

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 9**

ISSN 1899-3230

**Rok V**

**Warszawa–Opole 2012**

---

ELŻBIETA GIERGICZNY\*  
KRYSTYNA RAJCZYK\*\*

# Składnik drugorzędny w składzie cementu a wskaźnik aktywności popiołu lotnego

**Słowa kluczowe:** popiół lotny, wskaźnik aktywności, cement porównawczy, składnik drugorzędny.

Na podstawie wieloletnich badań prowadzonych w zakresie kontroli jakości popiołów lotnych u różnych producentów, jak i badań własnych stwierdzono, że właściwości cementu porównawczego (portlandzkiego CEM I) mają istotny wpływ na wielkość wskaźnika aktywności popiołu lotnego.

W prezentowanej pracy podjęto próbę oceny wpływu rodzaju składnika drugorzędnego cementu na kształtowanie się wskaźnika aktywności popiołu lotnego. Składnik ten jest dodawany do cementu portlandzkiego CEM I w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu. Badano cement portlandzki CEM I przygotowany z jednego, wytypowanego klinkieru portlandzkiego i różnych dodatków mineralnych (badania w skali laboratoryjnej) oraz cementy portlandzkie CEM I przemysłowe z dodatkiem kamienia wapiennego (najczęściej stosowany składnik drugorzędny w krajowym przemyśle cementowym).

Stwierdzono, że skład cementu, w tym rodzaj składnika drugorzędnego, ma wpływ na wielkość wskaźnika aktywności popiołu lotnego.

## 1. Wprowadzenie

Norma PN-EN 450-1:2009 [1] określa wiele wymagań jakościowych odnoszących się do popiołu lotnego stosowanego jako dodatek typu II [2] do betonu.

Jednym z istotnych parametrów jakościowych według normy PN-EN 450-1 jest wskaźnik aktywności. Wyraża on stosunek procentowy wytrzymałości na ściskanie beleczek ze znormalizowanej zaprawy (wykonanych z użyciem 75% masy

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

cementu porównawczego i 25% masy popiołu lotnego) do wytrzymałości na ściskanie badanych beleczek ze znormalizowanej zaprawy, będących w tym samym wieku, wykonanych z użyciem 100% cementu porównawczego. Wskaźnik aktywności po 28 i 90 dniach powinien osiągnąć odpowiednio nie mniej niż 75 i 85% wytrzymałości zaprawy wykonanej na cemencie porównawczym [1].

Cementem porównawczym powinien być cement portlandzki rodzaju CEM I, o klasie wytrzymałości 42,5 lub wyższej, spełniający wymagania jakościowe zawarte w normie PN-EN 197-1 [3]. Norma wymaga również, aby stosowany cement charakteryzował się odpowiednim stopniem zmielenia (co najmniej 300 m<sup>2</sup>/kg według Blaine'a) oraz określoną zawartością glinianu trójwapniowego (od 6 do 12%) i alkaliów (od 0,5 do 1,2% w przeliczeniu na Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>). W zapisach normy PN-EN 450-1 [1] brakuje jakiegokolwiek wzmianki o możliwości stosowania w składzie cementu dodatku drugorzędowego.

Z wieloletnich doświadczeń z prowadzonej kontroli jakości popiołów lotnych od różnych producentów, jak i z przeprowadzonych licznych prac badawczych wynika, że właściwości cementu porównawczego użytego do badań mają wpływ na wielkość wskaźnika aktywności popiołu lotnego [4–7].

W prezentowanej pracy podjęto próbę oceny wpływu rodzaju składnika drugorzędowego ze składu cementu portlandzkiego CEM I na kształtowanie się wskaźnika aktywności popiołu lotnego. Składniki drugorzędowe są dodawane do składu cementów portlandzkich CEM I w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu. Nie powinny one zwiększać wodożądności cementu, w żaden sposób osłabiać trwałości betonu lub zaprawy oraz obniżać odporności na korozję zbrojenia rozmieszczonego w elementach i konstrukcjach betonowych. Badania prowadzono na cementach sporządzonych w laboratorium (z użyciem jednego klinkieru portlandzkiego) oraz na cementach portlandzkich CEM I przemysłowych, spełniających wymagania dla cementu porównawczego [1].

## 2. Charakterystyka materiałów użytych w badaniach

### 2.1. Cementy

Do sporządzenia cementów porównawczych CEM I wykorzystano klinkier portlandzki oraz składniki drugorzędowe: kamień wapienny, popiół lotny krzemionkowy, popiół lotny wapienny, pył krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy. Są to powszechnie stosowane nieklinkierowe składniki główne cementu spełniające wymagania normy PN-EN 197-1 [3]. Ich wpływ na kształtowanie się cech użytkowych cementu jest szeroko opisany w literaturze specjalistycznej, krajowej i zagranicznej [8–12].

Skład chemiczny użytego w badaniach klinkieru portlandzkiego i składników drugorzędowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

## Skład chemiczny klinkieru i składników drugorzędnych

Nazwa składnika	Zawartość [% masy]									
	Strata praż.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Cl-	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Klinkier portlandzki	2,01	20,81	5,92	3,03	64,97	2,10	0,64	0,01	0,09	0,79
Kamień wapienny	41,14	2,46	0,86	0,29	52,23	1,86	0,22	0,01	0,16	0,17
Popiół lotny krzemionkowy	1,66	52,77	26,51	6,60	3,77	2,71	0,42	0,01	1,02	3,51
Popiół lotny wapienny	1,68	41,6	17,50	4,09	30,31	1,42	3,06	0,01	0,21	0,10
Pył krzemionkowy	2,01	92,09	0,71	1,70	1,56	1,06	0,69	0,10	0,67	0,47
Granulowany żużel wielkopiecowy	2,00	36,92	6,31	2,47	42,77	6,50	0,22	0,07	0,53	0,56

Źródło: Opracowanie własne.

Cementy portlandzkie laboratoryjne składały się w 95% z klinkieru i 5% składnika drugorzędного oraz dodatku gipsu z odsiarczania spalin w ilości 5% w stosunku do masy klinkieru i składnika drugorzędного. Wymienione składniki zmielono w laboratoryjnym młynku kulowym. Czas przemiału określono doświadczalnie. W tabeli 2 przedstawiono powierzchnię właściwą, zawartość glinianu trójwapieniowego C<sub>3</sub>A i zawartość tlenków alkalicznych. Cementy oznaczone symbolami od C-1 do C-6 są cementami portlandzkimi CEM I uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych, natomiast cementy portlandzkie o symbolach od C-7 do C-11 uzyskano w warunkach przemysłowych. Opierając się na wynikach przeprowadzonej analizy dyfraktometrycznej stwierdzono, że wszystkie cementy portlandzkie CEM I przemysłowe zawierały w swoim składzie dodatek drugorzędny w postaci mączki wapiennej. Świadczy o tym obecność refleksów charakterystycznych dla kalcytu na otrzymanych dyfraktogramach (ryc. 1).

Tabela 2

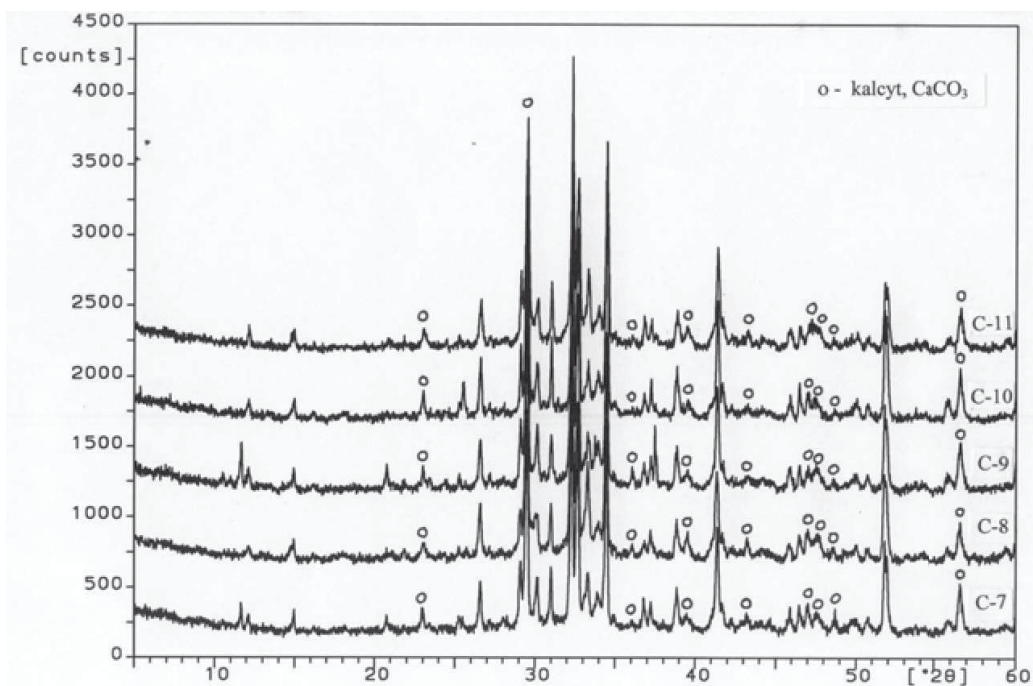
## Wybrane właściwości cementów

Symbol cementu	Skład cementu	Powierzchnia właściwa [cm <sup>2</sup> /g]	Zawartość [% masy]			
			C <sub>3</sub> A	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub>
C-1	Klinkier, gips	4 110	10,03	0,14	0,77	0,65
C-2	Klinkier, kamień wapienny, gips	4 410	9,50	0,13	0,74	0,62

cd. tab. 2

Symbol cementu	Skład cementu	Powierzchnia właściwa [cm <sup>2</sup> /g]	Zawartość [% masy]			
			C <sub>3</sub> A	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub>
C-3	Klinkier, popiół lotny krzemionkowy, gips	4 100	9,50	0,15	0,80	0,68
C-4	Klinkier, popiół lotny wapienny, gips	4 080	9,50	0,13	0,89	0,72
C-5	Klinkier, pył krzemionkowy, gips	5 660	9,50	0,28	0,78	0,79
C-6	Klinkier, granulowany żużel wielkopiecowy, gips	4 010	9,50	0,15	0,78	0,66
C-7	CEM I 42,5 R (producent I)	4 150	10,90	0,16	1,22	0,96
C-8	CEM I 42,5 R (producent II)	4 180	11,10	0,12	0,95	0,74
C-9	CEM I 42,5 R (producent III)	3 680	11,00	0,24	0,93	0,85
C-10	CEM I 42,5 R (producent IV)	4 370	8,34	0,19	1,11	0,92
C-11	CEM I 52,5 R (producent V)	4 720	9,53	0,10	0,82	0,64

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Badania własne.

Ryc. 1. Dyfraktogramy cementów pobranych od różnych producentów

Właściwości fizyczne i mechaniczne cementów portlandzkich CEM I, przygotowanych w laboratorium, przedstawiono w tabeli 3. Cementy spełniały wymagania normy PN-EN 197-1:2002 [3] dla cementu portlandzkiego CEM I klasy 42,5 R i wyższej.

Tabela 3

*Właściwości fizyczne i mechaniczne cementów portlandzkich wykonanych w laboratorium*

Symbol cementu	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wodozadność [%]	Początek wiązania [min]
	po 2 dniach	po 28 dniach		
C-1	29,3	52,2	27,0	165
C-2	29,6	54,2	28,0	185
C-3	27,8	55,7	27,6	180
C-4	30,0	54,4	28,0	160
C-5	30,2	57,3	27,6	165
C-6	26,4	55,3	27,6	165

Źródło: Opracowanie własne.

## 2.2. Popiół lotny

Do określenia wskaźnika aktywności wykorzystano popiół lotny krzemionkowy z procesu współspalania węgla kamiennego i biomasy. Właściwości fizykochemiczne popiołu przedstawiono w tabelach 4–5.

Tabela 4

*Właściwości chemiczne popiołu lotnego*

Właściwość	Wynik badania [% masy]
Strata prażenia	1,66
Chlorki (Cl)	0,01
SO <sub>3</sub>	0,42
CaO wolny	0,06
CaO reaktywny	2,19
SiO <sub>2</sub> reaktywny	39,09
SiO <sub>2</sub>	52,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,94
MgO	2,71
Rozpuszczalne fosforany jako P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0010 [10 mg/kg]
Na <sub>2</sub> O	1,02
K <sub>2</sub> O	3,51
Alkalia jako Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	3,33

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 5

*Właściwości fizyczne popiołu lotnego*

Właściwość	Wynik badania
Miałkość (pozostałość na sicie o boku oczka 0,045 mm) [% masy]	32,6
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	2160

Źródło: Opracowanie własne.

Stosowany w badaniach popiół lotny, zgodnie z zapisami normy PN-EN 450-1 [1], spełniał wymagania dla kategorii A (strata prażenia) i kategorii N (miałkość).

Istotną właściwością popiołu lotnego, z punktu widzenia technologii betonu, jest jego wpływ na wodożądność. Wyniki oznaczeń wodożądności (właściwej ilości wody) wykonane według procedury zawartej w normie PN-EN 196-3 + A1:2009 [13] pokazują, że cementy z udziałem 25% popiołu lotnego charakteryzują się obniżoną wodożądnością w stosunku do cementów porównawczych (tab. 6). Kompozyty cementowe z dodatkiem popiołu lotnego potrzebują mniej wody do uzyskania zakładanej konsystencji, co skutkuje wyższymi wytrzymałościami na ściskanie stwardniałego betonu (zaprawy). To wiąże się też z możliwością ograniczenia ilości cementu niezbędnej do uzyskania właściwych parametrów jakościowych przez wytwarzany kompozyt cementowy. Niestety, aktywność popiołu lotnego określa się na zaprawach przy stałym stosunku w/s ( $s = c + p$ ) wynoszącym 0,5 i tego efektu nie widać.

Tabela 6

*Wodożądność zaczynów cementowych*

Symbol cementu	Wodożądność [%]	
	cement portlandzki CEM I	cement (75%) + popiół (25%)
C-1	27,0	25,6
C-2	28,0	26,0
C-3	27,6	25,6
C-4	28,0	25,6
C-5	27,6	25,0
C-6	27,6	26,0
C-8	29,6	28,0
C-10	32,0	29,0
C-11	29,0	28,0

Źródło: Opracowanie własne.

### 3. Wskaźnik aktywności popiołu lotnego

Wskaźnik aktywności wybranego popiołu lotnego oznaczono według procedury zawartej w normie PN-EN 450-1:2009. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 7 oraz na rycinach 2–3.

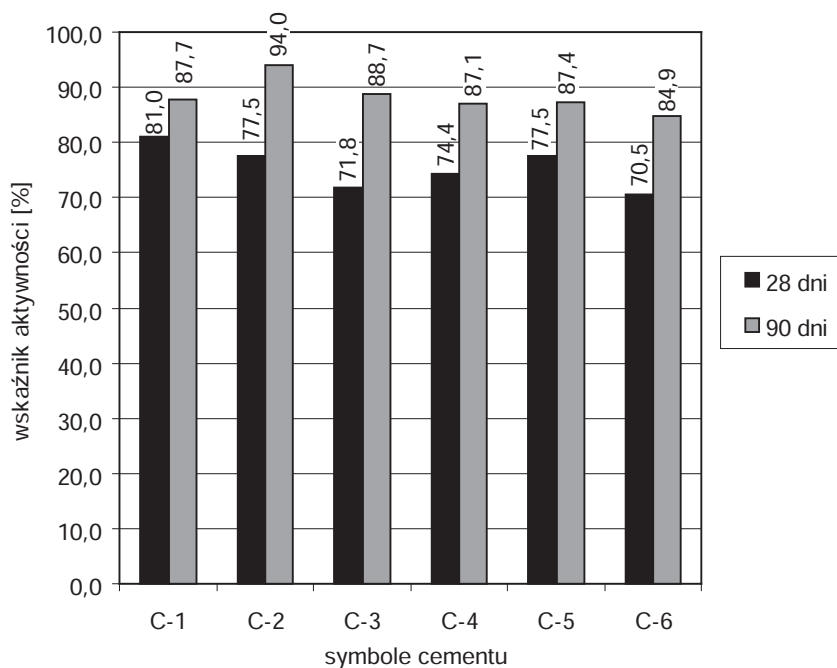


Tabela 7

Wskaźniki aktywności popiołu lotnego z zastosowaniem różnych cementów

Symbol cementu	Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]		Wskaźnik aktywności po 28 dniach [%]	Wytrzymałość na ściskanie po 90 dniach [MPa]		Wskaźnik aktywności po 90 dniach [%]
	cement	cement + popiół		cement	cement + popiół	
C-1	52,2	42,3	81,0	58,4	51,2	87,7
C-2	54,2	42,0	77,5	60,5	56,9	94,0
C-3	55,7	40,0	71,8	58,4	51,8	88,7
C-4	54,4	40,5	74,4	59,9	52,2	87,1
C-5	57,3	44,4	77,5	63,4	55,4	87,4
C-6	55,3	39,0	70,5	60,8	51,6	84,9
C-7	47,4	39,5	83,3	51,7	50,4	97,5
C-8	47,8	39,0	81,6	52,6	48,0	91,3
C-9	51,4	40,4	78,6	53,8	53,4	99,3
C-10	53,3	43,3	81,2	54,9	52,7	96,0
C-11	57,3	44,7	78,0	59,4	53,6	90,2

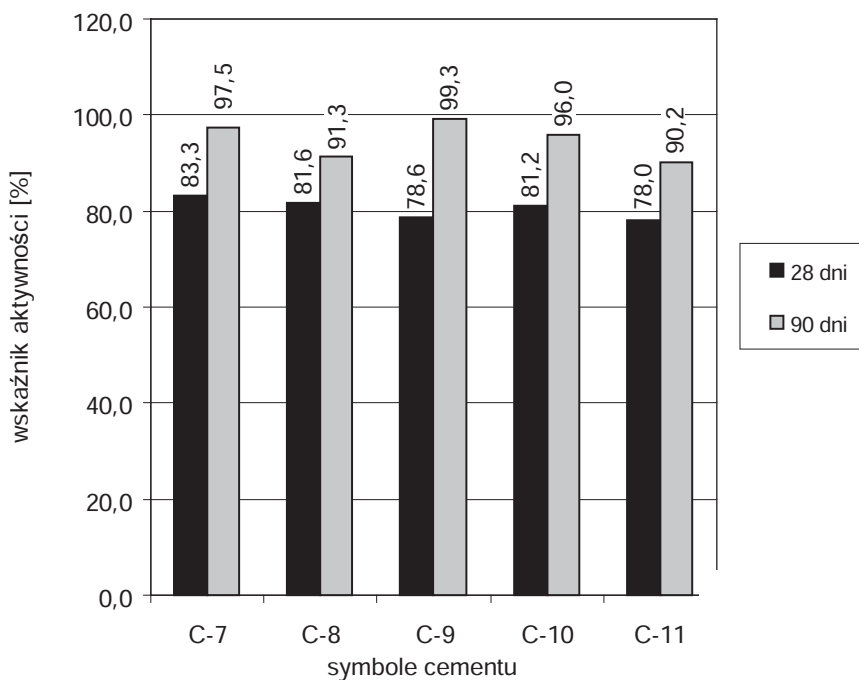
Źródło: Opracowanie własne.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Wskaźniki aktywności popiołu lotnego przy zastosowaniu cementów porównawczych z różnymi składnikami drugorzędnymi





Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Wskaźniki aktywności popiołu lotnego przy zastosowaniu cementów porównawczych CEM I od różnych producentów

## 4. Omówienie wyników badań

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących określenia wpływu dodatków drugorzędnych ze składu cementu porównawczego (CEM I) na wielkość wskaźnika aktywności popiołu lotnego. Wyznaczona wartość wskaźnika aktywności nie stanowi bezpośredniej informacji o wpływie danego popiołu lotnego na wytrzymałość betonu, zwłaszcza kiedy przy jej oznaczaniu nie uwzględnia się np. wpływu popiołu lotnego na wodożądność mieszaniny cementowo-popiołowej. Jak pokazują przeprowadzone badania (tab. 6), popiół lotny zmienia wodożądność mieszanin cementowo-popiołowych.

Cementy portlandzkie CEM I z różnymi dodatkami drugorzędnymi (do 5% masy cementu) posiadały różny poziom wytrzymałości wczesnej i normowej (tab. 3). Najwyższe wytrzymałości w okresie normowym (28 dni) mają cementy z pyłem krzemionkowym (tab. 3; cement C5), popiołem krzemionkowym i granulowanym żużlem wielkopieczowym. Są to aktywne dodatki o charakterze pucolanowym (pył krzemionkowy, popiół lotny krzemionkowy) i hydrauliczno-pucolanowym (granulowany żużel wielkopieczowy).

Wartość wskaźnika aktywności (tab. 7) po 28 dniach zmieniała się od 81,0 (cement portlandzki bez składnika drugorzędowego) do 70,5% (składnik drugorzędny: granulowany żużel wielkopieczowy). Po 90 dniach wskaźnik aktywności

osiągnął wartość zmieniającą się od 94,0%, w przypadku cementu porównawczego z dodatkiem mielonego wapienia, do 84,9%, w przypadku cementu z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego (tab. 7). W danym terminie wartość wskaźnika nie zawsze korelowała z wytrzymałością na ściskanie (tab. 7). Należy także zwrócić uwagę na zmienną wielkość powierzchni właściwej zmielonych cementów stosowanych w badaniach (tab. 2).

W przypadku cementów przemysłowych zmiana wartości wskaźnika aktywności była mniejsza (tab. 7, ryc. 3). Zmieniała się od 78,0 do 83,3% po 28 dniach i od 90,2 do 99,3% po 90 dniach dojrzewania próbek. We wszystkich przypadkach był to poziom znacznie przekraczający wymagania normy PN-EN 450-1 [1].

Najwyższy poziom wskaźnika, zwłaszcza po 90 dniach (ryc. 3), uzyskano przy zastosowaniu jako cement porównawczy cementów z podwyższoną zawartością  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  (tab. 2, ryc. 3). Tendencję tę obserwowano także we wcześniejszych badaniach własnych [7].

## 5. Podsumowanie

Wskaźnik aktywności popiołu lotnego zależy od właściwości zastosowanego cementu porównawczego, tj. jego składu oraz własności fizycznych (powierzchni właściwej). Istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość oznaczanych wskaźników aktywności popiołów lotnych jest zawartość tlenków alkalicznych w składzie cementu porównawczego.

Wielkości wskaźnika aktywności popiołu lotnego nie można bezpośrednio przenosić na właściwości wytrzymałościowe zaprawy czy betonu z jego udziałem, ponieważ dodatek popiołu lotnego wpływa jeszcze na inne właściwości mieszanki betonowej (wodożądność, mikrouziarnienie) i stwardniałego betonu (porowatość), które znacząco wpływają na poziom wytrzymałości kompozytu cementowo-popiołowego.

## Literatura

- [1] PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [2] PN-EN 206-1:2003 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [3] PN-EN 197-1:2002 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [4] K a t z A., *Fly-ash blended cement activated by a strong base*, [w:] *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement*, Gothenburg 1997, Vol. 3, 3ii083.
- [5] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Reed Educational and Professional, Publishing Ltd. 1998.

- [6] M a s s a z z a F., C o s t a U., *Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements*, „Il Cemento” 1979, No 1, s. 3–18.
- [7] G i e r g i c z n y E., R a j c z y k K., *Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołu lotnego a zastosowany cement porównawczy*, „Cement, Wapno, Beton” 2004, nr 6, s. 307–311.
- [8] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [9] G i e r g i c z n y Z., M a ł o l e p s z y J., S z w a b o w s k i J., Ś l i w i ń s k i J., *Cement z dodatkami mineralnymi składnikiem betonów nowej generacji*, Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o., Opole 2002.
- [10] N o c u ń - W c z e l i k W., *Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie*, Polski Cement, Kraków 2005.
- [11] G i e r g i c z n y Z., *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [12] L o c h e r F.W., *Cement principles of production and use*, Verlag Bau+Bautechnik, Düsseldorf 2006.
- [13] PN-EN 196-3+A1:2011 Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.

ELŻBIETA GIERGICZNY  
KRYSZYNA RAJCZYK

#### SECONDARY COMPONENT IN CEMENT COMPOSITION AND THE VALUE OF FLY ASH ACTIVITY INDEX

**Keywords:** fly ash, activity index, test cement, secondary component.

Basing on years of research over the control of the quality of fly ash from various producers, as well as conducted own research, it has been stated, that the properties of test cement (Portland CEM I) significantly influence the value of activity index of fly ash.

In the hereby paper the attempts have been made to assess the impact of secondary component type on the formation of fly ash activity index value. The component is added to Portland cement CEM I composition in an amount not exceeding 5% of cement weight. The tests made on Portland cement CEM I prepared from one, selected Portland clinker and different mineral additives (laboratory test scale) and on industrial Portland cements CEM I with the addition of limestone (the most common secondary component in domestic cement industry).

It has certified, that the composition of cement, including secondary component, influences the value of fly ash activity index.