

Wojciech Roszczyński
Piotr Stępień
Wojciech Roszczyński (jr)
Kamil Bogusz
Emil Wiśnios

Uboczne produkty spalania z instalacji fluidalnych jako dodatki do betonu

COMBUSTION PRODUCTS (CCPS) FROM FLUIDIZED BED AS CONCRETE
COMPONENTS

Streszczenie

Uboczne produkty spalania (UPS) pochodzące ze spalania węgla w kotłach fluidalnych nie znajdują jak dotąd szerszego wykorzystania. Tymczasem, mogą one stanowić cenny surowiec tak przy produkcji spoiw, jak i betonów. Fluidalne popioły lotne oraz odpady denne wprowadzone do składu cementów stanowią kompleksowy siarczanowo-pucolanowy dodatek, który dzięki zawartości anhydrytu II pozwala ograniczać lub nawet eliminować stosowany regulator czasu wiązania, zaś zawarte w tych odpadach zdehydratyzowane minerały ilaste spełniają rolę wysoko aktywnej pucolany. Dzięki swoim własnościom, wynikającym ze składu fazowego (duża zawartość składników aktywnych pucolanowo, udział w składzie charakteryzującego się wysoką aktywnością CaO), a także parametrów fizycznych (bardzo drobne uziarnienie, wysoka rozwinięta powierzchnia właściwa) UPS z kotłów fluidalnych, a zwłaszcza fluidalne popioły lotne mogą odgrywać rolę mineralnych składników mieszanek betonowych. Przedstawiono wyniki badań mieszanek betonowych i uzyskanych z nich betonów, które świadczą, że popioły fluidalne mogą nie tylko częściowo zastępować konwencjonalne popioły lotne, ale również pozwalają na uzyskiwanie betonów o podwyższonych klasach wytrzymałościowych (BWW). W tym drugim przypadku, szczególnie interesujące rezultaty otrzymano przy zastosowaniu do mieszanek betonowych dodatków rozfrakcjonowanych popiołów fluidalnych.

dr inż. Wojciech Roszczyński – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

mgr inż. Piotr Stępień – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

dr inż. Wojciech Roszczyński (jr) – Eurocement Consulting Group

mgr inż. Kamil Bogusz – Libet S.A.

mgr inż. Emil Wiśnios – Rockwool Polska Sp. z o.o.

Abstract

Broader application for coal combustion products (CCPs) from fluidized bed have not yet been found. Meanwhile, they can be used as a raw material for binders, mortars and concretes. Fly ashes and bottom ashes that can be introduced to cement composition are valuable sulphurous-pozzolanic additives, which due to anhydrite (II) content, can limit or even eliminate applied time of set regulator, and dehydrated clayish minerals act as highly active pozzolana. Due to its properties that are a result of phase composition (high content of mass of active pozzolana with highly active CaO content) and physical properties (fine particle size distribution, high specific surface) of CCPs from fluidized bed combustion, especially fly ashes from fluidized bed combustion can be applied as mineral components of concrete mix. The results presented of concrete mixes containing CCPs from fluidized bed combustion show that such by-products can not only substitute conventional fly ashes but also allow to obtain high performance concretes (HPC). In the second case, the results were especially promising in case of applying different fractions of fluidized bed combustion fly ashes.

1. Charakterystyka popiołów fluidalnych

Podczas spalania paliw stałych w kotłach fluidalnych powstają następujące rodzaje odpadów:

- odpady ze złoża fluidalnego (tzw. bed ash), o średnicach ziaren 0,3–5,6 mm, stanowiące około 30–60% odpadów,
- popioły z odpylania strumienia gazów odlotowych (tzw. cyclon ash), o uziarnieniu 1-300 μm , w ilości 40–70% całości ubocznych produktów spalania (UPS) [1, 2].

Zarówno w odpadach złożowych, jak i w popiołach fluidalnych można wyróżnić 3 podstawowe składniki [3]:

- popiół z paliwa z niespalonym węglem,
- produkt odsiarczania, głównie anhydryt II,
- związki stanowiące pozostałości nieprzereagowanego sorbentu, głównie CaO.

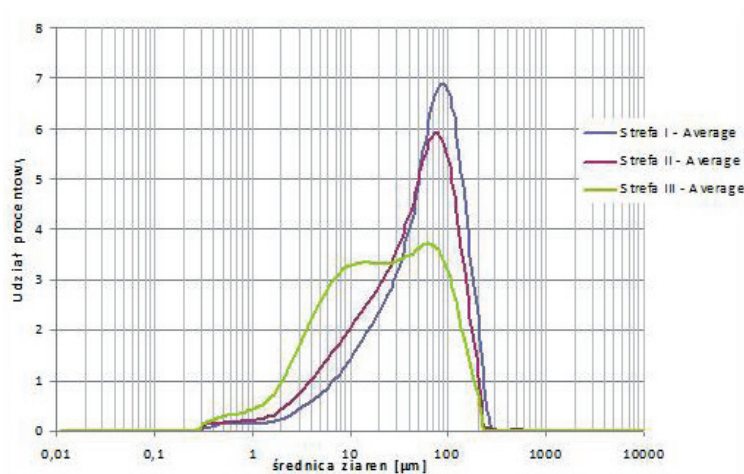
W Polsce, w ostatnich latach nastąpił wyraźny wzrost ilości ubocznych produktów spalania otrzymywanych w kotłach fluidalnych. Obecnie, roczny przychód UPS z kotłów fluidalnych przekracza 2 mln ton [4].

Właściwości UPS w kotłach fluidalnych zależą od szeregu czynników, z których najważniejsze to: [1, 2, 4, 5]

- rodzaj spalanego paliwa (węgiel kamienny, brunatny, łupki bitumiczne, produkty wzbogacania węgla, odpady komunalne i inne),
- zawartość siarki w paliwie,
- typ stosowanego sorbentu, jego właściwości oraz stosunek Ca/S,
- temperatura procesu spalania,
- sposób wprowadzenia paliwa oraz konstrukcji kotła fluidalnego,
- stopień utlenienia produktów odsiarczania gazów.

Popiół fluidalny stanowi uboczny produkt spalania o wyjątkowych właściwościach. Otrzymywany jest poprzez spalanie węgla w złożu fluidalnym, w którym skałę płoną tworzą głównie minerały ilaste z dużym udziałem kaolinitu. Powierzchnia właściwa popiołów fluidalnych z Elektrowni Turów, szczególnie ich statyczna (całkowita) powierzchnia właściwa jest wielokrotnie wyższa od powierzchni właściwej konwencjonalnych popiołów lotnych. Wynika to z niskiej temperatury spalania węgla w kotłach fluidalnych (850°C), która sprawia, że podstawowym składnikiem popiołów fluidalnych jest zdehydratyzowana, wysoko porowata substancja glinokrzemianowa, podczas gdy głównym składnikiem konwencjonalnych popiołów lotnych są zeszkliwione kuliste cząsteczki o zbliżonym składzie chemicznym [6, 7]. Tym bardziej interesująca wydaje się możliwość uszlachetnienia tego popiołu pod kątem uzyskania z niego cennego dodatku do cementów, betonów BWW i spoiw specjalnych. Jedną z możliwości jest selektywny odbiór popiołu fluidalnego z poszczególnych sekcji elektrofiltrów, pozwalający na otrzymywanie zróżnicowanych pod względem właściwości fizykochemicznych partii popiołu. Innym sposobem jest separacja popiołów fluidalnych, pozwalająca na uzyskanie ich określonych frakcji ziarnowych.

Na rysunku 1 pokazano krzywe rozkładu ziarnowego badanego popiołu fluidalnego z poszczególnych sekcji odpylania, zaś w tabeli 1 przedstawiono składy ziarnowe fluidalnego popiołu lotnego pochodzącego z I, II oraz III sekcji elektrofiltrów.



Rys. 1. Krzywe rozkładu ziarnowego popiołu fluidalnego Turów, pochodzącego z poszczególnych sekcji elektrofiltrów

Tabela 1. Skład ziarnowy popiołu fluidalnego pochodzącego z poszczególnych sekcji elektrofiltrów

| Fracja | I sekcja elektrofiltrów | | II sekcja elektrofiltrów | | III sekcja elektrofiltrów | |
|------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|
| | zawartość frakcji [%] | suma zawart. fr. [%] | zawartość frakcji [%] | suma zawart. fr. [%] | zawartość frakcji [%] | suma zawart. fr. [%] |
| 0–5 µm | 5,20 | 5,20 | 8,69 | 8,69 | 18,64 | 18,64 |
| 5–10 µ | 5,63 | 10,83 | 8,62 | 17,31 | 15,37 | 34,01 |
| 10–15 µm | 5,36 | 16,19 | 7,11 | 24,42 | 10,02 | 44,03 |
| 15–20 µm | 4,53 | 20,72 | 5,56 | 29,98 | 6,67 | 50,70 |
| 20–30 µm | 8,53 | 29,25 | 9,92 | 39,90 | 10,04 | 60,74 |
| 30–40 µm | 7,51 | 36,76 | 8,19 | 48,09 | 6,91 | 67,65 |
| 40–60 µm | 15,65 | 52,41 | 15,46 | 63,55 | 10,92 | 78,57 |
| 60–120 µm | 32,87 | 85,28 | 27,25 | 90,80 | 16,38 | 94,95 |
| 120–180 µm | 12,01 | 97,29 | 8,12 | 98,92 | 4,54 | 99,49 |
| 180–240 µm | 2,23 | 99,52 | 0,96 | 99,88 | 0,51 | 100,00 |
| 240–360 µm | 0,48 | 100,00 | 0,12 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |

Przedstawione wyniki badań wskazują, że składy ziarnowe popiołu fluidalnego, pochodzącego z I, II i III sekcji elektrofiltrów są w sposób istotny zróżnicowane. Zdecydowanie najdrobniejszym składem ziarnowym charakteryzuje się popiół z III sekcji odpylania. Mediana dla tego popiołu to niespełna 20 µm, podczas gdy dla popiołu z II sekcji elektrofiltrów mediana wynosi ponad 40 µm, a dla popiołu z sekcji I prawie 60 µm. W ślad za tym, popiół z III sekcji cechuje wyraźnie najwyższa powierzchnia właściwa, zaś dla popiołu z sekcji I powierzchnia właściwa jest najniższa (tabela 2).

Tabela 2. Wartości powierzchni właściwej statycznej i kinetycznej popiołu fluidalnego pochodzącego z poszczególnych sekcji elektrofiltrów

| Rodzaj powierzchni właściwej | I sekcja elektrofiltrów | II sekcja elektrofiltrów | III sekcja elektrofiltrów |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Powierzchnia właściwa statyczna | 10,7 m ² /g | 11,9 m ² /g | 17,8 m ² /g |
| Powierzchnia właściwa kinetyczna | 4950 cm ² /g | 5420 cm ² /g | 9100 cm ² /g |

Dla poddanych separacji ziarnowej popiołów fluidalnych wykonano analizy chemiczne oraz badania zawartości składników śladowych, których rezultaty przedstawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Wyniki analiz chemicznych popiołów fluidalnych (PF) i ich frakcji

| Rodzaj próby popiołu | Zaw. frakcji [%] | Zawartość składników [%] | | | | | | | | |
|----------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| | | str. pr. | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O |
| PF | 100,00 | 2,85 | 34,61 | 22,56 | 5,87 | 20,35 | 1,96 | 7,18 | 1,64 | 1,34 |
| PF 0-15 μm | 28,44 | 2,56 | 30,55 | 22,23 | 5,13 | 22,93 | 2,52 | 9,50 | 1,41 | 1,48 |
| PF 10-30 μm | 28,48 | 3,98 | 31,75 | 20,48 | 5,94 | 25,15 | 1,80 | 6,91 | 1,39 | 1,13 |
| PF 30-45 μm | 13,32 | 2,34 | 40,30 | 25,34 | 6,92 | 15,08 | 1,57 | 3,85 | 1,84 | 1,09 |
| PF 45-63 μm | 8,50 | 1,38 | 43,82 | 27,48 | 6,43 | 10,69 | 1,35 | 3,64 | 2,18 | 1,28 |
| PF 63-100 μm | 16,52 | 1,00 | 44,41 | 27,03 | 5,65 | 10,30 | 1,23 | 4,77 | 2,28 | 1,54 |
| PF >100μm | 4,74 | 1,26 | 38,41 | 21,99 | 5,12 | 17,00 | 1,24 | 10,14 | 1,77 | 1,45 |

Tabela 4. Wyniki analiz chemicznych składników śladowych popiołów fluidalnych (PF) i ich frakcji

| Rodzaj próby popiołu | Zaw. frakcji [%] | Zawartość składników [%] | | | | | | | | | | |
|----------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------|
| | | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Mn ₃ O ₄ | SrO | ZnO | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | ZrO ₂ | BaO | NiO | CuO |
| PF | 100,00 | 0,082 | 1,325 | 0,048 | 0,018 | 0,017 | 0,026 | 0,015 | 0,035 | 0,063 | 0,010 | 0,001 |
| PF 0-15 μm | 28,44 | 0,087 | 1,362 | 0,032 | 0,027 | 0,017 | 0,034 | 0,021 | 0,032 | 0,060 | 0,011 | 0,001 |
| PF 10-30 μm | 28,48 | 0,077 | 1,189 | 0,041 | 0,024 | 0,017 | 0,022 | 0,014 | 0,031 | 0,058 | 0,009 | 0,000 |
| PF 30-45 μm | 13,32 | 0,085 | 1,352 | 0,051 | 0,014 | 0,018 | 0,023 | 0,016 | 0,037 | 0,067 | 0,010 | 0,000 |
| PF 45-63 μm | 8,50 | 0,089 | 1,420 | 0,056 | 0,012 | 0,018 | 0,021 | 0,017 | 0,043 | 0,072 | 0,008 | 0,000 |
| PF 63-100 μm | 16,52 | 0,089 | 1,446 | 0,063 | 0,014 | 0,019 | 0,017 | 0,013 | 0,046 | 0,063 | 0,009 | 0,000 |
| PF >100μm | 4,74 | 0,085 | 1,291 | 0,062 | 0,019 | 0,021 | 0,023 | 0,012 | 0,047 | 0,057 | 0,006 | 0,000 |

W przypadku składników podstawowych, widoczne jest wyraźne zróżnicowanie ich zawartości w zależności od rodzaju frakcji ziarnowej. Popiół fluidalny posiada w swoim składzie fazy (CaSO_4 , CaO , CaCO_3), których obecność związana jest z odsiarczaniem gazów spalinowych przy pomocy mączki wapiennej. Stąd też, popiół ten zawiera ponad 20% CaO i ponad 7% SO_3 , co skutkuje zmniejszonymi zawartościami SiO_2 i Al_2O_3 stanowiącymi składniki podstawowe w konwencjonalnych popiołach lotnych. Jak widać to z wyników podanych w tabeli 3, produkty odsiarczania spalin, którym odpowiadają zawartości CaO i SO_3 mają swój większy udział w najdrobniejszych frakcjach popiołu fluidalnego, podczas gdy najwyższe zawartości składników pucolanowych występują we frakcjach 30–100 μm . W przypadku pierwiastków śladowych, nie stwierdzono istotnych zależności pomiędzy rodzajem frakcji ziarnowej a ich zawartością.

Dla popiołu fluidalnego i jego poszczególnych frakcji wykonano również badania aktywności pucolanowej trzema metodami :

- metodą opartą na normie ASTM C 379-565 [8],
- metodą Fratiniego [9,10],
- metodą przedstawioną w Polskiej Normie PN-EN 450-1 [11].

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki badań aktywności pucolanowej popiołów fluidalnych (PF) i ich frakcji metodami ASTM C 379-565, Fratiniego oraz metodą wg Polskiej Normy Betonowej PN-EN 450-1

| Rodzaj pró- by popiołu | Badanie metodą ASTM zawartość składników aktywnych [%] | | | Badanie metodą Fratiniego wytrzymałość na ściskanie cementów z dod. 25% UPS [MPa] | | | Badanie metodą PN-EN 450-1 wytr. zapr. refer. [%] | |
|---------------------------|--|-------------------------|--|--|---|---------|--|-----------------------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | 7 dni w wa- runk. normow. | 3 dni w war. norm. + 4 dni w t. 50°C | różnica | po 28 dniach dojrzew. | po 90 dniach dojrzew. |
| PF | 15,74 | 11,44 | 27,17 | 36,9 | 50,7 | 13,8 | 116,4 | 107,7 |
| PF 0-15 μm | 11,57 | 10,08 | 21,65 | 42,2 | 58,7 | 16,5 | 129,2 | 125,9 |
| PF 15-30 μm | 14,89 | 11,15 | 26,04 | 40,8 | 59,0 | 18,2 | 122,4 | 115,8 |
| PF 30-45 μm | 19,48 | 11,75 | 31,23 | 37,0 | 45,3 | 8,3 | 109,7 | 105,4 |
| PF 45-63 μm | 18,52 | 12,23 | 30,75 | 34,8 | 42,3 | 7,5 | 110,6 | 104,0 |
| PF 63-100 μm | 12,45 | 10,89 | 23,34 | 30,8 | 38,8 | 8,0 | 102,1 | 104,3 |
| PF >100 μm | 10,56 | 8,87 | 19,43 | 24,7 | 30,2 | 5,5 | 95,0 | 98,3 |

Jak pokazują wyniki metody Fratiniego oraz metody opartej na normie PN-EN450-1 aktywność pucolanowa popiołów fluidalnych jest tym wyższa, im drobniejsza jest ich frakcja ziarnowa, mimo iż najwyższe zawartości składników aktywnych pucolanowo występują we frakcjach 30–60 μm , o czym świadczą rezultaty metody opartej na normie ASTM C 379-565.

2. Ocena możliwości zastąpienia pyłu krzemionkowego w roli mineralnego dodatku uszlachetniającego betony BWW przez odpadowy popiół fluidalny

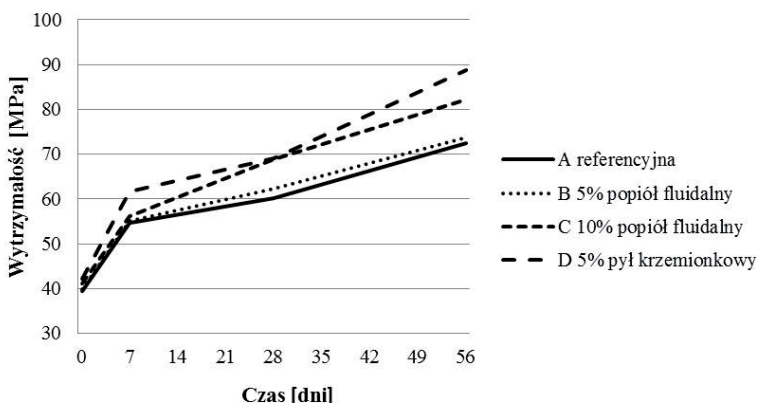
Na podstawie wyników uzyskanych dla zapraw normowych, przystąpiono do zaprojektowania i wykonania badań na betonach. W pierwszym etapie sporządzono cztery mieszanki betonowe: dwie, w których założono dodatek popiołu fluidalnego na poziomie 5% (mieszanka B) i 10% (mieszanka C) masy cementu oraz dwie mieszanki referencyjne (mieszanka A) zawierająca czysty cement oraz (mieszanka D) zawierająca 5% dodatek pyłu krzemionkowego, powszechnie stosowanego przy produkcji BWW. Dodatki mineralne wprowadzane były do mieszanki jako składnik dodatkowy, zrezygnowano z zastępowania jakiegokolwiek składnika betonu wyjściowego. Program badań zakładał porównywanie właściwości betonów przy zachowaniu stałego współczynnika wodno-cementowego, wynoszącego 0,4. W celu utrzymania porównywalnej konsystencji roboczej wszystkich czterech mieszanek dopuszczano możliwość dozowania różnej ilości superplastyfikatora. Ostatecznie receptury mieszanek poddawano korekcie na podstawie wyników pomiarów gęstości. Składy uzyskanych betonów oraz wyniki badań właściwości świeżych mieszanek betonowych zawierających dodatek popiołu fluidalnego oraz mikrokrzemionki przedstawiono w tabeli 6. Z tak zaprojektowanych mieszanek przygotowano próbki do badań, kostki sześciennie wielkości 150 mm, dla których oznaczono podstawowe cechy stwardniałego betonu: wytrzymałość na ściskanie po 1, 7, 28 i 56 dniach, nasiąkliwość wagową po 28 dniach, głębokość penetracji wody pod ciśnieniem oraz odporność na zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających wg szwedzkiej metody SS 137244.

Tabela 6. Składy wykonanych mieszanek betonowych

| Receptury mieszanek betonowych/ cechy świeżej mieszanki | Skład betonów (kg/m ³) | | | |
|--|------------------------------------|------------|------------|------------|
| | A | B | C | D |
| Symbol mieszanki | A | B | C | D |
| CEM I 42,5 R | 364 | 362 | 360 | 361 |
| Dodatek mineralny | - | 18 | 36 | 18 |
| Woda | 146 | 145 | 144 | 145 |
| Superplastyfikator (% masy cementu) | 3,0 (0,8%) | 2,9 (0,8%) | 2,9 (0,8%) | 2,9 (0,8%) |
| Piasek (0–2 mm) | 723 | 718 | 714 | 717 |
| Kruszywo (2–16 mm) | 1233 | 1225 | 1217 | 1223 |
| Zawartość powietrza (%) | 5,8 | 5,7 | 5,6 | 3,6 |
| Gęstość mieszanki betonowej (kg/m ³) | 2300 | 2360 | 2340 | 2400 |
| Klasa konsystencji | S2 | S2 | S2 | S2 |
| W/C | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonów przeprowadzone po różnych czasach dojrzewania zaprezentowano na rysunku 2. Tabela 7 przedstawia ogół wyników badań stwardniałych betonów. Wyniki te pokazują, że zastosowanie dodatków mineralnych w postaci mikrokrzemionki i fluidalnego popiołu lotnego w ilości do 10%

nie wpływa w istotny sposób na pogorszenie konsystencji świeżej mieszanki betonowej. Wprowadzenie dodatków nie pociągało za sobą konieczności zwiększenia ilości superplastyfikatora. Obserwacje i bezpośrednie pomiary opadu stożka wskazywały na większe zapotrzebowanie na wodę mieszanek z popiołem fluidalnym, jednak uzyskane wyniki klasyfikowały wszystkie mieszanki do klasy konsystencji S2. Wysoka wodożądność popiołu fluidalnego przekładała się na mniejsze opady stożka, dodatek pyłu krzemionkowego nie wpłynął w sposób zauważalny na zmianę konsystencji. Pomiary zawartości powietrza w świeżej mieszance betonowej wskazują, że dodatek popiołów fluidalnych nie wpływa w istotny sposób na stopień jej napowietrzenia. Zarówno mieszanka z 5 jak i z 10% dodatkiem osiąga wartość nieznacznie poniżej mieszanki referencyjnej, w której udział pęcherzyków powietrznych oscyluje na poziomie 5,8%. Najniższą wartość napowietrzenia ma mieszanka z dodatkiem pyłu krzemionkowego, jego dodatek obniża stopień napowietrzenia mieszanki o około 40% względem mieszanki referencyjnej. Wyniki stopnia napowietrzenia pozostają w dobrej korelacji z gęstością; dzięki wprowadzeniu bardzo drobnych dodatków mineralnych poprawia się stopień zagęszczenia mieszanki. Najwyższą gęstość zanotowano w przypadku zastosowania pyłu krzemionkowego.



Rys. 2. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie

Przedstawione na rysunku 2 krzywe pokazują dynamikę narastania wytrzymałości w czasie oraz zależności pomiędzy szybkością przyrostu wytrzymałości, a rodzajem i ilością wprowadzonych dodatków mineralnych. Po 1 dniu hydratacji wytrzymałości wszystkich serii betonów osiągają wynik około 40 MPa, a różnica pomiędzy poszczególnymi seriami wynosi poniżej 2 MPa. Za przyrost wytrzymałości w pierwszych dniach odpowiada głównie hydratacja składników cementu. Wysokie wytrzymałości wczesne wynikają przede wszystkim z niskiego współczynnika w/c oraz z faktu zastosowania cementu o wysokiej klasie wytrzymałości wczesnej. Wraz z upływem czasu zaznacza się pozytywny wpływ zastosowanych dodatków mineralnych. Po 7 dniach dojrzewania betony zawierające popioły fluidalne i mikrokrzemionkę osiągają wytrzymałości przewyższające wytrzymałości betonu referencyjnego i ten pozytywny efekt obserwowany jest przy wszystkich dalszych terminach badań. Betony serii D uzyskują wytrzymałości wyższe od referencyjnych, za sprawą postępującej reakcji pucolanowej. Przyjmuje się że prawie cała krzemionka występująca w pyłe krzemionkowym jest aktywna wobec wodorotlenku wapnia powstającego na skutek hydratacji cementu, co wynika z jej amorficznej postaci

oraz wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej. Po 28 dniach dojrzewania przewaga wytrzymałości betonów serii C i D nad betonem bez dodatku wynosi około 15%. Po tym czasie, w przypadku betonów z dodatkiem popiołu fluidalnego również widoczne są efekty reakcji pucolanowej. Popiół fluidalny zawiera aktywne tlenki krzemu i glinu (w ilości około 30%) pochodzące z dehydroksylacji minerałów ilastych występujących w węglach. Wyniki 56 dniowe wskazują, że w przypadku popiołu fluidalnego jego optymalny udział w cemencie jest na poziomie 10%. Dodatek w ilości o połowę mniejszej nie przekłada się w sposób już tak wyraźny na wzrost wytrzymałości na ściskanie betonu [12].

Tabela 7. Właściwości stwardniałych betonów

| Oznaczana cecha | Wiek betonu (dni) | Wyniki badań | | | |
|---|-------------------|--------------|-------|-------|-------|
| Symbol mieszanki | | A | B | C | D |
| Dodatek mineralny | | - | 5% | 10% | 5% |
| Wytrzymałość na ściskanie (MPa) | 1 | 39,5 | 39,8 | 41,2 | 42,3 |
| | 7 | 54,8 | 55,1 | 56,2 | 61,6 |
| | 28 | 60,3 | 62,4 | 68,9 | 69,1 |
| | 56 | 72,5 | 73,8 | 82,3 | 88,7 |
| Nasiąkliwość (%) | 28 | 4,4 | 4,4 | 4,3 | 4,1 |
| Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem (mm) | 56 | 22 | 18 | 16 | 11 |
| Mrozoodporność, średnia ilość złuszczeń (g/m ²) | 56 + 7 cykli | 25,6 | 17,9 | 43,6 | 30,8 |
| | 56 + 28 cykli | 105,1 | 119,2 | 235,3 | 312,8 |
| | 56 + 56 cykli | 189,7 | 180 | 398,2 | 767,9 |

Zastosowanie dodatku mineralnego o właściwościach aktywnych w środowisku hydratyzującego cementu, modyfikuje również pozostałe właściwości stwardniałego betonu. Badanie głębokości penetracji wody pod ciśnieniem 500 kPa, pokazuje, że na skutek wprowadzenia drobno ziarnistego materiału oraz zachodzących z jego udziałem reakcji chemicznych następuje wzrost szczelności matrycy cementowej. Spadek głębokości penetracji w przypadku popiołu fluidalnego jest tym większy, im większy wprowadzono dodatek. W przypadku 10% dodatku popiołu głębokość penetracji zmniejszyła się o około 25%. Zastosowanie pyłu krzemionkowego w ilości 5% powoduje obniżenie głębokości penetracji o połowę. Podobne wnioski da się wyciągnąć na podstawie wyników badań nasiąkliwości; serie z dodatkami mineralnymi cechują się niższą nasiąkliwością. Popiół fluidalny jako dodatek do betonów nieznacznie wpłynął na pogorszenie wyników mrozoodporności. Betony z jego udziałem można jednak zakwalifikować do grupy materiałów o dobrej mrozoodporności oraz o dobrej odporności na środki odladzające.

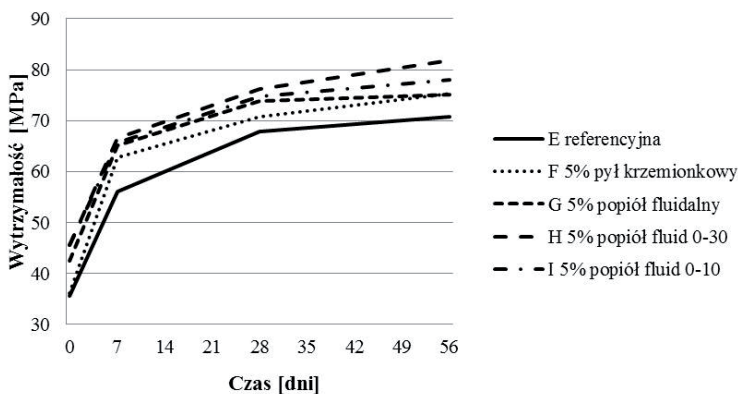
Kolejnym etapem badań nad wykorzystaniem popiołu fluidalnego, do produkcji BWW, była ocena wpływu wydzielonych frakcji popiołu na właściwości świeżej mieszanki betonowej oraz stwardniałego betonu. Etap ten zakładał wykonanie pięciu serii betonów, zawierających 5% dodatku mineralnego w spoiwie cementowym. Oprócz serii referencyjnej (E) oraz serii z dodatkiem pyłu krzemionkowego (F) zastosowano popiół fluidalny w formie wyjściowej (seria G), a także jego frakcje ziarnowe z przedziału 0–30 µm (seria

H) i 0-10 μm (seria I). Składy mieszanek betonowych oraz ich właściwości przedstawiono w tabeli 8. Wszystkie mieszanki zostały wykonane przy bardzo niskim współczynniku wodno-cementowym wynoszącym 0,35. Jego uzyskanie wymagało zastosowania zwiększonej ilości superplastyfikatora (na poziomie 1,3% masy cementu). Zwiększony został również udział cementu w celu zapewnienia odpowiedniego udziału frakcji drobnej. Z mieszanek o składach od E do I zaformowano kostki sześcienne, a następnie po przewidzianym okresie dojrzewania, oznaczono wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość oraz głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.

Tabela 8. Skład betonów zawierających frakcje popiołowe

| Receptury mieszanek betonowych/cechy świeżej mieszanki | Skład betonów (kg/m^3) | | | | |
|--|--|------------|------------|------------|------------|
| | E | F | G | H | I |
| Symbol mieszanki | | | | | |
| CEM I 42,5 R | 430 | 430 | 430 | 430 | 430 |
| Dodatek mineralny | - | 21,5 | 21,5 | 21,5 | 21,5 |
| Woda | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Superplastyfikator (% masy cementu) | 5,6 (1,3%) | 5,6 (1,3%) | 5,6 (1,3%) | 5,6 (1,3%) | 5,6 (1,3%) |
| Piasek (0–2 mm) | 593 | 593 | 593 | 593 | 593 |
| Kruszywo (2–16 mm) | 1246 | 1246 | 1246 | 1246 | 1246 |
| Zawartość powietrza (%) | 3,6 | 2,8 | 3,5 | 2,8 | 2,6 |
| Gęstość mieszanki betonowej (kg/m^3) | 2410 | 2400 | 2400 | 2360 | 2410 |
| Klasa konsystencji | F2 | F4 | F1 | F2 | F3 |
| W/C | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,35 |

Zastosowanie zwiększonej ilości cementu w projektowanych składach mieszanek oraz dodatkowe wprowadzenie drobnoziarnistego dodatku mineralnego przełożyło się na poprawę ciekłości badanych mieszanek. Wyniki badania konsystencji metodą opadu stożka, w przypadku mieszanki zawierającej pył krzemionkowy oraz najdrobniejszą frakcję popiołu fluidalnego, uzyskały bardzo duże wartości, co spowodowało zmianę sposobu badania na metodę stolika rozplywu. Metoda ta jest przeznaczona dla mieszanek o konsystencji ciekłej. Oznaczenie klas konsystencji sporządzonych mieszanek zawierało się pomiędzy F1 a F4. Najwyższy stopień ciekłości uzyskała mieszanka z dodatkiem pyłu krzemionkowego, który wprowadził do mieszanki bardzo drobne ziarna. Przy ocenie konsystencji, porównać należy ze sobą mieszanki G, H oraz I. Widać wyraźnie że separacja popiołu eliminuje niepożądane zjawisko wysokiej wodożądności popiołu fluidalnego. Im drobniejszy dodatek zastosowano, tym wyższy stopień ciekłości uzyskiwała mieszanka. Duża ilość najdrobniejszych frakcji przekłada się również na stopień napowietrzenia. Wszystkie mieszanki z serii E do I mają zawartość powietrza na poziomie o połowę niższym niż mieszanki A do E. Dodatek popiołu nie separowanego nie wpływa w sposób znaczący na parametr napowietrzenia względem mieszanki referencyjnej. Zastosowanie popiołów poddanych frakcjonowaniu przekłada się na spadek napowietrzenia, co jest zgodne z oczekiwaniem, gdyż najdrobniejsze frakcje dodatku wchodzi między ziarna cementu oraz do wnętrza pęcherzyków powietrznych.



Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie betonów serii E–I

Wyniki wytrzymałości na ściskanie betonów przedstawiono na rysunku 3 i w tabeli 9. Pokazują one korzystny wpływ na ten parametr dodatku popiołu fluidalnego i jego frakcji wprowadzonych do spoiwa cementowego. Począwszy od pierwszego dnia hydratacji betony z dodatkami przewyższają wytrzymałością beton referencyjny. Co warto podkreślić, betony zawierające popiół fluidalny osiągają wyższą wytrzymałość niż beton z dodatkiem pyłu krzemionkowego. Wyraźnie widoczny jest również wpływ separacji popiołu. Wyselekcjonowane partie popiołu w większym stopniu wpływają na wzrost wytrzymałości betonu niż popiół wyjściowy. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla frakcji 0–30 μm , której dodatek powoduje wzrost wytrzymałości w stosunku do betonu referencyjnego o 15% we wszystkich terminach badania.

Tabela 9. Właściwości stwardniałych betonów serii E–I

| Oznaczana cecha | Wiek betonu (dni) | Wyniki badań | | | | |
|---|-------------------|--------------|------|------|------|------|
| | | E | F | G | H | I |
| Symbol mieszanki | | - | 5% | 5% | 5% | 5% |
| Dodatek mineralny | | - | 5% | 5% | 5% | 5% |
| Wytrzymałość na ściskanie (MPa) | 1 | 35,6 | 36,1 | 42,5 | 45,6 | 45,5 |
| | 7 | 56 | 62,7 | 65,2 | 66,6 | 65,7 |
| | 28 | 67,8 | 70,8 | 73,8 | 76,2 | 74,8 |
| | 56 | 70,8 | 75,3 | 75,1 | 81,8 | 78 |
| Nasiąkliwość (%) | 28 | 4,2 | 3,9 | 4,2 | 4,1 | 4,1 |
| Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem (mm) | 56 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 |

Badania nasiąkliwości kostek betonowych kształtują się na porównywalnym poziomie (około 4%) dla wszystkich mieszanek od E do I, co jest zbliżone z wynikami uzyskanymi dla serii A–D. Wyraźne różnice widać natomiast w wynikach głębokości penetracji wody pod ciśnieniem. Wprowadzenie większej ilości drobnoziarnistego materiału skutkuje doszczelnieniem mikrostruktury, co przekłada się na niższą o połowę wartość głębokości wniknięcia wody w przypadku próbek serii E do I. Wpływ frakcjonowania popiołów nie

przekłada się w sposób jednoznaczny na poprawę szczelności, jednak można zauważyć, że w przypadku dodatku najdrobniejszej frakcji woda wniknęła do wnętrza kostki na najmniejszą głębokość.

3. Badanie możliwości częściowego zastąpienia konwencjonalnego popiołu lotnego przez popiół fluidalny w betonach towarowych

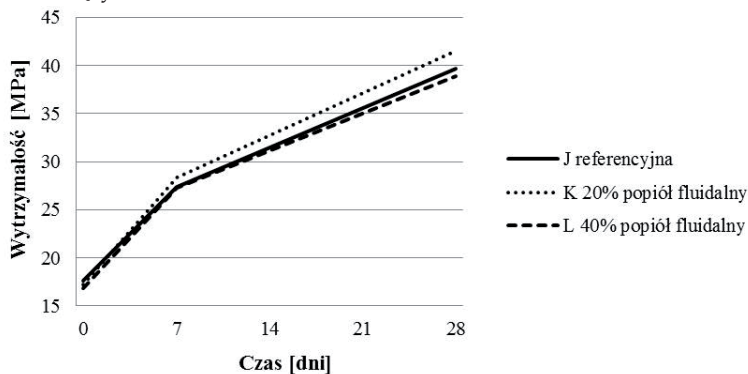
Trzecim etapem badań było określenie możliwości wprowadzenia popiołu fluidalnego do mieszanki betonowej w miejsce części popiołu konwencjonalnego. Na podstawie przedstawionych w rozdziale 2 wyników badań, stwierdzono niekorzystny wpływ dodatku popiołu fluidalnego na konsystencje mieszanki betonowej. Stąd też, uzyskiwanie konsystencji mieszanki betonowej z dodatkiem popiołu fluidalnego zbliżonej od konsystencji mieszanki referencyjnej wymagało użycia zwiększonej ilości superplastyfikatora. Ponieważ przekłada się to na zwiększenie kosztów produkcji, utrata ciekłości mieszanki betonowej miała być kompensowana nie przez zwiększenie ilości domieszki plastyfikatora, a przez efekt upłynniania występujący w przypadku użycia popiołu konwencjonalnego. Wykonano trzy serie betonów (J, K, L) o takim samym udziale popiołu w 1 metrze sześciennym mieszanki, jednak w przypadku mieszanek o symbolach K i L zastąpiono 20 i 40% masy popiołu konwencjonalnego popiołem fluidalnym. Składy i wyniki badań świeżych mieszanek betonowych oraz stwardniałych betonów przedstawiono w tabeli 10 i 11 oraz na rysunku 4.

Tabela 10. Skład badanych betonów

| Receptury mieszanek betonowych/cechy świeżej mieszanki | Skład betonów (kg/m ³) | | |
|--|------------------------------------|------------|------------|
| | J | K | L |
| Symbol mieszanki | | | |
| CEM I 42,5 R | 230 | 230 | 230 |
| Popiół konwencjonalny | 90 | 72 | 54 |
| Popiół fluidalny | - | 18 | 36 |
| Woda | 180 | 180 | 180 |
| Plastyfikator (% masy cementu) | 2,1 (0,9%) | 2,2 (1,0%) | 2,3 (1,0%) |
| Piasek (0-2 mm) | 882 | 882 | 882 |
| Kruszywo (2-16 mm) | 918 | 918 | 918 |
| Gęstość mieszanki betonowej (kg/m ³) | 2300 | 2302 | 2310 |
| Klasa konsystencji | S3 | S3 | S3 |
| W/C | 0,56 | 0,56 | 0,56 |

Do oceny wpływu zamiany popiołu konwencjonalnego popiołem fluidalnym użyto mieszanki betonowej o współczynniku w/c równym 0,56. Klasa konsystencji, dla tak zestawionej mieszanki zbadana przy użyciu metody opadu stożka wynosiła S3. Popiół we wszystkich mieszankach stanowił około 1/3 masy spoiwa. Mieszanki zawierające

dodatek popiołu fluidalnego osiągnęły pierwotnie zakładaną konsystencję przy zachowaniu procentowo stałej wartości dodatku plastyfikatora na poziomie 1% masy cementu. Pozostałe badane parametry świeżej mieszanki betonowej nie różniły się między sobą w sposób znaczący.



Rys. 4. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonów serii J do L

Wyniki badań wytrzymałości próbek betonowych otrzymane w czasie ich dojrzewania pokazują, że wprowadzenie popiołu fluidalnego do składu betonu w miejsce popiołu konwencjonalnego nie powoduje istotnych zmian w jego parametrach mechanicznych. W przypadku zastąpienia 20% popiołu konwencjonalnego popiołem fluidalnym zaobserwowano nawet około 5% wzrost wytrzymałości na ściskanie. Wyniki badań nasiąkliwości prezentowane w tabeli 11 wskazują na niewielki spadek wartości tego parametru przy wprowadzeniu do składu betonu popiołu fluidalnego. Wprowadzenie popiołu fluidalnego skutkuje podwyższeniem szczelności, a doszczelnienie mikrostruktury jest w tym przypadku proporcjonalne do ilości wprowadzonego dodatku. W przypadku betonów serii J–L parametr nasiąkliwości jest stosunkowo wysoki, co w głównej mierze wynika z zastosowania wysokiego w/c , przyjętego przy projektowania mieszank betonowych.

Tabela 11. Właściwości stwardniałych betonów

| Oznaczana cecha | Wiek betonu (dni) | Wyniki badań | | |
|---------------------------------|-------------------|--------------|------|------|
| Symbol mieszanki | | J | K | L |
| Popiół fluidalny | | - | 20% | 40% |
| Wytrzymałość na ściskanie (MPa) | 1 | 17,6 | 17,2 | 16,8 |
| | 7 | 27,4 | 28,4 | 27,3 |
| | 28 | 39,7 | 41,5 | 38,9 |
| Nasiąkliwość (%) | 28 | 6,4 | 6,3 | 6,2 |

4. Podsumowanie

Przez ostatnie 20 lat, sytuacja na rynku ubocznych produktów spalania (UPS) uległa w Polsce radykalnej zmianie. Budowa instalacji odsiarczania spalin, a jednocześnie częściowe zastępowanie tradycyjnych kotłów pyłowych przez kotły fluidalne wpłynęły na ograniczenie podaży konwencjonalnych popiołów lotnych, przy jednoczesnym pojawieniu się na rynku nowych rodzajów UPS, w tym przede wszystkim pochodzących z kotłów fluidalnych popiołów lotnych i odpadów dennych. Obecnie, w okresach wiosenno-letnich obserwuje się deficyt tradycyjnie wykorzystywanych w przemysłach cementowym i betonowym popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego. Stosowane, co prawda od niedawna w mniejszym stopniu, techniki współspalania węgla i paliw alternatywnych dodatkowo komplikują sytuację, ponieważ otrzymywany w takim przypadku popiół lotny charakteryzuje się gorszymi parametrami jako dodatek do cementu i betonu. Tymczasem, wykorzystanie UPS z kotłów fluidalnych w przemyśle cementowym, a zwłaszcza betonowym, jest ciągle niewielkie.

Przedstawione wyniki badań pokazują, że popiół fluidalny z powodzeniem może częściowo zastępować konwencjonalny popiół lotny w betonach towarowych. Co więcej, popiół fluidalny może zastępować w roli dodatku uszlachetniającego do betonów BWW tak kosztowne materiały jak metakaolinit i pył krzemionkowy. Dodatkowe, korzystne efekty można w tym wypadku uzyskać poprzez separację popiołu fluidalnego i zastosowanie do składu mieszanek BWW określonych jego frakcji.

Literatura

- [1] S. Jarema-Suchorowska, „Możliwości zagospodarowania produktów spalania fluidalnego”, seminarium Łódź, 22 lutego 2002
- [2] W. Nocuń-Wczelik, „Pył krzemionkowy”, Polski Cement 2005
- [3] Norma PN-EN 206-1:2003 „Beton część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”
- [4] J. Jasiczak, A. Wdowska, T. Rudnicki, „Betony ultrawysokowartościowe”, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008
- [5] J. Pyssa, „Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych”, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2005 (tom 21), Nr 3.
- [6] W. Roszczyński (jr), W. Roszczyński, J. Kabała, B. Brzozowski, „Wpływ selektywnego odbioru i separacji ziarnowej popiołów fluidalnych z Elektrowni Turów na wartość tych popiołów jako dodatków do cementu”, XVIII Konferencja „Popioły z Energetyki”, Zakopane 2011.
- [7] J. Kabała, B. Brzozowski, W. Roszczyński, J. Małolepszy, „Własności i zastosowanie uboczny produktów spalania węgla w kotłach fluidalnych”, XIII Konferencja „Popioły z Energetyki”, Kraków 2006.
- [8] American Society for Testing Materials ASTM C 379-56 „Standard Specification for Fly Ash and other Pozzolans for Use in Cement and Concrete”, Washington 1956.
- [9] J. Forest, E. Demoulian, „Evaluation of the activity of fly ashes and pozzolans”, Revue Materiaux Construction, 1963 (Vol.57), str 312–317.
- [10] W. Roszczyński, K. Gustaw, „Activity of fly ashes used as a pozzolanic admixture to cement”, 8th International Symposium on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro 1986, Vol. 4, str. 257–262.
- [11] Polska Norma PN-EN 450-1, „Popiół lotny do betonu. Część 1. Definicje specyfikacje i kryteria zgodności”, PKN, Warszawa 2006.
- [12] W. Roszczyński, W. Roszczyński (jr), J. Małolepszy, P. Stępień, Ł. Kotwica, „Beton wysokowartościowy”, Zgłoszenie Patentowe Nr 403936, Warszawa 2014.