

Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołu lotnego a zastosowany cement porównawczy

The effect of reference cement on the value of fly ash pozzolanic activity index

1. Wprowadzenie

Popiół lotny jest ubocznym produktem powstającym przy spalaniu węgla w paleniskach pyłowych. Jest szeroko stosowanym dodatkiem mineralnym do produkcji cementu i betonu. Właściwością, która decyduje o jego zastosowaniu w tych technologiach jest aktywność pucolanowa, to jest zdolność wiązania przez aktywne składniki popiołu lotnego (SiO_2 , Al_2O_3) wodorotlenku wapniowego (zazwyczaj pochodzącego z hydrolizy faz krzemianowych cementu), w obecności wody, z utworzeniem związków o właściwościach hydraulicznych, głównie uwodnionych krzemianów i glinianów wapniowych (1-4).

Norma PN-EN 450:1998 (5) stawia szereg wymagań jakościowych dla popiołu lotnego stosowanego jako dodatek mineralny do betonu.

Zgodnie z wymaganiami tej normy istnieje konieczność oznaczenia wskaźnika aktywności pucolanowej – cechy określającej wpływ dodatku popiołu lotnego na wytrzymałość stwardniałych zapraw. Wykonanie tego oznaczenia wymaga stosowania cementu porównawczego.

Z wieloletnich doświadczeń Zakładu Inżynierii Materiałowej IMMB wynika, że właściwości zastosowanego cementu CEM I 42,5 mają wpływ na wielkość wskaźnika aktywności pucolanowej, a tym samym na ocenę spełnienia przez popiół lotny wymagań normy. Wpływ ten może powodować błędną ocenę jakości i przydatności badanych popiołów do produkcji betonu. Problem ten starano się przedstawić w niniejszym artykule.

2. Definicja wskaźnika aktywności pucolanowej

Aktywność pucolanową popiołów lotnych określić można różnymi metodami, które w zasadzie można podzielić na trzy główne grupy: chemiczne, fizyczne i technologiczne (te ostatnie w niektórych publikacjach określane jako metody mechaniczne lub porównawcze) (1, 6). Metody technologiczne są najbardziej użyteczne

1. Introduction

Fly ash is a by-product generated as a result of pulverized fuel combustion. It has been widely used as a mineral addition, in cement and concrete production. Its applicability in this field is based upon the so-called pozzolanic activity, that is the ability of calcium hydroxide (from hydrolysis of silicate cement phases) binding by active fly ash components (SiO_2 , Al_2O_3) in the presence of water, with the formation of some products, mainly calcium silicate and aluminate hydrates, showing hydraulic properties (1-4).

There are several requirements determining the quality of fly ash to be potentially used as a mineral addition to concrete, given in PN-EN 450:1998 (5).

According to the standard requirements, it is necessary to determine the pozzolanic activity index – as a feature indicating the effect of fly ash on the strength of the cement mortar. For this, the standard procedure needs to use a reference cement sample.

As it results from many year experiences gathered in the Materials Science Department, Institute of Mineral Building Materials, the properties of cement CEM I 42,5 used as reference affect the value of the pozzolanic activity index, thus influencing also the evaluation of fly ash conformity with standard requirements. This can be the reason of misleading results as far as to the fly ash quality and applicability in concrete technology evaluation are concerned. The presented work deals with this problem.

2. Definition of the pozzolanic activity index

The pozzolanic activity can be determined using several methods; among them the three main groups can be distinguished: the chemical, physical and the "technical" ones (the latter group of methods is known as "mechanical" or "comparative" one) (1, 6). The technical methods are most useful and practical. They are based upon the estimation of fly ash addition on strength of hardened pastes, mortars or concretes. The inconvenience of these me-

i praktyczne. Podstawową zasadą tych metod jest ocena wpływu dodatku popiołu lotnego na wytrzymałość stwardniałych zaczynów, zapraw lub betonów. Wadą tych metod jest wolny przyrost wytrzymałości tworzyw cementowych z dużą zawartością dodatków pucolanowych. Wpływa to na długi czas pomiaru i dlatego część z tych metod wprowadza pomiar wytrzymałości tworzyw po procesie obróbki cieplnej. Zazwyczaj różnice w wytrzymałości związane są z różną aktywnością pucolanową popiołów lotnych. Jedną z metod technologicznych zawarta jest w wymaganiach normy PN-EN 450:1998.

Według definicji zawartej w tej normie wskaźnik aktywności pucolanowej jest to stosunek wytrzymałości na ściskanie beleczek z zaprawy normowej wykonanych ze spoiwa zawierającego 75% cementu porównawczego i 25% popiołu, do wytrzymałości beleczek normowych wykonanych z cementu porównawczego. Wskaźnik aktywności po 28 i 90 dniach powinien osiągnąć nie mniej niż 75% i 85% wytrzymałości zaprawy wykonanej z cementu portlandzkiego CEM I.

Cementem porównawczym powinien być cement portlandzki CEM I 42,5 spełniający wymagania jakościowe zawarte w normie PN-EN 197-1:2002 (7). Norma wymaga również, aby stosowany cement miał znaną miakłość oraz ilość glinianu trójwapniowego i tlenków alkaliów, jednakże nie określa ich zawartości.

Obecnie trwają prace w Europejskiej Komisji Normalizacyjnej (CEN) nad nowelizacją normy EN 450. Przedstawiony projekt normy zawiera wymagania dla cementów porównawczych stosowanych do oznaczania wskaźnika aktywności pucolanowej popiołów lotnych. Są one następujące:

- jako cement porównawczy może być stosowany cement portlandzki CEM I klasy 42,5 lub wyższej,
- powierzchnia właściwa cementu powinna wynosić przynajmniej 300 m²/kg,
- zawartość C3A w cemencie porównawczym powinna zawierać się w przedziale od 6,0 do 12,0%,
- zawartość Na₂O_{eq} powinna wynosić od 0,5 % do 1,2 %.

3. Badania własne

3.1. Stosowane materiały

Do badań wytypowano 6 cementów portlandzkich CEM I 42,5 R różniących się zawartością alkaliów i C3A. Oznaczono je symbolami: C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 i C-6. Cztery z badanych cementów miały zbliżoną powierzchnię właściwą (ok. 3500 cm²/g), dwa pozostałe nieco odmienną. Właściwości chemiczne i fizyczne cementów przedstawiono w tablicach 1 i 2.

Właściwości fizykochemiczne użytego popiołu lotnego krzemionkowego ze spalania węgla kamiennego przedstawiono w tablicach 3 i 4.

Methods consists in slow strength development when a high amount of fly ash is added. The strength measurements must then cover a longer period of time and therefore in some tests the thermal treatment of hardened samples is proposed. The differences in strength values are usually attributed to the different pozzolanic activity.

One of technical methods is given as PN-EN 450:1998 standard requirement. According to the standard definition the pozzolanic activity index is calculated as a ratio of compressive strength of mortar bars made from 75% reference cement together with 25% fly ash and compressive strength of reference cement mortar. This index should attain, after 28 and 90 days of curing, the values not lower than 75% and 85% of compressive strength for reference CEM I mortar, respectively.

The reference cement must meet the requirements given for portland cement CEM I 42,5 in PN-EN 197-1:2002 standard (7). The cement thus used should exhibit certain known fineness, as well as calcium aluminate and alkali oxides content; however, the latter features are not precisely limited.

The discussion on the changes in EN 450 standard has been carried out within the European Standardization Committee (CEN). In the proposal of modified standard the following requirements, dealing with the reference cements for the fly ash pozzolanic activity index determination, are given:

- Portland cement CEM I class 42,5 or higher can be used as reference,
- The specific surface of cement should be at least 300 m²/kg,
- C3A content in reference cement should be within the limits from 6,0 to 12,0%,
- Na₂O_{eq} content in reference cement should be within the limits from 0,5 % to 1,2 %.

3. Experimental

3.1. Materials

Six portland cements type CEM I 42,5 R, differing with alkali and C₃A content, were selected. The following sample code was used: C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 and C-6, respectively. Four cements showed very similar values of specific surface (about 3500 cm²/g), two others differed to some extent. The chemical and physical properties of cements are presented in tables 1 and 2.

The physical and chemical properties of siliceous fly ash, originating from the black coal combustion, are given in tables 3 and 4.

3.2. Determination of the fly ash pozzolanic activity index

The fly ash pozzolanic activity index was determined following the procedure given in the PN-EN 450:1998 standard. The tests were carried out after 7, 28, 56 and 90 days of curing. The results are

Tablica 1 \ Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW PORÓWNAWCZYCH
CHEMICAL COMPOSITION OF REFERENCE CEMENTS

Składnik Component	Zawartość, % masowe Content, % by mass					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Strata prażenia L.o.i.	2,18	1,32	2,10	2,88	2,75	3,21
SiO ₂	20,02	20,59	20,51	19,27	19,98	18,52
CaO	66,41	66,41	66,20	66,12	63,80	63,51
Al ₂ O ₃	4,46	4,89	5,29	4,74	4,94	4,76
Fe ₂ O ₃	3,82	2,24	2,57	2,58	2,10	2,28
MgO	1,87	1,25	1,87	1,46	3,12	2,91
SO ₃	2,47	3,08	3,11	3,82	2,94	3,63
Na ₂ O	0,23	0,10	0,10	0,24	0,16	0,15
K ₂ O	0,88	0,46	0,91	1,18	1,31	1,07
Na ₂ O _{eq}	0,81	0,40	0,70	1,02	1,02	0,85
C ₃ A	5,36	9,17	9,68	8,20	9,54	8,76

Tablica 2 \ Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW PORÓWNAWCZYCH
PHYSICAL PROPERTIES OF REFERENCE CEMENTS

Właściwość Properties	Wynik badania Test values					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Gęstość, g/cm ³ Density, g/cm ³	3,11	3,11	3,09	3,08	3,09	3,09
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a, cm ² /g Blaine specific surface, cm ² /g	3450	3500	3450	3480	3830	3070

3.2. Określenie wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu lotnego

Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołu lotnego oznaczono zgodnie z normą PN-EN 450:1998. Określono wskaźniki aktywności pucolanowej po 7, 28, 56 i 90 dniach. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 5 i 6. Na rysunku 1 pokazano wzrost aktywności pucolanowej w okresie od 7 do 90 dni.

4. Omówienie wyników badań

Najmniejsze wartości wskaźnika aktywności pucolanowej badanego popiołu lotnego otrzymano przy zastosowaniu cementu C-2. Wskaźnik aktywności po 28 dniach nie osiągnął nawet minimalnej, wymaganej przez normę PN-EN 450:1998 wielkości 75% (rysunek 1). Największy wskaźnik aktywności pucolanowej osiągnięto w przypadku cementów C-4 i C-5. Stosowane cementy miały zbliżony stopień rozdrobnienia oraz zawartość C₃A, natomiast różniły się znacznie zawartością alkaliów (tab. 1). Była ona największa w

presented in tables 5 and 6. In figure 1 the changes of pozzolanic activity between 7 and 90 days are plotted.

4. Discussion

The lowest pozzolanic activity index was found for cement C-2. The 28 day index even did not attain the 75% level, as it is required in the PN-EN 450:1998 standard (fig. 1). The highest pozzolanic activity indexes were observed in case of C-4 and C-5 cements. All these cements exhibited similar fineness and C₃A content but differed significantly with the alkali level (table1). The alkali content was the highest in case of C-4 and C-5 cements - equal to 1.02%.

In fig. 2 the relation between the alkali content in reference cement and the fly ash pozzolanic activity index is plotted. It can be clearly seen that this index increases with higher alkali level in cement.

Tablica 3 \ Table 3

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU LOTNEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH

Składnik Component	Zawartość, % masowe Content, % by mass
Strata prażenia L.o.i.	1,42
SiO ₂	51,98
CaO	4,19
CaO wolne CaO free	0,01
Al ₂ O ₃	24,20
Fe ₂ O ₃	8,24
MgO	4,35
SO ₃	0,51
Na ₂ O	1,09
K ₂ O	4,22
Cl	0,01

Tablica 4 \ Table 4

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE POPIOŁU LOTNEGO
PHYSICAL PROPERTIES OF FLY ASH

Właściwość Properties	Wynik badania Test values
Gęstość, g/cm ³ Density, g/cm ³	2,13
Miałość (pozostałość na sicie 0,045 mm), % masowe Fineness (residue on 0,045 mm sieve), % by mass	28,9

This relationship has been already reported (8-10). At higher alkali content the pH of the liquid phase in the mortar (concrete) increases and as a consequence, the fly ash siliceous glass dissolves

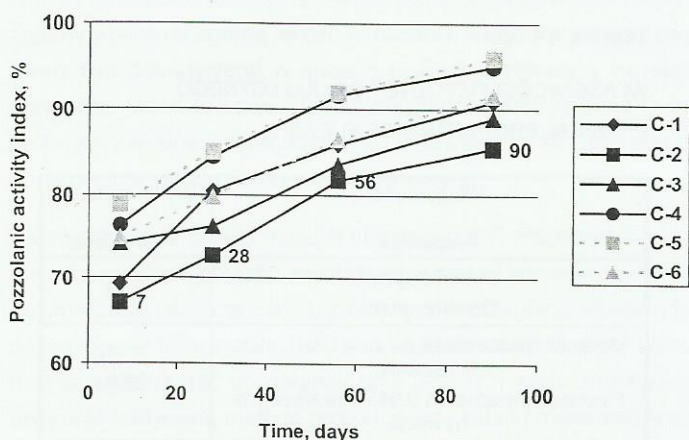
przypadku cementów C-4 oraz C-5 i wynosiła 1,02%.

Na rysunku 2 pokazano zależność wartości wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu od zawartości alkaliów w cemencie porównawczym, a wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu. Wyraźnie widać, że ze wzrostem zawartości alkaliów w cemencie wzrasta wskaźnik aktywności pucolanowej.

Zależność ta znajduje potwierdzenie w literaturze specjalistycznej (8-10). Wyższa zawartość alkaliów powoduje zwiększenie pH cieczy zawartej w porach zaprawy (betonu), co powoduje szybsze rozpuszczanie krzemionkowej fazy szklistej w popiołach lotnych decydującej o jej aktywności pucolanowej. Szybsze rozpuszczanie szkła zawartego w popiele powoduje przyspieszenie reakcji z jonami wapniowymi pochodzącymi z hydrolizy faz krzemianowych klinkieru portlandzkiego. W wyniku tej reakcji powstaje faza C-S-H, z równoczesnym zmniejszeniem zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$, inaczej mówiąc zachodzi reakcja pucolanowa, co odpowiada większemu wskaźnikowi aktywności badanego popiołu.

Stosowanie do oceny aktywności pucolanowej popiołów lotnych cementów o różnej zawartości alkaliów może dać różne wyniki. Dlatego też w prowadzonych badaniach kontrolnych należy stosować cement pochodzący od jednego producenta, o zbliżonym składzie chemicznym i mineralnym. Wyznaczenie wielkości wskaźnika aktywności pucolanowej przy zastosowaniu różnych cementów może prowadzić do błędnych wniosków, bowiem właściwości fizykochemiczne stosowanego w badaniach cementu portlandzkiego CEM I mają istotny wpływ na poziom wytrzymałości mieszaniny cementowo-popiołowej. Wskaźnik aktywności pucolanowej otrzymany przy stosowaniu różnych cementów nie może być porównywany i nie powinien być interpretowany jako błędy oznaczenia.

Należy także podkreślić, że wskaźnik aktywności pucolanowej nie stanowi bezpośredniej informacji o wpływie popiołu lotnego na wytrzymałość betonu, ani też nie daje informacji jaką ilość popiołu



Rys. 1. Zmiany wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu lotnego w czasie przy użyciu różnych cementów

Fig. 1. Changes of pozzolanic activity index in time as a function of different reference cements used

Tablica 5 \ Table 5

WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE ZAPRAW Z CEMENTÓW PORÓWNAWCZYCH (C) I ZAPRAW ZAWIERAJĄCYCH 25% POPIOŁU LOTNEGO I 75% CEMENTU PORÓWNAWCZEGO (P/C)

COMPRESSIVE STRENGTH OF REFERENCE MORTARS (C) AND MORTARS PRODUCED FROM 25% FLY ASH MIXED WITH 75% REFERENCE CEMENT (P/C)

Symbol zaprawy	Wytrzymałość na ściskanie, MPa			
	Compressive strength, MPa			
	po 7 dniach after 7 days	po 28 dniach after 28 days	po 56 dniach after 56 days	po 90 dniach after 90 days
C-1	42,0	52,1	57,5	60,6
P/C-1	29,1	41,9	49,4	55,0
C-2	45,9	59,0	63,4	65,1
P/C-2	30,8	42,9	51,8	55,6
C-3	47,9	58,4	60,5	63,9
P/C-3	35,5	44,5	50,6	56,8
C-4	53,9	57,9	61,4	66,3
P/C-4	41,1	48,9	56,2	62,9
C-5	46,8	54,6	57,1	59,2
P/C-5	36,9	46,4	52,5	56,8
C-6	47,6	55,3	59,1	62,5
P/C-6	36,6	44,1	51,0	57,2

faster. The dissolved glass enters readily to the reaction with calcium ions from cement silicate phases hydrolysis and thus the pozzolanic reaction is accelerated. The reaction product, C-S-H, is formed quickly, and simultaneously the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content decreases. This means that the pozzolanic reaction takes place more effectively and this situation corresponds to the pozzolanic activity index increase.

The use of reference cements differing with the alkali content may lead to misleading results. Therefore in the pozzolanic activity control tests the well known cement, from one producer, having always similar chemical and phase composition, should be used. The determination of pozzolanic activity index with the help of different reference cements can lead to wrong conclusions, because the physical and chemical properties of cement CEM I strongly affect the fly ash-cement mixture compressive strength. The values produced by means of different reference cements cannot be thus compared and the differences cannot be treated as test errors.

One should stress the fact that the fly ash pozzolanic activity index gives no direct information concerning the effect of fly ash on concrete strength or the amount of fly ash to be introduced to the concrete mixture.

All requirements given in the PN-EN 450:1998 standard, that is the fineness, chemical composition (loss on ignition, SO_3 , Cl⁻, free CaO , reactive SiO_2 content) as well as the pozzolanic activity index, must be taken into account while evaluating the fly ash quality. The complete set of these data allows the authors to qualify

możemy wprowadzić do betonu.

Przy ocenie jakościowej popiołu lotnego należy uwzględnić wszystkie wymagania zawarte w normie PN-EN 450:1998, tj. mialkość i skład chemiczny oraz wskaźnik aktywności pucolanowej. Dopiero posiadanie tych wszystkich informacji pozwala na pełną ocenę jakościową analizowanego popiołu pod kątem jego zastosowania jako dodatku mineralnego do betonu. Właściwości popiołu lotnego powinny być kontrolowane z częstotliwością podaną w cytowanej normie.

W celu właściwego stosowania popiołu lotnego do betonu należy kierować się zasadami określonymi w normie PN-EN 206-1:2003 (11) dla dodatku typu II.

5. Wnioski

1. Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołu lotnego zależy od właściwości fizykochemicznych stosowanego cementu porównawczego CEM I.
2. Istnieje zależność pomiędzy zawartością alkaliów w cemencie a wielkością wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu. Wyższej zawartości alkaliów odpowiada wyższy wskaźnik aktywności pucolanowej.
3. Nie można porównywać wskaźnika aktywności pucolanowej tego samego popiołu przy stosowaniu cementów porównawczych o różnej zawartości alkaliów.

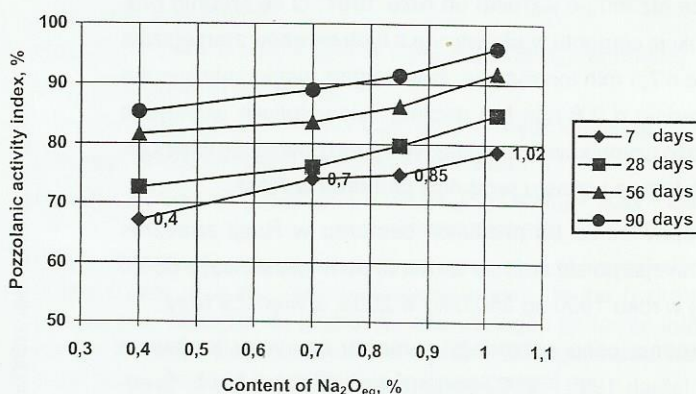
Literatura / References

1. S. Bastian, *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*, Arkady, 1980.
2. W. Kurdowski, *Chemia cementu*, PWN, 1991.
3. Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński, *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*, Instytut Śląski, Opole, 2002.
4. E. Raask, M. C. Bhasker, *Pozzolanic activity of pulverized fuel ash*, *Cement and Concrete Research*, Vol 5, 1975, 363-376
5. PN-EN 450:1998 *Popiół lotny do betonu. Definicje, wymagania i kontrola jakości*.
6. W. Kurdowski, S. Peukert, *Przyczynek do oceny własności pucolanowych popiołu lotnego*, *Cement-Wapno-Gips*, Nr 7-8, 211-214 (1970).
7. PN-EN 197-1:2002 *Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*.
8. A. Katz, *Fly-ash blended cement activated by a strong base*, *Proceedings of the 10th International Congress on Chemistry of Cement*, Gothenburg 1997, Vol 3, 3ii083.
9. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1998.
10. F. Massazza, U. Costa, *Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements*, *Il Cemento* 1, 3-18 (1979).
11. PN-EN 206-1:2003 *Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*.

Tablica 6 \ Tabela 6

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI PUCOLANOWEJ POPIOŁU LOTNEGO OZNACZONE PRZY WYKORZYSTANIU RÓŻNYCH CEMENTÓW PORÓWNAWCZYCH
THE FLY ASH POZZOLANIC ACTIVITY INDEX DETERMINED USING DIFFERENT REFERENCE CEMENTS

Symbol cementu	Wskaźnik aktywności pucolanowej, %			
	Pozzolanic activity index, %			
	po 7 dniach after 7 days	po 28 dniach after 28 days	po 56 dniach after 56 days	po 90 dniach after 90 days
C-1	69,3	80,4	85,9	90,8
C-2	67,1	72,7	81,7	85,4
C-3	74,1	76,2	83,6	88,9
C-4	76,3	84,4	91,5	94,9
C-5	78,8	85,0	91,9	95,9
C-6	74,8	79,7	86,4	91,5



Rys. 2. Zależność wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu lotnego od zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cementach

Fig. 2. The dependence of the fly ash pozzolanic activity index upon the $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ in cements

the examined fly ash from the point of view of its implementation in concrete. Fly ash properties should be verified with the frequency given in the standard mentioned above.

The application of fly ash in concrete should be done according to the directives presented in PN-EN 206-1:2003 standard (11) for type II concrete admixture.

5. Conclusions

1. The fly ash pozzolanic activity index is affected by physical and chemical properties of reference cement CEM I.
2. There is a dependence between the alkali content in reference cement and the fly ash pozzolanic activity index. The pozzolanic activity index becomes higher with higher alkali level in cement.
3. The pozzolanic activity index for any fly ash cannot be well estimated using reference cements differing in alkali content. The results are misleading and not comparable.