

Właściwości cementów popiołowo – żuźlowych o nienormowym składzie, zawierających popiół lotny wapienny

Katarzyna Synowiec¹

¹ Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Wydział Budownictwa, Politechnika Śląska, e-mail: katarzyna.synowiec@polsl.pl

Streszczenie: W pracy zaprezentowano wyniki badań właściwości cementów popiołowo - żuźlowych o nienormowym składzie. Stosowano popiół lotny wapienny w postaci naturalnej (nieprzetworzonej) i aktywowany przez przemiał. Stwierdzono, że popiół lotny wapienny, obok granulowanego żużla wielkopieczowego, może być składnikiem cementów o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego (ok. 40%). Cementy te, w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I, charakteryzują się niskim ciepłem hydratacji i opóźnionym początkiem czasu wiązania, oraz niekorzystnym wpływem na konsystencję zapraw i jej utrzymanie w czasie. Wytwarzanie cementów popiołowo-żuźlowych jest możliwe w klasie wytrzymałości 32,5 N gdy składnikiem jest popiół wapienny w stanie naturalnym oraz w klasach 32,5 N, 32,5 R oraz 42,5 N gdy stosowany jest popiół zmielony. Popiół poddany aktywacji przez przemiał charakteryzuje się wyższą aktywnością.

Słowa kluczowe: popiół lotny wapienny, granulowany żużel wielkopieczowy, cement, cementy popiołowo – żuźłowe

1. Wprowadzenie

Współczesny przemysł cementowy kształtują działania na rzecz ograniczenia emisji CO₂, oszczędności surowców naturalnych, zmniejszenia nakładów energetycznych, itp. Jednym z ważniejszych kierunków zmian jest stosowanie dodatków mineralnych jako składnika cementów powszechnego użytku. Ograniczanie zawartości klinkieru portlandzkiego w cemencie, a zatem stosowanie coraz większej ilości składników nieklinkierowych, wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju. Najczęściej stosowanymi dodatkami są popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopieczowy oraz kamień wapienny. Dostępny w kraju w dużych ilościach popiół lotny wapienny nie jest aktualnie powszechnie stosowany w produkcji cementu [1÷3]. Ten rodzaj popiołu powstaje w wyniku spalania węgla brunatnego i wyróżnia się bogatszym niż popioły lotne krzemionkowe składem chemicznym i mineralnym. Zaliczany jest do materiałów charakteryzujących się aktywnością hydrauliczną i/lub pucolanową. O przydatności popiołów wapiennych do produkcji cementu decyduje m.in. wysoka, przekraczająca 25% masy zawartość reaktywnej krzemionki i reaktywnego CaO (powyżej 10%). Cechą charakterystyczną popiołu lotnego wapiennego jest duża zmienność składu chemicznego, szczególnie widoczna w przypadku zawartości SiO₂, CaO, SO₃. Popiół ten wykazuje ponadto zmienność składu chemicznego i mineralnego w zależności od wymiaru ziaren. [1, 2, 4, 5].

Dotychczas ukazało się stosunkowo niewiele prac badawczych na temat wykorzystania popiołów lotnych wapiennych do produkcji cementu. Powoduje to ograniczony dostęp do wyników badań kompleksowo opisujących efekty stosowania popiołów lotnych wapiennych w składzie cementów powszechnego użytku, zwłaszcza w aspekcie doświadczeń z zastosowań praktycznych [1, 3]. W ramach projektu *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego* realizowany jest program badawczy, którego celem jest m.in. opracowanie wytycznych technologicznych zastosowania popiołu lotnego wapiennego jako składnika cementu [1].

W europejskim Komitecie Normalizacyjnym trwają prace nad zwiększeniem ilości cementów powszechnego użytku w normie PN - EN 197-1 lub ustanowieniem nowej

normy dla grupy cementów aktualnie określanych mianem CEM X (nowe, pozanormowe cementy) [2, 9]. Prace badawcze prowadzone przez różne zespoły [7÷10] dowodzą, że cementy zawierające w swoim składzie, obok znacznych ilości (30÷60%) granulowanego żużla wielkopieczowego (S), np. zmielony wapień (L, LL) w ilości od 6 do 30%, charakteryzują się właściwościami zbliżonymi do cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/B-LL oraz cementu hutniczego CEM III/B [7, 10]. W tym zakresie, brak jest badań nad zastosowaniem popiołu lotnego wapiennego jako składnika cementów nowej grupy. Celem przedstawionych badań było sprawdzenie takiej możliwości.

2. Możliwości rozwoju asortymentu cementów

Aktualna norma cementowa PN-EN 197-1 [6] rozróżnia szeroki asortyment cementów (27 rodzajów), pozostawiając przy tym jeszcze wiele możliwości kształtowania składu cementów nie objętych jej zakresem [2, 7]. Rozszerzenie asortymentu cementów powszechnego użytku objętego zakresem normy wymaga określenia wartości granicznych, które zapewnią stałość parametrów zarówno cementu, jak i w efekcie betonu [8]. Rozpatrując potencjalne możliwości rozszerzenia zakresu stosowanych normowych składników cementu, zwrócono uwagę na niewielkie wykorzystanie popiołu lotnego wapiennego, mimo znacznych jego zasobów (przemysł energetyczny wytwarza ponad 4 mln ton rocznie tego materiału), jak i interesujące jego właściwości. [1, 2]

Równoczesne wykorzystanie popiołu lotnego wapiennego z innymi składnikami nieklinkierowymi jest możliwe zgodnie z aktualną normą PN-EN 197-1 [6] w ograniczonym zakresie. W cementach portlandzkich wieloskładnikowych CEM II, gdzie sumaryczna zawartość składników nieklinkierowych nie przekracza 35% oraz w cementach pucolanowych CEM IV, w których maksymalna, sumaryczna zawartość składników o własnościach pucolanowych może wynosić 55% masy cementu. Norma PN-EN 197-1 [6] nie dopuszcza zatem jednoczesnego stosowania w cementach o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego (poniżej 65 % masy cementu) popiołu lotnego wapiennego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań podstawowych właściwości cementów popiołowo - żużlowych o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego (ok. 40%) zawierających popiół lotny wapienny (W).

3. Skład cementów i zakres badań

Badane cementy przygotowano w laboratorium wykorzystując w odpowiednich proporcjach (tabela 3) cement portlandzki CEM I 52,5 R, zmielony granulowany żużel wielkopieczowy (S) oraz popiół lotny wapienny (W). Cementy otrzymano w wyniku homogenizacji składników. Skład chemiczny stosowanych materiałów przedstawiono w tabeli 1, a właściwości fizyczne w tabeli 2.

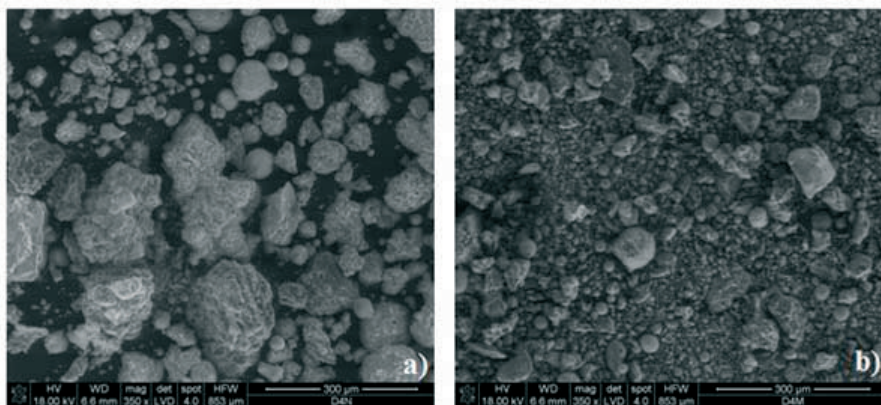
Tabela 1. Skład chemiczny stosowanych materiałów

Składnik	Zawartość składnika [% masy]										
	Strata prażenia	Cz.n.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
CEM I 52,5R	2,80	0,52	20,05	5,35	2,61	63,42	1,46	2,81	0,18	0,86	0,071
Popiół lotny wapienny (W)	2,67	-	45,17	20,79	4,58	20,60	1,49	2,96	0,23	0,19	0,000
Granulowany żużel wielkopieczowy (S)	-	-	37,63	6,84	1,48	45,63	5,33	0,08	0,55	0,56	0,053

Tabela 2. Właściwości fizyczne stosowanych materiałów

Właściwość	CEM I 52,5 R	Granulowany żużel wielkopieczowy (S)	Popiół lotny wapienny	
			stan dostawy (W)	zmielony (W+)
Gęstość [g/cm ³]	3,07	2,93	2,55	2,71
Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	4410	4160	1900	4700

Popiół lotny wapienny jako składnik badanych cementów stosowany był w dwóch postaciach: w stanie naturalnym W (w postaci nieprzetworzonej po odebraniu z elektrofiltra) oraz aktywowany mechanicznie W+ (przemiał w laboratoryjnym młynie kulowym, czas mielenia 20 minut). W efekcie przemiału zmieniła się morfologia ziaren popiołu lotnego wapiennego (rys. 1a, 1b), ziarna popiołu w stanie naturalnym (rys. 1a) mają rozwiniętą powierzchnię z dużą ilością porów otwartych, po zmieleniu popiół uległ znacznemu rozdrobnieniu, a powierzchnia właściwa popiołu zwiększyła jeszcze się ponad 2-krotnie (rys. 1b, tabela 2).



Rys. 1. Morfologia ziaren popiołu lotnego wapiennego: a) w stanie naturalnym, b) zmielonego

Pierwszą partię cementów (tabela 3, cementy P 1 ÷ P 5) przygotowano z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego w stanie naturalnym (W), do przygotowania drugiej partii (tabela 3, cementy PM 1 ÷ PM 5) użyto popiołu lotnego wapiennego zmielonego (W+).

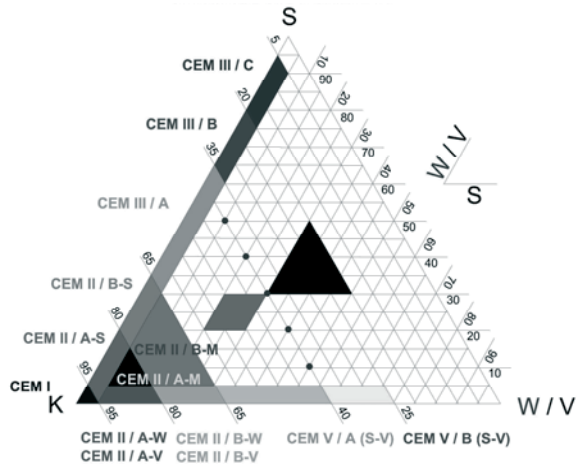
Zawartość cementu portlandzkiego CEM I 52,5 R ustalono na poziomie 40% we wszystkich cementach, udziały popiołu lotnego wapiennego i granulowanego żużel wielkopieczowy w składzie badanych cementów zmieniały się w zakresie 10 - 50% masy (rys. 2, tabela 3). Dodatek gipsu, jako regulatora czasu wiązania, stosowano w takiej ilości, aby uzyskać stałą zawartość SO_3 , we wszystkich badanych cementach równą 2,81%.

W ramach badań określono następujące właściwości cementów:

- gęstość oraz powierzchnię właściwą metodą Blaine'a;
- wodozadržność, stałość objętości i początek czasu wiązania (wg PN-EN 196-3);
- wytrzymałość na ściskanie (wg PN-EN 196-1);
- ciepło hydratacji metodą izotermiczną;
- konsystencję zapraw wg PN-EN 1015-3 oraz zmiany konsystencji w czasie.

Tabela 3. Skład badanych cementów

Cementy Partia I	Zawartość składnika [%]			Cementy Partia 2	Zawartość składnika [%]		
	CEM I 52,5 R	Granulowany żużel wielkopieczowy (S)	Popiół lotny wapienny (W) (stan naturalny)		CEM I 52,5R	Granulowany żużel wielkopieczowy (S)	Popiół lotny wapienny (W+) (zmielony)
P 1	40	50	10	PM 1	40	50	10
P 2	40	40	20	PM 2	40	40	20
P 3	40	30	30	PM 3	40	30	30
P 4	40	20	40	PM 4	40	20	40
P 5	40	10	50	PM 5	40	10	50



Rys. 2. Układ kompozycji składników badanych cementów

4. Wyniki badań i ich omówienie

W tabelach 4 i 5 zestawiono wyniki badań właściwości fizycznych cementów. Na rys. 3 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie cementów partii 1 (rys. 3a) i partii 2 (rys. 3b).

Tabela 4. Właściwości fizyczne cementów (popiół lotny wapienny w stanie naturalnym W)

Cement	Skład	Gęstość [g/cm ³]	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Wodoządnosc [%]	Początek czasu wiązania [min]	Stalosc objętości [mm]
P 1	S50 W10	2,92	3910	31	315	1
P 2	S40 W20	2,90	3840	30	285	2
P 3	S30 W30	2,86	3860	32	380	1
P 4	S20 W40	2,81	3730	33	395	1
P 5	S10 W50	2,79	3750	34	380	0

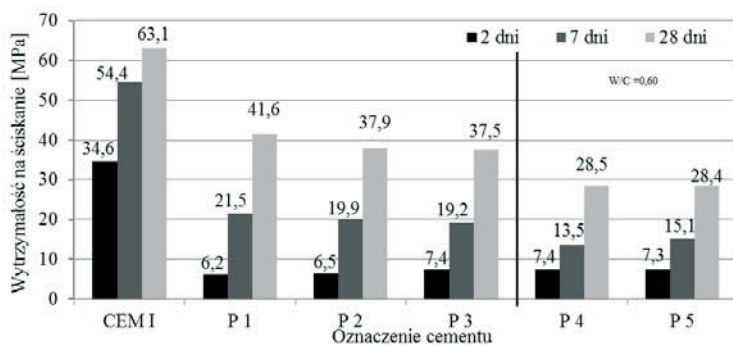
Tabela 5. Właściwości fizyczne cementów (popiół lotny wapienny zmielony W+)

Cement	Skład	Gęstość [g/cm ³]	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Wodoządnosc [%]	Początek czasu wiązania [min]	Stalosc objętości [mm]
PM 1	S50 W+10	2,95	4030	31	325	0
PM 2	S40 W+20	2,92	4100	31	300	1
PM 3	S30 W+30	2,90	4380	32	410	0
PM 4	S20 W+40	2,86	4370	33	385	1
PM 5	S10 W+50	2,82	4430	34	340	1

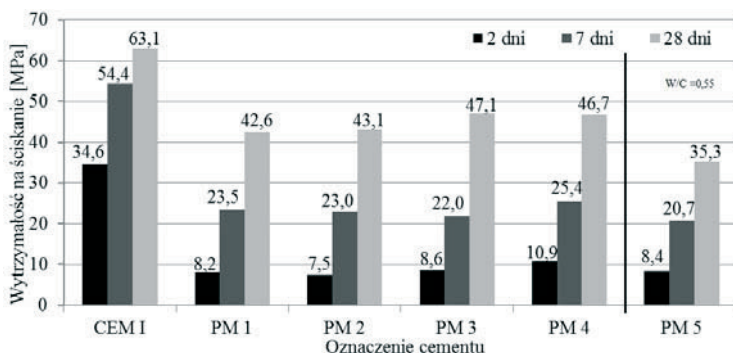
Wzrost zawartości popiołu lotnego w składzie cementu skutkuje obniżeniem gęstości cementów. Wraz ze wzrostem ilości popiołu wapiennego w składzie cementu obserwuje się nieznaczny wzrost wodoządnosci, a także opóźnienie początku czasu wiązania, większe dla cementów partii 2, zawierających popiół zmielony (początek wiązania cementu CEM I 52,5 R nastąpił po 190 minutach). Wodoządnosc cementów obu partii kształtuje się na poziomie 30 ÷ 34% (tabele 4, 5), dla porównania wodoządnosc cementu CEM I 52,5 R wynosi 33%. Wymaganie stalosci objętości (≤ 10mm wg PN-EN 197-1 [6]) zostało spełnione przez wszystkie badane cementy.

Cementy obu partii charakteryzują się niską wytrzymałością wczesną i znacznym przyrostem wytrzymałości w późniejszym okresie (rys. 3, 4). Cementy partii 1 (rys. 3)

osiągają niższe wytrzymałości niż odpowiadające im cementy partii 2 (rys. 4) we wszystkich badanych terminach. Zaobserwowano przy tym spadek wytrzymałości wraz ze wzrostem zawartości popiołu w cementach partii 1 (popiół w stanie naturalnym) oraz wzrost wytrzymałości wraz ze zwiększającą się zawartością popiołu zmielonego w cementach partii 2. Fakty te należy wiązać ze wzrostem aktywności popiołu lotnego wapiennego wskutek zastosowanej aktywacji mechanicznej [3, 11]. Cementy zawierające popiół lotny w stanie naturalnym (partia 1) w ilości do 30% masy (P1 ÷ P3) spełniają wymagania dla klasy wytrzymałościowej cementu 32,5 N. Należy przy tym zaznaczyć, że cementy partii 1 zawierające ponad 40% popiołu lotnego wapiennego (P4, P5), ze względu na napotkane trudności w prawidłowym zagęszczaniu zaprawy, były formowane przy stosunku $w/c = 0,60$. Spośród cementów partii 2, zawierających zmielony popiół lotny wapienny, wymagania klasy 32,5 N spełniają cementy PM 1 ÷ PM 3 oraz PM 5, natomiast cement PM 4 (zawierający 40% popiołu lotnego W+, 20% zmielonego granulowanego żuźla wielkopiecowego S, 40% cementu portlandzkiego CEM I 52,5 R) spełnia wymagania dla klas wytrzymałościowych 32,5 R i 42,5 N. W przypadku cementów partii 2 również napotkano trudności w zagęszczaniu zapraw normowych, z tego powodu, cement o 50% zawartości popiołu lotnego zmielonego, zarabiano przy stosunku w/c wynoszącym 0,55. Spowolniony przyrost wytrzymałości we wczesnych terminach dojrzewania, determinuje potrzebę oznaczenia wytrzymałości na ściskanie w terminach późniejszych. Zaplanowany program badań uwzględnia oznaczenie wytrzymałości po 90 i 360 dniach dojrzewania, aczkolwiek przygotowane próbki nie osiągnęły jeszcze założonego terminu badania.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny w stanie naturalnym



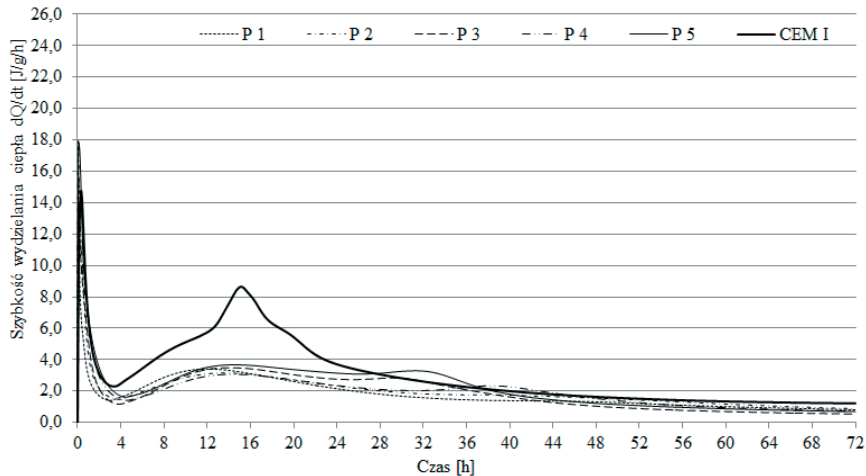
Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny zmielony

Wyniki badania ciepła hydratacji zestawiono w tabeli 6. Wraz ze zwiększającą się zawartością popiołu lotnego w składzie cementu, wzrasta sumaryczna ilość wydzielonego ciepła po 72h badania. Zaobserwowana zależność wynika głównie z egzotermicznym efektem w początkowym okresie procesu hydratacji cementów. W tym czasie proces

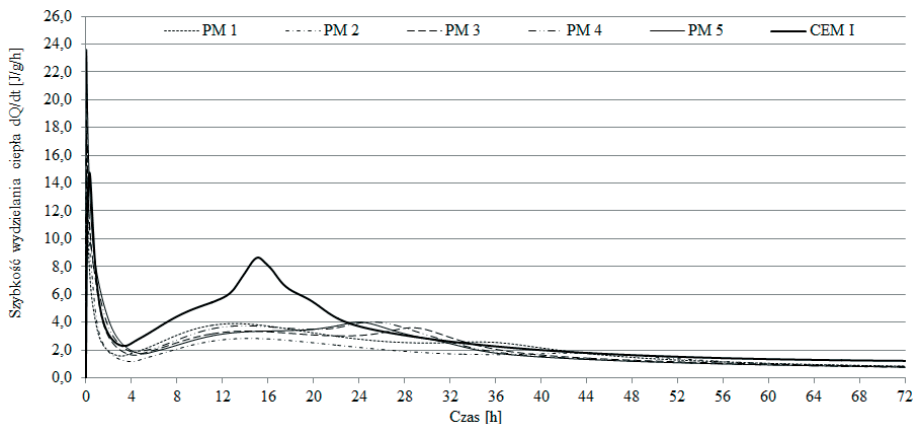
wydzielania ciepła przebiega bardzo intensywnie. Ilość wydzielonego ciepła badanych cementów po 5 minutach jest średnio 3-krotnie wyższa niż dla cementu CEM I 52,5 R, po czym ulega spowolnieniu (rys. 5, 6). Spowodowane jest to prawdopodobnie wysokim ciepłem zwilżania oraz hydratacją najbardziej reaktywnych składników popiołu lotnego wapiennego, tj. wolnego wapna i faz glinianowych. Wyższe wartości zaobserwowano w przypadku cementów partii 2, zawierającej zmielony popiół lotny (rys. 6), co wynika ze zwiększonej aktywności popiołu zmielonego.

Tabela 6. Ciepło hydratacji cementów

Cementy Partia 1	Ilość wydzielonego ciepła [J/g] w procesie hydratacji					Cementy Partia 2	Ilość wydzielonego ciepła [J/g] w procesie hydratacji				
	Czas						Czas				
	5min	1 h	12 h	24 h	72 h		5min	1 h	12 h	24 h	72 h
P 1	1,1	6,3	33,3	67,4	129,2	PM 1	0,9	6,7	36,2	77,5	157,7
P 2	1,4	9,5	35,0	69,1	141,2	PM 2	1,0	8,1	29,7	60,9	129,7
P 3	0,9	8,6	33,3	71,6	138,0	PM 3	1,2	10,1	38,3	76,6	155,5
P 4	1,0	9,7	35,0	68,7	142,5	PM 4	1,4	10,4	42,2	85,8	162,7
P 5	1,1	11,5	40,9	82,4	161,1	PM 5	1,5	12,3	42,4	84,1	157,9
CEM	0,36	10,5	54,1	127,3	217,4						

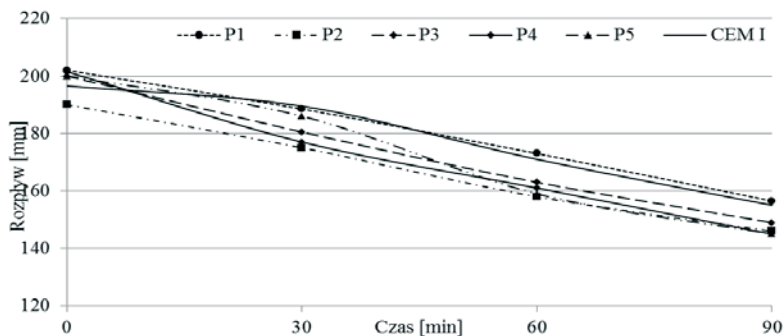


Rys. 5. Szybkość wydzielania ciepła cementów zawierających popiół lotny wapienny w stanie naturalnym

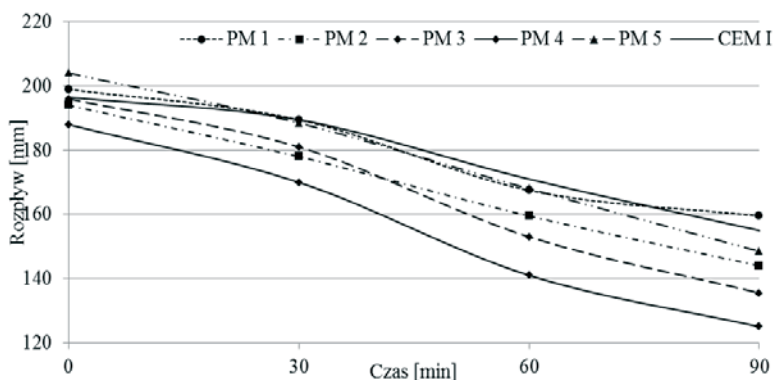


Rys. 6. Szybkość wydzielania ciepła cementów zawierających popiół lotny wapienny zmielony

Wyniki oznaczenia konsystencji zapraw i zdolności do jej utrzymania w czasie przedstawiono na rys. 7 i 8. Uzyskanie konsystencji na poziomie zaprawy normowej z cementu CEM I 52,5 R ($w/c = 0,50$), regulowano odpowiednim dozowaniem ilości wody (w/c). Cementy partii 1 wykazywały większe zapotrzebowanie na wodę, niż odpowiadające im cementy partii 2. Zaobserwowano ponadto zależność między zawartością popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu, a ilością wody niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej. Wzrost zawartości popiołu skutkuje zwiększeniem zapotrzebowania na wodę.



Rys. 7. Utrzymanie konsystencji zapraw w czasie (cementy zawierające popiół w stanie naturalnym)



Rys. 8. Utrzymanie konsystencji zapraw w czasie (cementy zawierające popiół zmielony)

Badane cementy charakteryzowały się szybszym tempem utraty plastyczności w czasie w porównaniu do zaprawy normowej na cemencie portlandzkim CEM I 52,5 R. Ponadto, po 60 i 90 minutach badania, cementy zawierające popiół zmielony - partia 2, charakteryzowały się znacznie mniejszym rozpliwem niż cementy partii 1 (rys. 7, 8).

5. Podsumowanie

Podsumowując wyniki badań stwierdzono, że popiół lotny wapienny, obok granulowanego żużla wielkopieczowego, może być cennym składnikiem cementów wieloskładnikowych CEM X. Cementy popiołowo – żużlowe zawierające ok.40% klinkieru portlandzkiego oraz popiół wapienny w stanie naturalnym, w ilości do 30% masy, mogą być produkowane w klasie wytrzymałości 32,5 N. Zastosowanie popiołu wapiennego zmielonego pozwala na uzyskanie cementów wieloskładnikowych CEM X w klasie 32,5 N, 32,5 R oraz 42,5 N. Stwierdzono przy tym, że cementy popiołowo – żużlowe charakteryzują się niskim ciepłem hydratacji (prawdopodobnie cementy LH) i wydłużonym czasem początku wiązania. Negatywną stroną stosowania popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu jest wzrost wodozadržności i pogorszenie jego parametrów reologicznych.

Badania współfinansowane ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu

POIG.01.01.02-24-005/09 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”.

Literatura

- 1 Garbacik A., Giergiczny Z., Glinicki M., Gołaszewski J. Założenia Projektu Strukturalnego Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego” Konferencja Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych szklarskich i ogniotrwałych, Opole 2010 (materiały konferencyjne s. 173-185)
- 2 Giergiczny Z. Nowe cementy i technologie wytwarzania spoiw alternatywnych Konferencja Dni Betonu, Wisła 2012 (materiały konferencyjne s. 513-526)
- 3 Giergiczny Z., Garbacik A. Właściwości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego Cement Wapno Beton 4/2012 s.217-224
- 4 Baran T., Drożdż W., Pichniarczyk P. Zastosowanie popiołów lotnych do produkcji cementu i betonu Cement Wapno Beton 1/2012 s.50-56
- 5 Giergiczny Z. Rola popiołów lotnych wapienowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006
- 6 PN-EN 197-1:2012 Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- 7 Haerdtl R. Evaluation of the performance of multi-component cements Zement Kalk Gips 4/2012 s. 66-79
- 8 Haerdtl R., Koc I. A test of strength World Cement, November 12 s. 141-144
- 9 Wolter A. “Composition limits of CEM VI” Ad-hoc group CEM X, Materiały CEN niepublikowane, 2011
- 10 Mueller Ch., Severins K., Hauer B. New findings concerning the performance of cements containing limestone, granulated blast furnace slag and fly ash as main constituents Cement International 3/2010 - Part 1 s. 81-86, 4/2010 - Part 2 s. 83-93
- 11 Dziuk D., Giergiczny Z., Adamski G., Garbacik A. Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) 32,5R – skład, właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie Materiały Budowlane 5 2012 (nr 444) s.37-39

Properties of non-standard fly ash – slag cements containing calcareous fly ash

Katarzyna Synowiec¹

¹ *Department of Building Materials and Processes Engineering, Faculty of Civil Engineering, Silesian University of Technology, e-mail: katarzyna.synowiec@polsl.pl*

Abstract: The paper presents the tests results of the properties of non - standard fly ash - slag cements composition. Both natural (unprocessed) and activated by grinding calcareous fly ash was used. It was found that the calcareous fly ash next to the granulated blast furnace slag may be a component of low - clinker cements (ca. 40%). Those cements are characterized by low heat of hydration and overdue of initial setting time in comparison with Ordinary Portland Cement, moreover they have an unfavorable effect on consistency and its upkeep in time. Production of fly ash - slag cements is possible for strength class 32,5 N when the component of cement is raw fly ash, and for strength classes 32,5 N, 32,5 R and 42,5 N when ground fly ash was used. Fly ash activated by grinding was characterized by higher activity.

Keywords: calcareous fly ash, blast furnace slag, cement, fly ash - slag cements