

Wskaźniki aktywności popiołów lotnych krzemionkowych badanych za pomocą normowych cementów portlandzkich CEM I 42,5R, o różnym składzie fazowym

The activity indexes of siliceous fly ashes tested with standard Portland cements CEM I 42.5R, with different phase composition

Słowa kluczowe: wskaźnik aktywności, popiół lotny krzemionkowy, cement portlandzki, cement porównawczy

Keywords: activity indexes, siliceous fly ash, Portland cement, reference cement

1. Wstęp

Przemysł cementowy kieruje się strategią zrównoważonego rozwoju, której głównym celem jest ograniczenie zanieczyszczeń środowiska naturalnego, a przede wszystkim zmniejszenie emisji CO₂ i pyłu oraz wykorzystywanie odpadów z innych przemysłów. Produkcja klinkieru portlandzkiego wiąże się ze znaczną emisją CO₂, której źródłem jest rozkład węgla wapnia zawartego w zestawie surowcowym oraz spalanie paliwa, w procesie spiekania klinkieru. Jednym z rozwiązań, mającym na celu zmniejszenie emisji CO₂ jest zmiana składu fazowego klinkieru na belitowy, z bardzo małą zawartością alitu (1-4). Powszechnie stosowanym przez przemysł kierunkiem ograniczenia emisji CO₂ jest produkcja cementów z dodatkami mineralnymi, zastępującymi część klinkieru portlandzkiego w cemencie (5-7). W ciągu ostatnich 10 lat produkcja cementów z dodatkami mineralnymi wzrosła w Polsce o około 10%. Do produkcji cementów z dodatkami mineralnymi stosuje się głównie granulowany żużel wielkopiecowy oraz krzemionkowy popiół lotny. Ponadto wzrasta wykorzystanie wapienia, głównie jako składnika drugorzędowego cementów, to znaczy w ilości do 5% masy cementu, jednak również produkuje się cementy portlandzkie wapienne (8-11).

Zgodnie z normą PN-EN 450-1 „Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, do badań wskaźników aktywności mogą być stosowane cementy portlandzkie CEM I, które muszą spełniać trzy warunki: zawartość glinianu trójwapniowego C₃A w zakresie od 6% do 12%, zawartość tlenków sodu i potasu od 0,5% do 1,2% Na₂O_e oraz powierzchnię właściwą większą od 3000 cm²/g. Tak duży zakres tych dwóch zmiennych, w wymaganiach dla cementu portlandzkiego do badań wskaźników aktywności K28 i K90, może powodować, że dla tego samego popiołu lotnego krzemionkowego będzie można uzyskać różne wskaźniki K28 i K90 (12). Będzie to spowodowane różną zawartością C₃A i Na₂O_e w cementach, spełniających jednak wymagania normy

1. Introduction

The cement industry is driven by sustainable development, whose main goal is to reduce pollution, especially by limiting CO₂ and dust emissions, as well as utilising waste, obtained from other industries. The production of Portland cement clinker generates substantial CO₂ emissions, whose main source is decomposition of calcium carbonate contained in raw feed to cement kiln, as well as combustion of fuels in the process of clinker sintering. One of the solutions of CO₂ emission reducing is the change in the phase composition of clinker to a high belite and low alite content (1-4). Some methods taken by the industry to limit CO₂ emission include the production of cements with mineral additives that replace a part of Portland clinker, in cement (5-7). Over the past 10 years, the Polish production of cement with mineral additives has increased by approximately 10% (8). Cements with mineral additives are mainly composed of granulated blastfurnace slag and siliceous fly-ash. Moreover, the use of limestone, mainly as a secondary component – i.e. up to 5% of cement mass, although there are also limestone Portland cements production which is constantly increasing (8-11).

According to PN-EN 450-1 standard, “Fly ash for concrete. Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria”, Portland cement CEM I 42.5 may be used in the analysis of the activity indexes, provided it meets three requirements: tricalcium aluminate content between 6% and 12%, sodium and potassium oxides content between 0.5% and 1.2% Na₂O_e, and specific surface area greater than 3000 cm²/g. Such a wide range of these two variables in the requirements for Portland cement when testing K28 and K90 activity indexes may lead to obtaining different K28 and K90 indexes for the same siliceous fly-ash (12) as a result of different C₃A and Na₂O_e contents in the cements, that meet PN-EN 450-1 requirements. Such changes attest to large discrepancies in the results of the activity index analyses obtained by producers of

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW LOTNYCH KRZEMIONKOWYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF SILICEOUS FLY-ASHES

Popiół / Ashes	Składniki / Components									Miałkość* Fineness*
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
	% masy/% by mass									
1p	1,54	53,6	26,8	6,9	2,86	2,35	0,91	3,27	0,05	22,9
2p	2,44	49,6	28,0	9,0	3,21	2,09	1,42	2,59	0,03	34,8
3p	3,60	51,3	27,6	6,3	3,22	1,80	1,01	2,89	0,02	38,5
4p	3,74	49,1	27,2	6,5	3,97	2,90	1,15	3,24	0,18	33,3
5p	3,75	50,7	26,2	7,3	3,31	2,74	1,15	3,18	0,04	14,2
6p	4,50	50,6	26,8	6,4	3,65	2,40	0,91	3,01	0,04	33,3
7p	4,87	51,7	27,6	6,0	2,30	1,78	0,60	3,03	0,06	38,3
8p	4,96	52,2	24,5	7,1	3,05	2,48	0,99	3,08	0,14	34,1
9p	5,40	49,2	26,5	6,9	3,62	2,17	2,14	2,60	0,04	35,1
10p	5,54	51,1	25,2	6,7	3,27	2,50	1,05	2,97	0,07	39,4
11p	7,15	48,7	26,4	6,8	3,32	2,18	0,88	2,83	0,03	25,8
12p	9,26	47,5	24,9	5,7	4,01	2,85	1,07	2,90	0,24	31,8

*Jako pozostałość na sicie 45 µm /As the residue on 45 µm sieve

PN-EN 450-1. Zmiany te potwierdzają duże różnice w wynikach badań wskaźników aktywności, uzyskiwanych przez producentów popiołu i w Instytucie Ł-OSiMB, w ocenie aktywności tych samych popiołów.

W artykule zbadano wpływ siedmiu cementów portlandzkich CEM I, które spełniają wymagania normy PN-EN 450-1 do badań wskaźników aktywności K28 i K90, na te wskaźniki w przypadku popiołów lotnych krzemionkowych. Zbadano 12 próbek popiołu lotnego krzemionkowego z różnych zakładów energetycznych, stosując cement portlandzki CEM I, z kilku cementowni. Sprawdzono także skład tych cementów zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1.

2. Materiały

Składy chemiczne popiołów oraz ich miałkość, jako pozostałość na sicie 45 µm, podano w tablicy 1. Natomiast skład chemiczny i fazowy stosowanych cementów CEM I klasy 42,5R z różnych cementowni, podano w tablicy 2. Jak już wspomniano te cementy posłużyły do oznaczenia wskaźników aktywności K28 i K90 popiołów krzemionkowych.

3. Wyniki badań i dyskusja

Badania jakościowego składu fazowego popiołów lotnych przeprowadzono metodą rentgenowską. Wyniki badań, w postaci dyfraktogramów, w zakresie kątowym 15-30° 2θ, pokazano na rysunku 1.

Diamond (14) podaje, że reaktywność popiołów lotnych wzrasta z zawartością CaO w fazie szklistej. Diamond (14) stwierdził w przybliżeniu liniową zależność pomiędzy ilością CaO w fazie

ash at the Institute of Ceramics and Building Materials, when they evaluated activities of the same ashes.

The paper describes an analysis of the effects of several CEM I Portland cements that meet the aforementioned PN-EN 450-1 requirements for the analysis of K28 and K90 activity indexes of siliceous fly-ashes. Twelve samples of siliceous fly-ash from different power plants were used, with the application of 7 Portland cements CEM I 42.5R from several cement plants. The cement composition was checked according to the requirements of PN-EN 197-1 standard. These cements were used to determine activity indexes of the siliceous fly-ashes.

2. Materials

The chemical compositions of the ashes and their fineness, as the residue on a 45 µm mesh, are presented in Table 1. The chemical and phase compositions of the applied cements CEM I class 42.5R from different factories are shown in Table 2. These cements were used to determine K28 and K90 activity indexes of siliceous fly-ashes.

3. Test results and discussion

The analysis of the qualitative phase composition of the fly-ash samples was conducted with the use of XRD. The results in the form of diffraction patterns at angles ranging from 15° to 30° 2θ are presented in Fig. 1.

Diamond (14) experimentally has shown that the reactivity of fly-ashes increases along with the content of CaO in the glass phase. Diamond (14) established an approximate linear relation-

Tablica 2 / Table 2

CHEMICZNY I FAZOWY SKŁAD CEMENTU CEM I, % mas.

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEMENTS CEM I, % by mass

Składnik Component	Cement						
	1c	2c	3c	4c	5c	6c*	7c
	% masy/% by mass						
Strata prażenia Loss on ignition	3.04	3.13	4.85	4.75	3.28	1.23	3.07
SiO ₂	19.83	19.71	19.34	19.26	19.89	20.82	19.80
Al ₂ O ₃	4.37	4.60	5.26	5.14	4.73	4.41	4.39
Fe ₂ O ₃	3.36	3.54	2.28	2.75	2.26	5.34	3.38
CaO	64.19	62.14	62.56	61.91	63.17	63.31	64.15
MgO	0.60	2.33	1.59	1.36	1.78	0.93	0.59
SO ₃	2.89	3.05	2.75	3.11	3.31	2.57	2.29
Na ₂ O	0.21	0.09	0.12	0.14	0.13	0.33	0.20
K ₂ O	0.51	0.89	0.68	0.83	0.82	0.25	0.51
Na ₂ O _e	0.55	0.68	0.57	0.69	0.67	0.50	0.55
Bogue's-calculated phase composition/Skład fazowy wg. Bogue'a (11)							
C ₃ S	68	59	61	58	62	55	68
C ₂ S	4	11	8	10	9	17	4
C _{3p}	6	6	10	9	9	3	6
C _{4p} F	10	11	7	8	7	16	10

6c cement does not meet the requirements of PN-EN 450-1 for K28 and K90 index analysis because of to low Na₂O_e/ Cement 6c nie spełnia wymagań normy PN-EN 450-1 do badań wskaźników K28 i K90, ze względu na nieznacznie za małą zawartość Na₂O_e, wynoszącą 0,49

amorficznej, a przesunięciem maximum podniesionego tła na dyfraktogramie. Ze wzrostem ilości CaO w fazie amorficznej następuje przesunięcie maksimum podniesionego tła dyfraktogramu w kierunku większych kątów 2Θ (14).

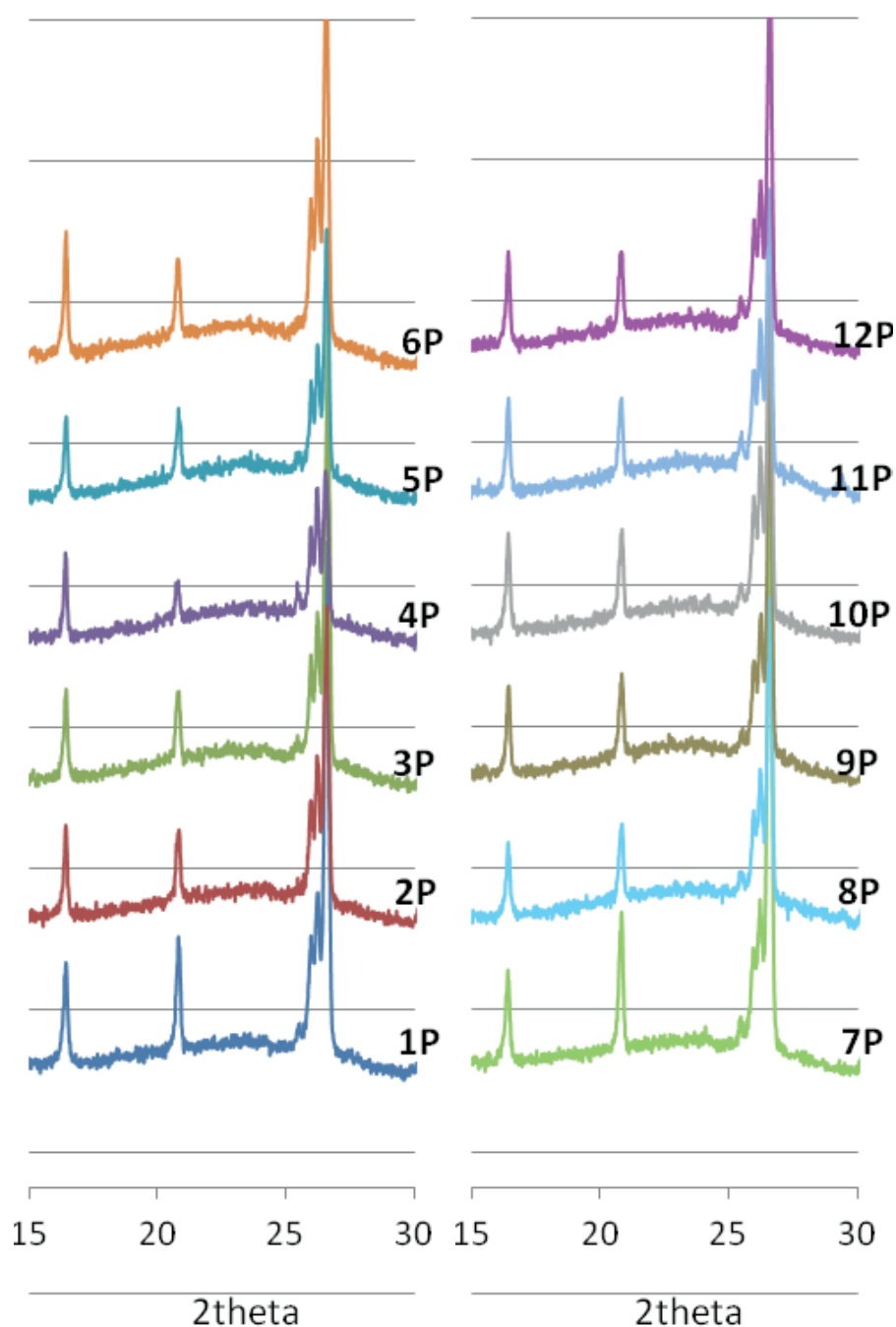
Badane popioły lotne krzemionkowe miały zbliżoną zawartość CaO, oraz wykazały bardzo zbliżony jakościowy skład fazowy. We wszystkich badanych popiołach lotnych krzemionkowych stwierdzono rentgenograficznie zawartość tych samych faz, o podobnych intensywnościach refleksów. Także maksimum podniesionego tła fazy amorficznej wstępuje przy tym samym kącie 2Θ , wynoszącym około 24° , dla wszystkich badanych popiołów lotnych [rysunek 1]. Te wyniki potwierdzają także bardzo zbliżoną zawartość fazy amorficznej oraz prawdopodobną reaktywność badanych popiołów.

Z materiałów, których skład chemiczny podano w tablicach 1 i 2, wykonano, zgodnie z normą PN-EN 450-1, mieszaniny składające się z 25% popiołu i 75% cementu. Mieszaniny do badań o tym składzie uśredniano w pojemnikach plastikowych, wypełnionych korkami gumowymi, w mieszadło rolkowym przez 30 minut. Wykonano 84 mieszaniny, których wytrzymałość na ścislenie oznaczono po 28 i 90 dniach. Wskaźniki aktywności K28 i K90 popiołów obliczono porównując wyniki wytrzymałości mieszanin z wytrzymałością odpowiedniego cementu porównawczego CEM I, po 28 lub 90 dniach twardnienia. Wyniki obliczeń wskaźników aktywności K28 i K90 wszystkich popiołów lotnych krzemionkowych i cementów porównawczych zamieszczono w tablicach 3-9. Natomiast na rysunku 2 przedstawiono wskaźniki aktywności dla

ship between the amount of CaO in the amorphous phase and the shift of the maximum of the baseline hump in the diffraction pattern. Along with an increase in CaO in the amorphous phase, the maximum of the baseline hump in the diffraction pattern shifts towards greater angles 2Θ (14).

The analysed siliceous fly-ashes had a similar content of CaO, and showed a very similar qualitative phase composition. In all of the tested siliceous fly-ashes, diffraction patterns showed the same phase content with similar reflection intensities. Hence, the maximum of the amorphous baseline hump occurs at the same angle 2Θ , approx. 24° , for all of the tested fly-ashes [Fig. 1]. These results also confirm a very similar content of the amorphous phase and the likelihood of reactivity of the tested ashes.

According to PN-EN 450-1 standard, mixtures composed in 25% of ash and in 75% of cement were made from materials whose chemical composition is showed in the Tables 1 and 2. The mixtures for analyses with this content were homogenized in plastic containers filled with rubber plugs in a tube roller, for 30 minutes. Eighty-four mixtures were made, and their compressive strengths were determined after 28 and 90 days. The K28 and K90 activity indexes of the ashes were calculated, by comparing the results of the mixtures' compressive strengths with the strength of a corresponding reference CEM I, after 28 or 90 days of hardening. The results of the calculations of K28 and K90 activity indices for all the siliceous fly-ashes and reference cements are included in Tables 3 to 9. Figs. 2 is presenting activity indexes for selected siliceous



Rys. 1. Rentgenogramy popiołów lotnych krzemionkowych, w zakresie 15° do 30° 2θ. Głównymi fazami są kwarc, mullit, i hematyt, mniejszą zawartość mają magnetyt i wolne wapno.

Fig. 1. Diffraction patterns of siliceous fly-ashes ranging between 15 and 30° 2θ. Main phases are mullite, hematite, lower content have magnetite and free lime

wybranego, jednego popiołu lotnego krzemionkowego i wszystkich, stosowanych w doświadczeniach cementów.

Z popiołów lotnych krzemionkowych o miąższości N popiół 12p nie spełniał wymagań normy PN-EN 450-1, z uwagi na zbyt dużą stratę prażenia 9,26% - tablica 1. Także cement 6c nie spełniał wymagań normy PN-EN 450-1, ponieważ zawierał 3% glinianu trójwapniowego – tablica 2, a powinien zawierać tej fazy od 6% do 12%. Jednak zastosowano te materiały do dalszych badań, w celu sprawdzenia wpływu dużej zawartości części palnych w popiele

fly-ashes with all of the cements, applied in the experiment.

From all the tested siliceous fly-ashes, only 12p did not meet the requirements of PN-EN 450-1, due to an excessive ignition loss of 9.26% – Table 1. Of all applied cements only 6c did not fulfil the requirements of PN-EN 450-1, as it contained 3% of tricalcium aluminate – Table 2 and it should contain 6% to 12% of that phase. However, these materials were applied in further tests in order to investigate the effect of a high content of relatively high carbon content in siliceous fly-ash and a small content of C_3A in cement 6c, applied for K28 and K90 activity indexes determination.

In the case of cement 1c – Table 3 – all of the ashes meet the requirements of the standard, having K28 and K90 indexes higher than 75% and 85% in relation to CEM I, reference Portland cement. The highest K90 activity index, exceeding 100%, were obtained for ashes 5p and 9p.

In the case of cement 2c – Table 4, 50% of the ashes meet the requirements for K28 activity index, and 67% meet the requirements for K90 activity index. The highest activity indexes were obtained for ash 1p.

In the case of cement 3c – Table 5 – all of the ashes meet the requirements for K28 and K90 activity indexes. Similarly to cement 1c, the highest K90 activity indexes, exceeding 100%, were obtained for ashes 5p and 9p.

In the case of 4c cement – Table 6 – all of the ashes meet the requirements for K28 and K90 activity indexes, and 50% of the ashes obtained K90 activity indexes that exceeded 100%.

In the case of cement 5c – Table 7 – all of the ashes meet the requirements for K28 activity index, and 75% meet the requirements for K90 activity index. The highest activity indexes were obtained for ashes 2p and 9p.

In the case of cement 6c – Table 8 – only ash 7p does not meet the requirements for K28 and K90 activity indices. The remaining ashes meet these requirements, and for ashes 5p, 6p, 9p and 10p K90 activity indices exceeded 100%.

In the case of cement 7c – Table 9 – all of the tested ashes meet the requirements for K28 and K90 activity indices. The highest K90 activity index, exceeding 100%, was obtained for ash 5p.

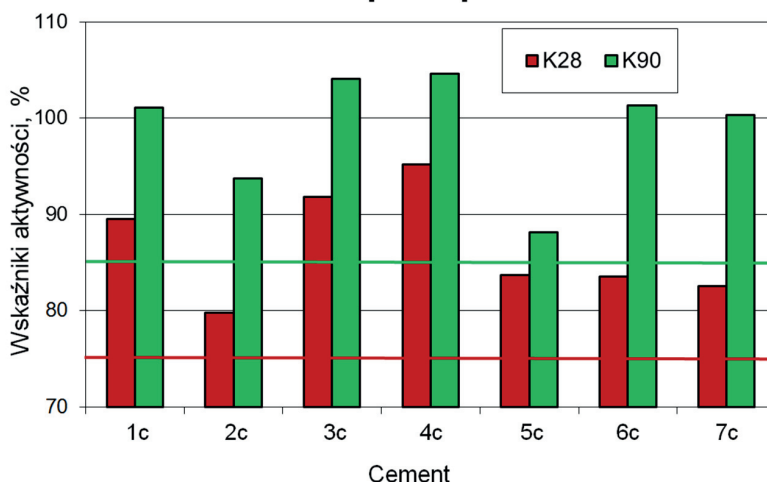
lotnym krzemionkowym i małej zawartości C_3A w cemencie na wskaźniki aktywności K28 i K90.

W przypadku cementu 1c – tablica 3, wszystkie popioły spełniają wymagania normy, osiągając wskaźniki aktywności K28 i K90 większe odpowiednio od 75% i od 85%, w stosunku do porównawczego cementu portlandzkiego CEM I. Największe wskaźniki aktywności K90, przekraczające 100% uzyskano dla popiołów 5p i 9p.

W przypadku cementu 2c – tablica 4, 50% popiołów spełnia wymagania wskaźnika aktywności K28, a 67% spełnia wymagania wskaźnika aktywności K90. Największe wskaźniki aktywności uzyskał popiół 1p.

W przypadku cementu 3c – tablica 5, wszystkie popioły spełniają wymagania wskaźników aktywności K28 i K90. Podobnie jak dla cementu 1c największe wskaźniki ak-

Popiół 5p



Rys. 2. Wskaźniki aktywności K28 i K90 popiołu 5p, uzyskane z wszystkimi cementami

Fig. 2. The activity indexes K28 and K90 for the ash 5p, obtained with all cements

Tablica 3 / Table 3

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 1c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDEXES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 1c

Popiół / Added ash	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności Activity indexes, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
1c reference cement	57.1	63.4	100	100
1p	46.2	62.9	80.9	99.2
2p	46.9	60.8	82.1	95.9
3p	47.4	56.7	83.0	89.4
4p	45.4	58.9	79.5	92.9
5p	51.1	64.1	89.5	101.1
6p	46.1	59.1	80.7	93.2
7p	46.2	56.6	80.9	89.3
8p	47.3	61.2	82.9	96.6
9p	48.5	64.0	84.9	100.9
10p	46.0	56.8	80.6	89.6
11p	48.9	61.2	85.6	96.5
12p	46.3	60.3	81.1	95.1

Tablica 4 / Table 4

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 2c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDICES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 2c

Popiół/Type of ash	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności Activity index, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
2c reference cement	56.4	63.1	100	100
1p	45.3	61.2	80.3	97.0
2p	42.3	56.0	75.0	88.7
3p	42.7	51.8	75.7	82.1
4p	43.8	53.7	77.7	85.1
5p	45.0	59.1	79.8	93.7
6p	39.0	54.3	69.1	86.1
7p	38.2	51.4	67.7	81.5
8p	39.7	52.4	70.4	83.0
9p	40.6	56.1	72.0	88.9
10p	38.8	51.5	68.8	81.6
11p	42.8	56.7	75.9	89.9
12p	41.0	55.7	72.7	88.3

Tablica 5 / Table 5

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 3c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDICES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 3c

Popiół / Type of ash	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności / Activity index, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
3c reference cement	54.9	61.7	100	100
1p	46.9	59.5	85.4	96.4
2p	49.8	58.0	90.7	94.0
3p	49.1	56.1	89.4	90.9
4p	49.2	58.7	89.6	95.1
5p	50.4	64.2	91.8	104.1
6p	46.4	58.7	84.5	95.1
7p	43.7	54.1	79.6	87.7
8p	47.5	58.5	86.5	94.8
9p	46.2	63.3	84.2	102.6
10p	44.0	54.6	80.1	88.5
11p	49.5	57.3	90.2	92.3
12p	49.6	57.7	90.3	93.5

Tablica 6 / Table 6

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 4c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDICES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 4c

Popiół / Type of ash	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności / Activity index, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
3c reference cement	47.8	56.2	100	100
1p	39.3	54.2	82.2	96.4
2p	42.3	52.6	88.5	93.6
3p	37.2	51.7	77.8	92.0
4p	41.1	58.6	86.0	104.3
5p	45.5	58.8	95.2	104.6
6p	42.7	61.1	89.3	108.7
7p	41.5	51.8	86.8	92.2
8p	44.7	58.7	93.5	104.4
9p	43.7	52.6	91.4	93.6
10p	40.0	54.7	83.7	97.3
11p	40.8	59.1	85.4	105.2
12p	41.3	56.4	86.4	100.4

Tablica 7 / Table 7

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 5c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDICES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 5c

Popiół / Type of ash	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności / Activity index, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
5c reference cement	55.4	62.2	100	100
1p	42.2	52.3	76.2	84.1
2p	48.9	57.4	88.2	92.3
3p	43.3	51.1	78.1	82.2
4p	42.6	50.8	76.9	81.7
5p	46.4	54.8	83.7	88.1
6p	46.2	56.2	83.5	90.4
7p	46.6	56.9	84.2	91.5
8p	46.2	53.6	83.5	86.2
9p	47.8	57.8	86.2	92.9
10p	44.9	54.7	81.1	87.9
11p	46.9	55.6	84.7	89.4
12p	46.8	57.3	84.5	92.1

Tablica 8 / Table 8

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 6c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDICES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 6c

Popiół/Type of ash	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności / Activity index, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
6c reference cement	47.0	59.3	100	100
1p	36.8	59.1	78.3	99.7
2p	39.1	57.8	83.2	97.4
3p	35.9	55.9	76.4	94.3
4p	40.5	55.3	86.1	93.2
5p	39.2	60.1	83.5	101.3
6p	35.9	59.5	76.4	100.3
7p	33.7	50.0	71.7	84.3
8p	38.6	57.1	82.2	96.3
9p	37.1	59.6	78.9	100.5
10p	40.4	59.6	86.0	100.5
11p	42.8	58.5	91.1	98.6
12p	42.3	58.1	90.0	97.9

Tablica 9 / Table 9

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH OZNACZONE ZA POMOCĄ CEMENTU 7c

RESULTS OF DETERMINED ACTIVITY INDICES OF SILICEOUS FLY-ASHES OBTAINED WITH CEMENT 7c

Popiół/Type of ash	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		Wskaźniki aktywności / Activity index, %	
	Po/After 28 days	Po/After 90 days	K28	K90
7c reference cement	57.2	63.6	100	100
1p	42.9	60.6	75.0	95.3
2p	45.7	60.2	79.9	94.7
3p	46.7	56.2	81.6	88.4
4p	44.5	54.1	77.8	85.1
5p	47.2	63.8	82.5	100.3
6p	47.8	58.7	83.6	92.3
7p	43.9	57.9	76.7	91.0
8p	44.0	62.4	76.9	98.1
9p	44.1	61.3	77.1	96.4
10p	45.6	59.9	79.7	94.2
11p	45.9	55.4	80.2	87.1
12p	45.7	60.8	79.9	95.6

tywności K90, przekraczające 100%, uzyskały popioły 5p i 9p.

W przypadku cementu 4c – tablica 6, wszystkie popioły spełniają wymagania wskaźników aktywności K28 i K90, a 50% popiołów uzyskało wskaźniki aktywności K90, przekraczające 100%.

W przypadku cementu 5c – tablica 7, wszystkie popioły spełniają wymagania wskaźnika aktywności K28, a 75% spełnia wymagania dla wskaźnika aktywności K90. Największe wskaźniki aktywności uzyskały popioły 2p i 9p.

W przypadku cementu 6c – tablica 8, tylko popiół 7p nie spełnia wymagań wskaźników aktywności K28 i K90. Pozostałe popioły spełniają te wymagania, a dla popiołów 5p, 6p, 9p i 10p wskaźniki aktywności K90 przekraczają 100%.

The K28 and K90 activity index results for individual siliceous fly-ashes allow us to conclude that the lowest activity indexes were obtained by ash 3p, and the highest – by ash 5p – Figs. 2. Probably, these good results are caused by the fineness of these ashes.

4. Conclusions

The experiment results permit to draw the following conclusions:

- The ashes had a very similar amorphous phase and CaO contents, which should not lead to differences in their poz-zolanic reactivity.
- Ashes 6p and 8p obtained very high K28 and K90 activity indexes with cement 4c and very low indexes – not meeting PN-EN 450-1 requirements – with cement 2c.
- Out of all the six standardised CEM I cements, the worst ash activity indexes were obtained by cement 2c, where 6 of the

Z dodatkiem cementu 7c – tablica 9, wszystkie badane popioły spełniają wymagania wskaźników aktywności K28 i K90. Największy wskaźnik aktywności K90, przekraczający 100%, uzyskał popiół 5p.

Wyniki wskaźników aktywności K28 i K90 dla poszczególnych popiołów lotnych krzemionkowych pozwalają na stwierdzenie, że najmniejsze wskaźniki aktywności uzyskał popiół 3p, a największe wskaźniki popiół 5p – rysunek 2. Takie wyniki wskaźników spowodowane są prawdopodobnie miękkością tych popiołów.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki doświadczalne pozwalają na postawienie następujących wniosków:

- Popioły miały bardzo zbliżoną zawartość fazy amorficznej oraz CaO, co nie powinno powodować różnic w ich reaktywności pucolanowej.
- Dla popiołów 6p i 8p uzyskano bardzo duże wskaźniki aktywności K28 i K90 w przypadku cementu 4c oraz bardzo małe, nie spełniające wymagań normy PN-EN 450-1, dla cementu 2c.
- Z pośród badanych sześciu normowych cementów CEM I, najgorsze wyniki wskaźników aktywności popiołów uzyskano w przypadku cementu 2c, dla którego z jedenastu normowych popiołów lotnych krzemionkowych 6 nie spełniło wymaganych wskaźników aktywności K28 i K90.
- Popioły lotne krzemionkowe: 2p, 5p i 11p spełniały wymagania wskaźników aktywności K28 i K90 dla wszystkich cementów, w tym także dla cementu 6c, nie spełniającego wymagań normy PN-EN 450-1, jako cement do badań aktywności popiołów lotnych.
- Biorąc te wnioski pod uwagę w celu sprawdzenia popiołu lotnego krzemionkowego, potencjalny producent cementów popiołowych CEM II/A,B-V lub CEM IV/A,B(V) powinien przysłać do Instytutu swój cement portlandzki, do badań wskaźników aktywności K28 i K90.
- Do produkcji cementów popiołowych producent powinien wybrać popiół lotny krzemionkowy, dający najlepsze wyniki z jego cementem portlandzkim CEM I.

Literatura / References

1. I. Campillo, A. Guerrero, J. S. Dolado, A. Porro, J. A. Ibanez, S. Goni, Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements, *Materials Letters*, **61**, 1889-1892 (2007).
2. L. Kacimil, A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari, Z. Derriche, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, *Cem. Concr. Res.*, **39**, 559-565 (2009).
3. K. Morsli, A. G. De La Torre, M. Zahir, M. A. G. Aranda, Mineralogical phase analysis of alkali and sulphate bearing belite rich laboratory clinkers, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 639-646 (2007).
4. J. Pawluk, Znaczenie margli o dużym module krzemowym jako su-

11 standard siliceous fly-ashes did not meet the required K28 and K90 activity indices.

- Siliceous fly-ashes: 2p, 5p and 11p met the K28 and K90 activity index requirements for all of the cements, including cement 6c, which does not meet the requirements of PN-EN 450-1 standard, as cement for testing fly-ash activity.
- Taking these conclusions into consideration, in order to verify siliceous fly-ash, a potential CEM II/A,B-V or CEM IV/A,B(V) ash cement producer, should send their Portland cement to the Łukasiewicz Institute of Glass and Building Materials for testing K28 and K90 activity indices.
- To produce ash cements, the producers should choose the siliceous fly-ash, which yields the best results with their CEM I Portland cement.

- rowców do produkcji cementów belitowych, *Cement Wapno Beton*, **86**, 1, 40-47 (2018).
5. T. Baran, M. Ostrowski, H. Radelczuk, P. Francuz, Możliwości zmniejszenia emisji CO₂ w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego, *Cement Wapno Beton*, **84**, 6, 389-395 (2016).
6. A. Garbacik, T. Baran, M. Ostrowski, The research is carried out under the European Structural Project PO IG 01,01,02,-24-005/09 Innovative cementitious binders and concretes from calcareous fly ash.
7. Informator Stowarzyszenia Producentów Cementu za lata 2007-2017.
8. H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd edition 1997.
9. A. Garbacik, S. Chłędziński, *Cementy wieloskładnikowe w budownictwie SPC*, 2008.
10. J. Łapińska, G. Kądziałowski, International competitiveness of the Polish cement industry in the context of foreign trade results, *Cement Wapno Beton*, **86**, 2, 115-123 (2018).
11. J. Łapińska, G. Kądziałowski, E. Zdunek-Rosa, A. Huterska, The impact of the business cycle in the construction industry on cement production in Poland, *Cement Wapno Beton*, **87**, 1, 45-55 (2019).
12. E. Giergiczny, K. Rajczyk, Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołu lotnego a zastosowany cement porównawczy, *Cement Wapno Beton*, **72**, 6, 307-311 (2004).
13. R. H. Bogue, *The Chemistry of Portland Cement*. Reinhold Publishing Corporation, New York 1955.
14. S. Diamond, On the glass present in low-calcium and in high-calcium fly ashes, *Cem. Concr. Res.*, **13**, 459-464 (1983).