

Wpływ uziarnienia krzemionkowych popiołów lotnych na proces hydratacji i właściwości cementu

Effect of fly ash fineness on the fly ash cement hydration and properties

1. Wstęp

Popioły lotne zmieniają mikrostrukturę i skład chemiczny zaczynu cementowego. Reagują z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i powodują zmniejszenie stosunku molowego C/S w fazie C-S-H, poniżej wartości spotykanych przeciętnie w cementie portlandzkim (1-4). Aktywności pucolanoowej popiołów decyduje ich uziarnienie, skład fazowy i chemiczny oraz budowa szkła; ma na tą reaktywność wpływ także stężenie jonów K^+ , Na^+ i Ca^{2+} w fazie ciekłej zaczynu (3, 5-10). Według dwóch autorów (11-12) reakcja pucolanowa rozpoczyna się już po 1 dniu, lub najpóźniej po 3 dniach. Popioły zwiększą odporność cementu na korozję chemiczną, zmniejszają jego ciepło twardnienia, a zwiększą wodoszczelność zaprawy i ograniczają skurcz (13-14). Mimo mniejszej wytrzymałości wczesnej, wytrzymałość takiego cementu po dłuższym okresie przewyższa wytrzymałość zaprawy z cementu portlandzkiego. O wytrzymałości cementu z dodatkiem popiołu decyduje skład ziarnowy tego dodatku, przy czym najbardziej pożądana jest frakcja mniejsza od 45 μm , o dużej aktywności pucolanowej (15-17).

W literaturze pojawiają się nieliczne publikacje, stwierdzające że 40% dodatek popiołów pozwala na otrzymanie cementu klasy 52,5. Warunkiem jest odpowiedni dobór uziarnienia popiołów. Odpylanie gazów w elektrowniach pozwala na otrzymanie pyłu wytrąconego w trzech sekcji elektrofiltru. Popioły z tych sekcji różnią się uziarnieniem i prawdopodobnie wykazują zmiany w składzie szkła. Niniejsza praca przedstawia wyniki badań wpływu uziarnienia popiołów na proces hydratacji i właściwości cementu.

2. Część doświadczalna

2.1. Charakterystyka materiałów

W pracy zastosowano klinkier portlandzki, którego skład chemiczny i fazowy podano w tablicy 1. Popioły z węgla kamiennego – oznaczone P1, P2 i P3 – pochodziły odpowiednio z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru. Nie są to typowe popioły stosowane do produkcji cementu. Do wytworzenia cementów w laboratorium użyto dwóch frakcji popiołów: o uziarnieniu w zakresie 0÷16 μm (frakcja A) i 16÷32

1. Introduction

The chemical and physical properties of hydrating cement paste are strongly affected by the presence of fly ash additive. The consumption of calcium hydroxide and the formation of C-S-H with lower C/S than in the corresponding neat Portland cement paste takes place (1-4). The pozzolanic activity of fly ash is determined by its fineness, chemical and phase composition, vitreous phase structure as well as by the Na^+ , K^+ and Ca^{2+} ions concentration in the liquid phase in cement paste (3, 5-10). As it has been reported in some works (11, 12), the pozzolanic reaction commences after 1 day or not later than after 3 days from the fly ash cement mixing water. The resistance to chemical corrosion increases, the heat of hydration decreases, the water tightness is improved and the shrinkage of paste or mortar is reduced when fly ash is the component of cement (13, 14). In spite of low early strength, the strength after longer time of maturing becomes higher than the values achieved for reference Portland cement. The strength development is strongly affected by the fineness of fly ash, particularly by the percentage of < 45 μm fraction of high pozzolanic activity which plays a decisive role (15-17).

There are some reports suggesting the possibility to produce the highest class 52,5 cements with 40% fly ash content. Such a fly ash must exhibit fairly high fineness. The de-dusting of gases in electrostatic precipitators takes place in the three sections. Fly ash portions collected in particular section hoppers differ with the fineness and probably with the vitreous phase structure. In this report the results relating to the effect of fly ash fineness on cement hydration and properties of hardened material are presented.

2. Experimental

2.1. Materials

The Portland cement clinker of chemical and phase composition given in Table 1 was used together with the three fly ash samples – denoted as P1, P2 and P3, collected from the 1st, 2nd and 3rd electrostatic precipitator section respectively. These fly ash samples are

μm (frakcja B). Właściwości popiołów zestawiono w tablicy 2.

Przeprowadzone badania właściwości pucolanowych zgodnie z normą ASTM C 379-565 wykazały, że najmniejszą wartość (9,9%) wykazuje gruboziarnisty popiół P1B, o najwyższym stopniu polimeryzacji anionów szkłotwórczych $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (rysunek 2a). Badania MAS-NMR popiołów wykazują, że w szkle popiołowym P1B udział szkłotwórczych jonów Al^{+3} ($\text{LK}=4$) jest niewielki (pik przy około 60 ppm), natomiast udział modyfikatora w formie jonów Al^{+3} ($\text{LK}=6$) jest największy (pik przy około 0 ppm) (rysunek 2b). Najlepsze właściwości pucolanowe (32,5%) osiąga popiół P3A o najmniejszym stopniu polimeryzacji anionów szkłotwórczych $[\text{SiO}_4]^{4-}$ oraz o najwyższym udziale tetraedrów $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i najniższym udziale oktaedrów $[\text{AlO}_6]^{9-}$ w szkle popiołowym (rysunek 2a, b).

Przygotowano trzynaście cementów. Cement portlandzki (symbol C) otrzymano przez wspólny przemiar klinkieru i gipsu. Cementy popiołowe uzyskano przez zmieszanie wzorcowego cementu portlandzkiego i popiołów w ilości 20 i 40% masy cementu. Cementy C20P1A, C20P2A i C20P3A zawierały 20% frakcji A, cementy C20P1B, C20P2B i C20P3B – 20% frakcji B. Cementy zawierające 40% popiołów miały tę samą numerację, jedynie cyfrę 20 zastąpiono cyfrą 40.

2.2. Przebieg procesu hydratacji cementów

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych cementów przedstawiono na rysunku 3. Natomiast ciepło hydratacji tych cementów podano w tablicy 3. Dodatek frakcji B (16÷32 μm) popiołów, ze względu na ich małą aktywność pucolanową, zmniejsza szybkość hydratacji cementu oraz powstawanie żelu C-S-H, wydłużając okres indukcji. Im grubsze uziarnienie popiołów, tym niższe ciepło hydratacji zawierających je cementów.

Na podstawie krzywych DTA/TG/DTG określono zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w stwardniałych zaczynach (rysunek 4). Największy spadek zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stwierdzono w cementie zawierającym frakcję popiołów P3. Ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w cementie C20P3A spada o 46 i 53%, a w cementie C20P3B o 28 i 37%, odpowiednio po 2 i 28 dniach.

2.3. Badania właściwości fizycznych cementów

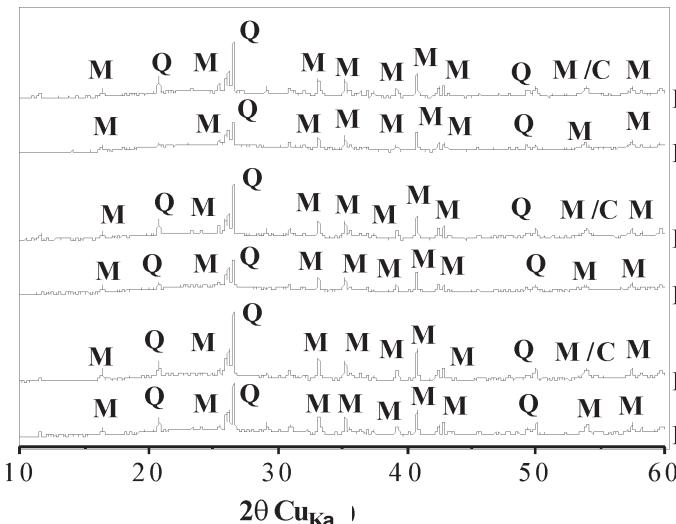
Wyniki badań właściwości cementów podano w tablicy 4. Zmiany wytrzymałości cementów pokazano na rysunku 5. Im drobniejsze

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY KLINKIERU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT CLINKER

Składnik Component	Zawartość składnika, %mas. Percentage, mass, %	Udział faz mineralnych, %mas. Phase composition mass, %
SiO_2	21,62	$\text{C}_3\text{S} - 73$
Al_2O_3	4,70	$\text{C}_2\text{S} - 7$
Fe_2O_3	2,50	$\text{C}_3\text{A} - 8$
CaO	66,85	$\text{C}_4\text{AF} - 8$
MgO	1,78	
$\text{SO}_{3\text{cal}}$	1,55	Uwaga: zawartość faz mineralnych obliczono wzorami Bogue'a Note: Calculation based upon Bogue method
Na_2O	0,14	
K_2O	1,06	



Rys. 1. Dyfraktogramy XRD popiołów lotnych: Q – kwarc, M – mullit, C – wolne CaO

Fig. 1. XRD patterns of fly ash samples: Q – quartz, M – mullite, C – free CaO

Tablica 2 / Table 2

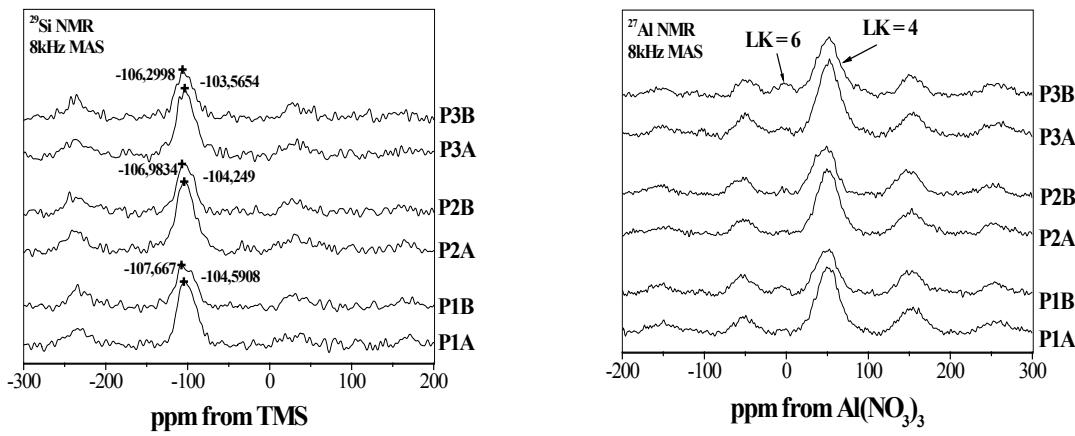
SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE POPIOŁÓW LOTNYCH

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF FLY ASH SAMPLES

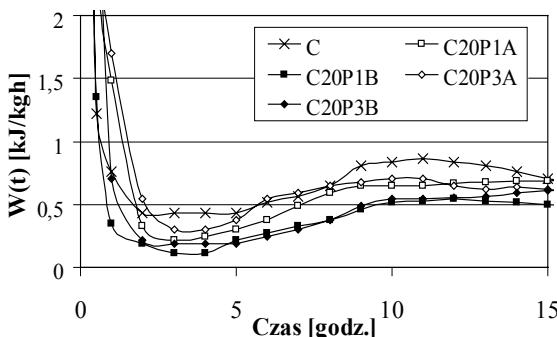
Parametr	P1A	P1B	P2A	P2B	P3A	P3B
Str. Prażenia/LOI	0,9	0,4	1,3	0,8	1,6	1,0
$\text{SiO}_{2\text{cal}}/\text{SiO}_{2\text{akt}}^1)$	51,6/13,1	53,8/5,7	50,1/16,1	52,1/7,1	48,8/18,9	51,2/8,3
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{cal}}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}^1)$	29,0/9,5	28,3/4,2	29,5/11,5	28,9/5,2	29,8/13,6	29,3/6,1
Fe_2O_3	6,7	6,5	6,9	6,7	7,1	6,8
CaO_{cal}	4,2	4,5	3,8	4,0	3,7	3,9
MgO	2,1	2,5	1,9	2,3	1,8	2,1
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	4,7	3,3	5,6	4,3	6,0	4,7
$\text{SO}_{3\text{cal}}$	1,0	0,8	0,9	0,7	0,8	0,7
Pow. Blaine'a, m^2/kg	520	270	720	340	750	360
Gęstość, g/cm^3	2,43	2,18	2,48	2,21	2,51	2,25

¹⁾ $\text{SiO}_{2\text{akt}}, \text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$ – zawartość oznaczona według ASTM C 379-565/ determined according to ASTM C379-565

not typically used in cement production. In this work the fractions 0÷16 μm (fraction A) and 16÷32 μm (fraction B) were separated. The properties of fly ash are given in Table 2.



a)

Rys. 2. Widmo MAS-NMR popiołów: a) ^{29}Si MAS-NMR, b) ^{27}Al MAS-NMRFig. 2. MASS-NMR of fly ash: a) ^{29}Si MASS-NMR, b) ^{27}Al MASS-NMR

Rys. 3. Ciepło hydratacji cementów z popiołami lotnymi P1 i P3

Fig.3. Heat of hydration for cements with P1 and P3 fly ash

popioły i lepsze ich właściwości pucolanowe, tym szybszy wzrost wytrzymałości cementu, krótszy czas wiązania oraz mniejsza ilość wody niezbędnej do uzyskania zaczynu o konsystencji normowej. Wytrzymałość cementu C20P3A przewyższa wytrzymałość cementu bez popiołu o 10 i 30%, odpowiednio po 2 i 180 dniach. Najniższą wytrzymałość osiąga cement C40P1B.

2.4. Badania mikrostruktury zapraw cementowych

W badaniach szczególną uwagę zwrócono na mikrostrukturę C-S-H oraz strukturę porów w stwardniałej matrycy cementowej. Wyniki przedstawiono na rysunkach 6-10. Badania mikroporowatości zapraw cementowych, wykonane metodą porozymetrii rtęciowej pokazano na rysunku 11.

Drobniejsze popioły zwiększą szczelność matrycy cementowej (rysunki 7-8). Spadek ilości porów o wymiarach mniejszych od 10 nm może być prawdopodobnie spowodowane rozdzieleniem cząstek cementu przez maleńkie ziarenka popiołu, zwłaszcza popiołów P3A. Największą objętość makroporów ($d > 100 \text{ nm}$), a najmniejszą mezo-porów ($d < 20 \text{ nm}$) wykazuje cement C40P1B, na co między innymi wpływają mikrosękania, obejmujące także fazę C-S-H (rysunek 9). Najwięcej porów żelowych jest w cementie C20P3A, w którym pojawia się C-S-H typu II (tzw. „plaster pszczelii”) (rysunek 10).

W obecności popiołu P3A wartość stosunku molowego CaO/SiO_2 w fazie C-S-H kształtuje się w granicach $1,0 \div 1,5$, a popiołu P3B

Tablica 3 / Table 3

CIEPŁO HYDRATACJI CEMENTÓW

HEAT OF HYDRATION

Cement	Ciepło hydratacji w kJ/kg, po: Heat of hydration, kJ/kg, after:	
	24 godzinach 24 hours	72 godzinach 72 hours
C	167	215
C20P1A	140	181
C20P1B	110	141
C40P1A	118	150
C40P1B	62	104
C20P3A	160	212
C20P3B	129	170
C40P3A	153	206
C40P3B	102	130

The P1B fly ash with coarser grains exhibits the lowest pozzolanic activity (9,9%), as it has been determined according to ASTM C 379-565 standard. This fly ash shows the highest degree of glass – forming silicate anions ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) polymerization (Fig. 2a). As the MASS-NMR studies show, the percentage of glass – forming Al^{+3} ($\text{LK}=4$) anions is low (peak at 60 ppm), while the percentage of modifiers Al^{+3} ($\text{LK}=6$) is the highest (peak at ca. 0 ppm) (Fig. 2b). The highest pozzolanic activity (32,5%) has been found for the P3A fly ash, that is showing the lowest degree of glass – forming silicate anions $[\text{SiO}_4]^{4-}$ polymerization, the highest portion of $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedra and the lowest portion of $[\text{AlO}_6]^{9-}$ octahedra in the fly ash vitreous phase (Fig. 2 a, b).

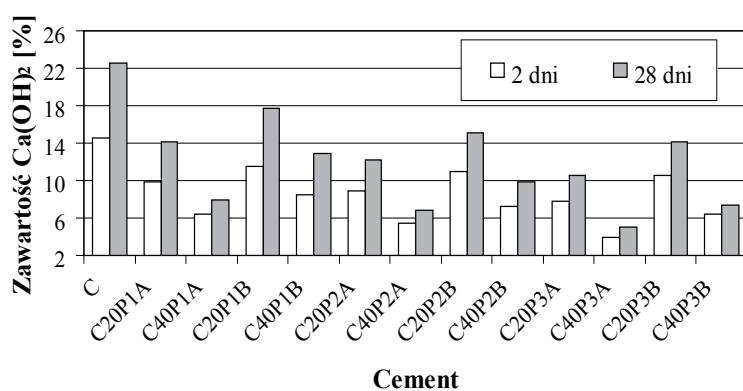
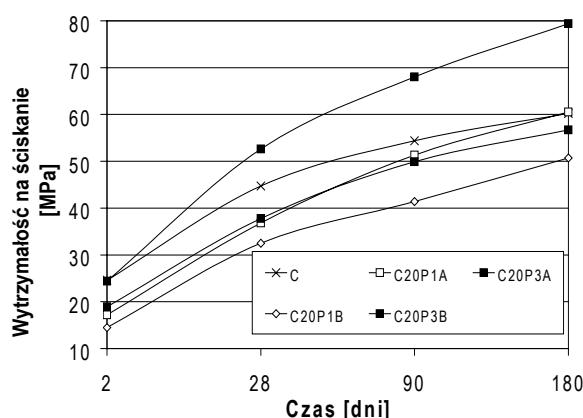
Thirteen cement samples were produced. Portland cement reference sample C was produced by clinker and gypsum co-grinding. The fly ash cements were produced by this reference cement co-mixing with fly ash added as 20% and 40% cement replacement. Therefore the cement samples C20P1A, C20P2A, C20P3A with 20% fraction A additive and cements C20P1B, C20P2B, C20P3B with 20% fraction B respectively were made. Analogous notation is used for the fly ash cement samples with 40% cement replacement.

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW

PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENTS

Cement	Pow. Blaine'a Blaine specific surface, m ² /kg	Czas wiązania ¹⁾ Setting time ¹⁾ , min	Ilość wody ¹⁾ Water demand ¹⁾ , %	Wytrzymałość na ściskanie w, MPa po upływie ²⁾ : Compressive strength, MPa at the age ²⁾ :			
				2 dni 2 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days	180 dni 180 days
C	350	110	25,6	24,6	44,7	54,4	60,2
C20P1A	400	135	27,7	17,2	36,8	51,3	60,5
C20P1B	340	175	28,6	14,5	32,5	41,4	50,7
C40P1A	440	180	29,2	15,2	32,6	48,2	55,2
C40P1B	320	220	30,1	10,8	19,5	28,4	36,8
C20P2A	430	120	27,1	23,1	49,6	60,5	70,8
C20P2B	350	160	28,1	18,4	35,7	46,8	54,9
C40P2A	500	165	28,4	19,2	46,2	59,5	68,4
C40P2B	340	195	29,4	12,2	24,5	37,6	45,8
C20P3A	440	115	26,8	24,4	52,6	68,0	79,4
C20P3B	360	155	27,7	20,2	37,8	49,9	56,7
C40P3A	510	150	28,0	18,9	49,7	64,7	74,3
C40P3B	350	185	28,9	13,2	28,6	42,0	49,7

¹⁾ Czas wiązania i konsystencja normowa oznaczona na zaczynach cementowych według PN-EN 196-3¹⁾ Setting time and consistency according to PN-EN 196-3²⁾ wytrzymałość na ściskanie oznaczona na zaprawach cementowych według PN-EN 196-1²⁾ Compressive strength of mortars according to PN-EN 196-1Rys. 4. Zawartość Ca(OH)₂ w cementach po 2 i 28 dniach hydratacjiFig. 4. Ca(OH)₂ content in cement paste after 2- and 28-day hydration

Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie cementów z popiołami P1 i P3

Rys. 5. Compressive strength of cements with P1 and P3 fly

2.2. Studies of cement hydration

The results of microcalorimetric measurements are shown in Fig. 3. The total heat evolved values are given in Table 3. One can notice that in the samples with fly ash coarser fraction B (16–32 µm) the hydration is retarded as well as the formation of C-S-H gel; the induction period becomes longer because of the low pozzolanic activity. As coarser fly ash has lower heat of hydration.

The amount of Ca(OH)₂ in hardened pastes was determined by means of DTA/TG/DTG. The fractions of P3 fly ash show the best Ca(OH)₂ consumption. The amount of Ca(OH)₂ in C20P3A paste exhibits a 46 and 53% decrease, while in C20P3B paste – a 28 and 37%, after 2 and 28 days respectively.

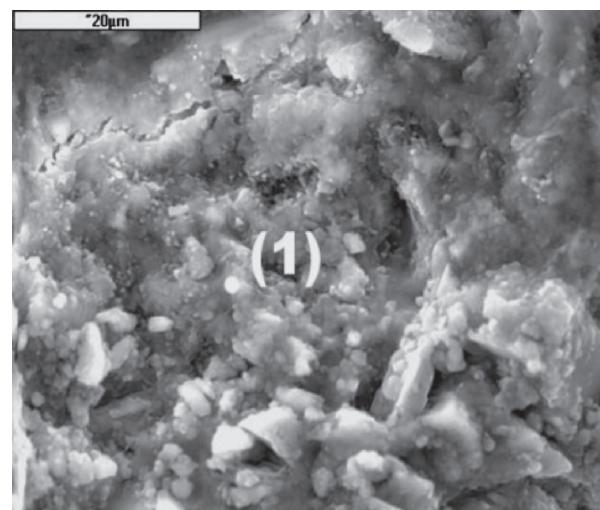
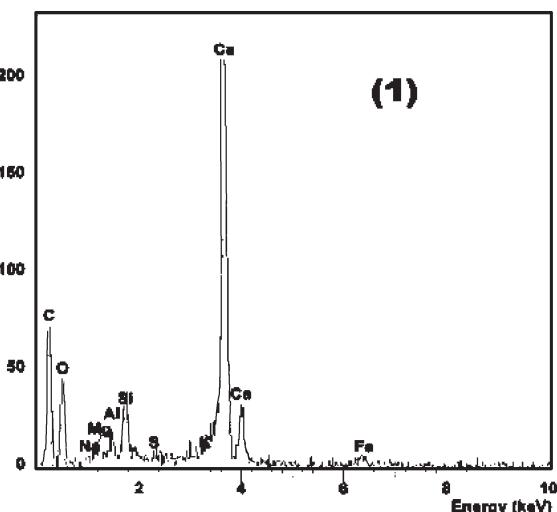
2.3. Examination of physical properties

The results concerning the physical properties of cement mortars are presented in Table 1. The compressive strength development is illustrated in Fig. 5. As higher the fineness and pozzolanic activity as better strength development, shorter setting time and lower water demand. The compressive strength of C20P3A is higher than the compressive strength of Portland cement of 10 and 30% after 2 and 180 days respectively. Cement C40P1B shows the lowest compressive strength value.

2.4. Studies of microstructure

The studies focused on the microstructure of C-S-H and pore structure in the hardened cement matrix. The results are presented

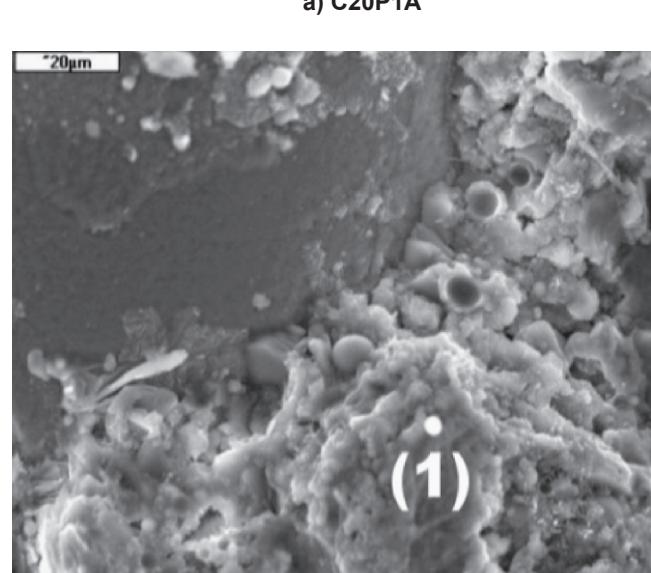
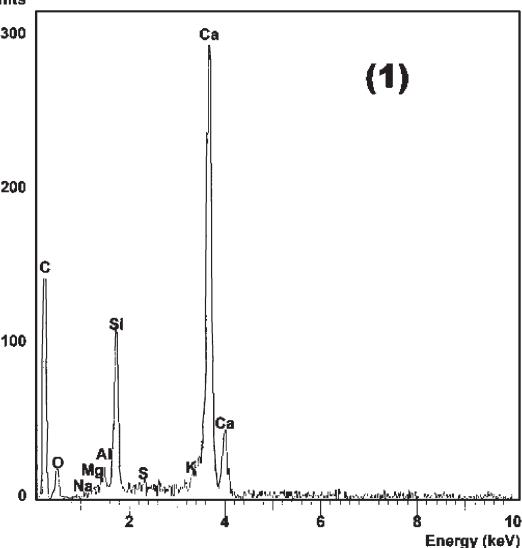
Counts



Rys. 6. C-S-H w zaprawie z cementu portlandzkiego. SEM/EDS

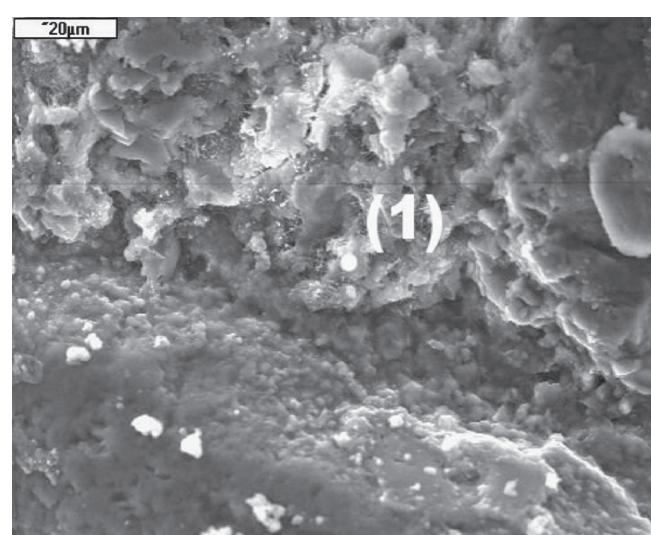
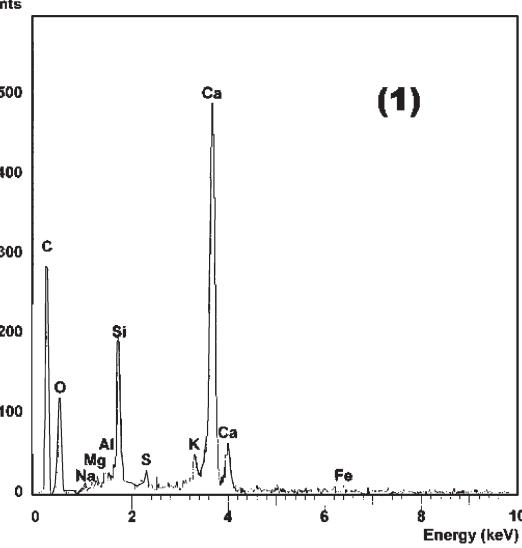
Fig. 6. C-S-H in hardened cement mortar. SEM/EDS

Counts



a) C20P1A

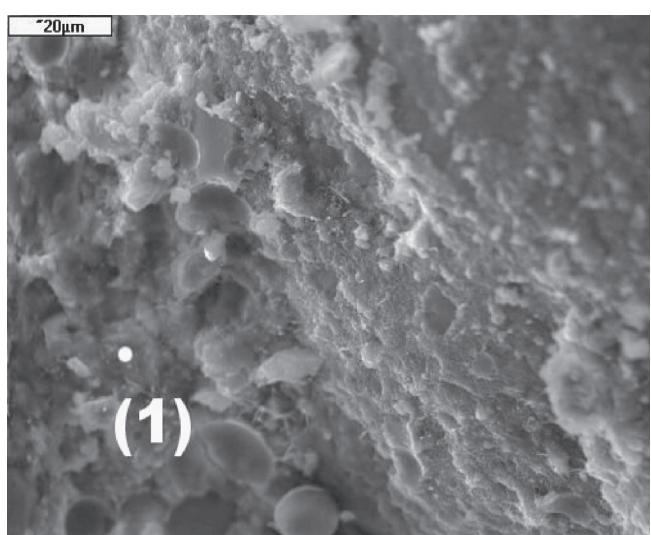
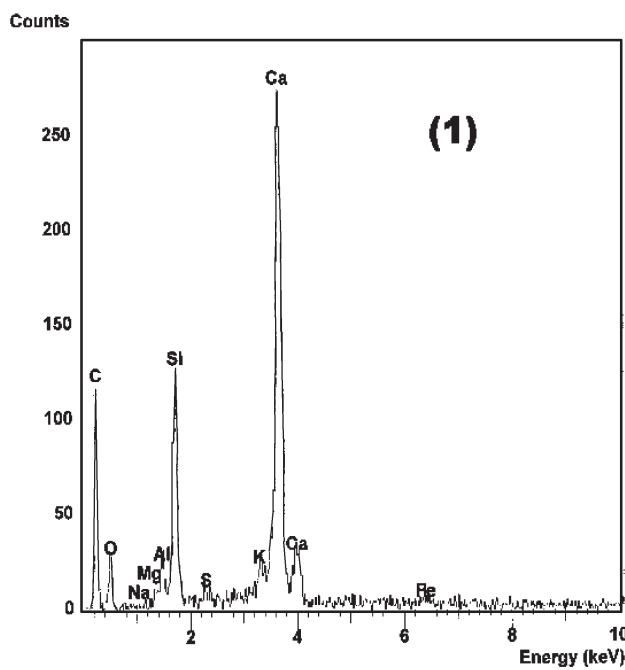
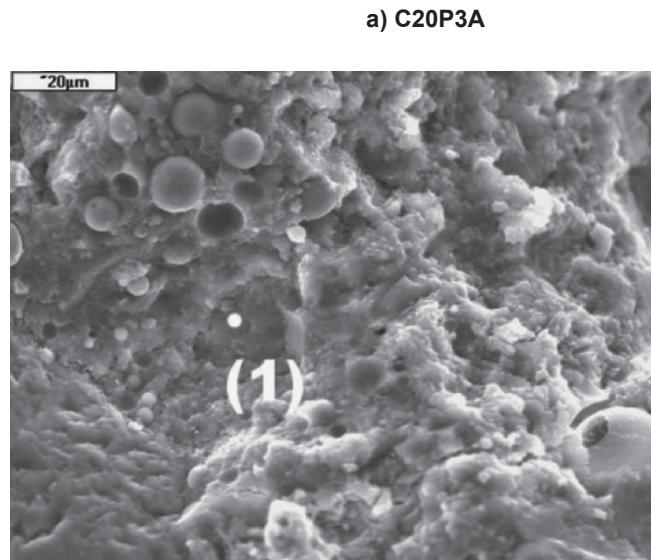
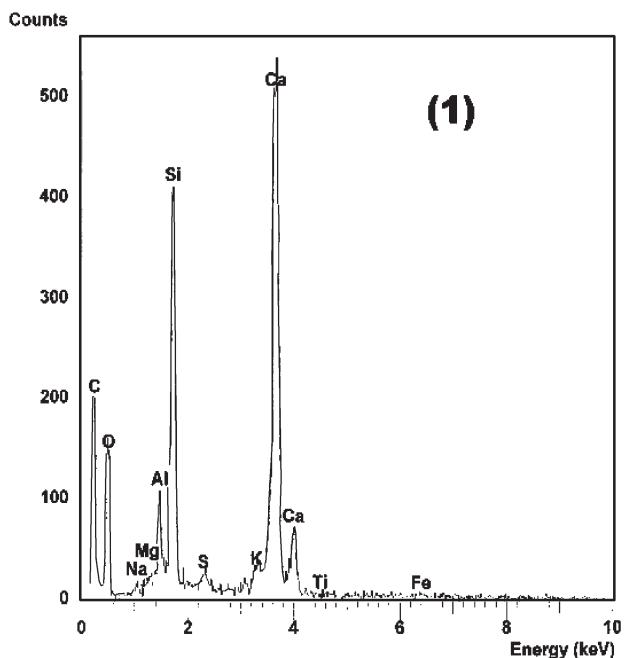
Counts



b) C20P1B

Rys. 7. C-S-H w zaprawie cementowej z dodatkiem popiołu P1. SEM/EDS

Rys. 7. C-S-H in hardened cement mortar with fly ash P1 paste. SEM/EDS



Rys. 8. C-S-H w zaprawie z cementem z popiołami P3. SEM/EDS

Fig. 8. C-S-H of cement mortar with P3 fly ash. SEM/EDS

– na poziomie 2,0÷2,5 (rysunek 8). Należy podkreślić, że w zaczynie z cementu portlandzkiego wartość stosunku molowego CaO/SiO₂ w C-S-H jest wysoka (rysunek 6).

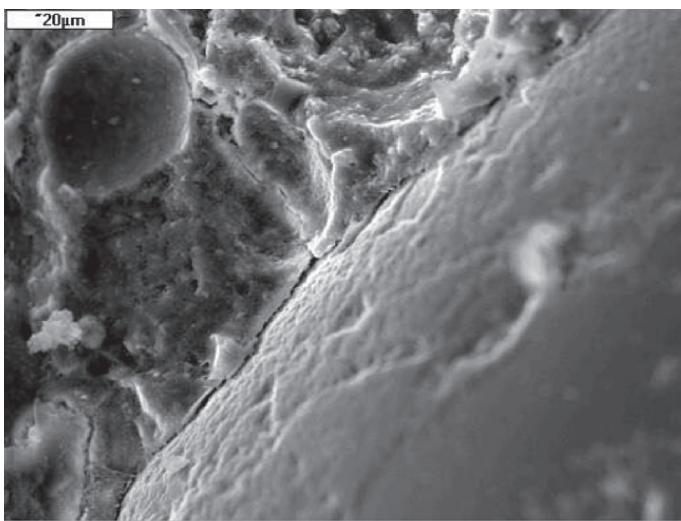
3. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. W zależności od sekcji elektrofiltru popioły lotne charakteryzują się różną aktywnością pucolanową.
2. Wzrost uziarnienia popiołów lotnych zmniejsza ich aktywność pucolanową.

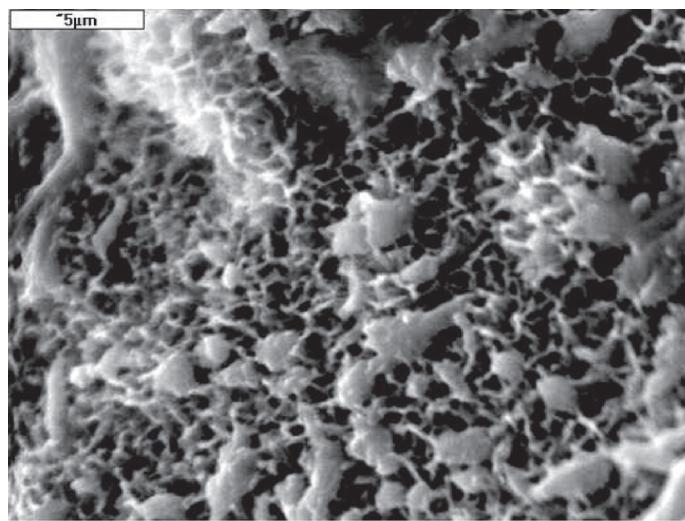
in Figs 6 – 10. The microporosity was studied by mercury microporosimeter; the results are depicted on Fig. 11.

The tightness of cement matrix is improved in the presence of fine fly ash (Fig. 7–8). The drop of pores in C-S-H results probably from separation of cement particles by fly ash small micrograins, particularly evident in case of P3A fly ash. The highest volume of macropores ($d > 100$ nm) and the lowest of mezzopores ($d < 20$ nm) was found for cement C40P1B; probably connected with the microcracks in C-S-H, which are visible (Fig. 9). The highest volume of micropores was found in C20P3A paste in which the C-S-H type II (so-called honeycomb structure) appears (Fig. 10).



Rys. 9. C-S-H w zaprawie z cementu C40P1B. SEM

Fig. 9. C-S-H in C40P1B cement mortar. SEM



Rys. 10. C-S-H w zaprawie z cementu C20P3A. SEM

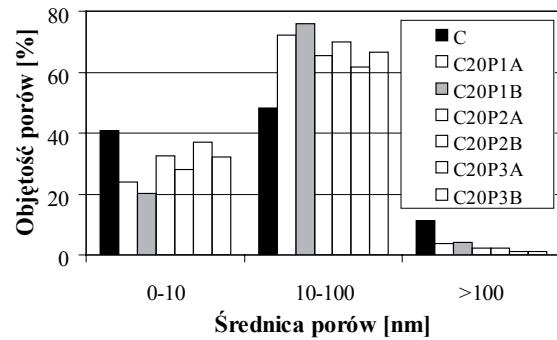
Fig. 10. C-S-H in C20P3A cement mortar. SEM

3. O aktywności pucolanowej popiołów lotnych o tym samym uziarnieniu decyduje budowa szkła popiołowego.
4. Stopień hydratacji cementu z dodatkiem popiołów lotnych zmienia się nie tylko w zależności od uziarnienia popiołów, ale również w zależności od budowy szkła popiołowego.
5. Cementy zawierające popioły lotne o uziarnieniu mniejszym od $16\mu\text{m}$ z 3 sekcji elektrofiltru osiągają już po 2 dniach wytrzymałość zbliżoną do wytrzymałości cementu portlandzkiego (CEM I 42,5R).

Temat zrealizowano w ramach działalności statutowej Nr 11.11.160.451.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, Chemia cementu, PWN, Warszawa 1991.
2. F. Massazza, M. Diamon, 9th ICCC, Vol. 1, 383, New Delhi 1992.
3. F. Massazza, Lea's chemistry of cement and concrete, 471, Arnold, London 1998.
4. K. Takemoto, H. Uchikawa, 7th ICCC, Vol.1, IV-2/1, Paris 1980.
5. R. C. Joshi, G. S. Natt, R. L. Day, D. D. Tilleman, Mat. Res. Soc. Symp., Vol.. 43, 31 (1985)
6. M. Kokubu, D. Jamede, 6th ICCC, Vol. 2, 83, Moscow 1974.
7. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, Ceramika, Vol. 91, 1143, 2005.
8. V. G. Papadakis, S. Antiohos, S. Tsimas, Cem. Concr. Res., Vol. 32, 1533, 2002.
9. S. Diamond, Cem. Concr. Res., Vol. 13, 459, 1983.
10. E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S. Lee, M. Diamon, Cem. Concr. Res., Vol. 35, 1135, 2005.
11. K. Ogawa, H. Uchikawa., K. Takemoto., Cem. Concr. Res., Vol. 10, 683, 1980.
12. H. Uchikawa, 8th ICCC, Vol. 1, Rio de Janeiro, 249, 1986.
13. W. Nocuń-Wczelik, J. Therm. Anal. Cal, Vol. 65, 613, 2001.
14. B. W. Langan, K. Weng, M. A. Ward, Cem. Concr. Res., Vol. 32, 1045, 2002.
15. K. Erdođdu, P. Tüker, Cem. Concr. Res., Vol. 28, 1217, 1998.
16. E. Y. Seedat, R. A. Kruger, 11th ICCC, 780, Durban 2003.
17. J. Małolepszy, J. Deja, E. Tkaczewska, Sposób poprawy właściwości betonów i zapraw, P-378043, 2005.



Rys. 11. Rozkład wielkości porów w zaprawie cementowej po 28 dniach hydratacji

Fig.11. Pore size distribution in hydrated cement paste after 28 days

In the presence of P3A fly ash in cement mortar the CaO/SiO₂ ratio in C-S-H is in the range of 1,0÷1,5, while at P3B – it rises up to 2,0÷2,5 (Fig. 8). It should be underlined that in the Portland cement paste the CaO/SiO₂ value in C-S-H is high (Fig. 6).

3. Conclusions

The following conclusions can be drawn basing on the results presented above:

1. The fly ash samples exhibit different pozzolanic activity depending upon the electrostatic precipitator section in which they are collected,
2. As coarser fly ash grain as lower the pozzolanic activity,
3. The structure of the fly ash vitreous phase is another factor affecting the pozzolanic activity independently of grain size,
4. The degree of hydration for fly ash cements changes with the fly ash grain size fraction and fly ash vitreous phase structure,
5. The fly ash fine fraction from the 3rd electrofilter section added to cement results in the 2-day early compressive strength close to the value for Portland cement CEM I 42,5R.