



DAMIAN DZIUK<sup>1)</sup>  
 ZBIGNIEW GIERGICZNY<sup>2)</sup>  
 ALBIN GARBACIK<sup>3)</sup>

## CALCAREOUS FLY ASH AS A MAIN CONSTITUENT OF COMMON CEMENTS

### POPIÓŁ LOTNY WAPIENNY JAKO SKŁADNIK GŁÓWNY CEMENTÓW Powszechnego Użytku

**STRESZCZENIE.** Przedstawiono wyniki badań właściwości cementów zawierających w swoim składzie popiół lotny wapienny pochodzący ze spalania węgla brunatnego. Zakresem badań objęto: cementy portlandzkie popiołowe CEM II/A,B-W; cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M, zawierające mieszaninę popiołu lotnego wapiennego (W) i granulowanego żużla wielkopieczowego (S), popiołu lotnego krzemionkowego (V) lub wapienia (LL) oraz cementy pucolanowe CEM IV/B-W i CEM IV/A,B (V-W). Oznaczono właściwości normowe cementów, w tym wodożądność cementu, konsystencję zapraw i własności mechaniczne. Uzyskane wyniki pokazały, iż możliwe jest stosowanie popiołu lotnego wapiennego w produkcji cementów powszechnego użytku, zwłaszcza cementu CEM II/B-M. Pod względem czasu wiązania, stałości objętości oraz wytrzymałości na ściskanie cementy zawierające popiół lotny wapienny charakteryzują się podobnymi właściwościami do cementów CEM II – CEM V, dostępnych na rynku od wielu lat. Stosowanie większej zawartości popiołu W niż 20% powoduje zwiększenie wodożądności i pogorszenie właściwości reologicznych zapraw. Wspólny przemiał popiołu W z klinkierem w procesie produkcji skutkuje zmniejszeniem jego negatywnego wpływu na wodożądność cementu.

**SŁOWA KLUCZOWE:** cement, popiół lotny wapienny, wodożądność, wytrzymałość na ściskanie.

**ABSTRACT.** The results of tests concerning properties of cements containing calcareous fly ash obtained by a process of lignite combustion are presented in the paper. The scope of the study includes: Portland fly-ash cements CEM II/A,B-W; Portland composite cements CEM II/B-M containing a mixture of calcareous fly ash (W) and granulated blast furnace slag (S), siliceous fly ash (V) or limestone (LL), as well as pozzolanic cements CEM IV/B-W and CEM IV/A,B (V-W). Standard properties of cements, including cement water demand, mortars consistency and mechanical properties, are described in the paper. The obtained results have proven that use of calcareous fly ash in the production of common cements, especially Portland composite cement CEM II/B-M, is possible. Cements containing calcareous fly ash, regarding setting time, soundness and compressive strength, exhibit similar properties to the ones of cements with additives (CEM II – CEM V), available on the market for a long time. The use of calcareous fly ash in greater amount in cement composition (above 20%) results in the increased water demand and deterioration of mortars rheological properties. The process of intergrinding of fly ash with clinker in cement production results in decreased negative impact on cement water demand.

**KEYWORDS:** calcareous fly ash, cement, compressive strength, water demand.

DOI: 10.7409/rabdim.013.005

<sup>1)</sup> Politechnika Śląska, Gliwice; Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o., Dąbrowa Górnicza/Chorula; damian.dziuk@betotech.pl (✉)

<sup>2)</sup> Wydział Budownictwa Politechniki Śląskiej, Gliwice; Zbigniew.Giergiczny@polsl.pl

<sup>3)</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkla i Materiałów Budowlanych, Kraków; a.garbaciak@icimb.pl

## 1. WPROWADZENIE

Stosowanie w produkcji cementu składników głównych innych niż klinkier portlandzki jest jednym ze sposobów obniżenia zużycia energii i emisji CO<sub>2</sub>. W ostatnich latach obserwuje się systematyczny wzrost udziału cementów z dodatkami mineralnymi (CEM II ÷ CEM V) [1] w budownictwie. Najczęściej stosowanymi dodatkami mineralnym do cementu w Polsce są: granulowany żużel wielkopiecowy (S), popiół lotny krzemionkowy (V) i wapień (L, LL). Norma PN-EN 197-1 [2] dopuszcza także stosowanie popiołu lotnego wapiennego (W). Ten rodzaj popiołu lotnego otrzymywany jest przy spalaniu węgla brunatnego i jest produkowany w Polsce w ilości około 5 mln ton na rok [3].

Popiół lotny wapienny nie był dotychczas stosowany w krajowym przemyśle cementowym. Podstawową przyczyną jest duża zmienność właściwości fizykochemicznych krajowego popiołu wapiennego oraz zbyt mała liczba prac naukowo-badawczych prowadzonych w szerokim zakresie nad wykorzystaniem tego rodzaju popiołu w technologii cementu [4]. Opublikowane dotychczas rezultaty badań pokazują, że popiół ten jest dodatkiem o znacznej aktywności wynikającej z dużej zawartości reaktywnej krzemionki oraz reaktywnego CaO [5 - 8]. Popiół lotny wapienny jest z powodzeniem stosowany w produkcji cementu w takich krajach europejskich jak Bośnia i Hercegowina oraz Estonia [4]. W Stanach Zjednoczonych i w Kanadzie ten rodzaj popiołu lotnego jest także normalizowany jako dodatek do betonu [9].

Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego cementu jest jednym z tematów realizowanego Projektu Badawczego „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”. W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II i cementów puzolanowych CEM IV zawierających jako składnik główny popiół lotny wapienny.

## 2. CHARAKTERYSTYKA SKŁADNIKÓW CEMENTU STOSOWANYCH W BADANIACH

Popiół lotny wapienny stosowany w produkcji cementu powinien spełniać wymagania zawarte w normie PN-EN 197-1 [2]. Są one następujące:

## 1. INTRODUCTION

Application of main constituents in cement production other than Portland clinker is one of the methods for reduction of energy use and CO<sub>2</sub> emission. Recent years have shown a systematic development of cement with mineral additives (CEM II – CEM V) [1] in building construction. Granulated blast furnace slag (S), siliceous fly ash (V) and limestone (LL) are the most common mineral additives to cement in Poland. Addition of calcareous fly ash is also allowable (W) according to the standard PN-EN 197-1 [2]. This type of fly ash is obtained by a process of lignite combustion and its yearly volume in Poland amounts to about 5 million tons [3].

Calcareous fly ash has not been applied in Polish cement industry to date. The principal reason is a large variability of physical and chemical properties of this type of fly ash, as well as a small number of broadly conducted scientific-research works regarding its use in cement technology [4]. Published results of studies have shown that so far calcareous fly ash is an additive with substantial activity due to the presence of both reactive silica and reactive CaO in its content [5 - 8]. Calcareous fly ash has been successively used in cement production in such European countries as Bosnia and Herzegovina, and Estonia [4]. United States and Canada have also standardized this type of fly ash as an additive to concrete [9].

Application of calcareous fly ash as a main cement constituent is one of the topics of a scientific project in progress “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ashes”. The test results of properties of Portland composite cements CEM II and pozzolanic cements CEM IV containing calcareous fly ash as a main constituent are presented in this article.

## 2. CHARACTERISTICS OF CEMENTS CONSTITUENTS USED IN THE STUDY

Requirements for calcareous fly ash used in cement production ought to comply with the standard PN-EN 197-1 [2]. They are as follows:

- loss on ignition limits:
  - category A – to 5%,
  - category B – from 2% to 7%,
  - category C – from 4% to 9%,

- zawartość strat prażenia:  
kategoria A – do 5%,  
kategoria B – od 2% do 7%,  
kategoria C – od 4% do 9%,
- stałość objętości mieszaniny – 30% masy popiołu i 70% cementu CEM I, badana według PN-EN 196-3 [10], nie powinna przekroczyć 10 mm według metody Le Chateliera,
- zawartość reaktywnego tlenku wapnia powyżej 10%,
- jeśli zawartość reaktywnego tlenku wapnia mieści się w przedziale od 10% do 15%, to zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu powinna wynosić co najmniej 25%,
- jeżeli zawartość reaktywnego tlenku wapnia przekracza 15%, to normowa zaprawa przygotowana według PN-EN 196-1 [11], w oparciu o odpowiednio zmielony popiół lotny wapienny jako spoiwo, powinna charakteryzować się po 28 dniach dojrzewania wytrzymałością na ściskanie powyżej 10 MPa.
- mixture soundness – 30% of fly ash mass and 70% of CEM I cement mass shall not exceed 10 mm in accordance with Le Chatelier method, conforming to PN-EN 196-3 [10],
- calcium oxide reactive content above 10%,
- if reactive calcium oxide content is between 10% to 15%, reactive silicon dioxide content shall not be less than 25%,
- if reactive calcium oxide exceeds 15%, a standard mortar prepared conforming to PN-EN 196-1 [11], based on properly ground calcareous fly ash as a binder, shall perform compressive strength of at least 10 MPa after 28 days of curing.

The chemical composition of cement constituents applied in the study is presented in Table 1. Specific surface area according to Blaine of main constituents other than calcareous fly ash is following: siliceous fly ash – 2500 cm<sup>2</sup>/g, granulated blast furnace slag – 4000 cm<sup>2</sup>/g, ground limestone – 4100 cm<sup>2</sup>/g. The constituents met the requirements set by the standard PN-EN 197-1.

W Tabelicy 1 przedstawiono skład chemiczny składników cementu zastosowanych w badaniach. Powierzchnia właściwa według Blaine'a składników głównych, innych niż popiół lotny wapienny, wynosiła: popiół lotny krzemionkowy – 2500 cm<sup>2</sup>/g, mielony granulowany żużel wielkopiecowy – 4000 cm<sup>2</sup>/g, zmielony wapień – 4100 cm<sup>2</sup>/g.

Table 1. Chemical composition of materials used in the study

Tablica 1. Skład chemiczny materiałów stosowanych w badaniach

Analyzed material Badany materiał	Constituent / Składnik [%]										
	Loss on ignition Strata prażenia	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaO <sub>w</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
Fly ash / Popiół W1	2.9	42.9	17.2	4.3	25.9	1.4	2.0	3.5	0.26	0.13	0.004
Fly ash / Popiół W2	2.6	33.6	19.3	5.4	31.3	2.9	1.8	4.5	0.31	0.11	0.012
Fly ash / Popiół W3	2.7	45.2	20.8	4.6	20.6	1.2	1.5	3.0	0.23	0.19	0.014
Fly ash / Popiół W4	3.6	38.6	27.9	6.6	19.0	0.8	1.9	1.6	0.16	0.14	0.011
Fly ash / Popiół W5	3.4	35.4	21.9	6.1	25.6	1.2	1.5	4.2	0.16	0.13	–
Fly ash / Popiół W6	1.8	40.2	24.0	5.9	22.4	1.5	1.3	2.5	0.15	0.20	–
Fly ash / Popiół W7	2.2	41.0	18.5	5.0	25.4	1.9	1.4	4.3	–	–	–
Fly ash / Popiół W8	3.0	41.0	15.1	3.6	30.1	4.6	1.6	3.3	–	–	–
Fly ash / Popiół W9	1.7	48.3	19.4	5.3	19.6	1.7	1.2	3.0	–	–	–
CEM I 42.5R	3.7	19.0	4.9	2.7	64.0	–	1.3	2.7	0.14	0.82	0.072
Clinker / Klinkier	0.4	22.7	4.9	2.4	66.7	–	1.0	0.4	0.39	0.42	–
Siliceous fly ash / Popiół lotny krzemionkowy	1.9	52.3	27.5	6.2	3.4	–	2.7	0.4	1.2	3.3	0.003
Limestone / Wapień	42.8	2.0	0.5	0.4	53.4	–	0.6	0.1	0.1	0.2	0.002
Granulated blast furnace slag / Granulowany żużel wielkopiecowy	0.7	37.0	6.8	1.6	45.6	–	5.5	1.2	0.1	0.5	0.031

Składniki te spełniały wymagania stawiane przez normę PN-EN 197-1.

W Tabelicy 2 pokazano właściwości normowe popiołów lotnych wapiennych według PN-EN 197-1 [2]. Z uwagi na to, iż rezultaty wcześniej realizowanych badań w różnych ośrodkach wskazują na znaczny wpływ uziarnienia stosowanego popiołu na właściwości cementów [3 - 8, 12], w stosowanych popiołach oznaczono także zawartość ziaren powyżej 0,045 mm (miałkość).

Standard properties of calcareous fly ash (according to PN-EN 197-1 [2]) are shown in Table 2. Due to the fact that results of previous studies carried out at various institutes indicate significant impact of applied fly ash particle size on cement properties [3 - 8, 12], the content of particles above 0.045 mm (fineness) was determined as well (Table 2).

Table 2. The properties of calcareous fly ashes required by the standard PN-EN 197-1 [2]

Tablica 2. Właściwości popiołów lotnych wapiennych wymagane normą PN-EN 197-1 [2]

Sample designation Opis próbki	Loss on ignition Strata prażenia [%]	Reactive Reaktywny CaO [%]	Reactive Reaktywny SiO <sub>2</sub> [%]	Soundness Stalność objętości [mm]	Compressive strength of fly ash mortars Wytrzymałość na ściskanie zapraw popiołowych [MPa]	Residue on a sieve 0.045 mm (fineness) Pozostałość na sicie 0,045 mm (miałkość) [%]
Fly ash / Popiół W1	2.9	20.0	32.6	1	4.6	47.0
Fly ash / Popiół W2	2.6	28.5	25.9	0	3.8	38.0
Fly ash / Popiół W3	2.7	18.4	34.7	0	2.0	35.4
Fly ash / Popiół W4	3.6	17.1	32.3	1	2.6	55.6
Fly ash / Popiół W5	3.4	21.5	22.1	1	1.9	57.2
Fly ash / Popiół W6	1.9	20.9	33.8	1	2.0	56.8
Fly ash / Popiół W7	2.2	22.3	32.1	0	2.5	50.2
Fly ash / Popiół W8	3.0	27.0	30.6	1	2.1	47.4
Fly ash / Popiół W9	1.7	17.1	38.2	1	1.2	60.4

Popioły lotne wapienne użyte w badaniach charakteryzowały się dużą zawartością reaktywnego SiO<sub>2</sub> (średnio powyżej 25%) oraz zawartością reaktywnego CaO powyżej 15% (Tabl. 2). Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw popiołowych, pomimo zawartości reaktywnego CaO większej niż 15%, nie przekraczała 10 MPa. Można zatem wnioskować, że badane popioły lotne charakteryzują się znaczną aktywnością pucolanową i aktywnością hydrauliczną wynikającą z zawartości reaktywnego CaO. Skład fazowy popiołów lotnych wapiennych jest bardziej zróżnicowany w porównaniu do popiołu lotnego krzemionkowego otrzymanego ze spalania pyłu węglowego z węgla kamiennego. W popiele lotnym wapiennym wyróżnić można następujące składniki krystaliczne: kwarc, larnit (2CaO · SiO<sub>2</sub>), anhydryt, wolne CaO, anortyt, gehlenit, mullit, hematyt i kalcyt. Faza amorficzna (szklista) jest również obecna w składzie popiołu lotnego wapiennego [5, 6].

The calcareous fly ashes used in the study were characterized by large content of reactive SiO<sub>2</sub> (average exceeding 25%) and reactive CaO content exceeding 15% (Table 2). Compressive strength of analyzed fly ash mortars, despite the content of reactive CaO exceeding 15%, did not outreach 10 MPa. Therefore, it can be concluded that tested fly ashes are characterized by both significant pozzolanic and hydraulic activity resulting from reactive CaO content. Phase composition of calcareous fly ashes is more diverse than the one of siliceous fly ash obtained from pulverized hard coal combustion. Quartz, larnite (2CaO · SiO<sub>2</sub>), anhydrite, CaO<sub>free</sub>, anorthite, gehlenite, mullite, hematite and calcite are crystalline constituents distinguished in calcareous fly ash. Amorphous phase (glass) is also present [5, 6].



### 3. PRZYGOTOWANIE CEMENTÓW DO BADAŃ

Cementy przygotowano do badań w laboratorium dwoma metodami:

- przez wspólny przemiał wszystkich składników (klinkier, gips (4,7%) oraz pozostałe nieklinkierowe składniki) w laboratoryjnym młynie kulowym,
- przez homogenizację w mieszalniku wcześniej przygotowanych składników, tj.: cementu portlandzkiego CEM I 42,5R; zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, popiołu krzemionkowego, zmielonego wapienia oraz popiołu lotnego wapiennego w dwóch postaciach – w stanie naturalnym, odebranego spod leja elektrofiltru w elektrowni (W), i zmielonego w młynie kulowym (W+).

W Tabelicy 3 przedstawiono właściwości wybranych popiołów lotnych wapiennych w stanie naturalnym (W) i po zmieleniu (W+). Można wnioskować, że aktywacja mechaniczna (przemiał) popiołu lotnego wapiennego zwiększa aktywność i obniża wodożądność zaprawy normowej.

### 3. PREPARATION OF CEMENTS FOR TESTS

Cements were prepared for tests according to two laboratory methods:

- by intergrinding of all the constituents (clinker, gypsum (4.7%) and other non clinker constituents) in a laboratory ball-mill,
- by homogenization of earlier prepared materials in blender: Portland cement CEM I 42.5R, ground granulated blast furnace slag, siliceous fly ash, limestone and calcareous fly ash in two forms – a raw one, obtained from an electrostatic precipitator in power plant (W) and a ground one in a ball-mill (W+).

The properties of selected calcareous fly ashes: raw (W) and ground (W+) are described in Table 3. It can be concluded that grinding of calcareous fly ash increases the activity and decreases the water demand of a standard mortar.

Table 3. The properties of calcareous fly ash: raw (W) and ground (W+)  
Tabelica 3. Właściwości popiołów lotnych wapiennych nieuzdatnionych (W) i po zmieleniu (W+)

Sample designation Opis próbki	Residue on sieve 0.045 mm (fineness) Pozostałość na sicie 0,045 mm [%]		Activity index Wskaźnik aktywności [13] [%]				Water demand of fly ash Wodożądność popiołu [13] [%]	
			After 28 days Po 28 dniach		After 90 days Po 90 dniach			
	(W)	(W+)	(W)	(W+)	(W)	(W+)	(W)	(W+)
Fly ash / Popiół W2	38.0	23.0	99.8	101.4	92.6	107.9	108.0	100.0
Fly ash / Popiół W3	35.4	13.3	108.5	113.9	103.9	108.5	116.0	108.0
Fly ash / Popiół W4	55.6	20.0	82.6	101.0	89.1	102.2	110.0	104.0
Fly ash / Popiół W5	57.2	14.1	87.0	105.0	87.6	99.5	110.0	104.0
Fly ash / Popiół W6	56.8	13.8	79.2	91.9	84.3	97.6	120.0	104.0

W Tabelicy 4 pokazano podstawowe właściwości cementu portlandzkiego uzyskanego przez wspólne zmielenie klinkieru portlandzkiego z regulatorem czasu wiązania (oznaczonego jako CEM I KR) oraz cementu portlandzkiego CEM I 42,5R (przemysłowego), który był użyty do przygotowania cementów przez mieszanie składników.

Table 4 presents basic properties of Portland cement achieved by intergrinding of Portland clinker with setting time regulator (designated as CEM I KR) and Portland cement CEM I 42.5R (industrial), used for cements preparation by blending the constituents.

Table 4. The properties of Portland cements CEM I applied in tests  
 Tablica 4. Właściwości cementów portlandzkich CEM I stosowanych w badaniach

Property / Właściwość	Unit / Jednostka	CEM I 42.5R	CEM I KR
Density / Gęstość	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.10	3.11
Water demand / Wodożądność	[%]	27.0	26.2
Initial setting time / Początek wiązania	[min]	170	140
Specific surface area according to Blaine / Powierzchnia właściwa według Blaine'a	[cm <sup>2</sup> /g]	3600	3800
Compressive strength after 2 days / Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach	[MPa]	24.7	27.1
Compressive strength after 7 days / Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach		41.6	47.9
Compressive strength after 28 days / Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach		52.3	58.5

Do badań przygotowano siedem rodzajów cementów o składzie podanym w Tablicy 5. Określono właściwości dla 96 cementów o zmiennej zawartości popiołu lotnego wapiennego w przedziale od 10% do 50%.

Table 5 presents the composition of seven cement types prepared for the study. The properties for 96 cements with variable content of calcareous fly ash were determined within the limits from 10% to 50%.

Table 5. Composition of cements with calcareous fly ash  
 Tablica 5. Skład cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego

Rodzaj cementu Cement type	Content of cement constituents / Zawartość składników cementu [%]		
	Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny (W) or / lub (W+)	Cement CEM I 42.5R or / lub CEM I KR	Other non clinker constituents Inne nieklinkierowe składniki główne (V, S, LL)
CEM II/A-W	15 – 20	85 – 80	–
CEM II/B-W	30	70	–
CEM II/B-M (S-W)	10 – 30	65 – 70	5 – 25
CEM II/B-M (V-W)	10 – 30	65 – 70	5 – 25
CEM II/B-M (LL-W)	10 – 30	65 – 70	5 – 25
CEM IV/B-W	50	50	–
CEM IV/A (V-W)	10 – 20	70 – 80	10
CEM IV/B (V-W)	20 – 25	50 – 60	20 – 25

#### 4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W prezentowanej pracy przedstawiono następujące wyniki badań:

- cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/A,B-W – 28 cementów,
- cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W) – 23 cementy,
- cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W) – 21 cementów,

#### 4. REVIEW OF TEST RESULTS

The study presents the following test results:

- fly ash Portland cement CEM II/A,B-W – 28 cements,
- composite Portland cement CEM II/B-M (S-W) – 23 cements,
- composite Portland cement CEM II/B-M (V-W) – 21 cements,

- cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W) – 9 cementów,
- cementu pucolanowego CEM IV/A,B – 15 cementów.

Właściwości badanych cementów zawierających popiół lotny wapienny porównano do średnich parametrów cementów produkowanych przemysłowo w jednej z krajowych cementowni: cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, cementu portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 32,5R, cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V 32,5R, cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-LL) 32,5R i cementu hutniczego CEM III/A 32,5N. Cementy pochodzenia przemysłowego stanowią punkt odniesienia podczas omawiania uzyskanych wyników badań.

W Tabelicy 6 przedstawiono właściwości badanych cementów w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1 [2]. We wszystkich badanych cementach wymagania normy zostały spełnione. Zaprezentowane wyniki to minimalne i maksymalne wartości uzyskane podczas badań serii próbek poszczególnych cementów. Dodatkowo oznaczono konsystencję zaprawy według procedury zawartej w normie PN-EN 1015-3 [13].

- composite Portland cement CEM II/B-M (LL-W) – 9 cements,
- pozzolanic cement CEM IV/A,B – 15 cements.

The properties of following tested cements containing calcareous fly ash were compared to the average parameters of cements produced on the industrial scale in one of Polish cement plants: Portland cement CEM I 42.5R, slag Portland cement CEM II/B-S 32.5R, fly ash Portland cement CEM II/B-V 32.5R, composite Portland cement CEM II/B-M (V-LL) 32.5R and blast furnace cement CEM III/A 32.5N. Cements of industrial origin are a point of reference when discussing the obtained results.

The properties of analyzed cements are presented in Table 6 with reference to the standard PN-EN 197-1 [2]. All the tested cements have met its requirements. Presented test results constitute the minimum and maximum values achieved during tests of individual cements sample series. Furthermore, the consistency of mortars according to the procedure of PN-EN 1015-3 [13] was determined.

Table 6. Comparison of properties of cements containing calcareous fly ash with cements produced industrially  
Tabelica 6. Porównanie właściwości cementów zawierających popiół lotny wapienny z cementami produkowanymi w warunkach przemysłowych

Cement designation Opis cementu	Sulfate content Zawartość siarczanów [%]	Chloride content Zawartość chlorków [%]	Water demand Wodożądność [%]	Initial setting time Początek wiązania [min]	Soundness Stołość objętości [mm]	Consistency of mortar Konsystencja zaprawy [mm]
CEM II/A-W	2.56 – 3.17	0.05 – 0.06	26.5 – 32.6	150 – 280	0 – 1	132 – 219
CEM I 42.R	2.20 – 3.01	0.05 – 0.07	26.0 – 29.0	150 – 230	0 – 2	174 – 190
CEM II/B-W	2.38 – 3.53	0.05 – 0.06	28.0 – 36.8	125 – 320	0 – 1	123 – 212
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
CEM IV/B-W	2.15 – 3.84	0.04 – 0.05	30.2 – 46.0	190 – 345	0 – 2	120 – 209
CEM IV/A (V-W)	3.26 – 3.33	0.05 – 0.06	29.4 – 30.4	195 – 220	0 – 1	–
CEM IV/B (V-W)	2.24 – 3.60	0.05 – 0.06	26.9 – 31.2	175 – 315	0 – 1	197 – 225
CEM III/A 32.5N	2.65 – 3.46	0.04 – 0.07	26.6 – 31.4	160 – 220	0 – 1	190 – 218

Istotnymi właściwościami z praktycznego punktu widzenia jest odpowiednia urabialność i konsystencja zaprawy i betonu. Są to cechy, które pozwalają na odpowiedni transport i właściwą zabudowę mieszanki betonowej w konstrukcji lub elemencie betonowym. Uzyskane wyniki badań cementów (Tabl. 6) pokazują, iż zastosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego zwiększa wodożądność zaczynu cementowego, szczególnie w składzie cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W (30% popiołu W) i cementu pucolanowego CEM IV/B-W (50% popiołu W). Najmniejszy wzrost wodożądności stwierdzono w przypadku cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W) oraz cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (W-LL). Jest to efekt stosowania mieszanego dodatku zawierającego obok popiołu lotnego zmielony wapień lub popiołu lotnego krzemionkowego. Składniki te zazwyczaj zmniejszają wodożądność cementu [5-6]. Wodożądność cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (V-W) i CEM II/B-M (W-LL) była porównywalna lub niższa niż przemysłowego cementu hutniczego CEM III/A 32,5N.

Konsystencja zapraw, określana jako rozpliw (Tabl. 6), była znacznie mniejsza w przypadku większości cementów zawierających popiół lotny wapienny niż cementów otrzymywanych w warunkach przemysłowych. Zdaniem autorów ten negatywny wpływ popiołu lotnego wapiennego na wodożądność i właściwości reologiczne cementów należy wiązać z morfologią ziaren popiołu wapiennego (Rys. 1a – duża ilość porowatych, nieregularnych dużych ziaren, Rys. 1b – praktycznie brak ziaren sferycznych, charakterystycznych w przypadku popiołu lotnego V), miałkością (Rys. 2) oraz reaktywnością popiołu lotnego W.

From a practical perspective proper workability and consistency of mortars and concrete constitute significant properties. These qualities allow for adequate transporting and placing of concrete in the structure or concrete element. Obtained test results (Table 6) prove that calcareous fly ash as a main constituent increases water demand of cement paste, especially as a part of composition of fly ash Portland cements CEM II/B-W (30% of fly ash W) and pozzolanic cements CEM IV/B-W (50% of fly ash W). Both composite Portland cement CEM II/B-M (V-W) and composite Portland cement CEM II/B-M (W-LL) exhibited the lowest increase of water demand. It is probably a result of application of mixed additives consisting of limestone or siliceous fly ash apart from calcareous fly ash. Such constituents tend to decrease the water demand of cement [5, 6]. In case of Portland cements CEM II/B-M (V-W) and CEM II/B-M (W-LL) it was comparable or lower to industrial blast furnace cement CEM III/A 32.5N.

The consistency of mortars, defined as flow table test (Table 6), was considerably lower in case of cements containing calcareous fly ash than the majority of cements produced industrially. Authors attribute this negative impact of calcareous fly ash on water demand and on rheological properties of cements to particle morphology of fly ash (Fig. 1a – large amount of porous, irregular coarse particles, Fig. 1b – virtually no spherical particles typical of fly ash V), fineness (Fig. 2) and reactivity of calcareous fly ash. Despite the increase of its specific surface area, the use of ground calcareous fly ash (W+) substantially reduces such negative impact on the mortar consistency, as shown in Fig. 2.

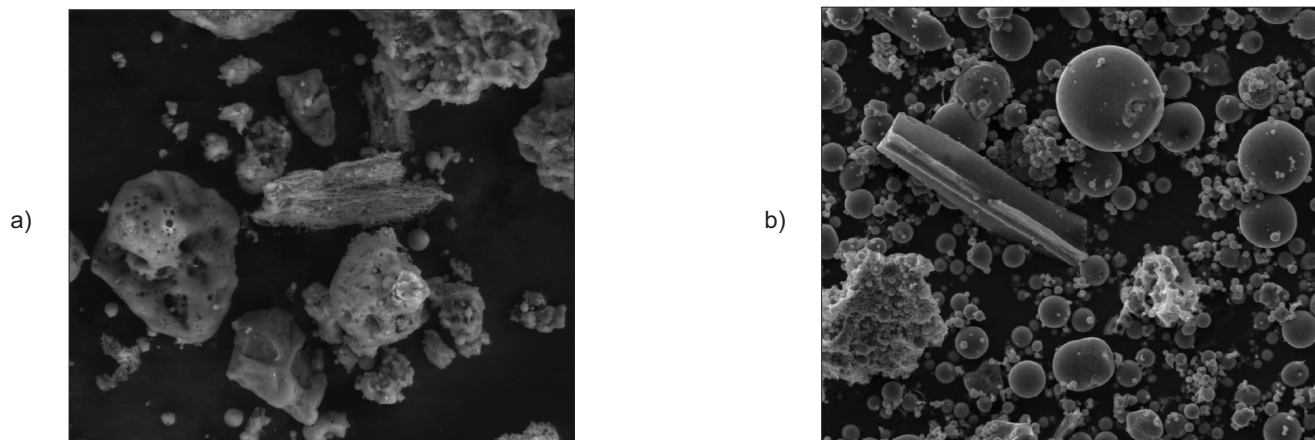
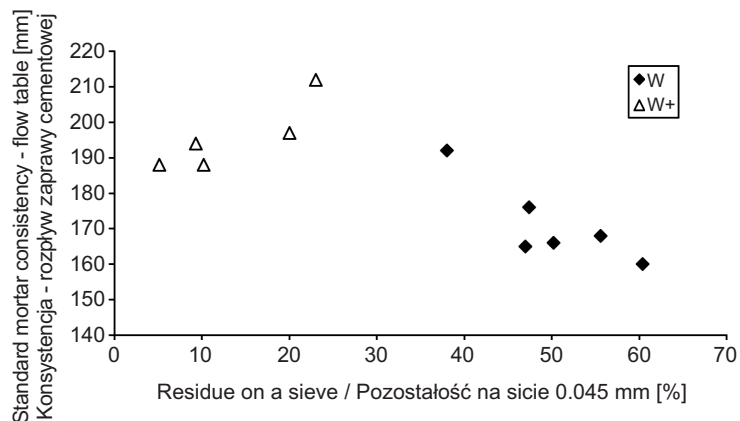


Fig. 1. Morphology of the particles of calcareous fly ash (a) and siliceous fly ash (b), magnification 2000×  
Rys. 1. Morfologia ziaren popiołu lotnego wapiennego (a) i krzemionkowego (b), powiększenie 2000×



Zastosowanie zmielonego popiołu lotnego wapiennego (W+), mimo zwiększenia jego powierzchni właściwej, wyraźnie zmniejsza negatywny wpływ na konsystencję zaprawy, co jest widoczne na Rys. 2.

Fig. 2. Consistency of CEM II/B-W cement mortars containing raw (W) or ground fly ash (W+)  
Rys. 2. Konsystencja zapraw z cementów CEM II/B-W zawierających popiół wapienny nieuzdatniony (W) lub popiół zmielony (W+)



Zdaniem autorów stosowanie w składzie cementu popiołu wapiennego zmielonego lub produkcja cementu poprzez wspólny przemiał popiołu z klinkierem pozwalają na otrzymanie cementu o właściwościach akceptowalnych w praktyce budowlanej. Na Rys. 3-10 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie poszczególnych rodzajów cementów zawierających popiół lotny wapienny w porównaniu do średniej wytrzymałości na ściskanie cementów otrzymanych w warunkach przemysłowych (kolor czarny).

Authors believe that use of calcareous fly ash in cement composition or a production of cements by intergrinding of fly ash with clinker allows to achieve cement with features acceptable in building practice. The compressive strength of individual cement types containing calcareous fly ash in comparison with the average compressive strength of cements obtained in industrial conditions (marked with black color) are presented in Fig. 3 - 10.

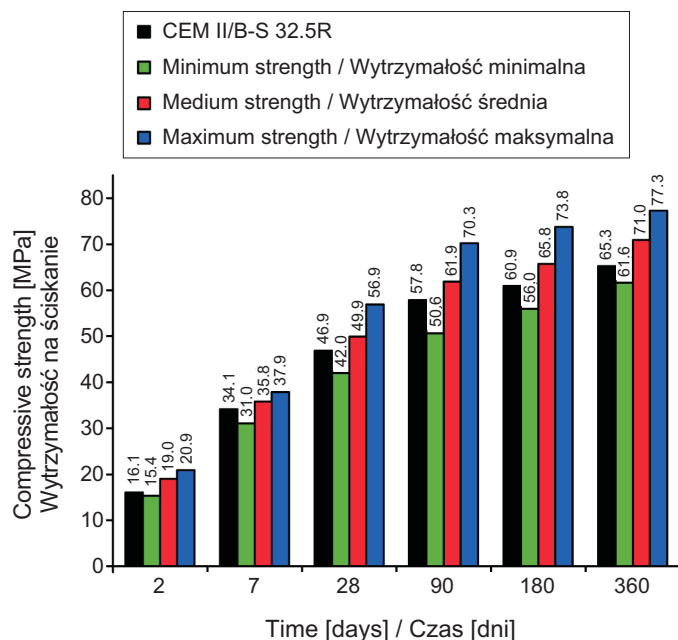
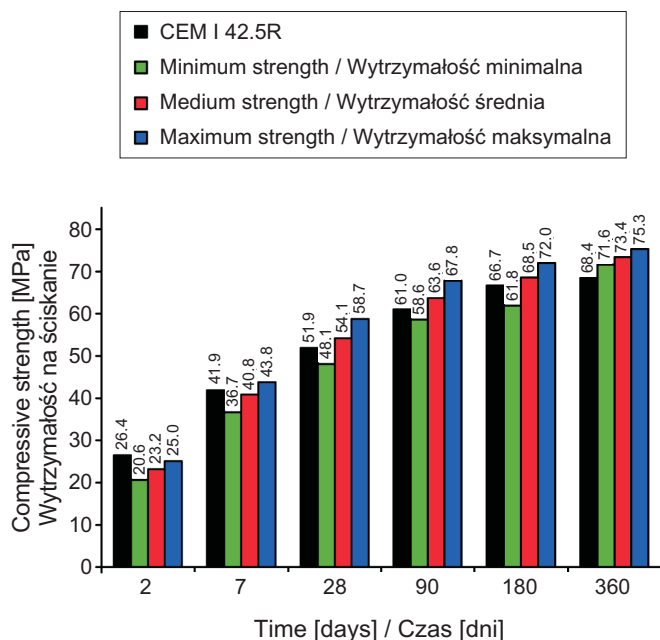


Fig. 3. Compressive strength development of cement CEM II/A-W sample series in comparison to cement CEM I 42.5R  
Rys. 3. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/A-W w porównaniu do cementu CEM I 42,5R

Fig. 4. Compressive strength development of cement CEM II/B-W sample series in comparison to cement CEM II/B-S 32.5R  
Rys. 4. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-W w porównaniu do cementu CEM II/B-S 32,5R

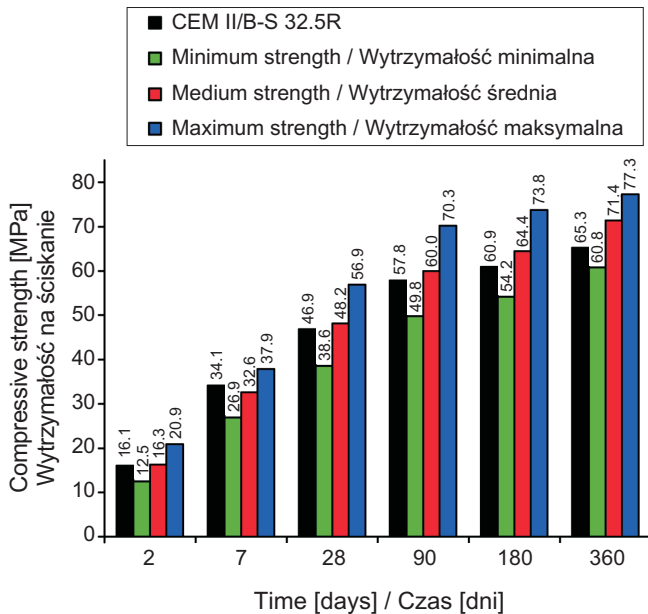


Fig. 5. Compressive strength development of cement CEM II/B-M (S-W) sample series in comparison to cement CEM II/B-S 32.5R  
Rys. 5. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-M (S-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-S 32,5R

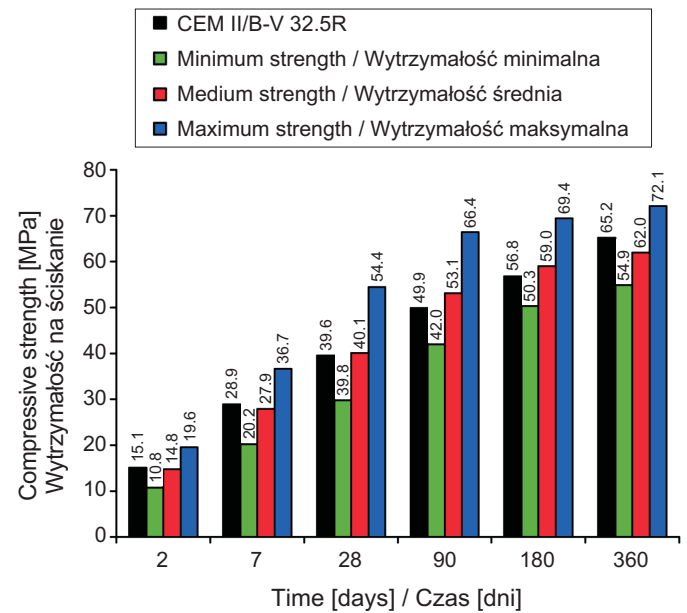


Fig. 6. Compressive strength development of cement CEM II/B-M (V-W) sample series in comparison to cement CEM II/B-V 32.5R  
Rys. 6. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-M (V-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-V 32,5R

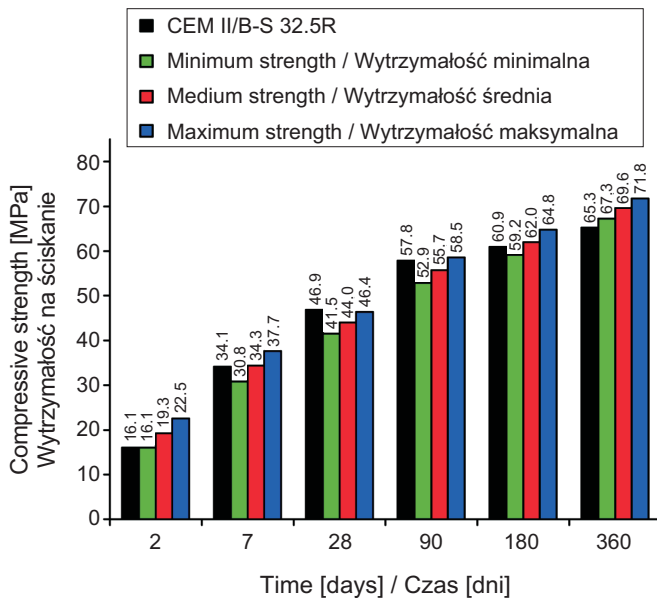


Fig. 7. Compressive strength development of cement CEM IV/A (V-W) sample series in comparison to cement CEM II/B-S 32.5R  
Rys. 7. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM IV/A (V-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-S 32,5R

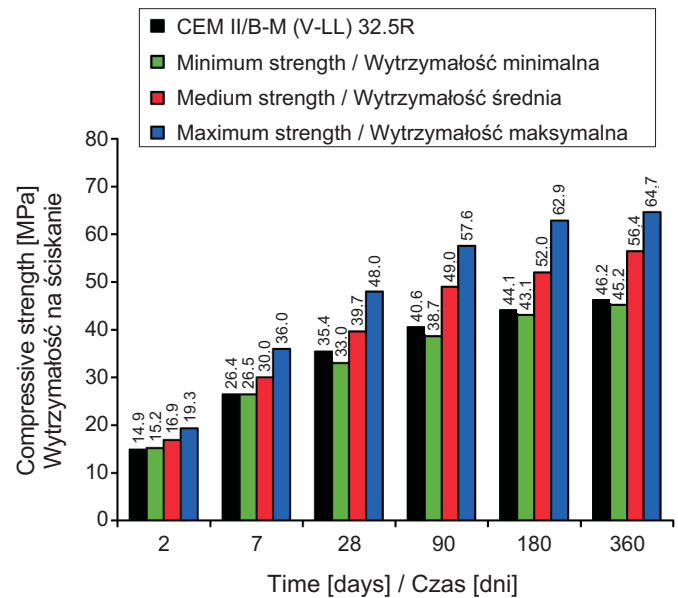


Fig. 8. Compressive strength development of cement CEM II/B-M (LL-W) sample series in comparison to cement CEM II/B-M (V-LL) 32.5R  
Rys. 8. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM II/B-M (LL-W) w porównaniu do cementu CEM II/B-M (V-LL) 32,5R

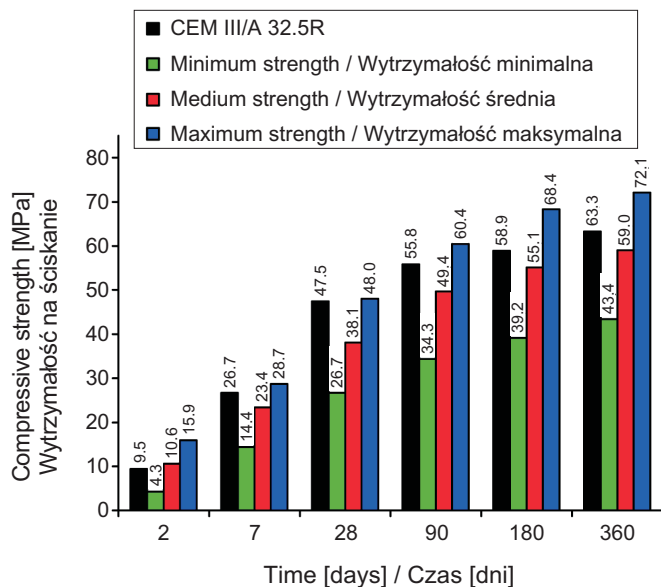


Fig. 9. Compressive strength development of cement CEM IV/B-W sample series in comparison to cement CEM III/A 32.5N  
Rys. 9. Narastanie wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM IV/B-W w porównaniu do cementu CEM III/A 32,5N

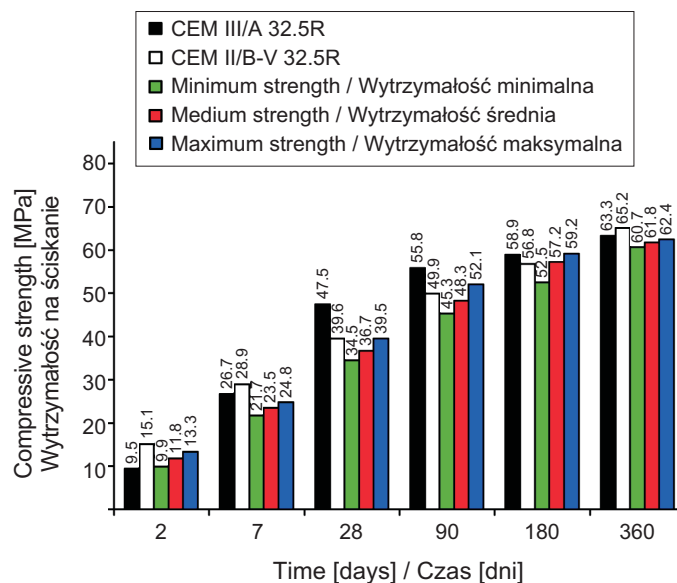


Fig.10. Compressive strength development of cement CEM IV/B (V-W) sample series in comparison to cements CEM III/A 32.5N and CEM II/B-V 32.5R  
Rys. 10. Przyrost wytrzymałości na ściskanie serii próbek cementów CEM IV/B (V-W) w porównaniu do cementów CEM III/A 32,5N i CEM II/B-V 32,5R

Analizując przyrosty wytrzymałości na Rys. 2 - 7 można zauważyć, że poziom wytrzymałości na ściskanie cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/A-W jest zbliżony do wytrzymałości cementu portlandzkiego CEM I 42,5R. Natomiast cementy CEM II/B-W, CEM II/B-M (S-W) oraz CEM IV/A (V-W) wykazują przyrosty wytrzymałości podobne do produkowanego przemysłowo cementu portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 32,5R, a cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) do cementu przemysłowego CEM II/B-V 32,5R.

Analizując wyniki badań wytrzymałościowych na Rys. 8 widać, że cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (LL-W), zawierający popiół lotny wapienny ma znacznie wyższe średnie wytrzymałości na ściskanie niż cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-LL), zawierającym popiół lotny krzemionkowy. Ten pozytywny trend należy wiązać z wyższą aktywnością popiołu lotnego wapiennego, zwłaszcza po zmieleniu, w stosunku do popiołu krzemionkowego.

Rezultaty badań zaprezentowane na Rys. 9 są porównaniem parametrów wytrzymałościowych dwóch cementów o wysokiej zawartości dodatków: cementu puzolanowego CEM IV/B (W) zawierającego 50% popiołu lotnego W i produkowanego przemysłowo cementu hutniczego CEM III/A 32,5N, zawierającego około 60% granulowanego

Analizing the strength development curves in Fig. 2 - 7, it can be noted that the level of fly ash Portland cement CEM II/A-W compressive strength is similar to the one of Portland cement CEM I 42.5R. However the cements CEM II/B-W, CEM II/B-M (S-W), CEM IV/A (V-W) demonstrate strength development curves similar to slag Portland cement CEM II/B-S 32.5R from industrial production, and composite Portland cement CEM II/B-M (V-W) to industrial CEM II/B-V 32.5R cement.

Analizing the results of strength tests in Fig. 8, it is shown that composite Portland cement CEM II/B-M (LL-W) containing calcareous fly ash performs higher average compressive strengths than the composite Portland cement CEM II/B-M (V-LL) with an addition of siliceous fly ash. This positive trend should be associated with higher activity of calcareous fly ash, especially after grinding, in reference to siliceous fly ash.

The results presented in Fig. 9 illustrate the comparison of strength parameters of two cements with high additive content: pozzolanic cement CEM IV/B (W) containing 50% of calcareous fly ash and industrially produced blast furnace cement CEM III/A 32.5N containing around 60% of granulated blast furnace slag. In the course of pozzolanic cement CEM IV/B (W) analysis, the authors encountered difficulties during proper formation of test

żuźła wielkopieczowego. W trakcie badań cementu pucolanowego CEM IV/B (W) napotkano na trudności z właściwym zaformowaniem próbek do badań. Związane to jest z dużą wodożądnością cementu pucolanowego CEM IV/B-W. Z tego powodu część cementów pucolanowych CEM IV/B badano przy wyższym stosunku  $w/c$  (0,56) niż normowy (0,50). Tę negatywną właściwość można ograniczyć poprzez przemiał popiołu (Rys. 2) albo poprzez częściową zamianę, w składzie tego rodzaju cementu, części popiołu lotnego wapiennego popiołem krzemionkowym, podobnie jak w przypadku cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W). Wodożądność cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W) jest zbliżona do wodożądności produkowanego przemysłowo cementu hutniczego CEM III/A 32,5N (Tabl. 6). Przyrost wytrzymałości na ściskanie w czasie cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W) jest zbliżony do produkowanych przemysłowo: cementu hutniczego CEM III/A 32,5N i cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V 32,5R (Rys. 10).

## 5. WNIOSKI

Przeprowadzone w szerokim zakresie badania nad zastosowaniem popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego cementu pokazały, że pod warunkiem spełnienia przez popiół W wymogów jakościowych zawartych w normie PN-EN 197-1 [2] takie zastosowanie jest możliwe. Stosowane w badaniach popioły lotne zawierały ponad 25% reaktywnej krzemionki i powyżej 15% reaktywnego CaO. Zawartość strat prażenia (głównie niespalonego węgla) nie przekraczała 5% (kategoria A według [14]).

Ze względu na fakt, iż popiół lotny wapienny w stanie naturalnym powoduje zwiększenie wodożądności cementu, efektem czego jest utrata plastyczności zaprawy, zaleca się w jego przemysłowym stosowaniu następujące operacje technologiczne:

- wspólny przemiał w młynie cementu z klinkierem portlandzkim – efektem przemiału jest obniżenie wodożądności cementu i wzrost aktywności popiołu,
- produkcję cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M i cementu pucolanowego CEM IV/A,B, w których popiół lotny wapienny będzie składnikiem cementu wraz z innymi dodatkami (zmielony wapień, popiół krzemionkowy), które obniżają wodożądność cementu.

Przeprowadzone badania rozszerzają krajową bazę nieklinkierowych składników głównych cementu, co ma duży walor ekonomiczny i ekologiczny. Stosowanie popiołów

samples. It is associated with a large water demand of pozzolanic cement CEM IV/B-W. For that reason a part of pozzolanic cements CEM IV/B was prepared with assumed water/cement ratio higher  $w/c$  (0.56) than in the standard  $w/c$  (0.50). Such a negative property might be limited by the process of fly ash grinding (Fig. 2) or partial substitution of calcareous fly ash with siliceous fly ash in cement composition, as in a case of pozzolanic cement CEM IV/B (V-W). Water demand of pozzolanic cement CEM IV/B (V-W) is similar to the one of industrially produced blast furnace cement CEM III/A 32.5N (Table 6). Compressive strength increase in time of pozzolanic cement CEM IV/B (V-W) is similar to industrially produced cements: blast furnace cement CEM III/A 32.5N and fly ash Portland CEM II/B-V 32.5R (Fig. 10).

## 5. CONCLUSIONS

Performed research concerning the use of calcareous fly ash as a main cement constituent have proved that it is possible, provided the quality requirements of PN-EN 197-1 [2], regarded fly ash W, are met. Fly ashes applied in the study consisted of over 25% of reactive silica and over 15% of reactive calcium oxide. The content of loss on ignition (mainly unburnt carbon) did not exceed 5% (category A according to [14]).

Due to the fact that calcareous fly ash in its raw state increases water demand of cement, which results in the loss of mortar (concrete) plasticity, the following technological processes are recommended for its industrial use:

- intergrinding with Portland clinker in cement mill; the decrease of cement water demand and fly ash activity growth are the results of the grinding process,
- the production of composite Portland cements CEM II/B-M and pozzolanic cements CEM IV/A,B with calcareous fly ash and other additives (limestone, siliceous fly ash) in order to decrease the water demand of cement.

The performed study expands domestic assortment of non clinker main constituents of cement, presenting a great economic and ecological value. Application of calcareous fly ash to cement production provides reduction of production costs, utilization of troublesome by-product of power industry, as well as saving natural mineral resources. Moreover, partial substitution of Portland clinker by calcareous fly ash results in significant reductions of CO<sub>2</sub> emission, which is essential for cement industry and is in accordance with current ecological policy of the European Union.



lotnych wapiennych w produkcji cementu umożliwi obniżenie kosztów produkcji cementu, wykorzystanie kłopotliwego produktu ubocznego z energetyki oraz oszczędność naturalnych zasobów surowców mineralnych. Częściowe zastąpienie klinkieru portlandzkiego w składzie cementu przez popiół lotny wapienny skutkuje znaczącym ograniczeniem emisji CO<sub>2</sub>, co jest bardzo istotne dla przemysłu cementowego w aktualnie realizowanej polityce ekologicznej Unii Europejskiej.

## INFORMACJE DODATKOWE

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

## REFERENCES / BIBLIOGRAFIA

- [1] Stowarzyszenie Producentów Cementu: Informator 2011 – Przemysł Cementowy w liczbach, [www.polskicement.com.pl](http://www.polskicement.com.pl)
- [2] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [3] *Giergiczyński Z., Garbacik A., Baran T.*: Popioły lotne wapienne jako składnik pucolanowo-hydrauliczny cementów i aktywny dodatek do betonu, w: *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*. Pod red. nauk. J. Dudy, K. Szamałka. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole, 2010, 186 - 200
- [4] *Garbacik A., Giergiczyński Z., Glinicki M.A., Gołaszewski J.*: Założenia Projektu Strukturalnego Programu operacyjnego Innowacyjna Gospodarka „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”, w: *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*. Pod red. J. Dudy, K. Szamałka. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole, 2010, 173 - 185
- [5] *Giergiczyński Z.*: Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości wspólnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Monografia, Seria Inżynieria Lądowa, **325**, Politechnika Krakowska, Kraków, 2006
- [6] *Kurdowski W.*: Chemia cementu i betonu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Warszawa - Kraków 2010
- [7] *Garbacik A.*: 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>
- [8] *Giergiczyński Z. i inni*: Raport z zadania 3 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09 „Możliwości aktywności fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych”, Gliwice-Kraków, 2011, [www.smconcrete.polsl.pl/raporty](http://www.smconcrete.polsl.pl/raporty)
- [9] *Tsimas S., Moutsatsou-Tsima A.*: High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement and Concrete Composites*, **27**, 2, 2005, 231 - 237
- [10] PN-EN 196-3:2011 Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości
- [11] PN-EN 196-1:2006 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości
- [12] *Giergiczyński Z.*: The hydraulic activity of high calcium fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **83**, 1, 2006, 227 - 232
- [13] PN-EN 1015-3:2000 Metody badań zapraw do murów – Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozpląwu)
- [14] PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności

## ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund No. POIG 01.01.02-24-005/09 “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ashes”.