

TOMASZ BARAN

Nowa jakość popiołów krzemionkowych do cementu i betonu?

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości cementów i betonu z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V o różnej ilości strat prażenia, które w praktyce odpowiadają zawartości części palnych. Zbadano wpływ zawartości strat prażenia w popiołach na wybrane właściwości cementu: plastyczność, wodozadržność, czas wiązania, wytrzymałość, mrozoodporność i kompatybilność cementu z domieszkami.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wzrost straty prażenia w popiele negatywnie wpływa na właściwości cementu oraz na cechy użytkowe kształtujące właściwości mieszanki betonowej i trwałość betonu.

Przedstawione w artykule materiały odnoszą się do nowych wymagań normy cementowej PN-EN 197-1 i betonowej PN-EN 450-1, które dopuszczają możliwość stosowania popiołów lotnych krzemionkowych o stratach prażenia do 9%.

1. Wstęp

Zawartość strat prażenia w popiele lotnym krzemionkowym, dodatku pucolanowym do cementu i aktywnym dodatku typu II do betonu ma, jak podkreśla obszerna literatura przedmiotu, istotny wpływ na właściwości cementu oraz cechy użytkowe betonu, kształtujące trwałość konstrukcji betonowych [1–4]. Problem nadmiernej zawartości strat prażenia w popiołach nabiera znaczenia w świetle nowych zapisów norm określających wymagania dla popiołu lotnego krzemionkowego jako składnika cementu i betonu.

Norma PN-EN 450-1 [5], określająca wymagania dotyczące właściwości popiołu lotnego krzemionkowego stosowanego jako dodatek typu II przy produkcji betonu, wymienia trzy kategorie A, B i C popiołu, w których zawartość strat prażenia może wynosić odpowiednio do: 5%, 7% i 9%. Taki zapis normy PN-EN 450-1 został wprowadzony do normy cementowej PN-EN 197-1 [6] w poprawce A3 [7].

Do czasu wprowadzenia tej poprawki do produkcji cementu można było stosować popioły zawierające do 5% strat prażenia, za dopuszczeniem do 7%. Po wprowadzeniu poprawki A3 można do produkcji cementu stosować popioły lotne zawierające nawet do 9% strat prażenia.

*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

Praktyczne możliwości stosowania do produkcji cementów popiołów o wyższej zawartości strat prażenia, co niewątpliwie poszerza bazę pozyskiwania tego materiału, powinny być jednakże uzasadnione pozytywnymi wynikami badań cech użytkowych cementów z takim dodatkiem. Poniżej przedstawiono wyniki badań właściwości cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-M (V-S) oraz CEM II/B-V, zawierających dodatek popiołu lotnego krzemionkowego o różnej zawartości strat prażenia, tj.: 1,5; 3,9; 5,6; 6,7 i 10,1%. Zbadano również betony wykonane z takich cementów, porównując wyniki z cementem wzorcowym CEM I bez dodatków. Badania ukierunkowano na właściwości reologiczne zapraw i mieszanki betonowej, warunki wiązania, wytrzymałość oraz mrozo-odporność cementu i/lub betonów.

2. Materiały do badań

Do badań wykorzystano suche popioły lotne krzemionkowe różniące się zawartością strat prażenia, pobrane z czterech różnych elektrowni z procesu spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. Właściwości popiołów zastosowanych do badań podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Właściwości popiołów lotnych

Nr próbki popiołu	Zakład pobrania popiołu V	Strata prażenia* [% masy]	Zawartość części palnych** [% masy]	Skład fazowy wg RTG	Części nierozpuszczalne* [% masy]
1	EL I	1,5	1,5	kwarc mulit hematyt	80,9
2	EL II	3,9	3,8		78,6
3		6,7	6,4		74,9
4	EL III	10,1	9,8		70,2
5	EL IV	5,6	5,5		76,6

Uwagi:

*Oznaczenia wykonano wg PN-EN 196-2.

**Oznaczenia wykonano wg PN-ISO 10694.

Źródło: Badania własne.

Z wymienionych popiołów wykonano następujące cementy do badań:

- 4 laboratoryjne cementy portlandzkie wieloskładnikowe popiołowo-żuźłowe CEM II/B-M (V-S), zawierające dodatek 20% popiołu lotnego krzemionkowego V o różnej zawartości strat prażenia i 10% granulowanego żuźła wielkopieczowego S;
- 2 laboratoryjne cementy portlandzkie popiołowe CEM II/B-V, zawierające 30% popiołu lotnego krzemionkowego V, o zawartości strat prażenia 3,9% i 6,7%.

Ponadto dla porównania przebadano:

- 2 przemysłowe cementy portlandzkie popiołowe CEM II/B-V, zawierające 28% popiołu lotnego krzemionkowego V, o zawartości strat prażenia 4,3% i 6,9%;
- cement portlandzki CEM I bez dodatków.

Cementy CEM II/B-M (V-S) produkowano w normowym okresowym młynku kulowym, poprzez wspólny przemiał składników.

Laboratoryjne cementy portlandzkie popiołowe CEM II/B-V uzyskano przez zmieszanie cementu przemysłowego CEM I 42,5N z dodatkiem 30% popiołu lotnego krzemionkowego V.

Cementy przemysłowe CEM II/B-V stanowiły próby pobrane w okresie doświadczalnej produkcji cementów z dużą ilością popiołu krzemionkowego V.

Do produkcji wymienionych cementów stosowano w każdej serii klinkier portlandzki o zbliżonym składzie fazowym: 58% C₃S, 18% C₂S, 10% C₃A i 9% C₄AF oraz 0,75% Na₂O_{ek}.

3. Wyniki badań

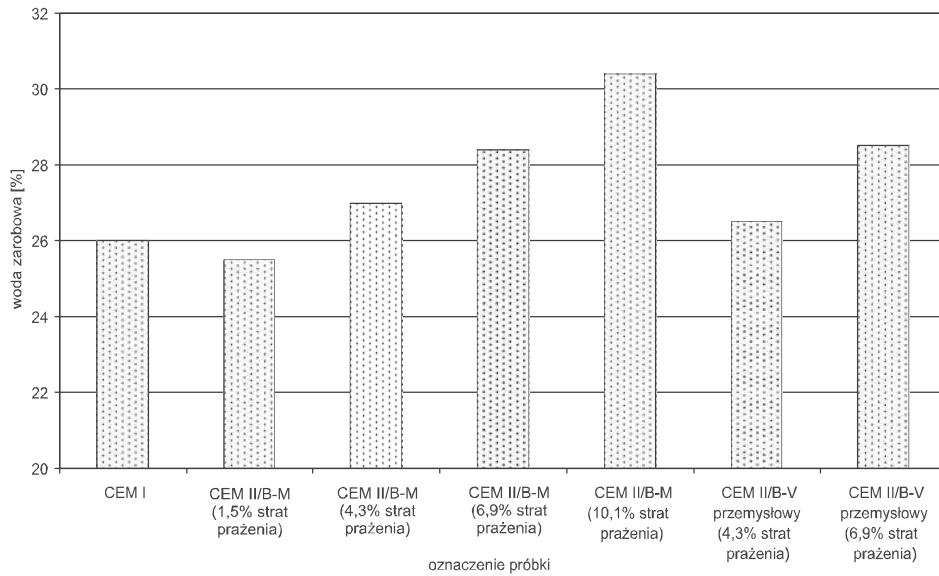
3.1. Właściwości cementów

Wyniki oznaczeń wodozadržności, czasu wiązania, stałości objętości, konsystencji oraz wytrzymałości cementów laboratoryjnych i przemysłowych zawierających różne ilości popiołu lotnego krzemionkowego V o zmiennej zawartości strat prażenia zestawiono w tabeli 2 oraz przedstawiono graficznie na rycinach 1–3. Badania wykonano zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1. Wpływ jakości popiołu na konsystencję zapraw normowych (urabialność) badano wg PN-EN 1015-3. Oznaczenia przy użyciu stolika potrząsalnego obejmowały zmiany konsystencji zaprawy od dodania wody do cementu do jednej godziny hydratacji. Wyniki takich pomiarów zestawiono w tabeli 3 oraz przedstawiono graficznie na rycinie 4.

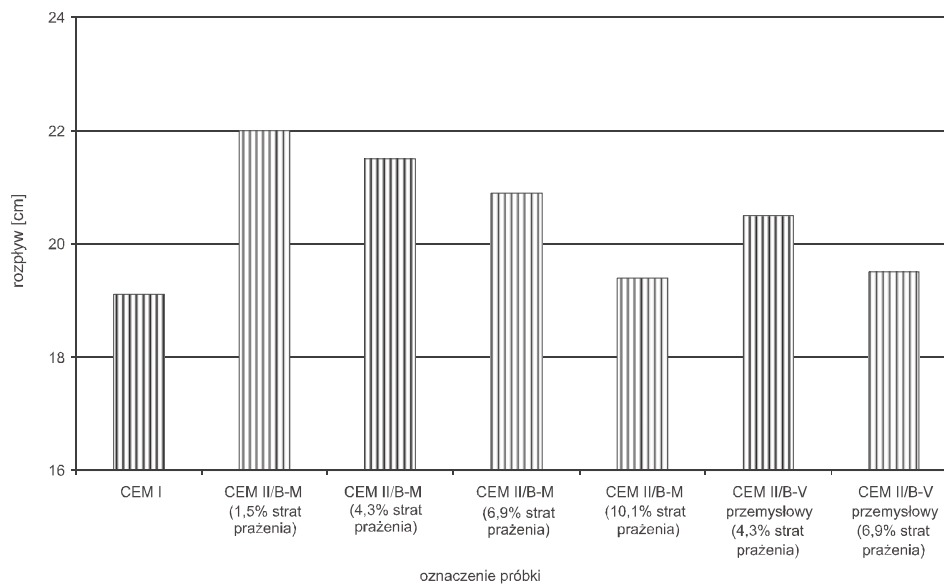
T a b e l a 2

Właściwości normowe cementów

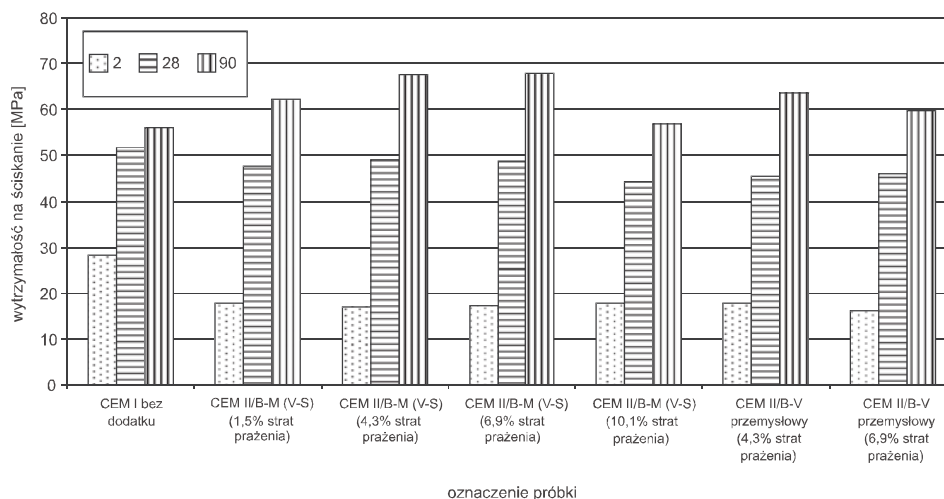
Rodzaj cementu	Rodzaj popiołu w cementie – strata prażenia	Pow. właściwa [cm ² /g]	Czas wiązania [h ^{min}]		LeCh [mm]	H ₂ O [%]	Rozpływ [cm]	Wytrzymałość na ściskanie [Mpa] po dniach		
			pocz.	koniec				2	28	90
CEM I	bez popiołu	3 690	2 ²⁵	3 ²⁵	1	26,0	19,1	28,4	51,7	56,1
CEM II/B-M (V-S) Laboratoryjny	1,5	3 620	3 ³⁵	4 ⁵⁵	1	25,5	22,0	17,9	47,8	62,3
	4,3	3 680	3 ³⁵	4 ²⁵	0	27,0	21,5	17,0	49,1	67,7
	6,9	3 660	3 ⁵⁵	5 ³⁵	0	28,4	20,9	17,2	48,8	67,8
	10,1	3 660	4 ⁰⁵	6 ¹⁵	1	30,4	19,4	17,9	44,2	56,8
CEM II/B-V Przemysłowy	4,3	3 900	3 ²⁰	4 ¹⁵	0	26,5	20,5	17,8	45,6	63,6
	6,9	3 850	3 ⁵⁵	4 ⁵⁵	0	28,5	19,5	16,1	46,1	59,8



Ryc. 1. Wodochłonność cementów z dodatkiem popiołów o różnej zawartości strat prażenia



Ryc. 2. Konsystencja zapraw cementowych z dodatkiem popiołów o różnej zawartości strat prażenia



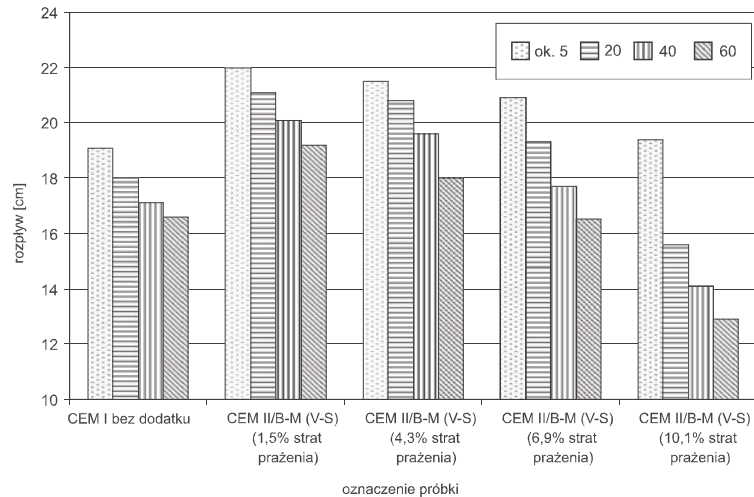
Ryc. 3. Wytrzymałości cementów z dodatkiem popiołów o różnej zawartości strat prażenia

T a b e l a 3

Wpływ zawartości strat prażenia w popiele na zmianę konsystencji zapraw cementowych w czasie

Rodzaj cementu	Rodzaj popiołu strata prażenia [% masy]	Konsystencja zaprawy po czasie od dodania wody do cementu [min]			
		po ok. 5	20	40	60
CEM I	bez popiołu	19,1 100 %	18,0 94 %	17,1 89,5 %	16,6 87 %
Wieloskład- nikowy CEM II/B-M (V-S)	1,5	22,0 100 %*	21,1 96 %	20,1 91 %	19,2 87 %
	4,3	21,5 100 %*	20,8 96 %	19,6 91 %	18,0 83 %
	6,9	20,9 100 %*	19,3 92 %	17,7 85 %	16,5 79 %
	10,1	19,4 100 %*	15,6 80 %	14,1 73 %	12,9 66 %

* - 100 % konsystencja zaprawy po zarobieniu.



Ryc. 4. Zmiana plastyczność cementów z dodatkiem popiołów o różnej zawartości strat prażenia w czasie

3.2. Właściwości betonu

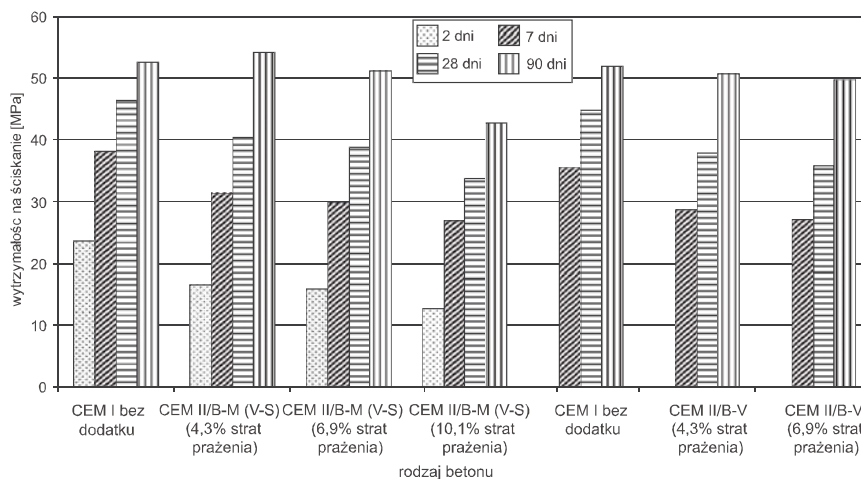
Porównano właściwości betonów zaprojektowanych i wykonanych z cementów laboratoryjnych CEM II/B-M (V-S), zawierających 20% popiołu lotnego krzemionkowego V o wartości strat prażenia 3,9; 6,7 i 10,1% oraz cementu przemysłowego CEM II/B-V, o zawartości strat prażenia 4,3 i 6,9%, zawierającego 28% popiołu V. Dla porównania zbadano beton z cementu CEM I. Analizowano mieszankę betonową o udziale składników na m³ mieszanki: cement – 320 kg, piasek – 641 kg, kruszywo żwirowe 2–8 mm – 592 kg, kruszywo żwirowe 8–16 mm – 648 kg, W-C 0,55 – 176 l, domieszka napowietrzająca 0,3% w stosunku do cementu, dodatek plastyfikatora LSNa 0,8%.

Zbadano wytrzymałość i mrozoodporność betonów zgodnie z PN-88/B-06250 „Beton zwykły” dla 100 cykli zamrażania i odmrażania (F 100). Wyniki zestawiono w tabelach 4 i 5 oraz na rycinach 5–7.

T a b e l a 4

Wytrzymałość betonu

Rodzaj cementu	Rodzaj popiołu w cemencie zawartość strat prażenia	Wytrzymałość na ściskanie [Mpa] po dniach			
		2	7	28	90
CEM I	bez dodatku	23,6	38,2	46,4	52,6
CEM II/B-M (V-S)	4,3	16,4	31,3	40,3	54,1
	6,9	15,8	29,9	38,8	51,1
	10,1	12,6	26,9	33,7	42,8
CEM I	bez dodatku	nb	35,5	44,8	51,9
CEM II/B-V	4,3	nb	28,6	37,9	50,6
	6,9	nb	27,1	35,8	49,7



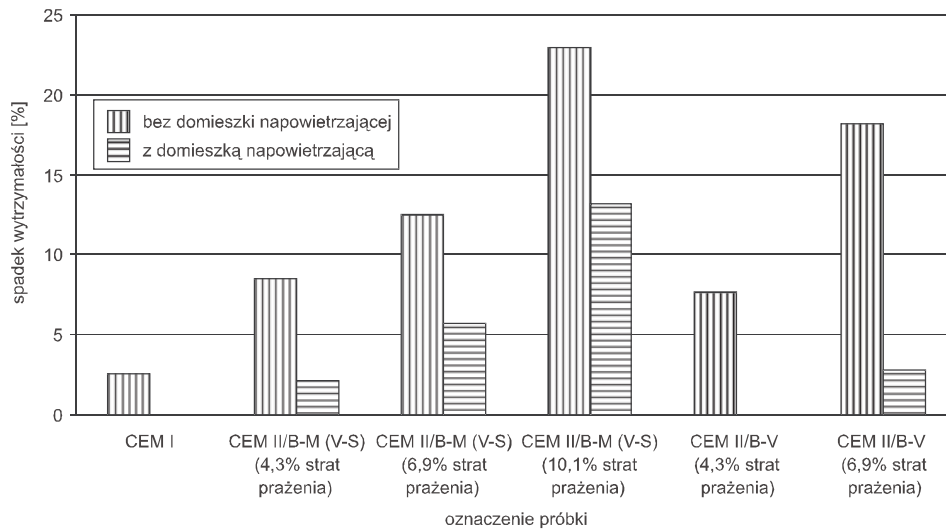
Ryc. 5. Wyrzymalność betonu po 2, 7, 28 i 90 dniach

Tabela 5

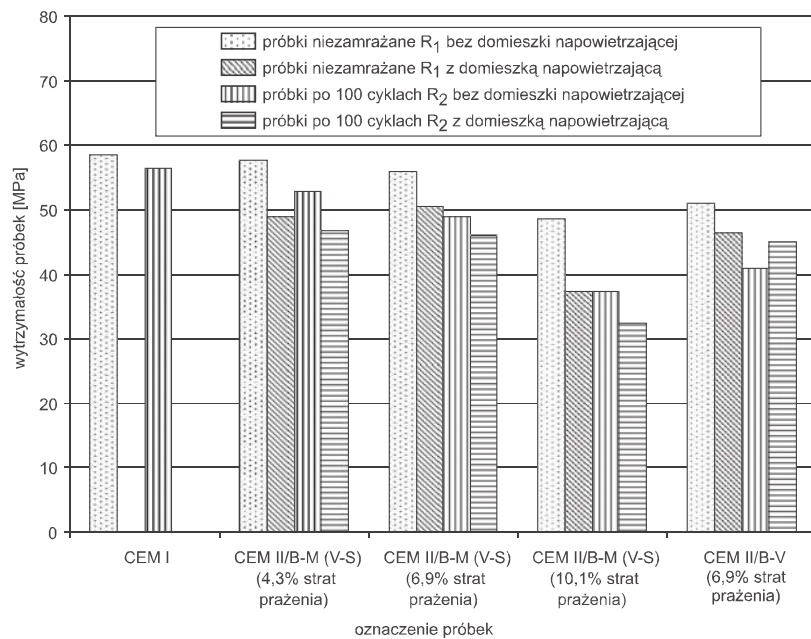
Mrozoodporność betonu

Cement	Rodzaj popiołu w cemencie zawartość strat prażenia	Domieszka napowietrzająca	Zawartość powietrza w mieszanke	Stopień mrozoodporności betonów, F 100			
				wyrzymalność na ściskanie		ubytek masy	spadek wytrzymałości
				R ₁ niezamrażane	R ₂ po 100 cyklach		
			[%]			[%]	[%]
CEM II/B-M (V-S)	4,3	bez domieszki	2,7	57,7	52,8	0,22	8,49
	6,9		2,1	55,9	48,9	0,17	12,50
	10,1		2,4	48,6	37,4	0,21	23,00
	4,3	0,3%*	6,2	48,9	46,8	0,49	2,10
	6,9	0,3%*	5,3	50,5	46,0	0,32	5,70
	10,1	0,3%*	4,7	37,3	32,4	0,86	13,20
CEM I	-	bez domieszki	1,8	58,5	56,5	0,00	2,57
CEM II/B-V	4,3		1,7	54,7	50,8	0,00	7,62
	6,9		1,7	50,1	41,0	0,00	18,20
	6,9	0,3%*	5,2	46,4	45,1	0,20	2,80

Uwaga: * - % w stosunku do masy cementu.



Ryc. 6. Spadek wytrzymałości betonów z cementu CEM II/B-M (V-S) z dodatkiem popiołów o różnej zawartości części palnych (strat prażenia)



Ryc. 7. Mrozoodporność betonów

4. Omówienie wyników

1. Wzrost strat prażenia w popiele, praktycznie odpowiadający zawartości części palnych (węgla) w popiele, powoduje pogorszenie, tj. podwyższenie wodożądności cementów z dodatkiem tych popiołów. Popiół zawierający 9,8% części palnych zwiększa wodożądność cementu o 4% w stosunku do popiołu zawierającego 1,5 części palnych (tab. 2, ryc. 1).
2. Odpowiednio obserwuje się wyraźne pogorszenie cech reologicznych cementu (tab. 2, ryc. 2).
3. Dane zestawione w tabeli 3 i na rycinie 6 potwierdzają słabsze oddziaływanie domieszek uplastyczniających na cement zawierający popiół z dużą ilością części palnych (węgla). Wpływ taki zaznacza się gorszymi parametrami zaczynu i zapraw cementowych w zakresie utraty plastyczności zaprawy w czasie (tab. 3, ryc. 4). Urabialność cementu z dodatkiem popiołu o zawartości 9,8% części palnych, mierzona zmianami konsystencji zaprawy w czasie, obniża się gwałtownie.
4. Negatywny wpływ dodatku popiołów lotnych z dużymi stratami prażenia na właściwości cementu potwierdzają badania cech fizycznych: warunków wiązania, wytrzymałości oraz mrozoodporności. Według danych zestawionych w tabeli 2, czas wiązania cementu z popiołem o dużej zawartości części palnych ulega nadmiernemu wydłużeniu.
5. Wraz ze wzrostem strat prażenia w popiołach wytrzymałości cementów popiołowych wyraźnie spadają. Dotyczy to szczególnie wytrzymałości po długim okresie twardnienia. Taka zależność jest niewątpliwie związana z gorszą aktywnością pucolanową popiołów z dużą ilością części palnych. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że zawartość fazy szklistej mierzona ilością części nierozpuszczalnych NR w popiele zawierających 9,8% części palnych gwałtownie spada.
6. Zestawione w tabeli 5 wyniki badań potwierdzają negatywny wpływ popiołów lotnych o dużej zawartości części palnych na mrozoodporność betonu. Przy wzroście zawartości części palnych w popiele od 3,8 do 9,8% spadek wytrzymałości betonów F 100 wynosił odpowiednio 8 i 23%. Domieszka napowietrzająca do betonu obniża podane wartości spadku wytrzymałości, szczególnie efektywnie w przypadku cementu z niską zawartością węgla. Efektywność działania domieszki z cementem zawierającym popiół z dużą ilością części palnych, tj. 9,8% jest wyraźnie obniżona (tab. 5). Taki efekt potwierdza słabsze oddziaływanie domieszki chemicznej w obecności popiołów z dużą ilością strat prażenia (niespalonego węgla).

5. Wnioski

1. Przeprowadzone badania potwierdziły niekorzystny wpływ na właściwości cementów dodatku popiołu lotnego krzemionkowego o dużej zawartości części

palnych (strat prażenia). Zależności w tym zakresie wyznaczono na podstawie badań cementów laboratoryjnych i przemysłowych z dodatkiem popiołów zawierających od 1,5 do 9,8% części palnych.

2. Zebrane wyniki wskazują, że zawartość części palnych w popiele wpływa istotnie na podstawowe właściwości użytkowe cementów, takich jak: cechy reologiczne, czas wiązania, wytrzymałość, mrozoodporność, oddziaływanie z domieszkami. W każdym przypadku duża zawartość części palnych w popiele ujemnie wpływa na wymienione właściwości. Dodatek domieszek chemicznych napowietrzających i uplastyczniających nie poprawia do końca tych zależności.

3. Dokumentowane zależności wpływu zawartości części palnych w popiołach lotnych na właściwości cementów popiołowych, mieszanki betonowej i betonu powinny być uwzględniane w dokumentach normatywnych i instrukcjach technicznych odnośnie do możliwości stosowania kategorii C, tj. popiołu ze stratą prażenia do 9%.

4. Wyniki badań, uzyskane w niniejszym artykule jednoznacznie potwierdzają i uzasadniają wcześniejsze ograniczenia norm [5, 6] co do maksymalnych ilości strat prażenia w popiołach lotnych, tj. do 5%, za dopuszczeniem do 7%.

Literatura

- [1] Kurdowski W., *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991.
- [2] Neville A.M., *Właściwości betonu*, Wyd. 4, Polski Cement Sp. z o.o, Kraków 2000.
- [3] Chłędzyński S., Garbaciak A., *Cementy wieloskładnikowe w budownictwie*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008.
- [4] Peukert S., *Cementy powszechnego użytku i specjalne*, Polski Cement Sp. z o.o, Kraków 2000.
- [5] PN-EN 450-1:2005 – Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [6] PN-EN 197-1:2002 – Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [7] PN-EN 197-1:2002/ A3:2007 – Zmiana A3 do normy: Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

TOMASZ BARAN

NEW QUALITY OF SILICEOUS FLY ASH FOR CEMENT AND CONCRETE?

In the paper investigation of cements with siliceous fly ash constituent were described.

Influence of fly ash containing different unburned carbon residue on selected cement properties; reological parameters, setting time, strength and freeze resistance were analyzed.

It was confirmed that large content of unburned carbon residue in fly ash has got negative influence effect on cement quality including performance properties of the fresh concrete mixture and the concrete durability.