

# **Wpływ procesu odazotowania spalin na jakość popiołów lotnych stosowanych w betonie**

THE EFFECT OF DENITRIFICATION PROCESS ON THE QUALITY OF FLY ASHES USED IN CONCRETE

## **Streszczenie**

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości popiołów lotnych pochodzących z procesu odazotowania spalin metodą selektywnej redukcji niekatalitycznej, polegającej na dozowaniu mocznika do komory spalania węgla. Badania przeprowadzono porównawczo – z elektrowni pobierano równolegle dwa rodzaje popiołu lotnego: popiół lotny krzemionkowy z odazotowania spalin oraz popiół z tradycyjnego kotła bez procesu odazotowania spalin. Wykonano badania fizykochemiczne oraz strukturalne popiołów i zaczynów z dodatkiem popiołów. Dotychczasowe wyniki badań wykazały, że popioły lotne z odazotowania odznaczają się większą wartością strat prażenia, oraz zawartością amoniaku w porównaniu do popiołów bez odazotowania, co może powodować ograniczenia w zastosowaniu tych popiołów w budownictwie.

## **Abstract**

The article presents the test results of the properties of fly ashes from the denitrification process by selective non-catalytic reduction, involving the dispensing of urea into the combustion chamber of coal. The research was carried out by comparison - from the power plant two types of ashes were collected: silica fly ashes from denitrification process and the silica fly ashes of a conventional boiler without denitrification process. The physicochemical and structural tests of fly ashes were carried out, also grout and mortar containing the fly ashes. The previous results showed that fly ashes from denitrification process have a larger value of the loss on ignition, and the ammonia content compared to fly ashes without denitrification, which may result in restrictions on the use of fly ash in the construction industry

## 1. Wprowadzenie

Zasady zrównoważonego rozwoju wprowadzają i zobowiązują kraje Unii Europejskiej do przestrzegania coraz bardziej surowych wymagań środowiskowych. Obecnie w europejskich elektrowniach i elektrociepłowniach prowadzone są prace związane z modyfikacją procesu spalania węgla oraz wbudowaniem instalacji usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych, tzw. instalacji odazotowania spalin, a na wielu obiektach takie instalacje już funkcjonują. Jest to konsekwencją wprowadzenia Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych [1], która wprowadza m.in. nowe, bardziej restrykcyjne wymagania odnośnie do emisji tlenków azotu ze spalania węgla kamiennego i brunatnego [2]. Obecnie do najczęściej stosowanych metod redukcji tlenków azotu, które pozwalają na spełnienie wymogów dotyczących emisji NO<sub>x</sub>, są metody polegające na iniekcji związków amonowych [3–5]. Proces ten jest realizowany najczęściej dwoma metodami: selektywna redukcja katalityczna (SRK) oraz selektywna redukcja niekatalityczna (SRNK).

Pojawiły się obawy, że zmiany te mogą wpłynąć na jakość otrzymywanych lotnych popiołów krzemionkowych, szeroko stosowanych m.in. w budownictwie [6–14]. W literaturze można znaleźć sprzeczne dane dotyczące wpływu metod odazotowania spalin polegających na iniekcji związków amonowych na właściwości popiołów lotnych i ich późniejsze wykorzystanie. Niektóre źródła wykazują [15–17], że oprócz korzystnego efektu usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych, metody stosujące wtrysk związków amonowych do komory spalania mogą wprowadzać amoniak lub związki amonowe do popiołów lotnych.

W związku z powyższym w Instytucie Techniki Budowlanej podjęto realizację projektu, który ma na celu zbadanie jakie zmiany zachodzą w popiołach lotnych po procesie odazotowania gazów spalinowych metodą SRNK i jak te zmiany wpłyną na właściwości zaczynów i zapraw cementowo-popiołowych. W związku z modyfikacją procesu spalania węgla (dozowaniem mocznika, niższe temperatury spalania) zasadne jest oczekiwanie wystąpienia utrudnień w ich stosowaniu w technologii betonu.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Próbkki do badań

W badaniach stosowano popiół lotny krzemionkowy powstający ze spalania węgla kamiennego w TAURON Wytwarzanie Spółka Akcyjna – Oddział Elektrownia Jaworzno III. Materiał do badań pobierano w pięciu partiach w dwumiesięcznych odstępach czasu. Próbkki popiołów lotnych pobierano z elektrowni równolegle z dwóch bloków energetycznych – jednego posiadającego instalację odazotowania spalin metodą selektywnej redukcji niekatalitycznej SRNK (próbki ODA), oraz drugiego (referencyjnego), który nie posiadał instalacji odazotowania i w okresie ostatniej doby miał podobne obciążenie (moc czynną bloku) jak kocioł z odazotowaniem (próbki WZ). Popiół lotny do badań pochodził ze spalania węgla kamiennego, wyjątek stanowiła próbka referencyjna z czwartego i piątego poboru (4 WZ, 5WZ) która pochodziła z równoczesnego spalania węgla i biomasy (udział masowy biomasy odpowiednio 1,8% i 1,5%).

Próbki z elektrofiltrów pobierane były co dwie godziny w czasie jednej doby, następnie je uśredniano i w ten sposób powstawała próbka dobową do badań laboratoryjnych

o masie około 50 kg. W próbkach dobowych bezpośrednio po pobraniu oznaczana była przez pracowników laboratorium elektrowni zawartość amoniaku w popiele.

Po przetransportowaniu materiału do Laboratorium Instytutu Techniki Budowlanej był on uśredniany, a następnie pomniejszany zgodnie z normą PN-EN 196-7:2009 [20] w celu wyodrębnienia próbki do badań laboratoryjnych. W ramach pracy wykonywano wszystkie badania porównawczo, dla każdej partii popiołów lotnych – równolegle badano popiół lotny pochodzący z odazotowania (ODA) oraz popiół referencyjny, wzorcowy (WZ) bez odazotowania.

W artykule przedstawiono wyniki badań objęte wymaganiami normy PN-EN 450-1:2012 [18], a także badania właściwości zaczynów i zapraw z dodatkiem obu rodzajów popiołów. Przeprowadzono również badania strukturalne popiołów oraz zaczynów z ich dodatkiem. Ponadto wykonano oznaczenia zawartości amoniaku w odciekach wodnych z popiołów.

## 2.2. Badania popiołów lotnych

### 2.2.1. Badania wg normy PN-EN 450-1:2012

Wykonano wszystkie badania, które obejmują wymagania zawarte w normie PN-EN 450-1:2012 – łącznie zbadano 21 cech (skład chemiczny oraz właściwości fizyczne) dla popiołów WZ i ODA z sześciu pobranych partii. W tabeli 1. przedstawiono wybrane wyniki badań, dla których zaobserwowano powtarzalne różnice pomiędzy popiołami ODA i WZ.

Tabela 1. Wybrane wyniki badań popiołów lotnych

Lp.	Badane cechy	Wyniki badań									
		1 WZ	1 ODA	2 WZ	2 ODA	3 WZ	3 ODA	4 WZ	4 ODA	5 WZ	5 ODA
1.	Strata prażenia [%]	1,85	4,05	1,27	2,88	1,92	3,02	1,43	2,28	1,91	2,65
2.	Miałkość przez przesiewanie na mokro, 0,045 mm [%]	31,4	38,2	34,5	37,0	32,0	37,6	36,4	30,5	38,1	28,7
3.	Wskaźnik aktywności (pucolanowej) [%]										
	po 28 dniach	83,5	80,5	80,3	79,0	84,4	77,8	77,4	82,8	83,5	83,7
	po 90 dniach	99,0	85,6	98,5	97,3	96,7	86,5	93,3	100,7	93,7	102,6
4.	Wodoządnosc [%]	95	98	95	97	95	97	94	96	93	96

Wszystkie badane próbki spełniały wymagania stawiane w normie PN-EN 450-1:2012, dla popiołów lotnych o kategorii strat prażenia A oraz miałkości N.

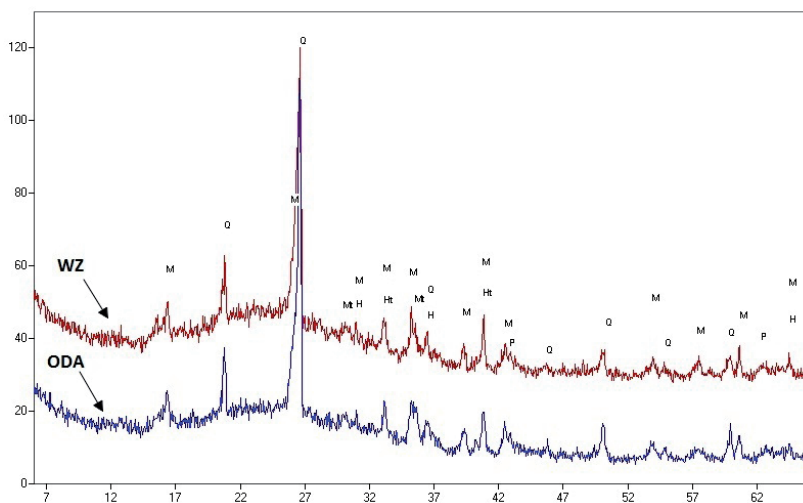
Stwierdzono brak istotnych różnic w składzie chemicznym popiołów pochodzących z kotłów z instalacją odazotowania spalin (ODA), w porównaniu do popiołów referencyjnych pochodzących z kotłów bez takiej instalacji (WZ).

Analizując wpływ procesu odazotowania na zmianę właściwości fizycznych popiołów lotnych zaobserwowano niewielkie różnice w miąższości oraz wskaźniku aktywności (pucolanowej). Próbki ODA z partii od 1 do 3 odznaczały się nieco większą miąższością, natomiast próbka 4 ODA mniejszą w porównaniu do WZ. Stwierdzono również mniejszą aktywność popiołów ODA w porównaniu z popiołami WZ, wyjątek stanowią próbki z czwartej serii. Różniące się wyniki niektórych badań w przypadku próbki 4 WZ mogą być spowodowane tym, że jako jedyna powstała w procesie równoczesnego spalania pyłu węglowego z biomasa.

W wyniku modyfikacji procesu spalania węgla poprzez wprowadzenie instalacji odazotowania spalin i podawania mocznika, można oczekiwać obniżenia temperatury spalania i wzrostu niespalonego węgla, a zatem zwiększenia strat prażenia. Stwierdzono znaczny wpływ procesu odazotowania na wzrost strat prażenia popiołów z odazotowania ODA, które wahały się w przedziale od 160 do 220% wartości popiołów referencyjnych WZ. Należy jednak zaznaczyć, że w żadnym przypadku wzrost strat prażenia nie spowodował zmiany kategorii popiołu ocenianej pod kątem wymagań zawartych w normie PN-EN 450-1:2012. Większa zawartość strat prażenia w popiołach ODA mogła być przyczyną obserwowanej zwiększonej wodożądności popiołów ODA oraz wpływać na niektóre z badanych właściwości użytkowych zaczynów i zapraw.

## 2.2.2. Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej

W partiach popiołów lotnych pobieranych z elektrowni oznaczono jakościowy skład fazowy metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w celu identyfikacji faz krystalicznych. Na rys. 1 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów próbek popiołów 2WZ i 2ODA, pozostałe partie popiołów wykazywały podobny skład fazowy. Po przeanalizowaniu wyników badań dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono, że wtryskiwanie mocznika do komory spalania węgla nie powoduje powstawania nowych faz krystalicznych w popiołach w ilościach umożliwiających ich identyfikację tą metodą. Brak różnic w składzie fazowym jest korzystny z punktu widzenia ich dalszego zastosowania.

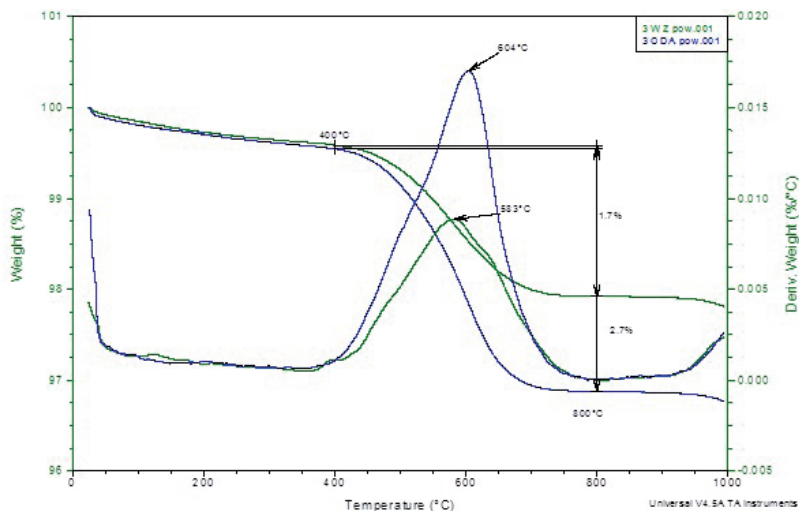


Rys. 1. Dyfraktogram popiołu 2WZ i 2ODA; oznaczenia: M – mullit, Q – kwarc, H – hercynit, Mt – magnetyt, Ht – hematyt, P – peryklaz, C – wolne wapno

Popioły WZ i ODA odznaczają się zbliżonym składem fazowym, w którym dominują fazy typowe dla popiołów krzemionkowych: mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), kwarc ( $\beta\text{-SiO}_2$ ) i hematyt ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz śladowe ilości magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hercynitu ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), peryklazu ( $\text{MgO}$ ) i wolnego wapna ( $\text{CaO}$ ).

### 2.2.3. Badanie składu fazowego metodą analizy termicznej

Na rys. 2 przedstawiono krzywe termogravimetryczne próbek popiołów lotnych z odazotowania oraz bez odazotowania dla partii 1.

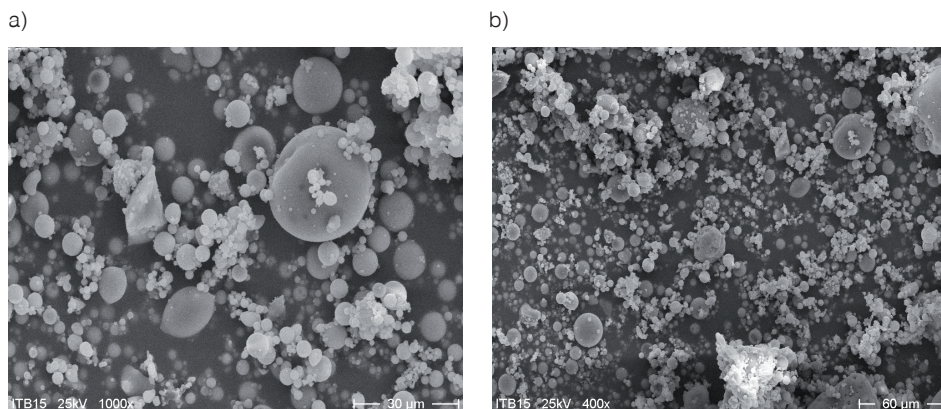


Rys. 2. Termogramy próbek popiołów lotnych 1WZ i 1ODA

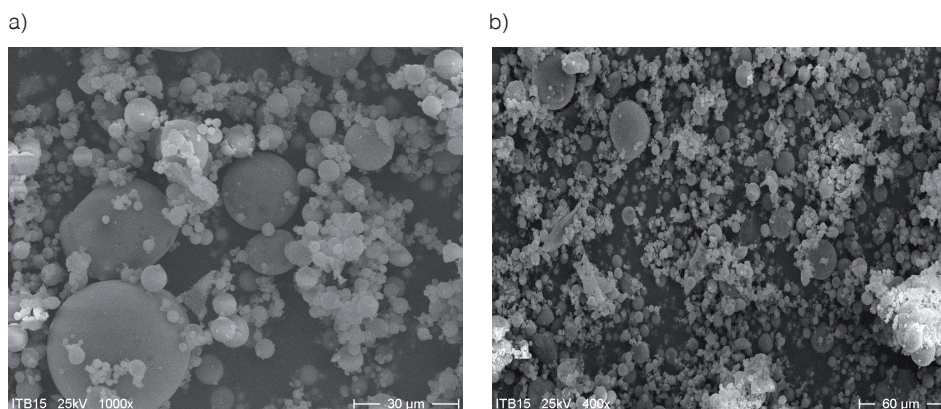
Podczas ogrzewania próbek w atmosferze powietrza do temperatury  $1000^\circ\text{C}$  w obu próbkach stwierdzono efekt egzotermiczny z maksimum w temperaturze około  $600^\circ\text{C}$  związany z zawartością niespalonego węgla w popiołach. Ubytek masy w przedziale temperatur  $400\text{--}800^\circ\text{C}$ , stanowi potwierdzenie wcześniejszych badań odnośnie większej zawartości strat prażenia (niespalonego węgla) w popiołach pochodzących z odazotowania spalin. Zwiększone straty prażenia popiołów lotnych powodują pogorszenie właściwości betonów z ich zastosowaniem (np.: większa wodożądność, wpływ na czas wiązania i proces twardnienia, wpływ na wytrzymałość i mrozoodporność, zaburzenia w układzie cement-domieszka chemiczna)..

### 2.2.4. Obserwacje mikroskopowe

Poniżej przedstawiono zdjęcia popiołów lotnych wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Zarówno ziarna popiołów WZ, jak i ODA posiadają typowy dla popiołów kulisty kształt. Próbkę ODA, MAJĄ charakteryzują się większą ilością dużych, nieregularnych ziaren niespalonego węgla (straty prażenia).



Fot. 1. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego popiołu lotnego krzemionkowego referencyjnego WZ przy powiększeniu 1000x (a) i 400x (b)



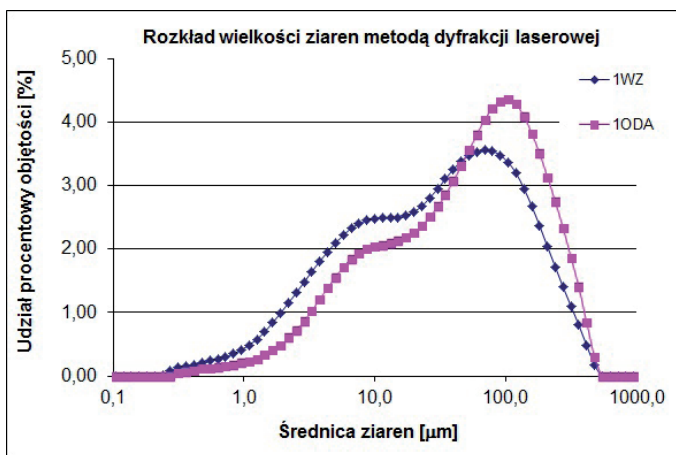
Fot. 2. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego popiołu lotnego krzemionkowego z odazotowania spalin ODA przy powiększeniu 1000x (a) i 400x (b)

### 2.2.5. Analiza wielkości ziaren metodą dyfrakcji laserowej

Analizę rozkładu wielkości cząstek wykonano metodą dyfrakcji laserowej za pomocą analizatora wielkości cząstek MASTERSIZER 2000. Na rys. 3 przedstawiono zestawienie wyników badań dla próbek popiołów 1WZ i 1ODA.

Z wyników badań wynika, że popioły lotne pochodzące z procesu odazotowania spalin ODA mają większy udział procentowy ziaren o średnicy około 100 μm, a cała krzywa uziarnienia jest przesunięta w stronę większych ziaren. Powodem obserwowanych różnic może być większa zawartość niespalonych cząstek węgla w popiołach ODA, które w zbyt dużych ilościach mogą ograniczać dalsze zastosowanie popiołów.



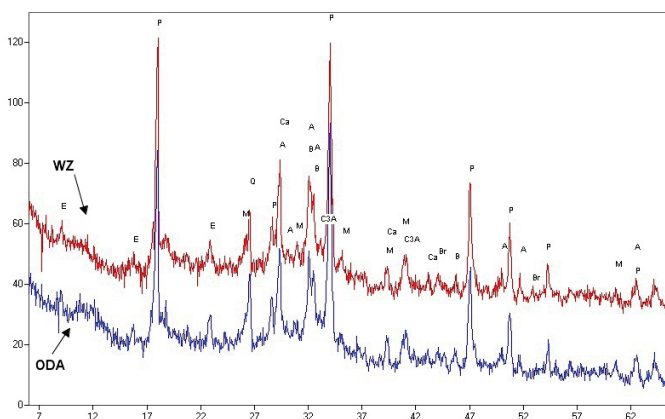


Rys. 3. Rozkład wielkości ziaren popiołów lotnych metodą dyfrakcji laserowej

### 2.3. Badania zaczynów cementowo-popiołowych

Badania przeprowadzono na zaczynach o składzie 30% masy popiołu (WZ lub ODA), 70% masy CEM I 42,5R oraz wskaźniku wodno-spoiwowym  $w/s = 0,28$ . Do badań strukturalnych zaformowano bełeczki z zaczynów o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006 [19] i po okresie 7 dni dojrzewania w warunkach temp.  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej powietrza  $\geq 95\%$  próbki wysuszono do stałej masy w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  i wykonano badania składu fazowego metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, termicznej analizy różnicowej oraz obserwacje mikroskopowe.

#### 2.3.1. Badania składu fazowego metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej



Rys. 4. Dyfraktogram zaczynów cementowych z dodatkiem 30% popiołów ODA i WZ; oznaczenia: A – alit, B – belit, C3A – glinian trójwapniowy, Br – brownmilleryt, P – portlandyt, Ca – kalcyt, E – ettryngit, M – mullit, Q – kwarc

Zaczniny cementowe z dodatkiem 30% popiołu lotnego WZ po 7 dniach hydratacji wykazywały taki sam skład fazowy jak zaczniny z dodatkiem 30% popiołów ODA. Głównymi fazami były produkty hydratacji cementu: alit  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (krzemian trójwapniowy), belit  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (krzemian dwuwapniowy), glinian trójwapniowy  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , brownmillerit  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , portlandyt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kalcyt ( $\text{CaCO}_3$ ), etryngit oraz fazy popiołu lotnego takie jak mullit  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  i kwarc  $\beta\text{-SiO}_2$ .

### 2.3.2. Badania składu fazowego metodą analizy termicznej

Poniżej przedstawiono wyniki badań składu fazowego metodą termicznej analizy różnicowej dla zaczynów cementowo-popiołowych z dodatkiem 30% popiołu WZ i ODA.

Tabela 2. Zawartość składników w zaczynach cementowo-popiołowych

Symbol próbki	Zawartość składników [%]					
	Woda związana			portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$	kalcyt <sup>3)</sup> ( $\text{CaCO}_3$ )	Strata prażenia do 1000°C
	HI <sup>1)</sup>	HCH <sup>2)</sup>	Σ			
1WZ 1d	8,9	2,2	11,1	9,0	4,5	14,0
1ODA 1d	9,9	1,9	11,8	7,8	7,3	15,7
1WZ 7d	11,2	2,6	13,8	10,7	5,0	17,0
1ODA 7d	12,1	2,0	14,1	8,2	7,0	18,2
3WZ 7d	9,9	2,1	12,0	8,6	8,9	16,9
3ODA 7d	9,9	1,9	11,8	7,8	10,2	17,4
3WZ 28d	10,9	2,0	12,9	8,2	9,5	18,0
3ODA 28d	10,4	2,0	12,4	8,2	10,0	17,6
3WZ 120d	14,7	1,6	16,3	6,6	9,5	21,2
3ODA 120d	15,9	1,8	17,7	7,4	8,2	22,1

<sup>1)</sup> woda związana w produktach hydratacji (uwodnionych krzemianach i glinianach)

<sup>2)</sup> woda związana w wodorotlenku wapnia

<sup>3)</sup> zawartość węglanów w przeliczeniu na kalcyt

Analizując wyniki można zaobserwować, że zaczniny z dodatkiem 30% popiołu ODA we wczesnym etapie hydratacji (1, 7 dni) odznaczają się nieco mniejszą ilością portlandytu oraz nieco większą ilością kalcytu niż zaczniny z 30% udziałem popiołu WZ. Odwrotna tendencja następuje po długim okresie hydratacji (120 dni). Jednak różnice te nie są na tyle duże aby na tym etapie móc wnioskować o odmiennym przebiegu procesu hydratacji. Różne zawartości portlandytu i kalcytu mogły być spowodowane inną porowatością próbek, co poskutkowało różnym stopniem skarbonatyzowania zaczynów w trakcie ich suszenia. Po przeliczeniu zawartości kalcytu na pierwotną zawartość portlandytu, z którego powstał można wnioskować o braku istotnych różnic pomiędzy zaczynami zawierającymi popioły ODA i WZ.

### 2.3.3. Wyniki badań porowatości metodą poroztometrii ręciowej

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań porowatości zapraw z dodatkiem 30% ilości popiołów WZ lub ODA po 28 dniach hydratacji.



Tabela 3. Zawartość składników w zaczynach cementowo-popiołowych

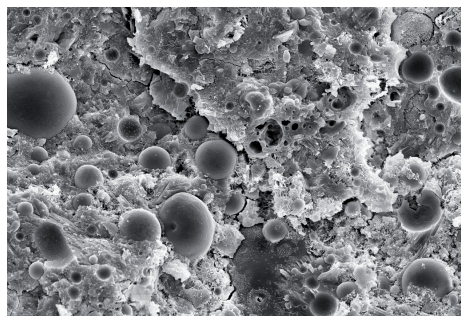
Próbka		1 WZ 28d	1 ODA 28d	2 WZ 28d	2 ODA 28d	3 WZ 28d	3 ODA 28d	4 WZ 28d	4 ODA 28d
Zawartość makroporów >10 µm	[cm <sup>3</sup> /g]	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	[%]	1,1	1,2	1,4	1,0	1,4	1,6	1,3	1,7
Zawartość dużych porów kapilarnych 0,05–10 µm	[cm <sup>3</sup> /g]	0,036	0,048	0,032	0,037	0,017	0,028	0,021	0,016
	[%]	49,9	57,5	45,5	47,4	33,6	47,8	34,8	29,9
Zawartość małych porów kapilarnych 0,01–0,05 µm	[cm <sup>3</sup> /g]	0,029	0,028	0,032	0,033	0,029	0,025	0,034	0,032
	[%]	39,9	33,1	45,5	42,7	56,6	43,7	56,5	60,0
Zawartość porów żelowych < 0,01 µm	[cm <sup>3</sup> /g]	0,007	0,007	0,005	0,007	0,004	0,004	0,004	0,004
	[%]	9,1	8,2	7,6	8,8	8,4	6,9	7,3	8,2
Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]		0,072	0,084	0,071	0,077	0,051	0,058	0,060	0,053
Całkowita porowatość [%]		15,5	17,6	15,3	16,5	11,4	12,7	13,3	11,6

Wyniki badań wskazują, że zaprawy 28-dniowe z popiołami ODA mają większą zawartość dużych porów kapilarnych 0,05–10 µm i mniejszą zawartość małych porów kapilarnych 0,01–0,05 µm w porównaniu do zapraw z popiołami WZ. Całkowita porowatość jest większa o ok 8–14% w zaprawach z popiołem z odazotowania ODA w porównaniu do zapraw z popiołem bez odazotowania. Wyjątek stanowią próbki z czwartego i piątego poboru (współspalanie węgla i biomasy w próbkach 4WZ i 5WZ). Zwiększona porowatość zapraw i betonów jest cechą niekorzystną (większa podatność na czynniki korozyjne, zwiększenie nasiąkliwości, zmniejszenie wytrzymałości).

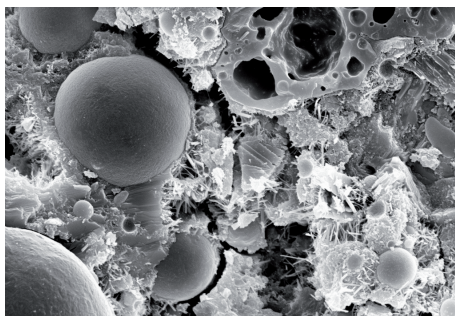
#### 2.3.4. Analiza mikroskopowa zaczynów cementowo-popiołowych

Poniżej na fotografiach 3–4 przedstawiono wybrane zdjęcia powierzchni przelamów próbek zaczynów cementowych z dodatkiem 30% popiołu krzemionkowego WZ po 7 dniach hydratacji. Fotografie wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

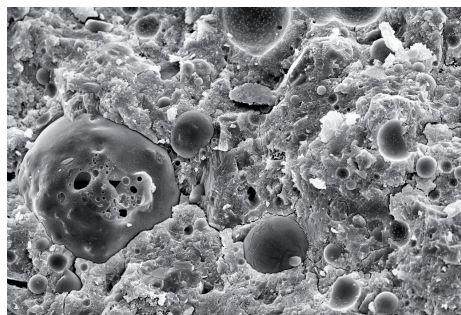
Na fotografiach 5–6 przedstawiono mikrostrukturę zaczynów z dodatkiem 30% popiołu lotnego krzemionkowego ODA po 7 dniach dojrzewania.



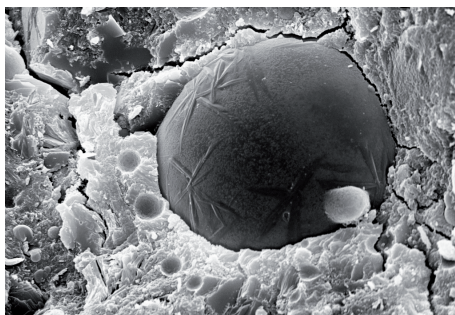
Fot. 3. Żelowa faza CSH oraz ziarna popiołu lotnego WZ, pow. 2000x



Fot. 4. Ziarno popiołu WZ otoczone fazą CSH w postaci żelowej, igielkowe formy ettryngitu oraz płytkowe formy portlandytu, pow. 6600x



Fot. 5. Ziarno popiołu lotnego ODA otoczone żelową fazą CSH, pow. 2000x

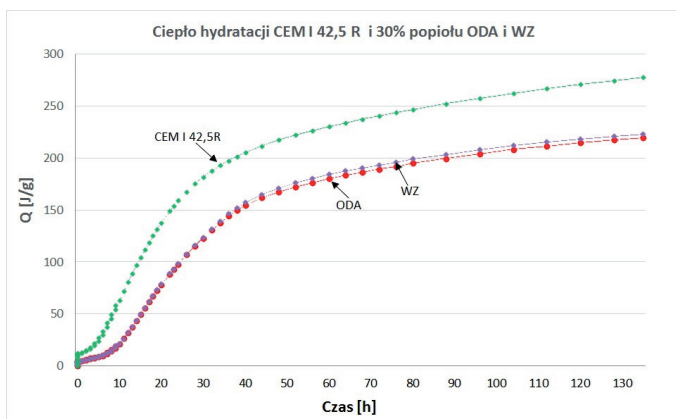


Fot. 6. Pojedyncze produkty hydratacji na ziarnie popiołu lotnego ODA, pow. 7300x

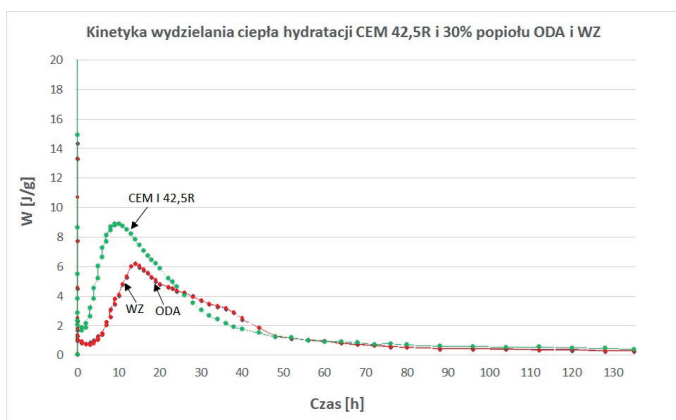
Obserwacje mikroskopowe zaczynów z dodatkiem 30% popiołu ODA po 7 dniach hydratacji nie wykazują istotnych różnic w porównaniu do zaczynów z popiołów WZ. W obu przypadkach w wyniku hydratacji cementu tworzy się żelowa forma fazy CSH, płytkowe formy portlandytu oraz pojawiają się igielkowe formy ettryngitu. Struktura siedmiodniowych zaczynów cementowo-popiołowych jest prawidłowa.

### 2.3.5. Badanie szybkości wydzielania ciepła hydratacji zaczynów cementowo-popiołowych

Badania przeprowadzono na zaczynach o składzie 30% masy popiołu (WZ lub ODA), 70% masy CEM I 42,5R oraz wskaźniku wodno-spoiwowym  $w/s = 0,5$ , który pomimo braku mieszania spoiwa z wodą pozwala na dobre zwilżenie cząstek spoiwa. Pomiaru wykonano w kalorymetrze izotermicznym [22] pozwalającym na rejestrację całego procesu hydratacji od chwili kontaktu spoiwa z wodą. Badanie kalorymetryczne poprzedzało 24 godzinne termostataowanie suchego spoiwa. Badanie wykonano w 20°C. Poniżej przedstawiono wyniki badań.



Rys. 5. Ciepło hydratacji zaczynów cementowych z dodatkiem popiołu WZ i ODA



Rys. 6. Kinetyka wydzielenia ciepła hydratacji zaczynów cementowych z dodatkiem popiołu WZ i ODA

Z powyższych pomiarów kalorymetrycznych zaczynów cementowych z dodatkiem 30% popiołów WZ i ODA można wnioskować brak różnic w przebiegu hydratacji pomiędzy zaczynami z popiołem WZ a ODA. Zarówno wielkość ciepła hydratacji  $Q$  oraz kinetyka wydzielenia ciepła  $W$  w funkcji czasu dla obu zaczynów mają taki sam przebieg (krzywe na rys. 6 nakładają się na siebie). Brak różnic w badaniach kalorymetrycznych oznacza brak zaburzeń procesu hydratacji w układzie cement-popiół lotny z odazotowania w odniesieniu do wykorzystania tych popiołów w budownictwie.

## 2.4. Badania wybranych właściwości zapraw cementowo-popiołowych

W skład badanych zapraw wchodziło 450 g spoiwa (30% popiół WZ lub ODA, 70% cementu CEM I 42,5 R), 1350 g piasku normowego CEN oraz 225 g wody wodociągowej.

Badano: konsystencję (metodą stolika rozplywu), zawartość powietrza (metodą ciśnieniową), gęstość objętościową świeżej zaprawy, wytrzymałość na zginanie i ściskanie (wg norm z serii PN-EN 1015), oraz skurcz i nasiąkliwość (wg normy PN-B-04500:1985).

Analizując cechy świeżych zapraw cementowych z dodatkiem 30% popiołu, nie stwierdzono istotnych różnic dla popiołów pochodzących z odazotowania spalin ODA w stosunku do popiołów wzorcowych WZ.

Badania skurczu po 3, 7, 14, 28 i 90 dniach twardnienia również nie wykazywały znaczących różnic w wartościach zmian liniowych zapraw zawierających w swoim składzie popioły ODA, w stosunku do zapraw referencyjnych z popiołami WZ.

Przeprowadzono także badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw w różnych okresach twardnienia (po 7, 28, 90 i 180 dniach). Zaprawy z dodatkiem popiołów ODA i WZ odznaczały się zbliżonymi wartościami wytrzymałości na zginanie i ściskanie.

Zaobserwowano natomiast niewielki wzrost nasiąkliwości zapraw zawierających dodatek 30% popiołów ODA w stosunku do zapraw zawierających 30% popiołów WZ. Jednak różnice te nie są na tyle duże, aby mogły być istotne z punktu widzenia technologii betonu.

Wyniki powyższych badań wykazały brak istotnych różnic w wybranych właściwościach świeżych i stwardniałych zapraw cementowych zawierających dodatek popiołów ODA, w porównaniu do zapraw z popiołami WZ.

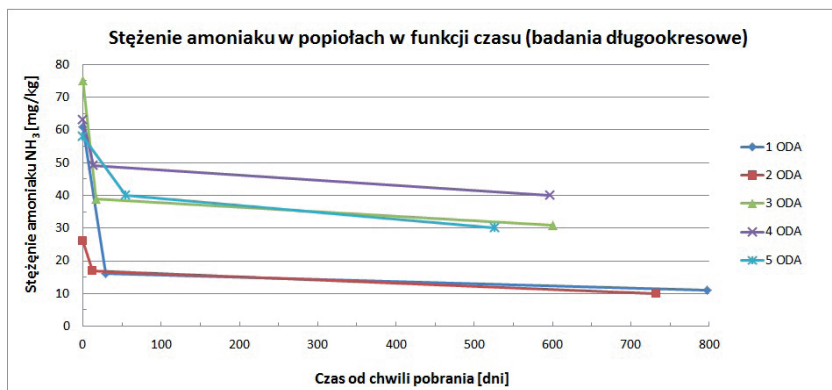
## 2.5. Badanie zawartości amoniaku w popiołach lotnych z odazotowania i zmiana jego stężenia w czasie

W trakcie procesu odazotowania metodą selektywnej redukcji niekatalitycznej dozowany jest do komory spalania roztwór mocznika. Istnieje potencjalne zagrożenie adsorbowania się gazowego amoniaku na powierzchni ziaren popiołu lotnego. Biorąc to pod uwagę przeprowadzono badania mające na celu ustalenie ilości amoniaku obecnego w próbkach ODA popiołu lotnego oraz zmiany jego stężenia w czasie.

W momencie uzyskania średniej próbki dobowej popiołu lotnego w próbkach ODA oznaczana była zawartość amoniaku przez pracowników elektrowni (stężenie w czasie = 0). Następnie szczelnie zamknięte próbki były transportowane do laboratorium ITB gdzie były homogenizowane oraz pomniejszane metodą kwartowania, zgodnie z normą PN-EN 196-7:2009 [20], w celu uzyskania próbki reprezentatywnej do dalszych badań laboratoryjnych. Z tak przygotowanych próbek sporządzano po upływie różnego czasu odcieki wodne w stosunku wagowym 1:10, zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 [21]. W przygotowanych roztworach oznaczano stężenie amoniaku metodą spektrofotometryczną. Uzyskany wynik stężenia amoniaku w roztworze był następnie przeliczany na zawartość amoniaku w popiele. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 7 i 8.

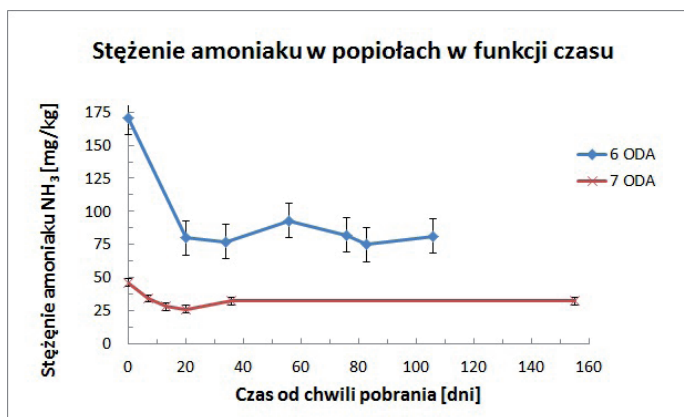
Badania stężenia amoniaku przeprowadzono w różnych odstępach czasowych: wykonano pomiary krótkookresowe (około miesiąc-dwa od momentu pobrania w elektrowni) i pomiary długookresowe (po około 2 latach). Popioły były przechowywane w Laboratorium ITB w plastikowych pojemnikach. W okresie pierwszych 100 dni pojemniki były otwierane i mieszane w celu pobrania próbek do innych badań. Natomiast później pojemniki nie były otwierane przed upływem czasu  $t_2$  podanego w tabeli 3 (500–800 dni).

Na rys. 5 widać, że stężenie amoniaku w popiołach lotnych od momentu pobrania w elektrowni, poprzez procesy homogenizacji, pomniejszania i kwartowania w laboratorium obniża się dosyć szybko.



Rys. 7. Stężenie amoniaku w popiołach lotnych ODA w funkcji czasu – badania długookresowe

Następnie próbki były przechowywane przez okres około 500–800 dni (1,5–2 lata). Po tym okresie stężenie amoniaku w popiołach również zmalało, lecz nieznacznie. Wartość amoniaku nadal utrzymywała się na dosyć wysokim poziomie i wyniosła od około 20 do 60% wartości początkowej.



Rys. 8. Stężenie amoniaku w popiołach lotnych ODA w funkcji czasu

Na rys. 6 przedstawiono wyniki badań krótkookresowych dla dwóch próbek, które umieszczone były w szczelnie zamkniętych pojemnikach i otwierane tylko w celu pobrania próbki na zawartość amoniaku. Badania zawartości amoniaku wykonywane były w odstępach około 7–10 dni. Na wykresie obserwuje się początkowy szybki spadek stężenia amoniaku w okresie pierwszych 20 dni, po czym stężenie amoniaku spada znacznie wolniej lub utrzymuje się na stałym poziomie.

### 3. Wnioski i podsumowanie

Z przeprowadzonych dotychczas badań strukturalnych wynika, że popioły lotne pochodzące z procesu odazotowania spalin metodą selektywnej redukcji niekatalitycznej mają zbliżony skład fazowy i mikrostrukturę jak popioły referencyjne. Proces iniekcji mocznika do komory spalania węgla nie powoduje tworzenia nowych faz krystalicznych w popiołach możliwych do identyfikacji prezentowanymi metodami. Również analiza struktury zaczynów cementowo-popiołowych nie wykazała istotnych różnic pomiędzy zaczynami z popiołami WZ i ODA. Hydratacja zaczynów z popiołami pochodzącymi z procesu odazotowania przebiega w sposób prawidłowy. Brak różnic w składzie fazowym i procesie hydratacji są korzystne z punktu widzenia ich dalszego zastosowania.

Dotychczasowe wyniki badań wykazały, że popioły lotne z odazotowania odznaczają się większą wartością strat prażenia, jednak w badanych próbkach różnice te nie były na tyle duże, aby spowodować zmianę kategorii strat prażenia popiołu (wszystkie zawierały < 5% strat prażenia). Większy udział strat prażenia mógł być powodem obserwowanych niewielkich różnic we właściwościach zaczynów i zapraw cementowych (np. zwiększona wodozadržność, miękkość, nasiąkliwość zapraw).

Popioły z odazotowania odznaczają się obecnością amoniaku. Norma PN-EN 450-1:2012 [18] nie zawiera żadnych wymagań odnośnie zawartości tego związku. Badania zmiany w czasie zawartości amoniaku w popiele wykazały, że procesy, w których następuje intensywne mieszanie popiołu (homogenizacja, kwartowanie) powodują szybsze uwalnianie amoniaku z popiołów. Natomiast w przypadku biernego magazynowania popiołu stężenie amoniaku spada znacznie wolniej i nawet po 2 latach utrzymuje się na poziomie umożliwiającym jego detekcję. Obecność amoniaku i jego uwalnianie w czasie mogły być przyczyną nieco zwiększonej porowatości całkowitej zapraw z dodatkiem popiołów ODA, w porównaniu z popiołami WZ. Zwiększona porowatość zapraw i betonów jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia podatności na agresywne czynniki chemiczne.

Przedstawione w niniejszym artykule wyniki badań potwierdzają, że zawartość amoniaku w popiołach lotnych pochodzących z TAURON Wytwarzanie Spółka Akcyjna – Oddział Elektrownia Jaworzno III nie wpływa znacząco na cechy użytkowe zaczynów cementowych w badanym zakresie.

Należy zaznaczyć, że badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, a wyniki oceniano pod kątem obecnych wymagań. Wyniki badania uwalniania amoniaku przeprowadzone w skali mikro. Proces uwalniania amoniaku z dużej objętości popiołu może mieć inną dynamikę. Planowane jest pogłębienie tego zagadnienia w dalszych badaniach.

**Artykuł powstał na podstawie projektu badawczego realizowanego w Instytucie Techniki Budowlanej pt. „Wpływ popiołów lotnych z procesu odazotowania spalin na przebieg hydratacji i kształtowanie właściwości użytkowych zaczynów i zapraw cementowych”.**

**Projekt jest finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST8/02810.**



## Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558
- [3] A. Michalik, F. Chyliński: Emisje przemysłowe tlenków azotu w aspekcie jakości popiołów lotnych, XXI Konferencja „Ekologia a budownictwo” w Bielsku-Białej 10-12 października 2013, 205–215.
- [4] F. Chyliński, A. Michalik, J. Babińska: Właściwości użytkowe popiołów lotnych w świetle wymagań emisji tlenków azotu, XXI Międzynarodowa Konferencja “Popioły z Energetyki”, 22-24 października 2014 Zakopane, 261–275
- [5] Radek Dvorák, Petr Chlápek, David Jecha, Radim Puchýr, Petr Stehlík: New approach to common removal of dioxins and NO<sub>x</sub> as a contribution to environmental protection. Journal of Cleaner Production 18 (2010) 881–888.
- [6] L. Czarnecki, R. Więclawski: Możliwości zastosowania popiołów lotnych w budownictwie, Materiały Budowlane, 9(2005), 83–85
- [7] Praca zbiorowa pod red. A. M. Brandta: Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa, 2010.
- [8] Z. Giergiczny: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [9] Dietmar Lutze, Wolfgang vom Berg: Popiół lotny w betonie. Poradnik. Zasady wytwarzania i stosowania. Wydawnictwo Polska Unia Ubocznych Produktów Spalania, Warszawa, 2010.
- [10] M. Ahmaruzzaman: A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science, 36 (2010) 327–363
- [11] Z. Giergiczny, M. Gawlicki: Racjonalne wykorzystanie popiołu lotnego w betonie. Budownictwo-Technologie-Architektura, Wydanie 4(28)/2004.
- [12] Eva Vejmelková, Milena Pavlíková, Martin Keppert, Zbyněk Keršner, Pavla Rovnaníková, Michal Ondráček, Martin Sedlmajer, and Robert Černý: Fly ash influence on the properties of high performance concrete. Cement-Wapno-Beton, Wydanie 2009/4.
- [13] Seungmoon Lee, Kwinam Park, Jin-won Park, Byung-Hwan Kim: Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. Combustion and Flame 141 (2005) 200–203.
- [14] Khandoker Abul Hossain, Mohammad Nazri Mohd Jaafar, Azeman Mustafa, Kiran Babu Appalanidu, Farid Nasir Ani: Application of selective non-catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in small-scale combustion systems. Atmospheric Environment 38 (2004) 6823–6828.
- [15] Jeong Hoi Goo, Muhammad Faisal Irfan, Sang Done Kim, Sung Chang Hong: “Effects of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia” Chemosphere 67 (2007) 718–723.
- [16] Xiaoping Xuan, Changtao Yue, Shuyuan Li, Qiang Yao: “Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst” Fuel 82 (2003) 575–579
- [17] K.H. Pedersen, A.D. Jensen, M. Berg, L.H. Olsen, K. Dam-Johansen: “The effect of combustion conditions in a full-scale low-NO<sub>x</sub> coal fired unit on fly ash properties for its application in concrete mixtures” Fuel Processing Technology 90 (2009) 180–185
- [18] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności (oryg.)
- [19] PN-EN 196-1:2006 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości
- [20] PN-EN 196-7:2009 Metody badania cementu – Część 7: Sposoby pobierania i przygotowania próbek cementu
- [21] PN-EN 12457-4:2006 „Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności dotyczące wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów – Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)”
- [22] J. Bobrowicz: Zbadanie możliwości oznaczania początku czasu wiązania cementu na podstawie pomiaru szybkości wydzielenia ciepła hydratacji metodą mikrokalorymetrii izotermicznej. Cement-Wapno-Beton Wydanie 2015/6.