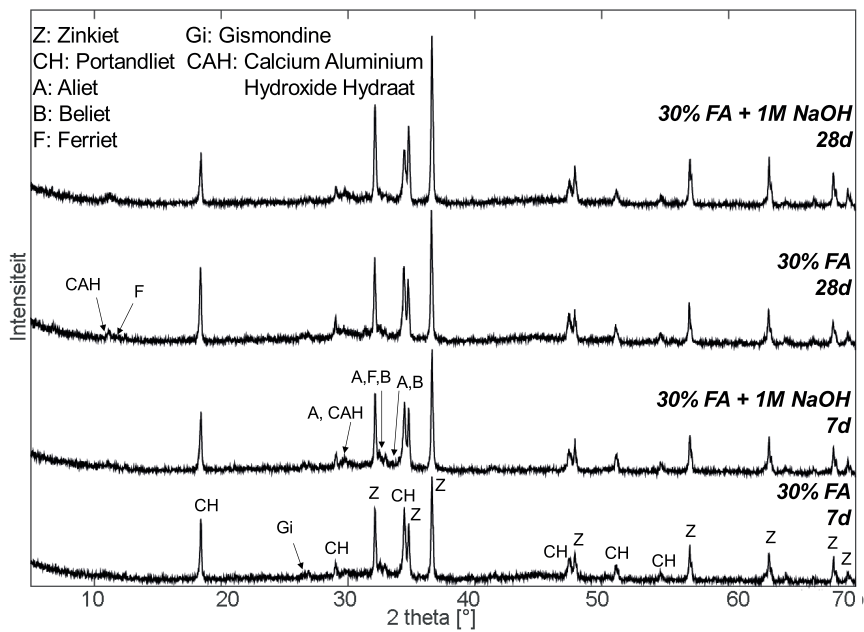
Vervolgens is de invloed van een alkalische activator (1 M NaOH) op de mineralen bekeken. Figuur 5.15 toont de resultaten voor BFA12 A&S. Net zoals bij de TGA-resultaten zijn hier geen grote verschillen waarneembaar in $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bij 7 dagen zijn er zo goed als geen verschillen, buiten een kleine daling in C–A–H. Doordat deze methode niet kwantitatief accuraat is, kan aan kleine verschillen niet met zekerheid een betekenis gegeven worden. Na 28 dagen is er bijna geen verschil in C–A–H tussen de mengsels met en zonder NaOH. Ook bij de toevoeging van NaOH is gismondine gereduceerd na 28 dagen.

Daarnaast werd ook de invloed van een alkalische activator op de mineralen in FA bekeken (Figuur 5.16). Gismondine is hier duidelijk in mindere mate aanwezig en ook NaOH heeft hier weinig invloed op. Deze resultaten bevestigen daarom de theorie van Antiohos et al. [6] dat de vrije kalk een belangrijke factor is. Het belangrijkste gevolg van de alkalische activator is de daling in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en bijhorende stijging in een

C-A-H-fase. Net zoals bij de vergelijking van de vliegassen spreken de XRD-resultaten op dit vlak de TGA-resultaten tegen.

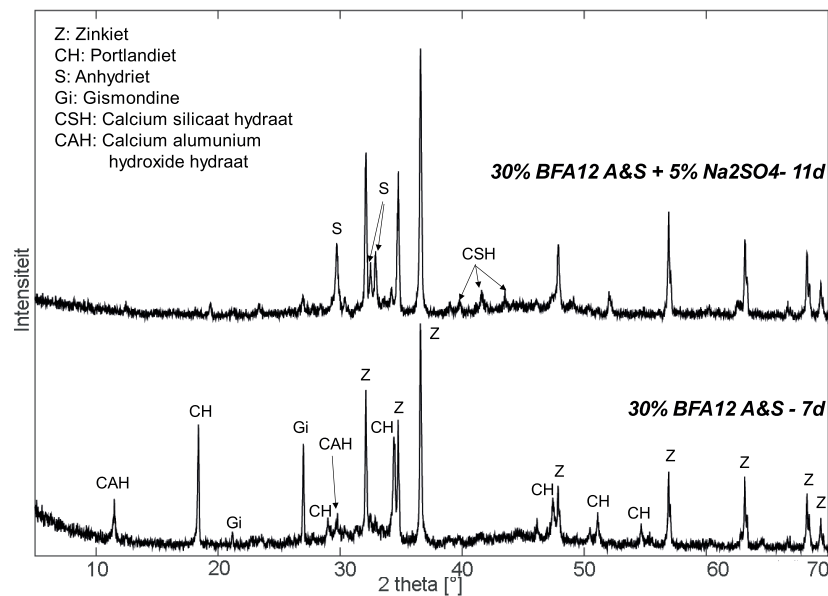


Figuur 5.15: XRD-resultaten van 30% BFA12 A&S zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.



Figuur 5.16: XRD-resultaten van 30% FA zonder en met 1 M NaOH na 7 en 28 dagen.

Ten slotte werd een XRD-analyse uitgevoerd op een monster van 30% BFA12 A&S met 5% Na_2SO_4 na 11 dagen. De reden hiervoor was zoutafzetting op een gehydrateerd cementmengsel tijdens de Vicattest, waar het volgende deel dieper op ingaat. Een monster van de zoutafzetting werd genomen en het niet-gereageerde water werd verwijderd met isopropanol en gedroogd in een oven. De resultaten op Figuur 5.17 bevestigen de aanwezigheid van calciumsulfaat (CaSO_4) ten gevolge van de reactie tussen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Na_2SO_4 . Hierdoor is ook het gehalte aan portlandiet ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) drastisch gedaald. Zoutafzettingen komen typisch voor in de vorm van gips in plaats van anhydriet vanwege de hogere oplosbaarheid. De XRD-resultaten tonen grote hoeveelheden van anhydriet in plaats van gips ten gevolge van de behandeling van het monster. Door de hoge temperaturen in de oven ($40\text{-}50^\circ\text{C}$) converteert de gips in anhydriet bij $\pm 50^\circ\text{C}$ [69, 51].



Figuur 5.17: XRD-resultaten van 30% BFA12 A&S na 7 dagen en 30% BFA12 A&S met 5% Na_2SO_4 na 11 dagen.

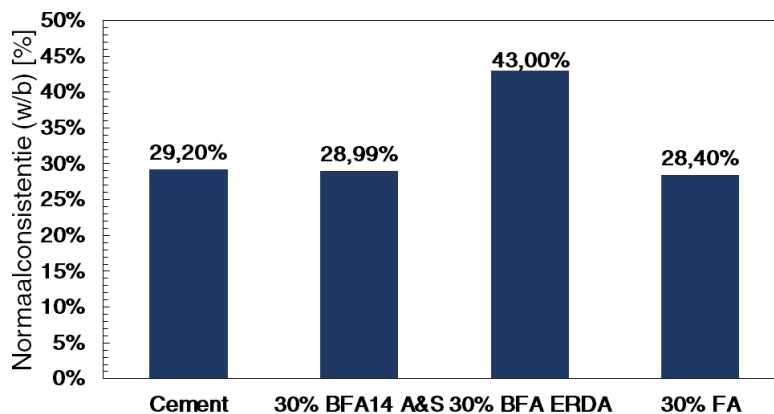
5.3 Testen op cementmengsels

De testen op cementmengsels volgens NBN EN 196-3:1994 zijn uitgevoerd op de materialen cement, BFA14 A&S, BFA ERDA en FA. Door de lagere beschikbaarheid aan BFA12 A&S werd enkel de expansie van dit vlieggas gecontroleerd en vergeleken met BFA14 A&S. Als eerste volgt de bepaling van de normaalconsistentie, die een idee geeft over de benodigde waterhoeveelheid van de vliegassen. De tweede sectie geeft het begin en einde van de binding voor zowel een mengsel met normaalconsistentie als met een vaste w/b-verhouding van 0.45. De laatste sectie bespreekt de expansie van de mengsels. De resultaten van de stabiliteitsproef worden hierbij aangehaald en getoetst aan de limiet uit NBN EN197-1.

Ten slotte wordt een bespreking gegeven van de vroege expansie in de eerste 24 u. Op basis van deze en voorgaande resultaten wordt de oorzaak gezocht en een mogelijke oplossing voorgesteld.

5.3.1 Normaalconsistentie

Voor de testen van de bindingstijd en de expansie dient de normaalconsistentie gekend te zijn. Figuur 5.18 toont de resultaten zonder foutbalken, aangezien één meting met normaalconsistentie voldoende is. Voor cement voldoet een water/bindmiddel-verhouding van 29.20% aan de eis van 6 ± 1 mm afstand tussen sonde en bodemplaat. BFA ERDA heeft de hoogste normaalconsistentie (43.00%) door de grote hoeveelheid organisch materiaal. Onverbrand organisch materiaal heeft een grote adsorptiecapaciteit, waardoor het veel water adsorbeert op de vliegasooppervlakte [141, 135, 119, 118, 26, 84]. Bijkomend heeft BFA ERDA een lage dichtheid ten opzichte van cement, waardoor een groot volume vlieggas wordt toegevoegd bij 30% gewichtspercentage. Bijgevolg dient een groter volume droog materiaal bevochtigd worden. De biomassavlieggas BFA14 A&S heeft bijna geen invloed op het watergehalte (28.99%) en FA leidt tot een kleine reductie (28.40%).



Figuur 5.18: Normaalconsistentie van cement, 30% BFA14 A&S, 30% BFA ERDA en 30% FA.

De volgende verklaring over het verschil in watergehalte is gebaseerd op Wang et al. [151]. Zij stellen dat de hoeveelheid mengwater de som is van poriënwater, een geadsorbeerde waterlaag en een vrije waterlaag. Het poriënwater of vulwater is het deel dat de holtes tussen de vaste korrels vult na toevoeging van mengwater. Een ander deel van het water vormt een waterlaag op de oppervlakte van de korrels. Door de adsorptie van watermoleculen op het korreloppervlak, zal de korrel het water dat zich dicht tegen het oppervlak bevindt, verhinderen vrij te bewegen. Dit is de geadsorbeerde waterlaag. Ondanks de losse binding is het niet in staat om met het nog niet gebonden cement te reageren [85]. De waterlaag die niet gehinderd wordt door de korrel is de vrije waterlaag. Alleen die laag draagt bij aan de fluiditeit [151].

De drie waterlagen zijn afhankelijk van de vliegaseigenschappen. De hoeveelheid vulwater hangt af van de dichtheid waarmee de korrels zijn opgestapeld. Hoe dichter de opstapeling, hoe minder vulwater aanwezig is. De hoeveelheid geadsorbeerde waterlaag is afhankelijk van de soortelijke oppervlakte en oppervlakte-eigenschappen van de korrels. Het is meer bepaald het product van de soortelijke oppervlakte en de dikte van de geadsorbeerde laag, beïnvloed door de wateraffiniteit. De dikte van de vrije waterlaag wordt bepaald door de hoeveelheid vrije waterlaag en de soortelijke oppervlakte van de korrels. Voor dezelfde hoeveelheid vrije waterlaag, is de laag namelijk dunner bij een groter specifiek oppervlak. Aangezien vliegas verschilt van cement in korrelgrootte, soortelijke oppervlakte en korrelvorm zal de verdeling van het water veranderen en zo een morfologisch effect hebben op de fluiditeit van verse cementmengsels [135, 26].

In het algemeen vermindert vliegas het watergehalte omwille van zijn fijnheid en sferische vorm. De hoeveelheid vulwater vermindert, omdat hij door zijn kleine korrelgrootte de holtes tussen de cementkorrels vult met vliegas in plaats van water. Vliegassen hebben daarnaast meestal een sferische vorm met een glad oppervlak dat eveneens de bewerkbaarheid verhoogt [135, 26]. Dit noemen Wang et al. [151] de 'smerende rol' van vliegas. Omwille van de hoge soortelijke oppervlakte in vergelijking met cement, stijgt echter de hoeveelheid aan geadsorbeerde waterlagen op het oppervlak [135]. Ook een verhoogde wateraffiniteit, bijvoorbeeld door een hoog gehalte aan onverbrande koolstof, kan de hoeveelheid geadsorbeerd water verhogen [117].

Het resulterende morfologisch effect is een combinatie van bovengenoemde fenomenen. Een grof vliegas met een lage soortelijke oppervlakte, zoals houtvliegas, verhoogt niet de hoeveelheid geadsorbeerd water aan zijn oppervlakte, maar hij kan het watergehalte ook niet verder reduceren omdat hij de holtes tussen cementkorrels niet voldoende kan vullen en een slechte smerende rol heeft. De houtvliegas BFA14 A&S heeft een lagere soortelijke oppervlakte van $1286 \text{ cm}^2/\text{g}$ ten opzichte van cement $3510 \text{ cm}^2/\text{g}$. Dit resulteert in een kleine, maar verwaarloosbare daling in watergehalte. Een fijner, sferisch vliegas zoals poederkoolvliegas is effectiever in de reductie van het watergehalte omdat hij het vulwater reduceert en omwille van de sterke smerende rol die de bewerkbaarheid doet stijgen. Een tegenwerkend effect doet zich voor door de hoge soortelijke oppervlakte ($5714 \text{ cm}^2/\text{g}$) die meer water adsorbeert. De daling in watergehalte stijgt echter tot een bepaalde hoeveelheid vliegas. Wanneer het vliegasgehalte te hoog is, wordt het vuleffect te sterk tegengewerkt door de verhoogde adsorptie. Een andere mogelijkheid om de bewerkbaarheid te verhogen is superplastificeerder toevoegen, die de korreloppervlaktes waterafstotend maakt en zo het geadsorbeerde water verlaagt [135]. Dit is echter geen efficiënte oplossing voor BFA ERDA, omdat onverbrand organisch materiaal eveneens de superplastificeerder zal adsorberen. Daarom is een reductie in onverbrand organisch materiaal noodzakelijk om een goede bewerkbaarheid te bekomen.

5.3.2 Begin en einde van binding

Het begin en einde van de binding zijn getest voor mengsels met standaardconsistentie en een w/b-ratio van 0.45. Tabel 5.1 geeft de resultaten weer voor cement, 30% BFA14 A&S, 30% BFA14 A&S met 1 M NaOH en 30% FA. De binding start het eerste bij cement omwille van de snellere hydratatie, wat overeenkomt met de resultaten uit de calorimetrie. Het mengsel begint te binden vanaf 207 min (3.5 u) en eindigt op 274 min (4.5 u). Dit voldoet aan de minimale eis van 45 min op het begin van de binding volgens NBN EN 197-1.

Een verhoging van de w/b-verhouding tot 0.45 leidt tot een vertraagde binding. Bij een hogere w/b-factor vergroot namelijk de afstand tussen de cementkorrels zodat het langer duurt om een doorlopende microstructuur van hydratatieproducten te vormen [85]. Deze invloed is duidelijk zichtbaar in de bindingstijd van 30% BFA14 A&S. Bij w/b=0.45 was het mengsel nog niet gebonden na 1000 min, terwijl de binding bij w/b=0.29 reeds start op 352 min (5u50min). De binding start later dan cement omwille van de vertraagde reactie, wat eveneens werd weergegeven door de calorimetrieresultaten. De start van de binding valt bijna geheel samen met het einde van de inductieperiode op de calorimetrie-curves. Het einde van de binding is niet waargenomen tijdens de metingen, maar is op basis van extrapolatie geschat op ongeveer 600 min.

De toevoeging van NaOH leidt tot een verwaarloosbare versnelling van de binding. BFA14 A&S reageert ten opzichte van BFA12 A&S veel sneller. Daarom zorgt de toevoeging van NaOH niet tot een grote versnelling, wat ook het geval was bij 30% FA in de calorimetrie. De resultaten van 30% BFA14 A&S zijn bovendien beïnvloed door de grote expansie die tijdens de Vicat-test optrad. Hierdoor bevindt de naald zich steeds in het mengsel. De volgende sectie over expansie bespreekt de oorzaken en geeft enkele figuren weer van de expansie tijdens de Vicat-test. Tot slot bevestigen de Vicat-testen dat 30% FA het snelste reageert en bindt van de vliegassen. De binding start op 307 min (5u7min) en eindigt op 510 min (8.5 u).

Tabel 5.1: Begin en einde van de binding van cement, 30% BFA14 A&S zonder en met 1 M NaOH en 30% FA.

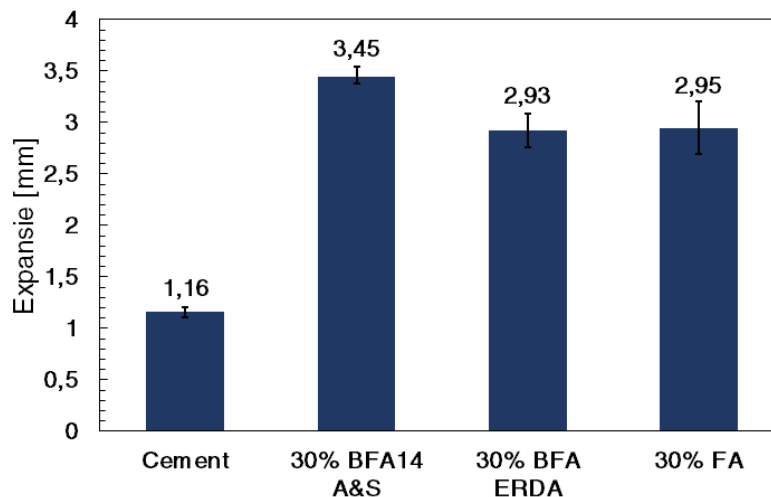
		Begin [min]	Einde [min]
Cement	w/b=0.29	207	274
	w/b=0.45	352	457
30% BFA14 A&S	w/b=0.29	476	(600)
	w/b=0.45	>1000	>1000
30% BFA14 A&S + 1 M NaOH	w/b=0.32	473	559
30% FA	w/b=0.29	307	510

5.3.3 Expansie

Stabiliteitsproef

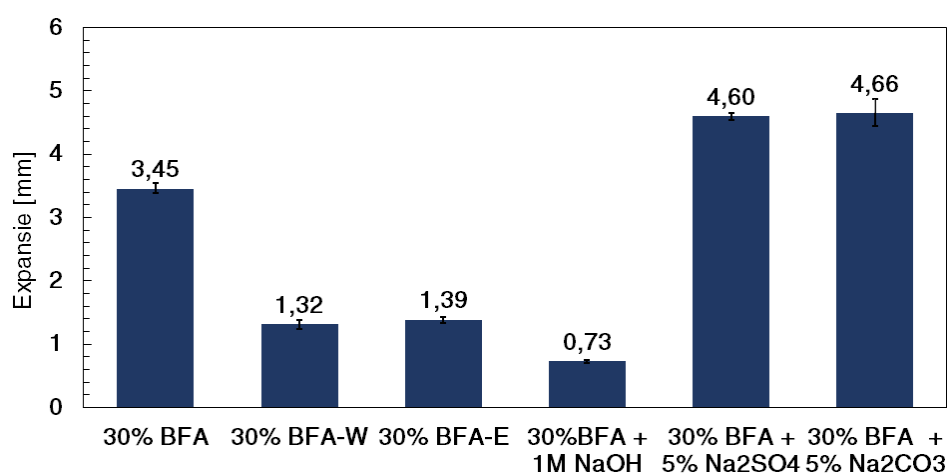
De stabiliteitsproef controleert de expansie ten gevolge van vrije kalk. Volgens Deng et al. [38] veroorzaakt vrije kalk een uitgestelde expansie van cementmengsels en beton door kalkhydratatie met de vorming van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De groei van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kristallen oefent een kracht uit op de omringende cementpasta en veroorzaakt hierbij expansie. De ontwikkeling van expansie door kalkhydratatie is voornamelijk afhankelijk van de beperkende omgeving en de expansiekracht [24, 38]. Een grote expansie komt overeen met weinig weerstand van de omgeving of een grote expansiekracht. De beperking vanuit de omgeving is de trekkracht van het cementmengsel. Bij lage hoeveelheden vrije kalk (2%) in het cementmengsel verlaagt vliegask de expansie. Hij verlaagt de OH^- -concentratie in de oplossing in de poriën vanwege de puzzolane reactie en bovendien reageert vliegask met $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zodat de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ van cement- en vrije kalkhydratatie daalt. De puzzolane reactie treedt traag op, waardoor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ komend van de vrije kalk in de vroege stadia nog niet verdwenen is. Bij hogere hoeveelheden kalk (5%) treedt er een stijging op ten opzichte van cement [38].

Vliegask verlaagt de initiële sterkte zodat het cementmengsel niet voldoende weerstand kan bieden tegen de verhoogde expansiekracht [38]. In het geval van biomassavliegask verhoogt de totale hoeveelheid vrije kalk en zorgt de trage puzzolane reactie dat initieel niet voldoende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verdwenen is en de sterkte laag is. Hierdoor is de expansie groter in vergelijking met cement, maar nog voldoende laag volgens de normen (Figuur 5.19). Een bijkomende reden voor expansie is de oxidatie van metallisch aluminium, waar deze paragraaf later op ingaat. Ook klasse F vliegask vertoont een hogere expansie dan cement, omdat na 1 dag nog niet voldoende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is weggereageerd in de puzzolane reactie. De metingen waarop Figuur 5.19 gebaseerd is, bevinden zich in Bijlage C.1.



Figuur 5.19: Expansie van cement, 30% BFA14 A&S, 30% BFA ERDA en 30% FA.

De vorming van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bij hydratatie van cementklinkermineralen veroorzaakt geen noemenswaardige expansie in vergelijking met de kalkhydratatie. Dit verschil is te wijten aan de karakteristieken van het gevormde $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cementhydratatie zorgt voor een verspreide vorming van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en vult de porieholtes op. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ van kalkhydratatie is verzameld in nauwe regio's bij de kalkkorreloppervlakte. De verzamelde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kristallen komen in contact met de overige hydratatieproducten en een expansiekracht bouwt zich op. Als de poriënoplossing een hoge concentratie aan OH^- -ionen bevat, dan vullen de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kristallen de interfacezone op tussen de kalk en de hydratatieproducten en veroorzaken veel expansie. Als de alkaliteit van de poriënoplossing laag is, dan zullen sommige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kristallen van kalkhydratatie zich vormen in de porieruimte omwille van de lange migratieafstand van de Ca^{2+} -ionen. Dit zorgt voor een daling in expansie [38, 24].



Figuur 5.20: Expansie van 30% BFA14 A&S, 30% gewassen BFA14-W A&S, 30% gewassen BFA14-E A&S, 30% BFA14 A&S met 1 M NaOH, 5% Na_2SO_4 en 5% Na_2CO_3 .

Figuur 5.20 geeft de invloed van de chemische activatoren weer, gebaseerd op de metingen in Bijlage C.1. Deze resultaten geven een vertekend beeld van de expansie, aangezien reeds veel zwellingsoptrad in de eerste 24 u. Volgens de stabiliteitsproef heeft 30% BFA met 1 M NaOH de minste expansie, terwijl hier veel zwellings werd waargenomen. Figuur 5.21 toont de monsters met en zonder 1 M NaOH na 24 u in een waterbad. De expansie was zodanig hoog dat er mengsel uit de vorm is gezwollen. De meting van de stabiliteitsproef start pas hierna, waardoor de resultaten voor BFA14 A&S met 1 M NaOH een vertekend beeld van de werkelijke zwellings geeft. Deng et al. [38] bevestigen dat de toevoeging van alkali een stijging in expansie veroorzaakt. Alkaliën dragen bij aan de expansiekracht door het verhogen van de OH^- -concentratie in de poriënoplossing. Alkali dringt Ca^{2+} -ionen dicht tegen de kalkkorrels, waardoor een supersaturatie aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ontstaat met een gegroepeerde vorming van fijne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en zo een verhoogde expansie. Hoe hoger de OH^- -concentratie, hoe groter de expansiekracht [38].



Figuur 5.21: Stabiliteitsproef op 30% BFA14 A&S (links) en 30% BFA14 A&S (rechts) met 1 M NaOH.



Figuur 5.22: Stabiliteitsproef op 30% gewassen BFA14-W A&S (links) en BFA14-E A&S (rechts).

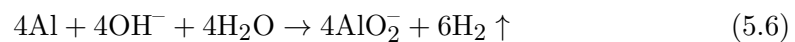
Analoog blijkt uit de stabiliteitsproef dat BFA14-W A&S minder zwelling ondergaat dan BFA14-E A&S, terwijl Figuur 5.22 het tegendeel toont. Het is daarom van belang om de resultaten van de stabiliteitsproef niet voor de gehele expansie te veralgemenen, maar de zwelling in de eerste 24 u apart te onderzoeken. Hier gaan de volgende secties dieper op in met een vergelijking van de expansie na 24 u in een Vicatvorm.

Vergelijking van de vliegassen

Een vergelijking van de vliegassen in Figuur 5.23, 5.24, 5.25 en 5.26 geeft weer dat cement, klasse F vliegias en BFA ERDA geen zwelling ondervinden. Enkel de biomassavliegassen van A&S ondergaan expansie in de eerste 24 u. Dit doet zich voor zowel bij BFA12 A&S als BFA14 A&S. Een verklaring voor de zwelling wordt daarom gezocht in de specifieke samenstelling van deze biomassavliegassen. Vroege expansie is een probleem dat ook vaak bij MSWI (municipal solid waste incineration) bodemassen voorkomt. De volgende drie belangrijke fenomenen zijn hierbij een mogelijke basis [111, 63, 19].

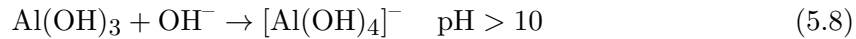
Oxidatie van metallisch aluminium

Bij hoge pH (>10) lost aluminium op met de uitstoot van waterstof:



De geproduceerde waterstof is een gas in het verhardende mengsel. Hierdoor ontstaat een netwerk van bellen dat expansie, een reductie in sterkte en een verhoogde permeabiliteit veroorzaken [19].

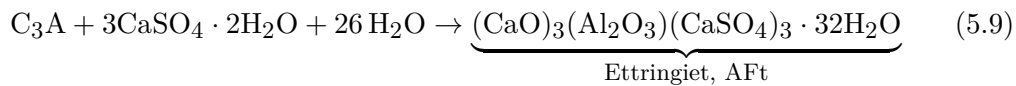
Wanneer de pH daalt tot 9-10 vormt er een aluminiumhydroxide gel:



Bij hoge pH kan $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ reageren met SO_4^{2-} en Ca^{2+} tot ettringiet. De vorming van H_2 -gas, $\text{Al}(\text{OH})_3$ en ettringiet oefent expansieve krachten uit op de structuur die scheuren creëren tijdens hydratatie. Een reductie van het Al-gehalte leidt tot een reductie van zwelling [121].

Interne sulfaataanval

De interne sulfaataanval is het gevolg van hoge sulfaatconcentraties. Zowel de vorming van gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) als ettringiet zorgt voor een zwelling:



Hydratatie van kalk en magnesiumoxide

De vrije calcium- en magnesiumoxide veroorzaken instabiliteit bij hun transformatie naar hydroxide:



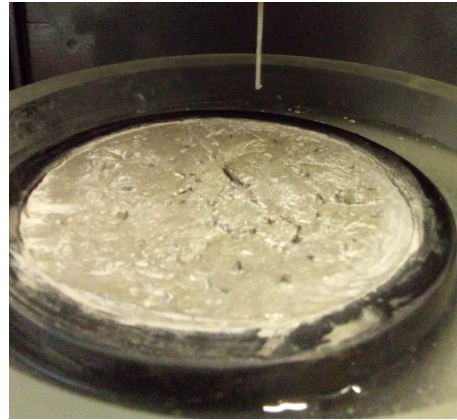
De samenstelling van BFA12 A&S en BFA14 A&S is gekarakteriseerd door hoge hoeveelheden metallisch aluminium, SO_3 en vrije kalk. Bovenstaande theorieën zijn bijgevolg mogelijk. Hiervan zijn de eerste twee het belangrijkste. De zwelling ten gevolge van kalk is minder uitgesproken en doet zich pas na 24 u voor [111]. Bovendien is BFA ERDA niet gekenmerkt door vroege expansie, terwijl dit vliegias eveneens een grote hoeveelheid vrije kalk bezit. De zwelling wordt verder onderzocht door de invloed van het wassen en chemische activatoren te bekijken.



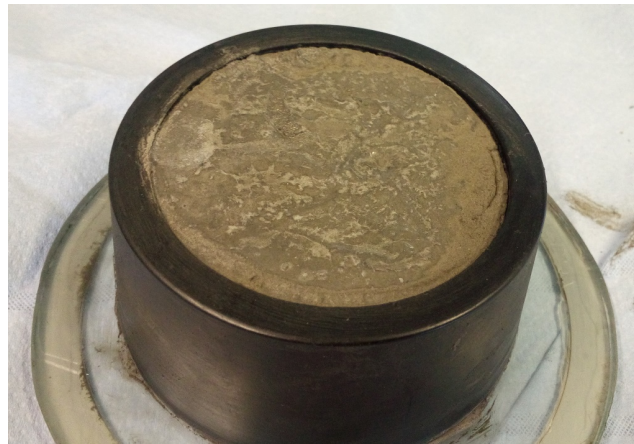
Figuur 5.23: Expansie van cement, 15% BFA12 A&S en 30% BFA12 A&S na 1 dag.



Figuur 5.24: Expansie van 30% BFA14 A&S na 9u30.



Figuur 5.25: Expansie van 30% FA na 1 dag.



Figuur 5.26: Expansie van 30% BFA ERDA na 1 dag.

Gewassen vliegas

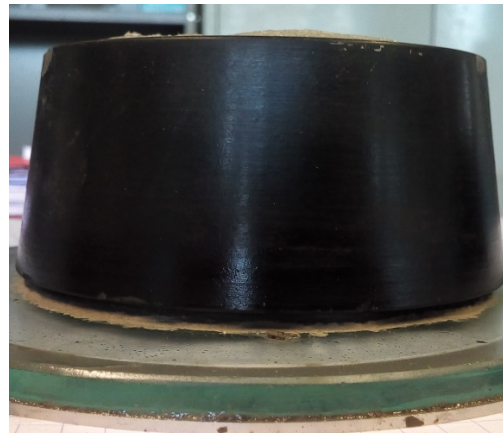
Het wassen van de vliegas is noodzakelijk om te voldoen aan het maximale chloorgehalte volgens norm NBN EN197-1. De invloed op de expansie is weergegeven op Figuur 5.27a voor een droging in de oven en op Figuur 5.27b voor een droging met ethanol. Beide wasmethodes reduceerden de zwelling, waarbij de methode met ethanol het meest succesvol was. Door het weggewassen van Al treedt minder expansie op ten gevolge van oxidatie. Een mogelijke verklaring is dat de wasmethode met ethanol met meer water was gewassen, waardoor meer Al is weggewassen. Een andere oorzaak is dat de hoge temperaturen (105°C) in de oven een ander invloed hadden op de samenstelling van de vliegas dan een droging met ethanol.

Naast de oxidatie van Al, kan ook een hoog sulfaatgehalte leiden tot zwellings. Op de totale hoeveelheid SO_3 had het wassen weinig invloed en er werden dus geen sulfaationen weggevoerd. Tijdens het wassen kan wel reeds op voorhand de vorming van expanderende gips gebeuren. Bij hoge temperaturen ($40\text{-}60^\circ\text{C}$) zoals in BFA14-W A&S converteert gips terug naar anhydriet [51, 69]. Dit verklaart waarom er weinig verschil is in de XRD-resultaten (Bijlage A.2) en waarom er nog steeds expansie optreedt bij BFA14-W A&S. Bij BFA14-E A&S treedt de conversie van anhydriet naar gips niet op en bijgevolg is er geen expansie ten gevolge van gipsvorming.

Samengevat leiden Al en SO_3 beiden tot een expansie. Aluminium werd gereduceerd bij de twee wasmethodes, maar het anhydrietgehalte enkel bij BFA14-E A&S. Daardoor vindt in BFA14-W A&S nog een kleine expansie plaats ten gevolge van gipsvorming, terwijl bij BFA14-E A&S alle expansie is verdwenen.



(a) 30% gewassen BFA14-W A&S.

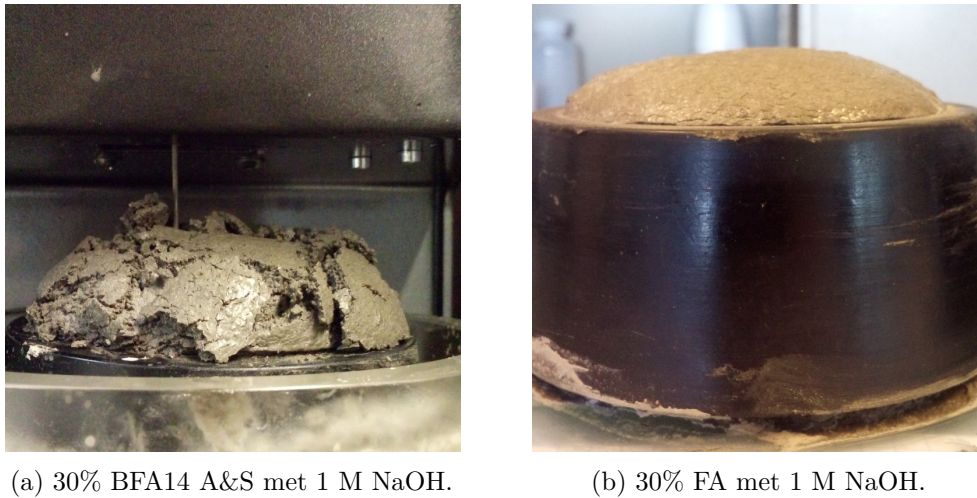


(b) 30% gewassen BFA14-E A&S.

Figuur 5.27: Expansie van gewassen vliegas BFA14 A&S na 1 dag.

Alkalische activator

De toevoeging van de alkalische activator NaOH leidt tot een verhoogde zwellings bij zowel BFA14 A&S (Figuur 5.28a) als FA (Figuur 5.28b). Zoals reeds vermeld bij de stabiliteitsproef leidt een alkalische activator ook bij een cementmengsel tot zwellings. De oorzaak ligt daarom niet bij de samenstelling van de vliegas zelf. De biomassavliegas BFA14 A&S toont in vergelijking met FA wel een verhoogde zwellings. De oplosbaarheid van gips stijgt, waardoor meer ettringiet gevormd kan worden.



Figuur 5.28: Expansie van 30% BFA14 A&S en 30% FA met 1 M NaOH na 1 dag.

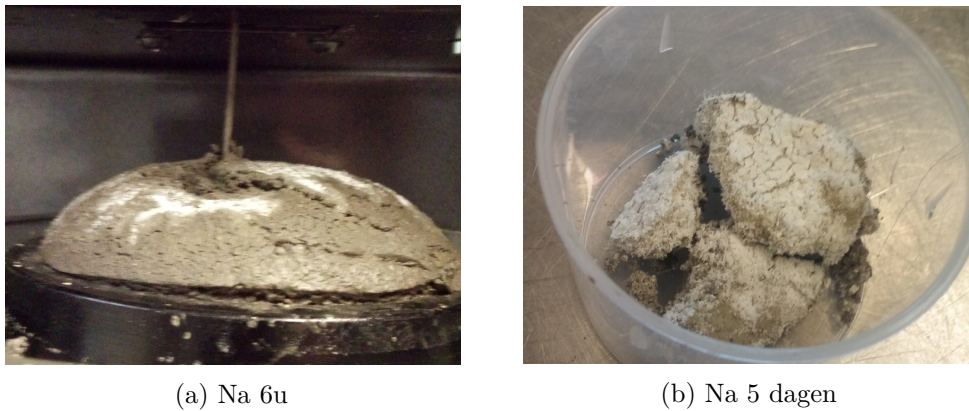
Natriumsulfaat- en natriumcarbonaat

De toevoeging van natriumsulfaat zorgde voor een verhoogde expansie met zouteflorescentie (Figuur 5.29a en 5.29b). Eerst volgt de verklaring voor de expansie, waarna vervolgens een korte bespreking over zouteflorescentie volgt.

De toevoeging van Na_2SO_4 verhoogt de grote hoeveelheid sulfaationen die reeds in BFA A&S aanwezig is. Hierdoor ontstaat een interne sulfaataanval in het mengsel. Intern wijst erop dat hoge hoeveelheden sulfaat reeds aanwezig zijn in het cementmengsel bij mengen, terwijl externe sulfaataanval verwijst naar externe sulfaatbronnen (vb. rioleringen en grondwater) [102]. Bij interne sulfaataanvallen kan de bijhorende expansie aan twee reacties worden toegewezen. Een eerste, veel aangenomen theorie is de reactie van sulfaationen met C_3A tot ettringiet met een volumetoename die resulteert in expansie en bijgevolg scheuren.

Daarnaast is er nog een tweede theorie dat de reactie van sulfaationen met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tot gips eveneens expansie veroorzaakt. Een toename van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tijdens cementhydratatie leidt tot de vorming van grote hoeveelheden gips en schade [144]. Deze theorie werd ontwikkeld op basis van experimenten waar expansie optrad ondanks de afwezigheid van C_3A of ettringiet [32].

De XRD-resultaten toonden grote hoeveelheden van anhydriet, afkomstig van gips door verhitting van het mengsel, en slechts verwaarloosbare hoeveelheden ettringiet. Ook komt het tijdstip van expansie en zoutvorming overeen met het einde van de inductieperiode. Dit is het moment waarop grote hoeveelheden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aanwezig zijn en bijgevolg veel calciumsulfaat gevormd kan worden. Uitgestelde ettringietvorming doet zich pas in latere stadia voor. Daarom is de expansie het gevolg van grote hoeveelheden gipsformatie in plaats van uitgestelde ettringietvorming.



Figuur 5.29: Expansie van 30% BFA14 A&S met 5% Na_2SO_4 .

Als gevolg van de grote concentraties gips ontstond zoutefflorescentie. Efflorescentie is de groei van kristallen op het oppervlak ten gevolge van evaporatie van een geconcentreerde oplossing. Dit fenomeen komt typisch voor bij mortel en bakstenen en betonnen gevels. Door de hoge oplosbaarheid van gips, bereikt het zout gemakkelijk het oppervlak via vochttransport [29]. De XRD-resultaten bevestigen dat deze zouten bestaan uit gips, waarbij de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ drastisch gedaald is ten gevolge van de reactie met sulfaationen.

Natriumcarbonaat reduceerde de expansie van 30% BFA14 A&S zoals weergegeven op Figuur 5.30. Na_2CO_3 reageert met CaSO_4 tot calciet CaCO_3 en het zeer oplosbare Na_2SO_4 . Hierdoor daalt de hoeveelheid calciumsulfaat en de bijhorende gipsvorming en expansie. Er is echter nog steeds een hoeveelheid metallisch aluminium aanwezig. Deze veroorzaakt geen expansie, omdat Na_2CO_3 bij het mengen voor een hoge pH zorgt en zo oxidatie van Al kan plaatsvinden voor het mengsel bindt.



Figuur 5.30: Expansie van 30% BFA14 A&S met 5% Na_2CO_3 na 1 dag.

Voorgestelde oplossing

Om de vroege expansie te elimineren moet de oplossing twee aspecten reduceren: het metallisch aluminium en het hoge sulfaatgehalte. Een eerste oplossing was een wasmethode waarbij de vliegwas werd gewassen en gedroogd met ethanol. Het wassen loste het aluminium op en vormde de gips reeds voor het eigenlijke mengen. Op grote schaal is deze methode niet haalbaar door de noodzakelijke droging in ethanol.

Een tweede oplossing is de toevoeging van Na_2CO_3 . Wassen met Na_2CO_3 werd reeds succesvol toegepast door Aubert et al. [12] en Saikia et al. [122] op MSWI assen. Bij het wassen met bijvoorbeeld 0.25 M Na_2CO_3 -oplossing vinden de volgende processen plaats:

- Na_2CO_3 leidt tot een voldoende stijging in pH tijdens het wassen, zodat het metallisch aluminium kan oplossen en wegwassen;
- Na_2CO_3 reageert met CaSO_4 tot oplosbare Na_2SO_4 en tot calciet CaCO_3 . Bijgevolg worden ook de sulfaationen weggewassen.

Naar duurzaamheid toe is het beter eveneens de sulfaationen weg te wassen om uitgestelde ettringietvorming te voorkomen. Bovendien kan hierdoor ook aan de limiet op SO_3 uit NBN EN 197-1 en NBN EN450-1 voldaan worden. Zowel Aubert et al. [12] als Saikia et al. [122] toonden resultaten waarbij de expansie geëlimineerd was na het wassen.

Expansieve cementen in de praktijk

Expansieve cementen zorgen voor een volumetoename in het hydratatieproces waardoor mortel of beton niet krimpt, maar in zekere mate zwelt. Daardoor lost het de tekortkomingen van beton op dat krimpt tijdens het hydratatieproces met scheuren als gevolg. De belangrijkste onderverdelingen hierin zijn silicaat-, aluminaat-, sulfoaluminaat- en calciumaluminoferriettypes [159]:

- Silicaat expansief cement is een mengsel van aluminaatcement en gips, gebaseerd op Portlandcement. Het controleren van de expansie gebeurt door het gehalte aan deze componenten te regelen.
- Aluminaat expansief cement is het resultaat van aluminaatcementklinker die gemalen wordt met dihydraatgips.
- Aluminoferriet expansief cement is gemaakt op basis van watervrij calciumsulfoaluminaat, dicalciumsilicaat en gips.
- Sulfoaluminaat is ten slotte een combinatie van een ijzerfase, waterrij calciumsulfoaluminaat, dicalciumsilicaat en gips.

Het zwellingsmechanisme is het resultaat van ettringietvorming in de cementpasta. De binding van silicaattypes is relatief traag, terwijl die van aluminaat snel is.

De biomassavliegas-cementpasta's vertonen een gelijkaardige samenstelling door het hoge gehalte aan aluminaat en calciumsulfaat. Expansieve cementen kunnen gebruikt worden voor de compensatie van krimp in beton, structuurverbindingen, de versteviging en herstelling van betonnen structuren en tegen lekken [159].

In de praktijk kent vliegas ook een toepassing als bindmiddel en/of aggregaat bij de productie van cellenbeton. Cellenbeton bevat door zwelling luchtporiën die zorgen voor efficiënte thermisch isolerende eigenschappen [126]. Het bezit ook goede brandwerende eigenschappen en kan weerstaan aan temperaturen tot 800°C [120]. De productie van cellenbeton is gekenmerkt door drie processen. Er vindt eerst een 'beluchttingsfase' plaats waarin het mengsel zwelt tot een stabiele, cellulaire massa. Na het opstijven van de massa en als voldoende sterkte is bereikt, wordt de massa in individuele eenheden gesneden. Ten slotte bevordert autoclaveren op verhoogde temperaturen de hydrothermische reactie die leidt tot een stabiele intercellulaire matrix met hoge sterkte [126].

Er bestaan twee methodes om de beluchttingsfase te realiseren: een luchtbelvormmethode (gasbeton) en een schuimmethode (schuimbeton). Gasbeton wordt geproduceerd door gasvormende chemicaliën aan de cementmortel toe te voegen tijdens de vloeibare fase. De chemicaliën zorgen voor een toename in volume en wanneer het gas verdwijnt, is een open poriënstructuur het resultaat. Aluminiumpoeder is hierbij de meest gebruikte gasvormer. De efficiëntie is afhankelijk van de fijnheid, de zuiverheid en de alkaliteit van cement. Voor Portlandcementen met lage alkaliteit wordt NaOH of kalk toegevoegd om voldoende alkali te voorzien. Een tweede methode is de schuimmethode die meer economisch is. De poriën worden gecreëerd door schuimvormende toevoegsels zoals detergenten of zeep [97].

De poriënstructuur heeft een grote invloed op de druksterkte. De reductie in dichtheid door de grote macroporiën leidt tot een significante daling in sterkte. Autoclaveren verhoogt de druksterkte omdat de hoge temperaturen en druk resulteren in de vorming van een stabiele vorm van tobermoriet [97]. Op vlak van samenstelling toont BFA A&S ook gelijkenissen met het gasbeton. Metallisch aluminium zorgt voor de poriënstructuur, waarbij eveneens NaOH en kalk aanwezig zijn in de vliegas om voldoende alkaliteit te verzekeren.

5.4 Besluit

De toepassing van biomassavliegas werd onderzocht op twee vlakken: hydratatie en expansie. BFA ERDA voldeed aan beide aspecten, maar bij BFA A&S werd er uitgestelde hydratatie en vroege expansie waargenomen. Mogelijke oorzaken van de uitgestelde hydratatie waren een hoog gloeiverlies en ZnO-gehalte. De expansie werd toegewezen aan het metallisch aluminium en hoge hoeveelheden sulfaat. Verschillende methodes werden onderzocht om deze problemen op te lossen.

Als eerste werd de invloed van het wassen bekeken, dat noodzakelijk was om het hoge chloorgehalte te reduceren. Wassen was een efficiënte manier om zowel de hydratatie te versnellen als expansie te reduceren. De hydratatie werd versneld door de vliegactivatie tijdens het wassen en/of de reductie in ZnO en gloeiverlies. Ook de zwelling daalde door het wegwassen van Al en de voorafgaande vorming van expanderende gips. Hierbij was een droging met ethanol noodzakelijk, omdat hoge temperaturen in een oven de gips terug omzetten in anhydriet.

Een tweede methode was de toevoeging van alkalische activatoren. Een oplossing van 1 M NaOH versnelde de hydratatie aanzienlijk door activatie van de vlieg en versnelde hydratatie van aliet. Dit ging echter gepaard met een verhoogde zwelling. Deze zwelling was voornamelijk toe te wijzen aan een zwelling van cement en niet ten gevolge van biomassavliegas. De toevoeging van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ had door de beperkte alkaliteit slechts weinig invloed op de hydratatie en werd niet bekeken op vlak van expansie.

De laatste chemische activatoren waren natriumsulfaat- en carbonaat. Na_2SO_4 leidde tot een versnelde hydratatie door de vlieg te activeren en ettringietvorming te bevorderen. Ook hier was een uitgesproken zwelling aanwezig met bijhorende zoutafzetting op het oppervlak. De XRD-resultaten toonden aan dat het monster uit grote hoeveelheden calciumsulfaat bestond en slechts weinig ettringiet. De zwelling was daarom het gevolg van een overmatige gipsvorming door de toevoeging van additionele sulfaationen. Na_2CO_3 was op dat vlak een betere oplossing. Het versnelde de hydratatie en elimineerde zwellingsfenomenen. Metallisch aluminium oxideerde voor de eigenlijke binding en de calciumsulfaat werd omgezet in Na_2SO_4 en CaCO_3 .

Op basis van voorgaande resultaten en experimenten van Aubert et al. [12] en Saikia et al. [122] werd het wassen met 0.25 M Na_2CO_3 voorgesteld als oplossing tegen expansie. Door de verhoogde pH tijdens het wassen, lost metallisch aluminium gemakkelijk op in het waswater. De Na_2CO_3 zorgt bijkomend voor de reactie van CaSO_4 tot het oplosbare Na_2SO_4 zodat ook een reductie in het sulfaatgehalte plaats vindt. Hierdoor zal de biomassavliegas van A&S voldoen aan de sulfaatlimiet uit NBN EN197-1 en geen zwelling ondervinden. Bovendien had Na_2CO_3 een positieve invloed op de vroege hydratatie.

Hoofdstuk 6

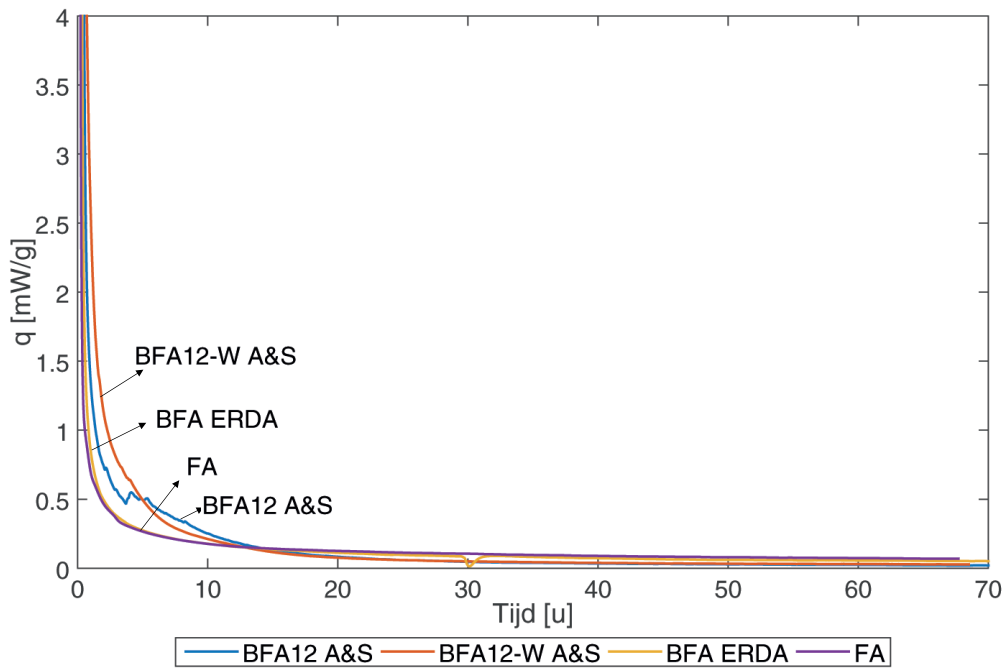
Biomassavliegas in geopolymeren

6.1 Inleiding

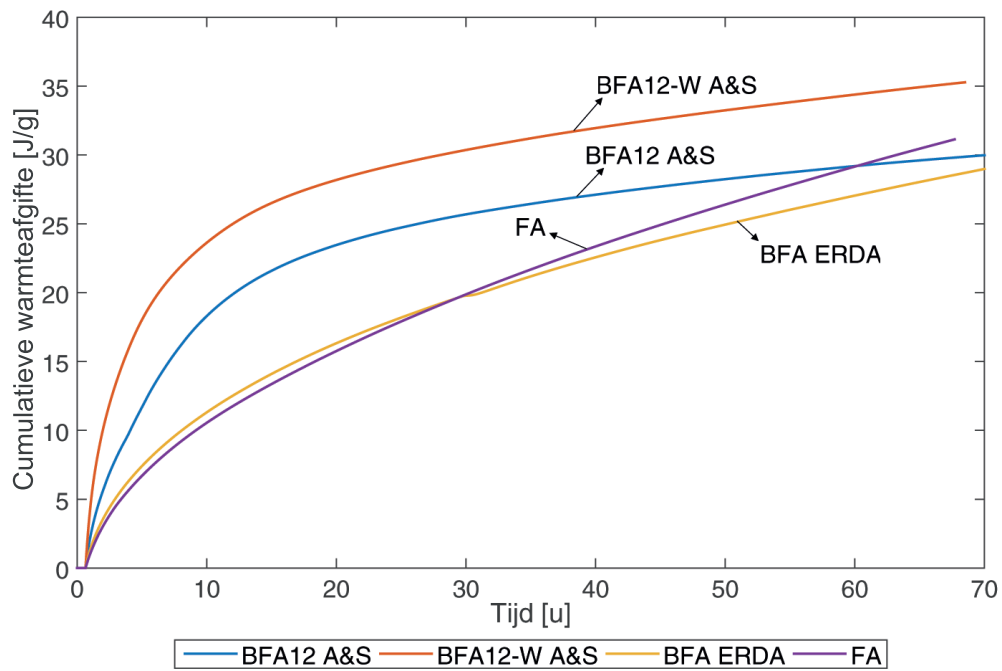
Een tweede toepassing van biomassavliegas zijn alkalisch geactiveerde geopolymeren. Dit omvat mengsels van enkel vliegas met NaOH-oplossingen als alkalische activator. De volgende sectie bespreekt kort de reactiviteit aan de hand van calorimetrieresultaten en de bijhorende problemen op vlak van gasvorming en exotherme reacties. Het einde van het hoofdstuk geeft een mogelijke oplossing voor dit probleem met de bijhorende besluiten.

6.2 Alkalische activatie

De calorimetrieresultaten in Figuur 6.1a en 6.1b tonen dat bij geen enkel vliegas grote warmteafgifte ten gevolge van geopolymerisatie optrad. Geopolymeren op basis van enkel vliegas vertonen vaak een lage druksterkte en reactiviteit. Enkel een kleine fractie silica en alumina aan het oppervlak draagt bij aan de geopolymerisatiereactie met een lage warmteafgifte als resultaat. Daarom wordt vliegas vaak in combinatie met hoogovenslakken gebruikt [162, 83]. Kumar et al. [83] vonden dat mechanische activatie van de vliegas door maling leidt tot snellere en grotere sterkteontwikkeling. Marjanović et al. [93] onderzochten eveneens mechanische activatie en de toevoeging van hoogovenslakken. Het malen van de vliegassen resulteerde in een homogene en compacte vorming van N-A-S-H-gel met een hoger Al/Si-ratio en lager Na/Al-ratio dan de originele vliegasgeopolymeer. Hoogovenslakken leidden tot hogere druksterktes door de bijkomende vorming van C-A-S-H- en C-N-A-S-H-gel [93].



(a) Warmteafgifte van 10 M NaOH met BFA12 A&S, BFA12-W A&S, BFA ERDA en FA.



(b) Cumulatieve warmteafgifte van 10 M NaOH met BFA12 A&S, BFA12-W A&S, BFA ERDA en FA.

Figuur 6.1: Calorimetrie-curves van 10 M NaOH met BFA12 A&S, BFA12-W A&S, BFA ERDA en FA.

In de eerste minuten na het mengen van BFA12 A&S met 10 M NaOH begon het mengsel te koken met een sterke warmteafgifte, weergegeven in Figuur 6.2a. Dit wijst op het optreden van een exotherme reactie. Een eerste mogelijke exotherme reactie is vrije kalk die reageert met OH^- -ionen tot $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De hoeveelheid vrije kalk (1.46%) is echter niet opmerkelijk hoog in vergelijking met andere experimenten [109, 66]. Daarnaast bevat BFA ERDA eveneens vrije kalk (1.17%), maar werd er geen exotherme reactie en belvorming waargenomen. Bovendien toonden Temuujin et al. [142] zelfs aan dat de toevoeging van calciumverbindingen zoals CaO en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aan een klasse F vliegas de eigenschappen verbetert. De verbindingen resulteren in een precipitatie van C-S-H- of C-S-A-H-fases en tegelijkertijd verbeteren ze de oplossing van de vliegas in het basische medium en zo ook de geopolymerisatiereactie. Bij hoge temperaturen verminderen ze echter de mechanische eigenschappen van het geopolymer door een insufficiënte ontwikkeling van een driedimensionaal, geopolymerisch aluminosilicaatnetwerk door de aanwezigheid van calcium in het netwerk [142]. Analooq vonden Li et al. [87] dat calciumoxiden in een klasse C vliegas (1) precipiteren tot $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (2) binden in de geopolymergel door de kationen hierin te vervangen; of (3) reageren met opgeloste silicaat en aluminaat tot C-S-H-gel. Voornamelijk C-S-H-gel werd gevormd bij hoge Ca^{2+} -concentraties [87].



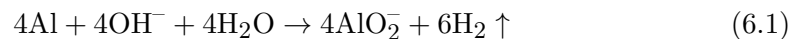
(a) BFA12 A&S met 10 M NaOH



(b) BFA12 A&S met 10 M NaOH

Figuur 6.2: Exotherme reactie na het mengen van BFA12 A&S met 10 M NaOH.

Een andere mogelijke exotherme reactie is de oxidatie van aluminium, die voor H_2 -gasvorming zorgt:



De oxidatie van metallisch aluminium gebeurt bij $\text{pH} > 10$. De toevoeging van een alkalische activator zoals NaOH leidt tot een onmiddellijke stijging in pH en bijgevolg oxidatie. Een analyse van de gevormde gassen kan uitwijzen of de belvorming H_2 -gas bevat.

Een oplossing bestaat erin het aluminium te verwijderen door de vliegase te wassen. De exotherme reactie deed zich minder uitgesproken voor met een verminderde hoeveelheid gasbelvorming (Figuur 6.2b). Het wassen reduceerde de vrije kalk tot onder de limiet van 1% en kan bijgevolg geen oorzaak zijn voor gasbelvorming. De lichte belvorming is daarom het gevolg van het niet volledig wegwassen van aluminium. Tijdens het wassen verhoogde de pH door het oplossen van Na_2O en K_2O in de vliegase, maar niet in voldoende mate om al het aluminium weg te wassen. Hierdoor is de gasvorming gereduceerd, maar niet geëlimineerd. De voorgestelde wasprocedure met Na_2CO_3 op het einde van Hoofdstuk 5 zal het probleem van gasvorming mogelijks oplossen.

6.3 Besluit

Geopolymeren op basis van alleen vliegase toonden nauwelijks warmteafgifte en reactiviteit in de eerste uren en dagen. Mogelijke oplossingen op basis van literatuur zijn mechanische activatie van de vliegase en de toevoeging van hoogovenslakken [162, 83, 93]. Bij BFA12 A&S trad er tijdens de eerste minuten na het mengen een exotherme reactie op met gasvorming. De hydratatie van vrije kalk werd uitgesloten als oorzaak, aangezien het probleem zich niet voordeed bij BFA ERDA met een gelijkaardig gehalte. De gasvorming was het gevolg van de exotherme oxidatie van Al met H_2 als een van de reactieproducten. Het wassen reduceerde het Al-gehalte met een daling in gasvorming. Om de gasvorming volledig te elimineren is een voorgestelde oplossing al het metallisch aluminium weg te wassen met een Na_2CO_3 -oplossing.

Hoofdstuk 7

Biomassavliegas in mortel

7.1 Inleiding

Na de testen op bindmiddelniveau is de volgende stap het onderzoek op cementmortels, waarbij zand aan de bindmiddelmengsels is toegevoegd. De testen op bindmiddelniveau toonden de puzzolane reactiviteit van de biomassavliegassen aan door de daling in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en de vorming van hydratatieproducten. Dit hoofdstuk bekijkt het gevolg hiervan op de sterkteontwikkeling in mortel. Het onderzoek bekijkt de invloed van 30% FA en 30% BFA ERDA als vervanging van cement. Mortels met BFA A&S werden niet onderzocht wegens de besproken expansieproblemen. In de praktijk is vaak een compromis noodzakelijk tussen de eisen aan bewerkbaarheid, sterkte, duurzaamheid en kostprijs [119]. Het gebruik van vliegas reduceert de kost, aangezien hij een gerecycleerd afvalproduct is ter vervanging van cement. Dit hoofdstuk bekijkt de drie andere aspecten: bewerkbaarheid, sterkte en duurzaamheid. Als eerste wordt de bewerkbaarheid bekeken door de schoktafeltest op verse mortel. Daarna volgt een sectie over de experimenten op verharde mortel. De bepaling van de sterkteontwikkeling gebeurt hierbij aan de hand van de dynamische E-modulus, de buig- en druksterkte. Als laatste werd de porositeit onderzocht die een invloed heeft op de sterkte, maar ook de duurzaamheid.

7.2 Verse mortel

De schoktafeltest is een methode om de consistentie van mortel te bepalen. De resultaten van de gemiddelde uitgespreide diameter bevinden zich in Tabel 7.1. Hoe groter de diameter, hoe hoger de fluiditeit van de mortel. De drie mortels hadden dezelfde w/b-verhouding van 0.60, maar een verschillende consistentie. De waargenomen consistentie komt overeen met de resultaten van normaalconsistentie op cementpasta's (Hoofdstuk 5.3.1). Ten opzichte van cement verlaagt een klasse F vliegas het nodige watergehalte, terwijl BFA ERDA het verhoogt. Zoals vermeld bij de normaalconsistentie, verhoogt FA de bewerkbaarheid omwille van zijn fijnheid en sferische vorm. De kleine vliegaskorrels vullen de holtes tussen de cementkorrels, waardoor de hoeveelheid vulwater vermindert.

Bovendien zorgt de sferische vorm met een glad oppervlak voor bijkomende bewerkbaarheid [135, 26]. BFA ERDA verhoogt het nodige watergehalte ten opzichte van cement omwille van het hoge gehalte aan onverbrand organisch materiaal dat water adsorbeert [117]. Daarnaast heeft dit biomassavliegas ook een veel lagere dichtheid dan cement (1.79 g/cm^3 t.o.v. 3.04 g/cm^3), zodat een groter volume droog materiaal bevochtigd moet worden. Wang et al. [155] vonden dat houtvliegassen een onregelmatige vorm en hoge porositeit bezitten, wat mee bijdraagt aan de hogere waterbehoefte.

Tabel 7.1: Resultaten van de schoktafeltest ($w/b=0.60$).

	Cement	30% FA	30% BFA ERDA
Diameter [mm]	178	202	130
	172	202	140
	180	200	140
	182	208	126
Gemiddelde diameter [mm]	178	203	134

7.3 Harde mortel

De puzzolane reactie heeft verschillende eigenschappen die de verharde mortel beïnvloeden [135]:

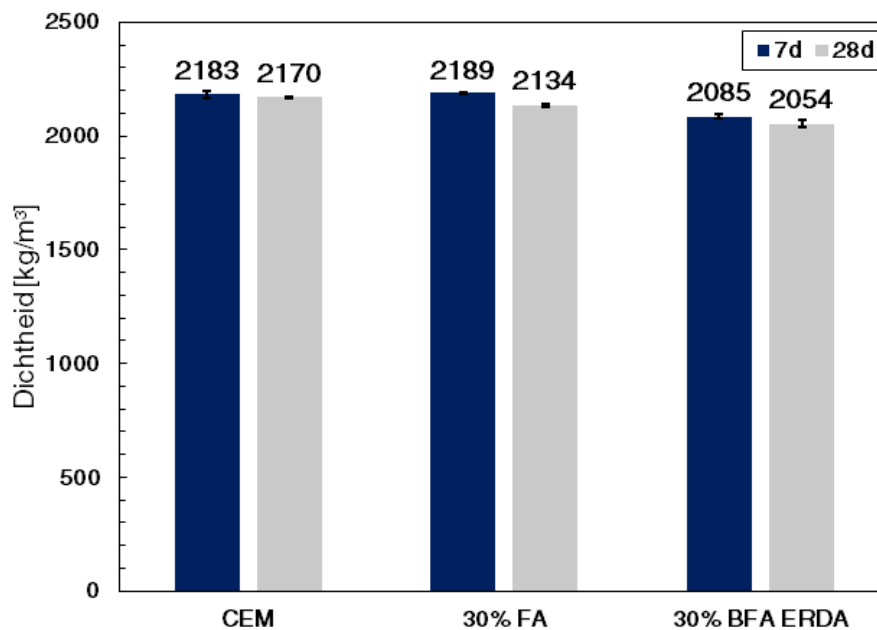
- De reactie is langzaam, zodat de bijhorende snelheid van warmteafgifte en sterkteontwikkeling vertraagd is;
- De reactie verbruikt kalk in tegenstelling tot cementhydratatie die kalk produceert;
- De reactieproducten zijn efficiënt in het opvullen van de poriën.

Op vlak van sterkteontwikkeling zijn de volgende factoren van belang voor vliegas-cementmortels [135]:

- Eigenschappen van de vliegas: chemische samenstelling, mineralen, fijnheid en puzzolane reactiviteit (Hoofdstuk 4);
- Type cement;
- Vervangingsratio van cement met vliegas;
- Samenstelling van de mortel;
- Omgevingscondities.

De laatste vier factoren zijn gelijk voor de twee vliegassen FA en BFA ERDA. Daarom zullen de eigenschappen van de vliegassen bepalend zijn voor het verschil in sterkteontwikkeling. Klasse C vliegas draagt over het algemeen sneller bij tot de sterkteontwikkeling dan klasse F omwille van zijn zelfhardende eigenschappen. Daarnaast verbeteren vliegassen de kwaliteit van de cementpasta en de microstructuur van de transitiezone tussen de cementmatrix en aggregaten omwille van de fijnheid en de puzzolane reactiviteit. De sterkteontwikkeling op late leeftijd is hoger dan cement als gevolg van de continue poriënverfijning door de puzzolane reactie [135]. Deze factoren dienen als basis om de resultaten van de verharde mortel te verklaren.

De testen op harde mortel zijn uitgevoerd op mortels van 7 en 28 dagen oud. Figuur 7.1 geeft de dichtheid van de mortels weer. De mortels met 30% FA en 30% BFA ERDA hebben een lagere dichtheid dan cement. Dit is het gevolg van de dichtheid van de vliegassen zelf. De materiaaldichtheden van cement, FA en BFA ERDA bedragen resp. 3.04 g/cm^3 , 2.52 g/cm^3 en 1.79 g/cm^3 . Aangezien BFA ERDA het lichtste materiaal is, zal 30% cementvervanging tot een reductie van de dichtheid leiden. Bovendien zijn de mortels met BFA ERDA poreuzer dan de overige mortels.



Figuur 7.1: Dichtheid van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.

Tabel 7.2, 7.3 en 7.4 tonen de gemiddelde dimensies van mortel op basis van resp. cement, 30% FA en 30% BFA ERDA. De gemiddelde dimensies op 7 dagen zijn gebaseerd op drie monsters en die van 28 dagen op twee monsters. Het verschil in dimensies tussen 7 en 28 dagen is zeer klein. Dit betekent dat geen grote zwelling of krimp optrad na 28 dagen.

Tabel 7.2: Gemiddelde dimensies van mortelbalken uit cement op 7 en 28 dagen.

Gemiddelde	7 dagen	28 dagen	Afname [%]
Volume [mm ³]	262 390	260 965	0.45
Gewicht [g]	572.7	566.2	1.14
Dichtheid [kg/m ³]	2183	2170	0.60

Tabel 7.3: Gemiddelde dimensies van mortelbalken uit 30% FA op 7 en 28 dagen.

Gemiddelde	7 dagen	28 dagen	Afname [%]
Volume [mm ³]	260 022	262 358	-0.90
Gewicht [g]	569.2	559.9	1.63
Dichtheid [kg/m ³]	2189	2134	2.50

Tabel 7.4: Gemiddelde dimensies van mortelbalken uit 30% BFA ERDA op 7 en 28 dagen.

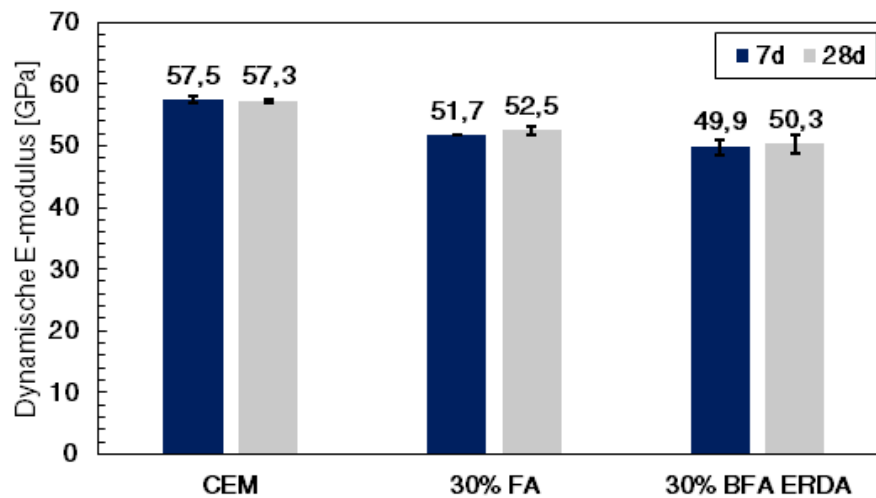
Gemiddelde	7 dagen	28 dagen	Afname [%]
Volume [mm ³]	258 320	257 817	0.16
Gewicht [g]	538.3	529.5	1.64
Dichtheid [kg/m ³]	2085	2054	1.48

7.3.1 Dynamische E-modulus

Figuur 7.2 geeft de resultaten van de dynamische E-modulus weer op 7 en 28 dagen, op basis van de metingen in Bijlage D.1. De resultaten van 7 dagen zijn gebaseerd op drie monsters, die van 28 dagen op twee monsters. Het effect van vliegass op de elasticiteitsmodulus is bijna hetzelfde als het effect op de druksterkte [135, 62, 86, 88]. Een verband tussen E-modulus en druksterkte volgens Ghosh en Timusk [62] is:

$$E_c = 0.043 W \cdot f_c^{3/4} \text{ MPa} \quad (7.1)$$

Hierbij is W het eenheidsgewicht in kg/m³ en f_c de druksterkte in MPa. Deze formule geldt voor de statische E-modulus. Aangezien de statische en dynamische E-modulus gecorreleerd zijn, geeft deze formule ook inzicht over het verband tussen de druksterkte en de dynamische E-modulus [135]. De E-modulus van vliegass is over het algemeen lager op jonge leeftijd, maar hoger op latere tijdstippen [135]. Dit fenomeen is zichtbaar in Figuur 7.2, waar de E-moduli van de vliegassen stijgen na 28 dagen. Ook bevestigen de resultaten van de druktesten (Figuur 7.4) dat cement de hoogste druksterkte heeft en 30% BFA ERDA de laagste. De stijging in druksterkte bij de vliegassen is groter dan bij cement ten gevolge van de puzzolane reactie. Daardoor is de stijging in E-modulus bij de vliegassen ook meer uitgesproken.



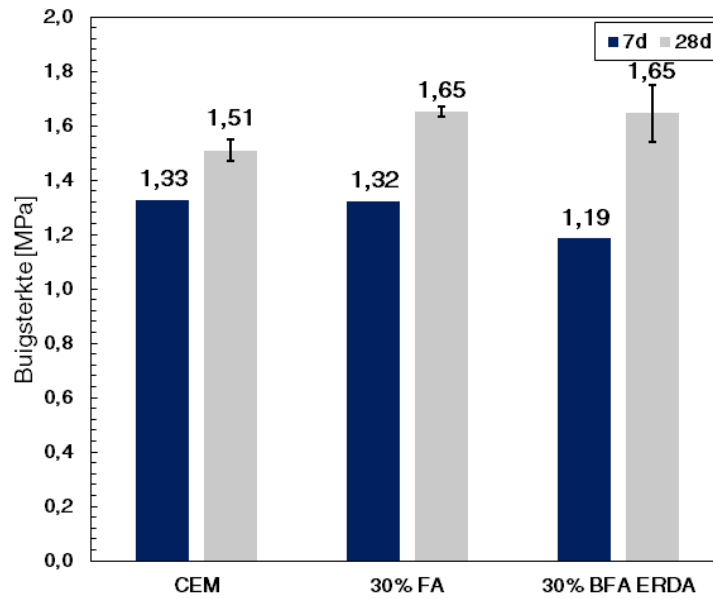
Figuur 7.2: Dynamische E-modulus van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.

7.3.2 Buigsterkte

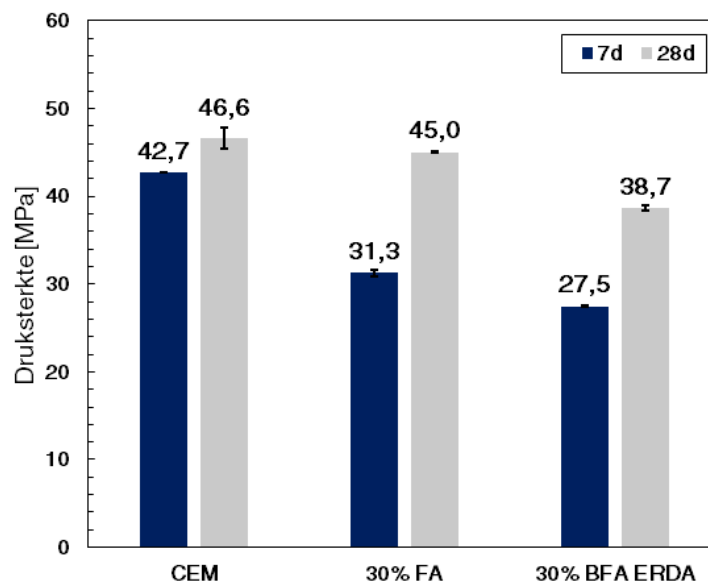
De buigsterkte werd bepaald op 7 dagen (1 monster) en 28 dagen (2 monsters), weergegeven in Figuur 7.3. De metingen bevinden zich in Bijlage D.2. Op 7 dagen vertoont cement de hoogste buigsterkte (1.33 MPa), maar het verschil met FA (1.32 MPa) is minimaal. BFA ERDA heeft de laagste buigsterkte (1.19 MPa), wat wijst op een tragere reactiviteit. Dit is het gevolg van de lagere soortelijke oppervlakte, grotere korrels en onverbrand organisch materiaal [155]. Na 28 dagen is de invloed van de puzzolane reactie zichtbaar: de buigsterktes van FA en BFA ERDA stijgen sterk tot boven die van cement. Vooral BFA ERDA kent een toename in buigsterkte, maar hier was een groot verschil aanwezig op de twee metingen. Studies van Rajamma et al. [117], Wang et al. [155] en Siddique [134] vonden eveneens dat houtvliegas puzzolane eigenschappen bezit en zo op lange termijn bijdraagt aan buig- en druksterkte.

7.3.3 Druksterkte

De bepaling van de druksterkte gebeurde na 7 dagen op twee monsters van eenzelfde mortelbalk, terwijl na 28 dagen dit twee monsters waren van twee verschillende mortelbalken met eenzelfde samenstelling (Bijlage D.3). Figuur 7.4 toont de resultaten, waar dezelfde fenomenen als bij de buigsterkte zichtbaar zijn. Cement heeft op 7 dagen de hoogste druksterkte (42.7 MPa) in vergelijking met 30% FA (31.3 MPa) en 30% BFA ERDA (27.5 MPa). De verklaring voor de lagere reactiviteit van BFA ERDA is identiek aan die van de buigsterkte. Na 28 dagen is een grote stijging zichtbaar. De druksterkte van cement stijgt met 9.28% ten gevolge van cementhydratatie tot 46.6 MPa. Aangezien cement van het type 52.5 N is, is minstens een druksterkte van 52.5 MPa vereist is na 28 dagen.



Figuur 7.3: Buigsterkte van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.



Figuur 7.4: Druksterkte van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA na 7 en 28 dagen.

De lagere druksterkte is te wijten aan het te hoge watergehalte ($w/b=0.60$) dat gebruikt is bij bereiding van de mortel. Hierdoor ontstaan er meer poriën die een negatieve invloed hebben op de sterkte [79]. Kim et al. [79] vonden bijvoorbeeld dat een stijging in w/b -ratio van 0.45 tot 0.60 de porositeit met 150% verhoogt en de druksterkte met 75.6% reduceert.

Cementmortel met 30% FA stijgt met 44.07% in druksterkte tot 45.0 MPa en 30% BFA ERDA met 40.77% tot 38.7 MPa. Dit is wederom het gevolg van de puzzolane reactie, waarbij klasse F vliegias hogere puzzolane reactiviteit vertoont. Bovendien heeft 30% FA een lagere porositeit dan 30% BFA ERDA, waardoor zij een dichtgepakte structuur heeft die positief bijdraagt aan de sterkte [25]. De druksterkte met de vliegassen na 28 dagen is echter lager dan cement. Experimenten van Rajamma et al. [117], Wang et al. [155] en Siddique [134] toonden dat de druksterkte van houtvliegias op een versneld tempo bleef stijgen ten opzichte van cement. Hierdoor bereikt 30% BFA ERDA mogelijks na 90 dagen de druksterkte van cement of overtreft deze zelfs.

7.3.4 Porositeit

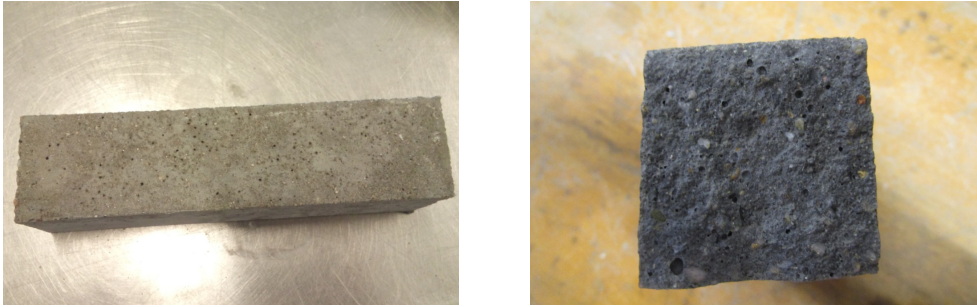
De resultaten van het gemiddeld droog schijnbaar soortelijk gewicht en open poriëngehalte bevinden zich in Tabel 7.5 op basis van Bijlage D.4. Analoog aan de dichtheid is het schijnbaar soortelijk gewicht van 30% BFA ERDA het laagste, omwille van de lagere dichtheid van de vliegias zelf. Op vlak van open poriën bezit 30% FA het laagste volume- en gewichtspercentage. Dit is het gevolg van de volgende factoren: cementshydratatie, het nucleatie-effect, het vullingseffect en de puzzolane reactie van de vliegassen. Naast de cementshydratatie reageert de vliegias met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zodat op latere leeftijd de poriën met nieuwe hydratatieproducten gevuld worden. Het vullingseffect is een tweede positieve factor en is te verklaren door de kleine, sferische korrels die gemakkelijk verspreiden in de cementpasta, waardoor de matrix homogener wordt. Zij kunnen de kleine holtes in de cementmatrix vullen en zo een dichtgepakte structuur creëren. Een laatste factor, het nucleatie-effect, houdt in dat de kleine korrels de reacties versnellen en als bijkomende nucleatiesite dienen voor cementshydratatie [27].

BFA ERDA heeft het hoogste gehalte aan open poriën (Figuur 7.5). Aangezien dit vliegias een grotere korrelgrootte heeft dan cement, geldt het vullingseffect niet. Daarnaast adsorbeert het onverbrand organisch materiaal veel water en vindt de puzzolane reactie trager plaats dan FA.

Tabel 7.5: Gemiddeld droog schijnbaar soortelijk gewicht (DSSG) en open poriëngehalte van cement, 30% FA en 30% BFA ERDA.

	DSSG [kg/dm ³]	Gewicht poriën [%]	Volume poriën [%]
Cement	2.11	9.22	19.42
30% FA	2.10	8.97	18.83
30% BFA ERDA	2.00	11.20	22.44

Naast het negatieve effect op sterkte, heeft een hoge porositeit ook een negatief effect op duurzaamheid. De open poriën maken de toegang voor externe aanvallen makkelijker. Zo daalt bijvoorbeeld de weerstand tegen externe sulfaataanvallen, carbonatie en toegang van chloride ionen die leiden tot corrosie [135, 119]. Zoals vermeld in Hoofdstuk 5 bestaan er bepaalde toepassingen voor mortels en beton met een hoog poriëngehalte. Een voorbeeld hiervan was cellenbeton die door zijn poriën goede thermisch isolerende eigenschappen bezit.



Figuur 7.5: Open poriën bij mortels met 30% BFA ERDA.

7.4 Besluit

Het onderzoek op mortel gebeurde op drie verschillende bindmiddelen: cement, 70% cement met 30% FA en 70% cement met 30% BFA ERDA. De schoktafeltest toonde aan dat BFA ERDA de grootste waterbehoefte had ten gevolge van de hoge hoeveelheid onverbrand organisch materiaal en de lage dichtheid. Dit fenomeen was ook reeds zichtbaar op bindmiddelniveau bij de bepaling van de normaalconsistentie.

De testen op verharde mortel gaven de volgende resultaten:

- (1) De dichtheid van de verharde mortels met vliegwas was lager dan cement. Dit was het gevolg van de lagere dichtheid van de vliegasen zelf, waar BFA ERDA het lichtste materiaal was.
- (2) De dynamische E-modulus is gerelateerd aan de statische E-modulus en druksterkte. Cement had de hoogste E-modulus en 30% BFA ERDA de laagste, in overeenstemming met de druksterktes. Na 28 dagen was er een sterkere stijging in E-modulus bij 30% FA en 30% BFA ERDA dan cement.
- (3) Op 7 dagen was de buigsterkte van cementmortel (1.33 MPa) hoger dan 30% FA (1.32 MPa) en 30% BFA ERDA (1.19 MPa). Na 28 dagen leidde de puzzolane reactie tot een significante stijging in buigsterkte voor de cement-vliegasmortels. Bijgevolg hadden 30% FA (1.65 MPa) en 30% BFA ERDA (1.65 MPa) een hogere buigsterkte dan cement (1.51 MPa).

- (4) De druksterkte van cement was zowel op 7 dagen (42.7 MPa) als op 28 dagen (46.6 MPa) het hoogste. Ook hier zorgde de puzzolane reactie voor een sterke stijging van ongeveer 40-45% in sterkte bij 30% FA (45.0 MPa) en 30% BFA ERDA (38.7 MPa). Indien de stijging zich voortzet op eenzelfde tempo zullen de cement-vliegasmortels op lange termijn een grotere druksterkte bezitten dan cementmortel.
- (5) Als laatste werd de porositeit op 28 dagen bekeken die een invloed heeft op sterkte en duurzaamheid. 30% FA had de laagste open porositeit omwille van de kleine, sferische korrels en de hoge reactiviteit. De kleine korrels vullen de holtes op (vullingseffect) en dienen bijkomend als nucleatiesites voor cementshydratatie (nucleatie-effect). Op latere leeftijd vullen de reactieproducten van de puzzolane reactie de poriën verder op. 30% BFA ERDA vertoonde echter de hoogste open porositeit omwille van de grote korrelvorm, lagere reactiviteit en de wateradsorptie door onverbrand organisch materiaal. Een grote hoeveelheid aan open poriën zorgt voor een lagere sterkte en verminderde weerstand op vlak van duurzaamheid.

Hoofdstuk 8

Besluit en suggesties voor verder onderzoek

De recyclage van biomassavliegas als bindmiddel kadert binnen een milieuvriendelijke toekomstvisie. Biomassavliegassen zijn afvalproducten van elektriciteitscentrales, maar bezitten gelijkaardige eigenschappen als cement. Vliegassen van steenkoolcentrales werden reeds uitvoerig onderzocht en kennen een uitgebreide toepassing als cementvervanger in beton. De kennis en het onderzoek naar vliegassen van biomassacentrales is echter beperkt, waardoor het grootste deel nog als afvalproduct gestort wordt. Deze thesis onderzoekt de bindmiddeleigenschappen van biomassavliegas in vergelijking met poederkoolvliegas en cement. Hierbij was het belangrijkste doel na te gaan of de vliegas aan de Europese normen voldoet (NBN EN197-1 en NBN EN450-1) en voldoende reactiviteit vertoont als bindmiddel.

Het onderzoek is opgedeeld in vier grote delen: de materiaaleigenschappen van de vliegassen, biomassavliegas als cementvervanger, biomassavliegas in geopolymeren en biomassavliegas in mortel. Deze vier delen geven elk inzicht over de puzzolane reactiviteit van de biomassavliegas met mogelijkheden om de vliegas te verbeteren naar praktijktoepassingen toe. Dit hoofdstuk bespreekt de belangrijkste besluiten van de vier delen en ten slotte suggesties voor toekomstige onderzoeken.

8.1 Algemene besluiten

Het thesisonderzoek bekeek een klasse F poederkoolvliegas (FA) en twee Belgische biomassavliegassen (BFA A&S en BFA ERDA). Van BFA A&S werden twee productie jaren onderzocht, namelijk 2012 (BFA12 A&S) en 2014 (BFA14 A&S). De belangrijkste verschillen tussen BFA A&S en BFA ERDA zijn de biomassabron en de verbrandingstechniek. De biomassacentrale van A&S gebruikt behandeld B-hout in combinatie met een wervelbedverbranding, terwijl ERDA niet-behandeld A-hout verbrandt in een roosteroven. De biomassavliegassen werden eerst gecontroleerd op materiaaleigenschappen en vervolgens op reactiviteit in bindmiddelmengsels en mortel.

8.1.1 Materiaaleigenschappen van de vliegassen

Chemische samenstelling

De biomassavliegassen vertoonden een hoog CaO-gehalte en bijgevolg een gelijkaardige chemische samenstelling als een klasse C vliegass. Het verschil in biomassa-bron en verbrandingstechniek was zichtbaar in de samenstellingen van BFA A&S en BFA ERDA. Het behandelde B-hout van A&S leidde tot grotere hoeveelheden zware metalen in de vliegass dan het A-hout van ERDA. Het belangrijkste verschil in metalen was de aanwezigheid van metallisch aluminium. Een ander verschil was het hogere SO₃-gehalte bij BFA A&S in de vorm van het mineraal anhydriet (CaSO₄).

Ook de verbrandingstechniek had een belangrijke impact. De hoge gloeiverliezen van beide vliegassen toonden een inefficiënte verbranding van de biomassacentrales aan. Vanaf 600°C vonden grote massaverliezen plaats door decompositie, wat wijst op onvolledige verbranding. Hierbij was BFA A&S voornamelijk rijk in calcië (CaCO₃), terwijl BFA ERDA grote hoeveelheden onverbrand organisch materiaal bevatte. Onverbrand organisch materiaal verklaart de kenmerkende zwarte kleur van BFA ERDA en heeft negatieve gevolgen op de bewerkbaarheid van mortel en beton. Bij de A&S-productiejaren 2012 en 2014 vertoonde BFA12 A&S een groter gloeiverlies en meer ZnO dan BFA14 A&S.

BFA A&S en BFA ERDA voldoen echter niet aan de limieten van de Europese normen NBN EN197-1 en NBN EN450-1 voor de toepassing als bindmiddel in mortel en beton. Ze overschrijden de limieten van het gloeiverlies, vrije kalk, Cl- en SO₃-gehalte. Het wassen van de vliegassen met water was efficiënt in de reductie van vrije kalk en Cl. Het had echter geen impact op SO₃ wegens de slechte oplosbaarheid in water. Een mogelijke oplossing om SO₃ te reduceren in BFA A&S is het wassen met een Na₂CO₃-oplossing, waar later in het onderzoek verder op ingegaan wordt.

Fysische eigenschappen

De verschillen in fysische eigenschappen zijn belangrijk voor de reactiviteit van de vliegassen. Bij alle resultaten vertoonde klasse F vliegass gunstigere eigenschappen dan de biomassavliegassen. Als eerste bestond FA uit kleinere korrels dan BFA A&S en BFA ERDA, wat positief is voor de puzzolane reactiviteit en de bewerkbaarheid van mortel. Ook in de dichtheden van de vliegassen waren verschillen zichtbaar. De vliegassen waren lichter dan cement, waarbij BFA ERDA de laagste dichtheid vertoonde. Dit is het gevolg van een grote hoeveelheid onverbrand organisch materiaal. Een laatste fysische eigenschap was de Blaine soortelijke oppervlakte. Hoe groter de oppervlakte, hoe reactiever het materiaal. De klasse F vliegass vertoonde de hoogste oppervlakte door de kleine, sferische vliegasskorrels. De oppervlakte van de biomassavliegassen was echter kleiner dan FA en cement. Dit is het gevolg van de grotere korreldiameter en, volgens literatuur ([155, 117]), niet-sferische vorm. BFA ERDA had hierbij een grotere oppervlakte dan BFA A&S door de aanwezigheid van onverbrand organisch materiaal. Het verdere onderzoek bekeek hoe groot de impact van deze ongunstige fysische eigenschappen was op bindmiddel- en mortelniveau.

8.1.2 Biomassavliegas als cementvervanger

Het onderzoek op bindmiddelniveau gebeurde op mengsels van water en cement met 30% gewichtsvervanging door vliegas. Twee aspecten waren van belang: trage reactiviteit en verhoogde expansie. Deze problemen waren het meest uitgesproken bij BFA12 A&S. Op basis van de materiaaleigenschappen werd getracht de oorzaken te vinden en nodige maatregelen te nemen om beide problemen op te lossen.

Reactiviteit

Zowel de klasse F vliegas als de biomassavliegassen vertraagden de hydratatie van het bindmiddelmengsel. Dit was het gevolg van een lagere reactiviteit van vliegas ten opzichte van cement en de adsorptie van Ca^{2+} -ionen, die de cementshydratatie vertraagt. FA reageerde het snelste van de vliegassen door de gunstige materiaaleigenschappen zoals kleine korrelgrootte en groot soortelijk oppervlak. De biomassavliegassen reageerden trager, waarbij BFA12 A&S de grootste vertraging vertoonde. Mogelijke verklaringen waren een hoger gloeiverlies en een groter gehalte aan de hydratatievertrager ZnO.

De TGA- en XRD-resultaten bevestigden dat na 28 dagen een daling in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalte optrad bij 30% FA en 30% BFA12 A&S. De puzzolane reactie doet zich daarom bij beide vliegassen voor, maar gaf wel verschillende reactieproducten. De hydratatieproducten van de biomassavliegas zijn rijker in AFm en C-A-H dan de poederkoolvliegas. De oorzaak is het verschil in samenstelling, waarbij BFA12 A&S resp. rijker is in sulfaat en gehleniet.

Verskillende maatregelen werden onderzocht om de reactiviteit te verhogen indien dit gewenst is:

- (1) Een eerste, eenvoudige oplossing is een lager vervangingspercentage toe te passen. Indien slechts 10% van cement vervangen wordt door BFA12 A&S, verhoogde de warmteafgifte ten opzichte van cement door dispersie van de cementpartikels [35].
- (2) Een tweede methode is het wassen van de vliegas, wat bovendien reeds noodzakelijk was om aan de limieten van NBN EN197-1 te voldoen. Het wassen versnelde de hydratatie omwille van drie mogelijke factoren: (1) activatie van de vliegas door de verhoogde pH tijdens het wassen, (2) reductie in onverbrande koolstof en (3) reductie in hydratatievertrager ZnO.
- (3) Vervolgens werd de invloed van alkalische activatoren bekeken. De toevoeging van 1 M NaOH versnelde de hydratatie aanzienlijk door de versnelling in cementshydratatie en de activatie van de vliegas [35, 60]. Dit had volgens TGA en XRD voornamelijk een invloed op de vroege hydratatie, maar negatieve gevolgen op de late hydratatie. Ook 0.025 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ leidde tot een versnelling, maar minder aanzienlijk dan NaOH door de lagere alkaliteit.

- (4) Als laatste werd de invloed van 5% Na_2SO_4 en 5% Na_2CO_3 bekeken. Beiden versnelden de hydratatie in grote mate. Bij 5% natriumcarbonaat was een grote initiële warmteafgifte door de vorming van calciet (CaCO_3).

Expansie

De norm NBN EN197-1 legt enkele limieten op aan de bindingstijd en expansie van een cementmengsel. Alle mengsels voldeden aan de minimale bindingstijd. Analooq aan de calorimetrieresultaten vond de binding van cement eerst plaats, gevolgd door 30% FA en 30% BFA A&S.

De expansie werd eerst gecontroleerd met de stabiliteitsproef, die de uitgestelde expansie meet na 24 u. Alle monsters vertoonden een aanvaardbare expansie volgens de stabiliteitsproef. Deze resultaten gaven echter een vertekend beeld, aangezien reeds veel zwelling optrad in de eerste 24 u. Deze zwelling was enkel zichtbaar bij 30% BFA A&S en werd versterkt door 1 M NaOH en 5% Na_2SO_4 . Bij 5% Na_2SO_4 trad bovendien zouteflorescentie op, waarbij de XRD-resultaten een hoge hoeveelheid calciumsulfaat aantoonde. De oorzaken van zwelling waren de hoge hoeveelheden anhydriet (CaSO_4) en metallisch aluminium. Wanneer anhydriet in contact komt met water, reageert CaSO_4 tot het expanderende gips. Bij metallisch aluminium leidt de oxidatie in een alkalische omgeving tot gasbelvorming en bijgevolg zwelling [111, 63, 19].

Indien zwelling niet gewenst is, zijn de volgende twee methodes een mogelijke oplossing. Als eerste vertoonde het wassen van de vliegass met droging door ethanol een eliminatie van de zwelling. Door het wassen werd metallisch aluminium verwijderd en vond de expanderende gipsvorming reeds op voorhand plaats. Droqen met ethanol was noodzakelijk, aangezien hoge temperaturen in een oven gips terug converteren naar anhydriet [69, 51]. De calorimetrieresultaten vertoonden eveneens een versnelde hydratatie, zodat beide problemen zijn opgelost.

Een tweede oplossing is wassen met een 0.25 M Na_2CO_3 -oplossing. Enerzijds zorgt de verhoogde alkaliteit voor het oplossen en wegwassen van metallisch aluminium. Anderzijds reageert Na_2CO_3 met CaSO_4 tot het oplosbare Na_2SO_4 , zodat ook de sulfaationen worden weggewassen. Bijgevolg zal aan de limiet op het SO_3 -gehalte voldaan zijn. Ook hier toonden de calorimetrieresultaten een versnelling van de hydratatie en zijn beide problemen van de vliegass weggewerkt.

8.1.3 Biomassavliegas in geopolymeren

Een tweede toepassing van biomassavliegas is als bindmiddel in geopolymeren. Geopolymeren zijn mengsels op basis van enkel vliegass en een alkalische activator zoals NaOH. Alle vliegasen vertoonden te weinig reactiviteit in de eerste hydratatiefases. Op basis van de literatuur werden mechanische activatie en de toevoeging van hoogovenslakken voorgesteld om de reactiviteit te verhogen [162, 83, 93].

Tijdens het mengen van 10 M NaOH en BFA12 A&S trad een exotherme reactie met gasbelvorming op. De oorzaak werd gevonden in de aanwezigheid van metallisch aluminium. In een alkalische omgeving oxideert aluminium met de vorming van H₂-gas. Het wassen van de vliegas zorgde voor een reductie, maar geen eliminatie van de gasvorming. Ook hier kan het wassen met 0.25 M Na₂CO₃ een oplossing zijn om meer aluminium weg te wassen.

8.1.4 Biomassavliegas in mortel

Nadat het onderzoek op bindmiddelniveau puzzolane reactiviteit aantoonde, is een volgende stap het effect op mortels te bekijken. De onderzochte mortels waren op basis van water, zand 0/4 en een bindmiddel. De bindmiddelen cement, cement met 30% FA en 30% BFA ERDA werden vergeleken op consistentie, sterkteontwikkeling en porositeit. Aangezien BFA12 A&S problemen vertoonde op vlak van vertraagde reactiviteit en zwellings, werd dit vliegas nog niet op mortelniveau onderzocht.

De resultaten van de schoktafeltest toonden dat BFA ERDA het nodige watergehalte verhoogt en FA het verlaagt ten opzichte van cement. Deze waarnemingen komen overeen met de normaalconsistenties op bindmiddelniveau. BFA ERDA heeft een slechte invloed op de bewerkbaarheid door het hoge gehalte aan onverbrand organisch materiaal. Door de hoge adsorptiecapaciteit is het toevoegen van superplastificeerder geen efficiënte manier om de bewerkbaarheid te verbeteren. Daarom is het noodzakelijk het organisch materiaal te reduceren voordat toepassing op grote schaal mogelijk is. In tegenstelling tot biomassavliegas, verbetert klasse F vliegas de bewerkbaarheid door zijn kleine, sferische korrels. De korrels vullen de holtes tussen de cementkorrels met vliegas in plaats van water.

De testen op verharde mortel gaven inzicht in de sterkteontwikkeling en duurzaamheid van de mortels. De dichtheden van de mortels met 30% FA en 30% BFA ERDA waren lager dan cement omwille van de lagere materiaaldichtheid van de vliegassen. Als eerste werd de dynamische E-modulus bekeken op 7 en 28 dagen. Op 28 dagen steeg de E-modulus meer bij de cement-vliegas mortels dan bij cementmortel. Dit is het gevolg van de puzzolane reactie die voor een tragere sterkteontwikkeling zorgt.

Dezelfde fenomenen waren zichtbaar bij de buig- en druksterkte. Bij de buigsterkte was de stijging op 28 dagen zo uitgesproken dat 30% FA en 30% BFA ERDA een hogere sterkte hadden dan cement. Bij de druksterkte was eveneens een significante stijging van ongeveer 40% zichtbaar. Op 28 dagen benaderde 30% FA de druksterkte van cement (45.0 MPa t.o.v. 46.6 MPa), maar 30% BFA ERDA had de laagste druksterkte (38.7 MPa). Indien de druksterkte met eenzelfde tempo groeit, benadert of overtreft 30% BFA ERDA die van cement op lange termijn.

Een laatste aspect was de open porositeit van de mortels op 28 dagen. 30% FA reduceerde de porositeit ten gevolge van de puzzolane reactie, het vullings- en nucleatie-effect. Naast de vorming van hydratatieproducten, vullen de kleine vliegaskorrels de holtes tussen de cementkorrels en dienen ze als bijkomende nucleatiesites voor cementhydratatie [27]. Bij 30% BFA ERDA was de porositeit hoger dan cement door de trage puzzolane reactiviteit, grote korrelgrootte en de adsorptie van water door het organisch materiaal. Veel open poriën is slecht naar sterkteontwikkeling en duurzaamheid toe. Naast de verhoogde waterbehoefte is de verhoogde porositeit daarom een bijkomende reden om de hoeveelheid onverbrand organisch materiaal te reduceren. In sommige toepassingen is een hoge porositeit wel gewenst. Een voorbeeld hiervan is cellenbeton, waar de poriën voor een efficiënte thermische weerstand zorgen.

8.2 Mogelijke praktijktoepassingen

Twee problemen op vlak van vertraagde reactiviteit en vroege zwellings deden zich voor bij BFA12 A&S. Enkele oplossingen werden voorgesteld om beide problemen op te lossen, maar in de praktijk zijn deze twee eigenschappen in sommige toepassingen juist wel gewenst.

Een trage hydratatie is bijvoorbeeld gunstig in massieve structuren om thermische spanningen te vermijden. De warmteafgifte gebeurt geleidelijk, waardoor het beton de kans krijgt de warmte naar de omgeving af te voeren [5, 85].

Ook voor cement met verhoogde zwellings zijn bepaalde toepassingen in de praktijk beschikbaar. Expansieve cementen, vaak op basis van aluminaat en gips, worden gebruikt voor de compensatie van krimp in beton, tegen lekken en bij verstevigingen en herstellingen van betonnen structuren [159]. Een andere toepassing is cellenbeton dat gebruikt wordt als thermisch isolerend materiaal. Hier wordt bijkomend aluminiumpoeder toegevoegd om zwellings en bijgevolg luchtporiën te creëren [126]. Door het hoge gehalte aan calciumsulfaat en aluminium vertonen cementmengsels en geopolymeren met BFA12 A&S gelijkaardige eigenschappen als bovengenoemde toepassingen.

8.3 Suggesties voor verder onderzoek

Deze thesis onderzoekt de eerste stappen in de toepassing van biomassavliegas als bindmiddel in beton of geopolymeren. Hierbij werd voornamelijk gefocust op materiaaleigenschappen en bindmiddelniveau. Als de biomassavliegas aan de Europese normen (NBN EN197-1 en NBN 450-1) voldoet, zijn de volgende stappen uitvoerig onderzoek op mortel- en uiteindelijk betonniveau.

Om te beantwoorden aan de limieten op de materiaaleigenschappen werden reeds enkele voorstellen gegeven waar verder onderzoek noodzakelijk is. Bij de biomassa-vliegas BFA ERDA dient het chloorgehalte en hoeveelheid organisch materiaal verder te reduceren. Een reductie in hoeveelheid organisch materiaal kan namelijk een invloed hebben op reactiviteit, consistentie, porositeit en bijgevolg sterkteontwikkeling. Indien de sterkteontwikkeling verder verhoogd kan worden, is de kwaliteit van dit biomassavliegas gelijk aan die van de genormaliseerde klasse F vliegas. De invloed van bijvoorbeeld grondig wassen van de vliegas op de samenstelling, bindmiddel- en mortelniveau kan bekeken worden. Bovendien kan SEM (*Scanning Electron Microscope*) inzicht geven over de morfologie van de vliegassen en bijhorende gevolgen op de fysische eigenschappen.

Voor de biomassavliegas BFA A&S is het noodzakelijk de invloed van wassen met een Na_2CO_3 -oplossing te onderzoeken. Dit vliegas had een te hoog gloeiverlies en gehalte aan Cl en SO_3 . Bovendien zorgden de grote hoeveelheden SO_3 en metallisch aluminium voor expansieproblemen. Wassen is efficiënt in het verlagen van het gloeiverlies, aluminium en Cl-ionen, maar niet SO_3 . Daarom dient een hoeveelheid Na_2CO_3 toegevoegd worden, zodat de sulfaationen oplossen en weggewassen worden. Deze toevoeging zal echter gevolgen hebben op het hydratatieproces en bijkomende calciëtvormen. TGA-, XRD- en SEM-resultaten kunnen meer inzicht geven over de verschillende hydratatiefases. Vervolgens kan de invloed op sterkteontwikkeling in mortel verder onderzocht worden. Bijkomend kan nagegaan worden of de toepassing van biomassavliegas in expansieve cementen of cellenbeton mogelijk is.

Ook werden reeds enkele voorstellen gegeven voor biomassavliegas als bindmiddel in geopolymeren. De vliegassen vertoonden een te lage reactiviteit, maar mechanische activatie of de toevoeging van hoogovenslakken kunnen mogelijks dit probleem oplossen. Daarnaast dient onderzocht te worden of wassen met een Na_2CO_3 -oplossing de exotherme reactie in BFA A&S elimineert.

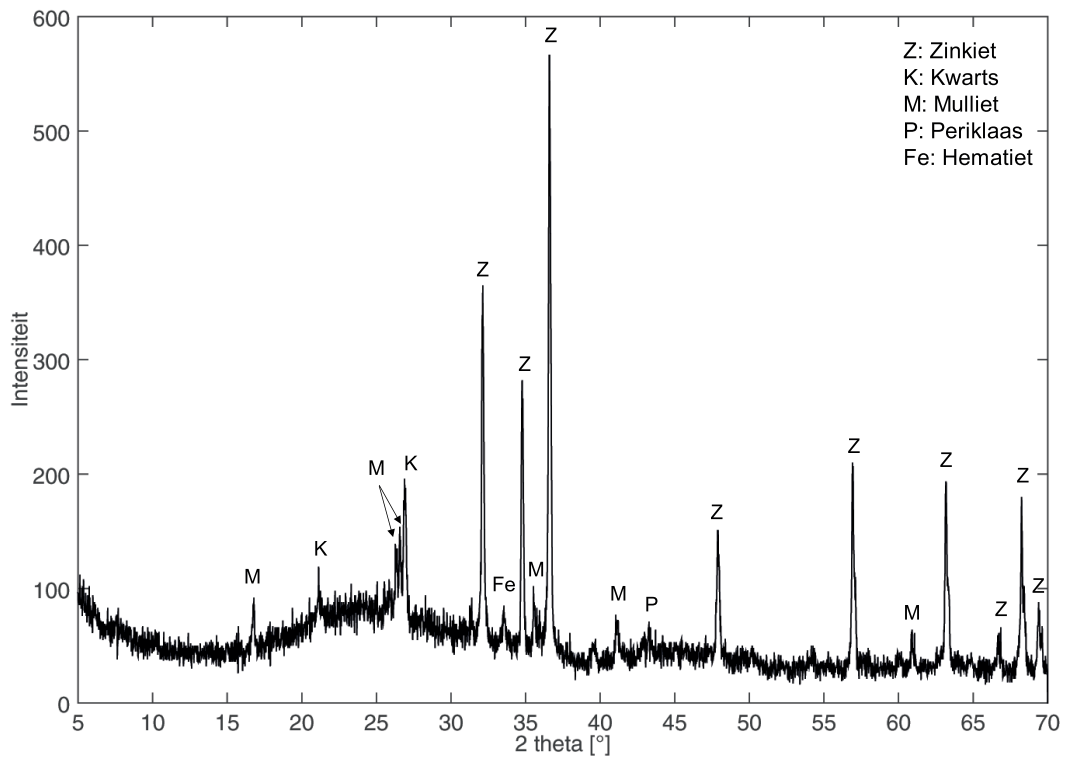
Als laatste werd kort de toepassing in mortel onderzocht. Bijkomende testen op latere leeftijd, vb. 90 dagen, kunnen aantonen dat mortel met 30% BFA ERDA op lange termijn de druksterkte van cementmortel benadert. Hierbij dienen ook de gevolgen van de hoge porositeit op duurzaamheid bekeken worden. MIP (*Mercury Intrusion Porosimetry*) kan bijvoorbeeld meer inzicht geven over de porositeit van de mortels. Een volgende stap is ten slotte het onderzoek van biomassavliegas in beton.

Bijlagen

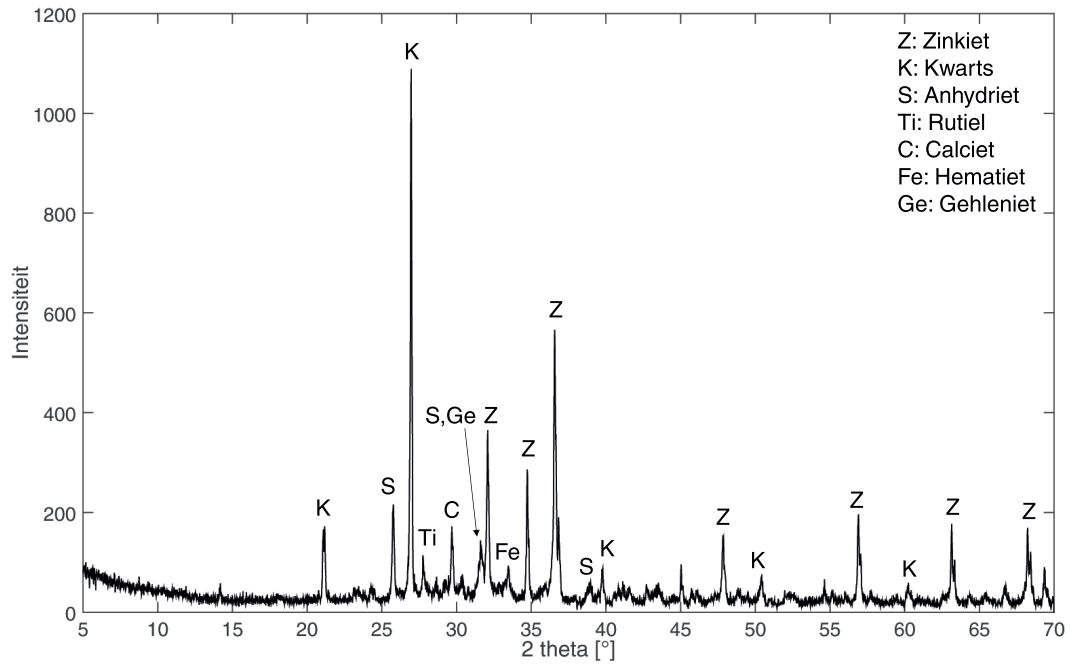
Bijlage A

XRD-analyses

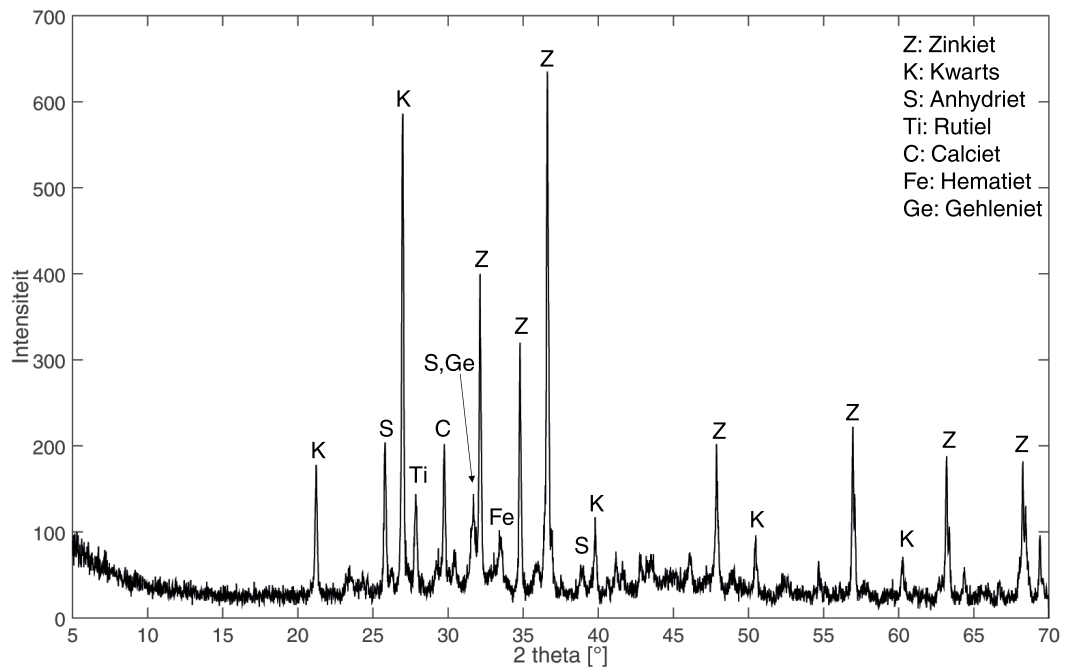
A.1 XRD-analyse van klasse F vliegashuis FA



A.2 XRD-analyse van BFA12 A&S



A.3 XRD-analyse van gewassen BFA12-W A&S



Bijlage B

Meetresultaten: samenstelling

B.1 Pyknometertest

De meetresultaten van de pyknometertest bevinden zich in onderstaande tabellen. Hierbij gelden de volgende afkortingen:

M_{pykno} : Massa van de lege pyknometer;

$M_{\text{pykno+w}}$: Massa van de pyknometer gevuld met water;

$M_{\text{pykno+ws}}$: Massa van de pyknometer gevuld met white spirit;

ρ_{ws} : Dichtheid van white spirit;

$M_{\text{pykno+monster}}$: Massa van de pyknometer met het monster;

$M_{\text{pykno+ws+monster}}$: Massa van de pyknometer gevuld met het monster en white spirit;

ρ_{rel} : Relatieve dichtheid van het monster;

ρ_{abs} : Absolute dichtheid van het monster met $\rho_{\text{abs,gem}}$ de gemiddelde absolute dichtheid van het monster.

De vetgedrukte waarde zijn de waarden die verder gebruikt werden in het onderzoek. Deze werden gekozen op basis van pyknometers die geen systematische afwijkingen toonden en de verwachte waarden uit de literatuur.

Tabel B.1: Bepaling van de dichtheid van white spirit.

	M_{pykno} [g]	$M_{\text{pykno+w}}$ [g]	$M_{\text{pykno+ws}}$ [g]	ρ_{ws} [g/cm ³]
BFA12 A&S	74.04	140.77	126.47	0.79
	73.61	141.53	126.90	0.78
BFA14 A&S	74.16	142.21	127.59	0.79
	74.14	142.21	127.59	0.79
BFA ERDA	74.04	140.77	126.47	0.79
	71.07	136.65	122.61	0.79
FA	60.07	135.03	118.96	0.79
	74.04	140.77	126.47	0.79
CEM	60.08	135.03	118.96	0.79
	74.04	140.77	126.47	0.79

Tabel B.2: Bepaling van de relatieve en absolute dichtheid van de vliegassen.

	$M_{\text{pykno+monster}}$ [g]	$M_{\text{pykno+ws+monster}}$ [g]	ρ_{rel} [g/cm ³]	ρ_{abs} [g/cm ³]	$\rho_{\text{abs,gem}}$ [g/cm ³]
BFA12 A&S	81.41	131.61	2.60	2.60	2.63
	80.63	131.85	2.67	2.67	
BFA14 A&S	82.72	133.56	2.60	2.59	2.59
	83.66	134.23	2.60	2.59	
BFA ERDA	81.03	130.40	1.79	1.79	1.71
	79.69	127.09	1.64	1.63	
FA	70.72	126.29	2.52	2.53	2.52
	83.87	133.23	2.52	2.52	
CEM	69.22	125.75	3.05	3.04	2.98
	82.43	132.60	2.93	2.92	

B.2 Blaine soortelijke oppervlakte

Tabel B.3: Bepaling van de soortelijke oppervlakte van de vliegassen.

	M_{monster} [g]	$\rho_{\text{,monster}}$ [g/cm ³]	e [-]	K [-]	Tijd [s]	S_{Blaine} [cm ² /g]	$S_{\text{Blaine,gem}}$ [cm ² /g]
BFA12 A&S	2.06	2.60	0.55	2.12	8.15	1600	
	2.31	2.60	0.50	2.12	14.25	1614	1601
	2.25	2.60	0.52	2.12	11.91	1588	
BFA14 A&S	2.36	2.59	0.49	2.12	10	1286	
	2.34	2.59	0.50	2.12	9.5	1285	1286
BFA ERDA	1.67	1.79	0.48	2.12	20	2455	
	1.54	1.79	0.52	2.12	21	3106	
	1.50	1.79	0.53	2.12	19	3115	3111
FA	2.17	2.52	0.52	2.12	142	5695	
	1.99	2.52	0.56	2.12	97	5733	5714
	2.13	2.52	0.53	2.12	74	4564	
CEM	2.7	3.04	0.50	2.12	173	4841	
	2.82	3.04	0.48	2.12	103	3357	
	2.61	3.04	0.52	2.12	84	3662	3510

Bijlage C

Meetresultaten: biomassavliegas als cementvervanger

C.1 Stabiliteitsproef

Tabel C.1: Expansie volgens de stabiliteitsproef.

	Expansie [mm]			Gemiddelde
	Monster 1	Monster 2	Monster 3	
Cement	1.11	1.21		1.16
30% BFA14 A&S	3.43	3.38	3.54	3.45
30% BFA ERDA	2.76	3.09		2.93
30% FA	3.20	2.69		2.95
30% BFA14-W A&S	1.24	1.39		1.32
30% BFA14-E A&S	1.34	1.43		1.39
30% BFA14 A&S + 1 M NaOH	0.70	0.75		0.73
30% BFA14 A&S + 5% Na ₂ SO ₄	4.54	4.65		4.60
30% BFA14 A&S + 5% Na ₂ CO ₃	4.87	4.44		4.66

Bijlage D

Meetresultaten: biomassavliegas in mortel

D.1 Dynamische E-modulus

Tabel D.1: Metingen voor de bepaling van de dynamische E-modulus van cementmortel.

	7 dagen			28 dagen	
	CEM1	CEM2	CEM3	CEM2	CEM3
gemiddelde t [μs]	31.27	30.97	31.50	31.17	31.30
a [mm]	160.35	160.21	160.45	160.39	160.60
V_m [m/s]	5128	5174	5093	5146	5131
ρ [kg/m^3]	2184	2165	2200	2171	2168
E_{dyn} [GPa]	57.4	57.9	57.1	57.5	57.1

Tabel D.2: Metingen voor de bepaling van de dynamische E-modulus van cementmortel met 30% FA.

	7 dagen			28 dagen	
	FA1	FA2	FA3	FA2	FA3
gemiddelde t [μs]	33.03	32.37	33.00	32.77	32.97
a [mm]	160.55	160.82	160.46	161.17	160.94
V_m [m/s]	4860	4969	4862	4919	4882
ρ [kg/m^3]	2190	2191	2185	2141	2128
E_{dyn} [GPa]	51.7	54.1	51.7	51.8	50.7

Tabel D.3: Metingen voor de bepaling van de dynamische E-modulus van cementmortel met 30% BFA ERDA.

	7 dagen			28 dagen	
	ERDA1	ERDA2	ERDA3	ERDA2	ERDA3
gemiddelde t [μs]	32.70	33.47	32.57	32.27	32.87
a [mm]	160.68	161.33	160.77	161.39	160.74
V_m [m/s]	4914	4820	4936	5002	4891
ρ [kg/m^3]	2077	2082	2094	2070	2038
E_{dyn} [GPa]	50.2	48.8	51.0	51.8	48.7

D.2 Buigsterkte

Tabel D.4: Metingen voor de bepaling van de buigsterkte van cementmortel.

	7 dagen		28 dagen
	CEM1	CEM2	CEM3
b [mm]	40.41	40.08	40.23
h [mm]	40.71	40.51	40.48
F_f [kP]	60	65	69
F_f [N]	588.4	637.4	676.7
R_f [MPa]	1.33	1.47	1.55

Tabel D.5: Metingen voor de bepaling van de buigsterkte van cementmortel met 30% FA.

	7 dagen		28 dagen
	FA1	FA2	FA3
b [mm]	40.18	40.44	40.48
h [mm]	39.99	40.23	40.30
F_f [kP]	58	73	75
F_f [N]	568.8	715.9	735.5
R_f [MPa]	1.32	1.63	1.67

Tabel D.6: Metingen voor de bepaling van de buigsterkte van cementmortel met 30% BFA ERDA.

	7 dagen		28 dagen	
	ERDA1	ERDA2	ERDA3	
b [mm]	40.21	40.21	40.07	
h [mm]	39.91	40.17	39.78	
F _f [kP]	52	68	76	
F _f [N]	510.0	666.9	745.3	
R _f [MPa]	1.19	1.54	1.75	

D.3 Druksterkte

Tabel D.7: Metingen voor de bepaling van de druksterkte van cementmortel.

	7 dagen		28 dagen	
	CEM1	CEM1	CEM2	CEM3
h [mm]	40.71	40.71	40.51	40.48
F _c [kN]	68.30	68.30	72.70	76.57
R _c [MPa]	42.69	42.69	45.44	47.86

Tabel D.8: Metingen voor de bepaling van de druksterkte van cementmortel met 30% FA.

	7 dagen		28 dagen	
	FA1	FA1	FA2	FA3
h [mm]	39.99	39.99	40.23	40.30
F _c [kN]	50.66	49.33	72.09	71.98
R _c [MPa]	31.67	30.83	45.06	44.99

Tabel D.9: Metingen voor de bepaling van de druksterkte van cementmortel met 30% BFA ERDA.

	7 dagen		28 dagen	
	ERDA1	ERDA1	ERDA2	ERDA3
h [mm]	39.91	39.91	40.17	39.78
F _c [kN]	43.95	43.82	62.36	61.00
R _c [MPa]	27.53	27.39	39.98	38.33

D.4 Open poriëngelalte

Tabel D.10: Metingen voor de bepaling van het droog schijnbaar soortelijk gewicht (DSSG) en open poriën.

	m _d [g]	m _h [g]	m _s [g]	DSSG [kg/dm ³]	Gewicht poriën [%]	Volume poriën [%]
CEM2	89.50	42.55	97.70	2.10	9.16	19.27
CEM3	61.80	29.29	67.53	2.11	9.27	16.56
FA2	262.46	125.02	286.03	2.10	8.98	18.85
FA3	275.40	131.22	300.09	2.10	8.97	18.82
ERDA2	249.71	125.05	278.06	2.00	11.35	22.67
ERDA3	249.24	124.10	276.79	2.01	11.05	22.20

Bibliografie

- [1] Aïtcin, P.-C. en Mindess, S. (2011). In *Sustainability of concrete*, chapter 2. Taylor & Francis, New York, Verenigde Staten. ISBN:978-1135151461.
- [2] Alahrache, S., Winnefeld, F., Champenois, J.-B., Hesselbarth, F., en Lot-henbach, B. (2016). Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, 66:10–23. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.11.003.
- [3] Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., en Ehrlacher, A. (2005). The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35(3):609–613. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.015.
- [4] Alonso, S. en Palomo, A. (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures : influence of temperature , activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 47(1-2):55–62. doi:10.1016/S0167-577X(00)00212-3.
- [5] American Society of Concrete Contractors and American Concrete Institute (2005). *The Contractor’s Guide to Quality Concrete Construction*. American Society of Concrete Contractors. ISBN:978-0870311673.
- [6] Antiohos, S., Papageorgiou, A., en Tsimas, S. (2006). Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part II: Nature of hydration products, porosity and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, 36(12):2123–2131. doi:10.1016/j.cemconres.2006.09.013.
- [7] Antiohos, S. en Tsimas, S. (2004). Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part I. Compressive strength and pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*, 34(5):769 – 779. doi:10.1016/j.cemconres.2003.08.008.
- [8] Arliguie, G. en Grandet, J. (1990a). Etude de l’hydratation du ciment en presence de zinc influence de la teneur en gypse. *Cement and Concrete Research*, 20(3):346–354. doi:10.1016/0008-8846(90)90023-Q.
- [9] Arliguie, G. en Grandet, J. (1990b). Influence de la composition d’un ciment portland sur son hydratation en presence de zinc. *Cement and Concrete Research*, 20(4):517–524. doi:10.1016/0008-8846(90)90096-G.

- [10] A&S Energie. A&S Energie: Wat doen we? URL: <http://www.a-s-energie.be/watdoenwe.html>, bekeken op 19-12-2015.
- [11] Ataie, F. F., Juenger, M. C., Taylor-Lange, S. C., en Riding, K. A. (2015). Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 72:128–136. doi:10.1016/j.cemconres.2015.02.023.
- [12] Aubert, J. E., Husson, B., en Sarramone, N. (2006). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement Part 1 : Processing and characterization of MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 136:624–631. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.041.
- [13] Aubert, J. E., Husson, B., en Vaquier, A. (2004). Metallic aluminum in MSWI fly ash : quantification and influence on the properties of cement-based products. *Waste Management*, 24:589–596. doi:10.1016/j.wasman.2004.01.005.
- [14] Bakharev, T. (2005). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6):1224–1232. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.031.
- [15] BauMineral KraftWerkstoffe (2014). Product Data Sheet: Microsit®.
- [16] Beckman Coulter. Products: Laser Diffraction Particle Size Analyzers. URL: https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/wsrportal.portal?_nfpb=true&_windowLabel=UCM_RENDERER&_urlType=render&wlpUCM_RENDERER_path=%252Fwsr%252Findustrial%252Fproducts%252Flaser-diffraction-particle-size-analyzers%252Findex.htm, bekeken op 20-12-2015.
- [17] Berra, M., Mangialardi, T., en Paolini, A. E. (2015). Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 76:286–296. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052.
- [18] Berra, M. et al. (2011). Reuse of Woody Biomass Fly Ash in Cement-Based Materials: Leaching Tests. In *Recycling of biomass ashes*, chapter 10, pages 133–146. Springer, Berlijn Heidelberg, Duitsland. doi:10.1007/978-3-642-19354-5.
- [19] Bertolini, L., Carsana, M., Cassago, D., Quadrio, A., en Collepardi, M. (2004). MSWI ashes as mineral additions in concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(10):1899–1906. doi:10.1016/j.cemconres.2004.02.001.
- [20] Bily, P. (2012). Exploitation of TiO₂ nanoparticles in concrete industry. In *Proceedings of the 9th fib International PhD Symposium in Civil Engineering*, Karlsruhe, Duitsland.
- [21] CBR HeidelbergCement Group (2007). Productfiche Portlandcement CEM I.
- [22] Chan, C.-M., Wu, J., Li, J.-X., en Cheung, Y.-K. (2002). Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 43(10):2981–2992. doi:10.1016/S0032-3861(02)00120-9.

- [23] Chancey, R. T., Stutzman, P., Juenger, M. C. G., en Fowler, D. W. (2010). Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. *Cement and Concrete Research*, 40(1):146–156. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.029.
- [24] Chatterji, S. (1995). Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO. *Cement and Concrete Research*, 25(1):51–56. doi:10.1016/0008-8846(94)00111-B.
- [25] Chindapasirt, P. (2005). Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 27(4):425–428. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003.
- [26] Chindapasirt, P., Homwuttiwong, S., en Sirivivatnanon, V. (2004). Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 34(7):1087–1092. doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.021.
- [27] Chindapasirt, P., Jaturapitakkul, C., en Sinsiri, T. (2007). Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste. *Construction and Building Materials*, 21(7):1534 – 1541. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.12.024.
- [28] Christiaens, K. en Jonckheere, S. (2011-2012). *Gedrag van schraal beton op basis van gerecycleerde granulaten bij warme weersomstandigheden*. PhD thesis, Departement Industriële Wetenschappen en Technologie KHBO.
- [29] Chwast, J., Todorović, J., Janssen, H., en Elsen, J. (2015). Gypsum efflorescence on clay brick masonry: Field survey and literature study. *Construction and Building Materials*, 85:57–64. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.094.
- [30] Cizer, O. (2009). *Competition Between Carbonatation and Hydration of Calcium Hydroxide and Calcium Silicate Binders*. PhD thesis, KU Leuven. ISBN: 978-9460180552.
- [31] Cizer, O. (2014-2015). *Building Materials: Binders and Durability - course slides*. KU Leuven.
- [32] Cohen, M. D. en Mather, B. (1991). Sulfate Attack on Concrete: Research Needs. *Materials Journal*, 88(1):62–69.
- [33] Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., Hill, J., en Godfrey, I. H. (2008). The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 38(6):737–744. doi:10.1016/j.cemconres.2008.02.012.
- [34] Costa, C. (2015). Hydraulic binders. In Goncalves, M. en Margarido, F., editors, *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*, pages 1–52. Springer International Publishing. ISBN: 978-3319082363.

- [35] Cox, M., Nugteren, H., en Janssen-Jurkovičová, M. (2008). *Combustion Residues: Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley. ISBN:978-0470094433.
- [36] Cullity, B. D. (2014). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison- Wesley Publishing Company inc. ISBN:978-9400779457.
- [37] da Silva, A. L., de Oliveira, A. H., en Fernandes, M. L. S. (2011). Influence of preferred orientation of minerals in the mineralogical identification process by X-ray diffraction. In *International Nuclear Atlantic Conference*, Belo Horizonte, MG, Brazilië. ISBN: 978-8599141045.
- [38] Deng, M., Hong, D., Lan, X., en Tang, M. (1995). Mechanism of expansion in hardened cement pastes with hard-burnt free lime. *Cement and Concrete Research*, 25(2):440–480. doi:10.1016/0008-8846(95)00030-5.
- [39] Detwiler, R. J. (1997). The Role of Fly Ash Composition in Reducing Alkali-Silica Reaction. Technical report, Portland Cement Association.
- [40] Dierckx, P., Vrijders, J., Broos, K., Nielsen, P., Bergmans, J., en Janssen, A. (2014). Catalogue raw materials, applications and practices (Catalogus grondstoffen, toepassingen en praktijkvoorbeelden). URL: <http://www.ovam.be/sites/default/files/Catalogus-grondstoffen-toep- praktijkvoorbeelden{ }0.pdf>, bekeken op 06-05-2016.
- [41] Donatello, S., Fern, A., en Palomo, A. (2013). Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na_2SO_4 as an Activator. *The American Ceramic Society*, 906:900–906. doi:10.1111/jace.12178.
- [42] Duxson, P., Provis, J., Lukey, G., en van Deventer, J. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete. *Cement and Concrete Research*, 37(12):1590–1597. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.018.
- [43] Energie Conversie Parken. ECP technologie beschrijving: Verbranding. URL: http://ecp-biomass.eu/sites/ecp-biomass.eu/files/books/ECP%20TF%20Verbranding_LG_HP_2nd.pdf, bekeken op 06-05-2016.
- [44] ERDA. ERDA: Energies Renouvelables des Ardenes. URL: <http://www.erda.be/>, bekeken op 22-04-2016.
- [45] Esteves, T. C., Rajamma, R., Soares, D., Silva, a. S., Ferreira, V. M., en Labrincha, J. a. (2012). Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 26(1):687–693. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.075.
- [46] Europese Commissie. Doelstellingen Europa 2020. URL: http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/targets/index_nl.htm, bekeken op 27-10-2015.

- [47] Fan, Y., Yin, S., Wen, Z., en Zhong, J. (1999). Activation of fly ash and its effects on cement properties. *Cement and Concrete Research*, 29(December 1997):467–472. doi:10.1016/S0008-8846(98)00178-1.
- [48] FEBELCEM (2007). De bijdrage van de cementindustrie tot de beperking van de CO₂ -uitstoot. URL: http://www.febelcem.be/fileadmin/user{}_upload/autres-publications/nl/CO2nl.pdf. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [49] Fernández-Jiménez, A., Paloma, A., en Criado, M. (2005a). Alkali activation of fly ashes: Mechanism of reaction. In Bilek, V. en Kersner, Z., editors, *Congress of Non-Traditional Cement and Concrete II*, volume 30, pages 1–12. Brno University of Technology.
- [50] Fernández-Jiménez, A., Paloma, A., en Criado, M. (2005b). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, 35:1204–1209. doi:10.1016/j.cemconres.2004.08.021.
- [51] Freyer, D. en Voigt, W. (2003). Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄- based salts. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 134(5):693–719. doi:10.1007/s00706-003-0590-3.
- [52] García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., en Palomo, A. (2013). Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. *Cement and Concrete Composites*, 39:82 – 92. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025.
- [53] García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., en Macphee, D. E. (2010a). Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(7):1934–1940. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03668.x.
- [54] García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., en Macphee, D. E. (2010b). Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. *Cement and Concrete Research*, 40(1):27 – 32. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.004.
- [55] García-Lodeiro, I., Macphee, D. E. and Palomo, A., en Fernández-Jiménez, A. (2009). Effect of alkalis on fresh C-S-H gels: FTIR analysis. *Cement and Concrete Research*, 39(3):147 – 153. doi:10.1016/j.cemconres.2009.01.003.
- [56] García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., en Macphee, D. E. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 41(9):923 – 931. doi:10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [57] Garcia-Lodeuro, I., Palomo, A., en Fernández-Jiménez, A. (2014). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A., en Chindaprasit, P., editors, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, chapter 2. Elsevier Science. ISBN:9781-782422884.

- [58] Garrault, S., Finot, E., Lesniewska, E., en Nonat, A. (2005). Study of CSH growth on C3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*, 38:435–442. doi:10.1016/0008-8846(79)90119-4.
- [59] Garrault, S. en Nonat, A. (1999). Experimental investigation of calcium silicate hydrate C-S-H nucleation. *Journal of Crystal Growth*, 200:565–574. doi:10.1016/0008-8846(79)90119-4.
- [60] Gartner, E., Young, J., Damidot, D., en Jawed, I. (2002). Hydration of portland cement. In Barnes, P. en Bensted, J., editors, *Structure and Performance of Cements, Second Edition*. Taylor & Francis. ISBN: 978-0203477786.
- [61] Gartner, E. M. en Jennings, H. M. (1987). Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(10):743–749. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04874.x.
- [62] Ghosh, R. S. en Timusk, J. (1981). Creep of fly ash concrete. *ACI Journal*, 78(5):351–387.
- [63] Ginés, O., Chimenos, J. M., Vizcarro, A., Formosa, J., en Rosell, J. R. (2009). Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3):643–650. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.141.
- [64] Girón, R.P. et al. (2013). Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*, 114:71–77. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.042.
- [65] Griffin, T. (1990). Cementing calculations. In Nelson, E., editor, *Well Cementing, Developments in Petroleum Science*, chapter C. Elsevier Science.
- [66] Guo, X., Shi, H., en Dick, W. A. (2010). Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*, 32(2):142–147. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.11.003.
- [67] Heirman, G. en De Geyter, N. (2001-2002). *De invloed van vulstoffen op de eigenschappen van zelfverdichtend beton in vloeibare en verharde toestand*. PhD thesis, KU Leuven.
- [68] Imbabi, M. S., Carrigan, C., en McKenna, S. (2012). Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 1(2):194 – 216. doi:10.1016/j.ijbsbe.2013.05.001.
- [69] Innorta, G., Rabbi, E., en Tomadin, L. (1980). The gypsum-anhydrite equilibrium by solubility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(12):1931 – 1936. doi:10.1016/0016-7037(80)90192-1.
- [70] Insam, H. en Knapp, B. (2011). Recycling of Biomass Ashes: Current Technologies and Future Research Needs. In Insam, H. en Knapp, B., editors, *Recycling of biomass ashes*. Springer, Berlijn Heidelberg, Duitsland. ISBN: 978-3642193538.

- [71] Jenkins, B., Baxter, L., Miles, T., en Miles, T. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54:17–46. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [72] Jeon, D., Jun, Y., Jeong, Y., en Eun Oh, J. (2015). Microstructural and strength improvements through the use of Na_2CO_3 in a cementless $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -activated Class F fly ash system. *Cement and Concrete Research*, 67:215–225. doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.001.
- [73] Joshi, R. en Lohita, R. (1997). *Fly Ash in Concrete: Production, Properties and Uses*. Advances in concrete technology. Taylor & Francis. ISBN:978-9056995805.
- [74] Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., en Scrivener, K. (2010). Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, 40(6):831–844. doi:10.1016/j.cemconres.2010.01.012.
- [75] Kaewmanee, K., Krammart, P., Sumranwanich, T., Choktaweekarn, P., en Tangtermsirikul, S. (2013). Effect of free lime content on properties of cement-fly ash mixtures. *Construction and Building Materials*, 38:829 – 836. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.035.
- [76] Kalantar-Zadeh, K. en Fry, B. *Nanotechnology-Enabled Sensors*. Springer US. ISBN: 9780-387680231.
- [77] Kantro, D. L., Brunauer, S., en Weise, C. H. (1962). Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration. *Journal of Chemical Chemistry*, 66(10):1804–1809. doi:10.1021/j100816a007.
- [78] Karlton, E., Saarsalmi, A., Ingerslev, M., en Mandre, M. (2008). Wood Ash Recycling: Possibilities and Risks. In *Sustainable Use of Forest Biomass for Energy: A Synthesis with Focus on the Baltic and Nordic Region*, chapter 4, pages 79–108. Springer, Dordrecht, Nederland. ISBN: 978-1402050534.
- [79] Kim, Y.-Y., Lee, K.-M., Bang, J.-W., en Kwon, S.-J. (2014). Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014:1–11. doi:10.1155/2014/273460.
- [80] Knapen, E. (2007). *Microstructure Formation in Cement Mortars Modified With Water-Soluble Polymers*. PhD thesis, KU Leuven. ISBN:978-9056828899.
- [81] Kocaba, V. (2009). *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [82] Kosmatka, S., Kerkhoff, B., en Panarese, W. C. (1996). Fly Ash, Slag, Silica Fume, and Natural Pozzolans. *Chapter 3, Design and Control of Concrete Mixtures, 15th Ed.*, (54048):57–72. ISBN: 0-89312-217-3.

- [83] Kumar, S., Kumar, R., Alex, T., Bandopadhyay, A., en Mehrotra, S. (2005). Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement. In *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*, pages 113–116. Geopolymer Institute. ISBN:978-2951482005.
- [84] Kurdowski, W. (2014). *Cement and Concrete Chemistry*. Springer Netherlands. ISBN:978-9400779457.
- [85] Ladang, C. en Xhonneux, C. (2013). II.1 Cement. In *Betontechnologie*. Belgische Betongroepering, Brussel. ISBN:978-29600637-2-1.
- [86] Langley, W. S., Carette, G. G., en Malhotra, V. M. (1989). Structural concrete incorporating high volumes of astm class fly ash. *ACI Materials Journal*, 86(5):507–514.
- [87] Li, X., Ma, X., Zhang, S., en Zheng, E. (2013). Mechanical Properties and Microstructure of Class C Fly Ash-Based Geopolymer Paste and Mortar. *Materials*, 6(4):1485–1495. doi:10.3390/ma6041485.
- [88] Lohtia, R., Nautiyal, B., Jain, K., en Jain, O. (1977). Compressive strength of plain and fly ash concrete by non-destructive testing methods. *Journal of the Institution of Engineers (India)*, 58:40–45.
- [89] Lunnan, A., Stupak, I., Asikainen, A., en Karsten, R. (2008). Introduction to sustainable utilisation of forest energy. In Röser, D., Asikainen, A., Karsten, R., en Stupak, I., editors, *Sustainable Use of Forest Biomass for Energy: A Synthesis with Focus on the Baltic and Nordic Region*, chapter 1. Springer, Dordrecht, Nederland. ISBN: 978-1402050534.
- [90] Ma, W. en Brown, P. W. (1997). Hydrothermal reactions of fly ash with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 27(8):1237 – 1248. doi:10.1016/S0008-8846(97)00116-6.
- [91] Malvern. Products: Laser Diffraction. URL: <http://www.malvern.com/en/products/technology/laser-diffraction/>, bekeken op 20-12-2015.
- [92] Mangialardi, T. (2001). Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate. 87:225–239. doi:10.1016/S0304-3894(01)00286-2.
- [93] Marjanović, N., Komljenović, M., Bašćarević, Z., en Nikolić, V. (2015). Comparison of two alkali-activated systems: Mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends. In *7th Scientific-Technical Conference on Material Problems in Civil Engineering MATBUD'2015*, volume 108, pages 231 – 238. doi:10.1016/j.proeng.2015.06.142.

- [94] Misra, M. K., Ragland, K. W., en Baker, A. J. (1993). Wood ash composition as a function of furnace temperature. *Biomass and Bioenergy*, 4:103–116. doi:10.1016/0961-9534(93)90032-Y.
- [95] Moir, G. (2003). Cements. In Newman, J. en Choo, B., editors, *Advanced Concrete Technology Set*, pages 3–45. Elsevier Science. ISBN: 978-0080526560.
- [96] Mota, B., Matschei, T., en Scrivener, K. (2015). The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration. *Cement and Concrete Research*, 75:53–65. doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.015.
- [97] Narayanan, N. en Ramamurthy, K. (2000). Structure and properties of aerated concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 22(5):321 – 329. doi:10.1016/S0958-9465(00)00016-0.
- [98] Nawaz, A., Julnipitawong, P., Krammart, P., en Tangtermsirikul, S. (2016). Effect and limitation of free lime content in cement-fly ash mixtures. *Construction and Building Materials*, 102, Part 1:515 – 530. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.174.
- [99] Nunes, L., Matias, J., en Catalão, J. (2015). Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53:235–242. doi://10.1016/j.rser.2015.08.053.
- [100] Odler, I. (2003). Hydration, setting and hardening of cement. In Hewlett, P., editor, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, chapter 6. Elsevier Science. ISBN: 978-0080535418.
- [101] Odler, I. en Dörr, H. (1979). Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period. *Cement and Concrete Research*, 9:277–248. doi:10.1016/0008-8846(79)90119-4.
- [102] Ouyang, C., Nanni, A., en Chang, W. F. (1988). Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack. *Cement and Concrete Research*, 18(5):669–709. doi:10.1016/0008-8846(88)90092-0.
- [103] OVAM. Afval & materialen: Houtafval. URL: <http://www.ovam.be/houtafval>, bekeken op 16-05-2016.
- [104] Oxford Instruments. Industrial products: XRF- X-ray Fluorescence analysis explained. URL: <http://www.oxford-instruments.com/businesses/industrial-products/industrial-analysis/xrf>, bekeken op 20-12-2015.
- [105] Pacewska, B., Wilińska, I., en Blonkowski, G. (2008). Investigations of cement early hydration in de presence of chemically activated fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(3):769–776. doi:10.1007/s10973-008-9143-7.
- [106] Pandian, M. S. X-ray Diffraction Analysis: Principle, Instrument and Applications. URL: https://www.researchgate.net/publication/260659249_X-ray_Diffraction_Analysis_Principle_Instrument_and_Applications, bekeken op 20-12-2015.

- [107] Pane, I. en Hansen, W. (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 35(6):1155 – 1164. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.027.
- [108] Pang, X., Boul, P., en Jimenez, W. C. (2015). Isothermal calorimetry study of the effect of chloride accelerators on the hydration kinetics of oil well cement. *Construction and Building Materials*, 77:260 – 269. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.077.
- [109] Papadakis, V. G. (2000). Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II. High-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 30(10):1647–1654. doi:10.1016/S0008-8846(00)00388-4.
- [110] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Perris, E., en Amahjour, F. (1998). Thermogravimetric Methods for Determining Carbon Content in Fly Ashes. *Cement and Concrete Research*, 28(5):675 – 686. doi:10.1016/S0008-8846(98)00030-1.
- [111] Pecqueur, G., Crignon, C., en Quénee, B. (2001). Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash. *Waste Management*, 21(3):229–233. doi:10.1016/S0956-053X(00)00094-5.
- [112] Pels, J. R., de Nie, D. S., en Kiel, J. H. (2005). Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. In *14th European Biomass Conference and Exhibition*, Petten, Nederland.
- [113] Provis, J. L., Duxson, P., Kavalerova, E., Krivenko, P. V., Pan, Z., Puertas, F., en van Deventer, J. S. J. (2014a). Historical Aspects and Overview. In Provis, J. L. en van Deventer, J. S. J., editors, *Alkali Activated Materials*, chapter 2. Springer. ISBN:978-9400776715.
- [114] Provis, J. L., Fernández-Jiménez, A., Kamseu, E., Leonelli, C., en Palomo, A. (2014b). Binder Chemistry: Low-Calcium Alkali-Activated Materials. In Provis, J. L. en van Deventer, J. S. J., editors, *Alkali Activated Materials*, chapter 4. Springer. ISBN:978-9400776715.
- [115] Qian, J., Shi, C., en Wang, Z. (2001). Activation of blended cements containing fly ash. *Cement and Concrete Research*, 31(8):1121–1127. doi:10.1016/S0008-8846(01)00526-9.
- [116] Rajamma, R., Labrincha, J. A., en Ferreira, V. M. (2012). Alkali activation of biomass fly ash-metakaolin blends. *Fuel*, 98:265–271. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.006.
- [117] Rajamma, R., Senff, L., Ribeiro, M., Labrincha, J., Ball, R., Allen, G., en Ferreira, V. (2015). Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Composites Part B: Engineering*, 77:1–9. doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.019.

- [118] Rajamma, R. et al. (2009). Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 172:1049–1060. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.109.
- [119] Ramezani-pour, A. (2013). *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability*. Springer Berlin Heidelberg. ISBN:978-3642367212.
- [120] Ritzen, J. (2004). Speciale betonsoorten. In *Betonbouw. Deel 4: Materiaalstudie, technologie, duurzaamheid, renovatie*, Betonbouw : berekenen, dimensioneren, constructie, chapter XVI. Academia Press. ISBN:978-9038206509.
- [121] Saikia, N., Mertens, G., Van Balen, K., Elsen, J., Van Gerven, T., en Vandecasteele, C. (2008). Assessment of Pb-slag, MSWI bottom ash and boiler and fly ash for using as a fine aggregate in cement mortar. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3):766–777. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.093.
- [122] Saikia, N., Mertens, G., Van Balen, K., Elsen, J., Van Gerven, T., en Vandecasteele, C. (2015). Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in cement mortar. *Construction and Building Materials*, 96(1-3):76–85. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.185.
- [123] Schumacher, K. A. en Ideker, J. H. (2014). New Considerations in Predicting Mitigation of an Alkali-Silica Reaction Based on Fly Ash Chemistry. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(4):04014144. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001021.
- [124] Science Education Resource Center at Carleton College. Geochemical Instrumentation and Analysis: X-Ray Fluorescence (XRF). URL: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html, bekeken op 20-12-2015.
- [125] Scientific, F. B. (2005). Operating Manual Freeze Dryer: ALPHA 1-2 LDplus. URL: <http://sydney.edu.au/medicine/bosch/facilities/molecular-biology/Alpha1-2%20user%20manual.pdf>.
- [126] Sear, L. (2001). Fly ash in aerated concrete blocks and furnace bottom ash in lightweight concrete blocks. In *Properties and Use of Coal Fly Ash: A Valuable Industrial By-product*, chapter 8. Thomas Telford. ISBN:978-0727730152.
- [127] Sha, W. en Pereira, G. B. (2001). Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 31(2):327–329. doi:10.1016/S0008-8846(00)00472-5.
- [128] Shafaatian, S. M. H., Akhavan, A., Maraghechi, H., en Rajabipour, F. (2013). How does fly ash mitigate alkali-silica reaction (ASR) in accelerated mortar bar test (ASTM C1567)? *Cement and Concrete Composites*, 37:143–153. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.11.004.

- [129] Shi, C. en Day, R. L. (2000a). Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part I . Reaction kinetics. *Cement and Concrete Research*, 30(1):51–58. doi:10.1016/S0008-8846(99)00205-7.
- [130] Shi, C. en Day, R. L. (2000b). Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part II Reaction products and mechanism. *Cement and Concrete Research*, 30(4):607–613. doi:10.1016/S0008-8846(00)00214-3.
- [131] Shi, C., Roy, D., en Krivenko, P. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis. ISBN:978-0203390672.
- [132] Shirai, H., Ikeda, M., en Tanno, K. (2011). Factors Affecting the Density and Specific Surface Area (Blaine Value) of Fly Ash from Pulverized Coal Combustion. *Energy Fuels*, 25(12):5700–5706. doi:10.1021/ef201071e.
- [133] Siddique, R. (2009). Utilization of waste materials and by-products in producing controlled low-strength materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(1):1 – 8. doi:10.1016/j.resconrec.2009.06.001.
- [134] Siddique, R. (2012). Utilization of wood ash in concrete manufacturing. *Resources, Conservation and Recycling*, 67:27 – 33. doi:10.1016/j.resconrec.2012.07.004.
- [135] Siddique, R. en Khan, M. (2011). Fly ash. In *Supplementary Cementing Materials*, Engineering Materials, chapter 1. Springer Berlin Heidelberg.
- [136] Sridharan, A. (2012). Coal Ashes in Geotechnical Engineering Practice: Beneficial Aspects. In *Workshop on Emerging Trends in Geotechnical Engineering (ETGE 2012)*, Guwahati, India.
- [137] Stein, H. N. en Stevels, J. M. (1964). Influence of silica on the hydration of 3CaOSiO_2 . *Journal of Applied Chemistry*, 14(8):338–346. doi:10.1002/jctb.5010140805.
- [138] Stojanović, Z., Marković, S., en Uskoković, D. (2010). Measurement of particle size distribution using laser light diffraction. *Tehnika-Novi materijali*, 19(5):1–15. doi:10.1002/mnfr.200500022.
- [139] Tadros, M. E., Skalny, J., en Kalyoncu, R. S. (1976). Early hydration of tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(7):344–347. doi:10.1111/j.1151-2916.1976.tb10980.x.
- [140] Takemoto, K. en Uchikawa, H. (1980). Hydration of Pozzolanic Cement. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1.
- [141] Taylor, H. (1997). *Cement Chemistry*. Thomas Telford. ISBN: 978-0727725929.
- [142] Temuujin, J., van Riessen, A., en Williams, R. (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3):82–88. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.121.

- [143] Thomas, M. (2011). The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*, 41(12):1224–1231. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.003.
- [144] Tian, B. en Cohen, M. D. (2000). Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cement and Concrete Research*, 30(1):117–123. doi:10.1016/S0008-8846(99)00211-2.
- [145] Tkaczewska, E. en Malolepszy, J. (2009). Hydration of coal biomass fly ash cement. *Construction and Building Materials*, 23(7):2694–2700. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.12.018.
- [146] Ulery, A. L. (2006). Amorphous minerals. In Lal, R., editor, *Encyclopedia of Soil Science, Volume 1*. 9780849350535. ISBN:978-0849350535.
- [147] Van Belleghem, P. Technical Supervisor ERDA, persoonlijke communicatie, 22.04.2016.
- [148] Van Gemert, D. (2015). *Bouwmaterialen, bindmiddelen en duurzaamheid*. CuDi VTK vzw. ISBN: 978-1415470312.
- [149] Vandenbulcke, S. Plant Manager A&S Energie, persoonlijke communicatie, 26.04.2016.
- [150] Wan, X., Wang, W., Ye, T., Guo, Y., en Gao, X. (2006). A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 134:197–201. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.048.
- [151] Wang, A., Zhang, C., en Sun, W. (2003). Fly ash effects: I. The morphological effect of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 33:2023–2029. doi:10.1016/S0008-8846(03)00217-5.
- [152] Wang, K., Shah, S. P., en Mishulovich, A. (2004). Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders. *Cement and Concrete Research*, 34(2):299–309. doi:10.1016/j.cemconres.2003.08.003.
- [153] Wang, S. (2015). Cofired biomass fly ashes in mortar: Reduction of Alkali Silica Reaction (ASR) expansion, pore solution chemistry and the effects on compressive strength. *Construction and Building Materials*, 82:123–132. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.021.
- [154] Wang, S. en Baxter, L. (2007). Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability. *Fuel Processing Technology*, 88:1165–1170. doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.016.
- [155] Wang, S. et al. (2008). Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel*, 87:365–371. doi://10.1016/j.fuel.2007.05.026.

-
- [156] WHD Microanalysis Consultants Ltd. Alkali-silica reaction in concrete. URL: <http://www.understanding-cement.com/alkali-silica.html>, bekeken op 07-12-2015.
- [157] World Business Council for Sustainable Development en International Energy Agency (2009). Cement technology roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [158] Yildirim, K. en Sümer, M. (2014). Comparative analysis of fly ash effect with three different method in mortars that are exposed to alkali silica reaction. *Composites Part B: Engineering*, 61:110–115. doi:10.1016/j.compositesb.2014.01.004.
- [159] Zhang, H. (2011). Cement. In *Building Materials in Civil Engineering*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, chapter 4. Elsevier Science. ISBN:978-1845699567.
- [160] Zhao, M., Han, Z., Sheng, C., en Wu, H. (2013). Characterization of Residual Carbon in Fly Ashes from Power Plants Firing Biomass. *Energy & Fuels*, 27(2):898–907. doi:10.1021/ef301715p.
- [161] Zheng, L., Wang, C., Wang, W., Shi, Y., en Gao, X. (2011). Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization : Effects of water-wash. *Waste Management*, 31(2):311–317. doi:10.1016/j.wasman.2010.05.015.
- [162] Zhuang, X. Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yang, H. M., Yu, W. H., en Wang, H. (2016). Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 125:253 – 267. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.019.