

Zbigniew Giergiczny

Politechnika Śląska, Górażdże Cement SA

Mikołaj Ostrowski,

Tomasz Baran

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych,

Oddział Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie

WPLYW POPIOŁÓW LOTNYCH KRZEMIONKOWYCH KATEGORII S NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

Słowa kluczowe:

Cement, popiół lotny krzemionkowy, popiół lotny krzemionkowy kategorii S

STRESZCZENIE

W niniejszym artykule analizowano właściwości frakcji popiołu lotnego krzemionkowego spełniające wg normy PN-EN 450-1 „Popiół lotny do betonu – Część 1”, kryteria mialkości dla popiołu kategorii S. Badano wpływ frakcji tych popiołów na właściwości fizykochemiczne zapraw cementowych w zakresie cech charakterystycznych będących przedmiotem oceny zgodności wg normy PN-EN 197-1. Oznaczono mialkość, wytrzymałość na ściskanie, wskaźniki aktywności, zawartość węgla organicznego, uziarnienie oraz opis morfologiczny SEM/EDS. Wykazano, że separacja popiołu powoduje poprawę właściwości fizykochemicznych cementów popiołowych. Podobne efekty technologiczne uzyskano dla frakcji ziarnowych popiołu lotnego selektywnie odebranych z poszczególnych sekcji elektrofiltrowego.

1. WSTĘP

Popiół lotny krzemionkowy jest produktem spalania węgla kamiennego w zakładach energetyki zawodowej. Skład popiołu i jego właściwości kwalifikują go jako dodatek mineralny dla potrzeb przemysłu cementowego i betonowego. W obecnych czasach stał się niezbędnym dodatkiem do produkcji cementu i betonu ze względów technologicznych, ekonomicznych i dużych korzyści dla środowiska. O szerokim zastosowaniu popiołów lotnych krzemionkowych decyduje przede wszystkim ich duża mialkość, skład chemiczny zbliżony do ilastych surowców naturalnych oraz aktywność pucolanowa. Znajdują one zastosowania jako: dodatek mineralny do produkcji cementów; aktywny dodatek mineralny i mikrokruszywo do produkcji betonu zwykłego i samozagęszczającego się (SCC); jeden ze składników do produkcji betonów wysokowytrzymałościowych i betonów o wysokiej trwałości; składnik betonów komórkowych, drogowych i innych [1-4].

Stosowane są różne kryteria oceny jakości popiołów lotnych i ich klasyfikacji. Najpopularniejszymi są metody opierające się na takich właściwościach jak: skład chemiczny, zawartość substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych, uziarnienie (mialkość), zawartość niespalonego węgla [3].

Z uwagi na mialkość popiół lotny krzemionkowy klasyfikuje się na kategorię N i S [5]. Popiół lotny krzemionkowy N to materiał spełniający kryterium mialkości (górna wartość graniczna pozostałości na sicie 45 μ m) 40% masy. Jest on wykorzystywany na bardzo szeroką skalę do produkcji cementów portlandzkich popiołowych, cementów pucolanowych oraz cementów wieloskładnikowych, i jako dodatek typu II do betonu. W wyniku separacji, jako jednej z kilku metod uzdatniania popiołu lotnego wg normy PN EN 450-1 można uzyskać popiół kategorii S, o kryterium mialkości do 12% masy pozostałości na sicie 45 μ m. Popiół ten wykorzystywany jest do produkcji betonów wysokowytrzymałościowych (BWW) i samozagęszczalnych (SCC) [6,7].

W niniejszym artykule skoncentrowano się na określeniu wpływu popiołów kategorii S, uzyskanych na drodze separacji popiołu lotnego krzemionkowego kategorii N i selektywnego odbioru z sekcji elektrofiltra, na właściwości normowe cementów powszechnego użytku.

2. MATERIAŁY I ZAKRES BADAŃ

Założony zakres prac obejmował badania popiołów lotnych krzemionkowych V kategorii S. Metodą separacji z popiołu lotnego

krzemionkowego kategorii N wyodrębniono cztery następujące frakcje popiołu lotnego krzemionkowego kategorii S; frakcja 0-30 μm , frakcja 0-40 μm , frakcja 0-50 μm , frakcja 0-63 μm . Separację przeprowadzono w przemysłowym separatorze dynamicznym na partii popiołu w ilości 3 ton dostarczonej z El. Łaziska Górne. Popiół w stanie dostawy charakteryzował się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi, zestawionymi w tabeli 1. Z popiołu w stanie dostawy oraz z uzyskanych frakcji wykonano następujące cementy z dodatkiem 30% popiołu:

- CEMI 42,5R + 30% frakcji wyjściowej popiołu lotnego krzemionkowego V
- CEMI 42,5R + 30% frakcji 0-30 μm popiołu lotnego krzemionkowego V
- CEMI 42,5R + 30% frakcji 0-40 μm popiołu lotnego krzemionkowego V
- CEMI 42,5R + 30% frakcji 0-50 μm popiołu lotnego krzemionkowego V
- CEMI 42,5R + 30% frakcji 0-63 μm popiołu lotnego krzemionkowego V

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne popiołu lotnego krzemionkowego w stanie dostawy

Rodzaj materiału	Zawartość [% masy]		Miałkość [%]	Wskaźnik aktywności [%]	
				K28	K90
Popiół lotny krzemionkowy V	SiO ₂	51,37	37,4	88,1	95,3
	Al ₂ O ₃	27,80			
	Fe ₂ O ₃	6,55			
	CaO	2,97			
	MgO	2,51			
	SO ₃	0,23			
	Na ₂ O	0,68			
	K ₂ O	3,54			
	Strata prażenia	2,63			

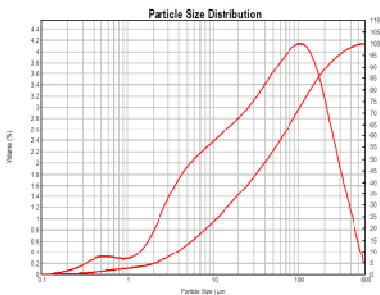
Cementy popiołowe badano w zakresie cech charakterystycznych będących przedmiotem oceny zgodności wg norm PN-EN 197-1:2012 [8] i PN EN 450-1:2012 [5]. Oznaczono miałkość jako pozostałość na sicie o oczkach 45 μm przy przesiewaniu na mokro wg PN-EN 450-1 w celu oceny stopnia rozdrobnienia popiołów lotnych. Wodożądność oznaczono dla zapraw, w których 30% cementu zastąpiono popiołem lotnym. Zasada oznaczania podana jest w załączniku B do normy PN-EN 450-1 dla popiołu kategorii N i S. Zakres badań obejmował także oznaczenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie wg PN-EN 196-1 [9]. Przeprowadzono także test aktywności pucolanowej dla zaprawy popiołowej wg normy PN EN 197-1,

określając wartości wskaźników aktywności K28 i K90 jako wytrzymałość zaprawy cementowo-popiołowej odniesionej do wytrzymałości cementu referencyjnego. Wskaźniki te określa się wg normy PN EN 450-1 „Popiół lotny do betonu. Część I. Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności” dla zaprawy 1:3, wykonanej z użyciem mieszaniny 75% masy cementu porównawczego i 25% masy popiołu. Wyniki badania wskaźnika aktywności pucolanowej pozwalają ocenić faktyczny wpływ zastosowanego dodatku popiołu lotnego na uzyskiwane przez cement i beton wytrzymałości. Badania składu ziarnowego wykonano wykorzystując analizator laserowy firmy Malvern typu Mastersizer 2000. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono graficznie na rysunkach 1 i 2, zamieszczając krzywe różniczkowe i kumulacyjne uziarnienia. Dla uzyskanych frakcji popiołów wykonano oznaczenia składu fazowego metodą DTA/TG. Otrzymane dyfraktogramy i termogramy odniesiono do popiołu w stanie dostawy – przed procesem separacji.

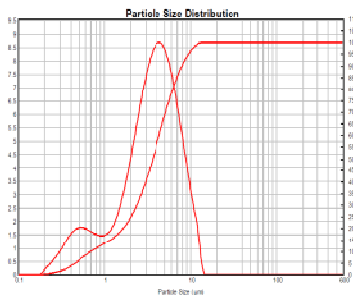
Opis morfologiczny, pokrój ziaren i analizę pierwiastkową fazy szklistej popiołów przeprowadzono na mikroskopie skaningowym SEM/EDS.

3. WYNIKI I Dyskusja

W wyniku separacji dynamicznej popiołu lotnego krzemionkowego uzyskano 4 frakcje spełniające kryteria popiołów kategorii S. Poprawność uziarnienia uzyskanych frakcji potwierdzono badaniami rozkładu uziarnienia na granulometrze laserowym. Wybrane krzywe rozkładu uziarnienia przedstawiono na rys.1 i 2.



Rys. 1. Analiza rozkładu ziarnowego frakcji wyjściowej popiołu V



Rys. 2. Analiza rozkładu ziarnowego frakcji 0-30µm popiołu V. Brak ziaren powyżej 30 µm

Na rys. 3 przedstawiono udział procentowy poszczególnych frakcji badanego popiołu lotnego krzemionkowego. Spośród wszystkich uzyskanych frakcji popiołu najbardziej optymalną, ze względu na najmniejszą pozostałość frakcji wyjściowej, tym samym o największym udziale 68% jest frakcja 0-63 μm .



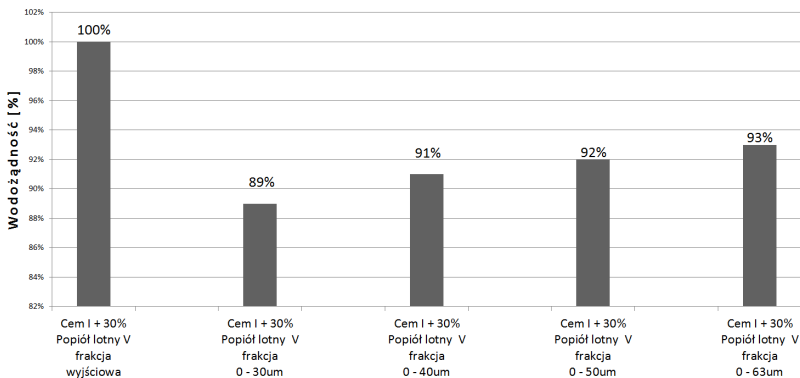
Rys. 3. Udział procentowy uzyskanych frakcji popiołu lotnego krzemionkowego V po separacji dynamicznej

Miałość, pozostałość na sicie o oczkach 45 μm przedstawia tabela 2. Wszystkie badane frakcje spełniają wymagania miałości dla popiołu kategorii S.

Tabela 2. Miałość, pozostałość na sicie o oczkach 45 μm wg PN-EN 450-1

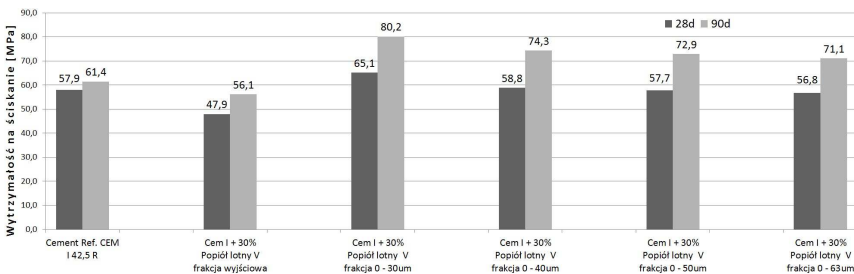
Frakcja popiołu lotnego krzemionkowego V	Miałość [%]
frakcja wyjściowa	37,4
0-30 μm	0
0-40 μm	0,8
0-50 μm	1,2
0-63 μm	2,8

Wyniki badań wodoządności przedstawia rys. 4. Wymagania normy dla popiołu lotnego kategorii S określają wartość $\leq 95\%$ wodoządności cementu portlandzkiego CEM I użytego do badań. Wszystkie rodzaje popiołów S spełniają kryteria normy. Obserwuje się spadek wodoządności cementów wraz z drobniejszą frakcją popiołu, co koreluje z odpowiednią konsystencją zapraw przy mniejszym zużyciu wody zarobowej.



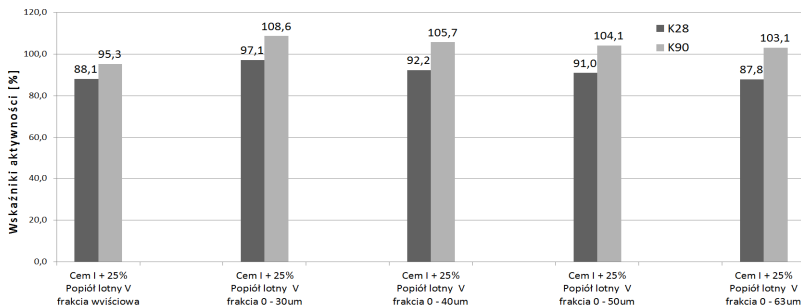
Rys. 4. Wodozadność analizowanych popiołów S wg PN-EN 450-1

Oznaczono wytrzymałość zapraw popiołowych na ściskanie (PN-EN 197-1). Zarabiając badane zestawy cementów z popiołami dobierano ilość wody, biorąc pod uwagę spadek wodozadności w kierunku drobniejszych frakcji popiołów, utrzymując stałą konsystencję równą rozplywowi cementu referencyjnego. Przy korzystnych wytrzymałościach po 28 dniach, cementy z popiołem S charakteryzują się bardzo dużym przyrostem wytrzymałości po długich okresach twardnienia. Praktycznie wszystkie cementy z każdą frakcją popiołu S wykazują po 90 dniach twardnienia wyższą wytrzymałość w stosunku do cementu referencyjnego CEM I (rys. 5). Najkorzystniejsze wytrzymałości wykazuje cement zawierający frakcję popiołu 0-30 μm popiół. Cement ten osiąga wyższą wytrzymałość od cementu odniesienia CEM I już po 28 dniach twardnienia. Tego typu popiół ma bardzo dobrą jakość i jest często jest stosowany do betonów wysokowartościowych [2].



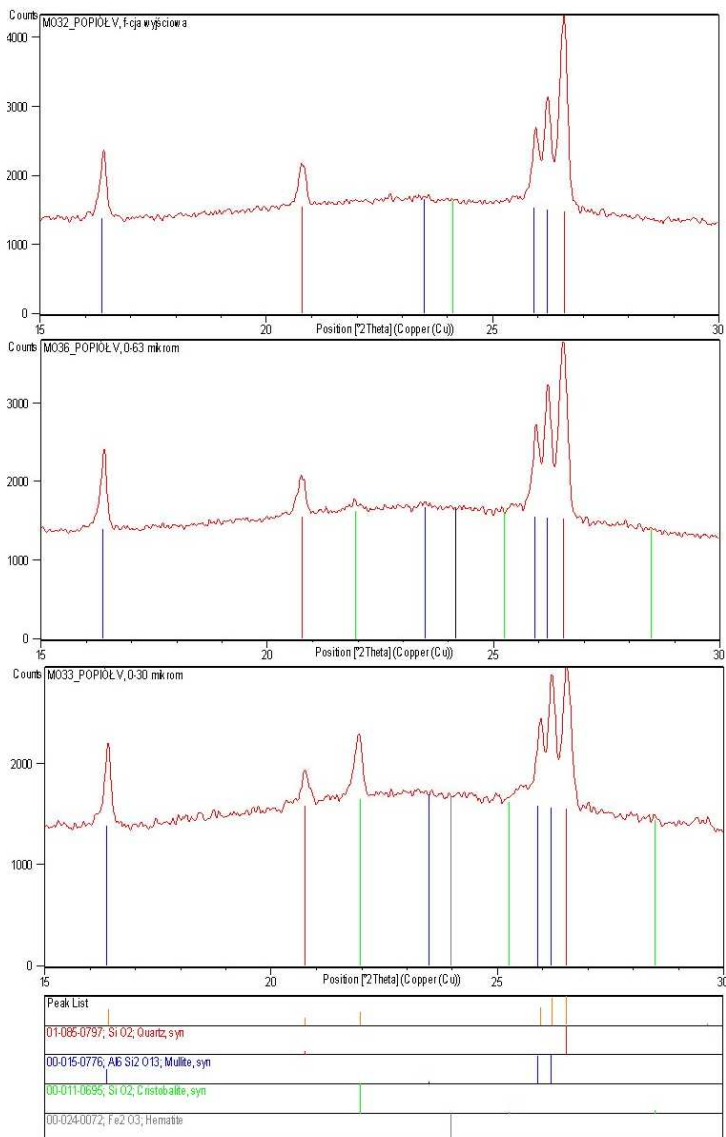
Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw normowych cementu Cem I 42,5R z 30% dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych V kategorii S

Wskaźniki K28 i K90 odnoszą się do pomiaru wytrzymałości zapraw po 28 oraz 90 dniach twardnienia i odpowiadają stosunkom wytrzymałości badanych zapraw do wytrzymałości przechowywanej w tych samych warunkach zaprawy porównawczej, wyrażonym w procentach. Wyniki oznaczeń zestawiono na rys. 6. Badania aktywności badanych popiołów kategorii S potwierdzają duży udział reakcji pucolanowej w procesie twardnienia cementów.



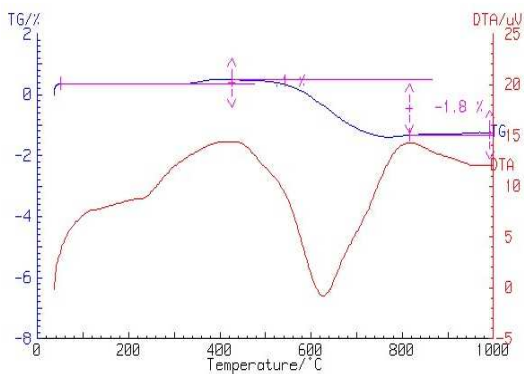
Rys. 6. Wskaźniki aktywności zapraw normowych cementu CEM I 42,5R z 25% dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V i uzyskanych frakcji tego popiołu po separacji dynamicznej

Prowadzone analizy składu fazowego pozwoliły na dokładne określenie rodzajów i ilości występujących w tych popiołach faz krystalicznych. W składzie fazowym krzemionkowych popiołów lotnych kategorii S jak i frakcji wyjściowej, obok substancji amorficznej, występują najczęściej takie składniki krystaliczne jak: β -kwarc, mullit, krystobalit i hematyt. Skład ten zmienia się ilościowo w zależności od wielkości cząstek, co można zaobserwować na podstawie mniejszej intensywności pików. Badania rentgenograficzne różnych frakcji ziarnowych popiołów wskazują, że ich drobniejsze frakcje przejawiają charakter bardziej amorficzny. O mniejszym udziale substancji szklistej w grubszych frakcjach popiołów, zwłaszcza frakcjach powyżej 63 μ m, świadczy wysoka intensywność linii dyfrakcyjnej charakterystycznej dla kwarcu oraz niewielkie podniesienie tła w zakresie kątów 22 \div 35° 2 θ [rys. 7].

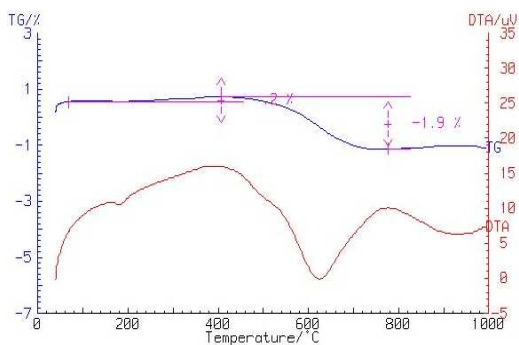


Rys. 7. Dyfraktogramy wybranych frakcji popiołów lotnych krzemionkowych oraz popiołu w stanie dostawy. Górny rysunek: popiół w stanie dostawy, środkowy rysunek frakcja 0-30 μm , dolny rysunek frakcja 0-63 μm .

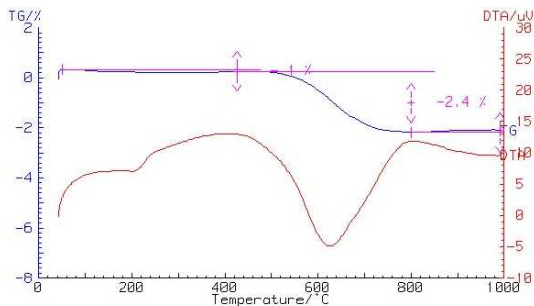
Udział węgla odpowiadający efektowi spalania i ubytkowi masy na krzywej TG we wszystkich frakcjach popiołu osiąga zbliżone wartości wynoszące od 1,8% do 2,4% (rysunek 8-10).



Rys. 8. Analiza termograwimetryczna frakcji wyjściowej popiołu V



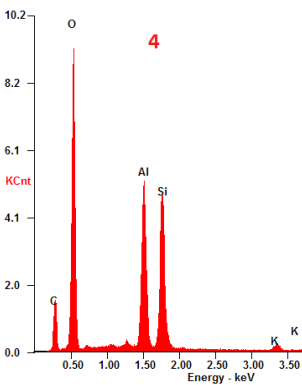
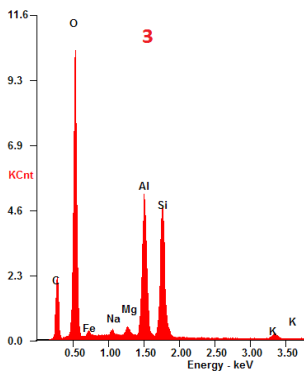
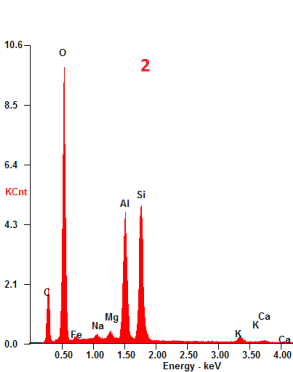
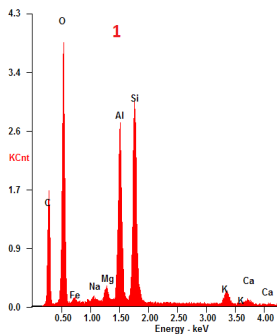
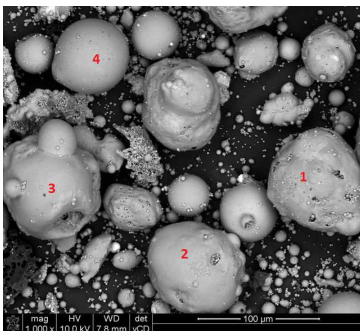
Rys. 9. Analiza termograwimetryczna frakcji 0-30μm popiołu V



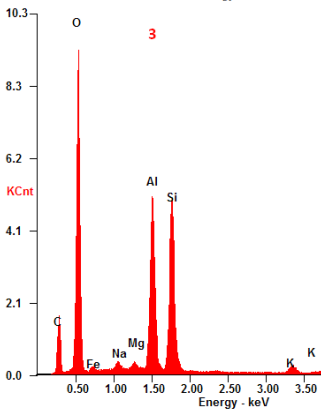
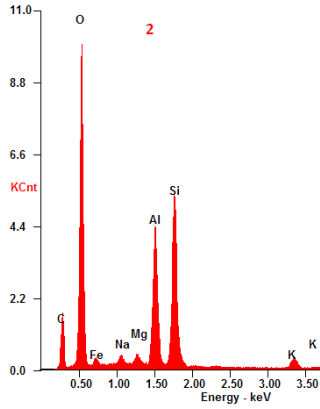
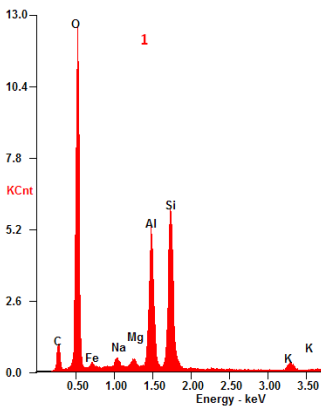
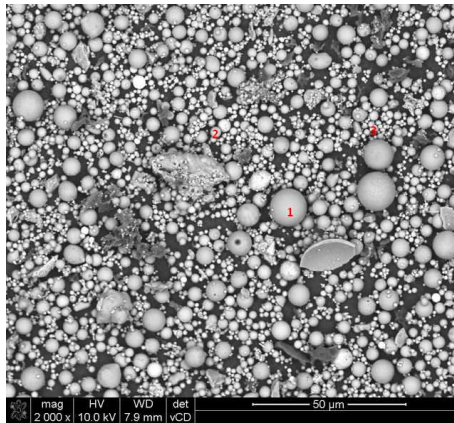
Rys. 10. Analiza termograwimetryczna frakcji 0-63 μ m popiołu V

Obserwacje morfologii próbek popiołów (SEM) połączone z punktową analizą składu chemicznego poszczególnych ziaren (EDS) stanowią uzupełnienie omówionych wcześniej badań, ułatwiając w znacznym stopniu ich interpretację. Poniżej przedstawiono kilka przykładów zdjęć mikroskopowych (SEM) badanych popiołów; frakcję wyjściową, frakcję 0-30 μ m i 0-63 μ m oraz zamieszczono wyniki analizy chemicznej (EDS) odpowiadające punktom zaznaczonym na zdjęciach (rys. 11-13).

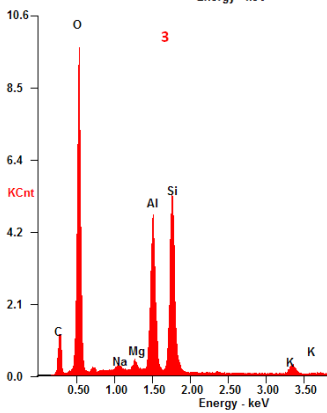
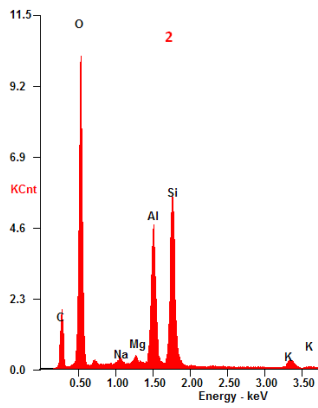
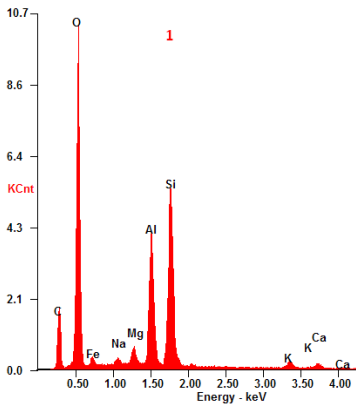
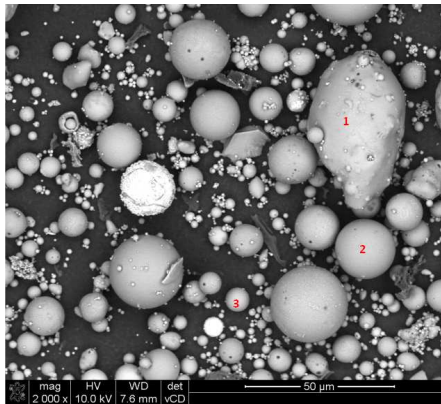
Nie zaobserwowano dużych różnic w składzie fazy szklistej. Drobniejsze frakcje krzemianowych popiołów lotnych S zawierają znacznie mniej fazy krystalicznej, co potwierdza wyniki XRD (rys. 5-7).



Rys. 11. Mikrofotografia SEM z analizą pierwiastkową EDS frakcji wyjściowej popiołu lotnego krzemionkowego V. Powiększenie 1000x.

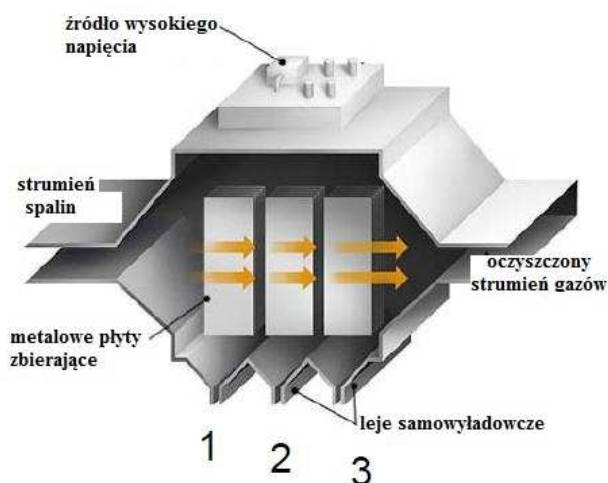


Rys. 12. Mikrofotografia SEM z analizą pierwiastkową EDS frakcji 0-30 μm popiołu lotnego krzemionkowego V. Powiększenie 2000x.



Rys. 13. Mikrofotografia SEM z analizą pierwiastkową EDS frakcji 0-63 μm popiołu lotnego krzemionkowego V. Powiększenie 2000x.

Podobne efekty technologiczne można uzyskać poprzez selektywny odbiór popiołu lotnego z poszczególnych sekcji elektrofiltra (rys.14). Najbardziej wartościowe są popioły lotne odebrane z sekcji 2 i 3. Redukcja wodouciągnięcia w cementach popiołowych (tabela 3) jest znaczna i wynosi od 9,3% dla popiołu lotnego z sekcji 2 do 15,6% dla sekcji 3. Wskaźnik aktywności jest wysoki, zwłaszcza po 90 dniach (tabela 4). Zarobienie zapraw przy jednakowej konsystencji i określenie przy takich warunkach wytrzymałości na ściskanie pozwala na uzyskanie cementów z dodatkiem 30% popiołu o właściwościach mechanicznych znacznie wyższych niż posiadają stwardniałe zaprawy na cemencie portlandzkim CEM I (rys.15).



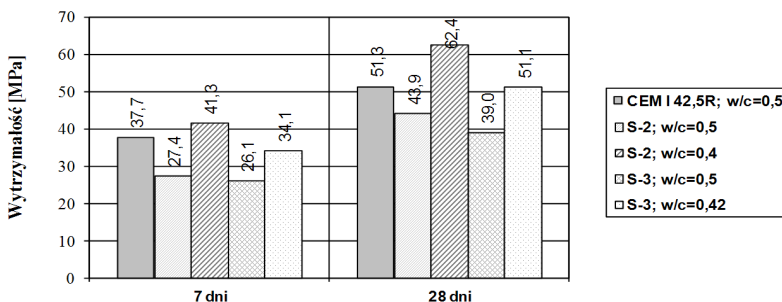
Rys. 14. Sekcje elektrofiltra; wypad popiołu [% mas.]:sekcja S-1 ok. 86 %; sekcja S-2 sekcja ok. 11%, 3 sekcja S-3 ok. 3% [10]

Tabela 3. Właściwości popiołów selektywnie odebranych

Sekcja	Zawartość strat prażenia, % masy	Kategoria wg PN-EN 450-1	Pozostałość na sicie 45µm % masy	Wodouciągnięcie, % masy	Kategoryzacja wg PN-EN 450-1
S-2	1,79	A	1,0	84,4	S
S-3	3,55	A	10,7	90,7	S

Tabela 4. Wskaźnik aktywności popiołu lotnego selektywnie odebranego

Sekcja	Wskaźnik aktywności [%] po upływie,	
	28 dni	90 dni
S-2	104,4	128,3
S-3	96,0	114,0



Rys.15. Wytrzymałość na ściskanie zapraw o jednakowej konsystencji (30% popiołu selektywnie odebranego)

4. WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków.

1. Frakcjonowane popioły lotne w poszczególnych zakresach uziarnienia wykazały ten sam skład fazowy co popiół lotny wyjściowy. Jednakże wraz ze wzrostem miążkości popiołu lotnego obserwuje się mniejszy udział faz krystalicznych na korzyść wzrostu udziału fazy amorficznej. Takie same zależności można uzyskać poprzez selektywny odbiór popiołu z poszczególnych sekcji.
2. Zwraca uwagę, że frakcje popiołu z procesu separacji wykazują zbliżoną zawartość części palnych w stosunku do zawartości niespalonego węgla w popiele za elektrofiltrem kotła pyłowego.

3. Ze wzrostem mialkości popiołu w cementach popiołowych obserwuje się spadek wodożądności, co koreluje z odpowiednią konsystencją zapraw przy mniejszym zużyciu wody zarobowej. Efektem czego jest wyższa wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych (zapraw, betonu) lub znacznie poprawione właściwości reologicznych.
4. Wraz ze wzrostem rozdrobnienia popiołu w cemencie obserwujemy wzrost wartości wskaźników aktywności K28 i K90. Wyniki te potwierdzają badania wytrzymałości cementów z 30% dodatkiem tych frakcji. W porównaniu do cementu z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego w stanie dostawy dla cementów z dodatkiem popiołu kategorii S uzyskano wytrzymałości na ściskanie, po 90 dniach, wyższe od cementu referencyjnego (portlandzkiego CEM I) bez dodatku popiołu.

LITERATURA

- [1] Neville A.: Właściwości betonu. Wydawnictwo Polski Cement, Kraków, 2012
- [2] Kurdowski W.: Chemia Cementu, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków, 2010
- [3] Giergiczny Z.: Monografia: Rola popiołów krzemionkowych i wapiennych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i spoiw cementowych. Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej, 2006.
- [4] Pachowski J.: Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym, Wydawnictwo komunikacji i łączności, 1976
- [5] PN-EN 450-1 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [6] Feng J., Liu S., Wang Z., Effects of ultrafine fly ash on the properties of high-strength concrete, Akademia Kiado, Budapest, Hungary 2015, Published online: 29 March 2015
- [7] Poon CS, Lam L, Wong YL., A study on high strength concrete prepared with large volume of low calcium fly ash. Cement and Concrete, 2000r, 30:447–55.
- [8] PN-EN 197-1:2002/A3:2007. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [9] PN-EN 196-1 Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [10] Giergiczny Z.: Popiół lotny w składzie cementu i betonu. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.

IMPACT OF S-CATEGORY SILICEOUS FLYASH ON SELECT PROPERTIES OF CEMENT COMPOSITES

Keywords: cement, siliceous fly ash, siliceous fly ash category S

ABSTRACT

In this paper properties fractions of siliceous fly ash met the conditions of category S according to PN-EN 450-1 "Fly ash for concrete - Part 1" were presented. The effect of different fineness of fly ashes on the physico-chemical normative properties of cement, according to PN-EN 197-1, were investigated. Fineness, compressive strength, activity rates, organic carbon content, particle size and morphological description were determined. It has been shown that the fine separated siliceous fly ash proved better physico-chemical properties of fly ash composite cements. Similar technological effects were obtained for fly ash fractions selectively received from the individual sections of the electrostatic filter.
