

Badanie hydratacji spoiwa z wstępnie przetworzonego popiołu lotnego wapiennego

Study of the binder hydration based on pretreated calcareous fly ash

Słowa kluczowe: popiół lotny wapienny, mielony granulowany żużel wielkopieczowy, cement belitowo siarczano-glinianowy CSA, cement portlandzki, kalorymetria, ciepło hydratacji, rentgenografia, wytrzymałość na ściskanie

Keywords: calcareous fly ash, ground granulated blast-furnace slag, calcium sulfoaluminate cement, calorimetry, hydration heat, X-ray diffraction, compressive strength

1. Wprowadzenie

Beton, główny materiał konstrukcyjny, jest objętościowo największym produkowanym wyrobem na świecie (1). Jest to trwały materiał konstrukcyjny, który zapewnia dobrą odporność na warunki środowiskowe i jest wytwarzany przy stosunkowo niskich kosztach. Ogromna produkcja betonu na świecie prowadzi jednak do powstawania dużej emisji CO₂, co jest niepożądane przede wszystkim z punktu widzenia ochrony oceanów. Emisja ta pochodzi wyłącznie z produkcji cementu, bowiem wytworzenie 1 tony cementu wiąże się z emisją od 0,6 do 1 tony dwutlenku węgla, zarówno ze spalania paliwa, jak i z kalcynacji wapienia (2-4). W związku z tym zastosowanie nowych materiałów i technologii w technologii betonu jest popularnym obszarem badań mających na celu zmniejszenie tej emisji. Te zmiany technologii polegają na zmniejszeniu zużycia cementu portlandzkiego, aby zapewnić zrównoważony rozwój budownictwa. Badania te zmierzają w różnych kierunkach, a mianowicie do zmiany składu mieszanki betonowej, stosowania domieszek chemicznych w celu polepszenia jego właściwości przy stałej lub nawet mniejszej zawartości cementu, stosowania dodatków mineralnych, przede wszystkim o właściwościach pucolanowych, a nawet o utajonych właściwościach hydraulicznych lub stosowania obojętnych wypełniaczy, jako zamienników cementu portlandzkiego. Oprócz zmniejszenia zużycia cementu, zastosowanie ubocznych materiałów cementowych [„suplementary cementitious materials”] do produkcji betonu może poprawić właściwości tego tworzywa.

Popiół lotny [PL] jest najczęściej stosowanym ubocznym materiałem cementowym [UMC]. Powstaje jako produkt uboczny ze spalania pyłu węglowego w elektrowniach (5). Zgodnie z EN 450-1 popiół lotny do betonu składa się z droбноziarnistych, sferycznych,

1. Introduction

Concrete, the principal construction material is by volume the largest manufactured product in the world (1). It is a durable construction material which provides superior resistance to the environmental conditions and is produced with relatively low cost. Nevertheless, the huge daily production of concrete in the world leads to the generation of a great amount of carbon dioxide, what is mainly caused by the production of cement. In order to produce 1 ton of cement, about 0.6 to 0.8 ton of carbon dioxide is emitted to the atmosphere, both from fuel combustion and calcination of limestone (2-4). Thus, the application of new materials and technologies in the field of concrete technology is a popular subject of research to reduce the environmental footprint of concrete. The goal of these works is the possibility to reduce the consumption of ordinary Portland cement [OPC] to a minimum, to improve the sustainability in construction.

This goal may be achieved in various ways, such as optimizing the concrete mix design, using chemical admixtures to enhance the properties with a constant or even lower cement content as well as by application of mineral additives such as pozzolanas, latent hydraulic materials or inert filler, as a replacement for OPC. In addition to reduce the OPC consumption, the use of supplementary cementitious materials [SCM] for concrete production can enhance the properties of fresh and hardened concrete.

Fly ash, also known as pulverized fuel ash [PFA], is the most widely used SCM. It is a by-product formed by coal combustion in power plants (5). According to EN 450-1, fly ash for concrete is comprised of fine-grained, spherical, glassy particles with pozzolanic proper-

*Corresponding author: E-mail: stephan@tu-berlin.de

szklitych cząstek pyłu, o właściwościach pucolanowych. W składzie chemicznym ma najwięcej SiO_2 i Al_2O_3 , a pochodzi najczęściej z odpylania gazów spalinowych w elektrofiltrach.

Popioły lotne mają z natury zmienny skład, na co mają wpływ różne czynniki: rodzaj spalane go węgla i jego skład mineralny, rodzaj pieca i warunki spalania, a w końcu metody jego składowania (5, 6). Wśród tych czynników dominujący wpływ ma rodzaj i skład mineralogiczny spalane go węgla.

Zgodnie z europejską normą EN 450-1, a także amerykańską ASTM C618, głównymi rodzajami popiołów są: popiół lotny wapienny [PLW], o dużej zawartości wapnia, pochodzący ze spalania węgla brunatnego i popiół lotny krzemionkowy, znany również jako popiół z węgla kamiennego o małej zawartości wapnia. Główną różnicą między tymi dwoma rodzajami popiołu lotnego jest ich skład chemiczny, a także skład fazowy.

Przeprowadzono wiele badań w celu zbadania wpływu zastępowania CP popiołem lotnym, głównie o różnej mianości i zróżnicowanym składzie chemicznym, na właściwości betonu (7-15). Skład chemiczny popiołu lotnego wapiennego [PLW] sprawia, że jego właściwości są zmiennie, co może stwarzać problemy w przypadku jego zastosowania w przemyśle betonowym. W związku z tym większość badań popiołów lotnych koncentrowała się głównie na popiołach lotnych krzemionkowych, podczas gdy tylko kilka prac dotyczyło PLW (16-20).

Popioły lotne wapienne mogą mieć mniej faz szklitych lub amorficznych, natomiast zawierają fazy krystaliczne, a mianowicie anhydryt, glinian trójwapniowy i niewielką ilość wolnego wapnia, które uczestniczą w procesie hydratacji cementu. Również faza szklista w wapiennym popiole jest zazwyczaj bardziej reaktywna (5, 21).

Krzemionkowy popiół lotny, jak już wspomniano, zawiera mniej składników niepożądanych od PLW. Zwiększa on odporność betonu na korozję siarczanową i zmniejsza ciepło hydratacji spoiwa. PLW może jednak korzystnie wpływać na wczesną wytrzymałość betonu (10), ze względu na większą zawartość wapnia.

O zastosowaniu PLW w betonie opublikowano pewną liczbę badań od 1950 roku (21, 22). Stosowanie PLW jako składnika betonu i zamiennika części spoiwa może spowodować brak stałości objętości, jednak równocześnie korzystnie zmniejsza przepuszczalność wody, a także poprawia odporność na korozję siarczanową, dzięki zjawisku „samo-leczenia” (22). Biorąc pod uwagę większą wodożądność tego popiołu jego stosowanie jako zamiennika części cementu w betonie, mieszanka betonowa zawierająca PLW wymaga zwiększenia dodatku wody. Spowodowane jest to głównie niekorzystnym składem ziarnowym PLW i brakiem kulistych cząstek. Powodem innych niepożądanych dla właściwości betonu składników jest zwiększenie zawartości sodu i potasu, wolnego tlenu wapnia i peryklazu (21). W dwóch innych pracach zastosowano spoiwo, w którym zastąpiono część cementu portlandzkiego popiołem wapiennym, którego dodatek wynosił od 15% do 30% masowych w celu zmniejszenia emisji CO_2 z produkcji klinkieru (19, 20). Niektóre z tych spoiw pozwoliły na

ties, obtained by electrostatic or mechanical dedusting of the flue gasses in a power plant. Basically, it consists of SiO_2 and Al_2O_3 .

Fly ash is inherently variable depending on different factors: type and mineralogical composition of coal, degree of its pulverization, furnace type and combustion conditions, the collecting method, handling and storage (5, 6). Among these parameters, the type and mineralogical composition of coal is predominant. According to European standard EN 450-1 and American standard ASTM C618, the main categories are calcareous fly ash [CFA] also known as high-calcium or brown coal fly ash, and siliceous fly ash, also known as low-calcium or hard coal fly ash, which are the byproducts from the combustion of powdered coal. The main difference between these two types of fly ashes is their chemical composition, and more specifically the lime content of each.

Many studies have been carried out to investigate the influence of replacing OPC with fly ash, mainly with different fineness or different chemical composition, on the properties of concrete (7-15). The components in calcareous fly ash make it an unstable source material with substantial risk of application in the concrete industry. Accordingly, most of the studies on fly ash are mainly focused on siliceous fly ashes, while only few studies have been performed on CFA (16-20).

Although high-calcium ashes may have less glass or amorphous material, they contain certain crystalline phases such as anhydrite, tricalcium aluminate, calcium sulpho-aluminate, and a small amount of free lime that participate in producing cementitious compounds. Also, the glass in calcareous fly ash is usually more reactive (5, 21).

There are several studies on the application of CFA in concrete since 1950's (21, 22). Using CFA as concrete component and part of the binding material results in special properties, the most important of which are higher expansion, lower water permeability, due to more compacted microstructure and better sulfate resistance (22). Considering the higher water demand of CFA as a part of the binder in concrete, mixture containing CFA requires higher water content. The reason is mainly the morphology of CFA and lack of spherical particles. The reason for other undesired properties of concrete containing CFA is the concentration of harmful materials for concrete such as alkalis, free lime and periclase (21).

In two separate studies, composite cement was produced with 15 % to 30 % replacement of the OPC with CFA, with the aim of producing “low CO_2 emission cement” (19, 20). The best performing composite binders show either the same quality or even better properties when used for the mortar and concrete preparation.

Drożdż and Giergiczny (17) have also studied the influence of the addition of CFA to OPC on alkali silica reaction [ASR] of the aggregates in concrete. In their experiments, they replaced up to 50 % of the OPC with a CFA from power plants in Poland. Their experiments showed that the presence of CFA could reduce the negative effects caused by ASR. They also demonstrated that the

uzyskanie zapraw i betonów o takich samych lub nawet lepszych właściwościach niż zastosowanie cementu bez dodatku PLW.

Drożdż i Giergiczny (17) badali również wpływ dodatku PLW do CP na reakcję kruszyw w betonie z wodorotlenkami sodu i potasu. W tych doświadczeniach zastępowano do 50% mas. cementu portlandzkiego popiołami PLW z elektrowni w Polsce. Ich wyniki wykazały, że dodatek PLW może ograniczyć zakres zachodzenia reakcji kruszyw z NaOH i KOH. Wykazano również, że ługowanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z betonu ze spoiwa z dodatkiem PLW jest znacznie mniejsze niż w przypadku betonu kontrolnego z CP.

W niektórych badaniach w celu przyspieszenia hydratacji PLW oraz zwiększenia wytrzymałości wczesnej i po 28 dniach stosowano różne aktywatory alkaliczne (23, 24).

Znaczna produkcja popiołu z węgla brunatnego w Niemczech, jak również spełnianie normowych wymagań w stosunku do popiołu lotnego przeznaczonego do produkcji betonu, zmotywowała producenta z regionu Halle (Lochau) w Niemczech aby dostosować właściwości PLW do kryteriów. W tym regionie stosuje się węgiel brunatny do wytwarzania energii elektrycznej.

Głównym celem tych badań jest ocena wstępnie przetworzonego PLW z tego regionu, a następnie ocena możliwości poprawy jego właściwości w zastosowaniach budowlanych. Tę modyfikację właściwości przeprowadzono jednak przez zastąpienie części PLW granulowanym żużlem wielkopieczowym oraz cementami, a nie poprzez zastosowanie aktywatorów alkalicznych.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały

Zastosowano wstępnie przetworzony popiół lotny wapienny pochodzący z Lochau koło Halle w Niemczech. Skład chemiczny

alkali leaching from the concrete made with CFA is significantly lower than the reference concrete made from OPC only.

In some of the research studies, in order to improve the slow reactivity of CFA, different alkali activators were used to enhance the hydration rate and increase the early-age and final strength of the CFA (23, 24).

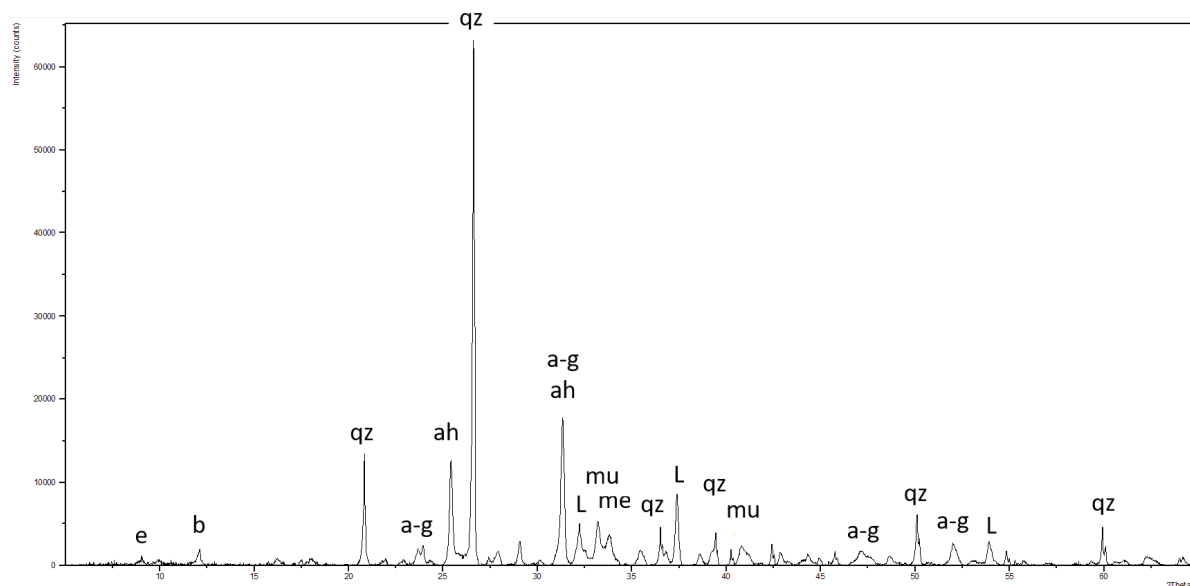
The considerable production of CFA in Germany, as well as the regulation for the quality of applied fly ash in concrete, has motivated a producer from Halle/Lochau in Germany, a region where a lot of brown coal is used in power plants, to modify the CFA in order to meet the quality criteria for concrete. The main objective of this research is to evaluate the properties of a regional pretreated calcareous fly ash [PCFA] and then optimize undesired properties for the construction applications. The optimization, however, is carried out with replacing a part of PCFA with other reactive materials and not by enhancing the activity of it with applying alkali activators.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The applied PCFA is from Lochau near Halle [Germany] and originates from an CFA produced in the lignite fired power plant of Schkopau [Germany]. This CFA is cured with a small amount of water to reduce the free lime content. The CFA is also mechanically sorted and newly mixed to reduce the inhomogeneity. The XRD pattern of PCFA used is given in Fig. 1 and the phase composition in Table 1 respectively.

The chemical composition and physical properties of PCFA and other reactive materials, ground granulated blast-furnace slag [GGBFS] and calcium sulfoaluminate cement [CSA-cement] are presented in Table 2. As mentioned earlier, in order to examine the



Rys. 1. Rentgenogram przetworzonego popiołu lotnego; qz – kwarc, a-g – akermanit-gehlenit, me – merwinit, mu – mullit, ah – anhydryt, L – CaO, b – brownmilleryt

Fig. 1. XRD pattern of PCFA; qz – quartz, a-g – akermanite-gehlenite, me – merwinite, mu – mullite, ah – anhydrite, L – lime, b – brownmillerite

i właściwości fizyczne PLW oraz innych dodatków, a mianowicie zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego [GŻW] i cementu belitowego siarczano-glinowego przedstawiono w tablicy 1. Jak wspomniano wcześniej, celem było zbadanie wpływu tych dodatków na właściwości PPLW, w przypadku zastąpienia jego części przez CP, GGBFS i cement BSG.

Rodzaj cementu wykorzystywanego do tych prac badawczych to cement portlandzki CEM I 42,5 R zgodny z normą EN 197-1. Właściwości tego cementu, w tym skład chemiczny, powierzchnię właściwą według Blaine'a, zgodne z normą EN 196-3, przedstawiono w tablicy 2.

2.2. Metody badań

2.2.1. Ciepło hydratacji

Ciepło hydratacji PPLW oznaczano za pomocą kalymetrii izotermicznej. Metoda ta została wykorzystana do określenia szybkości hydratacji i badania aktywności pucolanowej oraz wpływu dodatków na okres indukcji, określający równocześnie czas wiązania spoiw (25). Pomiary wykonano za pomocą urządzenia firmy C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH (model MC-CAL/100P) w temperaturze 20,0°C.

W pomiarach kalorymetrycznych, które prowadzono przez 96 h, stosowano próbki złożone z 10 g proszku umieszczonego w skalibrowanym plastikowym pojemniku i mieszano go z 5 g wody. Stosowano próbki PPLW z następującymi dodatkami:

1. GŻW zastępujący popiół od 10% do 100% masowych, z przyrostem co 10%,
2. CP zastępujący popiół od 5% do 30 % masowych, z przyrostem co 5 %,
3. CBSG od 0 do 20% masowych, z przyrostem co 5 %.

2.2.2. Rentgenograficzne badania hydratacji

Dla poznania przebiegu hydratacji i powstających hydratów w przypadku PPLW bez i z zamiennikami zastosowano rentgenografię. Analizy te prowadzono za pomocą pomiarów in-situ, stosując dyfraktometr PANalytical (typ Empyrean) i promieniowanie Cu-K α . Próbki mieszano z wodą, a następnie wykonywano dyfraktogramy co 30 minut przez 72 godziny w zakresie od 5-65°2 θ . Każdy pomiar trwał około 12 minut. Skład próbek użytych w tym etapie badań przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA (WG BLAINE'A) STOSOWANYCH MATERIAŁÓW
CHEMICAL COMPOSITION AND BLAINE'S SPECIFIC SURFACE AREA OF THE APPLIED MATERIALS

	Mass content (%)										Blaine (m ² /kg)
	L.O.I.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	
OPC	3.4	62.8	20.1	4.9	2.6	2.1	0.3	1.0	2.1	0.3	400
PCFA	2.9	32.5	30.8	17.6	5.9	2.7	0.2	0.5	4.9	1.2	600
GGBFS	1.6	28.2	53.8	7.9	2.3	2.1	0.3	1.0	2.2	0.5	280
CSA Cement	2.4	47.7	8.4	26.2	1.2	1.8	0.4	0.2	10.5	1.1	470

Tablica 1/ Table 1

PHASE COMPOSITION OF PCFA MEASURED BY RIETVELD ANALYSIS

Phase	% by mass
Alpha-Quartz	26.4
Akermanite-Gehlenite	22.6
Merwinite	19.0
Mullite	11.7
Anhydrite	10.2
Lime	4.9
Brownmillerite	2.5
Ettringite	1.7
Heulandite	0.9

effect of other binders and SCM on the reactivity and properties of the PCFA, part of it is replaced by OPC, GGBFS and CSA-cement.

The type of cement used in this work is Portland cement CEM I 42.5 R according to EN 197-1. The properties of this cement, including chemical compositions and the Blaine's specific surface area in accordance with EN 196-3 are presented in Table 2.

2.2. Methods

2.2.1. Heat of hydration

In this study, the hydration heat of PCFA was measured by isothermal conduction calorimetry. This method has been used to determine the rate of hydration and for studying the pozzolanic activity and role of admixtures, relative setting times of cement, and for identification purposes (25). The measurements were done for PCFA with and without replacement materials with a device from company C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH model MC-CAL/100P at 20°C. For evaluating the hydration rate with calorimetry, 10 g of the powder was placed in a calibrated plastic container and mixed with 5 g of water. Then the hydration heat of the samples was measured immediately after mixing for a period of 96 hours. To examine the effect of GGBFS, OPC and CSA cements more precisely, their different additions replacing PCFA were monitored. PCFA was replaced with:

2.2.3. Wytrzymałość na ściskanie

Pomiary wytrzymałości na ściskanie zaczynów z wszystkich spoiw wykonano na próbkach sześciennych o wymiarach $20 \pm 0,5$ mm, po 1, 7, 28 i 91 dniach dojrzewania. Ta wielkość próbek nie jest zgodna z żadną normą, a zatem wyniki nie są porównywalne z wartościami przedstawionymi w podręcznikach lub normach. Dostarczają one danych do porównywania i oceny właściwości wszystkich spoiw stosowanych w tych badaniach. W pomiarach stosowano prasę Toni Technic GmbH, typ 2060. Każdy pomiar wykonywano na 5 próbkach, a wynik jest średnią z pięciu pomiarów.

Pierwszą serię pomiarów wytrzymałości próbek zaczynów z PPLW zawierających 10% dodatek CP, 10% GŻW, 5% CBSG, wykonano przy stałym stosunku $w/s = 0,32$. Ponadto, pomiarami wytrzymałości na ściskanie objęto próbki, w których PPLW zastąpiono 5%, 10% i 15% dodatkiem CBSG, a $w/s = 0,35$. Materiały mieszano w mieszarce zgodnie z EN 196-1. Po dodaniu wody i spoiwa do miski, mieszanie trwało 150 s przy mniejszej szybkości mieszarki z przerwą 30 sekund po 90 s, po czym próbki umieszczano w formach i przykrywano folią. Próbki rozformowano po 24 godzinach i przechowywano w warunkach 100% wilgotności względnej w temperaturze 20°C , do czasu pomiaru wytrzymałości.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Pomiary ciepła hydratacji

Na rysunku 2 pokazano wpływ GŻW na hydratację PPLW. Na krzywej ciepła hydratacji główne maksimum w przypadku PPLW pojawia się po około 59 h po zmieszaniu popiołu z wodą. Im więcej PPLW zastąpiono GŻW, tym wcześniej występuje główne maksimum. Każde wzrost o 10% udziału żuźla powoduje przyspieszenie głównego maksimum o około 8-10 godzin. Jednak przy większej zawartości GŻW w spoiwie każde jego zwiększenie o 10% powoduje zmniejszenie głównego maksimum o około 10%. Zastąpienie PPLW przez 90% masowych GŻW powoduje wystąpienie głównego maksimum po zaledwie 5 godzinach po zmieszaniu spoiwa z wodą, jednak ciepło hydratacji stanowiło tylko 30% ciepła wydzielonego przez spoiwo zawierające tylko PPLW.

Na rysunku 3 pokazano wpływ CP na ciepło hydratacji PPLW. Zastąpienie popiołu cementem portlandzkim powoduje pojawienie się dwóch pików egzotermicznych, z których pierwszy, występujący po około 10 godzinach, związany jest z hydratacją CP; a drugi, po około 60 godzinach, z hydratacją PPLW. Przy większej zawartości CP, pierwszy pik rośnie, podczas gdy drugi pik zmniejsza się. Równocześnie nie stwierdzono przyspieszenia hydratacji PPLW z uwagi na dodatek CP nawet w przypadku zastąpienia 30% masowych popiołu przez CP w zaczynie.

Na rysunku 4 pokazano krzywe ciepła hydratacji PPLW z dodatkiem CBSG. Najwyraźniej przy niewielkim dodatku wynoszącym 5% masowych ciepło hydratacji jest takie samo jak w przypadku PPLW bez dodatku; przyczyna nie jest jasna i wymaga dalszych badań. Jednak większy dodatek CBSG zastępujący PPLW po-

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY DO POMIARÓW IN-SITU METODĄ RENTGENOGRAFICZNĄ
MIXTURES OF THE IN-SITU PHASE COMPOSITION MEASUREMENT
WITH XRD

	Powder Content (%)*	
	PCFA	SCM
PCFA	100	0
PCFA – OPC	90	10
PCFA - CSA Cement	95	5
PCFA - GGBFS	90	10

* Note: w/b was constant, equal 0.35

1. GGBFS: 10% to 100% replacement, with 10 % replacement steps.
2. OPC: 5% to 30 % replacement, with 5 % replacement steps.
3. CSA cement: 5% to 20 % replacement, with 5 % replacement steps.

2.2.2. Hydration process analysis with XRD

For better understanding of the hydration process as well as the phase formation, the hydration of PCFA with and without replacements were analyzed with X-ray diffraction [XRD]. These analyses were performed as in-situ measurements, using an Empyrean X-ray diffractometer from PANalytical, with Cu-K α radiation. For this measurement the samples were mixed with water at a w/b-ratio of 0.35 and then measured every 30 minutes for the first 72 hours, in a range from $5 - 65^{\circ} 2\theta$. Each measurement took around 12 minutes. The mixes used in this step are shown in Table 3.

2.2.3. Compressive strength development

The development of the compressive strength of the pure PCFA as well as PCFA replaced with different additions of cements and GGBFS was studied by measuring the strength on the cubic samples with the edge length of 20 ± 0.5 mm after 1, 7, 28 and 91 days. This form of samples is not according to any standard, and therefore, the results are not comparable with values presented in standards; but the results are comparable to each other, which helps to optimize the cement paste composition in this study. The measurements were carried out with an automatic machine type 2060 from Toni Technic GmbH. For each age the mean value of 5 measurements was calculated.

In the first series, the compressive strength of the PCFA was measured with the addition of 10 % OPC, 10 % GGBFS or 5 % CSA cement, with w/b of 0.32. In addition, the compressive strength of the PCFA samples with 5%, 10% and 15 % of CSA cement addition, with w/b of 0.35 were tested. The components were mixed in a mixer according to EN 196-1. After adding water and placing binder components in the mixing bowl, they were mixed for 150 s with lower mixing speed with a 30 s break after 90 s, directly molded and coated with a foil to prevent drying. The samples were

woduje znaczne przyspieszenie hydratacji popiołu. Zastąpienie 12,5% PPLW cementem belitowo siarczanowo-glinowym powoduje znaczne przyspieszenie wystąpienia głównego maksimum z 59 h do 25 h, po zmieszaniu próbki z wodą. Zastąpienie 15% popiołu CBSG przesunęło maksimum do 8 godzin po zmieszaniu próbki z wodą. Większa zawartość zamiennika, zaznaczona na rysunku czarną przerywaną linią, nie występuje ponieważ maksimum pojawia się na samym początku hydratacji.

3.2. Rentgenograficzne badanie hydratacji

Fazami występującymi na wszystkich rentgenogramach były kwarc i typowe dla granulowanych żużli, do których należą akermanit i gehlenit. Te fazy występują w materiałach wyjściowych i nadal są wyraźnie widoczne w hydratyzujących próbkach.

Analizując pomiary in-situ, wczesne tworzenie ettringitu stwierdzono w pierwszych minutach we wszystkich próbkach [rysunki 5 i 6]. Równocześnie krystalizacja ettringitu powoduje zanik anhydrytu. Próbka z 5% dodatkiem CBSG [rysunki 5 i 6] ma podobny przebieg w przypadku ye'elimitu, który również zanika podobnie jak anhydryt. We wszystkich próbkach występuje również hydratacja wolnego wapna z powstawaniem portlandytu. Ponieważ portlandyt powstaje także w wyniku hydrolizy alitu, mieszanina zawierająca 10% CP wykazuje znacznie większą intensywność refleksu portlandytu [rysunek 5b]. Wzrost zawartości portlandytu zachodzi głównie w pierwszych 20 godzinach hydratacji. Próbki z dodatkiem CP oraz CBSG [rysunki 5b i 6a] wykazują również małą zawartość C-S-H, która nie jest wyraźnie zaznaczona na rentgenogramach innych próbek. Można przypuszczać, że zawartość alitu w obu cementach prowadzi do powstania C-S-H, jak to się dzieje w klasycznej hydratacji cementu.

Pomiary in-situ pokazują we wszystkich zaczynach powstawanie ettringitu i portlandytu jako podstawowe hydraty, które krystalizują bardzo szybko – w ciągu pierwszych 6 godzin. Podczas gdy zawartość ettringitu stale wzrasta przez całe 72 godziny, wzrost portlandytu stabilizuje się po 20 godzinach.

3.3. Wytrzymałość na ściszenie

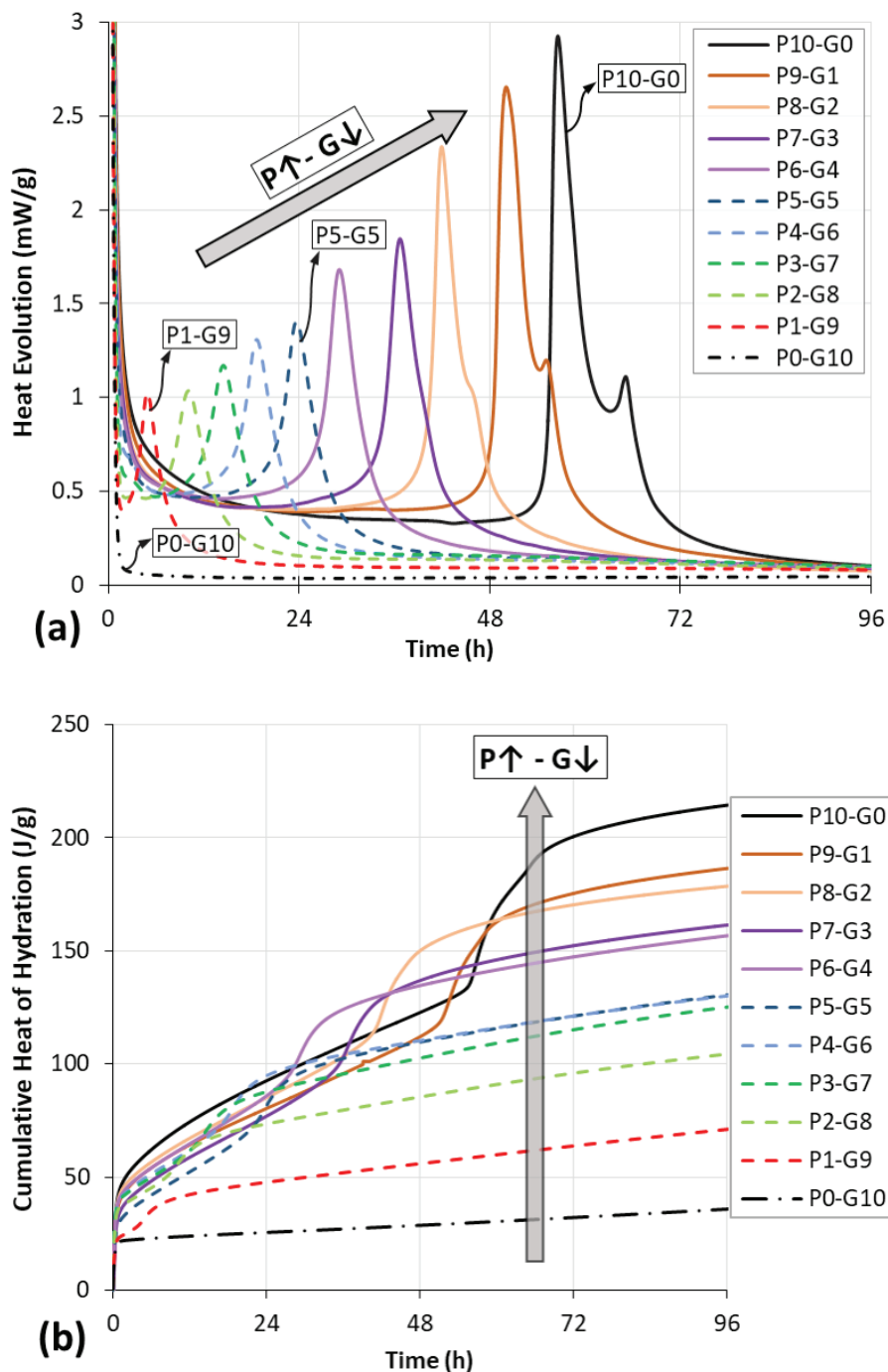
Na rysunku 7 przedstawiono wytrzymałości na ściszenie 4 zaczynów, w tym próbki kontrolnej zawierającej sam PPLW i 3 mieszanin,

demolded after 24 h and stored in 100% relative humidity at 20°C until the strength measurements.

3. Results and discussion

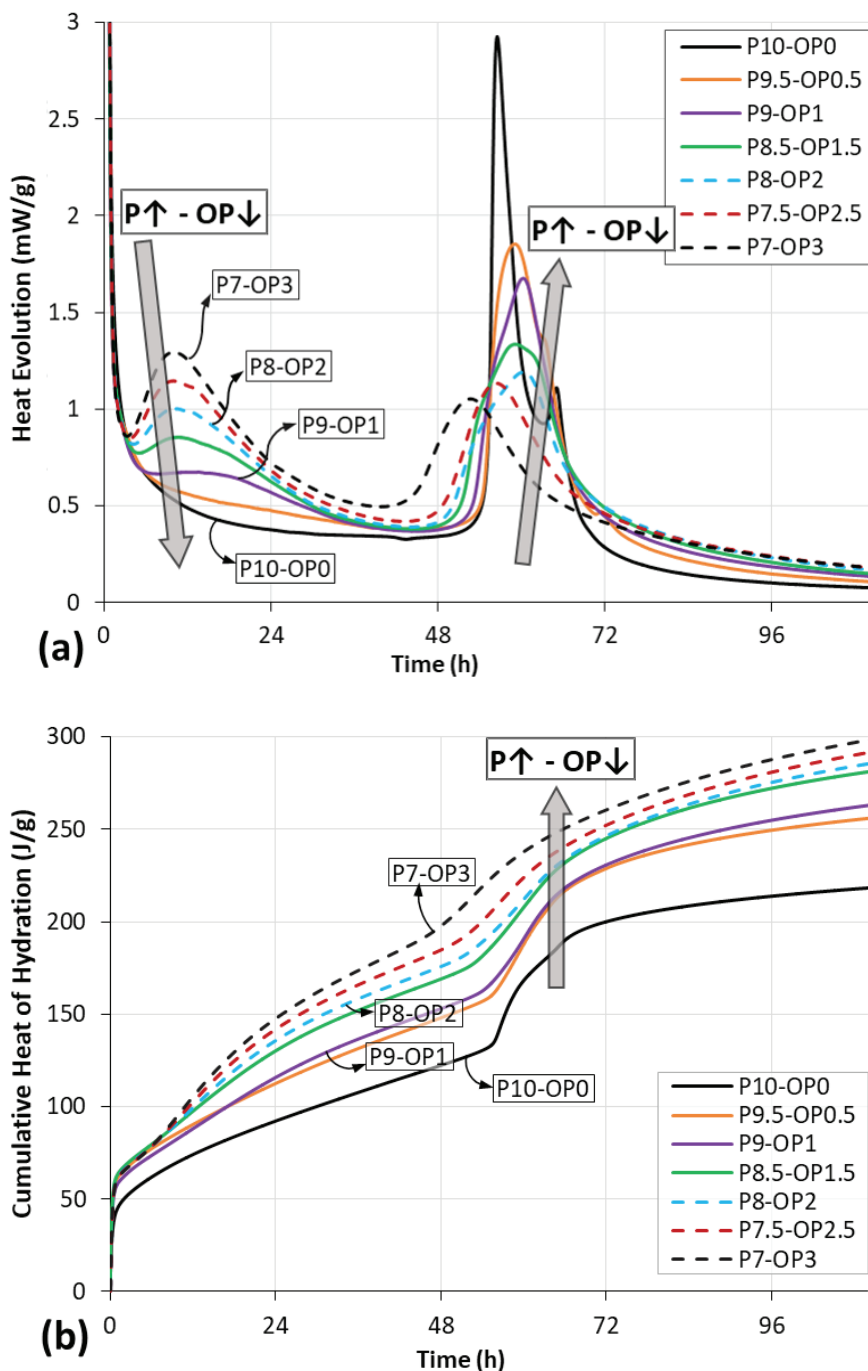
3.1. Isothermal heat evolution

Fig. 2 shows the effect of GGBFS addition on the hydration of PCFA. In this Fig. the main peak of the PCFA hydration appears



Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji (a) sumaryczna ilość wydzielonego ciepła (b) PPLW zastąpionego przez GŻW w zakresie od 10% do 100% mas. "P" oznacza PPLW, a "G" oznacza GŻW. P9-G1 oznacza mieszaninę 90% mas. PPLW i 10% mas. GŻW

Fig. 2. Heat evolution (a) and cumulative heat of hydration (b) of the binder in which PCFA was replaced by GGBFS from 10% to 100% by mass. "P" stands for PCFA and "G" stands for GGBFS. P9-G1 means mixture of 90% PCFA and 10% GGBFS



Rys. 3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji (a) sumaryczna ilość wydzielonego ciepła (b) PPLW zastąpionego CP od 5% do 30% mas. "P" oznacza PPLW a "OP" oznacza CP. P9-OP1 oznacza mieszaninę 90% mas. PPWL i 10% mas. CP

Fig. 3. Heat evolution (a) and cumulative heat of hydration (b) of PCFA replaced with OPC from 5% to 30% by mass. "P" stands for PCFA and "OP" stands for OPC; P9-OP1 means mixture of 90% PCFA and 10% OPC

w których popiół częściowo zastąpiono CBSG [5% masowych], GŻW [10% mas.] i CP [10% mas.].

Wytrzymałość PPLW we wczesnym okresie jest mała, wynosi około 2 MPa po 24 godzinach. To zgadza się dobrze z wynikami badań kalorymetrycznych, w których główne maximum występuje po 59 godzinach od zmieszania z popiołem z wodą. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów z PPLW wzrasta po 28 dniach twardnienia do 34 MPa. Zastąpienie 5% mas. PPLW CBSG powoduje wzrost

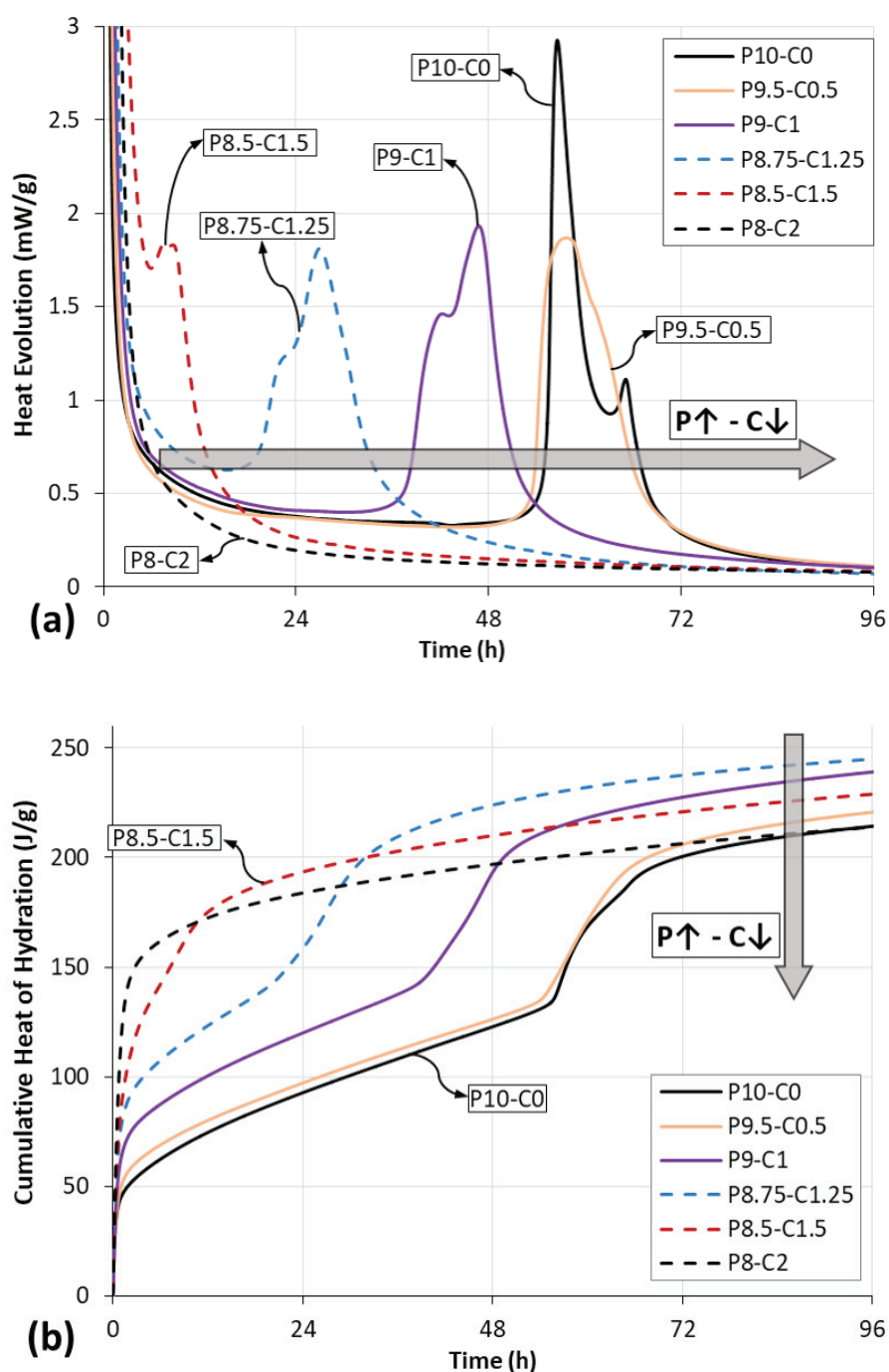
around 59 hours, after mixing with water. The higher the PCFA replacement with GGBFS, the earlier the main peak of heat evolution appears. Generally, each 10% replacement causes an acceleration of the main peak appearance of about 8-10 h. However, with a higher content of GGBFS in the binder, the main peak is lower. With each 10% replacement, about 10% reduction of the main peak is caused. The replacement of 90% of the PCFA with GGBFS results in a main peak appearance after only 5 hours after the addition of the mixing water, but the heat evolution was only 30% of the PCFA. Simultaneously the induction period was significantly shortened.

Figure 3 illustrates the effect of OPC on the heat of hydration of PCFA. Replacing PCFA with OPC results in initial peak followed by two peaks, the first of which at about 10 h resulting from OPC hydration; and the second peak at about 60 h is resulting from the hydration of PCFA. With higher amount of OPC, the second peak increases while the third peak decreases, but there is no obvious acceleration of the PCFA visible, therefore the hydration of the OPC leads to the formation of an early hydration peak. As a result, especially mixtures with a high OPC content show an accelerated hydration.

Apparently with low replacement by only 5% the main peak is appearing on the curve of hydration practically after the same time as for PCFA alone, the reason of which is not clear and needs deeper investigations. However, higher than 5% replacement of PCFA by CSA-cement results in a considerable acceleration of the PCFA reaction with water, which is not a linear relationship. Replacing 12.5% of PCFA with CSA-cement causes the main peak appearing after 25 h instead of 59 h, which means a drastic acceleration of the reaction with water. 15% of CSA-cement causes the main peak to appear after 8 h only after the mixing water addition. With higher replacements, the induction period is significantly shortened, and the main peak is appearing very quickly, which means that the C-S-H phase formation takes place very quickly.

3.2. XRD crystalline phases determination

Typical phases in all measurements were quartz and nonreactive phases, namely akermanite and gehlenite. These phases are found in the starting materials and are still clearly visible in the reacted samples.



Rys. 4. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji (a), sumaryczna ilość wydzielonego ciepła (b), PPLW zastąpionego CBSG od 5% do 30% mas. "P" oznacza PPLW a "C" oznacza CBSG. P9-C1 oznacza mieszaninę 90% mas. PPLW i 10% mas. cementu CBSG

Fig. 4. Heat evolution (a) and cumulative heat of hydration (b) of PCFA replaced by CSA cement from 5% to 30%. "P" stands for PCFA and "C" stands for CSA-cement. P9-C1 means mixture of 90% OF PCFA and 10% OF CSA-cement

wytrzymałości na ściskanie po wszystkich badanych czasach twardnienia, a mianowicie o około 90% po 1 dniu, 63% po 7 dniach, 26% po 28 dniach i 29% po 91 dniach. W przypadku zastąpienia PPLW przez 10% mas. GŻW wzrost wytrzymałości wyniósł 57% po 7 dniach, lecz brak znaczących zmian wytrzymałości odnotowano po 28 i 91 dniach twardnienia. Zastąpienie PPLW przez 10% CP daje największą wytrzymałość po 7, 28 i 91 dniach, odpowiednio o 87%, 63% i 49%. Jednak żaden dodatek nie zwiększył znacznie

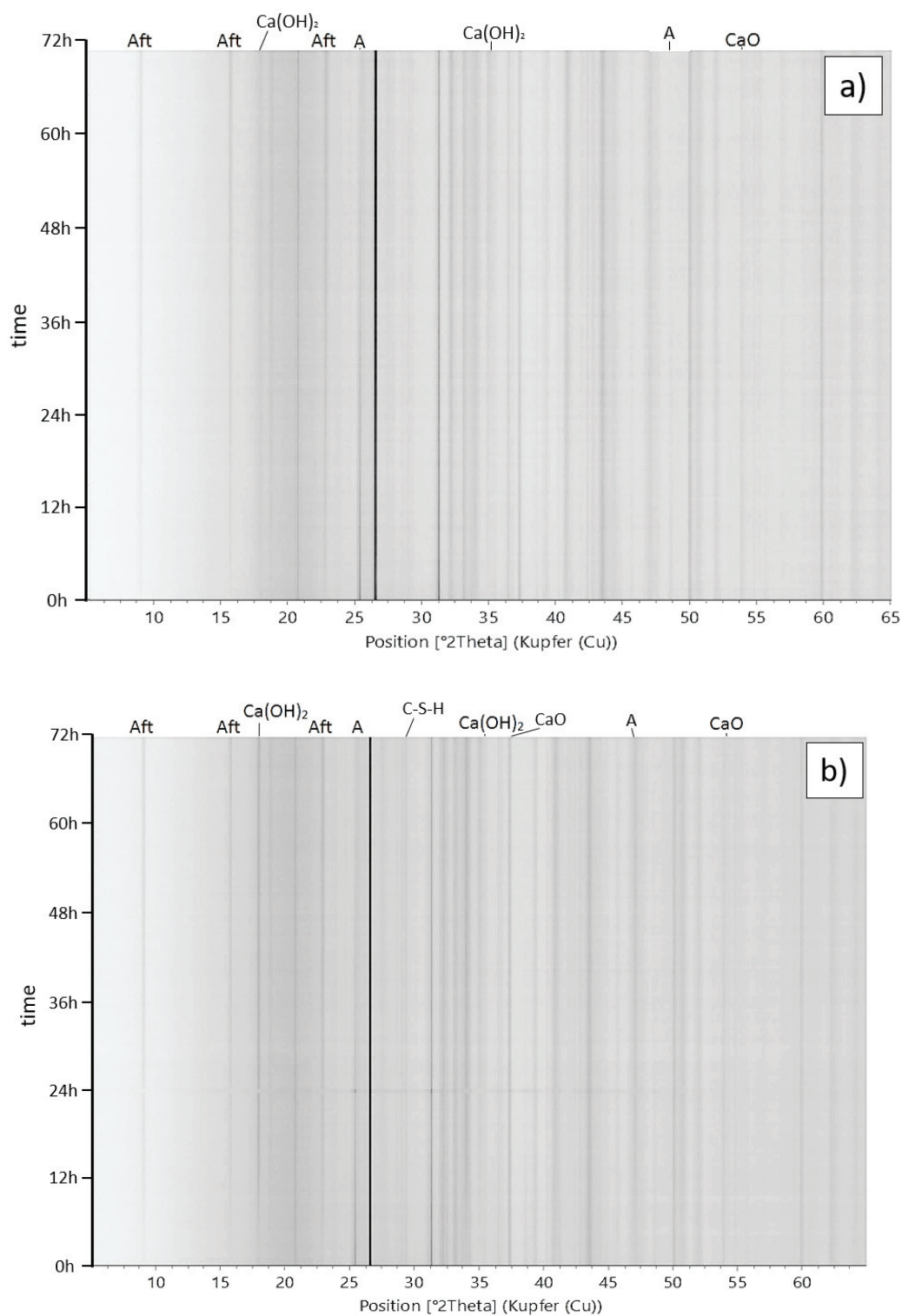
Looking to the in-situ measurements, an early ettringite formation was found in the first minutes in all samples [Figs. 5 and 6]. Simultaneously with the ettringite formation anhydrite takes place in this reaction and its peaks are disappearing. In the sample with 5% CSA-cement [Fig. 6a] shows a simultaneous behaviour from ye'elimite, which also disappears as anhydrite does. Also, in all samples the dissolution of free lime, which hydrates and forms portlandite is visible. Since portlandite is also formed by the hydration of C_3S , the mixture with 10% OPC shows a significantly higher portlandite peak [Fig. 5b]. The biggest part of portlandite was formed in the first 20 h of reaction. The samples with OPC and CSA [Fig 5b and 6a] show also low content of C-S-H, which are not clearly visible in the other samples. It can be assumed, that the clinker content in both materials lead to the formation of C-S-H, as it appears in typical cement hydration process.

The in-situ measurements show in all pastes ettringite and portlandite formation as primary phases, the later one is the product of free CaO hydration in the case of PCFA and of alite hydrolysis in cement paste. Both of which start very early, within the first 6 h. While ettringite content is constantly increasing for the whole 72 h, the increase of portlandite is nearly stopped after 20 h, eventually caused by the pozzolanic reaction of the PCFA.

3.3. Compressive strength

Fig. 7 presents the development of the compressive strength for 4 different samples of binder paste including control sample [100% PCFA] and 3 binders in which PCFA was partially replaced by CSA-cement [5% by mass], GGBFS [10% by mass] and OPC [10% by mass].

In general, the early strength of the PCFA is relatively low: about 2 MPa after 24 h. This agrees with the results of the calorimetry, where the main peak appears after 59 h of mixing water addition. The compressive strength after 28 days reaches up to 34 MPa for PCFA samples without additives. Replacing 5% PCFA with CSA-cement results in a higher compressive strength in all ages; namely about 90% after 1 day, 63% after 7 days, 26% after 28 days and 29% after 91 days. This is while the 10% replacement of PCFA by GGBFS results in 57% increase of the 7 days strength, but no considerable changes after 28 and 91 days strength were found. Replacement of 10% by mass of PCFA by

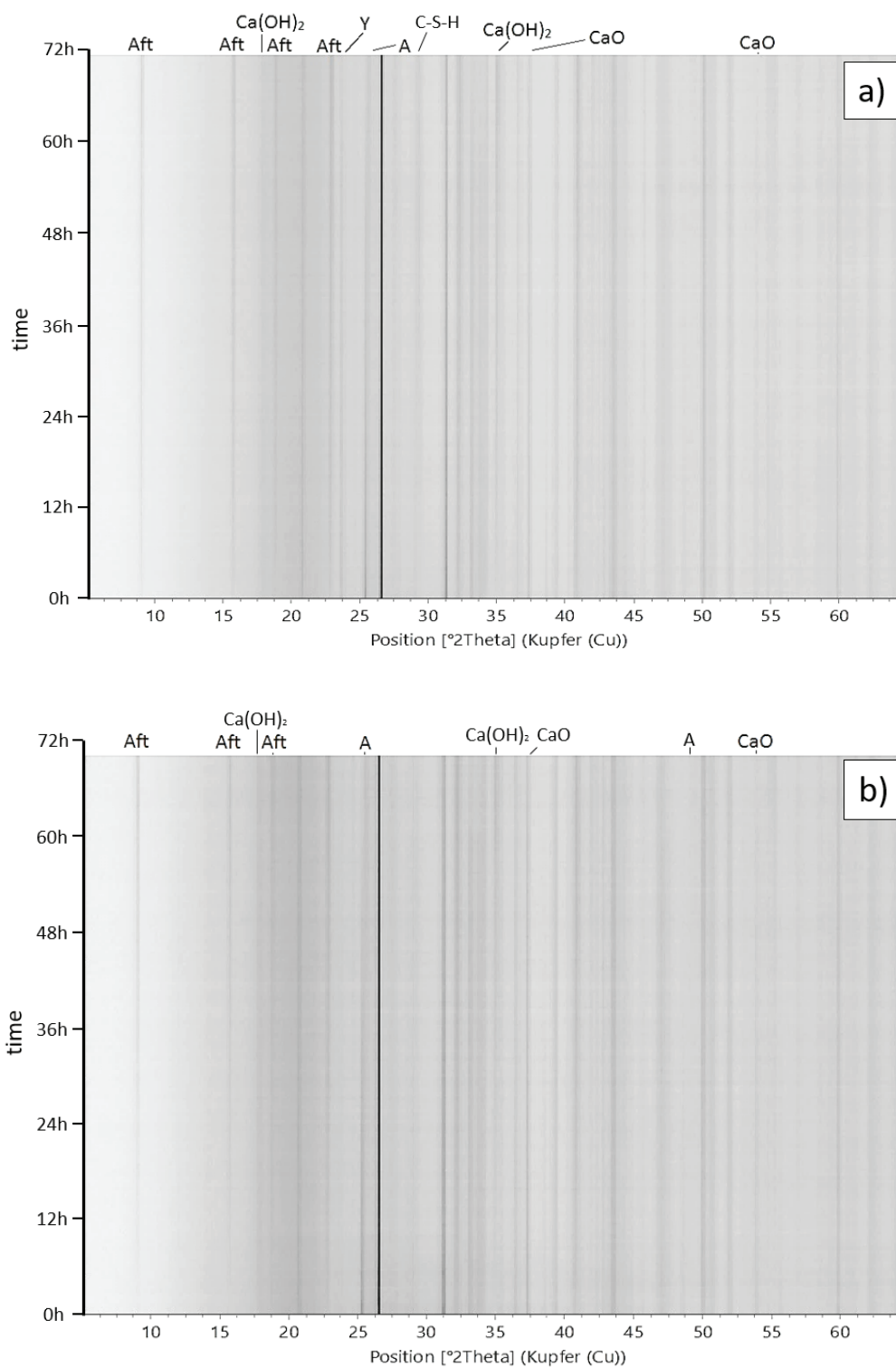


Rys. 5. Rentgenograficzne pomiary in-situ próbek zawierających 100% mas. PPLW (a); 90% mas. PPLW i 10 % mas. CP (b). "A" oznacza anhydryt, Aft oznacza ettringit

Fig. 5. In-situ-XRD patterns of the sample with 100% PCFA (a); 90% PCFA and 10% OPC (b). A – anhydrite, Aft – ettringite, Ca(OH)₂ – portlandite

wytrzymałości zaczynów we wczesnym okresie, co jest zgodne z badaniami kalometrycznymi ciepła hydratacji. W przypadku zastąpienia PPLW przez CP [10% mas.], GŻW [10% mas.] i CBSG [5%], główne maksimum pojawia się odpowiednio po 50, 59 i 58 godzinach.

OPC results in the highest strength after 7, 28 and 91 days which were 87%, 63% and 49% after the mentioned ages respectively. But none of the replacing components was increasing the early strength considerably. This conforms to the conclusions from the hydration rate of the calorimetric measurements. In the case of



Rys. 6. Rentgenograficzne pomiary in-situ próbek zawierających 95% mas. PPLW i 5% % mas. CBSG (a); 90% mas. PPLW i 10% wag. CBSG (b). "A" oznacza anhydryt, AFt oznacza ettringit, Y oznacza ye'elinite

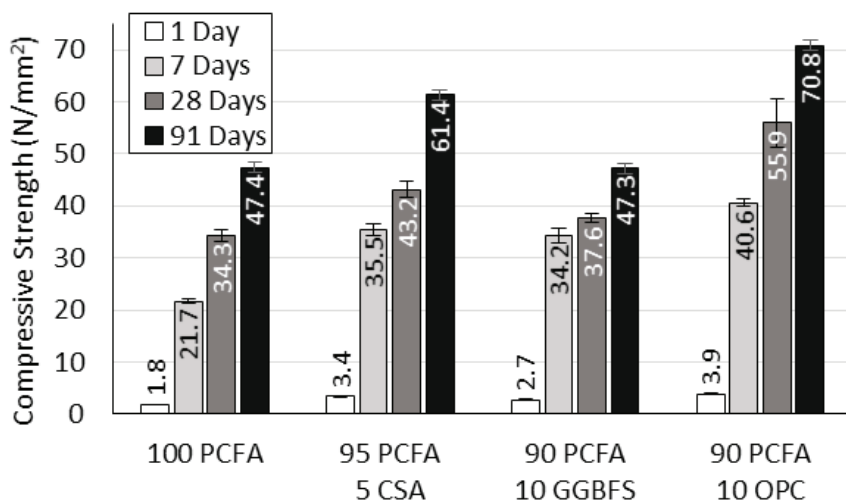
Fig. 6. In-situ-XRD measurement of the sample with 95% PCFA and 5% CSA (a); 90% PCFA and 10% GGBFS [b]; A – anhydrite, Aft – ettringite, Y – ye'elinite

Wykorzystując wyniki ciepła hydratacji i wytrzymałości na ściskanie, zastąpienie PPLW przez CP zwiększa wytrzymałość początkową tylko w niewielkim stopniu, chociaż końcowa wytrzymałość jest znacznie większa.

Badania rentgenograficzne potwierdzają powstawanie fazy C-S-H, co uzasadnia większą wytrzymałość po 28 dniach. Zastąpienie

PCFA replacement by OPC [10 %], GGBFS [10 %] and CSA cement [5 %], the second hydration peak of PCFA appears after 50, 59 and 58 h respectively.

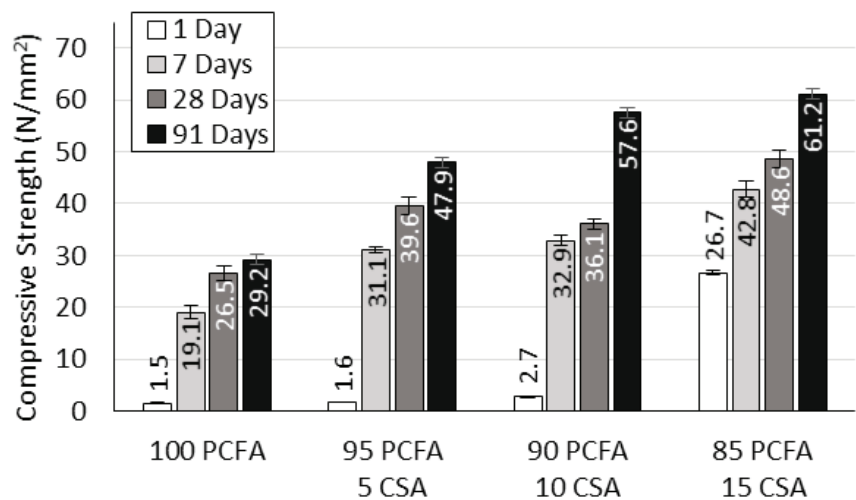
Based on the results of the hydration heat and compressive strength, the replacement of PCFA with OPC does increase the early-age strength only to a small extend, though the final



Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie zaczynu z PPLW częściowo zastąpionego przez alternatywne materiały cementowe o w/s równym 0.32

Fig. 7. Compressive strength of PCFA paste in which fly ash is partially replaced with different SCM materials, w/b is equal 0.32

PPLW przez GŻW nie zwiększa wcześniej i 8-dniowej wytrzymałości, nawet przy większym dodatku zamiennika, co nie jest pożądane. Zgodnie z tymi wnioskami, w celu osiągnięcia korzystnego zwiększenia wytrzymałości, początkowej i po 28 dniach zaczynu z PPLW, przeprowadzono badania w przypadku minimalnego dodatku zamiennika, analizując wpływ różnej zawartości CBSG w zaczynie. Rysunek 8 przedstawia wzrost wytrzymałości na ściskanie PPLW, do którego dodano 0,5%; 10% i 15% mas. CBSG. Ze względu na większą zawartość tego cementu, świeże zaczyny były bardzo zwarte. W związku z tym w tych doświadczeniach zwiększono stosunek w/s do 0,35. Ze względu na większą zawartość wody w tej serii próbek, wytrzymałość na ściskanie, zwłaszcza w przypadku zaczynu z samego PPLW i z 5% zamiennika w postaci CBSG, była mniejsza niż wyniki przedstawione na rysunku 7. Ponadto, zastąpienie większej ilości PPLW cementem belitowo-siarczanowo-glinianowym powoduje generalnie wzrost wytrzymałości na ściskanie. Zwłaszcza dodatek 15% zamiennika powoduje wzrost wytrzymałości zaczynu we wczesnym okresie do około 27 MPa po 24 godzinach. Wytrzymałości po 28 i 91 dniach są odpowiednio większe o 83% i 109%, w porównaniu z zaczynem z samego PPLW. Jest to również zgodne z pomiarami ciepła hydratacji, które pokazano na rysunku 4. Na tym rysunku główne maksimum przesunęło się do około 5 godzin po zmieszaniu spoiwa z wodą, w przypadku zastąpienia 15% PPLW przez CBSG. Wyniki rentgenograficzne in-situ potwierdzają również obecność fazy C-S-H, co uzasadnia w pewnym stopniu poprawę wytrzymałości zaczynu z popiołu, po zastąpieniu go większym dodatkiem CBSG. Przyczynę zwiększenia wytrzymałości popiołu przez dodatek CBSG wymaga dalszych badań.



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie zaczynu PPLW częściowo zastąpionego cementem CBSG od 5% do 15% mas. o w/s równym 0.35

Fig. 8. Compressive strength of PCFA paste partly replaced with CSA cement from 5% to 15% with w/b of 0.35

binder with 5% replacement of PCFA by CSA-cement are lower than the results presented in Fig. 7.

Moreover, the higher replacement of PCFA with CSA-cement results in higher compressive strength in general. Especially with 15% replacement which the early strength of the paste is increasing up to about 27 MPa after 24 h. Also 28 and 91 days strength are increased by 83% and 109% respectively, comparing with PCFA without addition. This also complies with the results of the calorimetry curves which are presented in Fig. 4. In this heat rate evolution curves, the main peak is appearing very quickly, about 5 h after mixing with water, in the sample in which 15% of PCFA was replaced by CSA-cement. Results of the XRD in-situ

compressive strength is considerably improved. It should be caused by the increase of C-S-H phase. Replacing the PCFA with GGBFS does not considerably enhance the early-age and final strength even with higher replacement, which is not desirable. According to these conclusions and in order to achieve the maximum enhancement in the strength development, both early-age and final strength of PCFA paste with minimum replacement, the study was continued with checking the effect of different replacement degree of PCFA with CSA-cement. Fig. 8 presents the development of the compressive strength of PCFA mixed with 0, 5, 10 and 15% of CSA-cement. In this part, due to the higher CSA-cement content, the fresh pastes were very stiff. Accordingly, in this part the w/b content was increased to 0.35.

Due to the higher water content of this series of the samples, the results of the compressive strength, especially for the paste of PCFA and of

4. Wnioski

Hydratacja wstępnie przetworzonego popiołu lotnego wapiennego łączy się z dwoma głównymi pikami egzotermicznymi, które występują po 59 i 66 godzinach po rozpoczęciu hydratacji; pierwszy pik jest głównym maksimum. Badanie wytrzymałości na ściskanie zaczynów z PPLW wykazało małą wytrzymałość we wczesnym okresie, a także stosunkowo niską wytrzymałość po 91 dniach, co jest zgodne z badaniem szybkości hydratacji.

Zastosowanie różnych spoiw jako częściowych zamienników PPLW prowadzi do następujących wniosków:

- GŻW zwiększa szybkość hydratacji PPLW, ale zmniejsza ciepło hydratacji, co uzasadnia brak poprawy wytrzymałości wczesnej.
- W przeciwieństwie do GŻW, zamiennik w formie CP zwiększa wytrzymałość początkową i wytrzymałość końcową zaczynów, jednak tylko przy większym jego dodatku, wynoszącym około 30% masowych, co związane jest głównie z twardnieniem cementu. CP ma mniejszy wpływ na szybkość hydratacji PPLW.
- CBSG przyspiesza hydratację PPLW i przyczynia się do zwiększenia wczesnej, a także końcowej wytrzymałości, nawet przy stosunkowo niewielkim dodatku tego zamiennika [15% masowych], w porównaniu do innych stosowanych zamienników. Pomiary rentgenograficzne in-situ potwierdzają powstawanie fazy C-S-H, co przemawia za poprawą wytrzymałości zaczynu z PPLW przez ten cement.

Podziękowania

Projekt był wspierany przez Niemieckie Federalne Ministerstwo Gospodarki i Energii (BMWi, numer projektu: 16KN046735). Autorzy pragną podziękować partnerom projektu za konstruktywne dyskusje i cenny wkład. Specjalne podziękowania dla Thorsten Langer za ogromny wysiłek w zakresie wsparcia i dostarczaniu surowca.

References / Literatura

1. P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties and materials*, McGraw-Hill Education (2006).
2. W. Ferdous et al., Geopolymer concrete-filled pultruded composite beams – Concrete mix design and application, *Cem. Concr. Comp.*, **58**, 1-13 (2015).
3. R. Kajaste and M. Hurme, Cement industry greenhouse gas emissions – management options and abatement cost, *Journal of Cleaner Production*, **112**, 4041-4052 (2016).
4. E. Benhelal et al., Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry, *Journal of Cleaner Production*, **51**, 142-161 (2013).
5. R. Siddique and M. I. Khan, *Supplementary cementing materials*, Springer (2011).
6. D. French and J. Smitham, Fly ash characteristics and feed coal properties, Research report: Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development (Australia), **73**, J. Smitham and D. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable, Editors., QCAT Technology Transfer Centre: Pullenvale, Qld. (2007).

examinations also confirms the formation of C-S-H phase, which is explaining the strength improvement of the PCFA, when it was replaced by higher amount of CSA cement.

The mechanisms, due to which, the CSA-cement enhances the properties of PCFA is not clearly understood, however, probably it is based on the quick ettringite formation, promoted by the high amount of anhydrite in the PCFA and the high alumina content in the CSA. Ettringite is well known for promoting high early strength. Nevertheless, understanding the reactions of PCFA in the paste, especially with different additives, needs further studies.

4. Conclusions

The hydration of PCFA [pretreated calcareous fly ash] shows two major peaks after 59 and 66 h of mixing water addition. The first of those peaks is the main peak with the maximum hydration heat. The compressive strength study of PCFA shows a low early strength, with a relatively low final strength, which complies with the hydration rate study.

The application of different materials as partial replacements leads to the following results:

- GGBFS enhances the early hydration rate of PCFA, as seen in the heat evolution as well as in the early strength development (Fig. 7 – 7 days) but has no influence on the final strength of the binder.
- OPC enhances the early and final compressive strength. The heat evolution shows the development of the first peak, especially in higher replacement degree i.e. about 30 % by mass which is mainly due to the cement hydration (Fig. 3). It has lower effect on the hydration rate of PCFA.
- CSA-cement accelerates the hydration of PCFA and contributes to the increase of the early and final compressive strength, even with relatively low replacement with 15% by mass, compared to replacement with other additives. It is probably due to the formation of C-S-H phase, which is the product of the reaction of the high silica content in PCFA and the Ca supplied by the CSA. This assumption must be nearly investigated to prove it.

Acknowledgement

The project was supported by the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy (BMWi, Project number: 16KN046735). The authors want to thank the project partners for the constructive discussions and the valuable input. Special thanks to Thorsten Langer for his huge effort at support and providing raw material.

7. M. Abd Elrahman and B. Hillemeier, Combined effect of fine fly ash and packing density on the properties of high performance concrete: An experimental approach, *Construction and Building Materials*, **58**, 225-233 (2014).
8. P. K. Mehta, High performance concrete, high volume fly ash concrete for sustainable development, *International Workshop on Sustainable Development & Concrete Technology*, Beijing, China. 3-14 (2004).
9. A. M. Neville, *Concrete Technology*, Pearson Education (2008).
10. M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 3, 327-363 (2010).
11. J. J. Beaudoin, R. F. Feldman, Partial replacement of cement by fly ash in autoclaved products - theory and practice, *Journal of Materials Science*, **14**, 7, 1681-1693 (1979).
12. D. P. Bentz, A. S. Hansen, J. M. Guynn, Optimization of cement and fly ash particle sizes to produce sustainable concretes, *Cem. Concr. Comp.*, **33**, 8, 824-831 (2011).
13. F. Deschner et al., Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cement and Concrete Research*, **42**(10) 1389-1400 (2012).
14. M. S. Khan, J. Prasad, Fly ash concrete subjected to thermal cyclic loads, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, **33**, 5, 276-283 (2010).
15. B. W. Langan, K. Weng, M. A. Ward, Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, **32**(7) 1045-1051 (2002).
16. K. Shafiei, Study of the mortar and concrete properties with the use of raw clay minerals and modified calcareous fly ash, *Technische Universität Berlin* (2017).
17. W. Drozd, Z. Giergiczny, Influence of calcareous fly ash in Portland cement on ASR in concrete, **18th** International Conference on Building Materials (Ibausil) (2012).
18. N. Gamage, S. Setunge, K. Liyanage, An Investigation of Usability of Brown Coal Fly Ash for Building Materials, *Applied Mechanics and Materials*, **438-439**, 30-35 (2013).
19. A. Garbacik, T. Baran, W. Drozd, Calcareous fly ash for low emission clinker and composite cements production, **18th** International Conference on Building Materials (Ibausil) (2012).
20. Z. Giergiczny, D. Dziuk, T. Pużak, M. Batog, Practical Use of Calcareous Fly ash in Portland Composite Cement CEM II/B-M (V-W) 32,5R Industrial Production, *International Journal of Research in Engineering and Technology*, **3**, 13, 8. (2014).
21. S. Dietz, Mineralogische, chemische und baustofftechnische Eigenschaften von Braunkohlenfilterasche-Zement-Systemen, *Ruprecht-Karls-Universität* (1996).
22. R. Mallmann, Entwicklung hydraulischer Bindemittel mit rheinischen Braunkohlenfilteraschen, *Universität Siegen* (2002).
23. P. Chindapasirt, and U. Rattanasak, Characterization of the high-calcium fly ash geopolymer mortar with hot-weather curing systems for sustainable application, *Advanced Powder Technology*, **28**(9), 2317-2324 (2017).
24. X. Guo, H. Shi, W. A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*, **32**(2), 142-147 (2010).
25. V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*, Noyes Publications (2001).