

การประมาณค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยสังเคราะห์ ในกระบวนการพอลิไซคลานิก  
จากความสามารถในการละลายของเนื้อแก้วในเถ้าลอย



นางสาวศุภลักษณ์ เสวตกิติธรรม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN: 974-17-5108-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**481960**

EVALUATION REACTIVITY OF SYNTHETIC FLY ASH IN POZZOLANIC  
PROCESS FROM GLASSY FLY ASH LECHABILITY

Miss Supaluck Swatekititham

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management (Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN: 974-17-5108-7

Copyright of Chulalongkorn University


Thesis Title Evaluation Reactivity of Synthetic Fly Ash in Pozzolanic  
Process from Glassy Fly Ash Leachability  
By Miss Supaluck Swatekititham  
Field of study Environmental Management  
Thesis Advisor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Walairat Bumrongjaroen, Ph.D.

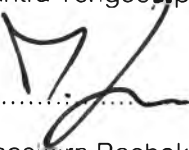
---

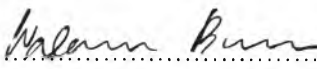
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

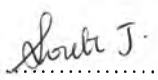
..... Dean of the Graduate School  
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

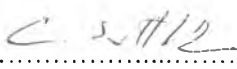
#### THESIS COMMITTEE

..... Chairman  
(Chantra Tongcompou, Ph.D.)

..... Thesis Advisor  
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor  
(Walairat Bumrongjaroen, Ph.D.)

..... Member  
(Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)

..... Member  
(Assistant Professor Chakkaphan Sutthirat, Ph.D.)

ศุภลักษณ์ เสวตกิติธรรม: การประมาณค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอย  
สังเคราะห์ ในกระบวนการพอสโซลานิก จากความสามารถในการละลายของเนื้อแก้วในเถ้า  
ลอย (EVALUATION REACTIVITY OF SYNTHETIC FLY ASH IN POZZOLANIC  
PROCESS FROM GLASSY FLY ASH LEACHABILITY) อ. ที่ปรึกษา: อ.ดร. มนัสกร ราชา  
กรกิจ, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ดร. วลัยรัตน์ บำรุงเจริญ, 90 หน้า. ISBN 974-17-5108-7

โดยทั่วไปอุตสาหกรรมการผลิตซีเมนต์ มักจะนำเถ้าลอยที่เหลือจากกระบวนการเผาไหม้ถ่านหิน  
กลับมาใช้ใหม่ โดยนำมาใช้เป็นวัสดุพอสโซลานิก ซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติในการเชื่อมประสานใน  
คอนกรีต แต่เนื่องจากความหลากหลายทางองค์ประกอบของเถ้าลอย จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง  
พฤติกรรมในการก่อตัวของเถ้าลอย คุณสมบัติที่ไม่แน่นอนนี้ จึงก่อให้เกิดปัญหาในการใช้ประโยชน์  
จากเถ้าลอย ปัจจุบันมาตรฐานการแยกชนิดของเถ้าลอยคือ ASTM-618 ได้แบ่งเถ้าลอยเป็นสองชนิด  
จากผลรวมของออกไซด์  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ซึ่งมาตรฐานดังกล่าว ยังไม่เพียงพอในการจำแนก  
เถ้าลอยซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลาย ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษา  
ส่วนประกอบทางเคมีที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาของซีเมนต์ โดยองค์ประกอบที่ให้ความสนใจคือ  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  อย่างไรก็ตามในการทดลอง เป็นการยากที่จะแยกเถ้าลอย  
ตามองค์ประกอบต่างๆได้ ดังนั้นเถ้าลอยจึงถูกหลอมขึ้นในรูปของแก้ว ซึ่งมีอัตราส่วน  
 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  ที่ต่างๆกัน เพื่อนำมาทดสอบหาความสามารถในการละลายด้วยวิธี SPFT โดยมี  
การจำลองสถานะต่างๆตามกระบวนการผลิตคอนกรีต การเลือกใช้วิธี SPFT ก็เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด  
สถานะอิมพัลของสาร และเพื่อรักษาค่า pH ให้คงที่ อัตราการละลายของสารจะนำมาพิจารณาเป็นค่า  
ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอย ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการละลายขึ้นอยู่กับ  
ค่า pH โดยอัตราการละลายจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อ pH สูงขึ้น อัตราการละลายดังกล่าวสามารถบ่งชี้  
ถึงผลกระทบของ  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  ต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอย โดยอัตราส่วน  
ของ  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  สูง จะไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของเถ้าลอย ผลของความสัมพันธ์ระหว่าง  
ความสามารถในการทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบของเถ้าลอย จะถูกแสดงบนกราฟสามเหลี่ยม โดยมี  
 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  และ  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  เป็นแกนของกราฟ ผลการทดลองที่ได้คาดว่าจะสามารถ  
นำไปใช้เป็นมาตรฐานขั้นต้นในการประเมินความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยจริงได้

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม(สหสาขาวิชา) ลายมือชื่อนิสิต... *Supaluck Swatekititham*  
ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม... *Man Bur*

## 4689491920 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: DISSOLUTION RATE/ FLY ASH/ LEACHING TEST/ REACTIVITY/ SINGLE PASS FLOW THROUGH (SPFT)

SUPALUCK SWATEKITITHAM: EVALUATION REACTIVITY OF SYNTHETIC FLY ASH IN POZZOLANIC PROCESS FROM GLASSY FLY ASH LEACHABILITY. THESIS ADVISOR: MANASKORN RACHAKORNKIJ, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: WALAIRAT BUMRONGJAROEN, Ph.D., 90 pp. ISBN: 974-17-5108-7

Fly ash from different sources possesses different reactivity, owing to variations in chemical composition. This variable quality of fly ash is a major problem that hinders fly ash utilization. The current fly ash classification, ASTM-618, classifies fly ash into only two types by the sum of the oxides:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It is not enough to classify fly ash, which has a broad chemistry range. Thus this study is aimed to investigate the influence of the chemical constituents that may control the ash reactivity. These major constituents of concern are:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{K}_2\text{O}$ . However, in practice, it is difficult to separate fly ash into different constituents. Thus, synthetic fly ashes were prepared as glasses with specified  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  ratios. They were immersed in simulated concrete pore solutions in a single pass flow through (SPFT) leaching unit. The SPFT technique was used instead of a closed system to maintain a constant degree of undersaturation and the desired pH. The concentrations of oxides leached from the synthetic ashes were measured by inductive coupled plasma method (ICP). It was found that the leachability of glass rapidly increased when the pH increased. This rate was also used for assessing the effect of  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  ratio on reactivity of synthetic glass. Glass with high  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  ratios has less reactivity. The correlations between pozzolanic reactivity and glass composition was shown as a contour line on the ternary plot with the axes,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , which are known as glass network formers, intermediates, and network modifiers. This might be primary criteria for assessing the reactivity of real fly ash.

Field of study Environmental Management

(Inter-Department)

Academic year 2005

Student's signature.....

Supaluck Swatekititham

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

Manaskorn Rachakornkij

## ACKNOWLEDGEMENTS

For the success of this research and preparation of the report, I would like to express my deep appreciation and sincere gratitude to Dr. Manaskorn Rachakornkij, my advisor, and Dr. Walairat Bumrongjaroen, my co-advisor. Their guidance and encouragements are invaluable and made me passed through all difficulties during my research.

I also wish to express my sincere gratitude to:

National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (EHWM) for financial support to study in the International Master Programme at Chulalongkorn University and support to thesis study also.

Siam City Cement Public Company Limited at Saraburi province for financial support to this research study and also support some of expense during the conference at the annual meeting of the American Ceramic Society, United State of America.

Dr. Sirithan Jiemsirilers, for many grateful comments and suggestion on glass synthesis and glass structure.

Asst. Prof. Chakkaphan Sutthirat and member staff of the GIT, Chulalongkorn University, for many help on specific gravity and refractive index determination.

Assoc. Prof. Viboon Sricharoenchaikul for useful suggestion on kinetic rate.

Colleagues and friends at the NRC-EHWM programme, and the Materials Science department in Chulalongkorn University, Your valuable friendship and helps made my work a lot easier.

Last but not least, I would like to thank my family who always give me encouragements and supports.

For all that I have accomplished, I am grateful to all of you. My thesis is impossible to complete without your helps.

## TABLE OF CONTENTS

ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
TABLE OF CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	ix
LIST OF TABLES.....	x
NOMENCLATURES.....	xi
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 General.....	1
1.2 Objective.....	3
1.3 Scope of study.....	3
CHAPTER II: BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Background.....	4
2.1.1 Fly Ash Classification.....	4
2.1.2 Physical Properties of Fly Ash.....	5
2.1.3 Chemical Reaction of Fly Ash in Cementing Process.....	5
2.1.4 Fly Ash Structure.....	6
2.1.5 Chemical durability of glasses.....	7
2.1.6 Kinetic Rate.....	12
2.2 Literature Review.....	12
CHAPTER III: METHODOLOGY.....	16
3.1 Chemical and materials.....	16
3.2 Preparation of Material.....	16
3.3 Characterization of synthetic fly ash.....	19
3.3.1 Appearance of synthetic fly ash.....	19
3.3.2 X-Ray Diffractometer (XRD).....	19
3.2.3 X-Ray Fluorescence (XRF).....	19
3.2.4 Porosimeter.....	20
3.2.5 Particle Size Analyzer.....	20

3.2.6 Density .....	20
3.2.7 Refractive Index .....	20
3.4 Modified Single Pass Flow Through (SPFT) method.....	21
3.4.1 Sample Preparation .....	21
3.4.2 Method .....	21
CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSIONS .....	25
4.1 Characterization of synthetic fly ash.....	25
4.2 Leaching rate of synthetic fly ash .....	33
4.3 Effect of pH on leaching rate of synthetic fly ash.....	51
4.4 Kinetic approach of synthetic fly ash.....	52
4.5 The relationship between density and leaching rate.....	58
4.6 Effect of $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ on leaching rate.....	59
4.7 Effect of alkalis and alkaline earth on leaching rate .....	61
4.8 Effect of $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ on leaching rate .....	62
4.9 Effect of NBO/T ratio on the leaching rate.....	64
4.10 Ternary Diagram .....	66
CHAPTER V: CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....	69
5.1 Conclusions .....	69
5.2 Suggestions for future work .....	70
REFERENCES.....	71
APPENDICES.....	75
BIOGRAPHY.....	90



## LIST OF FIGURES

Figure 2.1	Reaction mechanisms.....	10
Figure 3.1	Ternary diagram of synthetic fly ash.....	18
Figure 3.2	Schematic diagram of the SPFT experiment set up.....	22
Figure 3.3	Experimental flow chart.....	24
Figure 4.1	X-ray diffractogram of synthetic fly ash.....	26
Figure 4.2	Ternary diagram of synthetic fly ash composition.....	27
Figure 4.3	Particle size distribution of synthetic fly ash .....	28
Figure 4.4	Density of synthetic fly ash at different amount of alkalis.....	31
Figure 4.5	Refractive index at different amount of alkalis.....	32
Figure 4.6	Leaching rate of each element as a function of time form C1.....	35
Figure 4.7	Leaching rate of each element as a function of time form C2.....	38
Figure 4.8	Leaching rate of each element as a function of time form C3.....	40
Figure 4.9	Leaching rate of each element as a function of time form C4.....	42
Figure 4.10	Leaching rate of each element as a function of time form C5.....	44
Figure 4.11	Leaching rate of each element as a function of time form F1.....	46
Figure 4.12	Leaching rate of each element as a function of time form F2.....	48
Figure 4.13	Leaching rate of each element as a function of time form F3.....	49
Figure 4.14	Leaching rate at different pH for Class C and Class F.....	51
Figure 4.15	Normalized mass loss as a function of time at pH 11.5.....	53
Figure 4.16	Normalized mass loss as a function of time at pH 12.....	55
Figure 4.17	Normalized mass loss as a function of time at pH 12.5.....	56
Figure 4.18	The relationship between density and leaching rate.....	58
Figure 4.19	Effect of $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ on the leaching rate.....	60
Figure 4.20	Effect of total alkali and alkaline earth on the leaching rate.....	61
Figure 4.21	The effect of $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ on the leaching rate .....	63
Figure 4.22	The effect of NBO/T on the leaching rate.....	65
Figure 4.23	Ternary Diagram of leaching rate.....	68

**LIST OF TABLES**

Table 3-1	Fly ash composition from various sources (Class C).....	17
Table 3-2	Fly ash composition from various sources (Class F).....	17
Table 3-3	Mixed composition of fly ash.....	18
Table 3-4	General information on material used and the condition for each experiment .....	23
Table 4-1	Chemical composition of synthetic fly ash determined by XRF.....	27
Table 4-2	Surface area of synthetic fly ash.....	29
Table 4-3	Density determination of synthetic fly ash.....	30
Table 4-4	Refractive index of synthetic fly ash.....	32
Table 4-5	Diffusion and dissolution coefficient.....	57
Table 4-6	Significant molar oxide ratio.....	59

## NOMENCLATURES

$\rho_{\text{sample}}$	=	Glass density ( $\text{g/m}^3$ )
$\rho_{\text{fluid}}$	=	Density of the immersion fluid
ASTM	=	American Society for testing and Materials
BO	=	Bridging oxygen
$C_i$	=	Concentration of the element $i$ in the effluent ( $\text{g/L}^{-1}$ )
$C_{i,b}$	=	Average background concentration of the element ( $\text{g/L}$ )
CSH	=	Calcium Silicate hydrate
$f_i$	=	Mass fraction of the element in glass (dimensionless)
$F(t)$	=	The leaching as a function of time $t$
ICP	=	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
$k_1$	=	Diffusion coefficient
$k_2$	=	Dissolution coefficient
$M_{\text{dry}}$	=	Dry weight of glass sample (g)
$M_{\text{suspended}}$	=	Suspended weight of the glass sample which submerged in water
NBO	=	Non-bridging oxygen
PCT	=	Product consistency test
$q$	=	Flow-through rate (L/d)
$r$	=	Reaction rate
RI	=	Refractive Index
$S$	=	Surface area of the sample ( $\text{m}^2$ )
SPFT	=	Single-pass flow through
S.D.	=	Standard deviation
$S/V$	=	Surface area per volume
$t$	=	time
$T$	=	Tetrahedral bonding
$x$	=	Mole fraction
$x_T$	=	Mole fraction of tetrahedrally-coordinated atoms
XRD	=	X-ray diffraction
XRF	=	X-ray fluorescence spectroscopy
$Y_{\text{NB}}$	=	Summation of NBO oxides in mole fraction