
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 12

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

MAREK GAWLICKI*
WOJCIECH WONS**

Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych z kotłów fluidalnych i ich wpływ na wybrane cechy użytkowe mieszanek drogowych

Słowa kluczowe: popioły lotne z kotłów fluidalnych, materiały do budowy dróg, stabilizacja gruntu.

Znaczne różnice składu chemicznego, fazowego i morfologii popiołów lotnych z kotłów pyłowych i popiołów lotnych z kotłów fluidalnych powodują, że zagospodarowanie tych ostatnich w przemyśle materiałów budowlanych jest bardzo utrudnione. Inaczej jest w drogownictwie, w którym popioły lotne z kotłów fluidalnych mogą z powodzeniem zastępować popioły konwencjonalne. Badania wykazały, że popioły lotne z kotłów fluidalnych stanowią wartościowy składnik mieszanek popiołowo-spoiwowych, które mogą być użyte do ulepszania i stabilizacji gruntów spoistych.

1. Wprowadzenie

Popioły lotne stanowią zróżnicowaną grupę ubocznych produktów spalania (UPS), których właściwości są kształtowane głównie przez rodzaj i skład paliw oraz warunki ich przygotowania i spalania, a także sposoby odsiarczania spalin [1]. Znaczący wpływ na zagospodarowanie popiołów wywiera sukcesywne wprowadzanie kotłów fluidalnych. Popioły z tego typu kotłów różnią się znacznie od popiołów lotnych z kotłów pyłowych [2–4]. W tabeli 1 podano składy chemiczne popiołu z kotła fluidalnego stanowiącego przedmiot badań oraz wyniki analiz popiołów z węgla kamiennego (popiół krzemionkowy) i węgla brunatnego (popiół wapienny), uzyskanych w konwencjonalnych kotłach pyłowych. Należy zaznaczyć, że w kotle pyłowym, w którym spalano węgiel kamienny, spalana była również biomasa leśna w ilości zapewniającej ok. 10% całkowitej

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

** Dr inż., Akademia Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

energii wytwarzanej w kotle. Analizy chemiczne popiołów wykonano zgodnie z procedurami normy PN-EN 196-2: 2006 [4], zaś oznaczania wolnego tlenku wapnia CaO_w przeprowadzono metodą ekstrakcyjną, tak jak opisano to w normie PN-EN 451-1: 2004 [5].

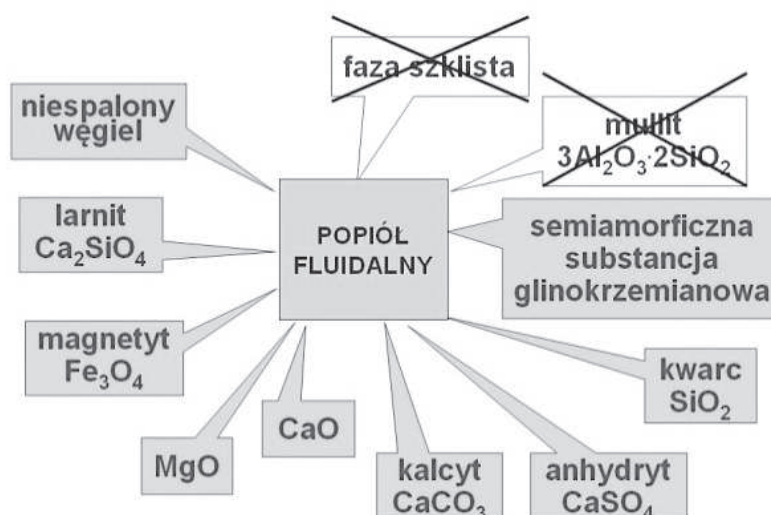
T a b e l a 1

Skład chemiczny popiołów lotnych

Oznaczany składnik	Zawartość poszczególnych składników [% m/m]		
	popiół krzemionkowy z kotła pyłowego	popiół wapienny z kotła pyłowego	popiół z kotła fluidalnego
Strata prażenia	1,62	0,78	5,72
SiO_2	51,28	50,75	38,34
Fe_2O_3	7,95	5,97	7,86
Al_2O_3	24,95	6,09	19,91
TiO_2	1,21	0,53	0,88
CaO_c	3,80	24,76	12,30
MgO	2,33	3,57	2,62
SO_3	1,00	6,18	7,51
Na_2O	2,12	0,11	2,06
K_2O	2,51	0,46	1,75
Cl ⁻	0,23	0,20	0,21
CaO_w	0,20	6,14	3,49

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Odmienne warunki pracy kotłów fluidalnych (relatywnie niska temperatura złoża fluidalnego, ok. 850°C i zintegrowanie procesu spalania paliwa z odsiarczaniem spalin) i kotłów pyłowych są przyczyną znacznych różnic składów fazowych popiołów oraz morfologii ich ziaren. Głównymi składnikami popiołów konwencjonalnych są szkliwo, mullit oraz β -kwarc. Wśród ziaren tych popiołów dominują formy sferyczne. Popioły z kotłów fluidalnych, poza kwarcem, pozbawione są wymienionych wyżej składników (ryc. 1), a ich ziarna mają nieregularne kształty [2–4].



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Skład fazowy popiołów lotnych z kotłów fluidalnych

Charakterystyczną cechą popiołów z kotłów fluidalnych jest ich duża wodożądność, której konsekwencją, w przypadku użycia popiołów jako składnika spoiw lub dodatku do zapraw i betonów, są: większy skurcz, wzrost porowatości stwardniałego zaczynu, obniżenie wytrzymałości mechanicznej oraz gorsza mrozoodporność. Negatywnym skutkiem dużej powierzchni właściwej omawianych popiołów jest wzrost zużycia domieszek wprowadzanych do mieszanek betonowych w celu nadania im pożądanych cech roboczych, a wykonanym z nich wyrobom założonych cech użytkowych. W określonych przypadkach zużycie domieszek uplastyczniających i napowietrzających może wzrosnąć nawet kilkakrotnie, co zwiększa koszty wytwarzania betonów i zapraw [3].

Problemy związane z trwałością wyrobów stwarzać może obecność w popiele nadmiernych ilości siarczanu (VI) wapnia, który jest jednym z substratów reakcji tworzenia ettringitu – uwodnionego siarczanoglinianu wapnia $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Rozrost kryształów ettringitu, w późnym okresie twardnienia, obniża wytrzymałość, a w określonych warunkach może doprowadzić do spękania materiałów o zwartej mikrostrukturze i zniszczenia wyrobu [7].

Omawiając niepożądane, z punktu widzenia wykorzystania w betonach, składniki popiołów z kotłów fluidalnych, należy zwrócić uwagę również na niezwiązany tlenek wapnia, którego egzotermiczna reakcja z wodą powoduje wzrost ciepła hydratacji mieszanek zawierających omawiane popioły i generuje naprężenia.

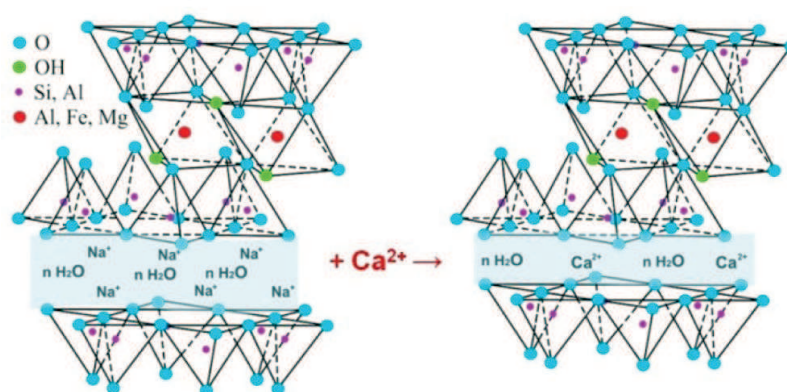
Popioły lotne z kotłów fluidalnych nie stanowią ani przedmiotu normy PN-EN 197-1: 2012 definiującej i klasyfikującej cementy oraz składniki cementów powszechnego użytku [8], ani też norm określających dodatki do betonu. Nie oznacza to jednak, że popioły te nie mogą być wykorzystane w innych dziedzi-

nach niż produkcja cementów powszechnego użytku, betonów konstrukcyjnych oraz zapraw budowlanych. Popioły z kotłów fluidalnych mogą być zagospodarowane w różnoraki sposób w drogownictwie, głównie jako [1, 9]:

- substytut części cementów powszechnego użytku,
- materiał uzupełniający drobne frakcje kruszywa w podbudowach drogowych,
- składnik hydraulicznych spoiw drogowych stosowanych do ulepszania gruntów.

Jednym z podstawowych czynników warunkujących trwałość drogi jest odpowiednia nośność gruntów, na których posadowione są kolejne warstwy konstrukcji drogowej. Bardzo często zdarza się, że grunty piaszczyste nie spełniają tego warunku z powodu zbyt małego zagęszczenia i dużej jamistości, zaś grunty spoiste wykazują skłonność do pęcznienia i tracą spójność po wchłonięciu wody. W obydwóch przypadkach grunty należy wymienić na grunty o większej nośności lub je ulepszyć, np. poprzez wymieszanie z dodatkiem odpowiednich spoiw [10–11]. Do stabilizacji gruntów piaszczystych stosowane są najczęściej cementy powszechnego użytku. W przypadku gruntów spoistych używane jest mielone wapno palone lub hydratyzowane. O przydatności wapna decydują takie cechy, jak [12–14]:

- właściwości osuszające,
- zdolność wchłaniania wody,
- właściwości wiążące,
- zapewnienie wymiany jonowej w przestrzeniach międzypakietowych minerałów ilastych i towarzyszące temu ograniczenie pęcznienia (ryc. 2).



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Schemat wymiany jonowej w przestrzeniach międzypakietowych minerałów ilastych

Popiół z kotłów fluidalnych może być użyty jako zamienniki części wapna. Zawartość CaO w popiele jest co prawda niewystarczająca dla zapewnienia

odpowiednio dużej wymiany jonowej, jednak następuje również uruchomienie reakcji pucolanowej w popiele, co korzystnie wpływa na właściwości użytkowe gruntu. Zwiększenie aktywności popiołu z kotłów fluidalnych w omawianym środowisku można osiągnąć przez wprowadzenie do gruntu wraz z popiołem niewielkich ilości cementu portlandzkiego.

W artykule omówiono różnice właściwości fizykochemicznych popiołów z kotłów pyłowych i popiołów z kotłów fluidalnych oraz określono wpływ popiołu lotnego z kotła fluidalnego użytego jako składnik hydraulicznych spoiw drogowych na właściwości gruntu spoistego.

2. Wyniki badań

Do badań użyte zostało wapno hydratyzowane oraz pięć mieszanek spoiwowych o składach podanych w tabeli 2.

T a b e l a 2

Skład mieszanek spoiwowych użytych do ulepszania gruntu spoistego

Oznaczenie spoiwa	Udział składnika w spoiwie [% m/m]			
	wapno hydratyzowane	popiół z kotła fluidalnego	popiół krzemionkowy z kotła pyłowego	cement CEM I 42,5R
W100	100	–	–	–
W30F70	30	70	–	–
W30P70	30	–	70	–
W15C15F70	15	70	–	15
W15C15P70	15	–	70	15
C30F70	–	70	–	30

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Parametry gruntu spoistego stanowiącego przedmiot badań były następujące:

- granica plastyczności – $w_p = 19,9\%$,
- granica płynności oznaczona przy użyciu aparatu Casagrande'a – $w_L = 25,0\%$,
- wskaźnik plastyczności – $I_p = w_L - w_p = 5,1\%$,
- wilgotność optymalna – $12,8\%$,
- maksymalna gęstość szkieletu gruntowego – $\rho_{\max} = 1730 \text{ kg/m}^3$,
- wskaźnik nośności bezpośredniej IPI – $21,3\%$ w stosunku do wzorca,
- wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach – $< 0,2 \text{ MPa}$ („ugięcie plastyczne”).

Mieszanki spoiwowe wprowadzono do badanego gruntu w ilościach 3 i 6%. W dwóch przypadkach mieszanki spoiwowe dodano do gruntu również w ilości 10%. Materiał homogenizowano na sucho, a następnie oznaczano wybrane cechy użytkowe mieszanin gruntowo-spoiwowych. W tabeli 3 przedstawiono wskaźniki reologiczne mieszanek gruntowo-spoiwowych zawierających spoiwa wymienione w tabeli 2, zaś w tabeli 4 wyniki badań mieszanek gruntowo-spoiwowych wykonanych przy użyciu aparatu Proctora (wilgotność optymalna i maksymalne zagęszczenie szkieletu mieszanki) oraz wyniki oznaczeń nośności bezpośredniej oznaczonej w aparacie IPI. Tabela 5 zawiera wyniki badań wytrzymałości mieszanek gruntowo-spoiwowych na ściskanie po 7 i 28 dniach ich przechowywania w wilgotnym piasku.

T a b e l a 3

Wskaźniki reologiczne stabilizowanego gruntu

Oznaczenie spoiwa wprowadzonego do gruntu	Zawartość spoiwa w gruncie [% m/m]	Granica plastyczności w_p [%]	Granica płynności w_L [%]	Wskaźnik plastyczności I_p [%]
W100	3	20,5	27,8	6,1
	6	23,7	28,8	5,1
W30F70	3	24,2	30,6	6,4
	6	26,1	31,4	5,3
W30P70	3	22,5	28,4	5,9
	6	23,4	29,4	6,0
W15C15F70	3	24,1	30,0	5,9
	6	27,0	31,9	4,9
	10	28,1	33,4	5,3
W15C15P70	3	23,8	29,4	5,6
	6	25,5	30,9	5,5
C30F70	3	22,2	29,0	6,8
	6	24,2	30,7	6,5
	10	26,7	31,8	5,1

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Tabela 4

Wyniki oznaczeń wilgotności optymalnej przy maksymalnym zagęszczeniu oraz wskaźnika nośności bezpośredniej po zagęszczeniu mieszanek gruntowo-spoiwowych

Oznaczenie spoiwa wprowadzonego do gruntu	Zawartość spoiwa w gruncie [% m/m]	Wilgotność optymalna [% m/m]	Maksymalna gęstość szkieletu gruntu [kg/m ³]	Wskaźnik nośności bezpośredniej [%]
W100	3	13,6	1 700	35,5
	6	13,8	1 670	38,5
W30F70	3	13,5	1 680	34,7
	6	14,6	1 650	37,9
W30P70	3	13,2	1 700	29,7
	6	14,0	1 670	30,0
W15C15F70	3	13,4	1 690	34,1
	6	15,6	1 650	36,6
	10	17,5	1 630	39,1
W15C15P70	3	13,2	1 710	32,0
	6	14,8	1 660	34,9
C30F70	3	13,6	1 700	32,8
	6	14,6	1 660	34,9
	10	15,4	1 630	37,0

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 5

Wyniki oznaczeń wytrzymałości na ściskanie próbek gruntowo-spoiwowych

Oznaczenie spoiwa wprowadzonego do gruntu	Zawartość spoiwa w gruncie [% m/m]	Wytrzymałość po 7 dniach [MPa]	Wytrzymałość po 28 dniach [MPa]
W100	3	< 0,20	0,25
	6	0,24	0,40
W30F70	3	0,23	0,30
	6	0,28	0,50
W30P70	3	< 0,20	0,28
	6	0,20	0,32
W15C15F70	3	0,27	0,48
	6	0,30	0,57
	10	0,53	1,01
W15C15P70	3	0,23	0,34
	6	0,23	0,35
C30F70	3	< 0,20	< 0,20
	6	< 0,20	0,26
	10	0,25	0,41

Źródło: Opracowanie własne.

3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność popiołów lotnych z kotłów fluidalnych jako wartościowych składników mieszanek spoiwowych przeznaczonych do ulepszania i stabilizacji gruntów spoistych. Należy jednak podkreślić, że efektywność działania tych popiołów uzależniona jest w znaczącej mierze od udziału pozostałych składników w mieszance popiołowo-spoiwowej (tab. 4–5). Wprowadzenie do badanego gruntu każdej z mieszanek popiołowo-wapiennych, popiołowo-cementowych oraz popiołowo-wapienno-cementowych wymienionych w tabeli 3 spowodowało podwyższenie granicy plastyczności i granicy płynności – wzrosła zawartość wody, którą może przyjąć grunt bez utraty spójności. Zmiany te zaznaczyły się szczególnie w próbkach gruntu, do których wprowadzono mieszanki spoiwowe zawierające popiół fluidalny. Każda z użytych mieszanek spoiwowych, niezależnie, czy wprowadzono ją do gruntu w ilości 3% czy 6%, zwiększyła nośność gruntu bezpośrednio po jego zagęszczeniu oraz zwiększyła wilgotność optymalną gruntu, obniżając przy tym maksymalną gęstość szkieletu gruntowego. Wzrost dodatku mieszanki spoiwowej do gruntu intensyfikował te oddziaływania. Mieszanki spoiwowe zawierające popiół fluidalny bardziej niż pozostałe mieszanki podwyższyły wilgotność optymalną gruntów oraz obniżyły maksymalną gęstość szkieletu gruntowego. Natomiast wapno hydratyzowane w nieco większym stopniu poprawiło wskaźnik nośności mieszanek gruntowo-spoiwowych bezpośrednio po ich zagęszczeniu. Najbardziej efektywną mieszanką spoiwową okazała się mieszanka W15C15F70, której już 3% dodatek pozwolił na uzyskanie zadowalającej nośności mieszanki gruntowo-spoiwowej. Przy udziale 6% i 10% tej mieszanki w gruncie uzyskano materiał, który można zakwalifikować jako stabilizację drogową (wytrzymałość na ściskanie $> 0,5$ MPa po 28 dniach dojrzewania).

Mieszanki spoiwowe zawierające popioły lotne z kotłów fluidalnych zapewniają znacznie lepsze właściwości gruntów spoistych niż mieszanki spoiwowe, które zawierają takie same ilości popiołów krzemionkowych. O przewadze popiołów z kotłów fluidalnych nad popiołami z kotłów pyłowych decydują w tym przypadku te cechy, które eliminowały popioły z kotłów fluidalnych jako składniki cementów powszechnego użytku oraz składniki betonów i zapraw – duża wodochłonność popiołów, która powoduje wzrost maksymalnej ilości wody, jaką może wchłonąć mieszanka gruntowo-spoiwowa, zachowując nadal spójność, nieregularne kształty ziaren, które zwiększają siły tarcia wewnętrznego mieszanek gruntowo-spoiwowych, niezwiązany tlenek wapnia, który wiąże wodę, tworząc wodorotlenek wapnia. Bardzo duża porowatość mieszanek gruntowo-spoiwowych eliminuje w znacznym stopniu wpływ czynników generujących w bardziej

zwartych materiałach różnego rodzaju naprężenia, w tym również te, których źródłem jest tworzenie się ettringitu*.

Literatura

- [1] P a c h o w s k i J., *Rozwój technologii powstawania ubocznych produktów elektrowniowych oraz ich charakterystyka i możliwości zastosowań w technologiach budownictwa drogowego*, „Drogi i Mosty” 2002, nr 1, s. 59–99.
- [2] *Mineralne surowce odpadowe*, [red. nauk. R. Ney], Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2009.
- [3] *Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych*, red. A.M. Brandt, PAN, Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Warszawa 2010.
- [4] R a j c z y k K., *Popioły lotne z kotłów fluidalnych i możliwości ich uszlachetniania*, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Opole 2012.
- [5] PN-EN 196-2: 2006 – Metody badania cementu. Część 2: Analiza chemiczna cementu.
- [6] PN-EN 451-1: 2004 – Metoda badania popiołu lotnego. Część 1: Oznaczanie zawartości wolnego tlenku wapnia.
- [7] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu i betonu*, Wyd. Polski Cement–Wyd. Naukowe PWN, Kraków–Warszawa 2010.
- [8] PN-EN 197-1: 2012 – Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [9] G a w l i c k i M., W o n s W., *Popioły lotne z kotłów fluidalnych jako składniki popiołowo-cementowych spoiw drogowych*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2012, nr 8, s. 69–78.
- [10] G l i n i c k a M.J., *Właściwości geotechniczne gruntów spoistych z terenu Białegostoku wzmacnianych cementem lub wapnem*, „Drogi i Mosty” 2006, nr 4, s. 23–40.
- [11] Ć w i ą k a ł a M., K o r z e n i o w s k a J., K r a s z e w s k i C., W i d u c h A., *Stabilizacja gruntów hydraulicznymi spoiwami drogowymi na bazie popiołów lotnych z węgla brunatnego. Road and Bridges*, „Drogi i Mosty” 2012, nr 3, s. 195–214.
- [12] K r a s z e w s k i C., *Kruszywa i grunty związane hydraulicznie w konstrukcjach drogowych*, „Drogownictwo” 2009, nr 3, s. 98–103.
- [13] D r e g e r M., K r a s z e w s k i C., *Popioły lotne i ich zastosowanie w drogownictwie*, „Autostrady” 2007, nr 10, s. 78–87.
- [14] R o l l a J., *Ulepszanie gruntów wbudowywanych w nasyp*, „Drogownictwo” 2001, nr 8.

* Praca została sfinansowana z funduszy przeznaczonych na realizację projektu INITECH ZPB/61/65832/IT2/10.

MAREK GAWLICKI
WOJCIECH WONS

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF FBC FLY ASH AND ITS
INFLUENCE ON SELECTED PROPERTIES OF ROAD MIXTURES

Keywords: FBC fly ash, materials for roads constructions, soil stabilization.

Significant differences, as the chemical composition, phase composition and grains morphology between the conventional fly ash and FBC fly ash are concerned, cause the difficulties of FBC fly ash application in the production of building materials. However, in the road construction the FBC fly ash can effectively replace the conventional PFA materials. The studies prove that the FBC fly ash can be implemented as a valuable component of ash-binder mixtures, potentially used in stabilization and modification of cohesive soil.