

ZBIGNIEW GIERGICZNY¹⁾ALBIN GARBACIK²⁾MIKOŁAJ OSTROWSKI³⁾

POZZOLANIC AND HYDRAULIC ACTIVITY OF CALCAREOUS FLY ASH

AKTYWNOŚĆ PUCOLANOWA I HYDRAULICZNA WAPIENNYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

STRESZCZENIE. W artykule omówiono zagadnienie przydatności krajowych popiołów lotnych wapiennych jako pucolanowego i hydraulicznego składnika cementów i spoiw hydraulicznych. Podano wyniki oznaczeń normowych charakterystycznych cech, wskaźników aktywności popiołu oraz właściwości fizycznych i mechanicznych cementów z tym rodzajem popiołu. Badaniom i analizie poddano czynniki mogące wpływać na procesy hydratacji i twardnienia cementów z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych z Elektrowni Bełchatów. Bardzo korzystne wyniki badań aktywności popiołów lotnych wapiennych przeanalizowano z uwagi na ich charakterystyczne cechy składu fazowego i morfologii z podkreśleniem funkcji fazy szklistej w kształtowaniu procesów hydratacji i twardnienia popiołów oraz cementów i spoiw z tym składnikiem.

SŁOWA KLUCZOWE: aktywność, cement, popiół lotny wapienny, składniki hydrauliczne, składniki pucolanowe.

ABSTRACT. Usefulness of domestic calcareous fly ashes as pozzolanic and hydraulic constituents of cements and hydraulic binders is a subject of this paper. Test results of standard properties, activity indices of calcareous fly ashes and physical and mechanical properties of cements with this kind of fly ash are presented. Factors which might exerted an influence on hydration and hardening processes of cements with calcareous fly ashes from Bełchatow Power Station were analyzed. Beneficial results of calcareous fly ash activity were discussed regarding phase composition and morphology. The function of glassy phase in hydration and hardening processes of fly ashes as well as cements and binders with this constituent was emphasized.

KEYWORDS: activity, calcareous fly ash, cement, hydraulic constituents, pozzolanic constituents.

DOI: 10.7409/rabdim.013.006

¹⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.; zbigniew.giergiczny@betotech.pl (✉)

²⁾ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; a.garbaciak@icimb.pl

³⁾ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; m.ostrowski@icimb.pl

1. WPROWADZENIE

W Polsce i na świecie szerokie zastosowanie w technologii cementu i betonu znajdują przede wszystkim popioły lotne krzemionkowe (oznaczane w normach cementowych jako V), które pochodzą ze spalania węgla kamiennych. Są one stosunkowo dobrze poznane i znajdują szerokie zastosowanie w technologii cementu i betonu.

Odrębną grupę stanowią popioły lotne o dużej zawartości związków wapnia, w skrócie nazywane popiołami wapienymi. Ten rodzaj popiołu powstaje podczas spalania węgla brunatnego (pochodzącego z rejonu Bełchatowa, Pątnowa, Adamowa oraz Konina), a także w procesach spalania w paleniskach fluidalnych i suchego odsiarczania spalin w paleniskach konwencjonalnych. O ile popiół lotny krzemionkowy V wykazuje właściwości pucolanowe, to popiół lotny wapienny W dodatkowo posiada właściwości hydrauliczne [1]. Nie można zatem traktować popiołu jako typowej pucolany w klasycznym pojęciu tego terminu. Bardziej miarodajne jest nazywanie takich popiołów aktywnymi hydraulicznie lub charakteryzującymi się aktywnością pucolanowo-hydrauliczną, co lepiej oddaje ich charakter.

Ocena aktywności popiołów lotnych wapiennych (pucolanowej i hydraulicznej) jest przedmiotem niniejszego artykułu. Jest to bardzo ważne zagadnienie w obszarze kształtowania właściwości cementów i spoiw zawierających ten rodzaj popiołu lotnego.

2. KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA KRAJOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH WAPIENNYCH

Podstawą klasyfikacji popiołów lotnych wapiennych, jako aktywnego składnika cementów powszechnego użytku, jest zawartość reaktywnego tlenku wapnia, która zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1 powinna przekraczać 10% [2]. Ponadto według zapisów wymienionej normy, popiół lotny wapienny przy zawartości reaktywnego tlenku wapnia (CaO) w zakresie 10-15% powinien zawierać nie mniej niż 25% reaktywnego dwutlenku krzemu, składnika decydującego o aktywności pucolanowej. W przypadku zawartości reaktywnego tlenku wapnia powyżej 15%, zaprawa 1:3 sporządzona z odpowiednio zmielonego popiołu lotnego wapiennego i piasku, badana zgodnie z normą PN-EN 197-1, powinna osiągnąć wytrzymałość na ściskanie co najmniej 10 MPa po 28 dniach. Jest to efekt aktywności pucolanowej i hydraulicznej popiołów lotnych wapiennych.

1. INTRODUCTION

Siliceous fly ashes, by-products of hard coal combustion (designated V in a cement standard PN-EN 197-1) are in a worldwide use, including Poland. This kind of fly ash is implemented on a large scale in cement and concrete technology.

Calcareous fly ashes with high content of calcium compounds constitute another group. This kind of fly ashes is derived from pulverized lignite combustion in Bełchatów, Pątnów, Adamów and Konin (PAK region) Power Stations, as well as from fluidized bed combustion and dry-flue gas desulfurization in conventional furnaces where calcium compounds are introduced as sorbents into the furnace's chambers. Siliceous fly ash demonstrates pozzolanic activity, while calcareous fly ash additionally poses hydraulic properties [1]. Calcareous fly ash shall not be therefore considered and classified as a typical pozzolanic constituent of common cements, but as a material with pozzolanic and hydraulic activity.

Evaluation of calcareous fly ashes activity (pozzolanic and hydraulic) is a subject of this paper. This aspect is very important because it concerns properties of cements and binders with this kind of fly ash.

2. SHORT DESCRIPTION OF DOMESTIC CALCAREOUS FLY ASHES

Calcareous fly ash as an active constituent of common cements is classified in accordance with reactive calcium oxide content, which should exceed 10% according to PN-EN197-1[2]. Moreover, according to the mentioned standard, calcareous fly ashes containing 10-15% of reactive calcium oxide (CaO) should be composed of not less than 25% of reactive silica, the constituent which determines the pozzolanic activity. When the content of reactive calcium oxide exceeds 15%, the compressive strength of standard mortar 1:3, prepared from specially ground calcareous fly ash and sand, and tested according to PN-EN 197-1, should be at least 10 MPa after 28 days. It is the effect of calcareous fly ashes pozzolanic and hydraulic activity.

Performed extensive investigation of calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station showed that it is a constituent containing over 15% of reactive calcium oxide and over 25% of reactive silica [3, 4]. These fly ashes are also characterized by different chemical composition

Prowadzone w szerokim zakresie badania nad popiołami wapiennymi z Elektrowni Bełchatów pokazały, iż jest to składnik charakteryzujący się zawartością reaktywnego tlenu wapnia powyżej 15% i zawartością reaktywnego dwutlenku krzemu powyżej 25% [3, 4]. Popioły te charakteryzują się odmiennym składem chemicznym i bardziej złożonym składem fazowym w porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi, powszechnie stosowanymi jako dodatek pucolanowy do cementu [5].

Duże różnice składu fazowego popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych dotyczą rodzaju i udziału fazy krystalicznej oraz fazy szklistej (amorficznej). W krajowych popiołach wapiennych identyfikuje się kilkanaście połączeń krystalicznych. Decydujące znaczenie w kształtowaniu aktywności hydraulicznej popiołów należy wiązać z obecnością minerałów, charakterystycznych w przypadku klinkierów portlandzkich, tj.: C_2S , C_3A , $C_{12}A_7$, C_4AF , $C_4A_3\hat{S}$ oraz CaO wolnego i anhydrytu $CaSO_4$ [5].

Właściwości pucolanowe popiołów lotnych wapiennych, podobnie jak w przypadku popiołów krzemionkowych, wynikają z obecności reaktywnej krzemionki, głównie w fazie amorficznej. W popiołach lotnych krzemionkowych fazę amorficzną stanowi faza szklista glino-krzemianowa z udziałem potasu. W popiołach lotnych wapiennych powstających w kotłach pyłowych w temperaturze około 1300°C fazę amorficzną stanowi faza szklista glino-krzemianowo-wapniowa. Prowadzone badania wykazały, że na aktywność popiołów wapiennych wpływa także zawartość CaO w fazie szklistej [6, 7]. Badania te wskazują, że wzrost ilości tlenu wapniowego w fazie szklistej zwiększa aktywność hydrauliczną popiołu [1, 8, 9].

3. AKTYWNOŚĆ PUCOLANOWA I HYDRAULICZNA WAPIENNYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

Główną część programu badawczego stanowiły oznaczenia aktywności popiołów lotnych wapiennych Bełchatów, będącej główną cechą definiującą przydatność popiołów jako składnika głównego cementów powszechnego użytku. Aktywność (pucolanową i hydrauliczną) popiołów badano według normy PN-EN 197-1, oznaczając wytrzymałość zaprawy 1:3 wykonanej z popiołu o wymaganym stopniu rozdrobnienia. Współczynniki aktywności K_{28} i K_{90} oznaczono według normy PN-EN 450-1 [10], porównując wytrzymałość zaprawy normowej spoiwa, będącego mieszaniną cementu wzorcowego (cement portlandzki CEM I) i badanego popiołu

and more complex phase composition in comparison with siliceous fly ashes, which are commonly used as a pozzolanic constituent of cement [5].

The large differences in calcareous and siliceous fly ashes phase composition concern both a type and a content of crystalline phases and glassy phase (amorphous). Minerals which are characteristic for Portland clinkers, that is C_2S , C_3A , $C_{12}A_7$, C_4AF , $C_4A_3\hat{S}$, free lime (CaO_{free}) and anhydrite $CaSO_4$, play important role in determining fly ash hydraulic activity [5].

Pozzolanic properties of calcareous fly ash, similar to the ones of siliceous fly ash, are connected to presence of reactive silica, mostly in amorphous phase. The amorphous phase of siliceous fly ash constitutes aluminosilicate glass containing potassium and in case of calcareous fly ash, the by-product of lignite combustion in boiler furnaces at 1300°C, the amorphous phase is identified as a calcium-aluminosilicate glass. Performed studies showed that CaO content in glass phase influenced calcareous fly ash activity [6, 7]. The investigation indicated as well that the increase of calcium oxide content in glassy phase improved hydraulic activity of fly ash [1, 8, 9].

3. POZZOLANIC AND HYDRAULIC ACTIVITY OF CALCAREOUS FLY ASHES

The main part of investigation concerned activity of calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station being its most important property determining its usefulness as a main constituent of common cements. Activity (pozzolanic and hydraulic) of calcareous fly ash was examined according to PN-EN 197-1 and compressive strength of normative mortar prepared from fly ash characterized by a high level of fineness was designated as 1:3. The K_{28} and K_{90} activity indices were tested according to PN-EN 450-1 [10] by comparing compressive strength of binder's normative mortar containing mix of 25% of fly ash and 75% of reference cement CEM I with the compressive strength of normative mortar containing 100% of reference cement. Mentioned tests were supplemented by an investigation of calcareous fly ash hydration processes with a use of microcalorimetry and X-Ray diffraction methods. Initial stages of reaction were emphasized. XRD method with Rietveld analysis was used for determining quantitative phase composition of calcareous fly ash.

lotnego wapiennego w proporcji 75% do 25%, z wytrzymałością na ściskanie zaprawy normowej z cementu wzorcowego. Wymienione oznaczenia wskaźników aktywności popiołów uzupełniono badaniami procesu hydratacji popiołu lotnego wapiennego z podkreśleniem początkowych stadiów reakcji. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem mikrokalorymetrii różnicowej i dyfraktometrii rentgenowskiej XRD. W oznaczeniu składu ilościowego faz wchodzących w skład popiołów lotnych wapiennych zastosowano metodą XRD w połączeniu z analizą Rietvelde.

Jako potwierdzenie aktywności puzolanowej i hydraulicznej popiołów wapiennych zamieszczono wyniki badań wytrzymałościowych cementów z tym rodzajem popiołu. Badano wytrzymałość zapraw po upływie 2, 7, 28, 90, 180 i 360 dni, wykonanych z cementów: CEM II/A-W, CEM II/B-W oraz CEM IV/B-W, które zawierały odpowiednio 15%, 30% i 50% popiołu wapiennego. Badaniu poddano również zaprawę wykonaną z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M, zawierającą 30% dodatku mieszany z popiołu wapiennego w proporcji 1:1 z żużlem wielkopieczowym, popiołem krzemionkowym lub kamieniem wapiennym. Miara aktywności popiołów lotnych w procesie twardnienia cementów było porównanie przyrostów wytrzymałości cementów popiołowych z cementem odniesienia, tj. cementem portlandzkim CEM I.

4. MATERIAŁY DO BADAŃ

Przedmiotem badań i analizy aktywności były próby popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów, różniące się składem chemicznym i fazowym [3]. W Tabelicy 1 podano charakterystykę fizykochemiczną popiołów wytypowanych do badań. Skład fazowy popiołów zestawiono w Tabelicy 2, a skład fazy amorficznej zamieszczono w Tabelicy 3.

As a confirmation of both pozzolanic and hydraulic activity of calcareous fly ashes, strength results of cements containing this type of fly ash were presented. Compressive strength of mortars made of fly ash cements was tested after 2, 7, 28, 90, 180 and 360 days. Tested mortars were made of: CEM II/A-W, CEM II/B-W and CEM IV/B-W, containing 15%, 30% and 50% of calcareous fly ash respectively. A mortar made of Portland multicomponent cements CEM II/B-M, containing 30% of calcareous fly ash mix in 1:1 proportion with ground granulated blast furnace slag, siliceous fly ash or limestone, was also submitted to examination. The influence of calcareous fly activity on cement hardening was based on a comparison of strength development of cements containing calcareous fly ash and reference Portland cement CEM I.

4. TESTED MATERIALS

Specimens of calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station, which displayed different chemical and phase composition [3], were the subject of investigation and activity analysis. Physical and chemical properties of fly ashes are given in Table 1. Phase composition of fly ashes and composition of its amorphous phase are presented in Table 2 and 3 respectively.

Table 1. Chemical composition of calcareous fly ashes
Tabelica 1. Skład chemiczny popiołów lotnych wapiennych

Fly ash Popiół lotny	Content / Zawartość [% (m/m)]											
	Loss on ignition Straty prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O _e ^{*)}	SO ₃	SiO ₂ reactive/reaktywny	CaO _{reactive/reaktywny}	CaO _{free/wolny}	Finess Miałkość
1	2.6	33.5	19.2	5.4	31.2	1.8	0.38	4.3	25.9	28.5	3.4	36.4
2	3.4	35.4	21.9	6.1	25.6	1.5	0.25	4.2	22.1	21.5	1.2	35.4
3	1.8	40.2	24.0	5.9	22.4	1.3	0.28	2.5	33.8	20.9	1.5	55.6
4	2.7	45.2	20.8	4.6	20.6	1.5	0.36	2.5	38.5	19.2	1.2	57.2
5	2.1	40.9	19.0	4.3	26.0	1.7	0.22	3.9	35.3	23.4	1.1	46.3
6	2.7	47.4	20.5	4.5	19.1	1.5	0.21	2.3	33.5	17.7	1.0	59.2

Remark / Uwaga
*) Na₂O_e = Na₂O + 0,658K₂O

Table 2. Quantitative phase composition of calcareous fly ashes [4]
 Tablica 2. Ilościowy skład fazowy popiołów lotnych wapiennych [4]

Component / Składnik	Content / Zawartość [% m/m]		
	Calcareous fly ash batch number / Numer partii popiołu lotnego wapiennego		
	1	4	5
Amorphous phase / Składnik amorficzny	30.6	48.6	64.4
Quartz / Kwarc SiO_2	11.6	16.8	6.3
Belite / Belit $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	11.9	4.0	1.9
Gehlenite / Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	10.5	5.6	6.8
Anorthite / Anortyt $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	8.9	11.1	5.9
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	6.4	2.4	1.6
Anhydrit / Anhydrite CaSO_4	5.5	3.9	1.8
Free lime / Wolne wapno CaO	5.0	1.6	1.2
Mullite / Mullit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	2.3	4.4	5.6
Häüyne $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$	2.3	1.1	–
Hematite / Hematyt Fe_2O_3	1.7	–	1.2
Brownmilleryt $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1.3	–	2.0
Ye'elimit $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$	0.5	0.1	0.3
Magnetite / Magnetyt Fe_3O_4	0.4	–	1.0
Periclase / Peryklaz MgO	0.3	0.4	–

Table 3. Composition of amorphous phase [8, 9]
 Tablica 3. Skład fazy amorficznej [8, 9]

Component / Składnik	Content / Zawartość [% (m/m)]		
	Calcareous fly ash / Popiół lotny wapienny		
	A	B	C
CaO	28	27	26
SiO_2	44	43	42
Al_2O_3	21	23	22
Fe_2O_3	5	5	5
SO_3	1	1	1

Cementy z udziałem popiołu lotnego wapiennego do oceny aktywności popiołu wykonano:

- poprzez homogenizację w laboratorium cementu wzorcowego CEM I z badanym popiołem lotnym (zarówno nieuzdatnionym, jak i zmielonym),
- poprzez produkcję w kulowym młynku laboratoryjnym metodą wspólnego przemiału składników. Stosowano klinkier portlandzki, wstępnie domielony

Cements containing calcareous fly ashes were prepared to the evaluation of their activity using the following methods:

- laboratory homogenization of reference cement CEM I and calcareous fly ash (both not activated and ground),
- intergrinding of constituents in laboratory ball mill. Ordinary Portland cement clinker containing: 60% C_3S , 16% C_2S , 9% C_3A and 9% C_4AF , initially

do powierzchni właściwej 2500 cm²/g, o udziale faz: 60% C₃S, 16% C₂S, 9% C₃A oraz 9% C₄AF. Stosowano popioły W i V, zmielony żużel i wapień. Dodatek regulatora czasu wiązania gipsu zapewniał stałą zawartość SO₃ w cementach, tj. 3,15% masy. Cementy mielono do stałej powierzchni około 4200 cm²/g.

ground to 2500 cm²/g was used. Calcareous and siliceous fly ashes as well as ground granulated blast furnace slag and limestone were used as well. Gypsum addition was supposed to ensure constant content of SO₃ in cement, i.e. 3.15% of the mass. All cements were ground to constant specific surface area of 4200 cm²/g.

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki oznaczeń wytrzymałości na ściskanie i wskaźników aktywności pucolanowej K_{28} i K_{90} [10] zestawiono w Tablicy 4. Na Rys. 1 i 2 porównano szybkość narastania wytrzymałości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego.

Table 4. Activity indices of calcareous fly ashes
Tablica 4. Wskaźniki aktywności popiołów lotnych wapiennych

Fly ash Popiół lotny	Compressive strength of fly ash mortar Wytrzymałość na ściskanie zaprawy popiołowej [MPa] ^{*)}	Activity indices / Wskaźniki aktywności [%] ^{**)}			
		Not activated / Nieuzdatniony		Ground / Domielony ^{***)}	
		K_{28}	K_{90}	K_{28}	K_{90}
1	3.8	107	115	108	115
2	1.9	120	116	122	119
3	2.0	98	106	106	114
4	4.3	92	97	105	112
5	4.1	99	111	100	116
6	2.0	73	82	104	109

Remarks / Uwagi
^{*)} according to / według / PN-EN 197-1
^{**)} according to / według PN-EN 450-1
^{***)} fineness / mialkość 20%

Zestawione w Tablicy 4 dane potwierdzają właściwości pucolanowe i hydrauliczne popiołów lotnych wapiennych, które w przypadku zaprawy popiołowej 1:3 wykazują po 28 dniach twardnienia wytrzymałość w granicach 1,9 - 4,3 MPa. Bardzo dobrą aktywność popiołu wapiennego potwierdzają wskaźniki aktywności K_{28} i K_{90} , zdecydowanie korzystniejsze od popiołów krzemionkowych [1]. Rolę aktywności popiołów lotnych wapiennych w kształtowaniu właściwości mechanicznych cementów potwierdzają także krzywe przyrostu wytrzymałości cementów z dodatkiem popiołu wapiennego (Rys. 1 i 2). Przy korzystnych wytrzymałościach wczesnych, po dwóch dniach twardnienia cementów z popiołem wapiennym, dynamika przyrostu wytrzymałości po długim okresie dojrzewania jest zdecydowanie wyższa od wzorcowego cementu

5. TEST RESULTS AND DISCUSSION

The results of compressive strength and pozzolanic activity indices K_{28} and K_{90} [10] are presented in Table 4. The comparison of strength development of cements containing calcareous fly ash is presented in Fig. 1 and Fig. 2.

The data presented in Table 4 confirm pozzolanic and hydraulic properties of calcareous fly ashes. Fly ash 1:3 mortar achieves 1.9 - 4.3 MPa compressive strength after 28 days of hardening. K_{28} and K_{90} activity indices demonstrate very good calcareous fly ash activity and they are significantly higher than those of siliceous fly ashes [1]. Strength development curves of cements containing calcareous fly ash also confirm influence of calcareous fly ash activity on cements properties (Fig. 1 and Fig. 2). With advantageous initial strength after two days of hardening of cement with calcareous fly ash, the strength development is definitely better than in case of reference Portland cement CEM I. The compressive strength of cement containing 15% of calcareous fly ash achieves compressive strength of CEM I after 28 days of hardening, while cement with 30% of fly ash – after 70 days.

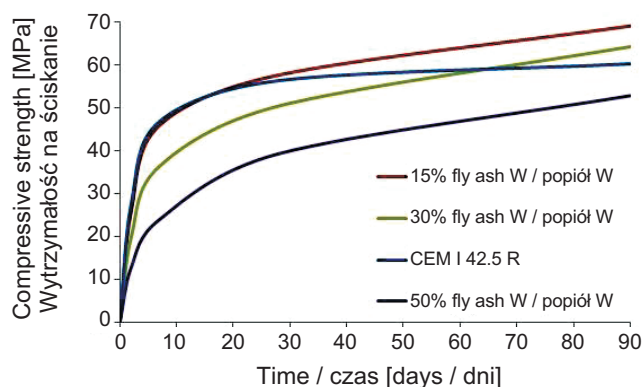


Fig. 1. Compressive strength of cements containing calcareous fly ash
Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie cementów z popiołem lotnym wapiennym

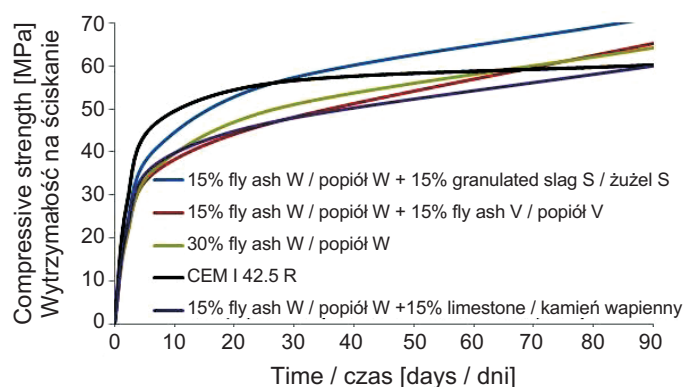


Fig. 2. Compressive strength of multicomponent cements containing calcareous fly ash (CEM II/B-M)
Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie cementów wieloskładnikowych z popiołem lotnym wapiennym (CEM II/B-M)

portlandzkiego CEM I. Wytrzymałość cementu zawierającego 15% popiołu lotnego wapiennego osiąga wytrzymałość cementu CEM I już po 28 dniach twardnienia, natomiast cementu z dodatkiem 30% popiołu po 70 dniach.

Analizując wyniki badań cementów portlandzkich wieloskładnikowych (Rys. 2) można zauważyć duży efekt synergii pomiędzy oddziaływaniem popiołu lotnego wapiennego z żużlem wielkopieczowym. Zjawisko to obserwowane jest również w przypadku mieszaniny granulowanego żużla wielkopieczowego z popiołem lotnym krzemionkowym [11].

Uwzględniając omówione właściwości puzolanowe i hydrauliczne popiołów lotnych wapiennych, podjęto próbę określenia czynników kształtujących dużą aktywność badanych popiołów. W pierwszej kolejności, wykorzystując wyniki oznaczeń reprezentatywnej grupy próbek, określono zależności pomiędzy wytrzymałością zaprawy popiołowej i wskaźnikiem aktywności K_{90} a zawartością podstawowych tlenków. Linie regresji zawartości SiO_2 oraz CaO przedstawione na Rys. 3 i 4 z podaniem współczynników korelacji R^2 , wykazują jednoznacznie brak zależności pomiędzy składem chemicznym a aktywnością popiołów.

Czynnikami, z którymi należy wiązać aktywność puzolanową i hydrauliczną popiołów lotnych wapiennych jest skład fazowy, tj. zawartość faz krystalicznych i fazy amorficznej, w tym skład jakościowy fazy amorficznej. Właściwości hydrauliczne popiołów wapiennych kształtują, w głównej mierze, zawartość faz charakterystycznych klinkieru portlandzkiego (Tabl. 2). Suma zawartości belitu, C_3A , C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$, C_{12}A_7 oraz wolnego wapna i anhydrytu,

Analyzing the results of Portland multicomponent cements (Fig. 2), synergy effect between calcareous fly ash and granulated blast furnace slag can be noticed. The same effect is observed in case of a mix of granulated blast furnace slag with siliceous fly ash [11].

During an analysis of the mentioned pozzolanic and hydraulic properties of calcareous fly ashes an attempt was made to define factors influencing their high activity. Firstly, the relationship between compressive strength of fly ash mortar, K_{90} activity index and content of main oxides was established on the basis of results of a representative calcareous fly ash specimens' group. Regression lines with R^2 coefficient of SiO_2 and CaO contents, shown in Fig. 3 and Fig. 4, definitely confirm a lack of correlation between chemical composition and fly ashes activity.

Phase composition, i.e. content of crystalline phases and amorphous phase, including qualitative amorphous phase composition, are the factors which should be connected with pozzolanic and hydraulic calcareous fly ash activity. Hydraulic properties of calcareous fly ash are mainly determined by minerals characteristic of Portland clinker (Table 2). The sum of belite, C_3A , C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$, C_{12}A_7 , free lime and anhydrite, i.e. phases which take part in hydration process, reaches even 30%. Contribution of reactive CaO and gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (which can be potentially source of Al_2O_3) to a hydration process should also be taken under consideration. Significance of the mentioned constituents in both hydration process and hardening of calcareous fly ash is noticeable in the investigation of heat of hydration and hydration products.

tj. faz biorących udział w procesie hydratacji, osiąga nawet 30%. Nie należy wykluczać w procesach hydratacji udziału reaktywnego CaO oraz gehlenitu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, który może potencjalnie stanowić źródło Al_2O_3 . Znaczenie wymienionych składników w procesie hydratacji i twardnienia popiołów lotnych wapiennych widoczne jest w badaniu ciepła hydratacji oraz produktów hydratacji.

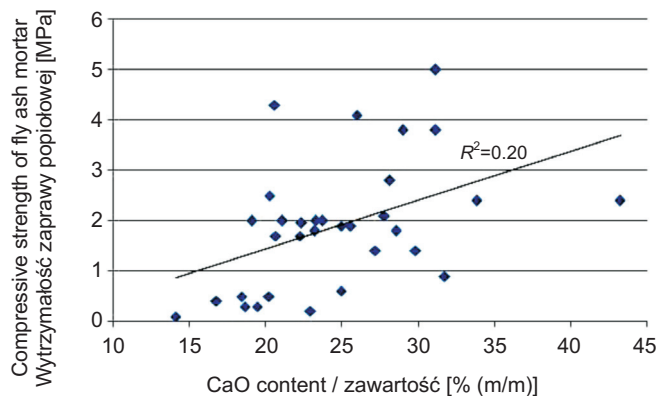


Fig. 3. Relationship between compressive strength of fly ash mortar and CaO content in calcareous fly ash
Rys. 3. Zależność pomiędzy wytrzymałością zaprawy popiołowej a zawartością CaO w popiele lotnym wapiennym

Na Rys. 5 i 6 przedstawiono szybkość wydzielania ciepła w procesie hydratacji popiołu lotnego wapiennego w przypadku zaczynu o $w/p = 0,4$ w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I. Krzywe różniczkowe wydzielania ciepła popiołu i cementu, zarejestrowane do trzech dni hydratacji, wykazują dwa maksima szybkości wydzielania ciepła, różniące się jednakże intensywnością i czasem ich występowania. Okres indukcji cementu wynosi około 4 godziny, a popiołu 32 godziny. Moc cieplna drugiego efektu po indukcji wynosi $30 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$ w przypadku cementu, a $4 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$ w przypadku popiołu (Rys. 5).

Zwraca uwagę wyjątkowo duża moc cieplna pierwszego efektu (po kilku minutach hydratacji), zarejestrowana w przypadku popiołu wapiennego (Rys. 6), która wynosi ponad $300 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$. Moc cieplna cementu w tym początkowym okresie, tj. przed okresem indukcji, wynosi $90 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$. Na tak dużą wartość mocy cieplnej popiołu wapiennego wpływa duże ciepło zwilżania związane z obecnością w popiołach niespalonego węgla w formie zbliżonej do węgla aktywnego.

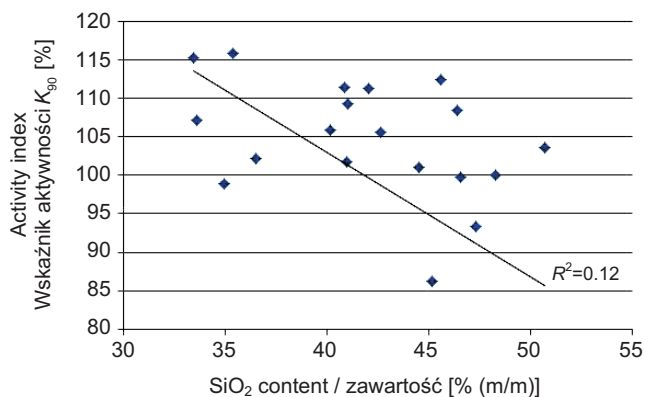


Fig. 4. Relationship between activity index K_{90} and SiO_2 content in calcareous fly ash
Rys. 4. Zależność pomiędzy wskaźnikiem aktywności K_{90} a zawartością SiO_2 w popiele lotnym wapiennym

Comparison of heat of calcareous fly ash hydration speed with Portland cement CEM I (paste $w/p = 0,4$) is presented in Fig. 5 and 6. Differential heat of hydration curves of fly ash and cement, registered up to third day of hydration, show two maximum values of the heat of hydration speed, representing however different intensity and time of appearance. The induction period of cement is around 4 hours and in case of fly ash – 32 hours. Heat power of second effect after induction period reaches $30 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$ for cements and $4 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$ for fly ash (Fig. 5).

High heat power, i.e. over $300 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$ of calcareous fly ash first effect (after several minutes of hydration) should be noticed (Fig. 6). In the initial time, before induction period, heat power of cement reaches $90 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$. High heat of wetting connected with presence of unburnt carbon in calcareous fly ash in a similar form to active carbon, influences high heat power of calcareous fly ash. The high heat power of fly ash in pre-induction period is also related to heat of hydration of free lime and anhydrite, as well as to rapid hydration process of hydraulic phases; C_{12}A_7 , C_3A , and $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ with ettringite formation. It was confirmed by determination of hydration products after initial hours.

High amounts of ettringite were identified after 10 minutes of hydration reaching its maximum content after one day (Fig. 7). Characteristic lines of free lime, anhydrite and $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ were consequently decreasing in this period. Mentioned phases were substrata of reaction of ettringite formation in initial period, i.e. before the induction period (Fig. 8).

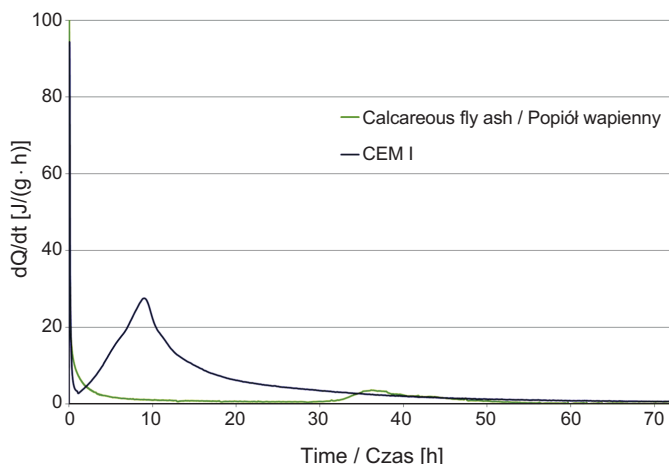


Fig. 5. The rate of heat release of calcareous fly ash and Portland cement CEM I up to the third day of hydration
Rys. 5. Szybkość wydzielania ciepła popiołu lotnego wapiennego i cementu CEM I do 3 dnia hydratacji

Wysoką moc cieplną popiołów w okresie przedindukcyjnym kształtują ponadto: ciepło hydratacji wolnego wapna, anhydrytu oraz gwałtowny proces hydratacji faz hydraulicznych; glinianów wapiennych $C_{12}A_7$, C_3A oraz siarczano-glinianu wapiennego $C_4A_3\hat{S}$ z utworzeniem ettringitu. Potwierdzają to wyniki badań produktów hydratacji w pierwszych godzinach uwodnienia. Znaczne ilości ettringitu identyfikuje się już po 10 minutach hydratacji przy maksimum zawartości po 1 dniu (Rys. 7). W okresie tym obserwuje się zanik linii charakterystycznych wolnego wapna, anhydrytu i $C_4A_3\hat{S}$, faz stanowiących substraty reakcji powstawania ettringitu w okresie początkowym, tj. przed okresem indukcji (Rys. 8).

Opisane zależności procesu hydratacji popiołu lotnego wapiennego w pierwszych minutach mogą tłumaczyć cechy cementów z tym popiołem w zakresie właściwości reologicznych, tj. podwyższoną wodożądność, gorszą konsystencję i jej szybką utratę w czasie [12]. Podwyższona reaktywność faz aktywnych hydraulicznie, wynikająca z niskiej temperatury ich syntezy w kotle ($1300^{\circ}C$ - $1350^{\circ}C$), kształtuje z kolei korzystne współczynniki aktywności popiołu K_{28} i K_{90} oraz bardzo dobre wytrzymałości cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego [13].

Analizując czynniki kształtujące korzystną aktywność badanych popiołów wapiennych, należy brać pod uwagę także ilość i skład jakościowy fazy amorficznej w tych popiołach. Fazę amorficzną stanowi głównie faza szklista krzemoglinowo-wapniowa [1]. W badanych popiołach zawartość tej fazy waha się od 30 do 60% (Tabl. 2).

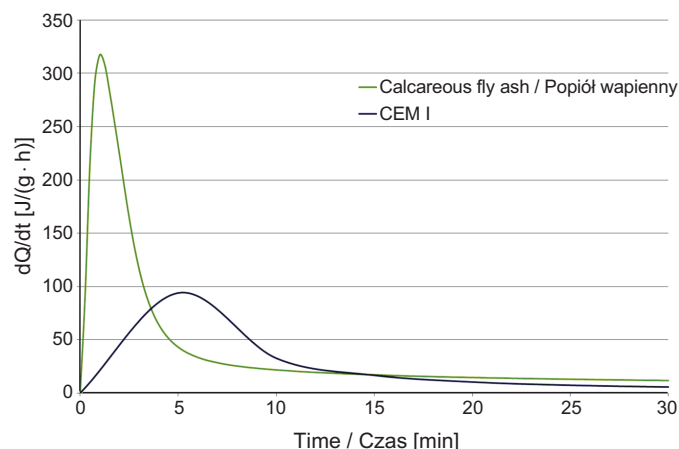


Fig. 6. The rate of heat release during the first 30 minutes of calcareous fly ash and Portland cement CEM I hydration
Rys. 6. Szybkość wydzielania ciepła w pierwszych 30 minutach hydratacji popiołu lotnego wapiennego i cementu portlandzkiego CEM I

Described relationships of calcareous fly ash hydration in the first minutes can constitute an explanation of rheological properties of cements containing calcareous fly ash, i.e. increased water demand, low consistency and its fast loss in time [12]. Increased reactivity of hydraulically active phases, a result of their synthesis at low temperatures in boiler ($1300^{\circ}C$ - $1350^{\circ}C$), creates advantageous K_{28} and K_{90} activity indexes as well as very good strength of cements containing calcareous fly ash [13].

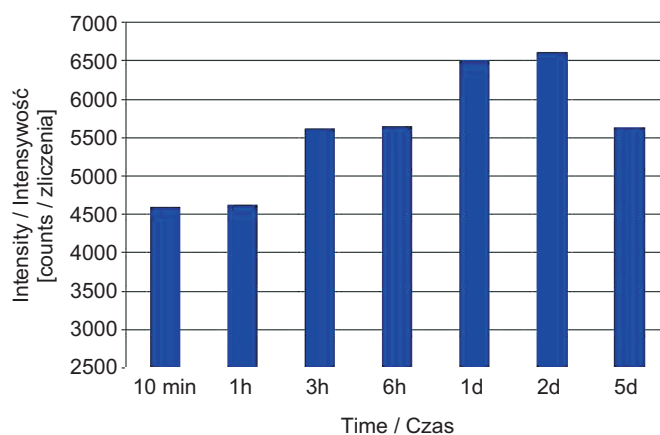


Fig. 7. The intensity changes of main ettringite peak ($2\theta = 9.09$; $d = 9.72\text{\AA}$) with hydration time of calcareous fly ash
Rys. 7. Zmiany intensywności głównego refleksu ettringitu ($2\theta = 9.09$; $d = 9.72\text{\AA}$) wraz z czasem hydratacji popiołu lotnego wapiennego

Takie różnice w zawartości fazy szklistej w popiele wynikają z warunków spalania i jakości części mineralnej węgla brunatnego, kształtujących punkty eutektyczne i skład oraz ilość fazy ciekłej tworzącej szkło. Bardzo wysokie wartości wskaźników K_{28} i K_{90} , niezależnie od zawartości fazy szklistej, można przypisać składowi chemicznemu fazy szklistej krzemoglinowapniowej [8, 9]. Zestawione w Tabelicy 3 oznaczenia składu tlenkowego fazy szklistej badanych popiołów wapiennych wykazały zbliżony skład chemiczny szkła z zawartością wapna 26-28% CaO. Według badań aktywności modelowych układów fazy szklistej krzemoglinowapniowej, najkorzystniejsze wartości aktywności uzyskiwano przy zawartości tlenku wapniowego powyżej 25% [6, 7]. W świetle cytowanych badań charakterystyka popiołów lotnych wapiennych uzasadnia i potwierdza odpowiednie właściwości spoiwotwórcze popiołu lotnego wapiennego.

6. WNIOSKI

Przedstawione i omówione w artykule wyniki badań stanowią podsumowanie programu badawczego w zakresie oceny właściwości pucolanowych i hydraulicznych krajowych popiołów lotnych wapiennych, ubocznego produktu spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów. Stwierdzono, że ten rodzaj popiołu lotnego charakteryzuje się bardzo korzystnymi właściwościami pucolanowymi i hydraulicznymi, co było podstawą określenia warunków technologicznych produkcji cementów powszechnego użytku z popiołem lotnym wapiennym [4]. Bardzo korzystne wskaźniki aktywności popiołu lotnego wapiennego, zdecydowanie korzystniejsze od popiołów lotnych krzemionkowych, należy wiązać ze składem chemicznym i fazowym, jak również z ilością oraz składem fazy szklistej. Właściwości hydrauliczne popiołów lotnych należy wiązać z udziałem reaktywnych faz glinianowych i ich hydratacją, wraz z utworzeniem znacznych ilości ettringitu w początkowym okresie twardnienia. Bardzo wysoki wskaźnik aktywności hydraulicznej i pucolanowej po długim okresie hydratacji i twardnienia wiąże się z obecnością faz hydraulicznych, głównie krzemianu dwuwapniowego i gehlenitu, oraz z reaktywnością fazy szklistej. Charakterystyczny rodzaj szkła w składzie popiołu, bogatego w tlenek wapnia, wpływa na bardzo wysoką aktywność popiołów lotnych wapiennych.

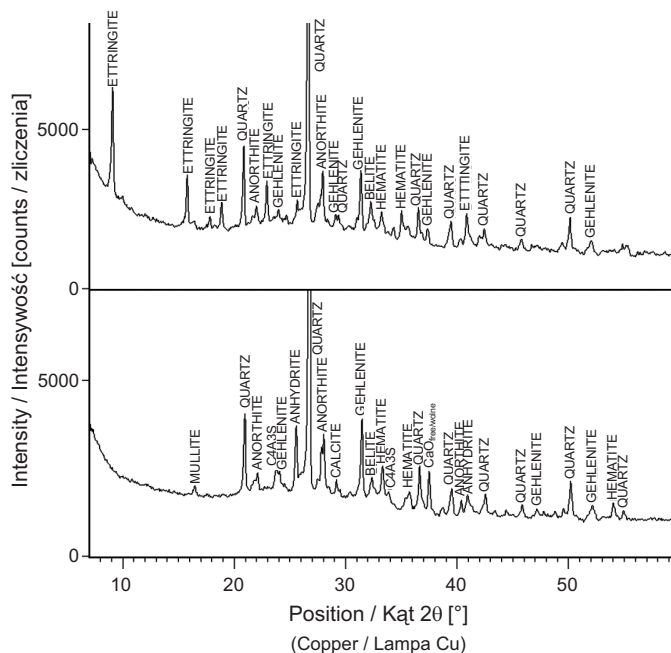


Fig. 8. XRD pattern of calcareous fly ash sample no. 6 (bottom) and after 1 day of hydration (top)

Rys. 8. Dyfraktogram próbki numer 6 popiołu lotnego wapiennego (dół) oraz po 1 dniu hydratacji (góra)

Analyzing the factors influencing beneficial activity of tested calcareous fly ash, content and qualitative composition of amorphous phase in this fly ash also should be taken under consideration. The amorphous phase is mainly identified as a calcium-alumino-silicate glassy phase [1] and its content varies from 30 up to 60% (Table 2).

Such differences of glassy phase content in fly ashes are connected with conditions of combustion and mineral constituents of coal which are responsible for creation of eutectic points, composition and quantity of liquid phase that creates glass. Very high K_{28} and K_{90} indices, independently from glassy phase content, may be related to chemical composition of calcium-alumino-silicate glassy phase [8, 9]. The results presented in Table 3 confirmed similar chemical composition of glass, which contains 26-28% of CaO. Activity investigation on models of calcium-alumino-silicate glassy phase indicated that the most advantageous results are obtained when content of calcium oxide exceeds 25% [6, 7]. In view of mentioned investigation, the characteristics of calcareous fly ash from Bełchatów Power Station justifies and confirms its good properties regarding usefulness for production of binders.

NFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, w projekcie nr POIG.01.01.02-24-005/09 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Giergiczny Z.*: Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Monografia 325. Politechnika Krakowska, Kraków, 2007
- [2] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [3] Raport z zadania 2 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu. Kraków, 2010, www.smconcrete.polsl.pl
- [4] Raport z zadania 3 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Możliwości aktywacji fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych, Gliwice-Kraków, 2011, www.smconcrete.polsl.pl
- [5] *Giergiczny 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*. Praca zbiorowa, 2010, 186 - 200
- [6] *Enders M.*: Microanalytical characterization (AEM) of glassy spheres and anhydrite from a high-calcium lignite fly ash from Germany. *Cement and Concrete Research*, **25**, 1995, 1369 - 1377
- [7] *Enders M.*: The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany. *Cement and Concrete Research*, **26**, 1996, 243 - 251
- [8] *Ostrowski M.*: Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, **8**, 2011, 136 - 150
- [9] *Ostrowski M., Gawlicki M.*: Aktywność wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów jako składnikacementów powszechnego użytku. *Prace Instytutu Ceramiki Materiałów Budowlanych*, **11**, 2012, 66 - 75
- [10] PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności

6. CONCLUSIONS

The results presented and discussed in the paper are a summary of research program concerning evaluation of both pozzolanic and hydraulic properties of domestic calcareous fly ash, the by-product of lignite combustion in Bełchatów Power Station. It was found that this kind of fly ash is characterized by advantageous pozzolanic and hydraulic properties. On this basis technological conditions of production of common cements with calcareous fly ash from Bełchatów Power Station were recommended [4]. Beneficial pozzolanic and hydraulic activity of calcareous fly ashes, significantly better than those of siliceous fly ashes, should be related to chemical and phase composition, as well as to content and composition of glassy phase. Hydraulic properties of these fly ashes should be related to reactive aluminate phases and their hydration, and also with formation of ettringite in the initial phase of hydration. Very high hydraulic and pozzolanic activity index after long time of hydration and hardening process is connected with hydraulic phases, mainly belite and gehlenite, as well as with reactivity of glassy phase. Characteristic kind of glass in the fly ash composition, rich in calcium oxide, influences very high activity of this fly ash, what is well documented in the conducted investigation.

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”.

- [11] *Giergiczny Z., Garbacik A., Drozd W.*: Synergic effect of non-clinker constituents in Portland composite cements. 13th International Conference on the Chemistry of Cement, Madrid, 2011, CD
- [12] *Ponikiewski T., Gołaszewski J.*: Kształtowanie samozaęszczalności mieszanek betonowych na bazie cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Cement Wapno Beton*, **79**, 4, 2012, 233 - 242
- [13] *Giergiczny Z., Garbacik A.*: Właściwości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Cement Wapno Beton*, **79**, 4, 2012, 217 - 223