

dr inż. Ewa Strzałkowska¹⁾
ORCID: 0000-0002-9039-9187

Analysis of factors affecting the chemical reactivity of fly ash

Analiza czynników wpływających na reaktywność chemiczną popiołu lotnego

DOI: 10.15199/33.2026.04.04

Abstract. In the article, the factors determining the reactivity of the glassy phase of fly ash were analyzed. The obtained results highlight the validity of using advanced methods such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy as a complement to classical methods for assessing the pozzolanic activity of fly ash. This method made it possible to explain cases in which fine particle size or a high content of SiO₂ and Al₂O₃ do not always translate into high chemical reactivity of fly ash.

Keywords: reactivity of fly ash; pozzolanic activity; network modifier; glassy phase.

The reactivity of fly ash is of critical importance in many application areas. Among others, the higher the reactivity of the glassy phase, the greater the strength and the faster the hardening of geopolymers [1]. In hydrothermal processes used for zeolite synthesis, the reactivity of fly ash determines both the yield and the type of zeolites obtained [2]. Furthermore, the more reactive the glassy phase, the more readily its structure undergoes dissolution during leaching, which may be of considerable importance in the recovery of rare earth elements (REEs) [3, 4]. Particular significance, however, is attributed to the reactivity of the glassy phase of fly ash when this material is used as a pozzolan. Fly ash, as one of the most commonly applied non-clinker main constituents of cement, represents the most widespread form of its utilization [5 ÷ 7]. In recent years, global cement production has amounted to approximately 4 billion tonnes annually. This is associated with substantial environmental costs, including greenhouse gas emissions, air pollution, and landscape degradation. For this reason, research has long been conducted on the partial replacement of clinker in cement with other non-clinker materials, such as fly ash [8]. This approach appears to be the most effective and economically viable strategy for reducing the carbon footprint, as it not only addresses waste management issues but also decreases the clinker content, thereby contributing to the reduction of CO₂ emissions [8].

Each year, approximately 700 million tonnes of combustion by-products are generated worldwide, of which about 70% consists of fly ash [9]. However, in order to optimize its utilization, it is necessary to determine its chemical composition and achieve a comprehensive understanding of its reactivity. The scientific literature provides numerous review studies

Streszczenie. W artykule przeanalizowano czynniki decydujące o reaktywności fazy szklistej popiołów lotnych. Uzyskane wyniki podkreślają zasadność stosowania zaawansowanych metod, takich jak Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR), jako uzupełnienie klasycznych metod oceny aktywności pucolanowej popiołów lotnych. Metoda ta pozwoliła na wyjaśnienie przypadków, w których drobne uziarnienie lub duża zawartość SiO₂ i Al₂O₃ nie zawsze przekładają się na dużą reaktywność chemiczną popiołów lotnych.

Słowa kluczowe: reaktywność popiołu lotnego; aktywność pucolanowa; modyfikator sieci; faza szklista.

Reaktywność popiołu lotnego jest istotna w wielu obszarach, m.in. im bardziej reaktywna faza szklista, tym większa wytrzymałość i szybsze twardnienie geopolimerów [1]. W procesach hydrotermalnych przy produkcji zeolitów reaktywność popiołów decyduje o wydajności i typie uzyskanych zeolitów [2]. Ponadto im bardziej reaktywna faza szklista, tym łatwiej jej struktura ulega roztwarzaniu podczas ługowania, co może mieć duże znaczenie przy odzysku pierwiastków ziem rzadkich (REE) [3, 4]. Szczególne znaczenie ma jednak reaktywność fazy szklistej popiołów lotnych w przypadku zastosowania tego materiału jako pucolanu. Popiół lotny jako jeden z najczęściej stosowanych nieklinkierowych składników głównych cementu to najczęstsza forma jego utylizacji [5 ÷ 7]. W ostatnich latach światowa produkcja cementu wynosi ok. 4 mld ton rocznie. Wiąże się to ze znacznymi kosztami środowiskowymi, takimi jak emisja gazów cieplarnianych, zanieczyszczenie powietrza czy degradacja krajobrazu. Z tego powodu od lat prowadzi się badania nad częściowym zastąpieniem klinkieru w cemencie innymi nieklinkierowymi materiałami, np. popiołem lotnym [8]. Ta metoda wydaje się najskuteczniejszą i najbardziej ekonomiczną strategią zmniejszania śladu węglowego, gdyż nie tylko rozwiązuje problem gospodarki odpadami, ale także zmniejsza udział klinkieru, przez co przyczynia się do zmniejszenia emisji CO₂ [8].

Każdego roku na całym świecie wytwarza się ok. 700 mln ton produktów ubocznych spalania, z czego 70% to popiół lotny [9]. W celu optymalizacji jego wykorzystania konieczne jest jednak poznanie składu chemicznego i dogłębne zrozumienie reaktywności. Literatura naukowa dostarcza wielu przeglądowych opracowań dotyczących wykorzystania popiołu lotnego w przemyśle budowlanym. W większości bazują one na obowiązujących na świecie normach, np.: amerykańskiej ASTM C618 – *Standard*

¹⁾ Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej; ewa.strzalkowska@polsl.pl

concerning the use of fly ash in the construction industry. Most of these are based on internationally applicable standards, such as the American ASTM C618 – *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete* – and the European standards EN 450-1/EN 450-2 – *Fly Ash for Concrete*, in which parameters such as the contents of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , loss on ignition (LOI), and fineness are taken into consideration. A key factor determining the technological suitability of fly ash is the presence of a **glassy phase formed** as a result of rapid cooling of the material under high-temperature conditions (1000 – 1600°C). It is this glassy phase of fly ash, being an amorphous mixture of glass-forming oxides, that determines the pozzolanic properties of fly ash [10, 11]. As reported in numerous studies [12], its content ranges from 50 to 90%, and its composition depends on the type of combusted coal (bituminous or lignite), combustion temperature, and cooling conditions. The principal glass-forming components responsible for pozzolanic activity are SiO_2 , Al_2O_3 [11]. The glass network consists of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra interconnected by oxygen bridges. The dissolution rate or reactivity of fly ash increases with decreasing polymerization of the glass network. The presence of basic cations such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ modifies the properties of the glass and compensates for the charge resulting from isomorphous substitutions [13 ÷ 15].

A particularly significant role in the reactivity of the glassy phase is attributed to aluminum ions, as the amphoteric properties of the Al^{3+} ion enable it to occur in both tetrahedral (Al[4]) and octahedral (Al[6]) coordination. This element may therefore function either as a glass former or as a network modifier [16, 17]. In glass structures containing low concentrations of basic cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), aluminum most frequently substitutes for silicon within the tetrahedral network, and its charge must be compensated by the presence of positively charged modifying ions. In this form, aluminum acts as a glass-forming component, increasing the degree of cross-linking and thereby decreasing the reactivity of the phase. The dominance of tetrahedral aluminum Al[4] within the glass network therefore increases its chemical resistance, which may be advantageous in terms of long-term durability.

Under conditions of excess basic cations or the presence of structural defects, aluminum may adopt the Al[6] configuration. In such cases, it acts as a network modifier, being located outside the main framework. Since the Al-O bond in octahedra is weaker than in tetrahedra, an increase in the proportion of aluminum ions in octahedral coordination leads to increased chemical activity of the glass [18 ÷ 20]. The presence of Al[6] is therefore associated with significant structural instability and enhanced dissolution of glass in alkaline environments, which promotes the formation of cement hydration products. Optimization of the composition and structure of the glassy phase of fly ash, particularly through control of the Al[4]/Al[6] ratio, may constitute an effective tool for the efficient utilization of fly ash. This issue is gaining particular importance in the context of the ongoing transformation of the energy sector, involving the gradual reduction of electricity generation in coal-fired power plants while simultaneously increasing the share of renewable energy sources. A consequence of these changes is

Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, czy normie europejskiej EN 450-1/EN 450-2 – *Fly Ash for Concrete*, w których bierze się pod uwagę m.in. takie parametry, jak zawartość SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , LOI czy miąższość. Kluczowym czynnikiem determinującym przydatność technologiczną popiołu lotnego jest **obecność fazy szklistej**, powstałej w wyniku szybkiego chłodzenia materiału w warunkach wysokotemperaturowych (1000 – 1600°C). To faza szklista popiołów lotnych, będąca amorficzną mieszaniną tlenków szkłotwórczych, decyduje o właściwościach pucolanowych popiołów lotnych [10, 11]. Jak stwierdzono w wielu pracach [12], jej udział to 50 – 90%, a skład zależy od rodzaju spalanego węgla (bitumiczny, brunatny), temperatury spalania oraz warunków chłodzenia. Głównymi składnikami szkłotwórczymi warunkującymi aktywność pucolanową są SiO_2 , Al_2O_3 [11]. Strukturę szkła stanowią tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, połączone ze sobą mostkami tlenowymi. Rozpuszczenie lub reaktywność popiołu zwiększa się wraz ze zmniejszającą się polimeryzacją szkła. Obecność kationów zasadowych, np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ modyfikuje właściwości szkła i kompensuje ładunek wynikający z obecności podstawników izomorficznych [13 ÷ 15].

Szczególną rolę w reaktywności fazy szklistej przypisuje się jonom glinu, ponieważ właściwości amfoteryczne jonu Al^{3+} pozwalają mu występować w koordynacji tetraedrycznej (Al[4]), jak i oktaedrycznej Al[6]. Metal ten może pełnić zarówno rolę szkłotwórczą, jak i modyfikatora [16, 17]. W strukturach szklistych o małej zawartości zasadowych kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), glin najczęściej zastępuje krzem w tetraedrycznej sieci, przy czym jego ładunek musi być kompensowany przez obecność dodatnich jonów modyfikujących. W tej formie glin pełni funkcję szkłotwórczą, zwiększając stopień usieciowania i tym samym zmniejszając reaktywność fazy. Dominacja tetraedrycznego glinu Al[4] w sieci szkła zwiększa zatem jego odporność chemiczną, co może być korzystne w kontekście trwałości długoterminowej.

W warunkach nadmiaru kationów zasadowych lub obecności defektów sieci, glin może przyjmować formę Al[6]. Działa wtedy jako modyfikator sieci, lokując się poza głównym szkieletem. W związku z tym, że wiązanie Al-O w oktaedrach jest słabsze niż w tetraedrach, zwiększenie udziału jonów glinu w pozycji oktaedrycznej zwiększa aktywność chemiczną szkła [18 ÷ 20]. Obecność Al[6] jest zatem związana z dużą niestabilnością strukturalną i ułatwionym rozpuszczaniem szkła w środowisku zasadowym, co sprzyja powstawaniu produktów hydratacji cementu. Optymalizacja składu i struktury fazy szklistej popiołów lotnych, a przede wszystkim kontrola proporcji Al[4]/Al[6] może stanowić skuteczne narzędzie w efektywnym zagospodarowaniu popiołów lotnych. Nabiera to szczególnego znaczenia w kontekście postępującej transformacji sektora energetycznego, polegającej na stopniowym ograniczaniu produkcji energii elektrycznej w elektrowniach węglowych, przy jednoczesnym zwiększaniu udziału OZE. Konsekwencją tych zmian jest systematyczne zmniejszenie ilości wytwarzanych popiołów lotnych, a także

a systematic decrease in the quantity of produced fly ash, as well as deterioration in its quality. As a result, in the future the availability of fly ash meeting the quality requirements of the construction industry may prove insufficient.

Methods and results

Three fly ash samples (1, 3, and 7) collected from electrostatic precipitators of coal-fired power plants were subjected to investigation, together with particle size fractions < 20 μm (120, 320, 720) separated from the studied fly ash samples. In addition, a sample of microspheres originating from a settling pond was examined. Microspheres are constituents of fly ash that are entrained by flue gases and captured by electrostatic precipitators or other dust collection devices.

Differences in the chemical composition of the investigated fly ash samples were determined using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), conducted at the Bureau Veritas Mineral Laboratories (Canada). In order to determine the content of SiO_2 and Al_2O_3 soluble in alkaline solutions, and thus potentially reactive with respect to calcium hydroxide, the chemical method specified in ASTM C 379-65 was applied. The morphology of the particles and their chemical composition were determined using high-resolution scanning electron microscopy. The samples were also analyzed in terms of particle size and shape using an image analyzer, and their phase composition was determined using an X-ray diffractometer. To investigate the structure of the glassy phase, measurements were carried out using Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR 600 MHz) with ^{27}Al nuclei resonance for solids employing the MAS technique. This method constitutes a primary tool for the quantitative analysis of aluminum coordination in amorphous materials.

Analysis of particle size distribution results. Since particle size **distribution and morphology** constitute important factors determining the reactivity of fly ash, the samples were analyzed with respect to particle size and shape (Table 1). The comparison of results leads to the following conclusions: sample 1 exhibits the highest heterogeneity in terms of particle size distribution. The maximum particle size in this material exceeds 370 μm ; however, the highest SMD value was recorded for the microsphere sample (M), amounting to 57.56 μm . In contrast,

pogarszanie ich jakości. W rezultacie w przyszłości dostępność popiołów lotnych spełniających odpowiednie wymagania przemysłu budowlanego może okazać się niewystarczająca.

Metody i wyniki badań

Badaniom poddano trzy próbki popiołów (1, 3, 7), pobranych z elektrofiltrów elektrowni spalających węgiel kamienny oraz wyseparowane z badanych popiołów klasy ziarnowe < 20 μm (120, 320, 720). Dodatkowo zbadano próbkę mikrosfer pochodzącą ze zbiornika osadczego. Mikrosfery to składniki popiołów lotnych, unoszone przez spaliny i wychwytywane przez elektrofiltry lub inne urządzenia odpylające.

Różnice w składzie chemicznym badanych popiołów ustalono na podstawie metody atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-AES przeprowadzonej w laboratorium (Bureau Veritas Mineral Laboratories) w Kanadzie. W celu określania zawartości SiO_2 i Al_2O_3 rozpuszczalnych w roztworach zasadowych, a więc potencjalnie reaktywnych w stosunku do wodorotlenku wapniowego zastosowano metodę chemiczną podaną w normie ASTM C 379-65. Morfologię ziaren oraz ich skład chemiczny określono za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu skaningowego. Próbkę zbadano także pod kątem wielkości i kształtu cząstek za pomocą analizatora obrazu, a ich skład fazowy za pomocą dyfraktometru. W celu sprawdzenia struktury fazy szklistej przeprowadzono badania metodą Spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR 600 MHz) z wykorzystaniem rezonansu jąder ^{27}Al dla ciała stałego techniką MAS. Technika ta jest podstawowym narzędziem do ilościowej analizy koordynacji Al w materiałach amorficznych.

Analiza wyników badań granulometrycznych. W związku z tym, że jednym z czynników decydujących o reaktywności popiołów jest ich **uziarnienie i morfologia**, próbki zbadano pod kątem wielkości i kształtu cząstek (tabela 1). Z zestawienia wyników nasuwają się następujące wnioski: najbardziej niejednorodna pod względem uziarnienia jest próbka 1. Maksymalna wielkość ziaren w tym materiale jest większa niż 370 μm , ale największą wartość SMD stwierdzono w przypadku próbki mikrosfer M i wynosi ona 57,56 μm .

Table 1. Results of granulometric analysis of the investigated fly ashes

Tabela. 1 Wyniki analizy granulometrycznej badanych popiołów

Samples/ Próbki	Particle size distribution/Rozkład wielkości cząstek				SMD [μm]	AR > 0,9	AR > 0,8
1	$X_{10,3} = 9,99 \mu\text{m}$	$X_{50,3} = 68,14 \mu\text{m}$	$X_{90,3} = 288,44 \mu\text{m}$	$X_{99,3} = 371,76 \mu\text{m}$	27,24	12%	42%
3	$X_{10,3} = 8,91 \mu\text{m}$	$X_{50,3} = 38,66 \mu\text{m}$	$X_{90,3} = 163,74 \mu\text{m}$	$X_{99,3} = 220,36 \mu\text{m}$	21,24	10%	36%
7	$X_{10,3} = 7,73 \mu\text{m}$	$X_{50,3} = 16,84 \mu\text{m}$	$X_{90,3} = 60,94 \mu\text{m}$	$X_{99,3} = 128,02 \mu\text{m}$	14,54	7%	36%
M	$X_{10,3} = 33,42 \mu\text{m}$	$X_{50,3} = 79,33 \mu\text{m}$	$X_{90,3} = 136,7 \mu\text{m}$	$X_{99,3} = 200,34 \mu\text{m}$	57,56	34	65

Markings/Oznaczenia:

SMD (Surface Mean Diameter) — particle diameter calculated as the ratio of total surface area to total particle volume/SMD – średnica cząstek obliczona jako stosunek całkowitej powierzchni do całkowitej objętości cząstek

AR > 0,9 – proportion of particles with an Aspect Ratio above 0.9/AR > 0,9 – udział cząstek, w przypadku których AR (współczynnik kształtu) jest powyżej 0,9

AR > 0,8 – proportion of particles with an Aspect Ratio above 0.8/AR > 0,8 – udział cząstek, w przypadku których AR (współczynnik kształtu) jest powyżej 0,8

where: $AR = F_{\min} / F_{\max}$; F_{\min} — minimum Feret diameter; F_{\max} – maximum Feret diameter/gdzie: $AR = F_{\min} / F_{\max}$; F_{\min} – minimalna średnica Fereta; F_{\max} – maksymalna średnica Fereta

sample 7 is characterized by the finest particle size distribution, with 90% of particles not exceeding 61 μm and an SMD value of 14.54 μm . Sample 3 represents the second-highest proportion of fine particles, with an SMD value equal to 21.25 μm .

The next stage of the study involved determination of **particle sphericity** based on the aspect ratio (AR) shape coefficient. As expected, the highest degree of sphericity was observed for sample M. The proportion of particles with AR values greater than 0.9 in this sample amounts to 34%. Both the large particle size and their spherical morphology in the microsphere sample are not expected to favor its reactivity. However, the high degree of particle sphericity will undoubtedly improve the workability of this material.

The chemical composition of the investigated fly ash samples determined by ICP-AES is presented in Table 2. The chemical analysis of the major elements recalculated as oxides demonstrated that SiO_2 and Al_2O_3 are the dominant components in the investigated samples. This indicates that aluminosilicates (mainly kaolinite and illite) constituted the predominant group of minerals present in the feed coals [21]. The majority of silicon and aluminum is bound within their structures.

Table 2. Chemical composition of the investigated fly ash samples [%]

Tabela 2. Skład chemiczny badanych próbek popiołów [%]

Samples/ Próbki	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	LOI	Together/ Razem
1	50,03	25,37	6,58	2,5	2,95	0,95	2,93	1,05	0,53	0,07	6,6	99,56
120	49,74	27,27	6,67	2,47	3,19	1,34	3,17	1,23	0,94	0,07	3,3	99,39
3	42,05	21,2	4,34	1,84	3,04	0,6	2,3	0,92	0,43	0,05	22,8	99,57
320	47,54	27,2	4,92	2,02	3,61	0,96	2,91	1,32	0,59	0,06	8,4	99,53
7	51,64	20,69	11,27	1,69	4,39	2,17	1,99	0,92	0,22	0,05	4,3	99,33
720	50,01	21,54	12,67	2,01	4,65	2,86	2,14	1,08	0,22	0,06	1,9	99,14
M	54,35	31,07	4	1,73	1,43	0,89	4,17	1,02	0,26	0,03	0,7	99,65

According to the ASTM C618-08a classification, the fly ashes belong to Class F, since the sum of SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 exceeds 70%, while the CaO content is lower than 10%. The highest SiO_2 content, equal to 54.35%, and Al_2O_3 content, equal to 31.07%, were recorded for the microsphere sample. Separation of the particle size fraction below 20 μm resulted in an increased Al_2O_3 content. The oxides Fe_2O_3 , CaO, K_2O , and Na_2O also exhibited a tendency toward slight enrichment in the finer particle size fraction. It should be emphasized, however, that even seemingly small differences in the content of alkaline oxides (Na_2O , K_2O , CaO) may be significant from the perspective of aluminosilicate glass structure. Fly ash sample 7 (characterized by very fine particle size) showed a higher iron content (11.27%) compared with the remaining samples. A high Fe_2O_3 content in fly ash may result from an increased presence of iron-bearing minerals (e.g., magnetite and hematite), which are formed as a result of the decomposition and oxidation of pyrite, siderite, and ankerite during the combustion process of feed coals [22, 23]. The lowest concentrations were recorded for titanium, phosphorus, and manganese oxides. Significant differences in loss on ignition (LOI) were observed among the investigated samples.

Z kolei próbka 7 charakteryzuje się najdrobniejszym uziarnieniem, gdyż 90% cząstek nie przekracza wielkości 61 μm , a wartość SMD wynosi 14,54 μm . Drugą pod względem udziału drobnych ziaren jest próbka 3, której wartość SMD jest równa 21,25 μm .

Kolejnym etapem badań było **określenie sferyczności cząstek** na podstawie współczynnika kształtu AR. Jak należało oczekiwać, największą sferycznością charakteryzuje się próbka M. Udział ziaren, w przypadku których AR jest powyżej 0,9, wynosi w tej próbce 34%. Zarówno duże rozmiary cząstek, jak i ich kulistość w próbce mikrosfer, nie będą sprzyjały jej reaktywności. Wysoka sferyczność cząstek zwiększy na pewno urabialność tego materiału.

Skład chemiczny popiołów badanych metodą ICP-AES zamieszczono w tabeli 2. Analiza chemiczna głównych pierwiastków w przeliczeniu na tlenki wykazała, że w badanych próbkach dominującymi składnikami są SiO_2 oraz Al_2O_3 . Wynika z tego, że przeważającą grupą minerałów, występującą w węglach zasilających, były glinokrzemiany (głównie kaolinit i illit) [21]. To w ich strukturach związana jest większa część krzemu oraz glinu.

Zgodnie z klasyfikacją ASTM C618-08a, popioły lotne należą do klasy F, ponieważ suma zawartości SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 przekracza 70%, podczas gdy zawartość CaO jest mniejsza niż 10%. Największą zawartość SiO_2 równą 54,35% oraz Al_2O_3 równą 31,07% odnotowano w przypadku próbki mikrosfer. Separacja klasy ziarnowej poniżej 20 μm skutkuje zwiększeniem zawartości Al_2O_3 . Tlenki Fe_2O_3 , CaO, K_2O i Na_2O mają również tendencję do niewielkiego zwiększania stężenia w drobniejszej klasie ziarnowej. Należy jednak podkreślić, że nawet pozornie niewielkie różnice zawartości tlenków alkalicznych (Na_2O , K_2O , CaO), mogą być istotne z punktu widzenia budowy szkła glinokrzemianowego. Popiół 7 (bardzo drobno uziarniony) charakteryzował się większą zawartością żelaza (11,27%) w porównaniu z pozostałymi próbkami. Duża zawartość Fe_2O_3 w popiołach lotnych może wynikać z podwyższonej obecności minerałów zawierających żelazo (np. magnetytu, hematytu), które powstają w wyniku rozkładu i utleniania pirytu, syderytu i ankerytu podczas procesu spalania węgla zasilających [22, 23]. Najmniejsze stężenie odnotowano w przypadku tlenków tytanu, fosforu i manganu. Zauważa się duże różnice w stratach prażenia badanych próbek. Na wartość LOI ma wpływ nie tyl-

The LOI value is influenced not only by the presence of unburned carbon in the ash or physically adsorbed water, but also by carbonate decomposition, sulfide oxidation, and the release of structural water from clay minerals.

The presence of unburned carbon in fly ash indicates inefficient combustion and may hinder the further application of this material as a cement constituent [10]. Considering the requirements of the European standards PN-EN 197-1 and PN-EN 450-1, only sample 3 does not meet the criteria for use as a cement additive due to an insufficient sum of oxides ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) and excessively high loss on ignition. Since the content of unburned carbon is closely related to particle size distribution, separation of the finest fraction resulted in a significant reduction of this parameter from 22.8% to 8.4% (Table 2). Despite this substantial decrease in LOI, this ash remains in the lowest category (Category C according to PN-EN 197), which considerably limits its range of practical applications.

As a complement to the chemical composition analysis of the fly ash samples, the **pozzolanic activity** of selected samples was determined in accordance with ASTM C 379-65 (Table 3).

The investigated fly ashes differ significantly in terms of pozzolanic activity. The highest pozzolanic activity was observed for sample 3 as well as for the particle size fraction below 20 μm separated from this sample. Surprisingly low pozzolanic activity, despite very fine particle size distribution, was recorded for sample 7. When comparing the pozzolanic activity of samples 1, 120, 7, and 720, a higher content of reactive components is consistently observed in the finer particle size fraction. Similar observations have been reported in previous studies [24, 25]. In contrast, the microsphere sample exhibits the lowest pozzolanic activity. This is somewhat unexpected, as this sample was found to contain the highest amounts of SiO_2 and Al_2O_3 , and it is well established that a high content of SiO_2 and Al_2O_3 in the amorphous phase determines pozzolanic activity. It may therefore be inferred that the substantially coarser particle size distribution of this sample, compared with the others, exerted a greater influence on its pozzolanic activity than its chemical composition.

Analysis of SEM Results. An example SEM image of the investigated samples is presented in the photograph. Fly ash particles are predominantly spherical and only rarely irregular in shape. Smaller particles are generally more glassy than larger ones. Since larger particles solidify more slowly, crystallization within their still-molten interior is possible; therefore, material of a separate phase was observed on the surface of some spheres. Significant differences in the melting temperatures of calcium, silicon, magnesium, iron, and aluminum oxides explain the origin of heterogeneity during crystallization. Molten components characterized by markedly different

ko obecność niespalonego węgla w popiele, czy wody fizycznie zaadsorbowanej, ale także rozkład węglanów, utlenianie siarczków, czy uwalnianie wody strukturalnej z minerałów ilastych.

Niespalony węgiel w popiele lotnym wskazuje na nieefektywność spalania i może być przeszkodą w dalszym zastosowaniu tego materiału jako składnika cementu [10]. Biorąc pod uwagę normy europejskie PN-EN 197-1 i PN-EN 450-1 jedynie próbka 3 nie spełnia wymagań jako dodatek do cementu, ze względu na zbyt mały udział sumy tlenków $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oraz zbyt duże straty prażenia. W związku z tym, że zawartość niespalonego węgla jest ściśle związana z rozkładem wielkości cząstek, separacja najdrobniejszych ziaren pozwoliła na znaczne zmniejszenie tego parametru z 22,8 do 8,4% (tabela 2). Pomimo tak dużego spadku strat prażenia popiół ten ma najniższą kategorię (kategoria C zgodnie z normą PN-EN197), co bardzo ogranicza zakres jego stosowania.

W uzupełnieniu badań składu chemicznego popiołów lotnych oznaczono **aktywność pucolanową** wybranych próbek popiołów zgodnie z normą ASTM C 379-65 (tabela 3).

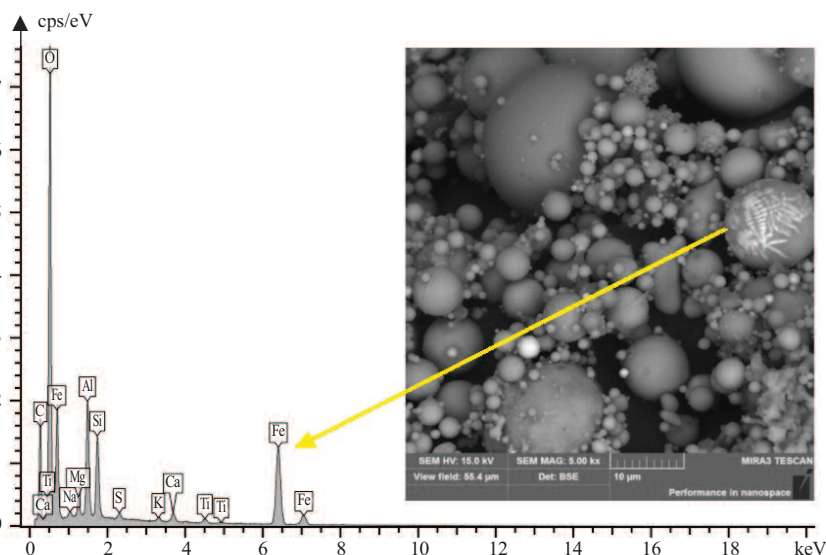
Table 3. Content of active components in the investigated fly ashes according to ASTM C379-65 [%]

Tabela 3. Zawartość składników aktywnych w badanych popiołach zgodnie z normą ASTM C 379-65 [%]

Samples/ Próbki	Content of active components/ Zawartość składników aktywnych			Pozzolanic activity/ Aktywność pucolanowa
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
1	15,0	4,9	0,1	20
120	16,1	5,5	0,15	22
3	19,8	5,9	0,04	26
320	18,6	6,2	<0,03	25
7	10,9	4,4	0,1	15
720	11,8	5,2	0,16	17
M	10,2	3,8	0,21	14

Badane popioły różnią się znacznie aktywnością pucolanową. Największą aktywność pucolanową wykazała próbka 3 i wyseparowana z niej klasa ziarnowa poniżej 20 μm . Zaskakująco małą aktywność pucolanową, pomimo bardzo drobnego uziarnienia, stwierdzono w przypadku próbki 7. Porównując aktywność pucolanową próbek 1, 120, 7 i 720, większą zawartość składników aktywnych obserwuje się jednak zawsze w drobniejszej klasie ziarnowej. Podobne spostrzeżenia opisano w pracach [24, 25]. Z kolei próbka mikrosfer wykazuje najmniejszą aktywność pucolanową. Jest to o tyle zaskakujące, że stwierdzono w niej największą zawartość SiO_2 i Al_2O_3 , a wiadomo, że wysoki poziom SiO_2 i Al_2O_3 w fazie amorficznej warunkuje aktywność pucolanową. Można zatem przypuszczać, że zdecydowanie grubsze uziarnienie tej próbki w porównaniu z pozostałymi, miało w tym przypadku większy wpływ na jej aktywność pucolanową niż skład chemiczny.

Analiza wyników badań SEM. Na fotografii przedstawiono przykładowy obraz SEM badanych próbek. Cząstki popiołów lotnych są kuliste, rzadko nieregularne. Małe cząstki są na ogół bardziej szkliste niż duże. W związku z tym, że duże cząstki zastygają wolniej, umożliwiają krystalizację we wciąż stopionym wnętrzu, dlatego też materiał oddzielnej fazy był widoczny na powierzchni niektórych kul. Znaczne różnice temperatury topnienia tlenków wapnia, krzemu, magnezu, żelaza i glinu ujawniają przyczyny niejednorodności podczas krystalizacji. Stopione składniki, które mają bardzo różną tem-



SEM image of sample 7 at 5000 x magnification
 Obraz SEM próbki 7 przy powiększeniu 5000 x

crystallization temperatures and viscosities do not mix uniformly. This phenomenon is particularly evident in iron-rich particles. The photograph shows a composite particle composed of iron oxide and aluminosilicate. The reactivity of glass increases when crystallization nuclei are present within its structure. SEM images also frequently reveal aggregation of small glassy particles attached to the surfaces of larger particles or filling their pores.

Analysis of XRD Results. The results of the phase composition analysis of the investigated fly ash samples are presented in Figure 1. Based on the diffractograms, it was determined that mullite and quartz constitute the principal crystalline phases. The elevated background within the 2θ range from 15° to 45° indicates the presence of a significant amount of glassy phase in the investigated material. Based on the characteristics of the diffraction patterns, it can also be concluded that the content of this phase in the analyzed fly ash samples is comparable.

Analysis of NMR Results. Since the results of the pozzolanic activity tests of the investigated fly ash samples were, in some

perature crystallization and stickiness, they do not mix with each other. Especially, this phenomenon is observed on iron-rich particles. On the photograph, a composite particle of iron oxide and aluminosilicate is visible. The reactivity of glass increases if it contains crystallization nuclei. Images often also reveal aggregation of small glassy particles attached to the surfaces of larger particles or filling their pores.

Analysis of XRD Results. The results of the phase composition analysis of the investigated fly ash samples are presented in Figure 1. Based on the diffractograms, it was determined that mullite and quartz constitute the principal crystalline phases. The elevated background within the 2θ range from 15° to 45° indicates the presence of a significant amount of glassy phase in the investigated material. Based on the characteristics of the diffraction patterns, it can also be concluded that the content of this phase in the analyzed fly ash samples is comparable.

Analysis of NMR Results. The results of the pozzolanic activity tests of the investigated fly ash samples were, in some

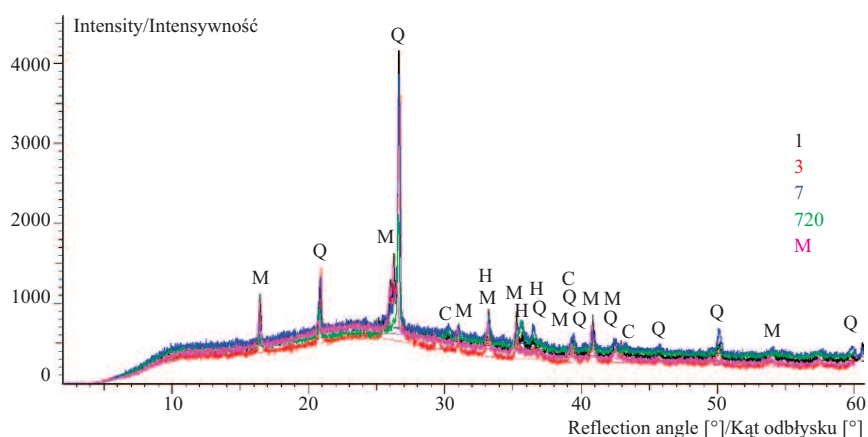


Fig. 1. XRD patterns of the investigated fly ashes
 Rys. 1. Zestawienie dyfraktogramów badanych popiołów

cases, unexpected, it was decided to perform an analysis of their internal structure. The aim of the study was to determine the ratio of octahedral to tetrahedral aluminum present in the fly ash samples, and thereby to verify whether this element primarily acts as a glass-forming component or occurs as a network modifier. The proportions of aluminum in the respective coordination states were determined based on the integrated areas of the corresponding spectra; representative spectra are presented in Figures 2–4, while the calculated values in the form of integrals normalized to 100% are listed in Table 4.

²⁷Al MAS, Samples/Próbki: 3, d1 = 1s, ns = 1k, spin = 18 kHz

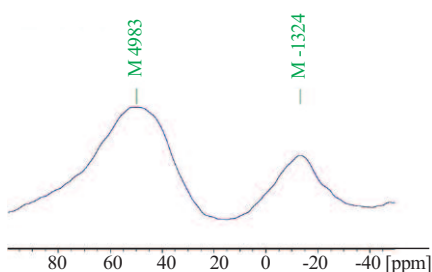


Fig. 2. ²⁷Al MAS NMR spectrum of fly ash sample 3

Rys. 2. Widmo ²⁷Al MAS NMR w przypadku próbki popiołu 3

²⁷Al MAS, Samples/Próbki: 7, d1 = 1s, ns = 1k, spin = 18 kHz

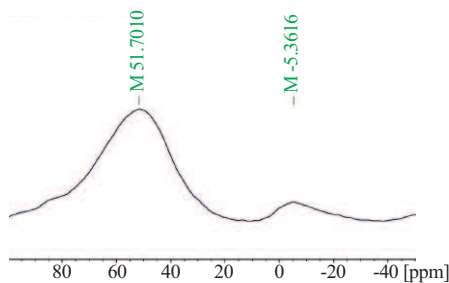


Fig. 3. ²⁷Al MAS NMR spectrum of fly ash sample 7

Rys. 3. Widmo ²⁷Al MAS NMR w przypadku próbki popiołu 7

²⁷Al MAS, Samples/Próbki: 720, d1 = 1s, ns = 1k, spin = 18 kHz

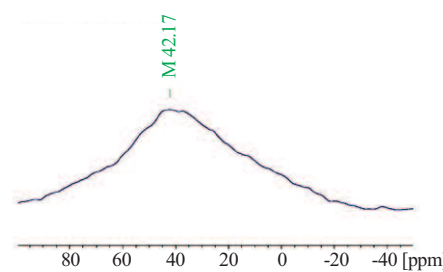


Fig. 4. ²⁷Al MAS NMR spectrum of fly ash sample 720

Rys. 4. Widmo ²⁷Al MAS NMR w przypadku próbki popiołu 720

The Al₂O₃ content in the investigated fly ash samples ranged from 20 to 31%. A portion of this oxide is incorporated within mullite, while the remaining fraction constitutes part of the glassy phase. According to literature data, the ratio of octahedral to tetrahedral aluminum in mullite is approximately 0.5 [13]. Since octahedral aluminum occurs predominantly in the structure of mullite, an increase in the content of this phase in fly ash results in an increased intensity of the Al[6] signal. The spectral patterns obtained for the investigated fly ash samples differ distinctly from this expectation. Although all spectra (with the exception of sample 720) exhibit two principal signals

corresponding to tetrahedral aluminum (approximately 50 ppm) and octahedral aluminum (approximately -8 ppm), the proportion of aluminum in tetrahedral coordination is significantly greater than that in octahedral coordination. This is evidenced by the intensity of the peak corresponding to the resonance frequency of approximately 50 ppm (Figures 2–4). This effect is particularly pronounced in the spectrum of fly ash sample 7 (Figure 3). In the case of sample 720, essentially a single tetrahedral aluminum form predominates, characterized by a relatively broad spectral signal, which may suggest a minor contribution of other coordination forms (Figure 4). It can therefore be inferred with a high degree of probability that aluminum in this sample primarily functions as a glass-forming com-

zaskakujące, zdecydowano się na przeprowadzenie badań ich wewnętrznej struktury. Celem badania było określenie stosunku glinu oktaedrycznego do tetraedrycznego obecnego w popiołach, a tym samym sprawdzenie, czy metal ten pełni głównie rolę szkieletowca, czy występuje jako modyfikator sieci. Stosunek glinu w poszczególnych pozycjach wyznaczono na podstawie pola powierzchni odpowiednich spektrów i przykładowe zamieszczono na rysunkach 2–4, a szacunki w formie znormalizowanych do 100% całek w tabeli 4.

Table 4. Content of individual aluminum coordination states

Tabela 4. Zawartość poszczególnych form koordynacyjnych glinu

Samples/ Próbki	Content form/Zawartość formy		Al [6]/ Al [4]
	tetrahedral [%]/ tetraedrycznej [%]	octahedral [%]/ oktaedrycznej [%]	
1	81	19	0,23
120	87	13	0,15
3	75	25	0,33
320	78	22	0,28
7	91	9	0,09
720	100	0	0
M	84	16	0,19

się występowaniem dwóch głównych sygnałów: w przypadku formy tetraedrycznej jonów glinu (ok. 50 ppm) oraz formy oktaedrycznej (ok. -8 ppm), ale glinu w pozycji tetraedrycznej jest zdecydowanie więcej niż glinu w pozycji oktaedrycznej. Przemawia za tym wielkość piku przypadającego na częstość rezonansową ok. 50 ppm (rysunki 2–4). Szczególnie widoczne jest to na widmie popiołu 7 (rysunek 3). W przypadku próbki 720 dominuje w zasadzie jedna forma tetraedryczna, ale o dość szerokim sygnale spektralnym, co może sugerować niewielki udział innych form (rysunek 4). Można zatem z dużym prawdopodobieństwem przypuszczać, że glin pełni głównie rolę składnika szkieletowca. Dominacja tetraedrycznego glinu w sieci szkła zmniejsza jego ak-

ponent. The predominance of tetrahedral aluminum within the glass network reduces its chemical reactivity; therefore, the relatively low pozzolanic activity of this sample, despite its very fine particle size distribution, may result from the high proportion of tetrahedral aluminum present in the glassy phase. The spectral pattern observed for sample 3 is markedly different. A very small proportion of tetrahedral aluminum is observed, accompanied by the highest content of octahedral aluminum (Figure 2). This observation may be explained either by a high content of mullite in this sample (although the intensity of mullite peaks in the diffractogram does not appear to support this interpretation), or by a substantial proportion of octahedral aluminum within the glassy phase. Since the Al-O bond in octahedral coordination is weaker than in tetrahedral coordination, an increase in the proportion of aluminum ions in octahedral positions enhances the chemical reactivity of the glass. This likely explains the high chemical reactivity observed for sample 3.

Conclusions

The conducted investigations demonstrated that the reactivity of fly ash is not determined by a single parameter, but rather results from the synergistic interaction of chemical composition, phase composition, particle size distribution, and the internal structure of the glassy phase. Finer particle size fractions of fly ash were characterized by a high specific surface area and a significant proportion of glassy phase, which promoted an increase in pozzolanic activity. At the same time, the high sphericity and large particle size characteristic of microspheres, despite their favorable chemical composition, contributed to reduced reactivity by limiting the contact between the glassy phase and the alkaline solution.

Key information was provided by NMR investigations, which enabled evaluation of the coordination states of aluminum ions within the glassy phase of the fly ash samples. It was demonstrated that fly ashes characterized by the predominance of aluminum in tetrahedral coordination, despite very fine particle size distribution, may exhibit low pozzolanic activity, whereas an increased proportion of aluminum in octahedral coordination promotes weakening of the glassy phase and enhances its susceptibility to dissolution.

The obtained results indicate that **the reactivity of fly ash is controlled primarily by its internal structure, while particle size distribution and chemical composition act as co-determining factors**. The findings highlight the necessity of combining conventional methods of fly ash characterization with advanced structural techniques in order to achieve reliable evaluation of their suitability and potential for further utilization. It should be emphasized, however, that NMR spectroscopy is an instrumentation-intensive and costly method, which limits its routine application under industrial conditions. At the same time, this technique enables a deeper understanding of the mechanisms responsible for the chemical reactivity of fly ash, which in the future may facilitate the development of simpler diagnostic indicators applicable in industrial practice.

tywność chemiczną, a zatem mniejsza aktywność pucolanowa tej próbki, pomimo jej bardzo drobnego uziarnienia, może wynikać z dużego udziału formy tetraedrycznej glinu w fazie szklistej. Przebieg widma w przypadku próbki 3 jest zupełnie inny. Obserwujemy bardzo mały udział glinu w pozycji tetraedrycznej przy jednocześnie największej zawartości formy oktaedrycznej (rysunek 2). Można to tłumaczyć dużym udziałem mullitu w tej próbce (intensywność pików na dyfraktogramie odpowiadających mullitowi na to jednak nie wskazuje) lub dużym udziałem formy oktaedrycznej w szklawie. W związku z tym, że wiązanie Al-O w oktaedrach jest słabsze niż w tetraedrach, zwiększenie udziału jonów glinu w pozycji oktaedrycznej zwiększy aktywność chemiczną tego szkła. Prawdopodobnie z tego wynika duża aktywność chemiczna próbki 3.

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że reaktywność popiołów lotnych nie jest determinowana jednym parametrem, lecz stanowi wynik synergicznego oddziaływania składu chemicznego, fazowego, uziarnienia oraz struktury wewnętrznej fazy szklistej. Drobniejsze klasy ziarnowe popiołów charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą oraz dużym udziałem fazy szklistej, co sprzyjało wzrostowi aktywności pucolanowej. Jednocześnie wysoka sferyczność i duże rozmiary cząstek, charakterystyczne w przypadku mikrosfer, pomimo korzystnego składu chemicznego, przyczyniły się do zmniejszenia reaktywności, ograniczając kontakt fazy szklistej z roztworem alkalicznym.

Kluczowych informacji dostarczyły badania NMR, które umożliwiły ocenę koordynacji jonów glinu w fazie szklistej popiołów. Wykazano, że popioły charakteryzujące się dominacją glinu w koordynacji tetraedrycznej, pomimo bardzo drobnego uziarnienia, mogą wykazywać małą aktywność pucolanową, natomiast zwiększony udział glinu w koordynacji oktaedrycznej sprzyja osłabieniu fazy szklistej i zwiększa jej podatność na rozpuszczanie. Uzyskane wyniki wskazują, że **reaktywność popiołów lotnych jest przede wszystkim kontrolowana przez ich strukturę wewnętrzną, natomiast uziarnienie i skład chemiczny pełnią rolę czynników współdecydujących**.

Badania wskazują na konieczność łączenia klasycznych metod charakterystyki popiołów z zaawansowanymi technikami strukturalnymi w celu rzetelnej oceny ich przydatności oraz możliwości dalszego zagospodarowania. Należy jednak podkreślić, że spektroskopia NMR jest metodą wymagającą pod względem aparatury i kosztowną, co ogranicza jej rutynowe zastosowanie w warunkach przemysłowych. Jednocześnie technika ta pozwala na pogłębione poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za reaktywność chemiczną popiołów, co w przyszłości może umożliwić opracowanie prostych wskaźników diagnostycznych przydatnych w praktyce przemysłowej.

This article was developed as part of a research project funded by the Silesian University of Technology, Faculty of Mining, Safety Engineering and Industrial Automation, supported by funds from the Ministry of Science and Higher Education.

Received: 07.01.2026

Revised: 16.02.2026

Published: 22.04.2026

Artykuł powstał w wyniku projektu badawczego finansowanego przez Politechnikę Śląską, Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Artykuł wpłynął do redakcji: 07.01.2026 r.

Otrzymano poprawiony po recenzjach: 16.02.2026 r.

Opublikowano: 22.04.2026 r.

Literature

- [1] Sanalkumar KUA, Lahoti M, Yang E. Investigating the potential reactivity of fly ash for geopolymerization. *Construction and Building Materials*. 2019; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.140>.
- [2] Adamczyk Z, Cempa M, Białecka B. Synthesis of Na-LSX type zeolite from Polish fly ash. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*. 2020; <https://doi.org/10.24425/gsm.2020.133933>.
- [3] Okeme IC, Crane RA, Nash WM, Ojonimi TI, Scott T B. Characterisation of rare earth elements and toxic heavy metals in coal and coal fly ash. *RSC Adv*. 2022, 12. DOI: 10.1039/D2RA02788G.
- [4] Strzałkowska E. Rare earth elements and other critical elements in the magnetic fraction of fly ash from several Polish power plants, *International Journal of Coal Geology*. 2022; <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104015>.
- [5] Hower JC. Petrographic examination of coal-combustion fly ash. *International Journal of Coal Geology*. 2012; <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.12.012>.
- [6] Uliasz-Bocheńczyk A, Mokrzycki E. The use of waste in cement production in Poland – the move towards sustainable development. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*. 2022; <https://doi.org/10.24425/gsm.2022.142791>.
- [7] Galos K, Uliasz-Bocheńczyk A. Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*. 2005, 21 (1), 23–42 (in Polish).
- [8] Giergiczyński Z. Dodatki mineralne – niezastąpione składniki współczesnego cementu i betonu. *Materiały Budowlane*. 2009; (3): 46 ÷ 50.
- [9] Li J, Xu K, Geng G, Harris E, Mason HE. Determine the coordination of Al and Si of Fe-rich fly ash: The challenge in NMR and how we probe its heterogeneity using X-ray spectromicroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2022; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106947>.
- [10] Kurdowski W. *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement Sp. z o. o, i Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010. Kraków-Warszawa.
- [11] Giergiczyński Z. *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013, Gliwice.
- [12] Goodarzi F. Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. *Fuel*, 85, 2006, 1418-1427.
- [13] Kuchar S. Popiół lotny w cemencie – rola fazy amorficznej. BTA, 2014, lipiec-wrzesień.
- [14] Wons W, Murzyn P, Kłosek-Wawrzyn E. The structure of components of fly ash with different granulation. *Materiały ceramiczne*. 2015, 67 (4), 407-412.
- [15] Cormier L, Neuville DR. Ca and Na environments in Na-2O–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions, *Chemical Geology*, 2004, 213, 1–3, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.049>.
- [16] Görlich E. *Chemia krzemianów*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1957.
- [17] Tkaczewska E, Małolepszy J. Właściwości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych. „Cement-Wapno-Beton”. 2009, 3 75.
- [18] Hemmings RT, Berry EE. On the Glass in Coal Fly Ashes: Recent Advances. *MRS Proceedings*. 1987. DOI: 10.1557/PROC-113-3.
- [19] Gołek Ł. Wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji, Praca doktorska, Influence of chemical composition of aluminum-silica glasses on their alkaline activation process, 2008. AGH, Kraków.
- [20] Gołek Ł, Deja J, Sitarz M, Fojud Z. The role of aluminium ions during the slag activation process. *Physics and Chemistry of Glasses*. 2014, 55 (2).
- [21] Gabzdyl, W. *Geologia i kopaliny Górnego Śląska*. Zeszyty Naukowe Pol. Śl., 1997.
- [22] Strzałkowska E. Morphology, chemical and mineralogical composition of magnetic fraction of coal fly ash. *International Journal of Coal Geology*. 2021; <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103746>.
- [23] Krzeszowska E. Potentially toxic elements (PTEs) in the Carboniferous coal-bearing series of the Lublin Coal Basin (Poland), a case study, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2024; <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100984>.
- [24] Ostrowski M. Klasyfikacja popiołów lotnych krzemionkowych kategorii S. *Materiały Budowlane*. 2015. DOI 10.15199/33.2015.10.34.
- [25] Roszczyniański W, Stepień P, Tkaczewska E. The reliability of pozzolanic activity assessment methods in testing different fly ashes. *Cement-Wapno-Beton = Cement Lime Concrete*, 2014, 19 (5), 323–333.