

Wpływ składu chemicznego i więzby szkła popiołowego na właściwości cementu

The influence of chemical composition and network of fly ash glass on the cement properties

1. Wprowadzenie

Rozpoczęcie równoczesnego spalania węgla i biomasy w elektrowniach oraz w elektrociepłowniach sprawiło, że pojawiły się nowe rodzaje popiołów lotnych o odmiennych właściwościach, w stosunku do tradycyjnych popiołów. Zwłaszcza dotyczy to popiołów powstających przy coraz większym udziale biomasy w paliwach. Zainteresowanie energetyki tym paliwem stale wzrasta, w związku z tym prawie wszystkie rodzaje biomasy są stosowane jako paliwa. Powoduje to zmianę składu chemicznego i fazowego popiołów lotnych.

O jakości popiołów lotnych decyduje rodzaj spalanej paliwa oraz temperatura spalania, a także konstrukcja pyłowego paleniska kotłowego (1). Jak pokazują dane literaturowe, właściwości popiołów zależą od ich składu chemicznego i fazowego, a także od uziarnienia (2-7). Natomiast nieliczne są publikacje dotyczące wpływu składu chemicznego i budowy szkła na reaktywność popiołów (8-12).

Tlenkiem szkłotwórczym w popiołach lotnych jest SiO_2 , a pośrednim Al_2O_3 (13). Więzbę przestrzenną szkła tworzą tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ połączone ze sobą tlenami mostkowymi Si-O-Si. Inne tlenki, przede wszystkim litowce, a także berylowce, modyfikują właściwości szkła, rozrywając mostki tlenowe Si-O-Si oraz neutralizując ładunki niewysyczone tlenu, na przykład Si-O-K i Si-O-Na. Im większa zawartość niemostkowych atomów tlenu, tym mniejszy stopień polimeryzacji anionów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ w szkłe (14,15).

Ponieważ wiązanie jonu modyfikatora z jonem tlenu jest słabsze, jony modyfikatory jako pierwsze przechodzą ze szklistej otoczki popiołu do roztworu i od nich rozpoczyna się proces rozpuszczania szkła w wodzie. Najłatwiej z wodą reagują te jony, które mają największą liczbę koordynacyjną, a więc najmniejszą wytrzymałość wiązania M-O.

Właściwości amfoteryczne jonu Al^{3+} pozwalają mu odgrywać rolę szkłotwórczą, jeżeli występuje w koordynacji 4, i jonu modyfikatora w koordynacji 6. O udziale jonu glinu w jednej lub drugiej

1. Introduction

Implementation of biomass co-burning with coal in power plants caused new type of fly ash, having different properties than conventional ones, to appear on the by-products market. It is especially important in the case of fly ash obtained during combustion of coal with high biomass content. The interest of power industry in this type of fuel is constantly growing, especially that almost all types of biomass are used as fuels. It alters the chemical and phase composition of fly ash.

The quality of fly ash depends on the type of the fuel, temperature of combustion and the construction of the boiler dust furnace (1). The literature shows that fly ash properties depend on its chemical composition, phase composition and fineness (2-7). From the limited number of papers also the influence of glass chemical composition and its type on the reactivity of fly ash is evident (8-12).

The main glass-forming oxide in fly ash is SiO_2 , and intermediate Al_2O_3 (13). The network of glass is formed by $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedrons connected with bridging oxygen bond Si-O-Si. Other oxides, mainly alkali metals and alkaline earth metals, modify the properties of glass by breaking the Si-O-Si bonds and neutralizing the oxide charge, for example by the Si-O-K and Si-O-Na replacement. The higher the content of unabridged oxygen atoms, the higher the degree of depolymerisation of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ in the glass (14,15).

Since the bond of the modifying ions with the oxygen is weaker, these ions are first soluted from the glass surface of the fly ash, and this reaction starts the process of glass dissolution in water. Ions with the highest coordination number, hence the lowest M-O bond strength, are first reacting with water.

Amphoteric properties of Al^{3+} ion allows it to play the role of glass forming component, if its coordination number is 4 and modifying ion with coordination number 6. The content of aluminium in each of this coordination is determined by the content of basic ions in the glass, sodium and potassium mainly. The research of Bumrongjaroen et al. (9) allowed to determine the fly ash glass

koordynacji decyduje zawartość jonów alkalicznych w szkłe, głównie jonów sodu i potasu. Badania Bumrongjaroena i in. (9) pozwoliły na ustalenie zależności reaktywności szkła popiołowego od współczynnika nasycenia glinu, określonego stosunkiem $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$. W szkłe, w którym ten współczynnik jest mniejszy od 1, jony Al^{3+} pełnią wyłącznie funkcję jonów szkło-twórczych (szkło glinokrzemianowe). Natomiast współczynnik większy od 1 oznacza, że glin odgrywa także rolę modyfikatora (szkło glinowo-glinokrzemianowe). W związku z tym, że energia wiązania Al-O w oktaedrach $[AlO_6]^{9-}$ jest mniejsza niż w tetraedrach $[AlO_4]^{5-}$, wzrost w więźbie szkła udziału jonów Al^{3+} o koordynacji oktaedrycznej będzie wpływać na wzrost reaktywności szkła.

W pracy przedstawiono wyniki badań więźby i reaktywności pu-colanowej syntetycznych szkielek o różnej koordynacji jonów Al^{3+} . W badanych szkłach zwiększano współczynnik wysycenia glinu. Ten obszar badań nie został wybrany przypadkowo, bowiem jest on związany z fazą szklistą w popiołach lotnych krzemionkowych, które są powszechnie stosowanym nieklinkierowym składnikiem głównym cementów według PN-EN 197-1. Doświadczenia obejmują wpływ więźby szkielek glinokrzemianowych na proces hydratacji i właściwości cementu portlandzkiego popiołowego.

2. Część doświadczalna

2.1. Synteza szkielek popiołowych

Do badań stosowano próbki szkielek glinokrzemianowych otrzymanych w laboratorium, o składach podanych w tablicy 1. Ich skład chemiczny jest zbliżony do składu szkielek występujących w popiołach lotnych krzemionkowych (9,16,17).

Zastosowane do syntezy szkielek tlenki i węglany były odczynnikami cz.d.a.: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, MgO i Fe_2O_3 . Składniki te mieszano przez 24 godziny w młynku z kulkami gumowymi, a następnie topiono w temperaturze $1500^\circ C$ (szkło S1) lub $1600^\circ C$ (szkła S2 i S3). Czas wygrzewania stopu w temperaturze maksymalnej wynosił 1 godzinę. Stop gwałtownie chłodzono wylewając go do wody o temperaturze $25^\circ C$. Uzyskane szkła ucierano wstępnie w moździerz agatowy do wymiarów około

Tablica 1/ Table 1

SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK SYNTETYCZNYCH SZKIEŁ

CHEMICAL COMPOSITION OF SYNTHETIC GLASSES

Składnik/Component	S1	S2	S3
SiO_2	57.0	57.1	52.9
Al_2O_3	19.0	20.9	30.0
CaO	6.5	3.2	3.1
K_2O	7.5	1.5	0.9
Na_2O	4.3	0.4	0.3
$MgO + Fe_2O_3$	5.7	16.8	12.7
$Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$	0.77	2.52	4.02
$10K_2O/Al_2O_3$	3.95	0.72	0.30

reaktywności w stosunku do aluminium, określonej jako stosunek $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$. Jeśli ten stosunek jest mniejszy od 1, jony aluminium pełnią rolę jonów szkło-twórczych – aluminosilikatowe szkło. Jeśli jest większy od 1, jony aluminium pełnią także rolę modyfikatora – aluminium-aluminosilikatowe szkło. Ponieważ energia wiązania Al-O w oktaedrach $[AlO_6]^{9-}$ jest mniejsza niż w tetraedrach $[AlO_4]^{5-}$, zwiększenie zawartości jonów aluminium w koordynacji oktaedrowej w sieci szkła zwiększy reaktywność szkła.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań aktywności pozołanicznej syntetycznych szkielek, na podstawie koordynacji jonów aluminium w sieci, które zostały przedstawione. Różne współczynniki Bumrongjaroena w badanych szkłach zostały zastosowane w badaniach.

Ten zakres badań nie został wybrany przypadkowo, ponieważ jest on związany z szkłem zawartym w popiołach lotnych krzemionkowych, które są powszechnie stosowanym nieklinkierowym składnikiem głównym cementów według PN-EN 197-1. Badania obejmują wpływ aluminosilikatowej sieci szkła na proces hydratacji i właściwości cementu portlandzkiego popiołowego.

2. Experimental part

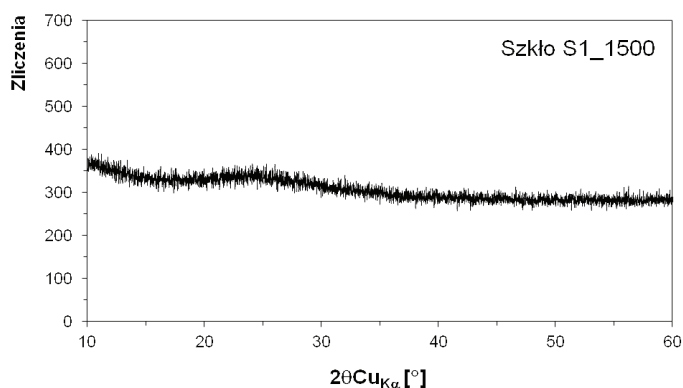
2.1. The preparation of glass samples

For the research the samples of aluminosilicate glasses obtained in laboratory have been used and their chemical composition is shown in the Table 1. This composition is very similar to the composition of glass contained in siliceous fly ashes (9,16,17).

For glass synthesis the pure chemical reagents: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, MgO and Fe_2O_3 were used. These reagents were mixed for 24 hours in a rubber ball mill, and then at temperature of $1500^\circ C$ (glass S1) or $1500^\circ C$ and $1600^\circ C$ (glass S2 and S3) were melted. Heating time at the maximum temperature was 1 hour. The product was rapidly cooled by pouring into water at $25^\circ C$. Obtained glass was initially ground in an agate mortar to a size of approximately 1 mm, and then ground in a mill equipped with zirconia balls to the Blaine's specific surface area of about $400 m^2/kg$.

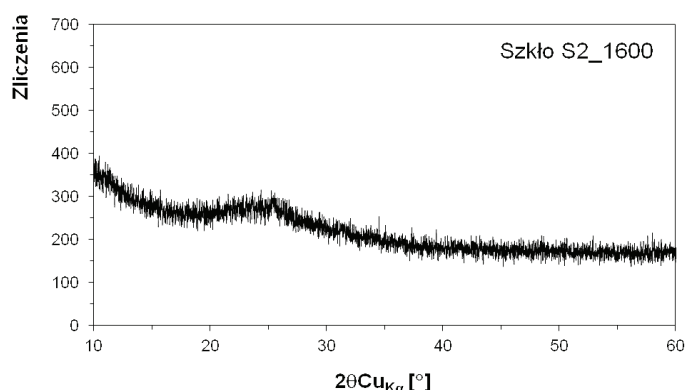
It was assumed that basic glass forming oxide will be SiO_2 , and aluminium will play only the role of glass forming oxide or also additionally the modifier. It will be according to the aluminium coefficient, determined by the $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ ratio (9).

As it is evident from the chemical analyses shown in Table 1, in the case of glass S1 the aluminium coefficient is 0,77 which allowed to assume that this ion will be the glass forming only. Whereas for S2 and S3 glasses this coefficient is higher than 1 and equal 2,52 and 4,02 respectively, which means that in the case of these glasses the aluminium should be not only glass forming ion, but also the modifier. The pozzolanic factor, expressed as $10K_2O/Al_2O_3$ ratio, was greater than 1, which according to Hubbard (7) is typical for high reactive glass.



Rys. 1. Dyfraktogram szkła S1 otrzymanego w temperaturze 1500°C

Fig. 1. XRD pattern of glass S1 obtained in temperature 1500°C



Rys. 2. Dyfraktogram szkła S2 topionego w temperaturze 1600°C

Fig. 2. XRD pattern of glass S2 melted at temperature of 1600°C

1 mm, a następnie mielono w młynku z kulkami cyrkonowymi do powierzchni właściwej około 400 m²/kg według Blaine'a.

Założono, że podstawowym tlenkiem szkłotwórczym w szklach będzie SiO₂, natomiast jon Al³⁺ będzie pełnił tylko funkcję szkłotwórczą lub także funkcję modyfikatora wiązby. Decydować będzie o tym współczynnik Al₂O₃/(Na₂O+K₂O+2CaO) (9).

Jako podano w tablicy 1, w przypadku szkła S1 współczynnik glinowy wynosi 0,77, co pozwala przypuszczać, że w tym szkło glin jest jonem szkłotwórczym. Natomiast w szklach S2 i S3 współczynnik ten jest znacznie większy, wynosi odpowiednio 2,52 i 4,02, co oznacza, że w obu tych szklach jon Al³⁺ powinien nie tylko odgrywać rolę szkłotwórczą, ale także modyfikatora. Natomiast wskaźnik potencjału pucolanowego szkła wyrażony przez Hubbarda (7) stosunkiem 10K₂O/Al₂O₃, jest większy od 1, co według tego autora (7) oznacza, że szkło S1 ma dużą reaktywność.

Dyfraktogramy otrzymanych szkieł pokazano na rysunkach 1-3. W związku ze znacznie mniejszą zawartością potasu i sodu, próbki szkieł S2 i S3 wymagały zastosowania wyższej temperatury topienia, dla uzyskania całkowitej amorficzności [rysunki 2 i 3].

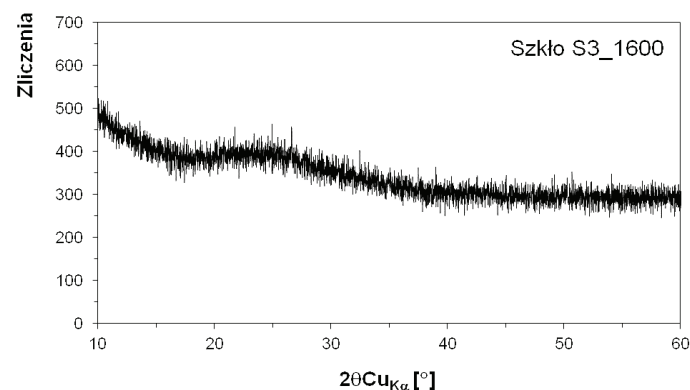
XRD patterns of examined glasses are shown in the Figs. 1-3. Due to much lower contents of potassium and sodium, S2 and S3 glasses required higher melting temperature.

2.2. Synthetic glass network examination

IR spectra of glasses are shown in Fig. 4. These spectra were compared with IR spectra of siliceous glass (18).

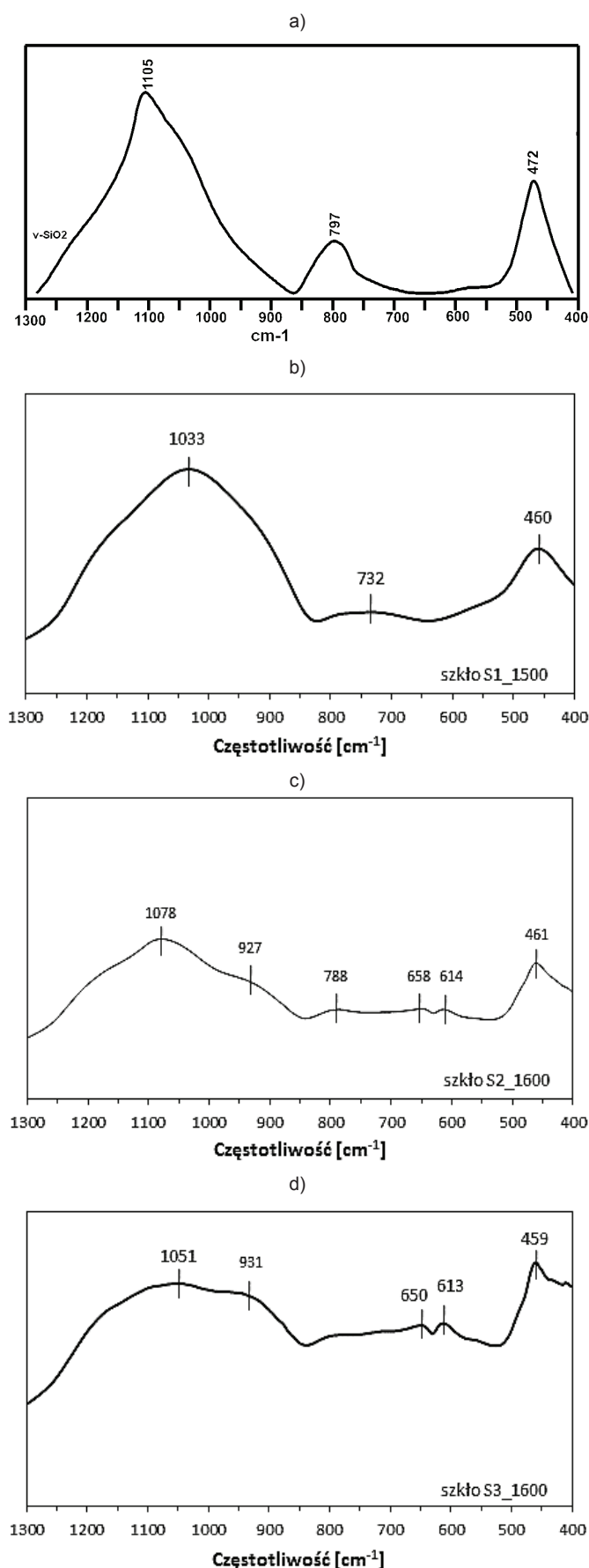
The IR spectrum of siliceous glass (v-SiO₂) (18) [Fig. 4a] shows three absorption bands in the range of around 1105 cm⁻¹ – connected with asymmetric stretching vibrations of Si-O-Si, around 797 cm⁻¹ – connected with symmetric stretching vibrations of Si-O-Si, and around 473 cm⁻¹ – connected with bending vibrations of O-Si-O (18). The identical positions of absorption bands is observed for S1-S3 glasses IR spectra (Fig. 4b-d). The shift of the highest intensity band in the direction of lower wavenumbers is a characteristic change for the IR spectra of synthetic glasses. It proves the substitution of silicate ion by the aluminium ion in the tetrahedra, and the decrease of polymerisation degree of glass network. The shape of bands connected with symmetric stretching vibrations of Si-O-Si oxygen bridges is also changed. The spectra show bands connected with occurrence of two types of oxygen bridge bonds, namely Si-O-Si – around 800 cm⁻¹ and Si-O-Al – around 730 cm⁻¹, which shows the incorporation of [AlO₄]⁵⁻ tetrahedrons in the glass network (21). It should be noted that in the case of S1 glass, the bands connected with asymmetrical stretching vibrations shift as far as to 1033 cm⁻¹ and 732 cm⁻¹ [Fig. 4b], which allows to assume that this glass contains the highest amount of Al³⁺ ions in tetrahedral coordination.

The octahedral coordination of aluminium ions makes the absorption band at about 580-550cm⁻¹ very important, as reported by Tarte (22) and Taylor and Brown (23). On the glass S1 IR spectra the small bend around 550 cm⁻¹ is appearing [Fig. 4b], which might be the effect of [AlO₆]⁹⁻ octahedrons occurrence in the glass network. Nevertheless, it should be kept in mind that the same range of frequency is characteristic for aluminosilicate rings vibration (24,25). The presence of Al³⁺ ions in octahedral coordination in glasses S2 and S3 can be proved by a weak band at 900 cm⁻¹ in IR spectra [Fig. 4c-d].



Rys. 3. Dyfraktogramy szkła S3 topionego w temperaturze 1600°C

Fig. 3. XRD pattern of glass S3 melted at temperature of 1600°C



Rys. 4. Widma IR szkieł: a) szkło krzemionkowe [v-SiO₂] (18); b-d) syntetyczne szkła S1-S3

Fig. 4. IR spectra of glasses: a) siliceous glass [v-SiO₂] (18); b-d) synthetic glasses S1-S3

As planned in the research outline the network of S2 and S3 glasses, which are characterized by $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ coefficient greater than 1, part of Al^{3+} ions have the octahedral coordination. Such interpretation might be proven by absorption bands in the range of 680-500 cm^{-1} on the IR spectra of these glasses [Fig. 4b-c] (22,23,26). Based on Tarte (22) coefficients, polymerisation of $[AlO_6]^{9-}$ octahedrons into more complex anions structure takes place in glass S3.

2.3. Examination of pozzolanic properties of synthetic glasses

The results of glass properties examination are presented in Table 2. The content of active SiO₂ and Al₂O₃ oxides in glasses, in accordance with ASTM C379-65T standard, was determined along with pozzolanic activity determined according to PN-EN 450-1 standard. In addition, the influence of the synthetic glasses on the strength of lime mortar was examined, as described in ASTM C593-06 standard.

The examination of pozzolanic properties of synthetic glasses according to ASTM C379-65T standard, have shown that the content of active aluminium oxide was increasing in S1, S2 and S3 glasses respectively [Table 2]. Such significant increase of active Al₂O₃ in S3 glass, which equals 40% in respect to S1 glass, is most likely caused by the greatest content of Al^{3+} ions in octahedral coordination in this glass.

The content of sodium and potassium ions has also a considerable influence on the activity of glasses. These ions substitute aluminum charge, which is lower than silica, in case of $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedrons replacing $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedrons in glass network. The greater the content of modifying ions, the lower the degree of anions polymerisation in the glass.

Except S1 glass, synthetic glasses fulfil the pozzolanic activity index of PN-EN 450-1 standard after 28 and 90 days of cement mortar hydration, which is 75 and 85%, respectively [Table 2]. The value of the index for examined glasses is correlated with the SiO₂ and Al₂O₃ active oxides content, determined according to ASTM C379-65T standard. The highest pozzolanic activity index of glass S3 is probably linked with the highest active Al₂O₃ content.

None of the examined lime mortars containing synthetic glass addition reached the minimum strength value of 4,1 MPa, as set by ASTM C593-06 standard [Table 2]. Even though, the greatest increase of the strength was found for the mortar from S3 glass, which was higher of 15% than the strength of S1 glass mortar.

The comparison of determined pozzolanic activity of glasses with their network characteristic, based on IR spectra presented in point 2.2., shows, that the initially pozzolanic properties are determined by Al^{3+} ions with coordination 6, while over the time of reaction the influence of these ions with coordination 4 is increasing.

2.2. Badania wiązby szkieł

Widma IR szkieł przedstawiono na rysunku 4. Widma te porównano z widmem IR szkła krzemionkowego [rysunek 4a] (18).

Na widmie IR szkła krzemionkowego ($v\text{-SiO}_2$) (18) (rysunek 4a) widoczne są trzy pasma absorpcyjne w zakresie: około 1105 cm^{-1} – związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O-Si, około 797 cm^{-1} – związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O-Si i około 473 cm^{-1} – związane z drganiami zginającymi O-Si-O (18). Identyczny układ pasm absorpcyjnych występuje na widmach IR syntetycznych szkieł S1-S3 (rysunek 4b-d). Charakterystyczna jest jednak zmiana położenia najintensywniejszego pasma na widmach szkieł w kierunku niższych liczb falowych. Świadczy to o podstawianiu jonu Si^{4+} przez jon Al^{3+} w tetraedrach i spadku stopnia polimeryzacji wiązby szkiełtwórczej. Zmienia się również postać pasm związanych z symetrycznymi drganiami mostkowymi Si-O-Si. W widmach zaznaczają się pasma związane z występowaniem w wiązbie szkieł dwóch typów wiązań mostkowych Si-O-Si (około 800 cm^{-1}) i Si-O-Al. (ok. 730 cm^{-1}), czyli występowanie w wiązbie szkła tetraedrów $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (21). Należy zwrócić uwagę, że w przypadku szkła S1 pasma związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi przesuwają się aż do 1033 cm^{-1} i 732 cm^{-1} (rysunek 4b), co pozwala przypuszczać, że w tym szkłe występuje najwięcej jonów Al^{3+} w koordynacji tetraedrycznej.

Jak podają Tarte (22) oraz Taylor i Brown (23) w związku z koordynacją oktaedryczną jonów Al^{3+} ważne znaczenie ma pasmo absorpcyjne przy około $580\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Na widmie IR szkła S1 widać niewielkie przegięcie przy około 550 cm^{-1} (rysunek 4b), które może wskazywać na powstawanie oktaedrów $[\text{AlO}_6]^{9-}$ w jego wiązbie. Jednak należy mieć na uwadze, że w tym samym zakresie częstotliwości występują również pasma charakterystyczne dla drgań pierścieni glinokrzemianowych (24,25). O występowaniu jonów Al^{3+} w koordynacji oktaedrycznej w szkiełach S2 i S3 może świadczyć słabe pasmo przy około 900 cm^{-1} na widmie IR (rysunki 4c-d).

Zgodnie z przyjętą koncepcją badań, w wiązbie szkieł S2 i S3, które charakteryzują się stosunkiem $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$ większym od 1, pewna część jonów Al^{3+} ma koordynację oktaedryczną. Za taką interpretacją może przemawiać pojawienie się na widmach IR tych szkieł pasm absorpcyjnych w zakresie $680\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (rysunki 4b-c) (22,23,26). Opierając się na wskazaniach Tarte'a (22) w szkłe S3 zachodzi prawdopodobnie polimeryzacja oktaedrów $[\text{AlO}_6]^{9-}$ w bardziej złożone kompleksy anionowe.

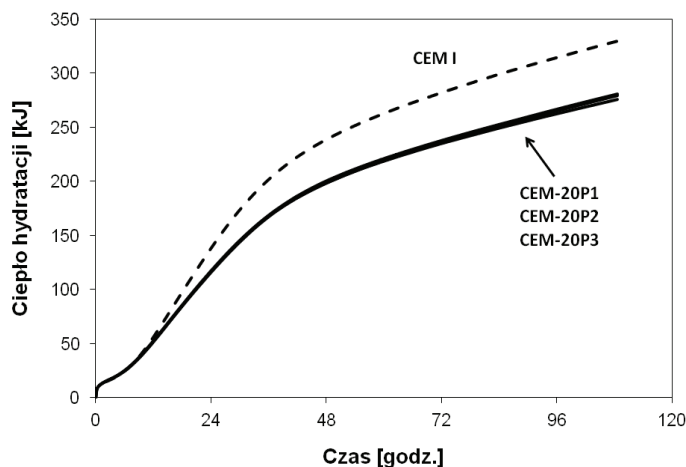
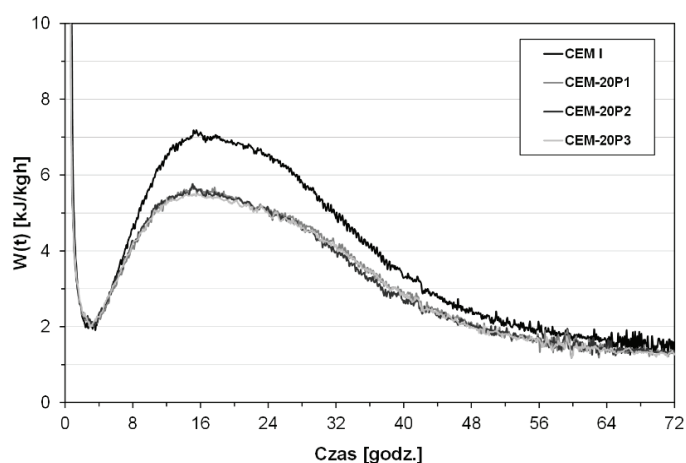
2.3. Badania właściwości pucolanowych syntetycznych szkieł

Wyniki badań właściwości szkieł przedstawiono w tabelicy 2. Oznaczono zawartość aktywnych tlenków SiO_2 i Al_2O_3 w szkiełach zgodnie z normą ASTM C379-65T oraz oznaczono wskaźniki pucolanowości tych szkieł w oparciu o normę PN-EN 450-1. Dodatkowo przeprowadzono analizę wpływu tych szkieł na wytrzymałość zaprawy wapiennej według normy z ASTM C593-06.

2.4. Composition of laboratory fly ash cements

The samples of laboratory fly ashes were prepared by mixing 70% of synthetic glasses with 20% of synthetic mullite and 10% of SiO_2 added as pure chemical reagent. The laboratory fly ash samples were denoted as P1 (S1 glass), P2 (S2 glass) and P3 (S3 glass). Mullite was obtained by sintering the mix of Al_2O_3 with SiO_2 in proportion equal to the molar ratio of this compound, with addition of 1% of MgO (27). The mixture was heated in laboratory furnace up to 1500°C , and maintained at this temperature for 3 hours. The purity of obtained mullite was 92% by mass. Other identified compounds were corundum and cristobalite, which total content was about 7%.

Four laboratory cements were prepared for examination. CEM I Portland cement was obtained by grinding industrial clinker with gypsum. Laboratory fly ash cements were obtained by mixing reference cement CEM I and 20% by mass of laboratory fly ashes. CEM-20P1, CEM-20P2 and CEM-20P3 laboratory cements were made, from P1, P2 and P3 laboratory fly ashes respectively.



Rys. 5. Krzywe kalorymetryczne laboratoryjnych cementów z dodatkiem popiołów P1, P2 i P3

Fig. 5. Calorimetric curves of laboratory cements with P1, P2 and P3 ashes addition

Tablica 2/ Table 2

WŁAŚCIWOŚCI PUCOLANOWE PRÓBEK SYNTETYCZNYCH SZKIEŁ
POZZOLANIC PROPERTIES OF SYNTHETIC GLASSES

Parametr Parameter	S1	S2	S3
Aktywne składniki chemiczne wg ASTM C379-65T, % The active chemical compounds according to ASTM C379-65T, %			
SiO ₂	10,18	10,38	10,51
Al ₂ O ₃	3,56	4,28	5,03
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	13,74	14,66	15,54
Wskaźniki pucolanowości wg PN-EN 450-1, w %, po: The pozzolanic indexes according to PN-EN 450-1, %, after:			
28 dniach / days	66	77	86
90 dniach / days	83	92	96
Wytrzymałość na ściskanie zapraw wapiennych wg ASTM C593-06, w MPa, po: The compressive strength of lime mortars according to ASTM C593-06, MPa, after:			
7 dniach / days	2,1	nie badane/ not examined	2,3
28 dniach / days	3,4		3,9

Badania właściwości pucolanowych syntetycznych szkielek, wykonane zgodnie z normą ASTM C379-65T, wykazały, że udział aktywnego tlenku glinu wzrasta kolejno w szklach S1, S2 i S3 (tablica 2). Tak znaczny przyrost aktywnego Al₂O₃ w szkle S3, o 40% w stosunku do szkła S1, wynika prawdopodobnie z największego udziału jonów glinu w koordynacji oktaedrycznej w tym szkle.

Znaczny wpływ na aktywność szkielek ma również zawartość jonów sodu i potasu. Jony te uzupełniają mniejszy od krzemu ładunek glinu, jeżeli tetraedry [AlO₄]⁵⁻ zastępują tetraedry [SiO₄]⁴⁻ w więźbie szklotwórczej. Im większy udział jonów modyfikatorów, tym niższy stopień polimeryzacji anionów [SiO₄]⁴⁻ w szkle.

Z wyjątkiem szkła S1, wskaźniki pucolanowości pozostałych dwóch szkielek osiągają wymagane przez normę PN-EN 450-1 minimum 75% i 85% odpowiednio po 28 i 90 dniach hydratacji zaprawy cementowej [tablica 2]. Wskaźniki pucolanowości szkielek wykazują dobrą korelację z wynikami oznaczeń zawartości aktywnych tlenków SiO₂ i Al₂O₃ w szklach zgodnie z ASTM C379-65T. Największy wskaźnik pucolanowości wykazuje szkło S3, które ma najwięcej aktywnego Al₂O₃.

Żadna z badanych zapraw wapiennych z dodatkiem syntetycznych szkielek nie osiągnęła wymaganej końcowej wytrzymałości na ściskanie wynoszącej minimum 4,1 MPa według normy ASTM C593-06 (tablica 2), chociaż największy przyrost wytrzymałości ma zaprawa z dodatkiem szkła S3. Wytrzymałość tej zaprawy jest o około 15% większa od zaprawy z dodatkiem szkła S1.

Badania właściwości pucolanowych szkielek w odniesieniu do badań ich więzby z użyciem metody IR, wykazują, że początkowo o szybkości reakcji pucolanowej decydują jony Al³⁺ w koordynacji 6, natomiast w miarę upływu czasu większy wpływ mają jony glinu w koordynacji 4.

2.5. Hydration of laboratory cements

Calorimetric curves of laboratory cements are shown in Fig. 5. Heat of hydration of these cements is shown in Table 3.

The addition of laboratory fly ashes decrease the rate of cement hydration, elongating of induction period and decreasing the cumulative heat of hydration. In the case of P3 fly ash addition, due to high reactivity of S3 glass, the elongation of induction period is the lowest in comparison with P1 and P2 laboratory ashes. Given the significant amount of active SiO₂ and Al₂O₃ oxides, as determined according to ASTM C379-65T standard [Table 2], P3 fly ash is probably reacting quicker in cement paste.

All fly ashes cause a decrease of heat of hydration, however, this decrease is the lowest in the case of P3 fly ash. After 24 hours of hydration, the CEM-20P3 heat of hydration is only 3% lower than that of Portland cement.

The addition of laboratory P1 fly ash causes higher reduction of heat of hydration, which is 21% lower after 24 hours of hydration. The heat of hydration reduction for cements with laboratory fly ashes addition becomes less significant after 72 hours of hydration.

Based on DTA/TG/DTG curves, the amount of Ca(OH)₂ in laboratory CEM I, CEM-20P1 and CEM-P3 pastes was determined [Table 4].

The highest reduction of Ca(OH)₂ content was found in the paste of laboratory cement CEM-20 P3. The content of Ca(OH)₂ in CEM-20P3 paste is reduced by 25% and 26%, and by 20% and 22% in the case of CEM-20P1 after 2 days and 28 days of hydration

Tablica 3/ Table 3

CIEPŁO HYDRATAcji CEMENTÓW
HYDRATION HEAT OF CEMENTS

Cement	Ciepło hydratacji, w kJ/kg, po: Hydration heat, kJ/kg, after:	
	24 godzinach/hours	72 godzinach/hours
CEM I	140	281
CEM-20P1	111	235
CEM-20P2	124	242
CEM-20P3	136	247

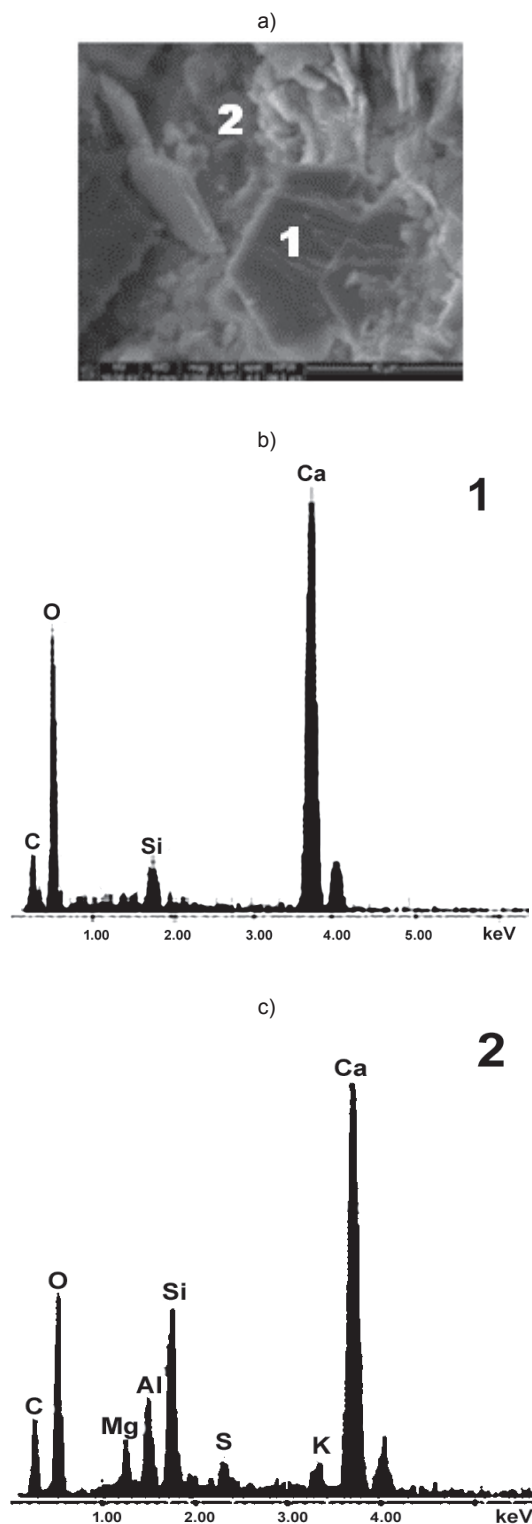
Tablica 4/ Table 4

ZAWARTOŚĆ Ca(OH)₂ W ZACZYNACH CEMENTOWYCH
Ca(OH)₂ CONTENT IN THE CEMENT PASTES

Cement	Zawartość Ca(OH) ₂ , w %, po: Ca(OH) ₂ content, %, after:		
	2 dniach 2 days	28 dniach 28 days	90 dniach 90 days
CEM I	11,32	16,81	18,83
CEM-20P1	9,11	13,10	12,11
CEM-20P3	8,52	12,44	12,03

2.4. Skład laboratoryjnych cementów portlandzkich popiołowych

Próbki laboratoryjnych popiołów przygotowano mieszając 70% mas. każdego z syntetycznych szkieł z dodatkiem 20% mas. syntetycznego mullitu i 10% mas. SiO_2 jako odczynnika chemicznego cz.d.a. Próbki takich popiołów oznaczono jako P1 (szkło S1), P2 (szkło S2) i P3 (szkło S3).



Rys. 6. Portlandyt (punkt 1) i C-S-H (punkt 2) w zaprawie z cementu CEM-20P1

Fig. 6. Portlandite (point 1) and C-S-H (point 2) in the mortar of CEM-20P1 cement

Tablica 5/ Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH
COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS

Cement	Wytrzymałość na ściskanie, w MPa, po: The compressive strength, MPa, after:			
	2 dniach/ days	28 dniach/ days	90 dniach/ days	180 dniach/ days
CEM I	24,9	48,3	53,2	60,3
CEM-20P1	18,4	37,1	53,8	72,4
CEM-20P2	20,8	51,0	57,5	73,9
CEM-20P3	22,5	53,3	59,6	75,2

respectively [Table 4]. After 90 days $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content in CEM-20P1 and CEM-20P3 pastes is similar, lower by 35% than in the reference cement.

2.5. Strength of laboratory cements

Results of compressive strength examination are shown in the Table 5. Compressive strength of cements with laboratory fly ash addition after 2 days of hydration is lower than of Portland cement, and the difference is 26%, 16% and 10% for CEM-20P1, CEM-20P2 and CEM-20P3 mortars, respectively. Such high initial compressive strength of CEM-20P3 is caused by better pozzolanic activity of P3 fly ash. In the case of that cement, the lower $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content means the higher C-S-H, as a result of pozzolanic reaction. As it is well known higher content of C-S-H phase increase the strength and durability of mortars. After 28 days of hydration the strength of CEM-20P2 and CEM-20P3 mortars are higher than that of Portland cement by 6% and 10%, respectively. As the time of hydration increases, the CEM-20P1 mortar strength, in respect to other laboratory cements, is also increasing. After 180 days of hydration, the strength of CEM-20P1 is higher by 20% from laboratory Portland cement and comparable with the strength of CEM-20P2 and CEM-20P3 mortars.

2.6. Microstructure of laboratory cement mortars

The microstructure examination of laboratory cements with fly ash addition are shown in Figs 6 and 7. The observations were focused principally on C-S-H in hydrated cement matrix.

For mortars including P1 fly ash, the CaO/SiO_2 molar ratio of C-S-H phase was average, however, the content of aluminium was high [Fig. 6], while in the case of mortars from CEM-20P3 this ratio was much lower. [Fig. 7]. It is proving the result of pozzolanic reaction.

6. Conclusions

The results of research allow the following conclusions to be drawn:

1. In the synthetic glass with higher $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$ ratio the higher content of $[\text{AlO}_6]^{9-}$ octahedrons in its network, and less $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedrons was found.

Mullit otrzymano prażąc mieszaninę Al_2O_3 z SiO_2 o stosunku molowym zgodnym ze składem tego związku oraz z dodatkiem 1% MgO (27). Zestaw ten ogrzewano w laboratoryjnym piecu elektrycznym do temperatury 1500°C , stosując czas przetrzymywania w temperaturze maksymalnej 3 godziny. Udział mullitu w próbce wyniósł 92% mas. W próbce identyfikowany był również korund i cristobalit o łącznej zawartości 8% mas.

Do badań przygotowano cztery cementy. Laboratoryjny cement portlandzki (symbol CEM I) uzyskano przez wspólny przemiał klinkieru i gipsu. Laboratoryjne cementy portlandzkie popiołowe otrzymano przez zmieszanie wzorcowego cementu portlandzkiego z dodatkiem laboratoryjnych popiołów w ilości 20% masy cementu. Cementy CEM-20P1, CEM-20P2 i CEM-20P3 zawierały odpowiednio laboratoryjne popioły P1, P2 i P3.

2.5. Hydratacja laboratoryjnych cementów

Krzywe mikrokalorymetryczne laboratoryjnych cementów przedstawiono na rysunku 5. Natomiast ciepło hydratacji tych cementów podano w tablicy 3.

Dodatek laboratoryjnych popiołów zmniejsza szybkość hydratacji laboratoryjnych cementów oraz wydłuża okres indukcji i zmniejsza sumaryczne ciepło hydratacji. Ten sam dodatek popiołu P3, ze względu na dużą reaktywność chemiczną szkła, powoduje najmniejsze wydłużenie okresu indukcji w stosunku do pozostałych dwóch popiołów P1 i P2. Ze względu na znaczną zawartość aktywnych tlenków SiO_2 i Al_2O_3 zgodnie z ASTM C379-65T [tablica 2] popiół P3 będzie miał większą aktywność pucolanową.

Oba laboratoryjne popioły zmniejszają ciepło hydratacji cementu, przy czym to zmniejszenie jest najmniejsze w przypadku popiołu P3. Po 24 godzinach ciepło hydratacji zaczynu z cementu CEM-20P3 jest tylko o 3% mniejsze niż zaczynu z laboratoryjnego cementu portlandzkiego. Dodatek popiołu P1 powoduje większe zmniejszenie ciepła twardnienia, a różnica ta po 24 godzinach wynosi 21%. Po 72 godzinach różnice ciepła hydratacji cementów z dodatkiem laboratoryjnych popiołów są mniejsze.

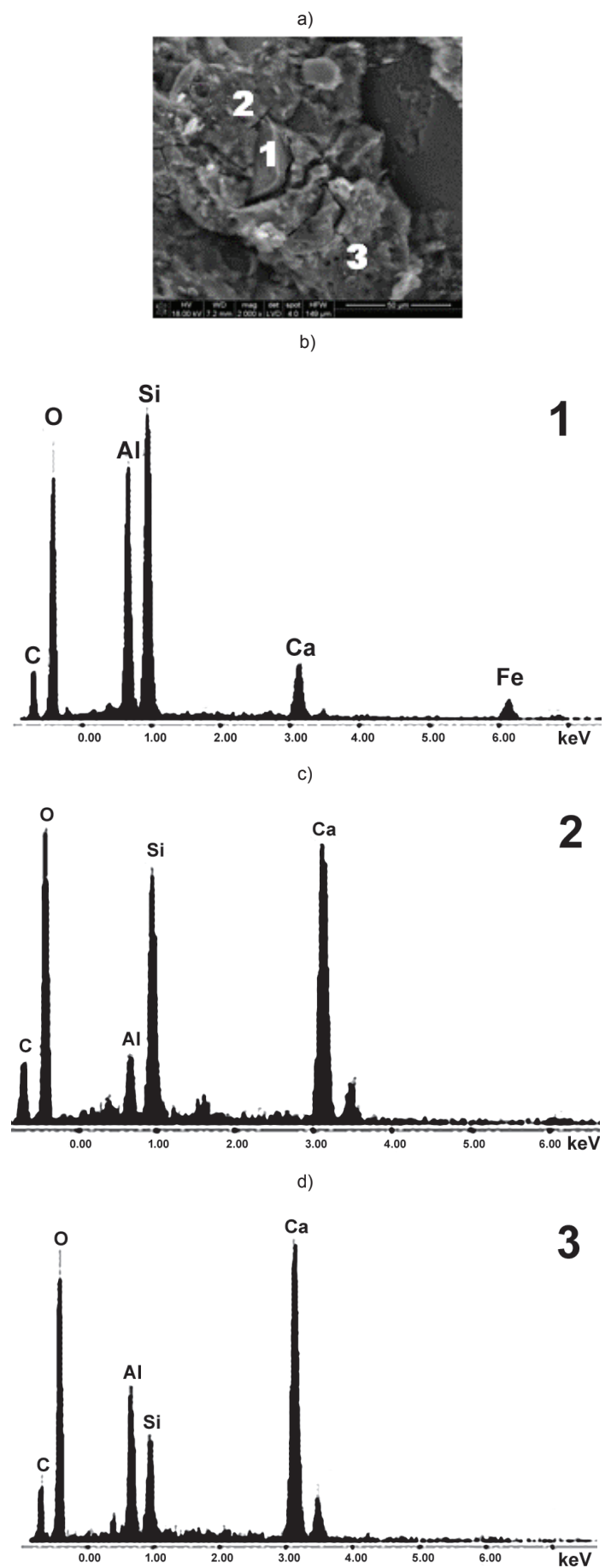
Na podstawie krzywych DTA/TG/DTG określono zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w stwardniałych zaczynach z laboratoryjnych cementów CEM I, CEM-20P1 i CEM-P3 [tablica 4].

Największy spadek zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stwierdzono w cemencie z dodatkiem popiołu P3. Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynie z cementu CEM-20P3 zmniejszyło się o 25% i 26%, a w przypadku cementu CEM-20P1 o 20% i 22%, odpowiednio po 2 i 28 dniach [tablica 4]. Po 90 dniach zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynach z laboratoryjnych cementów CEM-20P1 i CEM-20P3 była zbliżona i o 35% mniejsza niż w cemencie kontrolnym.

2.5. Wytrzymałość zapraw z laboratoryjnych cementów

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów z cementów podano w tablicy 5.

Po 2 dniach wytrzymałość zapraw z laboratoryjnych cementów z dodatkiem popiołów jest mniejsza w stosunku do cementu bez



Rys. 7. Kawalek nieprzereagowanego szkła (punkt 1), C-S-H (punkt 2) i prawdopodobnie hydrogelenit (punkt 3) w zaprawie z cementu CEM-20P3

Fig. 7. Piece of unreacted glass (point 1), C-S-H (point 2) and probably hydrogelenite (point 3) in cement CEM-20P3 mortar

popiołu, a różnica wynosi 26%, 16% i 10% odpowiednio dla zapraw z CEM-20P1, CEM-20P2 i CEM-20P3. Tak znaczny przyrost wytrzymałości wczesnej cementu CEM-20P3 powodują lepsze właściwości pucolanowe popiołu P3. W zaczynie CEM-20P3 prawdopodobnie powstaje więcej C-S-H w wyniku reakcji pucolanowej. Po 28 dniach wytrzymałość zapraw z CEM-20P2 i CEM-20P3 jest większa od zaprawy kontrolnej, odpowiednio o 6% i 10%. Wraz z upływem czasu większy przyrost wytrzymałości ma zaprawa z cementu z dodatkiem popiołu P1. Po 180 dniach wytrzymałość zaprawy CEM-20P1 jest o 20% większa niż w przypadku zaprawy bez dodatku i porównywalna do zapraw CEM-20P2 i CEM-20P3.

2.6. Mikrostruktura zapraw z laboratoryjnych cementów

Wyniki badań mikrostruktury zapraw z laboratoryjnych cementów z dodatkiem popiołów przedstawiono na rysunkach 6-7.

W zaprawie z dodatkiem popiołu P1 stosunek molowy CaO/SiO_2 w fazie C-S-H jest przeciętny, natomiast zwraca uwagę znaczna zawartość glinu (rysunek 6). W zaprawie zawierającej popiół P3 – c/s jest wyjątkowo mały (rysunek 7), co świadczy o wpływie reakcji pucolanowej.

6. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Syntetyczne szkło o większym stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$ zawiera więcej oktaedrów $[\text{AlO}_6]^{9-}$ w więźbie, z równoczesnym spadkiem udziału tetraedrów $[\text{AlO}_4]^{5-}$.
2. Oktaedry $[\text{AlO}_6]^{9-}$ o koordynacji 6 w więźbie szkła syntetycznego zwiększają jego reaktywność, co znajduje potwierdzenie w reakcji pucolanowej i mniejszym stosunku CaO/SiO_2 w fazie C-S-H.
3. Dodatek syntetycznego szkła glinokrzemionkowego, o większym udziale oktaedrów $[\text{AlO}_6]^{9-}$ w jego więźbie, przyspiesza hydratację laboratoryjnego cementu i korzystnie wpływa na jego wytrzymałość.

Temat zrealizowano w ramach projektu Nr N N506 299139, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN).

2. The content of $[\text{AlO}_6]^{9-}$ octahedrons in the glass network is increasing the pozzolanic activity of this glass. Al^{3+} ions with coordination number 6 have the weaker Al-O bond than these ions with coordination number 4, which facilitates the reaction with water and is increasing the pozzolanic activity of this glass.
3. The addition of aluminosilicate glass with greater $[\text{AlO}_6]^{9-}$ octahedrons content accelerates hydration process of fly ash Portland cement and positively influences on its strength.

The research presented was made within N N506 299139 project, financed by National Science Centre (NCN).

Literatura / References

1. F. Massazza, w *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998, s. 471.
2. S.H. Lee, E. Sakai, M. Diamon, W.K. Bang, *Cem. Concr. Res.*, **29**, p.1791 (1999).
3. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, V Konf. PTCer., *Ceramika*, vol. 91, s. 1143, Zakopane, 2005.
4. Tkaczewska E., 2008. Properties of cements containing various size fractions of siliceous fly ashes. *Roads and Bridges*, (4), 47-80 (in Polish).
5. J.D. Watt, D.J. Thorne, *J. Applied Chem.*, **15**, p. 585 (1965).
6. R. Dron, L'activite pouzzolanique, *Bull. Liaison Lab. Ponts Chauss.*, **99**, p. 66 (1978).
7. F.H. Hubbard, R.K. Dhir, M.S. Ellis, *Cem. Concr. Res.*, **15**, p. 185 (1985).
8. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, 53 Konf. Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, t. 3, s. 119, Krynica, 2007.
9. W. Bumrongjaroen, S. Swatekittham, R.A. Livingston, J. Schweitzer, *Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, SP-242, p. 227, Warszawa, 2007.
10. E. Tkaczewska, J. Małolepszy, *Cement Wapno Beton*, **76**, s. 148-153 (2009).
11. E. Tkaczewska, M. Sitarz, *Phys. Chem. Glasses-B*, **54**, p. 89-94 (2013).
12. S. Alahrache, B. Lothenbach, G. Accardo, J.B. Champenois, F. Hesselbarth, F. Winnefeld, 14th Intern. Congr. Chem. Cem., 225, 2015+CD, Beijing, 2015.
13. E. Görlich, *Chemia Krzemianów*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1957.
14. E. Schneider, J.F. Stebbins, A. Pinesa, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, p. 371-383 (1987).
15. M.C. Mills, *ISIJ International*, **33**, p. 148 (1993).
16. C.R. Ward, D. French, *Fuel*, **85**, p. 2268-2277 (2006).
17. W. Wons, Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków, 2010.
18. M. Handke, W. Mozgawa, *J. Mol. Strut.*, vol. 348, p. 341-344 (1995).
19. M. Sitarz, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, p. 1603-1608 (2011).
20. R.J. Bell, D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. Chem. C*, **9**, p. 1171-1175 (1976).
21. P. McMillan, B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, **53**, p. 279-298 (1982).
22. P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A*, **23**, p. 2127-2143 (1967).
23. M. Taylor, G.E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, vol. 43, p. 1467-1473 (1979).
24. W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, *J. of Molecular Structure*, vol. 511-512, p. 251-257 (1999).
25. W. Mozgawa, M. Sitarz, *Journal of Molecular Structure*, vol. 614, p. 273-279 (2002).
26. P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A*, **18**, p. 467-473 (1962).
27. E. Tkaczewska, *IJSR*, vol. 4, p. 137-140 (2015).