

EWELINA TKACZEWSKA¹⁾

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH RÓŻNE FRAKCJE ZIARNOWE KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

STRESZCZENIE. Artykuł analizuje możliwość zastosowania w technologii cementu różnych frakcji ziarnowych popiołów lotnych. W badaniach zastosowano krzemionkowe popioły lotne z węgla kamiennego z trzech sekcji odpylania elektrofiltru. Z partii materiału, pobranej z każdej sekcji elektrofiltru, wyodrębniono dwie frakcje ziarnowe popiołów, tj. $0 \div 16$ i $16 \div 32$ μm . Ocenę wpływu tych frakcji popiołów na właściwości cementu oparto o wyniki badań ilości ciepła i kinetyki jego wydzielania w początkowym okresie hydratacji, zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$, stopnia hydratacji alitu (C_3S) oraz czasu wiązania, wytrzymałości na ściskanie, mikrostruktury i odporności na korozję siarczanową. Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano dla cementu zawierającego frakcję $0 \div 16$ μm popiołów z 3 sekcji. Popioły te pozwalają otrzymać cement CEM II/A-V 52,5N i CEM IV/A-V 42,5R. Po 2 latach, przy 40 % dodatku tych popiołów, ekspansja zaprawy jest 20-krotnie niższa niż zaprawy z cementu portlandzkiego, a jej wytrzymałość kształtuje się na poziomie 88,5 MPa.

1. WSTĘP

Popioły lotne są ubocznym produktem spalania węgla, stosowanym jako składnik spoiw cementowych i dodatek mineralny do betonu. Popioły lotne powstają w wyniku elektrostatycznego i/lub mechanicznego wydzielania z gazów spalinowych cząstek

¹⁾ dr inż. – Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki na AGH w Krakowie

stałych będących pozostałością substancji nieorganicznej i organicznej zawartej w spalonym węglu. Norma PN-EN 197-1 dzieli popioły lotne na krzemionkowe i wapienne. Popioły lotne krzemionkowe powstają w trakcie spalania węgla kamiennego, natomiast popioły lotne o dużej zawartości związków wapnia – w trakcie spalania węgla brunatnego. Pierwsze wykazują właściwości pucolanowe, składając się zasadniczo z reaktywnego dwutlenku krzemu (SiO_2) i reaktywnego tlenku glinu (Al_2O_3), natomiast drugie mogą wykazywać dodatkowo właściwości hydrauliczne, zawierając w swoim składzie przede wszystkim reaktywny tlenek wapnia (CaO), reaktywny dwutlenek krzemu (SiO_2) i reaktywny tlenek glinu (Al_2O_3).

Właściwością popiołów, która decyduje o ich zastosowaniu w cemencie i betonie, jest aktywność pucolanowa, tj. zdolność wiązania, w temperaturze pokojowej i w obecności wody, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z utworzeniem związków o właściwościach hydraulicznych (C-S-H) i o mniejszym stosunku molowym CaO/SiO_2 w C-S-H w porównaniu z cementem portlandzkim [1]. Związkami powstającymi w wyniku reakcji pucolanowej są również uwodnione gliniany wapnia (C_4AH_{13} , C_2AH_8) oraz uwodnione glinokrzemiany wapnia typu hydrogehlenit (C_2ASH_8) i hydrogranaty ($\text{C}_3\text{AS}_3\text{-C}_3\text{AH}_6$).

Przeprowadzona analiza dotychczasowych danych literaturowych wskazuje, że o pucolanowości popiołów – obok składu chemicznego i fazowego – decyduje również ich mialkość, morfologia ziaren oraz czynniki przyspieszające przebieg reakcji pucolanowej. Aktywność pucolanowa popiołów rośnie z udziałem frakcji o uziarnieniu poniżej $30\ \mu\text{m}$ [2]. Pucolanowość jest tym wyższa, im większa jest zawartość reaktywnego SiO_2 [3, 4]. Przechodzenie jonów Si^{4+} i Al^{3+} ze szkła do roztworu przyspiesza wysokie pH [1]. Istotny jest także stosunek $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5]. Aktywność pucolanową popiołów determinuje struktura szkła [6 - 8].

Cementy z dodatkiem popiołów mają dłuższy czas wiązania [1, 9]. Charakterystyczną cechą takich cementów jest wolne narastanie wytrzymałości wczesnej, jednak z upływem czasu ich wytrzymałość jest zbliżona lub nawet wyższa od wytrzymałości cementu portlandzkiego tej samej klasy wytrzymałościowej [1, 9, 10]. Szybszy wzrost wytrzymałości cementu w czasie można osiągnąć dodając popioły o drobniejszym uziarnieniu [11 - 14]. Drobne frakcje popiołów cechują się wysoką aktywnością pucolanową, co przekłada się na znaczny przyrost ilości C-S-H w reakcji pucolanowej [13, 15 - 17]. Mikrostruktura zaczynu z dodatkiem drobnoziarnistych popiołów jest bardziej doszczelniona przez produkty reakcji pucolanowej i niehydratyzowane ziarna popiołów [9, 13, 18]. W obecności drobnych frakcji popiołów lotnych maleje średni rozmiar porów [18, 19].

Beton na bazie cementu popiołowego wykazuje wyższą odporność na korozję chemiczną [10, 20 - 23]. Związkami zaczynu cementowego najłatwiej ulegającymi korozji są $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i uwodnione gliniany wapnia. Reakcja pucolanowa, zachodząca w cemencie popiołowym powoduje zmniejszenie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powstałego w czasie hydratacji faz krzemianowych cementu. Zmniejszeniem udziału klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na rzecz popiołów lotnych ogranicza zawartość glinianu trójwapiennego C_3A , a tym samym ilość uwodnionych glinianów wapnia w zaczynie. Odporność korozyjna cementu popiołowego jest tym większa, im drobniejsze są popioły

i im wyższa jest ich aktywność pucolanowa [23]. Popioły ograniczają reakcje alkaliów z reaktywnymi składnikami kruszyw w betonie [24, 25], obniżają mrozoodporność betonu [26]. Dodatek popiołów lotnych w ilości nawet do 60 % w stosunku do masy cementu w betonie nie zmienia w sposób znaczący alkaliczności cieczy porowej, a tym samym nie obniża warunków pasywacji stali zbrojeniowej [27].

Dotychczas pojawiło się niewiele prac wykazujących, że przy zwiększonym udziale popiołów lotnych można otrzymać cementy klasy 52,5. Jednym z warunków otrzymywania takich cementów jest odpowiedni dobór ziarnowy popiołów. Wpływ popiołów na właściwości cementu to równoczesne oddziaływanie jego poszczególnych frakcji ziarnowych, z których najbardziej aktywną jest frakcja poniżej $45 \mu\text{m}$ [11]. Te drobne i bardziej amorficzne ziarna popiołów, ze względu na wysoką aktywność pucolanową, odpowiadają za wzrost wytrzymałości wczesnej cementu, natomiast grube ziarna popiołów zwiększają wytrzymałość cementu dopiero po dłuższym okresie czasu [28]. Mimo iż wielu autorów badało wpływ wielkości ziaren popiołów na właściwości cementu [9, 11, 12, 16 - 18] to jednak nie otrzymano cementu o wysokiej wytrzymałości wczesnej (2-dniowej) i wysokiej wytrzymałości normowej (28-dniowej) przy dodatku popiołów lotnych powyżej 40 %. Wielokrotne próby nie pozwoliły uzyskać cementu zawierającego 40 % (m/m) popiołów lotnych, którego wytrzymałość wczesna i normowa byłaby porównywalna do cementu portlandzkiego, bez konieczności domielenia tego cementu.

Proces odpylania popiołów lotnych w elektrowniach przebiega w trzech sekcjach elektrofiltru. Popioły te różnią się przede wszystkim stopniem uziarnienia i prawdopodobnie różnią się strukturą szkła. W pracy przedstawiono wyniki badań procesu hydratacji i właściwości cementów z dodatkiem dwóch frakcji ziarnowych $0 \div 16 \mu\text{m}$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$ krzemionkowych popiołów lotnych, wytrąconych z 1 i 3 sekcji elektrofiltru.

2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

2.1. UWAGI OGÓLNE

W badaniach zastosowano krzemionkowe popioły lotne z węgla kamiennego z różnych sekcji elektrofiltru. Popioły, oznaczone jako P1, P2 i P3, pochodziły odpowiednio z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru (licząc od strony paleniska kotła). Do wytworzenia cementów w laboratorium wykorzystano dwie frakcje – o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ (frakcja A) i $16 \div 32 \mu\text{m}$ (frakcja B), odsiane z próbek popiołów lotnych z 1 i 3 sekcji elektrofiltru. Zgodnie z przyjętą terminologią frakcje ziarnowe popiołów z 1 sekcji oznaczono jako P1A i P1B, natomiast popiołów z 3 sekcji – jako P3A i P3B.

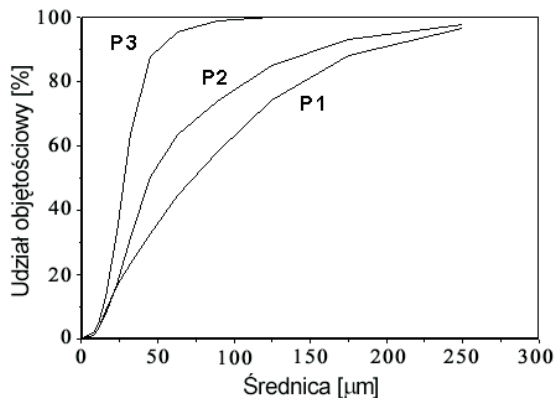
2.2. CHARAKTERYSTYKA POPIOŁÓW LOTNYCH Z POSZCZEGÓLNYCH SEKCJI ELEKTROFILTRU

Wyniki badań właściwości fizycznych popiołów lotnych zestawiono w tabelicy 1. Skład ziarnowy popiołów lotnych przedstawiono na rysunku 1. Popioły z kolejnej sekcji elektrofiltru wykazują wzrost miąższości. Udział frakcji o uziarnieniu poniżej 32 μm w popiołach P2 i P3 wzrasta w stosunku do popiołów P1, odpowiednio o 35,3 i 65,5 %, natomiast udział nadziarna (cząstki o średnicy powyżej 64 μm) maleje – odpowiednio o 3,6 i 47,5 %. Konsekwencją tego jest zmniejszenie średniej średnicy ziarna popiołów oraz wzrost ich powierzchni właściwej. Powierzchnia właściwa popiołów P2 i P3 jest wyższa niż popiołów P1, odpowiednio o 29,4 i 41,2 %. Gęstość popiołów jest porównywalna i wzrasta od 2160 kg/m^3 dla popiołów P1 do 2350 kg/m^3 dla popiołów P3.

Tablica 1. Właściwości fizyczne popiołów lotnych: P1, P2 i P3 – popioły z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru

Table 1. Physical properties of fly ashes: P1, P2 and P3 – fly ashes from 1st, 2nd and 3rd hopper in electrostatic precipitator system

Popioły lotne	Gęstość [kg/m^3]	Skład ziarnowy popiołów lotnych					d_{sr} [μm]	Pow. Blaine'a [m^2/kg]
		Udział frakcji ziarnowej [% (v/v)]						
		< 16 μm	16 ÷ 32 μm	< 32 μm	32 ÷ 64 μm	> 64 μm		
P1	2160	20,3	14,5	34,8	43,1	22,1	44,4	340
P2	2270	25,9	21,2	47,1	31,5	21,3	37,9	440
P3	2350	29,2	28,4	57,6	30,8	11,6	33,2	480



Rys.1. Skumulowany skład ziarnowy popiołów lotnych: P1, P2 i P3 – popioły z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru

Fig.1. Cumulative size distribution of fly ashes: P1, P2 and P3 – fly ashes from 1st, 2nd and 3rd hopper in electrostatic precipitator system

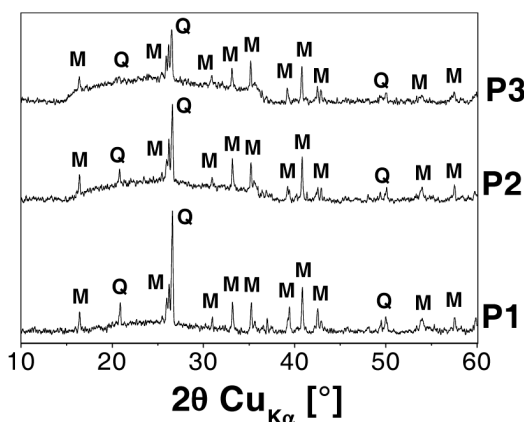
Wyniki badań składu chemicznego popiołów lotnych zestawiono w tablicy 2. Popioły lotne – niezależnie od sekcji elektrofiltru – spełniają wymagania normy PN-EN 450-1 pod względem sumarycznej zawartości SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 ($> 70\%$ (m/m)). Zawartość pozostałych składników chemicznych również nie przekracza wartości granicznych wymaganych przez tę normę. Porównując skład chemiczny popiołów z kolejnej sekcji elektrofiltru można zauważyć zmienność zawartości alkaliów, przy porównywalnej ilości pozostałych składników głównych (tabl. 2). Zawartość alkaliów, wyrażona jako Na_2O_e , wzrasta o 28,0 % w popiołach P2 i o 48,0 % w popiołach P3. Tak znaczny wzrost ilości alkaliów w popiołach lotnych z kolejnej sekcji elektrofiltru wiąże się prawdopodobnie ze zmianą struktury szkła popiołowego [6 - 8].

Tablica 2. Skład chemiczny popiołów lotnych: P1, P2 i P3 – popioły z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru

Table 2. Chemical composition of fly ashes: P1, P2 and P3 – fly ashes from 1st, 2nd and 3rd hopper in electrostatic precipitator system

Składnik chemiczny	Zawartość składnika chemicznego w popiołach lotnych [% (m/m)]		
	P1	P2	P3
Straty prażenia	0,7	0,9	P3
SiO_2	54,5	53,4	52,0
Al_2O_3	27,8	28,0	28,5
Fe_2O_3	7,1	7,3	7,5
CaO_{cal}	3,8	3,6	3,4
MgO	2,2	2,0	1,9
Na_2O	0,91	1,4	1,79
K_2O	2,41	2,73	2,91
Na_2O_e	2,5	3,2	3,70
SO_3_{cal}	0,6	0,7	0,9

Wyniki badań rentgenograficznych pokazują, że w składzie fazowym popiołów lotnych, obok szkła, występują dwa składniki krystaliczne: β -kwarc (SiO_2) i mullit (rys. 2). Zawartość szkła i kwarcu w popiołach zmienia się, mimo ich porównywalnego składu chemicznego. Wzrost intensywności tła ($22 \div 35^\circ 2\theta \text{ Cu}_{K\alpha}$) na dyfraktogramie XRD popiołów z kolejnej sekcji dowodzi o wzroście ilości szkła. Równoczesny spadek intensywności refleksu kwarcu ($20 \div 22^\circ 2\theta \text{ Cu}_{K\alpha}$) wskazuje na malejący udział kwarcu w tych popiołach. Zmiana proporcji udziału pomiędzy zawartością krystalicznego kwarcu a zawartością amorficznego SiO_2 w popiołach również sugeruje zmianę struktury szkła [6 - 8].



Rys.2. Dyfraktogram XRD popiołów lotnych, Q-kwarc, M-mullit: P1, P2 i P3 – popioły z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru

Fig.2. X-ray diffraction pattern of fly ashes, Q-quartz, M-mullite: P1, P2 and P3 – fly ashes from 1st, 2nd and 3rd hopper in electrostatic precipitator system

Wyniki oznaczeń aktywności pucolanowej popiołów zgodnie z normą ASTM C 379-65 dowodzą, że sumaryczna zawartość aktywnych składników ($\text{SiO}_{2\text{akt}}$ i $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$) w popiołach jest zróżnicowana i zmienia się w zależności od sekcji elektrofiltru (tabl. 3). Podstawowym czynnikiem kształtującym aktywność pucolanową popiołów jest czynnik fizyczny, tj. skład ziarnowy i powierzchnia właściwa. Sumaryczna zawartość aktywnych składników jest najniższa w popiołach P1, o 18,8 % wyższa w popiołach P2 i o 38,1 % wyższa w popiołach P3. O tak wysokiej aktywności pucolanowej popiołów P3 (27,2 % (m/m)) decyduje nie tylko miąższość i wyższa zawartość szkła, ale również wysoka zawartość alkaliów. Znacznie niższą aktywność pucolanową popiołów P1 (19,7 % (m/m)) należy wiązać głównie z ich grubszym uziarnieniem, mniejszym stopniem zeszklenia i prawdopodobnie z inną strukturą szkła [6 - 8].

Tablica 3. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych: P1, P2 i P3 – popioły z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru

Table 3. Pozzolanic activity of fly ashes: P1, P2 and P3 – fly ashes from 1st, 2nd and 3rd hopper in electrostatic precipitator system

Aktywny składnik chemiczny ^{*)}	Zawartość składnika chemicznego w popiołach lotnych [% (m/m)]		
	P1	P2	P3
$\text{SiO}_{2\text{akt}}$	11,3	13,6	15,9
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$	8,4	9,8	11,3
$\text{SiO}_{2\text{akt}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$	19,7	23,4	27,2

^{*)} oznaczono według ASTM C 379-65

2.3. CHARAKTERYSTYKA FRAKCJI ZIARNOWYCH 0 ÷ 16 i 16 ÷ 32 μm POPIOŁÓW LOTNYCH Z 1 i 3 SEKCJI ELEKTROFILTRU

Właściwości frakcji o uziarnieniu w zakresie 0 ÷ 16 i 16 ÷ 32 μm popiołów lotnych z 1 i 3 sekcji elektrofiltru zestawiono w tablicach 4 - 6 oraz na rysunkach 3 - 4.

Tablica 4. Właściwości fizyczne frakcji ziarnowych popiołów lotnych:
P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru,
A i B – frakcja ziarnowa 0 ÷ 16 i 16 ÷ 32 μm

Table 4. Physical properties of size fractions of fly ashes:
P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,
A and B – size fraction of 0 ÷ 16 and 16 ÷ 32 μm

Popioły lotne	Gęstość [kg/m^3]	Pow. Blaine'a [m^2/kg]
P1A	2430	570
P1B	2180	270
P3A	2510	750
P3B	2250	360

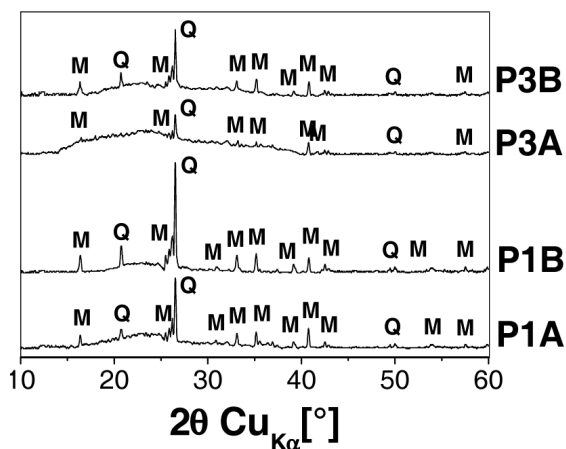
Tablica 5. Skład chemiczny frakcji ziarnowych popiołów lotnych:
P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru,
A i B – frakcja ziarnowa 0 ÷ 16 i 16 ÷ 32 μm

Table 5. Chemical composition of size fractions of fly ashes:
P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,
A and B – size fraction of 0 ÷ 16 and 16 ÷ 32 μm

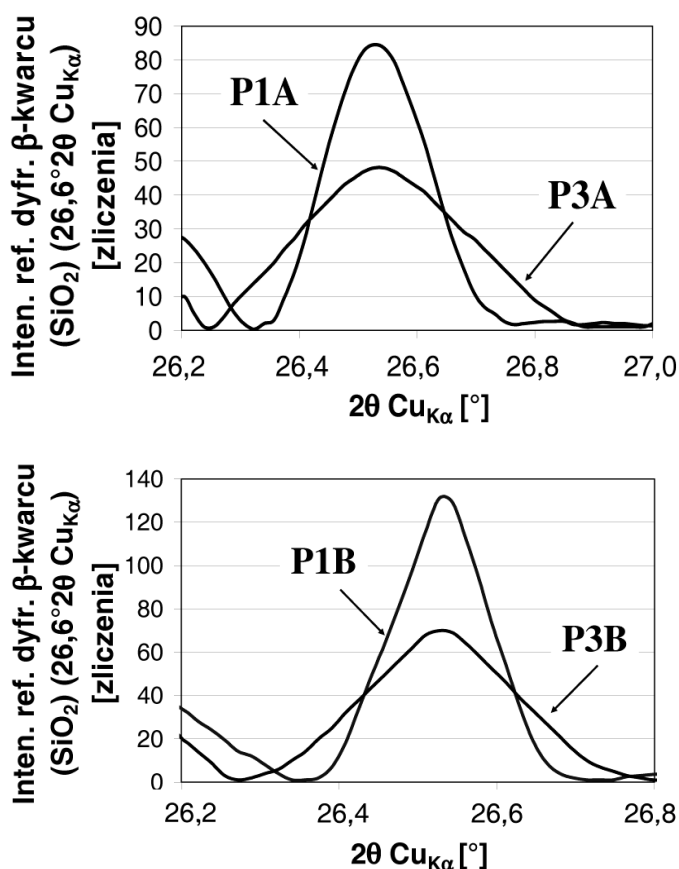
Składnik chemiczny	Zawartość składnika chemicznego w popiołach lotnych [% (m/m)]			
	P1A	P1B	P3A	P3B
Straty prażenia	0,7	0,4	1,6	1,0
SiO ₂	51,6	53,8	48,8	51,2
Al ₂ O ₃	29,0	28,3	29,8	29,3
Fe ₂ O ₃	6,7	6,5	7,1	6,8
CaO _{cat}	4,2	4,5	3,7	3,9
MgO	2,1	2,5	1,8	2,1
Na ₂ O	1,8	1,4	2,4	2,0
K ₂ O	2,9	1,9	3,6	2,7
Na ₂ O _e	3,7	2,7	4,8	3,8
SO _{3cat}	0,8	0,7	1,2	1,0

Z danych przedstawionych w tabelicy 4 wynika, że ta sama frakcja ziarnowa popiołów, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, ma większą powierzchnię właściwą. Powierzchnia właściwa popiołów P3A jest o 31,6 % wyższa niż popiołów P1A, co wynika z większego udziału frakcji ziarnowej mniejszej od 10 μm w popiołach P3A. Frakcja popiołów o grubszym uziarnieniu wykazuje mniejszą powierzchnię właściwą. Różnica wielkości powierzchni właściwej popiołów P3B i P1B sięga 33,3 %.

Wyniki analizy składu chemicznego poszczególnych frakcji ziarnowych popiołów lotnych zestawiono w tabelicy 5. Skład chemiczny tej samej frakcji ziarnowej popiołów – niezależnie od sekcji elektrofiltru – wykazuje dużą zmienność zawartości alkaliów, przy porównywalnej ilości pozostałych składników głównych. Wszystkie frakcje ziarnowe popiołów spełniają wymagania normy PN-EN 450-1 pod względem sumarycznej zawartości SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 (> 70 % (m/m)). Zawartość pozostałych składników chemicznych nie przekracza ustalonych przez tę normę dopuszczalnych granic zawartości. Dla tej samej frakcji popiołów, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, ilość alkaliów – wyrażona jako Na_2O_e – wyraźnie wzrasta, osiągając wartość 4,8 % (m/m) dla popiołów P3A. Różnica zawartości alkaliów wynosi 29,7 % w przypadku popiołów P1A i P3A. Frakcja popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ wykazuje mniejszą zawartość alkaliów. Różnica zawartości alkaliów wynosi 40,7 % dla popiołów P1B i P3B. Tak znaczne zmiany koncentracji alkaliów dla tej samej frakcji ziarnowej popiołów, ale z różnej sekcji elektrofiltru, wskazują na zmianę struktury szkła, potwierdzoną badaniami IR, MAS-NMR i DTA/DSC [7, 8]. Wyniki tych badań dowodzą, że ta sama frakcja ziarnowa popiołów, ale wychodząca z kolejnej sekcji elektrofiltru wykazuje niższy stopień polimeryzacji anionów szklotwórczych $[\text{SiO}_4]^{4-}$ w szkłe, czego konsekwencją jest wzrost aktywności szkła.



Rys.3. Dyfraktogram XRD frakcji ziarnowych popiołów lotnych, Q-kwarc, M-mullit: P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$
 Fig.3. X-ray diffraction pattern of size fractions of fly ashes, Q-quartz, M-mullite: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$



Rys.4. Intensywność refleksu dyfrakcyjnego kwarcu ($26,6^{\circ}2\theta \text{ Cu}_{K\alpha}$) na dyfraktogramach XRD frakcji ziarnowych popiołów lotnych:

P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Fig.4. Intensity of quartz peak ($26,6^{\circ}2\theta \text{ Cu}_{K\alpha}$) on X-ray diffraction patterns of size fractions of fly ashes:
P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,
A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Wyniki analizy rentgenograficznej wskazują, że w składzie fazowym poszczególnych frakcji ziarnowych popiołów lotnych występują dwa składniki krystaliczne: β -kwarc (SiO_2) i mullit (rys. 3). Mimo porównywalnego składu chemicznego tej samej frakcji ziarnowej popiołów, udział szkła i kwarcu nie jest stabilny i zmienia się w zależności od sekcji elektrofiltru. Popioły o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ dają refleks kwarcu o mniejszej intensywności, co świadczy o mniejszym udziale kwarcu w tych popiołach (rys. 4). Najmniejszą intensywność refleksu kwarcu, a tym samym najmniejszy udział tego składnika krystalicznego, wykazują popioły P3A. Równocześnie największa szerokość tego refleksu dowodzi o najmniejszej wielkości krystalitów w popiołach

P3A. Ze wzrostem uziarnienia popiołów, udział kwarcu wzrasta. Największą ilość kwarcu notuje się dla popiołów P1B (rys.4). Wyniki badań rentgenograficznych wskazują, że ze spadkiem intensywności refleksu kwarcu ($26,6^{\circ}2\theta$ $Cu_{K\alpha}$) zmienia się intensywność tła ($14 \div 40^{\circ} 2\theta$ $Cu_{K\alpha}$) (rys. 3). Wzrost intensywności tła dla tej samej frakcji ziarnowej popiołów, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, świadczy o większym udziale szkła. Popioły P3A, dają dwukrotnie większe podniesienie tła niż popioły P1A. Popioły o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu m$ wykazują mniejszy stopień zeszklenia, który przyjmuje najmniejszą wartość dla popiołów P1B. Spadek udziału kwarcu kosztem wzrastającej ilości amorficznego SiO_2 również wskazuje na zmianę struktury szkła, potwierdzoną w pracach [7, 8].

Wyniki oznaczeń aktywności pucolanowej poszczególnych frakcji ziarnowych popiołów lotnych zgodnie z normą ASTM C 379-65 podano w tablicy 6. Pucolanowość tej samej frakcji ziarnowej popiołów wzrasta z kolejną sekcją elektrofiltru. Wiąże się to ze wzrostem stopnia zeszklenia popiołów oraz ze zmianą struktury szkła. Największą sumaryczną zawartość aktywnych składników (SiO_{2akt} i Al_2O_{3akt}) wykazują popioły P3A (32,5 % (m/m)). Pucolanowość popiołów P3A jest o 43,8 % większa niż popiołów P1A. To zróżnicowanie aktywności pucolanowej tej samej frakcji ziarnowej popiołów, ale z różnej sekcji elektrofiltru, jest wynikiem zmiennej zawartości szkła oraz różnej jego struktury. Aktywność pucolanowa popiołów o grubszym uziarnieniu jest ponad dwukrotnie mniejsza. Dla popiołów P1B i P3B, różnica pucolanowości wynosi 45,5 %. Tak niska aktywność pucolanowa popiołów P1B (9,9 % (m/m)) powoduje, że odgrywają one głównie rolę mikrowypełniacza w zaczynie cementowym.

Tablica 6. Aktywność pucolanowa frakcji ziarnowych popiołów lotnych:

P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru,

A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu m$

Table 6. Pozzolanic activity of size fractions of fly ashes:

P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,

A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu m$

Aktywny składnik chemiczny ^{*)}	Zawartość składnika chemicznego w popiołach lotnych [% (m/m)]			
	P1A	P1B	P3A	P3B
SiO_{2akt}	13,1	5,7	18,9	8,3
Al_2O_{3akt}	9,5	4,2	13,6	6,1
$SiO_{2akt} + Al_2O_{3akt}$	22,6	9,9	32,5	14,4

^{*)} oznaczono według ASTM C 379-65

3. PROGRAM I METODY BADAŃ

Celem badań była ocena właściwości cementów z dodatkiem różnych frakcji ziarnowych krzemionkowych popiołów lotnych z węgla kamiennego. Cement portlandzki (symbol C) otrzymano przez wspólny przemiał przemysłowego klinkieru portlandzkiego i gipsu. Cementy popiołowe uzyskano przez zmieszanie wzorcowego cementu portlandzkiego i poszczególnych frakcji ziarnowych popiołów lotnych w ilości 20 i 40 % w stosunku do masy cementu. Skład cementów podano w tablicy 7.

Ocenę procesu hydratacji cementów oparto na wynikach badań ilości ciepła i kinetyki jego wydzielania w początkowym okresie hydratacji, zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz stopnia hydratacji alitu (C_3S). Kinetykę wydzielania ciepła hydratacji zbadano w nieizotermiczno-nieadiabaticznym mikrokalorymetrze różnicowym typu BMR, skonstruowanym w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Badania przeprowadzono w temperaturze 25 °C na próbkach zaczynów cementowych o stałym stosunku $w/c = 0,3$. Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ określono metodą analizy termicznej (DTA/TG/DTG). Badania wykonano na aparacie Derivatograph OD 102 produkcji węgierskiej. Ocenę stopnia hydratacji alitu dokonano w oparciu o analizę zawartości nieprzereagowanego alitu w zaczynach cementowych, przeprowadzoną w aparacie rentgenowskim PANALYTICAL XPERT-PRO. Wynikiem pomiarów był zapis zależności intensywności ugiętego promieniowania rentgenowskiego I, wyrażonej ilością zliczeń, od kąta jego ugięcia 2θ w zakresie $5 \div 70^\circ$.

Tablica 7. Skład cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych:

P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru,

A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Table 7. Composition of cements containing size fractions of fly ashes:

P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,

A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Rodzaj cementu	Pow. Blaine'a [m ² /kg]	Zawartość popiołów lotnych w cementach [% m.c.]			
		P1A	P1B	P3A	P3B
C	350	–	–	–	–
C20P1A	400	20	–	–	–
C40P1A	440	40	–	–	–
C20P1B	340	–	20	–	–
C40P1B	320	–	40	–	–
C20P3A	430	–	–	20	–
C40P3A	510	–	–	40	–
C20P3B	350	–	–	–	20
C40P3B	360	–	–	–	40

Program badań właściwości cementów obejmował badania początku czasu wiązania, wytrzymałości na ściskanie, mikrostruktury oraz odporności na korozyjne oddziaływanie środowiska chemicznego. Początek czasu wiązania cementów określono na zaczynach o konsystencji normowej, zgodnie z normą PN-EN 196-3. Badania wytrzymałości na ściskanie cementów przeprowadzono zgodnie z procedurą normy PN-EN 196-1, na beleczkach $25 \times 25 \times 100$ mm z zaprawy normowej, zawierającej 1 część masy cementu i 3 części masy piasku normowego, przy stałym stosunku $w/c = 0,5$. Do obserwacji mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych wykorzystano mikroskop elektronowy skaningowy JEOL JSM-5400, wyposażony w przystawkę do analizy chemicznej w mikroobszarach (SEM-EDS). Do analizy struktury porów w zaczynach zastosowano porozymetr rtęciowy Porosimetry Series 2000 model 65-65/a70 firmy Carlo Erba Strumentazione.

4. WYNIKI BADAŃ I ANALIZA

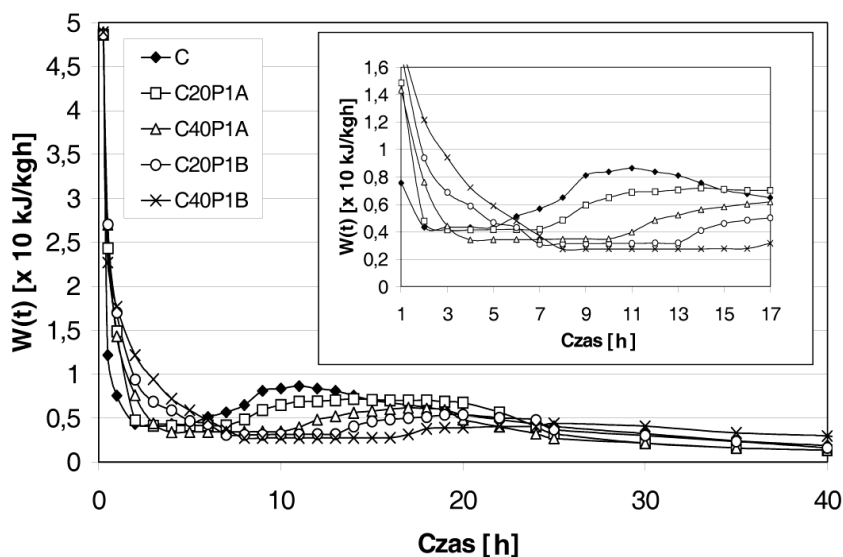
4.1. PROCES HYDRATACJI CEMENTÓW

4.1.1. Kinetyka wydzielania ciepła w początkowym okresie hydratacji

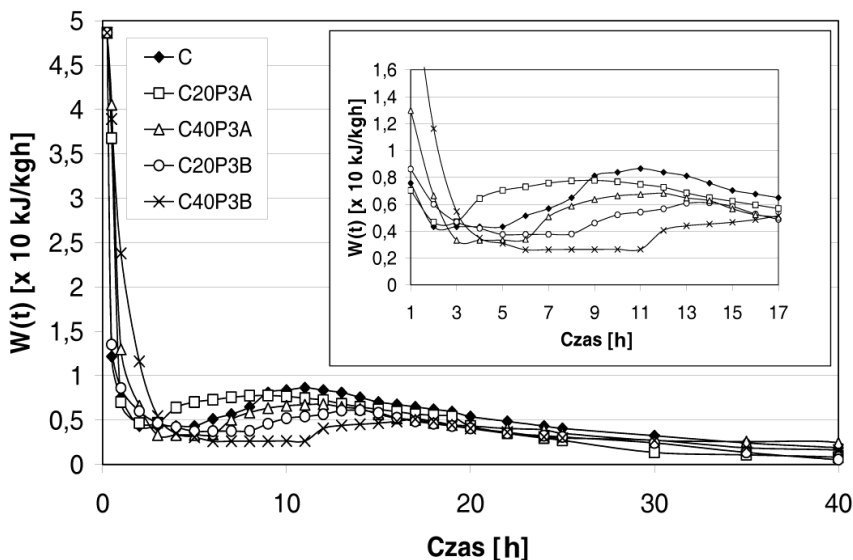
Wyniki badań szybkości wydzielającego się ciepła w miarę postępu procesu hydratacji cementów, wykreślone w postaci krzywych mikrokalorymetrycznych, przedstawiono na rysunkach 5 - 6. Wyniki oznaczeń ilości ciepła hydratacji po 24 i 72 godzinach podano w tablicy 8.

Badania mikrokalorymetryczne wykazały, że ta sama ilość danej frakcji ziarnowej popiołów lotnych, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, skraca czas trwania okresu indukcji hydratacji (rys. 5 - 6). Cement C20P3A wykazuje najkrótszy czas trwania okresu indukcji, o 3 godziny krótszy niż cementu wzorcowego (rys. 6). Tak znaczne skrócenie czasu trwania okresu indukcji hydratacji świadczy o korzystnym wpływie popiołów P3A na hydratację cementu, a w szczególności na stopień hydratacji alitu. W przypadku cementu C20P1B notuje się najdłuższy czas trwania okresu indukcji, o 2 godziny dłuższy niż cementu wzorcowego (rys. 5). Wynika to z częściowego zastąpienia cementu o dużej aktywności hydraulicznej materiałem mniej aktywnym o bardzo niskiej aktywności pucolanowej.

Przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$, maksymalna szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementu ulega obniżeniu o około 20,3 % dla popiołów P1A i o około 11,3 % dla popiołów P3A. Natomiast przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$, maksymalna szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementu jest wyraźnie niższa, a różnica w stosunku do cementu wzorcowego wynosi około 59,9 % dla popiołów P1B i około 42,7 % dla popiołów P3B.



Rys.5. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych z 1 sekcji elektrofiltru: A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$
 Fig.5. Calorimetric curves of cements containing size fractions of fly ashes from 1st hopper in electrostatic precipitator system: A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$



Rys.6. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych z 3 sekcji elektrofiltru: A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$
 Fig.6. Calorimetric curves of cements containing size fractions of fly ashes from 3rd hopper in electrostatic precipitator system: A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Ilość ciepła hydratacji cementu C20P3A jest porównywalna do cementu wzorcowego (tabl. 8). Po 24 godzinach, kaloryczność cementu C20P3A jest o 4,2 % mniejsza niż cementu wzorcowego. Natomiast po 72 godzinach, różnica ilości ciepła hydratacji pomiędzy tymi cementami maleje do poziomu 1,4 %. Kaloryczność cementu C20P1A jest zdecydowanie niższa niż cementu C20P3A. Najwyższy spadek ilości ciepła hydratacji notuje się dla cementu C20P1B. Przy dodatku 20 % popiołów P1B, spadek ilości wydzielonego ciepła wynosi 34,1 i 34,5 %, odpowiednio po 24 i 72 godzinach.

Tablica 8. Ciepło hydratacji cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych: P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru,

A i B – frakcja ziarnowa 0 ÷ 16 i 16 ÷ 32 µm

Table 8. Heat of hydration of cements containing size fractions of fly ashes: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of 0 ÷ 16 and 16 ÷ 32 µm

Rodzaj cementu	Ciepło hydratacji cementów w [kJ/kg] po upływie ... [h]	
	24	72
C	167	215
C20P1A	140	181
C40P1A	118	150
C20P1B	110	141
C40P1B	62	104
C20P3A	160	212
C40P3A	153	206
C20P3B	129	170
C40P3B	102	130

Krótszy czas trwania okresu indukcji oraz wzrost ilości ciepła hydratacji cementu zawierającego tę samą ilość danej frakcji ziarnowej popiołów, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru jest konsekwencją wzrastającej aktywności pucolanowej tych popiołów, determinowaną zmianą struktury szkła. Wzrost ilości wprowadzonego dodatku powoduje znaczne wydłużenie okresu indukcji i dalszy spadek ilości wydzielonego ciepła hydratacji.

4.1.2. Zawartość Ca(OH)₂

Wyniki oznaczeń zawartości Ca(OH)₂ w zaczynach cementowych po 2, 28, 90 i 180 dniach przedstawiono w tablicy 9. We wszystkich zaczynach z cementów popiołowych, poza zaczynem zawierającym popioły P1B, zawartość Ca(OH)₂ wzrasta do 28 dnia, po czym stopniowo maleje, mimo iż proces hydratacji faz krzemianowych cementu wciąż postępuje. Po 28 dniach, zawartość Ca(OH)₂ w zaczynie C40P3A jest o 77,9 % mniejsza niż w zaczynie z cementu wzorcowego, natomiast w zaczynie

C20P1B – różnica ta wynosi tylko 21,4 %. Po 180 dniach, spadek zawartości Ca(OH)_2 w zaczynach zawierających 20 % popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ wynosi 53,3 % dla popiołów P1A i 66,9 % dla popiołów P3A. W obecności popiołów P1B zawartość Ca(OH)_2 w zaczynach zaczyna maleć dopiero po 90 dniach. Po 180 dniach, zawartość Ca(OH)_2 w zaczynie C20P1B jest 33,1 % mniejsza niż w zaczynie z cementu wzorcowego.

Tablica 9. Zawartość Ca(OH)_2 w cementach z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych: P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Table 9. Content of Ca(OH)_2 in cements containing size fractions of fly ashes: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Rodzaj cementu	Zawartość Ca(OH)_2 w cementach w [% (m/m)] po upływie ... [dni]:			
	2	28	90	180
C	14,56	22,57	23,64	24,66
C20P1A	9,80	14,07	13,25	11,52
C40P1A	6,46	7,99	7,52	5,54
C20P1B	11,54	17,74	18,08	16,49
C40P1B	8,46	12,86	13,11	7,88
C20P3A	7,82	10,55	8,97	8,16
C40P3A	3,96	4,99	3,28	2,38
C20P3B	10,53	14,17	10,91	9,49
C40P3B	6,44	7,37	5,98	4,02

Zmniejszenie zawartości Ca(OH)_2 w zaczynach z dodatkiem popiołów jest spowodowane nie tylko „rozcieńczeniem” cementu w spoiwie, ale również zachodzącą reakcją pucolanową. Największą ilość Ca(OH)_2 związanego w reakcji pucolanowej, po uwzględnieniu procentowej zawartości cementu w spoiwie, wykazują zaczyny z dodatkiem popiołów P3A, a najmniejszą – popiołów P1B (tabl.10). Efekt pucolanowy od popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ – niezależnie od sekcji elektrofiltru – zaznacza się po 2 dniach, natomiast od popiołów o uziarnieniu $16 \div 32 \mu\text{m}$ jest rozciągnięty w czasie – od 28 dnia dla popiołów P3B do 180 dnia dla popiołów P1B. Po 2 dniach, ilość Ca(OH)_2 związanego w reakcji pucolanowej w zaczynie C40P3A wynosi aż 4,78 % i jest ponad dwukrotnie większa niż w zaczynie C40P1A. Po 180 dniach, ilość Ca(OH)_2 związanego w reakcji pucolanowej w zaczynie C40P3A wynosi aż 12,42 %. W przypadku zaczynów zawierających popioły P1B, ilość Ca(OH)_2 związanego w reakcji pucolanowej wzrasta znacząco dopiero w okresie pomiędzy 90 do 180 dniem. Po 180 dniach, ilość Ca(OH)_2 związanego w reakcji pucolanowej w zaczynie C40P1B wynosi 6,92 % i jest ponad połowę niższa niż w zaczynie C40P3A.

Tablica 10. Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ związanego w reakcji pucolanowej w cementach z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych: P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$
 Table 10. Content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumed in pozzolanic reaction during hydration of cements containing size fractions of fly ashes: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Rodzaj cementu	Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ związanego w reakcji pucolanowej w [% (m/m)] po upływie ... [dni]:			
	2	28	90	180
C	–	–	–	–
C20P1A	1,85	3,98	5,66	8,21
C40P1A	2,28	5,55	6,66	9,26
C20P1B	0,11	0,32	0,83	3,24
C40P1B	0,28	0,68	1,17	6,92
C20P3A	3,83	7,51	9,94	11,57
C40P3A	4,78	8,55	10,90	12,42
C20P3B	1,12	3,89	8,00	10,24
C40P3B	2,30	6,17	8,30	10,78

Wzrost ilości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ związanego w reakcji pucolanowej z udziałem popiołów z kolejnej sekcji elektrofiltru, a tym samym wyraźny spadek zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynach, jest konsekwencją wzrastającej aktywności pucolanowej tych popiołów, a wzrost ten determinuje zmieniająca się struktura szkła.

4.1.3. Stopień hydratacji alitu (C_3S) zawartego w cemencie

Stopień hydratacji alitu oceniono w oparciu o analizę zawartości nieprzereagowanego alitu w zaczynach cementowych, za miarę której przyjęto intensywność refleksu dyfrakcyjnego alitu o wartości $d_{hkl} = 0,2604 \text{ nm}$ (co odpowiada $34,4^\circ 2\theta$ dla promieniowania $\text{Cu}_{K\alpha}$). Wyniki oznaczeń podano w tablicy 11.

Badania XRD dowodzą, że przy tym samym dodatku danej frakcji ziarnowej popiołów, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, intensywność refleksu alitu wyraźnie maleje, co należy wiązać ze wzrostem stopnia hydratacji tego składnika mineralnego w cemencie (tabl. 11). W obecności popiołów P3A, intensywność refleksu alitu jest najniższa. Po 28 dniach, spadek intensywności refleksu alitu w zaczynie C40P3A wynosi 55,7 % w stosunku do zaczynu z cementu wzorcowego. Po 180 dniach różnica ta sięga 60 %. Przy dodatku 40 % popiołów P1A, intensywności refleksu alitu maleje o 40,4 i 42,7 %, odpowiednio po 28 i 180 dniach.

Tablica 11. Intensywność refleksu dyfrakcyjnego alitu na dyfraktogramie XRD cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych:

P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru,

A i B – frakcja ziarnowa 0 ÷ 16 i 16 ÷ 32 μm

Table 11. Intensity of alite diffraction peak in X-ray diffraction pattern of cements containing size fractions of fly ashes:

P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,

A and B – size fraction of 0 ÷ 16 and 16 ÷ 32 μm

Rodzaj cementu	Intensywność refleksu dyfrakcyjnego C ₃ S (34,4° 2θ Cu _{Kα}) po upływie ... [dni]			
	28		180	
	[zliczenia]	[%]	[zliczenia]	[%]
C	203	100,0	150	100,0
C20P1A	162	79,8	100	66,7
C40P1A	121	59,6	86	57,3
C20P1B	179	88,2	111	74,0
C40P1B	154	75,9	95	63,3
C20P3A	113	55,7	76	50,7
C40P3A	90	44,3	60	40,0
C20P3B	136	67,0	92	61,3
C40P3B	108	53,2	73	48,7

Ze spadkiem mialkości popiołów, intensywność refleksu alitu wzrasta, przyjmując najwyższą wartość dla zaczynów z dodatkiem popiołów P1B. Po 28 dniach, intensywność refleksu alitu w zaczynach C40P1B i C40P3B maleje w stosunku do zaczynu z cementu wzorcowego, odpowiednio o 24,1 i 46,8 %. Po 180 dniach, różnica ta sięga 36,7 i 51,3 %.

Badania XRD zaczynów pozostają w zgodzie z wynikami analizy DTA/TG/DTG i potwierdzają wpływ struktury szkła popiołów lotnych o tym samym zakresie ziarnowym na zawartość nieprzereagowanego alitu w zaczynie cementowym. Wzrost stopnia hydratacji alitu w zaczynach zawierających tę samą ilość danej frakcji ziarnowej popiołów wiąże się nie tylko ze spadkiem zawartości Ca(OH)₂ na skutek „rozcieńczenia” cementu, ale również z przebiegiem reakcji pucolanowej.

4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTU

4.2.1. Początek czasu wiązania

Wyniki badań właściwej ilości wody i początku czasu wiązania cementów zestawiono w tablicy 12. Wprowadzenie popiołów lotnych do składu cementu – niezależnie od sekcji elektrofiltru – powoduje wzrost ilości wody koniecznej do otrzymania zaczynu o konsystencji normowej. Przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$, ilość wody wzrasta o 8,2 % dla popiołów P1A i o 4,7 % dla popiołów P3A. Przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$, ilość wody zwiększa się o 11,7 % dla popiołów P1B i o 8,2 % dla popiołów P3B. Im większa ilość wprowadzonego dodatku popiołów lotnych, tym większa ilość wody koniecznej do otrzymania zaczynu o konsystencji normowej.

Tablica 12. Początek czasu wiązania cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych: P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Table 12. Beginning of setting time of cements containing size fractions of fly ashes: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Rodzaj cementu	Ilość wody [%]	Początek czasu wiązania cementów [min]
C	25,6	110
C20P1A	27,7	135
C40P1A	29,2	180
C20P1B	28,6	175
C40P1B	30,1	220
C20P3A	26,8	115
C40P3A	28,0	150
C20P3B	27,7	155
C40P3B	28,9	185

Wyniki badań pokazują, że obecność popiołów lotnych powoduje wydłużenie początku czasu wiązania cementu (tabl. 12). Przy tym samym dodatku popiołów, wydłużenie początku czasu wiązania jest tym mniejsze, im drobniejsze są popioły i im wyższa jest ich aktywność pucolanowa. Przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$, początek czasu wiązania jest dłuższy o 22,7 % dla popiołów P1A i o 4,5 % dla popiołów P3A. Przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu $16 \div 32 \mu\text{m}$, różnica początku czasu wiązania wynosi 59,1 % dla popiołów P1B i 40,9 % dla popiołów P3B. Ze wzrostem ilości wprowadzonego dodatku początek czasu wiązania ulega dalszemu wydłużeniu, nawet dwukrotnemu w przypadku cementu C40P1B. Zróżnicowanie początków czasu wiązania cementów, przy tym samym dodatku danej frakcji ziarnowej popiołów lotnych, jest konsekwencją różnej szybkości procesu hydratacji.

4.2.2. Właściwości wytrzymałościowe

Badania wytrzymałości na ściskanie cementów przeprowadzono po 2, 28, 90 i 180 dniach. Wynikiem pomiaru była średnia arytmetyczna z sześciu wartości wytrzymałości na ściskanie, oznaczonych na komplecie trzech beleczek złamanych w czasie badania wytrzymałości na zginanie. Wyniki badań zestawiono w tablicy 13.

Tablica 13. Wytrzymałość na ściskanie cementów z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych: P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Table 13. Compressive strength of cements containing size fractions of fly ashes: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Rodzaj cementu	Wytrzymałość na ściskanie w [MPa] Wytrzymałość w [%] cementu wzorcowego po upływie ... [dni]:							
	2		28		90		180	
	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]
C	24,6	100,0	44,7	100,0	54,4	100,0	60,2	100,0
C20P1A	17,2	69,9	36,8	82,3	51,3	94,3	60,5	100,5
C40P1A	15,2	61,8	32,6	72,9	48,2	88,6	55,2	91,7
C20P1B	14,5	70,7	32,5	72,7	41,4	76,1	50,7	84,2
C40P1B	12,8	41,5	19,5	43,6	28,4	44,5	36,8	61,1
C20P3A	24,4	99,2	52,6	117,7	68,0	125,0	79,4	131,9
C40P3A	20,2	82,1	49,7	111,2	64,7	118,9	74,3	123,4
C20P3B	18,9	76,8	37,8	84,6	49,9	91,7	56,7	94,2
C40P3B	13,2	53,7	28,6	64,0	42,0	76,8	49,7	82,6

Wyniki badań dowodzą, że wytrzymałość cementów popiołowych jest zróżnicowana, co jest konsekwencją różnej miąższości oraz różnej aktywności pucolanowej popiołów. Przy tym samym dodatku popiołów, wyższe wartości wytrzymałości osiąga cement zawierający popioły o drobniejszym uziarnieniu.

Po 2 dniach, przy dodatku 20 % popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$, wytrzymałość cementu maleje o 30,1 % dla popiołów P1A i o 0,8 % dla popiołów P3A. Po 28 dniach, wytrzymałość cementu C20P3A jest o 17,7 % większa niż wytrzymałość cementu wzorcowego. Natomiast wytrzymałość 28-dniowa cementu C20P1A jest wciąż mniejsza niż cementu wzorcowego, a różnica wynosi 17,5 %. Po 180 dniach, wytrzymałość cementu C20P1A jest zbliżona do cementu wzorcowego, natomiast wytrzymałości cementu C20P3A jest o 31,9 % większa. Popioły P1A powodują spadek wytrzymałości cementu, ale jest on mniejszy niż to wynika z „rozcieńczenia” cementu. Wzrost wytrzymałości cementu z dodatkiem popiołów P3A należy wiązać z wyższym stopniem przereagowania alitu, a tym samym z wyższą zawartością C-S-H.

Wytrzymałość cementu z dodatkiem popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ – niezależnie od sekcji elektrofiltru – jest mniejsza niż cementu wzorcowego. Po 2 dniach, dodatek 20 % popiołów P1B i P3B obniża wytrzymałość cementu, odpowiednio o 29,3 i 23,2 %. W miarę upływu czasu, różnica pomiędzy wytrzymałością tych cementów popiołowych a wytrzymałością cementu wzorcowego maleje, osiągając po 28 dniach wartości odpowiednio 27,3 i 15,4 %, a po 180 dniach – odpowiednio 15,8 i 5,8 %. W obecności popiołów o grubszym uziarnieniu z tej samej sekcji elektrofiltru, wytrzymałość wczesna cementu ulega większemu obniżeniu niż to wynika z „rozcieńczenia”, ale w miarę upływu czasu wartość tego maleje blisko dwukrotnie dla cementu C20P1B i blisko czterokrotnie dla cementu C20P3B.

Wyniki badań wytrzymałości wskazują, że przy dodatku 20 % popiołów P1A można otrzymać cement CEM II/A-V 32,5R, a przy dodatku 20 % popiołów P3A – cement CEM II/A-V 52,5N. Ten sam dodatek popiołów o uziarnieniu $16 \div 32 \mu\text{m}$ – niezależnie od sekcji elektrofiltru – daje cement CEM II/A-V 32,5R. Przy dodatku 40 % popiołów P1A uzyskuje się cement CEM IV/A-V 32,5R, natomiast przy tej samej ilości popiołów P3A – cement CEM IV/A-V 42,5R. Wprowadzenie do składu cementu popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ w ilości 40 % – niezależnie od sekcji elektrofiltru – pozwala otrzymać cement o niskiej wytrzymałości wczesnej i niskiej wytrzymałości 28-dniowej ($< 32,5 \text{ MPa}$).

Zróznicowanie wytrzymałości cementów potwierdzają wartości wskaźników aktywności puculanowej popiołów, określone po 28 i 90 dniach, zgodnie z normą PN-EN 450-1 (tabl. 14). Wartość wskaźników aktywności puculanowej dla tej samej frakcji ziarnowej popiołów, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, wyraźnie wzrasta. Wskaźniki aktywności puculanowej popiołów o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ – niezależnie od sekcji elektrofiltru – osiągają 75 i 85 %, odpowiednio po 28 i 90 dniach. W przypadku popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$, tylko popioły P3B osiągają minimalne wartości wskaźników aktywności puculanowej.

Tablica 14. Wskaźniki aktywności puculanowej frakcji popiołów lotnych:

P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Table 14. Pozzolanic activity indexes of size fractions of fly ashes:

P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system,

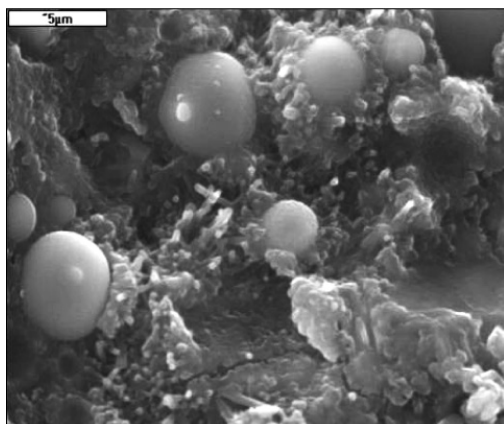
A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Wskaźnik aktywności puculanowej ^{*)}	Wartość wskaźników aktywności puculanowej popiołów lotnych [%]			
	P1A	P1B	P3A	P3B
po 28 dniach	89,9	64,7	113,2	80,8
po 90 dniach	92,8	70,0	120,6	89,7
^{*)} oznaczona według PN-EN 450-1:2006 wytrzymałość cementu porównawczego CEM I 42,5R wynosiła 44,7 MPa po 28 dniach i 54,4 MPa po 90 dniach				

4.3. MIKROSTRUKTURA STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Mikrostrukturę stwardniałych zaczynów cementowych zbadano po 28 i 180 dniach. W badaniach SEM-EDS szczególną uwagę zwrócono na typ powstającej fazy C-S-H oraz strukturę por w stwardniałej matrycy cementowej. Zdjęcia mikrostruktury zaczynów z dodatkiem popiołów P1A i P3A zaprezentowano na rysunkach 7 - 10.

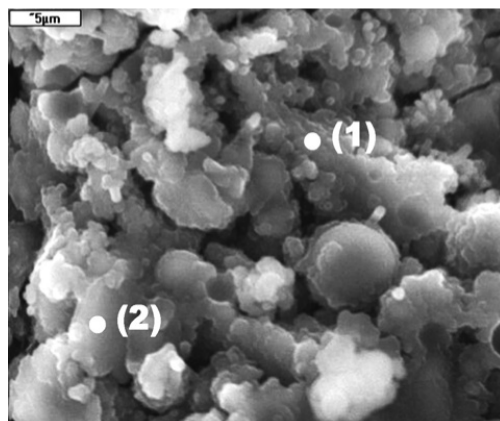
Wyniki badań wpływu popiołów lotnych na mikrostrukturę zaczynu dowodzą o zróżnicowanym stopniu przereagowania ziaren popiołów z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W zaczynie zawierającym popioły P1A widać wzrost ilości nieprzereagowanych ziaren popiołów w porównaniu z popiołami P3A. W zaczynach z dodatkiem popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ obserwuje się większą ilość kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jednak w miarę upływu czasu zwiększa się przereagowanie tych popiołów na nowe produkty jak C-S-H i hydrogranaty. Nie stwierdzono zasadniczych różnic przy 20 i 40 % dodatku popiołów lotnych.



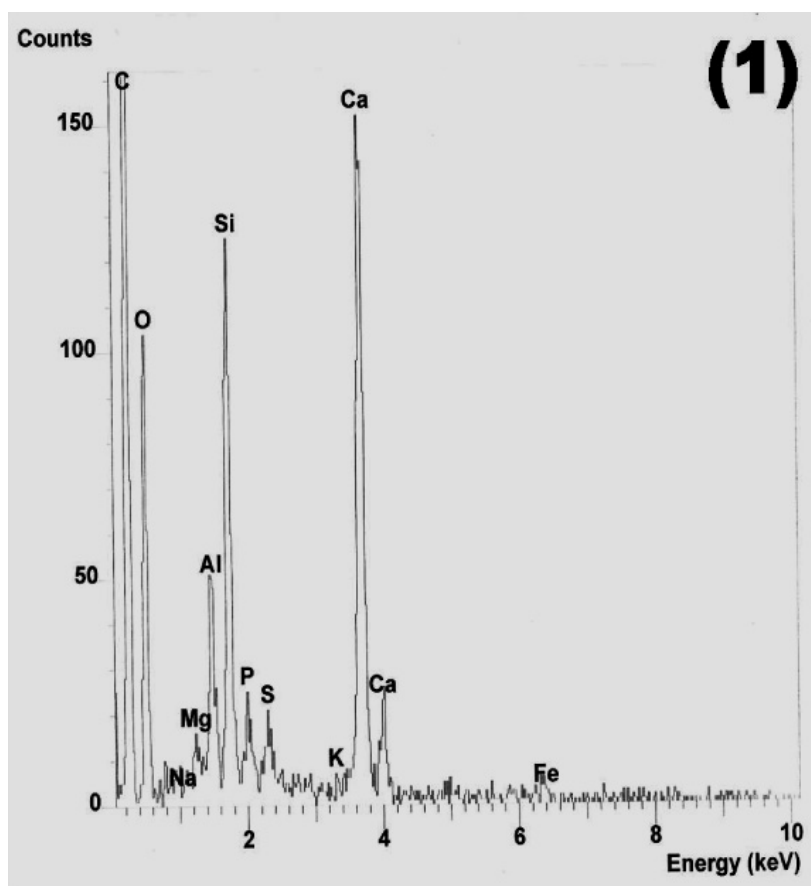
Rys.7. Widoczny amorficzny C-S-H oraz znaczna ilość nieprzereagowanych lub częściowo przereagowanych ziaren popiołów lotnych w C40P1A po 28 dniach. SEM
Fig.7. Amorphous C-S-H and reacted or partially reacted grains of fly ashes in C40P1A after 28 days. SEM

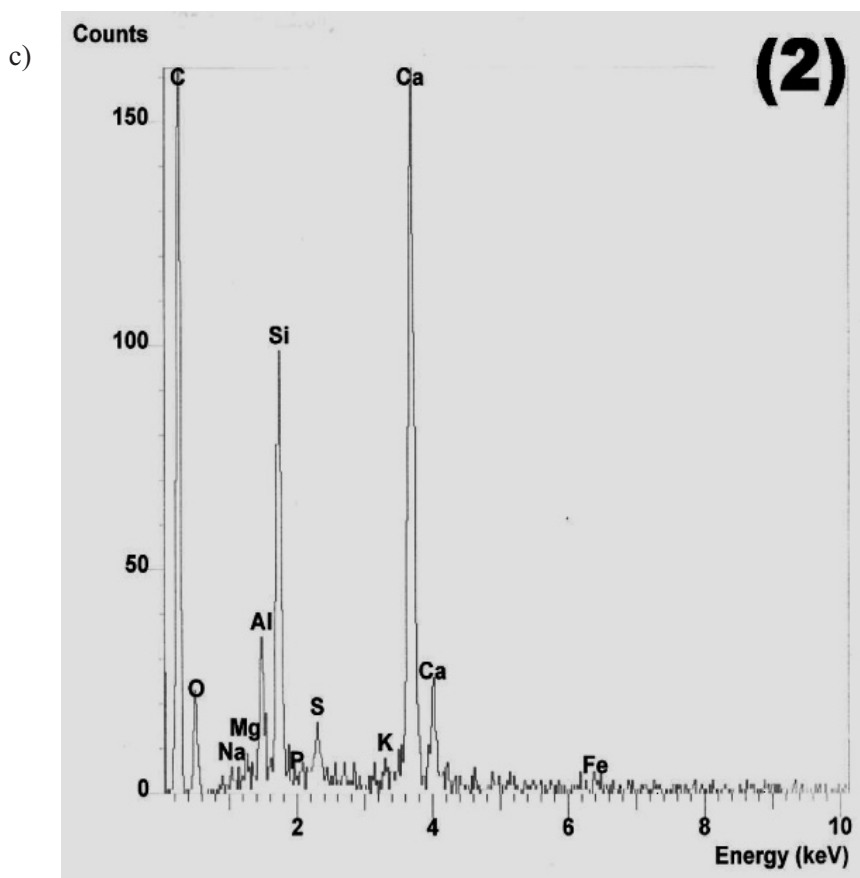
Wyniki badań mikroporowatości dowodzą, że już po 28 dniach zaczyny zawierające popioły P3A wykazują większą objętość porów żelowych ($D < 10 \text{ nm}$) niż zaczyn z cementu wzorcowego, a różnica objętości tych porów, przy 40 % udziale dodatku, wynosi 18,9 %. Po 180 dniach, udział porów żelowych w porowatości całkowitej zaczynu C40P3A sięga 72,5 % (v/v). Dodatek popiołów zmniejsza objętość makroporów ($D > 1000 \text{ nm}$) w zaczynie. Po 180 dniach, udział makroporów w zaczynie C20P3A jest dwunastokrotnie mniejszy niż w zaczynie z cementu wzorcowego. Średnia wielkość porów w zaczynach z cementów popiołowych jest tym mniejsza, im drobniejsze są popioły i im większa jest ich aktywność pucolanowa.

a)

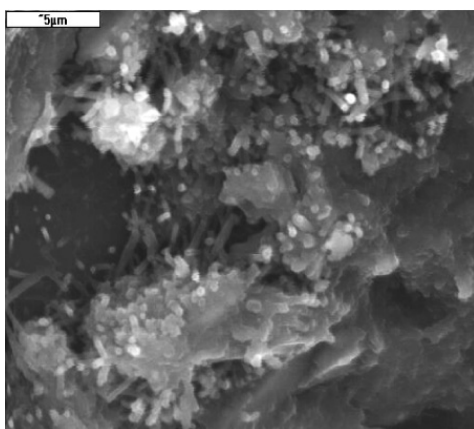


b)

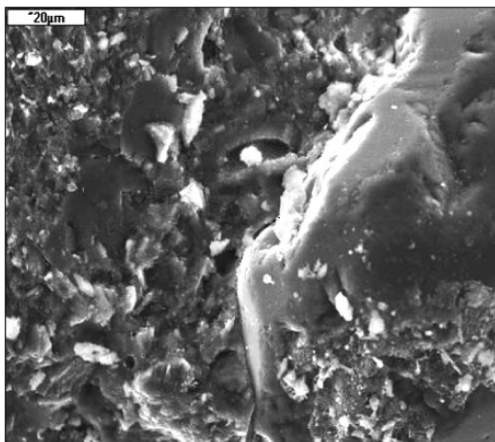




Rys.8. a) Duże skupienia C-S-H i znacznie przereagowane małe ziarna popiołów w C20P3A po 28 dniach. SEM; b) analiza C-S-H w pkt 1. EDS; c) analiza C-S-H w pkt 2. EDS
 Fig.8. a) Great agglomeration of C-S-H and reacted grains of fly ashes in C20P3A after 28 days. SEM; b) analysis of C-S-H in point 1. EDS; c) analysis of C-S-H in point 2. EDS



Rys.9. Zwarty żel C-S-H oraz prawdopodobnie hydrogranaty w C40P3A po 28 dniach. SEM
 Fig.9. Compact of gel C-S-H and probably hydrogarnets in C40P3A after 28 days. SEM



Rys.10. Widoczny zwarty żel C-S-H typu IV Diamonda w zaczynie C40P3A po 28 dniach. SEM

Fig.10. Compact of gel C-S-H Type IV according to Diamond in C40P3A after 28 days. SEM

4.4. ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ SIARCZANOWĄ ZAPRAW CEMENTOWYCH

4.4.1. Uwagi ogólne

Badania odporności na korozję siarczanową wykonano na cementach zawierających poszczególne frakcje ziarnowe popiołów lotnych w ilości 40 % w stosunku do masy cementu. Odporność korozyjną cementów określono mierząc ekspansję oraz wytrzymałość zapraw cementowych dojrzewających w roztworze Na_2SO_4 . Badania mikrostruktury przeprowadzono na zaprawach cementowych po 2 latach dojrzewania w roztworze korozyjnym.

4.4.2. Ekspansja zapraw cementowych poddanych działaniu roztworu Na_2SO_4

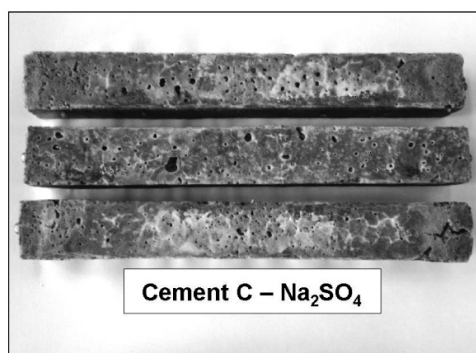
Wyniki pomiarów ekspansji zapraw cementowych poddanych działaniu roztworu Na_2SO_4 (stężenie $\text{SO}_4^{2-} = 16,0 \pm 0,5$ g/l) przedstawiono w tablicy 15. Przykładowe zdjęcia belek z zapraw cementowych pokazano na rysunkach 11 - 15.

Największą ekspansję wykazuje zaprawa z cementu wzorcowego (tabl. 15). Po 3 miesiącach, ekspansja tej zaprawy osiąga 0,05 %, jednak bez zniszczeń powierzchniowych belek. Pomiędzy 7 a 10 miesiącem, wielkość ekspansji zaprawy wzrasta blisko dwukrotnie, a po 2 latach – przekracza 1,40 %, czego konsekwencją są odpryski na krawędziach belek oraz liczne spękania na ich powierzchni (rys. 11).

Popioły o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ korzystnie wpływają na odporność korozyjną zaprawy (tabl. 15). Po 3 miesiącach, ekspansja zaprawy C40P1A jest o 42,3 % mniejsza niż zaprawy z cementu wzorcowego. W przypadku zaprawy C40P3A spadek ekspansji wynosi aż 67,3 %. Po 2 latach, na powierzchni zaprawy C40P1A widoczne są niewielkie spękania (rys. 12). Natomiast zaprawa C40P3A zachowuje trwałość (rys. 13), a jej ekspansja wynosi 0,071 % i jest dwudziestokrotnie mniejsza niż zaprawy z cementu wzorcowego.

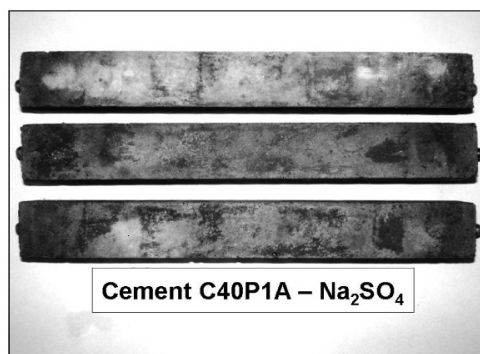
Tablica 15. Ekspansja zapraw cementowych z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych dojrzewających w roztworze Na_2SO_4 : P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$
 Table 15. Expanse of cement mortars containing size fractions of fly ashes in Na_2SO_4 solution: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Rodzaj cementu	Wielkość ekspansji w [%] po upływie ...									
	4 tyg.	8 tyg.	12 tyg.	16 tyg.	20 tyg.	24 tyg.	28 tyg.	40 tyg.	1 roku	2 lat
C	0,019	0,030	0,052	0,089	0,143	0,218	0,315	0,428	0,664	1,405
C40P1A	0,015	0,020	0,030	0,042	0,057	0,073	0,089	0,105	0,112	0,152
C40P1B	0,017	0,025	0,039	0,061	0,092	0,131	0,176	0,225	0,252	0,412
C40P3A	0,009	0,012	0,017	0,023	0,030	0,038	0,046	0,053	0,056	0,071
C40P3B	0,012	0,018	0,027	0,041	0,059	0,080	0,104	0,129	0,143	0,214

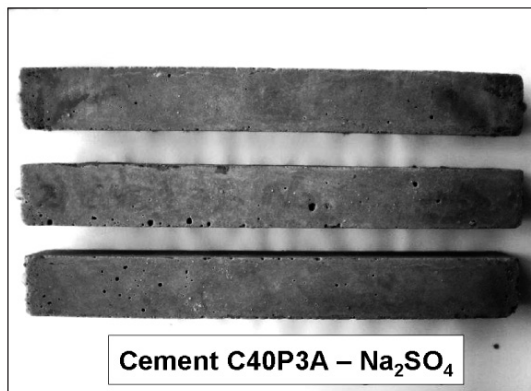


Rys.11. Belki zaprawy z wzorcowego cementu portlandzkiego po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4

Fig.11. Specimens of control cement mortar after 2 years of storage in Na_2SO_4 solution

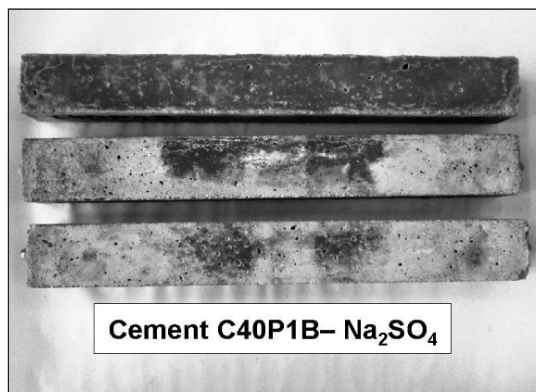


Rys.12. Belki zaprawy C40P1A po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4
 Fig.12. Specimens of C40P1A mortar after 2 years of storage in Na_2SO_4 solution

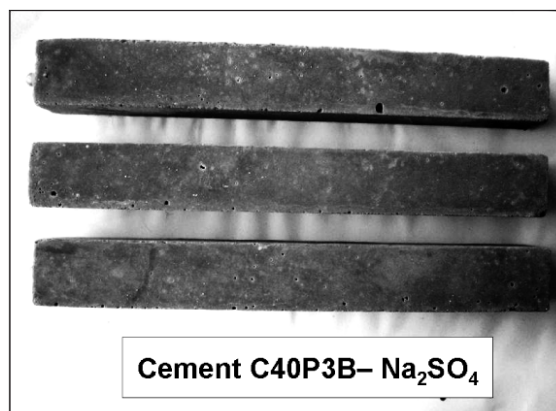


Rys.13. Belki zaprawy C40P3A po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4
Fig.13. Specimens of C40P31A mortar after 2 years of storage in Na_2SO_4 solution

Popioły o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ w mniejszym stopniu ograniczają ekspansję zaprawy (tabl. 15). Po 3 miesiącach, ekspansja zaprawy C40P1B i C40P3B jest mniejsza niż zaprawy z cementu wzorcowego, odpowiednio o 25,9 i 48,1 %. Po 2 latach, zaprawa C40P1B nie ulega destrukcji, mimo iż jej ekspansja osiąga 0,412 %, a na powierzchni belek są niewielkie odpryski i spękania (rys. 14). Zaprawa C40P3B wykazuje wyższą trwałość niż zaprawa C40P1B (rys. 15).



Rys.14. Belki zaprawy C40P1B po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4
Fig.14. Specimens of C40P1B mortar after 2 years of storage in Na_2SO_4 solution



Rys.15. Belki zaprawy C40P3B po 2 latach przechowywania w roztworze Na_2SO_4
Fig.15. Specimens of C40P1A mortar after 2 years of storage in Na_2SO_4 solution

4.4.3. Wytrzymałość zapraw cementowych poddanych działaniu roztworu Na_2SO_4

Wyniki oznaczeń wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych dojrzewających w roztworze Na_2SO_4 zestawiono w tablicy 16.

Zaprawa z cementu wzorcowego wykazuje największy spadek wytrzymałości w roztworze Na_2SO_4 (tabl. 16). W stosunku do próbek dojrzewających w wodzie spadek ten wynosi od 10,6 % po 90 dniach do blisko 12 % po 180 dniach. Po roku, zaprawa ta osiąga wytrzymałość 39,2 MPa, chociaż spadek w stosunku do wytrzymałości 180-dniowej jest istotny i wynosi 27,1 %. Po 2 latach zachodzi dalszy spadek wytrzymałości, o blisko 33 %, co świadczy o niekorzystnych zmianach zachodzących w mikrostrukturze zaprawy bez dodatku popiołów lotnych.

Popioły o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ zwiększają wytrzymałość zapraw w roztworze Na_2SO_4 wobec próbek dojrzewających w wodzie (tabl. 16). Po 90 dniach, wzrost wytrzymałości zaprawy C40P1A i C40P3A wynosi odpowiednio 7,3 i 9,9 % wobec próbek dojrzewających w wodzie. Po 2 latach, wytrzymałość zaprawy C40P3A wynosi 88,6 MPa i jest blisko trzy i półkrotnie większa niż zaprawy z cementu wzorcowego. Natomiast wytrzymałość zaprawy C40P1A jest dwukrotnie większa niż zaprawy z cementu wzorcowego.

Popioły o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ obniżają wytrzymałość zapraw w roztworze Na_2SO_4 (tabl. 16). Po 90 dniach, spadek wytrzymałości wynosi 10,6 % dla zaprawy C40P1B i 4,5 % dla zaprawy C40P3B. Po 2 latach, wytrzymałość zaprawy C40P1B jest o 12,2 % mniejsza niż zaprawy z cementu wzorcowego. Ten znaczny spadek wytrzymałości zaprawy C40P1B determinuje większa przepuszczalność zaczynu, wynikająca z niewielkiego stopnia wypełnienia porów o dużych średnicach

przez amorficzny C-S-H z reakcji pucolanowej. Natomiast wytrzymałość zaprawy C40P3B jest o 66,9 % większa niż zaprawy z cementu wzorcowego.

Tablica 16. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z dodatkiem frakcji ziarnowych popiołów lotnych dojrzewających w roztworze Na_2SO_4 : P1 i P3 – popioły z 1 i 3 sekcji elektrofiltru, A i B – frakcja ziarnowa $0 \div 16$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$

Table 16. Compressive strength of cement mortars containing size fractions of fly ashes in Na_2SO_4 solution: P1 and P3 – fly ashes from 1st and 3rd hopper in electrostatic precipitator system, A and B – size fraction of $0 \div 16$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$

Cement	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] próbek dojrzewających w Na_2SO_4 , wytrzymałość na ściskanie [MPa] próbek dojrzewających w wodzie po upływie ... [dni]					
	90		180		365	730
	Na_2SO_4	woda	Na_2SO_4	woda	Na_2SO_4	Na_2SO_4
C	50,9	54,4	53,8	60,2	39,2	26,3
C40P1A	51,7	48,2	58,1	55,2	59,0	59,7
C40P1B	25,4	28,4	25,0	36,8	23,9	23,1
C40P3A	71,1	64,7	80,6	74,3	84,6	88,6
C40P3B	40,1	42,0	42,3	49,7	43,4	43,9

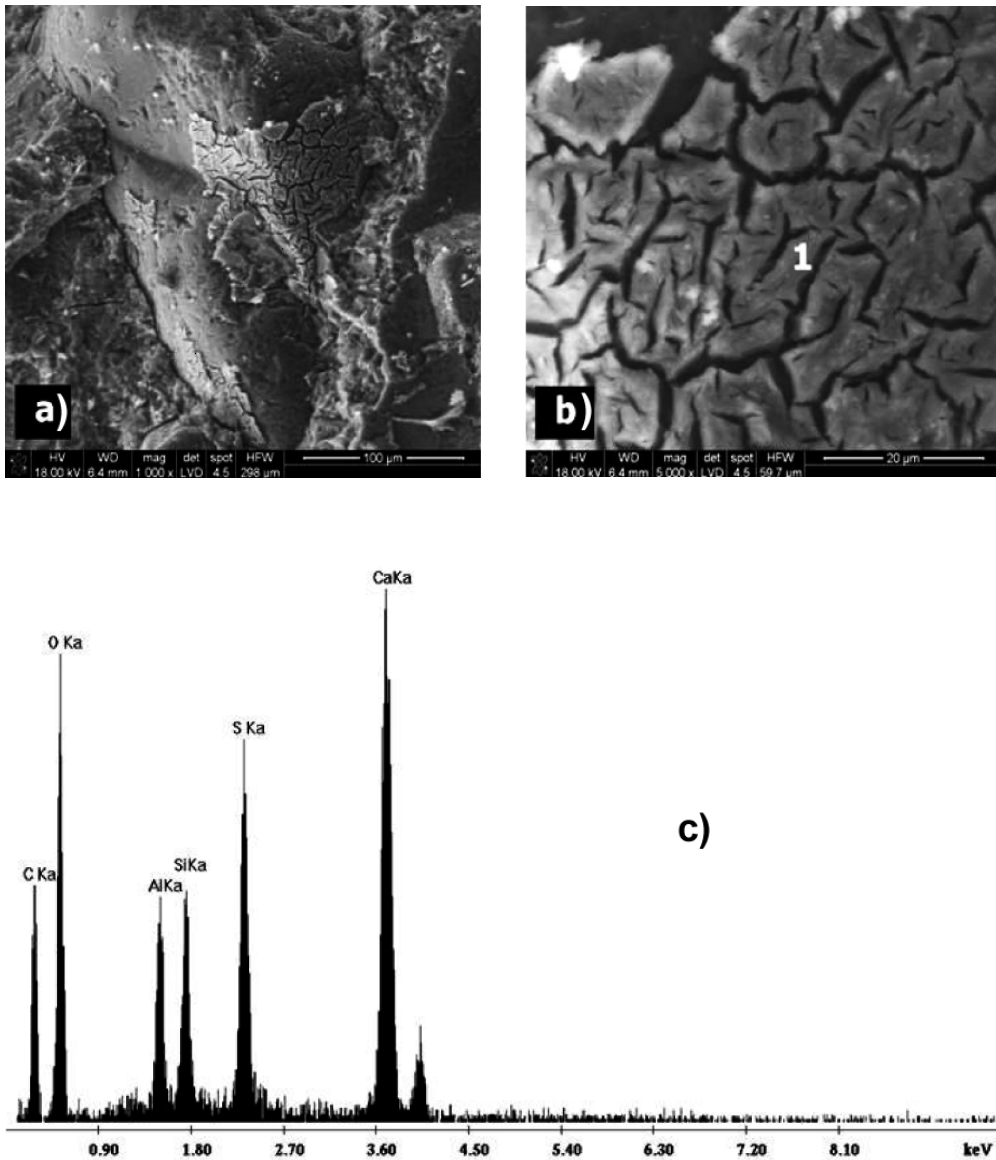
4.4.4. Mikrostruktura zapraw cementowych poddanych działaniu roztworu Na_2SO_4

Wyniki obserwacji mikrostruktury zestawiono na rysunkach 16 - 18. Zaprezentowano jedynie wyniki dla zapraw zawierających popioły P1B i P3A.

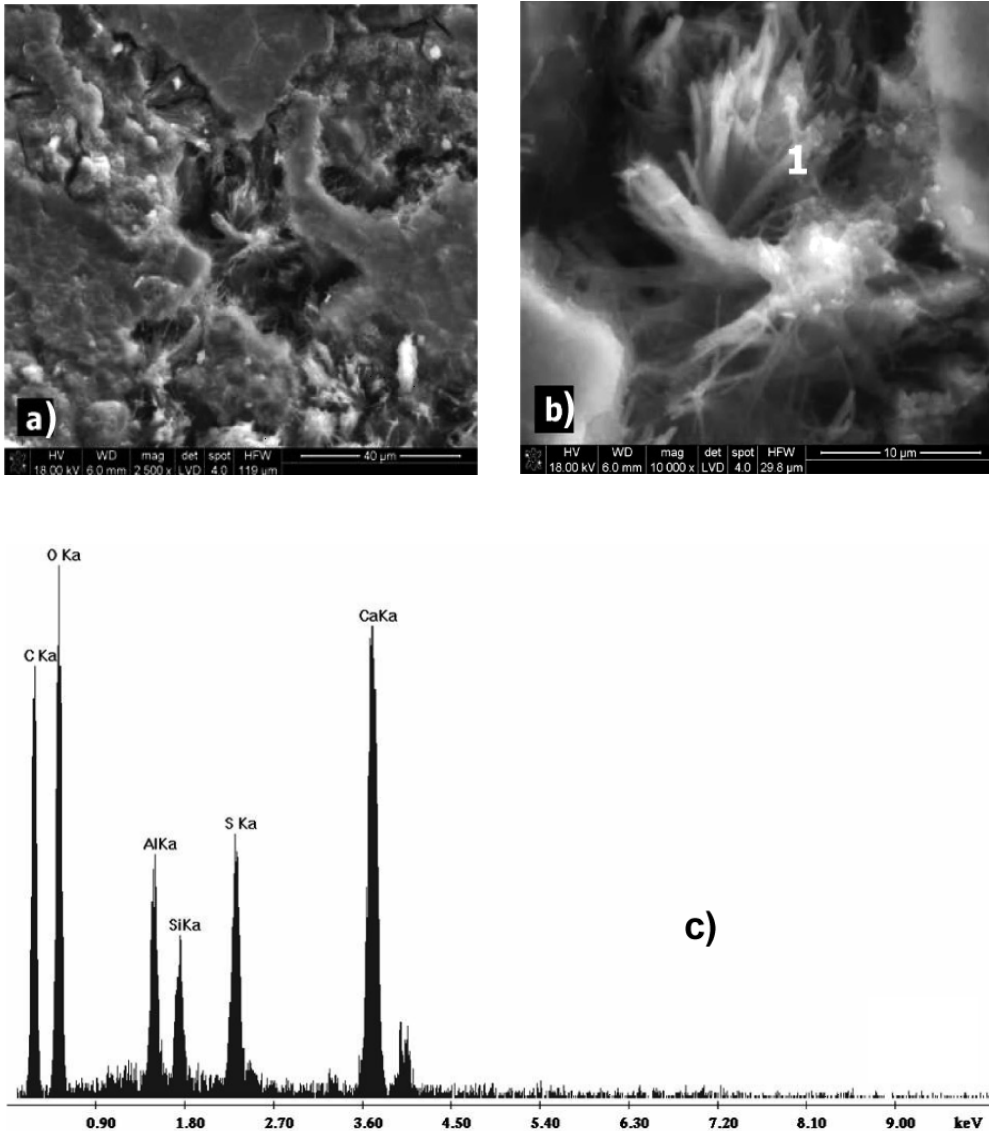
W zaprawie z cementu wzorcowego występują duże kryształy wtórnego ettringitu, zarówno w porach zaczynu jak również wokół ziaren piasku (rys. 16). Otoczki „masywnego” ettringitu, tworzące się wokół ziaren piasku mogą prawdopodobnie powodować powstawanie mikrospeków w strefie przejściowej ziarno piasku - matryca cementowa, lub w samej matrycy.

Jak wynika z obserwacji pod elektronowym mikroskopem skaningowym, popioły lotne o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ zwiększają w matrycy cementowej zawartość żelu C-S-H. Największą zawartość żelu C-S-H obserwuje się w zaprawie z cementu C40P3A (rys. 17). Wzrost ilości żelowego C-S-H o niskim stosunku molowym CaO/SiO_2 korzystnie kształtuje właściwości zaprawy C40P3A i zwiększa jej odporność na korozję. Analiza SEM-EDS wykazała także obecność w zaprawie z cementu C40P3A ettringitu wzbogaconego w krzem (rys. 17), aczkolwiek krzem może pochodzić z matrycy bogatej w C-S-H.

W zaprawach z dodatkiem popiołów o uziarnieniu w zakresie $16 \div 32 \mu\text{m}$ obserwowana pod mikroskopem skaningowym zawartość ilości żelu C-S-H jest mniejsza. W zaprawie z cementu C40P1B obserwuje się znaczną ilość kryształów ettringitu (rys. 18), które miejscami tworzą formy „masywne”.



Rys.16. a) Zaprawa z cementu wzorcowego po 2 latach dojrzewania w roztworze Na₂SO₄. SEM, b) ettringit. SEM, c) analiza ettringitu w pkt 1 (duża zawartość krzemu pochodzi prawdopodobnie z matrycy cementowej bogatej w C-S-H). EDS
 Fig.16. a) Control cement mortar after 2 years of storage in the sulphate solution. SEM, b) ettringite. SEM, c) analysis of ettringite showed in point 1 (large content of silicon is probably originated from cement matrix rich in C-S-H). EDS



Rys.18. a) Zaprawa C40P1B po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 . SEM, b) ettringit. SEM, c) analiza ettringitu w pkt 1 (duża zawartość krzemu pochodzi prawdopodobnie z matrycy cementowej). EDS

Rys.18. a) Specimen of C40P1B mortar after 2 years of storage in the sulphate solution. SEM, b) ettringite. SEM, c) analysis of ettringite showed in point 1 (large content of silicon is probably originated from cement matrix). EDS

5. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Popioły lotne cechują się różną aktywnością pucolanową w zależności od sekcji elektrofiltru. Najwyższą aktywność pucolanową osiągają popioły o uziarnieniu $0 \div 16 \mu\text{m}$ z 3 sekcji (32,5 %), najniższą – popioły o uziarnieniu $16 \div 32 \mu\text{m}$ z 1 sekcji elektrofiltru (9,9 %). Aktywność pucolanową tej samej frakcji ziarnowej popiołów determinuje struktura szkła.
2. Cementy popiołowe – niezależnie od wielkości frakcji ziarnowej wprowadzonego dodatku – spełniają wymagania normy PN-EN 196-3:2006 pod względem początku czasu wiązania. Przy dodatku 20 % frakcji $0 \div 16 \mu\text{m}$ popiołów z 3 sekcji elektrofiltru, początek czasu wiązania cementu ulega wydłużeniu tylko o 5 minut, natomiast przy dodatku 20 % frakcji $16 \div 32 \mu\text{m}$ popiołów z 1 sekcji elektrofiltru – początek czasu wiązania cementu jest dłuższy o 65 minut.
3. Frakcja $0 \div 16 \mu\text{m}$ popiołów z 3 sekcji elektrofiltru powoduje niewielki wzrost wartości w/c zaczynu – o około 3,8 %. Frakcja $16 \div 32 \mu\text{m}$ popiołów z 1 sekcji elektrofiltru zwiększa wartości w/c zaczynu o 15,4 %.
4. Frakcja $0 \div 16 \mu\text{m}$ popiołów 3 sekcji elektrofiltru nie obniża zarówno wytrzymałości wczesnej (2-dniowej) jak i wytrzymałości normowej (28-dniowej) cementu. Frakcja $16 \div 32 \mu\text{m}$ popiołów z 1 sekcji elektrofiltru pozwala uzyskać cement o słabych właściwościach wytrzymałościowych.
5. Frakcja $0 \div 16 \mu\text{m}$ popiołów z 3 sekcji elektrofiltru pozwala otrzymać cementy CEM II/A-V 52,5N i CEM IV/A-V 42,5R.
6. Zaprawa z dodatkiem frakcji $0 \div 16 \mu\text{m}$ popiołów z 3 sekcji elektrofiltru wykazuje najwyższą odporność na korozję siarczanową. Po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 , ekspansja zaprawy zawierającej 40 % frakcji $0 \div 16 \mu\text{m}$ popiołów z 3 sekcji elektrofiltru wynosi 0,071 % i jest dwudziestokrotnie mniejsza niż zaprawy z cementu bez dodatku. Natomiast wytrzymałość tej zaprawy kształtuje się na poziomie 88,6 MPa i jest trzy i pół krotnie większa w stosunku do zaprawy z cementu wzorcowego.
7. Można stwierdzić, że celowym byłaby separacja popiołów lotnych poniżej $32 \mu\text{m}$, która pozwoliłaby na bardzo efektywne ich wykorzystanie w technologii cementu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Massazza F.*: w: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. P. Hewlett (Ed.), Arnold, London 1998, 471
- [2] *Ranganath R.V., Sharma R.C., Krishnamoorthy S.*: Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee 1995, **1**, 355
- [3] *Antiohos S., Tsimas S.*: *Cem. Con. Comp.*, 2005, **27**, 171
- [4] *Sharma R.C., Jain N.K., Ghosh S.N.*: *Cem. Con. Res.*, 1993, **23**, 41
- [5] *Hubbard F.H., Dhir R.K., Ellis M.S.*: *Cem. Con. Res.*, 1985, **15**, 185
- [6] *Bumrongjaroen W., Swatekititham S., Livingston R.A., Schweitzer J.*: Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Warszawa 2007, 227
- [7] *Małolepszy J., Tkaczewska E.*: 53 Konf. Nauk. „Krynica 2007”, Krynica 2007, 119
- [8] *Małolepszy J., Tkaczewska E.*: 54 Konf. Nauk. „Krynica 2008”, Krynica 2008, 411
- [9] *Giergiczny Z.*: Monografia 325, Politechnika Krakowska, Kraków 2006
- [10] *Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J.*: *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Górażdze Cement, Opole 2002
- [11] *Erdogdu K., Türker P.*: *Cem. Con. Res.*, 1998, **28**, 1217
- [12] *Seedat E.Y., Kruger R.A.*: 11th ICC, Durban 2003
- [13] *Małolepszy J., Tkaczewska E.*: IV Konf. Nauk.-Tech. MATBUD'2007, Kraków 2007, 331
- [14] *Małolepszy J., Deja J., Tkaczewska E.*: Sposób poprawy właściwości betonów i zapraw. P-378043, Biuletyn Urzędu Patentowego, 2007
- [15] *Małolepszy J., Tkaczewska E.*: *Ceramika*, 2005, **91**, 1143
- [16] *Payá J., Monzó J., Peris-Mora E., Borrachero M.V., Tercero R., Pinillos C.*: *Cem. Con. Res.*, 1995, **25**, 449
- [17] *Slanicka S.*: *Cem. Con. Res.*, 1991, **21**, 241
- [18] *Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Sinsiri T.*: *Cem. Con. Comp.*, 2005, **27**, 425
- [19] *Xu L.P., Huang S.Y.*: 9th ICC, New Delhi 1992, **4**, 337
- [20] *Ściślewski Z.*: *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa 2005
- [21] *Schneider M., Puntke S., Sylla H., Lipus K.*: 11th ICC, Durban 2003
- [22] *Torii K., Sasatani T., Kawamura M.*: Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok 1998, **2**, 701
- [23] *Małolepszy J., Tkaczewska E.*: V Konferencja „Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność”, Wisła 2008, 411
- [24] *Medhat H.S., Thomas D.A.T.*: *Cem. Con. Res.*, 2002, **32**, 341
- [25] *Owsiak Z.*: *Ceramika*, 2002, **72**, 107

- [26] Roy D.M.: 8th ICCC, Rio de Janeiro 1986, **1**, 362
- [27] Wiens U., Biret W., Schiessl P.: Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee 1995, **2**, 741
- [28] Payá J., Borrachero M.V., Peris-Mora E., Aliaga A., Monzó J.: Inter. Conf. on Env. Imp. Constr. Mat. Tech. Develop., Maastricht 1994, 563

PROPERTIES OF CEMENTS CONTAINING VARIOUS SIZE FRACTIONS OF SILICEOUS FLY ASHES

Abstract

The possibility to use the various size fractions of fly ashes in cement technology is analysed. Fly ashes are produced in the three hoppers in electrostatic precipitator system. Two size fractions of fly ashes have been analyzed: $0 \div 16 \mu\text{m}$ and $16 \div 32 \mu\text{m}$ and the following properties of cement have been tested: heat released during hydration process, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content, hydration degree of alite as well as setting time, compressive strength, microstructure and sulphate resistance. The most beneficial influence was determined for cements with fraction $0 \div 16 \mu\text{m}$ of fly ashes from the 3rd hopper. With these fly ashes high class Portland cement (52.5 according to PN-EN 197-1) and high class pozzolanic cement (42.5 according to PN-EN 197-1) may be obtained. After 2 years of storage in sulphate solution, the linear expansion of mortar containing 40 % of these fly ashes was twenty times lower than that found in control cement mortar; the compressive strength reached 88.5 MPa.