

Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M z udziałem popiołu lotnego wapiennego

Wprowadzenie

Stosowanie w szerszym zakresie dodatków mineralnych, zastępujących klinkier, jest jednym ze sposobów ograniczenia emisji CO₂ w produkcji cementu. Coroczny informator, publikowany przez Stowarzyszenie Producentów Cementu, pokazuje systematyczny wzrost udziału w krajowym rynku cementów z dużą ilością dodatków mineralnych (CEM II ÷ CEM V) [1]. Są one dostępne na rynku we wszystkich klasach wytrzymałości. Najpowszechniej stosowanymi dodatkami mineralnym do cementu są: granulowany żużel wielkopiecowy (S), popiół lotny krzemionkowy (V) i wapień (L, LL). Norma PN-EN 197-1:2012 swoim zakresem obejmuje także popiół lotny wapienny (W). W Polsce ten rodzaj popiołu lotnego powstaje w procesie spalania węgla brunatnego, w ilości ok. 5 mln ton na rok [2]. Dotychczas nie był on stosowany w krajowym przemyśle cementowym. Główną przyczyną tej sytuacji był brak badań naukowych oraz niewielkie doświadczenie w jego stosowaniu [3]. W Europie jest on wykorzystywany do produkcji cementu w Bośni i Hercegowinie oraz w Estonii. Ten rodzaj popiołu lotnego nie jest znormalizowany w Europie jako dodatek typu II w składzie betonu, w odróżnieniu od rozwiązań obowiązujących w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie [4].

Problematyka związana z zastosowaniem popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego ce-

mentu jest jednym z celów realizowanego projektu badawczego pt. – „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”. Uzyskane i opublikowane dotychczas wyniki badań prowadzonych w ramach realizacji projektu pokazują, że jest to materiał charakteryzujący się aktywnością hydrauliczno-pucolanową, co czyni go interesującym surowcem do produkcji spoiw wiążących [5, 6].

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (głównie wytrzymałości) zawierających w swoim składzie dodatek mineralny, będący mieszaniną popiołu lotnego wapiennego (W) i jednego z powszechnie dotychczas stosowanych dodatków, tj.: popiołu lotnego krzemionkowego (V), granulowanego żużla wielkopiecowego (S), kamienia wapiennego (LL). Badania obejmowały cementy przygotowane w skali laboratoryjnej z czterech różnych partii popiołu lotnego wapiennego (W).

Charakterystyka składników cementów

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny stosowanych popiołów lotnych wapiennych, natomiast w tabeli 2 pokazano ich właściwości, objęte wymaganiami normy PN-EN 197-1.

Z danych zestawionych w tabeli 2 wynika, że badane popioły lotne wapienne spełniają podstawowe wymagania normy PN-EN 197-1. Wszystkie zastosowane w badaniach popioły lotne charakteryzowały się zawartością reaktywnego SiO₂ przekraczającą 25%. Zdaniem autorów, duża zawartość reaktywnego tlenku krzemu SiO₂ (powyżej 25%) świadczy o dobrych właściwościach pucolanowych opisywanych popiołów. Z tego względu popioły te są cennymi dodatkami, a obecność związków wapnia, zwłaszcza reaktywnych (larnitu, anhydrytu), bogatych w związki wapnia faza amorficzna [7, 8] dodatkowo zwiększa ich aktywność. Jako pozostałe, nieklinkierowe składniki cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M, zastosowano: popiół lotny krzemionkowy (V), o powierzchni właściwej 2500 cm²/g, mielony granulowany żużel wielkopiecowy (S), o powierzchni właściwej 4000 cm²/g oraz zmielony wapień (LL) o powierzchni właściwej 4100 cm²/g. Wymienione składniki spełniały wymagania stawiane przez normę PN-EN 197-1.

Cementy sporządzono w laboratorium dwiema metodami: przez uśrednianie w mieszalniku lub przez wspólny przemiał w młynie kulowym. Do przygotowania cementów, otrzymanych przez mieszanie, zastosowano jako cement bazowy CEM I 42,5R. Cement ten stanowił od 65% do 70% składu cementów CEM II/B-M. Do produkcji cementów, uzyskanych przez wspólny przemiał, użyto klinkieru portlandzkiego. Klinkier stanowił 70% składu cementu CEM II/B-M. Jako regulator czasu wiązania stosowano gips w ilości 4,7%. W tabeli

Tabela 1. Skład chemiczny popiołów lotnych wapiennych, cementu CEM I 42,5R i klinkieru

Badany materiał	Składnik [%]										
	Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _{wolne}	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
W1	2,9	42,9	17,2	4,3	25,9	1,4	2,0	3,5	0,26	0,13	0,004
W2	2,6	33,6	19,3	5,4	31,3	2,9	1,8	4,5	0,31	0,11	0,012
W3	2,7	45,2	20,8	4,6	20,6	1,2	1,5	3,0	0,23	0,19	0,014
W4	3,6	38,6	27,9	6,6	19,0	0,8	1,9	1,6	0,16	0,14	0,011
CEM I 42,5R	3,7	19,0	4,9	2,7	64,0	---	1,3	2,7	0,14	0,82	0,072
Klinkier	0,4	22,7	4,9	2,4	66,7	---	1,0	0,4	0,39	0,42	---

Tabela 2. Właściwości popiołów lotnych wapiennych w stosunku do wymagań normy PN-EN 197-1

Opis próbki	Strata prażenia [%]	CaO reakt. [%]	SiO ₂ reakt. [%]	Stażość objętości [mm]	Wytrzymałość na ścislenie [MPa]
W1	2,9	20,0	32,6	1	4,6
W2	2,6	28,5	25,9	0	3,8
W3	2,7	18,4	34,7	0	2,0
W4	3,6	17,1	32,3	1	2,6
Wymaganie wg PN-EN 197-1	0 ÷ 5 2 ÷ 7 4 ÷ 9	≥ 10,0	≥ 25,0 ¹⁾	≤ 10 mm	> 10,0 ²⁾

1) – dotyczy popiołu o zawartości reaktywnego CaO w zakresie od 10% do 15%

2) – dotyczy popiołu o zawartości reaktywnego CaO przekraczającej 15%

1 przedstawiono skład chemiczny cementu CEM I 42,5R i klinkieru. W tabeli 3 pokazano właściwości cementu bazowego CEM I 42,5R i cementu CEM I KR, uzyskanego przez zmielenie klinkieru i regulatora czasu wiązania.

Uzupełnieniem składu cementów CEM II/B-M, poza klinkierem portlandzkim, była mieszanina popiołu lotnego wapiennego i jednego z trzech wcześniej wymienionych dodatków materiałnych – (S-W); (V-W); (LL-W) w różnych proporcjach. Zawartości składników w cementach były następujące: W 10% i kolejno S, V, LL po 20%; W 10% i kolejno S, V, LL po 25%; W 15% i kolejno S, V, LL po 15%; W 20% i kolejno S, V, LL po 10%; W 20% i kolejno S, V, LL po 15%; W 30% i kolejno S, V, LL po 5%.

Wyniki badań i ich omówienie

Rezultaty badań, zaprezentowane na rys. 1-5 i w tabeli 4, dotyczą średnich oraz/lub minimalnych i maksymalnych wartości wyników, uzyskanych podczas badań 23 próbek cementu CEM II/B-M (S-W), 21 próbek cementu CEM II/B-M (V-LL) i 9 próbek cementu CEM II/B-M (LL-W).

Na rys. 1 przedstawiono dynamikę narastania wytrzymałości cementów, zawierających mieszaninę żużla wielkopieczowego i popiołu wapiennego – CEM II/B-M (S-W). Uzyskane wyniki badań wskazują, że średnia wytrzymałość tych cementów jest bliska średniej wytrzymałości uzyskiwanej przez cement portlandzki żużlowy CEM II/B-S 32,5R z produkcji przemysłowej. Po 90 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W) wyraźnie wzrasta, co należy wiązać z aktywnością pucolanową popiołu lotnego wapiennego. Uzyskane wyniki badań pokazały, że popiół lotny wapienny (W) mógłby być w pewnym stopniu zamiennikiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego (S) w cemencie portlandzkim żużlowym CEM II/B-S, nie powodując większych zmian wytrzymałości (rys. 1).

Wyniki badań przedstawione na rys. 2 wykazują, że średnia wytrzymałość na ściskanie cementu, zawierającego mieszaninę dwóch popiołów lotnych – CEM II/B-M (V-W), jest bliska średniej wytrzymałości cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V 32,5R. Podobnie jak w przypadku cementów portlandzkich żużlowych (CEM II/B-S), w których popiół wapienny mógłby być w pewnym zakresie zamiennikiem żużla (S), to w przypadku cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-V popiół wapienny (W) mógłby być zamiennikiem popiołu krzemionkowego (V). Przemiał popiołu lotnego wapiennego pozwala na uzyskanie większej wytrzymałości (krzywa odpowiadająca maksymalnym wartościom na rys. 2).

Interesujące wyniki badań otrzymano w przypadku cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W). Wytrzymałość na ściskanie cementów CEM II/B-M (LL-W) jest znacznie wyższa od wytrzymałości cementu porównawczego CEM II/B-M (V-LL) (rys. 3). Uzyskane wyniki badań świadczą o wyraźnie wyższej aktywności mieszanego dodatku (kamień wapienny i popiół lotny wapienny) w porównaniu do mieszaniny kamienia wapiennego i popiołu lotnego krzemionkowego.

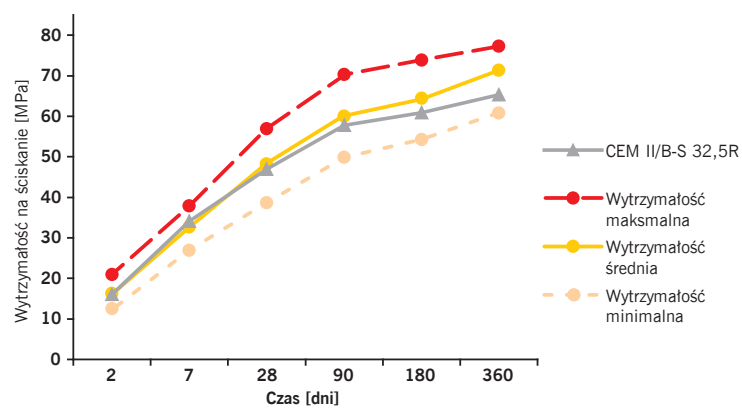
Tabela 3. Właściwości cementu CEM I 42,5R i klinkieru zmielnego z gipsem (CEM I KR)

Właściwość	Jednostka	CEM I 42,5R	CEM I KR
Gęstość	[g/cm ³]	3,10	3,11
Wodoządnosc	[%]	27,0	26,2
Początek wiązania	[min]	170	140
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a	[cm ² /g]	3600	3800
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach	[MPa]	24,7	27,1
Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach		41,6	47,9
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach		52,3	58,5

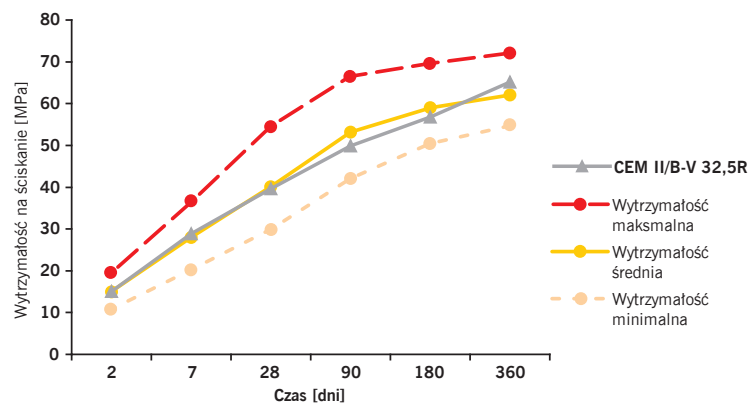
Pokazane na rys. 1-3 krzywe wytrzymałości o maksymalnych wartościach dotyczą cementów otrzymanych przez wspólny przemiał składników cementu lub cementów otrzymanych przez mieszanie z domielonym popiołem lotnym wapiennym.

Na rys. 4 porównano szybkość przyrostu wytrzymałości na ściskanie (wartości średnie) dla wszyst-

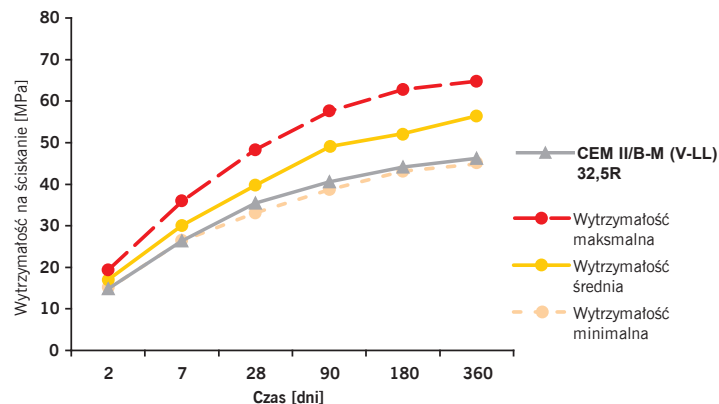
Rys. 1. Przyrost wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-M (S-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-S 32,5R



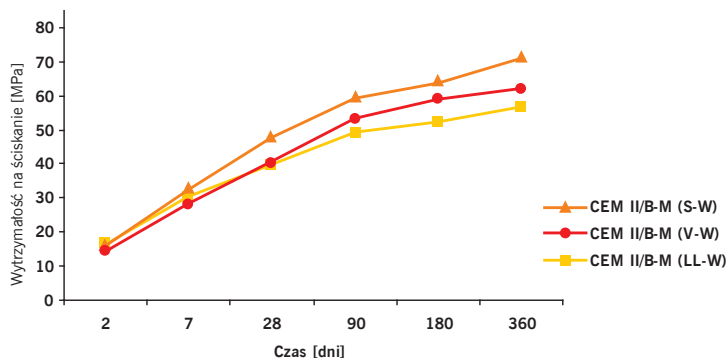
Rys. 2. Przyrost wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-M (V-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-V 32,5R



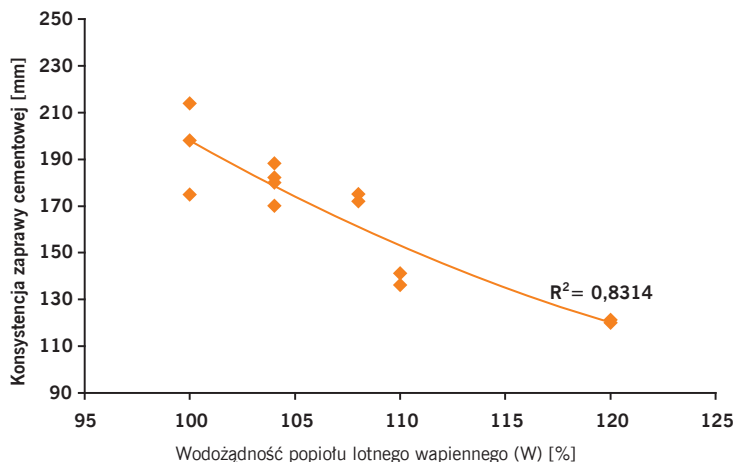
Rys. 3. Przyrost wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-M (LL-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-M (V-LL) 32,5R



Rys. 4. Średnia wytrzymałość na ściskanie cementów CEM II/B-M



Rys. 5. Zależność konsystencji zaprawy normowej od wodozadržności stosowanego popiołu wapiennego (W) w cementach CEM II/B-M przy 20-30% zawartości popiołu



kich badanych cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M.

Można zauważyć, iż, z punktu widzenia wytrzymałości na ściskanie, najkorzystniejszą mieszanką jest układ granulowany: żużel wielkopieczowy – popiół lotny wapienny (S-W). W przypadku dwóch pozostałych dodatków mieszanych (V-W) i (LL-W) w początkowych okresach twardnienia (2, 7, 28 dni) nie zaobserwowano znacznie różniących się wytrzymałości. Dopiero w późniejszym okresie, po 90 dniach i dłuższym, wytrzymałość na ściskanie cementów, zawierających mieszankę dwóch popiołów (V-W), wyraźnie wzrasta, co jest charakterystyczne dla materiałów o aktywności pucolanowej.

Tabela 4. Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M

Opis cementu	Zawartość siarczanów [%]	Zawartość chlorków [%]	Wodozadržność [%]	Początek wiązania [min]	Zamiana objętości [mm]	Konsystencja zaprawy [mm]
CEM II/B-M (S-W)	2,13 ÷ 3,35	0,05 ÷ 0,06	26,7 ÷ 34,0	168 ÷ 235	0 ÷ 1	120 ÷ 215
CEM II/B-S 32,5R	1,88 ÷ 2,49	0,05 ÷ 0,07	26,0 ÷ 28,0	170 ÷ 280	0 ÷ 2	180 ÷ 210
CEM II/B-M (V-W)	2,19 ÷ 3,16	0,05 ÷ 0,06	25,6 ÷ 32,6	155 ÷ 270	0 ÷ 1	120 ÷ 220
CEM II/B-V 32,5R	1,71 ÷ 3,09	0,05 ÷ 0,06	25,7 ÷ 29,5	240 ÷ 310	0 ÷ 2	175 ÷ 200
CEM II/B-M (LL-W)	2,15 ÷ 3,11	0,05 ÷ 0,06	26,7 ÷ 30,6	130 ÷ 195	0 ÷ 1	199 ÷ 216
CEM II/B-M (V-LL) 32,5R	1,93 ÷ 2,43	0,05 ÷ 0,07	26,0 ÷ 27,9	190 ÷ 250	0 ÷ 2	180 ÷ 215
Wymaganie wg PN-EN 197-1	≤ 3,5 ³⁾ ≤ 4,0 ⁴⁾	≤ 0,10	Nie dotyczy	≥ 75 ⁵⁾ ≥ 60 ⁶⁾ ≥ 45 ⁷⁾	≤ 10	Nie dotyczy

3) – dotyczy klasy wytrzymałości 32,5N; 32,5R; 42,5N 4) – dotyczy klasy wytrzymałości 42,5R; 52,5N; 52,5R 5) – dotyczy klasy wytrzymałości 32,5N; 32,5R; 6) – dotyczy klasy wytrzymałości 42,5R; 42,5N; 7) – dotyczy klasy wytrzymałości 52,5N; 42,5R

W tabeli 4 pokazano pozostałe właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M w odniesieniu do wymagań PN-EN 197-1. Zaprezentowane wyniki dotyczą minimalnych i maksymalnych wartości uzyskanych podczas badań serii próbek cementów.

Wyniki przedstawione w tabeli 4 wykazują, że cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego charakteryzują się podobnymi właściwościami w porównaniu do cementów odniesienia. W przypadku cementów CEM II/B-M (S-W) i CEM II/B-M (V-W) stwierdzono wyraźnie wyższą wodozadržność i znacznie niższy rozptył zaprawy normowej. Wyniki te uzyskano dla cementów zawierających 20-30% popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy. W przypadku cementów uzyskanych przez wspólny przemiał lub cementów przygotowanych przez mieszanie z popiołem zmielonym wodozadržność cementu i konsystencja zaprawy ulegają znacznej poprawie.

Ważną właściwością, z aplikacyjnego punktu widzenia, jest wodozadržność popiołu lotnego wapiennego, badana wg PN-EN 450-1, i jej wpływ na konsystencję zapraw i betonów. Wyniki badań konsystencji zapraw normowych, przeprowadzone zgodnie z PN-EN 1015-3 i pokazane w tabeli 4, wskazują na duży zakres otrzymywanych wartości. Analizując uzyskane wyniki badań, zauważono, że w cementach, w których zawartość popiołu lotnego wapiennego nie przekraczała 15%, wpływ dodatku popiołu na wodozadržność cementu był niewielki. Natomiast w przypadku cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M, które zawierały 20-30% popiołu wapiennego, występuje wyraźna tendencja wykazująca, że konsystencja normowej zaprawy z cementu CEM II/B-M zależy od wodozadržności popiołu lotnego wapiennego (rys. 5). Oczywiście, konsystencję betonu trzeba poważnie dopiero kształtować poprzez odpowiedni dobór jakościowy i ilościowy domieszek uplastyczniających i/lub upłynniających.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazują, że popiół lotny wapienny (W) może być cennym składnikiem cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M w kompozycji z powszechnie stosowanymi

dotatkami, tj. popiołem lotnym krzemionkowym (V), granulowanym żużlem wielkopieczowym (S) i mielonym wapieniem (LL). Uzyskane wyniki badań wytrzymałości wykazały, iż, zastępując częściowo tradycyjne dodatki mineralne popiołem lotnym wapiennym, otrzymujemy cementy o porównywalnej lub wyższej wytrzymałości na ściskanie. Na aktywność popiołu lotnego wapiennego pozytywnie wpływa przemiał. Stosując w większej ilości popiół lotny wapienny w składzie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (powyżej 15%), należy mieć na uwadze jego wpływ na wodozadržność cementu. Niedogodność tę można ograniczyć w betonie poprzez odpowiedni dobór domieszek chemicznych. Wytyczne technologiczne produkcji cementów CEM II/B-M z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego powinny uwzględniać system wspólnego mieleńia składników cementu lub stosowanie popiołów domielonych w systemie mieszania, co zapewnia uzyskanie optymalnych wytrzymałości oraz cech fizycznych, w tym wodozadržności.

mgr inż. Wojciech Drożdż
dr inż. Albin Garbacik, prof. ICiMB
Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych
Oddział Szklka i Materiałów Budowlanych w Krakowie
mgr inż. Damian Dziuk
dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny, prof. nzw. PŚ
Centrum Technologiczne BETOTECH w Dąbrowie
Górnicej, Politechnika Śląska w Gliwicach

Program badawczy realizowany w ramach Projektu Strukturalnego PO IG 01.01.02.-24--005/09 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”

Literatura

- 1 Stowarzyszenie Producentów Cementu: Informator 2011 - Przemysł Cementowy w liczbach, <http://www.polskicement.com.pl/index.php?s=3/3/0&baza=pokaz&nid=16>
- 2 Z. Giergiczny, A. Garbacik, T. Baran: Popioły lotne wapienne jako składnik pucolanowo-hydrauliczny cementów i aktywny dodatek do betonu. Monografia: *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*. Praca zbiorowa, 2010, Rozdział 14, s. 186-200
- 3 A. Garbacik, Z. Giergiczny, M.A. Glinicki, J. Gołaszewski, *Założenia Projektu Strukturalnego Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”*, V Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych”, Warszawa-Opole 2010, str. 173-185
- 4 S. Tsimas, A. Moutsatsou-Tsima, *High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives*, *Cement & Concrete Composites* 27 (2005) 231-237
- 5 A. Garbacik, *Raport z zadania 2 Projektu Strukturalnego PO IG 01.01.02.-24-005/09 „Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu”*, Kraków, 2010, <http://www.smconcrete.polsl.pl/raporty>
- 6 Z. Giergiczny i inni, *Raport z zadania 3 Projektu Strukturalnego PO IG 01.01.02.-24-005/09 „Możliwości aktywności fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych”*, Gliwice-Kraków 2011, <http://www.smconcrete.polsl.pl/raporty>
- 7 Z. Giergiczny, A. Garbacik, T. Baran, *Popioły lotne wapienne jako składnik pucolanowo-hydrauliczny cementów i aktywny dodatek do betonu*. Monografia: *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, Praca zbiorowa, 2010, Rozdział 14, s. 186-200
- 8 Z. Giergiczny, “The hydraulic activity of high calcium fly ash”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 83 (2006) 1, 227-232

