

mgr inż. Mikołaj Ostrowski<sup>1)</sup>

# Klasyfikacja popiołów lotnych krzemionkowych kategorii S

## Classification of siliceous fly ash category S

DOI: 10.15199/33.2015.10.34

**Streszczenie.** W artykule omówiono cztery frakcje popiołu lotnego krzemionkowego spełniające kryteria miążkości popiołu kategorii S. Badano wpływ frakcji tych popiołów na parametry zapraw cementowych będące przedmiotem oceny zgodności wg PN-EN 197-1. Oznaczono miążkość, wytrzymałość na ściskanie, wskaźniki aktywności, zawartość węgla organicznego, uziarnienie oraz opis morfologiczny SEM/EDS. Wykazano, że separacja popiołu powoduje poprawę właściwości fizykochemicznych cementów popiołowych.

**Słowa kluczowe:** cement, popiół lotny krzemionkowy, popiół lotny krzemionkowy kategorii S.

**Abstract.** In this paper four fractions fineness of siliceous fly ash were presented. The effect of different fineness of fly ashes on parameters of cement mortars, according to PN-EN 197-1, were investigated. Fineness, compressive strength, activity rates, organic carbon content, particle size and morphological description were determined. It has been shown that the separation of the fly ash proved better physico-chemical properties of fly ash cements.

**Keywords:** cement, siliceous fly ash, siliceous fly ash category S.

Popiół lotny krzemionkowy jest produktem spalania węgla kamiennego w elektrowniach. Wykorzystywany jest jako: dodatek mineralny do produkcji cementów; aktywny dodatek mineralny i mikrokruszywo do produkcji betonu zwykłego oraz samozagęszczającego się (SCC); jeden ze składników do produkcji betonów wysokowytrzymałościowych i betonów o wysokiej trwałości; składnik betonów komórkowych, drogowych i innych [1-4]. Stosowane są różne kryteria oceny jakości popiołów lotnych i ich klasyfikacji. Najpopularniejsze to takie, które przyjmują za podstawę: skład chemiczny; zawartość substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych; uziarnienie (miążkość); zawartość niespalonego węgla [3]. Z uwagi na miążkość popiołów lotnych krzemionkowych klasyfikuje się w kategorii N i S [5].

Popiół lotny krzemionkowy N (górna wartość graniczna pozostałości na sicie 45  $\mu\text{m}$  – 40% masy) wykorzystywany jest do produkcji cementów portlandzkich popiołowych, cementów pucolanowych i cementów wieloskładnikowych oraz jako dodatek typu II do betonu. W wyniku separacji (jedna z kilku metod uzdatniania popiołu lotnego wg PN-EN 450-1) [5] można uzyskać popiół kategorii S, o kryterium miążkości do 12% masy pozostałości na sicie 45  $\mu\text{m}$ , wykorzystywany do produkcji be-

tonów wysokowytrzymałościowych (BWW) i samozagęszczalnych (SCC) [6, 7].

W artykule przedstawiono wpływ popiołów kategorii S, uzyskanych na drodze separacji popiołu lotnego krzemionkowego kategorii N, na właściwości normowe cementów powszechnego użytku.

### Materiały i zakres badań

Z popiołu lotnego krzemionkowego kategorii N wyodrębniono metodą separacji cztery frakcje popiołu lotnego krzemionkowego kategorii S: 0 – 30  $\mu\text{m}$ ; 0 – 40  $\mu\text{m}$ ; 0 – 50  $\mu\text{m}$ ; 0 – 63  $\mu\text{m}$ . Separację przeprowadzono w przemysłowym separatorze dynamicznym na partii 3 t popiołu dostarczonej z Elektrowni Łaziska Górne. Popiół w stanie dostawy charakteryzował się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi (tabela 1). Wykonano następujące cementsy:

- CEM I 42,5R + 30% frakcji wyjściowej popiołu lotnego krzemionkowego V;
- CEM I 42,5R + 30% frakcji 0 – 30  $\mu\text{m}$  popiołu lotnego krzemionkowego V;
- CEM I 42,5R + 30% frakcji 0 – 40  $\mu\text{m}$  popiołu lotnego krzemionkowego V;
- CEM I 42,5R + 30% frakcji 0 – 50  $\mu\text{m}$  popiołu lotnego krzemionkowego V;
- CEM I 42,5R + 30% frakcji 0 – 63  $\mu\text{m}$  popiołu lotnego krzemionkowego V.

Określono te parametry, które są przedmiotem oceny zgodności wg normy PN-EN 197-1:2012 [8] i PN EN 450-1:2012 [5], a więc:

- miążkość jako pozostałość na sicie o oczkach 45  $\mu\text{m}$  przy przesiewaniu na mokrą (wg PN-EN 450-1);

**Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne popiołu lotnego krzemionkowego w stanie dostawy**

Table 1. Physical and chemical properties of raw siliceous fly ash

Rodzaj materiału	Zawartość [% masy]	Miążkość [%]	Wskaźnik aktywności [%]	
			K28	K90
Popiół lotny krzemionkowy V	SiO <sub>2</sub> – 51,37 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 27,80 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,55 CaO – 2,97 MgO – 2,51 SO <sub>3</sub> – 0,23 Na <sub>2</sub> O – 0,68 K <sub>2</sub> O – 3,54 strata prażenia – 2,63	37,4	88,1	95,3

- wodozgodność, zgodnie z zasadą podaną w załączniku B do PN-EN 450-1, w przypadku zapraw, w których 30% cementu zastąpiono popiołem lotnym;

- wytrzymałość na zginanie i ściskanie wg PN-EN 196-1 [9];

- test aktywności pucolanowej zaprawy popiołowej wg PN-EN 197-1 (wartości wskaźników aktywności K28 i K90 określono zgodnie z PN-EN 450-1 w przypadku zaprawy 1:3, wykonanej z użyciem mieszaniny 75% masy cementu porównawczego i 25% masy popiołu).

Wskaźnik aktywności pucolanowej pozwala ocenić faktyczny wpływ zastosowanego dodatku popiołu lotnego na wytrzymałość uzyskiwaną przez cement i beton. Badania składu ziarnowego wykonano, wykorzystując analizator laserowy Mastersizer 2000. W przypadku uzyskanych frak-

<sup>1)</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szklania i Materiałów Budowlanych w Krakowie; e-mail: m.ostrowski@icimb.pl

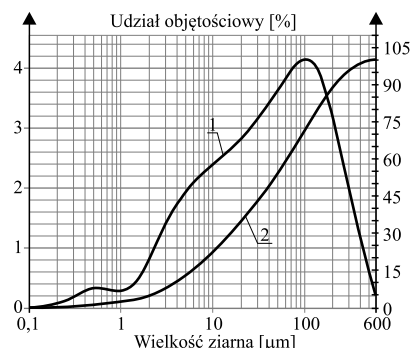
cji popiołów wykonano oznaczenia składu fazowego metodą DTA/TG. Otrzymane dyfraktogramy i termogramy odniesiono do popiołu przed procesem separacji. Opis morfologiczny, pokrój ziaren i analizę pierwiastkową fazy szklistej popiołów przeprowadzono na mikroskopie skaningowym SEM/EDS.

### Wyniki badań

W wyniku separacji dynamicznej popiołu lotnego krzemionkowego uzyskano 4 frakcje spełniające kryteria popiołów kategorii S. Poprawność uziarnienia uzyskanych frakcji potwierdzono badaniami rozkładu uziarnienia na granulometrze laserowym. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunkach 1 i 2, zamieszczając krzywe różniczkowe (1) i kumulacyjne (2) uziarnienia.

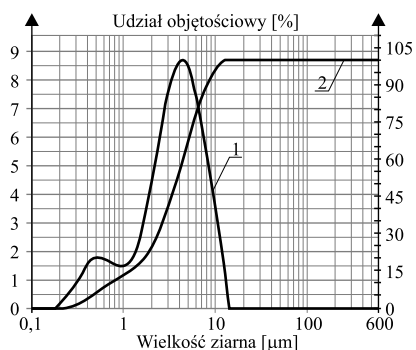
Udział procentowy poszczególnych frakcji badanego popiołu lotnego krzemionkowego przedstawiono na rysunku 3. Spośród wszystkich uzyskanych frakcji popiołu optymalna jest 0 – 63 µm.

Miałość (pozostałość na sicie o oczkach 45 µm) przedstawia tabela 2. Wszyst-



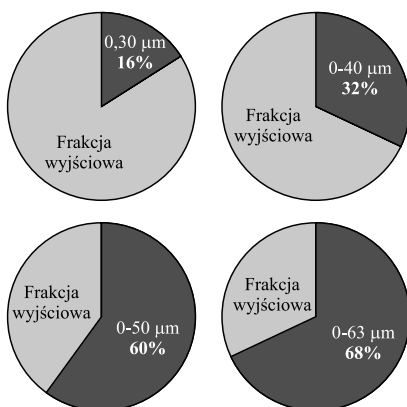
Rys. 1. Analiza rozkładu ziarnowego frakcji wyjściowej popiołu lotnego krzemionkowego V

Fig. 1. Particle size distribution of raw siliceous fly ash



Rys. 2. Analiza rozkładu ziarnowego frakcji 0 – 30 µm popiołu lotnego krzemionkowego V; brak ziaren powyżej 30 µm

Fig. 2. Particle size distribution of 0 – 30 µm fraction of siliceous fly ash. Absence of grains above 30 µm



Rys. 3. Udział procentowy uzyskanych frakcji popiołu lotnego krzemionkowego V po separacji dynamicznej

Fig. 3. Percentage contribution of siliceous fly ash fractions after the dynamic separation

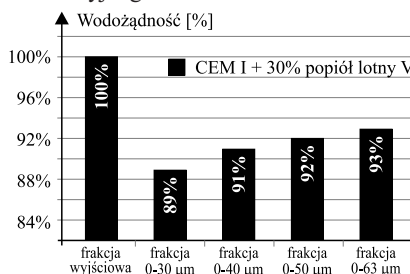
Tabela 2. Miałość, pozostałość na sicie o oczkach 45 µm wg PN-EN 450-1

Table 2. Fineness, the residue on 45 microns sieve according to PN-EN 450-1

Frakcja popiołu lotnego krzemionkowego V	Miałość [%]
Frakcja wyjściowa	37,4
0 ÷ 30 µm	0
0 ÷ 40 µm	0,8
0 ÷ 50 µm	1,2
0 ÷ 63 µm	2,8

kie badane frakcje spełniają wymagania miałości w przypadku popiołu kategorii S. Wyniki badań wodożądności przedstawia rysunek 4. Obserwuje się spadek wodożądności cementów wraz z drobniejszą frakcją popiołu, co koreluje z odpowiednią konsystencją zapraw przy mniejszym zużyciu wody zarobowej.

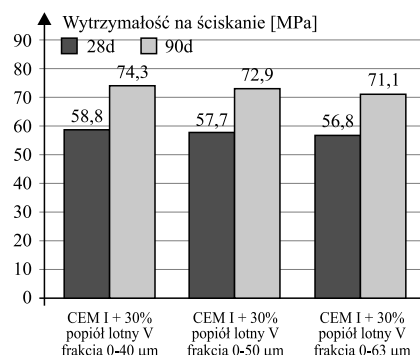
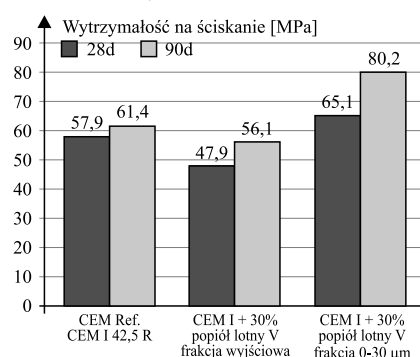
Wytrzymałość zapraw na ściskanie oznaczono zgodnie z PN-EN 197-1. Zarabiając cementy z popiołami, dobierano ilość wody, biorąc pod uwagę spadek wodożądności wraz z coraz drobniejszymi frakcjami popiołów oraz utrzymując stałą konsystencję równą rozpliwowi cementu referencyjnego.



Rys. 4. Wodożądność analizowanych popiołów S (wg PN-EN 450-1)

Fig. 4. Water demand of siliceous fly ashes category S (according to PN-EN 450-1)

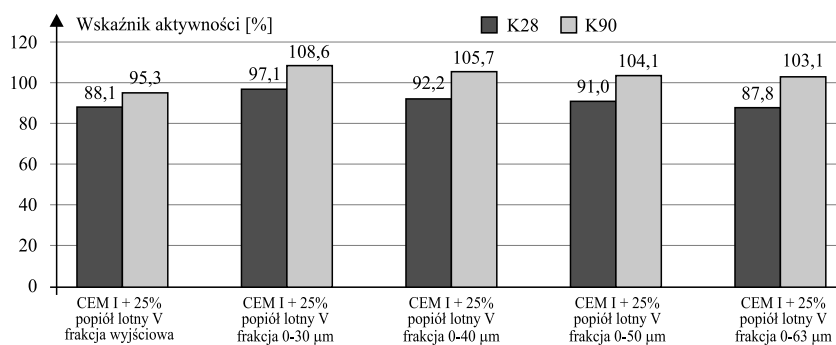
Cementy z popiołem S charakteryzują się bardzo dużym przyrostem wytrzymałości po długim okresie twardnienia. Po 90 dniach twardnienia praktycznie wszystkie cementy z każdą frakcją popiołu S mają większą wytrzymałość niż cement referencyjny CEM I (rysunek 5). Najkorzystniejszą wytrzymałość wykazuje cement zawierający frakcję popiołu 0-30 µm. Osiąga on większą wytrzymałość od cementu odniesienia CEM I już po 28 dniach twardnienia. Tego typu popiół ma bardzo dobrą jakość i często jest stosowany do betonów wysokowartościowych [2].



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw normowych cementu CEM I 42,5R z 30% dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V w stanie dostawy i frakcjami kategorii S po separacji dynamicznej

Fig. 5. The compressive strength of normative cement mortars CEM I 42,5R with 30% raw siliceous fly ash and fractions category S after the dynamic separation

Wskaźniki aktywności K28 i K90 (rysunek 6) odnoszą się do pomiaru wytrzymałości zapraw po 28 oraz 90 dniach twardnienia i odpowiadają stosunkowi wytrzymałości badanych zapraw do wytrzymałości zaprawy porównawczej przechowywanej w tych samych warunkach. Badania aktywności popiołów kategorii S potwierdzają duży udział reakcji puolanowej w procesie twardnienia cementów. Przeprowadzone analizy składu fazowego pozwoliły na dokładne określenie rodzajów i ilości występujących w tych popiołach faz kry-



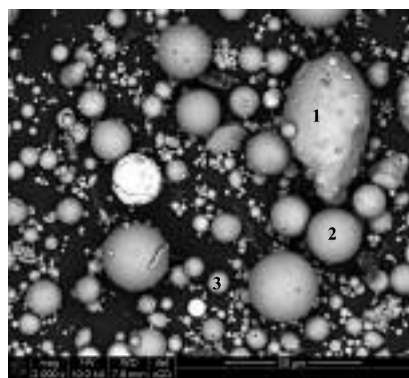
Rys. 6. Wskaźniki aktywności zapraw normowych cementu CEM I 42,5R z 25% dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V w stanie dostawy i frakcjami kategorii S po separacji dynamicznej

Fig. 6. Activity indicators of normative mortars CEM I 42,5R with 25% raw siliceous fly ash and category S after the dynamic separation

stalicznych. W składzie fazowym krzemionkowych popiołów lotnych kategorii S oraz frakcji wyjściowej, obok substancji amorficznej, najczęściej są takie składniki krystaliczne jak β-kwarc, mullit, krystobalit i hematyt. Skład ten zmienia się ilościowo w zależności od wielkości cząstek, co można zaobserwować na podstawie mniejszej intensywności pików. Badania rentge-

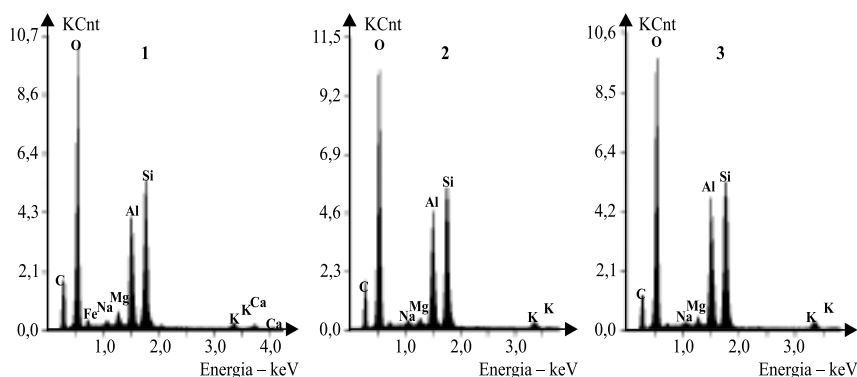
nograficzne różnych frakcji ziarnowych popiołów wskazują, że ich drobniejsze frakcje przejawiają charakter bardziej amorficzny. O mniejszym udziale substancji szklistej w grubszych frakcjach popiołów, szczególnie powyżej 63 μm, świadczy wysoka intensywność linii dyfrakcyjnej charakterystycznej dla kwarcu oraz niewielkie podniesienie tła w zakresie kątów 22 ÷ 35°. Udział węgla odpowiadający efektowi spalania i ubytkowi masy na krzywej TG we wszystkich frakcjach popiołu osiąga zbliżone wartości wynoszące 1,8 ÷ 2,4%.

Obserwacje morfologii próbek popiołów (SEM) połączone z punktową analizą składu chemicznego poszczególnych ziaren (EDS) stanowią uzupełnienie omówionych badań, ułatwiając w znacznym stopniu ich interpretację. Na fotografii przedstawiono zdjęcia mikroskopowe (SEM) frakcji 0 – 63 μm popiołu lotnego krzemionkowego, a na rysunku 7 wyniki analizy chemicznej (EDS) odpowiadające punktom zaznaczonym na zdjęciu. Nie zaobserwowano dużej różnicy w składzie fazy szklistej. Drobniejsze frakcje krze-



Mikrofotografia SEM frakcji 0 ÷ 63 μm popiołu lotnego krzemionkowego V; powiększenie 2000x

SEM microphotography of 0 – 63 μm siliceous fly ash fraction. 2000x enlargement



Rys. 7. Wyniki analizy pierwiastkowej EDS frakcji 0 – 63 μm popiołu lotnego krzemionkowego V

Fig. 7. EDS elemental analysis of 0 – 63 μm siliceous fly ash fraction

mianowych popiołów lotnych S zawierają znacznie mniej cząstek krystalicznych, co potwierdza wyniki XRD i DTA/TG.

## Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- z wszystkich uzyskanych frakcji popiołu optymalną, ze względu na najmniejszą pozostałość frakcji wyjściowej, tym samym o największym udziale 68% jest frakcja 0 ÷ 63 μm;

- frakcje popiołu miały te same fazy co popiół wyjściowy. Wraz ze wzrostem rozdrobnienia popiołu zmniejszał się udział faz krystalicznych na korzyść wzrostu udziału fazy amorficznej;

- ze wzrostem rozdrobnienia popiołu w cemencie zaobserwowano spadek wodożądności, co koreluje z odpowiednią konsystencją zapraw przy mniejszym zużyciu wody zarobowej;

- wraz ze wzrostem rozdrobnienia popiołu w cemencie zaobserwowano zwiększenie wartości wskaźników aktywności K28 i K90. Wyniki te potwierdzają badania wytrzymałości cementów z 30% dodatkiem tych frakcji. W porównaniu z cementem z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego w stanie dostawy cement z dodatkiem popiołu kategorii S uzyskał większą wytrzymałość po 90 dniach niż cement referencyjny (bez dodatku popiołu).

## Literatura

- [1] Neville A.: Właściwości betonu. Wydawnictwo Polski Cement, Kraków, 2012.
- [2] Kurdowski W.: Chemia Cementu, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków, 2010.
- [3] Giergiczyński Z.: Monografia: Rola popiołów krzemionkowych i wapiennych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i spoiw cementowych. Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej, 2006.
- [4] Pachowski J.: Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, 1976.
- [5] PN-EN 450-1 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [6] Feng J., Liu S., Wang Z., Effects of ultrafine fly ash on the properties of high-strength concrete, Akademiai Kiado, Budapest, Hungary 2015, Published online: 29 March 2015.
- [7] Poon CS, Lam L, Wong YL., A study on high strength concrete prepared with large volume of low calcium fly ash. Cement and Concrete, 2000 r., 30: 447 – 55.
- [8] PN-EN 197-1: 2002/A3:2007. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [9] PN-EN 196-1 Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.

Przyjęto do druku: 04.09.2015 r.