
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

KRYSTYNA RAJCZYK*
ELŻBIETA GIERGICZNY**
MAREK SZOTA***

Ocena możliwości wykorzystania w drogownictwie popiołów nowej generacji powstających ze spalania biomasy

Słowa kluczowe: popioły z procesu współspalania, spoiwa drogowe, biomasa.

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania w drogownictwie popiołów lotnych powstających ze spalania biomasy drzewnej w kotłach fluidalnych (popioły PO i PP). Przeprowadzono badania składu chemicznego i mineralnego oraz analizę uziarnienia tych popiołów. Poprzez badania wymywalności metali ciężkich i innych zanieczyszczeń oraz promieniotwórczości naturalnej scharakteryzowano te popioły pod względem wpływu na środowisko. Dla określenia przydatności popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych dla drogownictwa opracowano mieszanki spoiwowe zawierające oprócz badanych popiołów PO i PP dodatkowo popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (popiół PK) oraz odseparowane frakcje ziarnowe tego popiołu $< 30 \mu\text{m}$ (PK30) i $30\text{--}100 \mu\text{m}$ (PK30–100). Celem tego było sprawdzenie oddziaływania mieszanin zawierających popioły PK i ich frakcje z popiołami PO i PP. Dla opracowanych mieszanek przeprowadzono badania wytrzymałościowe, czasu wiązania oraz stałości objętości, a w oparciu o wyniki tych analiz wyłoniono optymalne receptury mieszanek.

1. Wprowadzenie

W związku wymaganiami Unii Europejskiej dotyczącymi ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i ochrony zasobów, Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z 30 maja 2003 r. (Dz.U. z 2003 r. nr 104, poz.

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

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

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

971) wprowadziło obowiązek zakupu energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii oraz energii elektrycznej wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła, elektrownie i elektrociepłownie zaczęły stosować lub stosują współspalanie węgla z innymi materiałami palnymi [1].

Popioły lotne powstałe w wyniku współspalania nie tylko muszą spełniać wymagania zapewniające jakość techniczną produktów uzyskanych z ich udziałem, lecz także nie mogą wpływać negatywnie na środowisko. Spalonym paliwem obok węgla jest głównie biomasa drzewna (w postaci trocin, zrębków, pyłu) i biogaz, ale również klasyfikowane jako biomasa odpady z produkcji zwierzęcej i roślinnej (takie jak wytloki z rzepaku, wytloki z produkcji kawy zbożowej i mączka zwierzęca). Należy pamiętać, że podstawowym źródłem biomasy rolniczej dla sektora energetycznego są rośliny uprawiane na plantacjach trwałych (wieloletnich). W tej grupie roślin w Polsce dominuje wierzba energetyczna (780 plantacji) o łącznej powierzchni 6480 ha, co stanowi 95% powierzchni trwałych plantacji roślin. Istnieją w krajowej energetyce zawodowej elektrownie i elektrociepłownie, które inwestują w budowę lub rozbudowę bloków energetycznych do spalania 100% biomasy [2]. Należą do nich między innymi: Elektrownia „Połaniec”, Elektrownia „Ostrołęka”, Elektrociepłownia „Dalkia Poznań” i Elektrociepłownia „Dalkia Łódź”.

Z dotychczasowych badań popiołów lotnych wynika, że stosowanie podwyższonych ilości biomasy w procesie współspalania w stosunku do ilości dopuszczalnego jej udziału, określonej odpowiednimi normami, prowadzi do zmiany właściwości popiołów lotnych.

Dodatek znacznego udziału paliw odnawialnych do procesów współspalania z węglem spowodował pogorszenie jakości popiołów pod kątem ich przydatności do zagospodarowania w przemyśle materiałów budowlanych. W zakresie badań chemicznych dostrzega się wpływ stosowania podwyższonych ilości biomasy na zawartość reaktywnego SiO_2 , alkaliów, tlenku wapnia oraz zawartość chlorków. Przy dużej ilości biomasy napotyka się trudności w określeniu zawartości fosforanów. Wzrost udziału biomasy powyżej 50% może wpływać negatywnie na wartość wskaźnika aktywności pucolanowej. Dostrzega się tendencje wzrostu gęstości, może również wzrastać miarkość, przekraczając dopuszczalną normami wartość. Zwraca uwagę to, że nie tylko ilość spalanej biomasy, lecz również jej rodzaj wpływają na jakość otrzymywanych popiołów lotnych [3].

Popioły pochodzące ze spalania biomasy o udziale przewyższającym znacznie dopuszczalną wartość zazwyczaj nie spełniają wymagań normowych dla popiołu jako dodatku do cementu i betonu. Należy zatem szukać innych kierunków ich wykorzystania.

Już od wielu lat nie tylko na zachodzie Europy, ale także w Polsce wykorzystuje się uboczne produkty spalania jako wartościowe materiały dla potrzeb drogownic-

twą. Wciąż jednak w naszym kraju istnieje wiele barier – zarówno mentalnych, społecznych, jak i administracyjnych – utrudniających zagospodarowanie tych produktów. Jedną z przyczyn wpływających negatywnie na wykorzystanie popiołów lotnych z krajowej energetyki zawodowej w drogownictwie był brak dostatecznej wiedzy dotyczącej ich właściwości, oddziaływania na środowisko i zagrożeń związanych z ich stosowaniem oraz brak odpowiednich uregulowań prawnych pozwalających na stosowanie popiołów nowej generacji – popiołów z procesów współspalania oraz popiołów ze spalania węgla w kotłach fluidalnych.

Popioły lotne, zgodnie z wytycznymi polskich norm, mogą mieć szerokie zastosowanie w drogownictwie – od traktowania popiołów jako materiału do budowy nasypów drogowych, poprzez stosowanie jako dodatku ulepszającego, poprawiającego właściwości geotechniczne gruntów, do zastosowań w mieszankach związanych hydraulicznie, tzw. betonach popiołowych. Polskie normy dotyczyły niestety tylko popiołów ze spalania węgla w kotłach pyłowych, tzw. popiołów konwencjonalnych. Nie obejmowały one popiołów fluidalnych i popiołów zawierających produkty odsiarczania spalin. Normy europejskie w zakresie UPS w drogownictwie zostały przygotowane przez Komitet Techniczny CEN/TC 227. Należą do nich: normy europejskie serii 14227-1 do 5 – Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym, które zostały zatwierdzone jako polskie normy. Wymagania techniczne dotyczące mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym dla dróg krajowych zostały opracowane w Instytucie Budowy Dróg i Mostów i wprowadzone Zarządzeniem nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z 19 listopada 2010 r. jako WT-5. Nowa klasyfikacja obejmuje wszystkie rodzaje popiołów pod względem technologii spalania węgla i odsiarczania spalin, nawet te odmiany, które dotychczas nie spełniały wymagań normy PN-S-96035. Popioły fluidalne niezależnie od rodzaju spalanego węgla zakwalifikowane zostały do popiołów wapiennych.

Nowe normy europejskie dotyczące popiołów lotnych wprowadzają nową klasyfikację i zwiększają obszar wykorzystania wszystkich rodzajów popiołów uzyskiwanych obecnie w elektrowniach i elektrociepłowniach. Są dużą szansą dla popiołów fluidalnych i popiołów ze współspalania biomasy oraz popiołów wysokowapniowych ze spalania węgla brunatnego, które dotychczas wykorzystywane są w znikomych ilościach.

Dlatego podjęto temat, którego zadaniem było poznanie właściwości popiołów nowej generacji, powstających przy współudziale, jako paliwa, dużych ilości biomasy i zbadanie możliwości wykorzystania ich w budownictwie drogowym.

Zakres pracy obejmował przygotowanie i wykonanie w warunkach laboratoryjnych badań dwóch rodzajów mieszanek spoiwowych aktywowanych cementem. Spoiwa te, w zależności od cech użytkowych, będą przeznaczone do wykonywania stabilizacji gruntów oraz/lub podbudowy drogowej.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały użyte do badań i ich charakterystyka

Program badawczy pracy zakładał przeprowadzenie badań właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych zawierających biomasę z punktu widzenia wykorzystania ich jako składnika spoiw hydraulicznych lub spoiw do sporządzania mieszanek drogowych. Ważnym aspektem pracy było określenie jakości wytypowanych do badań popiołów, powstających ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych z punktu widzenia ochrony środowiska, w szczególności w zakresie zawartości metali ciężkich oraz promieniotwórczości naturalnej. Zgodnie z założeniami programu badawczego popioły lotne stanowiące materiał badawczy powinny zawierać nie mniej niż 70% popiołu z masy drzewnej.

Do badań udało się pozyskać popioły ze spalania 100% biomasy w kotłach fluidalnych, które oznaczono jako PO i PP.

Do sporządzania mieszanin popiołowych, oprócz popiołów PO i PP, wykorzystano dodatkowo popiół lotny z kotła pyłowego ze spalania węgla brunatnego (PK) oraz wyodrębnione jego frakcje:

- frakcja ziarnowa popiołu lotnego z kotła pyłowego (węgiel brunatny) < 30 μm (PK30),
- frakcja ziarnowa popiołu lotnego z kotła pyłowego (węgiel brunatny) 30–100 μm (PK30–100).

Do badań składu chemicznego badanych popiołów PO i PP wykorzystano metody i procedury badawcze zawarte w normie PN-EN 450-1: 2009.

Tabela 1

Wyniki oznaczeń składu chemicznego dla popiołów PO i PP

Oznaczany składnik	Wynik badań [% masy]	
	PO	PP
Strata prażenia	7,73	16,35
SO ₃	3,40	5,83
Chlorki (Cl)	0,98	5,94
CaO	13,66	31,69
CaO wolny	1,38	4,16
CaO reaktywny	10,36	21,91
SiO ₂ reaktywny	19,34	15,60
SiO ₂	57,92	24,39
Al ₂ O ₃	2,96	4,88
Fe ₂ O ₃	2,05	3,43
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	62,93	32,70

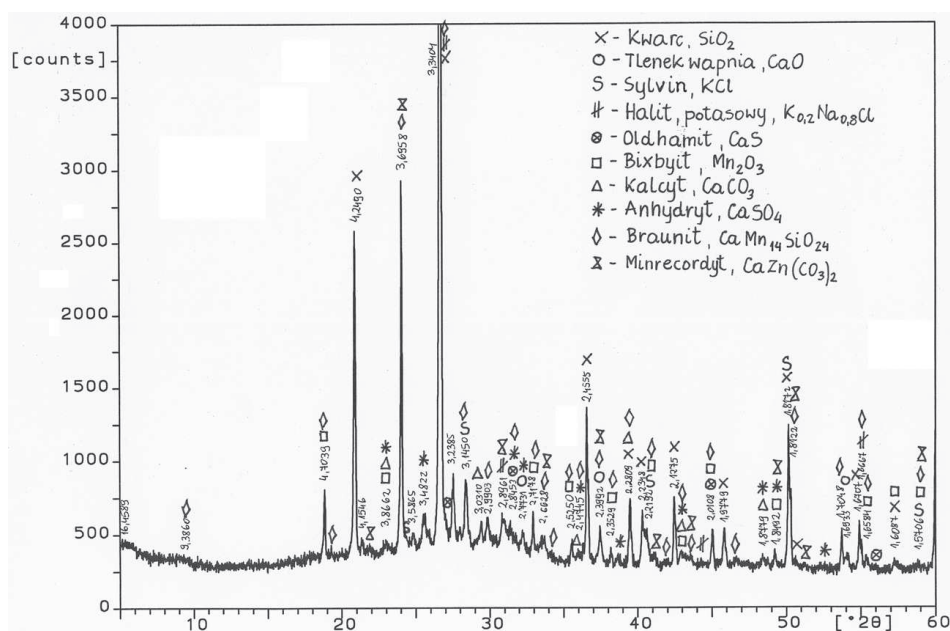
cd. tab. 1

Oznaczany składnik	Wynik badań [% masy]	
	PO	PP
MgO	1,79	3,65
Rozpuszczalne fosforany jako P ₂ O ₅	0,0001 (1 mg/kg)	0,0006 (6 mg/kg)
Na ₂ O	0,94	0,98
K ₂ O	7,70	8,54
Na ₂ O _{eq}	6,01	6,60

Źródło: Opracowanie własne.

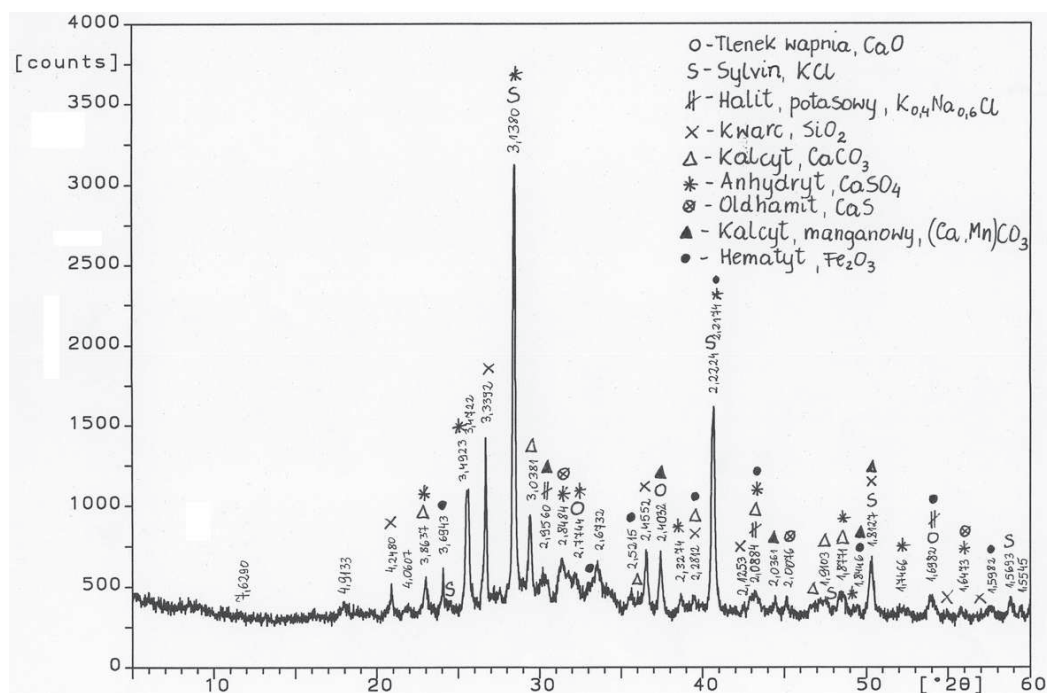
Analizując wyniki badań chemicznych zwrócono uwagę na wysokie straty prażenia, w szczególności w próbce popiołu PP (16,35% masy). Wyjątkowo wysoka jest również zawartość chlorków. W przypadku wykorzystania popiołów lotnych jako dodatku do betonu zawartość chlorków nie powinna być wyższa niż 0,10% masy. W odniesieniu do badanych popiołów oznaczona zawartość była przekroczona kilkukrotnie i wynosiła dla popiołu PO 0,98% masy, a dla popiołu PP 5,94% masy. Również pozostałe właściwości, takie jak zawartość SO₃ i K₂O, świadczą o tym, że badane popioły pod względem składu chemicznego stanowią odmienny materiał od dotychczas stosowanych w przemyśle cementu i betonu. Próbka PP ze względu na wysoką zawartość reaktywnego CaO ma charakter popiołu wapiennego.

Badanie składu mineralnego popiołów PO i PP wykonano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej proszkowej na dyfraktometrze X'Change firmy Philips.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Dyfraktogram próbki popiołu PO

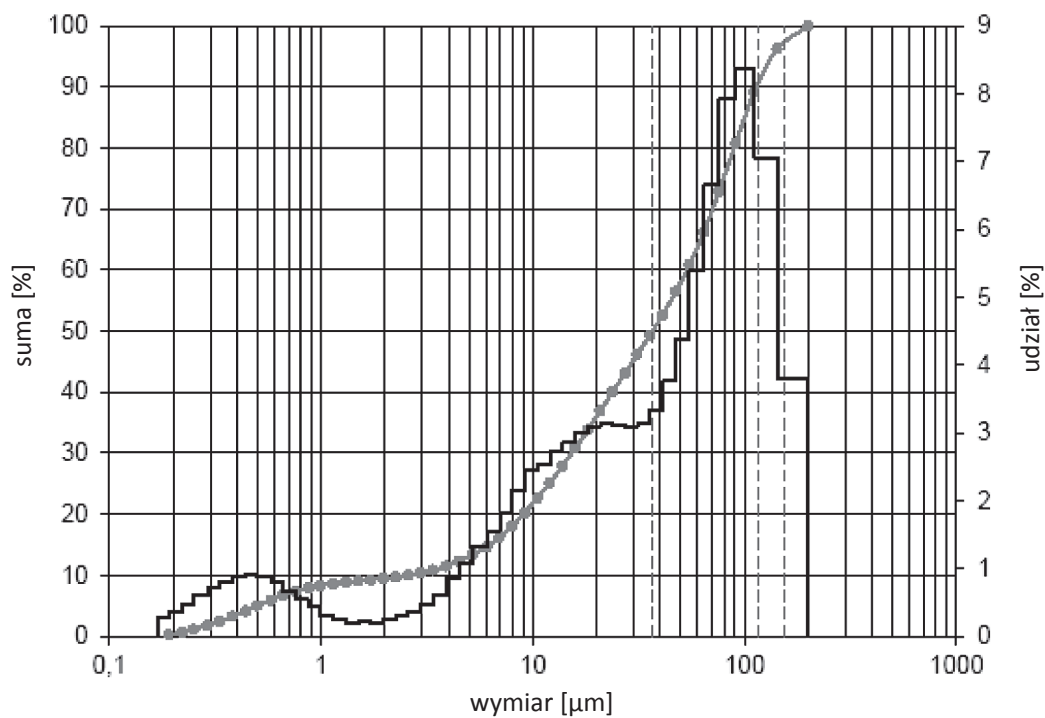


Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Dyfraktogram próbki popiołu PP

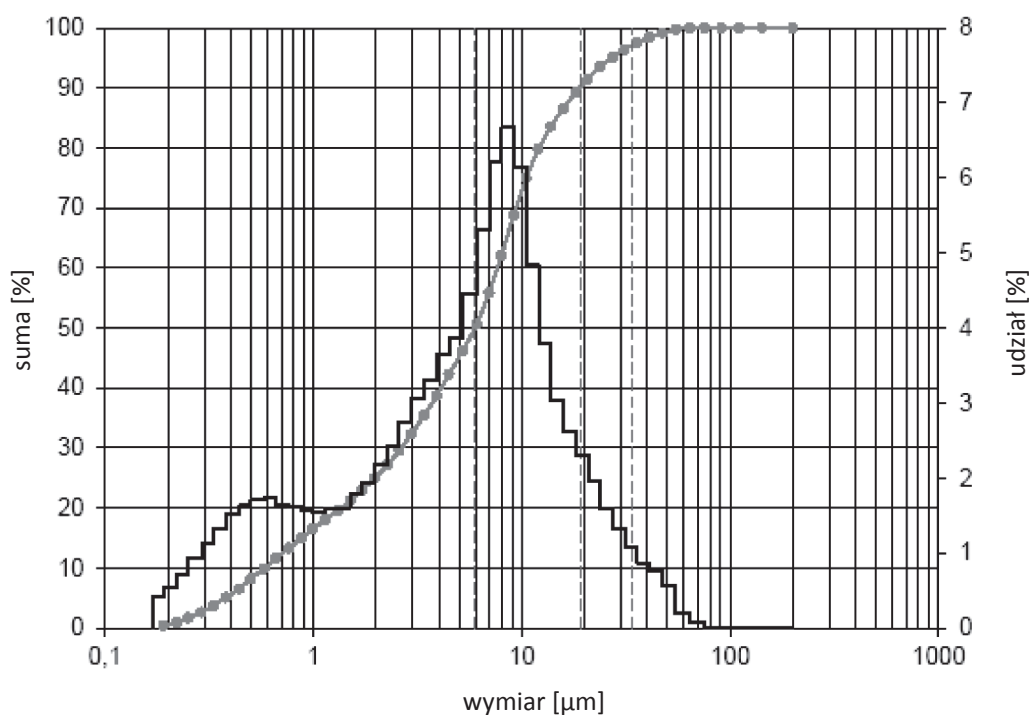
Na podstawie przeprowadzonej analizy dyfraktometrycznej (ryc. 1 i 2) stwierdzono, że w badanych próbkach popiołów występuje przede wszystkim kwarc, tlenek wapnia, anhydryt, kalcyt, halit potasowy oraz sylwin. Wyniki badań dyfraktometrycznych wskazują na to, że pod względem składu mineralnego popiół lotny uzyskany z biomasy drzewnej stanowi odmienny materiał w stosunku do konwencjonalnych popiołów lotnych.

Na rycinach 3 i 4 przedstawiono wyniki badań uziarnienia badanych popiołów. Charakterystykę uziarnienia próbek oznaczono na laserowym analizatorze uziarnienia typu LAU-11. Badane popioły charakteryzują się dużym stopniem rozdrobnienia. Udział ziaren poniżej $60\ \mu\text{m}$ wynosi dla próbki PO 63,84%, a dla próbki PP 99,84%, natomiast poniżej $10\ \mu\text{m}$ dla PO 21,76%, a dla PP 72,73%.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Wyniki badań uziarnienia popiołu PO



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Wyniki badań uziarnienia popiołu PP

2.2. Badania popiołów ze spalania biomasy z punktu widzenia ochrony środowiska

Stężenia metali ciężkich oznaczono przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej. W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczenia metali ciężkich w próbkach popiołów PO i PP.

Tabela 2

Wyniki badań zawartości metali ciężkich w próbkach PO i PP

Oznaczany pierwiastek	Uzyskane wyniki [% s.m.]	
	PO	PP
Cd	0,0050	0,010
Co	0,011	0,016
Cr	0,0075	0,0051
Cu	0,0024	0,011
Mn	0,40	0,86
Ni	0,012	0,019
Pb	0,010	0,017
Tl	0,0075	0,014
Zn	0,062	0,079

Źródło: Opracowanie własne.

Wymywalność metali ciężkich i innych substancji z badanych popiołów lotnych PO i PP przeprowadzono stosując zróżnicowany czas kontaktu próbek z wodą. Stężenia metali oznaczono przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wyniki oznaczeń zawartości metali ciężkich i innych substancji w wyciągu wodnym

Określany parametr	Symbol próbki					
	PO po 6 h	PO po 12 h	PO po 24 h	PP po 6 h	PP po 12 h	PP po 24 h
pH	12,36	12,51	12,42	12,64	12,61	12,66
Cl ⁻ [mg/l]	458,05	759,40	831,73	3 375,12	4 761,34	4 881,88
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	1 915,99	2 901,78	2 393,45	2 113,57	2 953,23	2 654,82
Cd [mg/l]	0,009	0,024	0,026	0,031	0,041	0,045
Co [mg/l]	0,050	0,097	0,072	0,15	0,18	0,18
Cr [mg/l]	0,20	0,26	0,20	0,52	0,87	0,71

cd. tab. 3

Określany parametr	Symbol próbki					
	PO po 6 h	PO po 12 h	PO po 24 h	PP po 6 h	PP po 12 h	PP po 24 h
Cu [mg/l]	< 0,019	0,022	< 0,019	0,034	0,040	0,042
Fe [mg/l]	< 0,045	< 0,045	< 0,045	0,078	0,13	0,12
K [mg/l]	5 366,59	5 483,18	5 994,51	8 302,90	10 699,00	10 426,50
Mn [mg/l]	< 0,024	< 0,024	< 0,024	0,035	0,034	0,033
Ni [mg/l]	0,045	0,065	0,057	0,086	0,11	0,11
Na [mg/l]	83,68	119,53	119,86	251,04	368,56	351,69
Pb [mg/l]	0,10	0,14	0,10	0,24	0,29	0,19
Tl [mg/l]	< 0,098	< 0,098	< 0,098	< 0,098	< 0,098	< 0,098
Zn [mg/l]	0,023	0,034	< 0,010	0,10	0,060	0,061

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Badane popioły wykazują zasadowy charakter, a wykonane z nich wyciągi wodne charakteryzują się wartościami pH ponad 12. Popioły PO i PP odznaczają się wysoką zawartością chlorków, siarczanów, potasu i sodu oraz zwiększoną wymywalnością metali ciężkich. Jednocześnie stwierdzono, że zawartość chlorków w wyciągu wodnym z popiołów PP znacznie przekracza dopuszczalne stężenie według Rozporządzenia Ministra Środowiska z 26 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska.

Badania promieniotwórczości naturalnej przeprowadzono według metodyki podanej w „Poradniku ITB” nr 455 z 2010 r. Wyniki przedstawiono w tabeli 4. Z danych tych wynika, że popiół PP wykazuje przekroczenie wskaźnika f_1 , który wynosi 1,32. Klasyfikuje to ten popiół do drugiej grupy, czyli może być wykorzystywany jako dodatek do produkcji materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego w takich ilościach, aby w gotowym wyrobie wskaźniki aktywności nie przekraczały odpowiednio 1,2 i 240 Bq/kg. Popiół PO, zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w Rozporządzeniu Rady Ministrów z 2 stycznia 2007 r. (Dz.U. z 2007 r. nr 4, poz. 29, par. 3) oraz w „Poradniku ITB” nr 455 z 2010 r., można zaliczyć do pierwszej grupy, czyli z punktu widzenia ochrony radiologicznej może być on stosowany do produkcji materiałów budowlanych wykorzystywanych również w budownictwie drogowym i geotechnice.

T a b e l a 4

Wyniki badań promieniotwórczości naturalnej

Właściwość	Oznaczenie próbki	
	PO	PP
Wskaźnik f_1	$0,79 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,10$
Wskaźnik f_2 [Bq/kg]	$26,54 \pm 6,64$	$37,18 \pm 14,03$

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

2.3. Badanie mieszanek spoiwowych zawierających popioły lotne ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych

W opracowanych recepturach mieszanek spoiwowych, oprócz badanych popiołów PO i PP, uwzględniono dodatkowo popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (PK) i odseparowane frakcje ziarnowe tego popiołu $< 30 \mu\text{m}$ (PK30) oraz z zakresu $30\text{--}100 \mu\text{m}$ (PK30–100). Celem tego było sprawdzenie oddziaływania tych popiołów i ich frakcji w kombinacji z popiołami PO i PP.

W przyjętych recepturach zawartość cementu podana została w odniesieniu do sumy zawartości popiołów. Skład opracowanych mieszanek spoiwowych zobrażowano w tabeli 5.

Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie po 7, 28 i 56 dniach dojrzewania przeprowadzono według normy PN-EN 196-1: 2006. Próbkę przechowywano od momentu zarobienia do chwili badania w warunkach wilgotnościowych powyżej 90%. Wyniki badań wytrzymałościowych zamieszczono w tabeli 6. Najwyższe wytrzymałości osiągnęły zaprawy zawierające frakcje popiołu PK poniżej $30 \mu\text{m}$, zarówno z udziałem popiołu PO i PP.

T a b e l a 5

Skład opracowanych mieszanek spoiwowych

Numer mieszanki	Skład mieszanki
1	PK:PO=4:1+5% CEM I 42,5R
2	PK:PO=4:1+10% CEM I 42,5R
3	PK30:PO=4:1
4	PK30:PO=4:1+5% CEM I 42,5R
5	PK30:PO=4:1+10% CEM I 42,5R
6	PK30-100:PO=4:1
7	PK30-100:PO=4:1+5% CEM I 42,5R
8	PK30-100:PO=4:1+10% CEM I 42,5R
9	PK+5% CEM I 42,5R
10	PK+10% CEM I 42,5R
11	PO+5% CEM I 42,5R

cd. tab. 5

Numer mieszanki	Skład mieszanki
12	PO+10% CEM I 42,5R
13	PK:PP=4:1
14	PK:PP=4:1+5% CEM I 42,5R
15	PK:PP=4:1+10% CEM I 42,5R
16	PK30:PP=4:1+5% CEM I 42,5R
17	PK30:PP=4:1+10% CEM I 42,5R
18	PK30-100:PP=4:1
19	PK30-100:PP=4:1+5% CEM I 42,5R
20	PK30-100:PP=4:1+10% CEM I 42,5R
21	PP+5% CEM I 42,5R
22	PP+10% CEM I 42,5R

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 6

Wyniki badań wytrzymałości zapraw

Numer mieszanki	Skład mieszanki	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po		
		7 dniach	28 dniach	56 dniach
1	PK:PO=4:1+5% CEM I 42,5R	0,6	1,6	4,6
2	PK:PO=4:1+10% CEM I 42,5R	0,9	2,8	4,5
3	PK30:PO=4:1	4,5	17,0	13,5
4	PK30:PO=4:1+5% CEM I 42,5R	5,4	17,8	17,6
5	PK30:PO=4:1+10% CEM I 42,5R	6,4	23,1	25,4
6	PK30-100:PO=4:1	0,6	1,1	1,1
7	PK30-100:PO=4:1+5% CEM I 42,5R	0,9	2,9	4,6
8	PK30-100:PO=4:1+10% CEM I 42,5R	1,3	6,0	7,9
9	PK+5% CEM I 42,5R	0,6	2,4	4,6
10	PK+10% CEM I 42,5R	0,9	3,1	5,8
11	PO+5% CEM I 42,5R	0,5	1,7	2,2
12	PO+10% CEM I 42,5R	0,8	2,0	3,3
13	PK:PP=4:1	0,8	3,3	6,1
14	PK:PP=4:1+5% CEM I 42,5R	0,9	5,6	8,3
15	PK:PP=4:1+10% CEM I 42,5R	1,5	7,2	9,8
16	PK30:PP=4:1+5% CEM I 42,5R	9,6	23,2	33,5
17	PK30:PP=4:1+10% CEM I 42,5R	10,4	27,7	36,1
18	PK30-100:PP=4:1	0,9	5,3	7,9
19	PK30-100:PP=4:1+5% CEM I 42,5R	1,6	6,5	10,3
20	PK30-100:PP=4:1+10% CEM I 42,5R	1,9	7,7	11,9
21	PP+5% CEM I 42,5R	1,0	2,8	4,1
22	PP+10% CEM I 42,5R	1,5	3,6	5,6

Źródło: Opracowanie własne.

Dla opracowanych mieszanek spoiwowych przeprowadzono badania czasów wiązania oraz zmian objętościowych. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości przeprowadzono według normy PN-EN 196-3+A1: 2011, przechowując próby w szafie klimatyzacyjnej. W tabeli 7 przedstawiono procentowy udział wody użytej dla uzyskania konsystencji normowej, początek i koniec wiązania oraz stałość objętości.

Badane mieszanki charakteryzowały się zróżnicowanym zapotrzebowaniem na wodę dla uzyskania ustalonego stałego rozplywu (17,5 cm). Największe ilości wody ustalono dla mieszanek numer 4, 5, 6 z udziałem popiołu PO oraz mieszanek numer 21 i 22 z popiołem PP.

Tabela 7

Ilość wody użyta dla uzyskania konsystencji normowej, początek i koniec wiązania oraz stałość objętości

Numer mieszanki	Skład mieszanki	Ilość wody użyta dla uzyskania konsystencji normowej [%]	Początek wiązania [min]	Koniec wiązania [godz.]	Stażność objętości [mm]
1	PK:PO=4:1+5% CEM I 42,5R	28,9	485	10 h	12
2	PK:PO=4:1+10% CEM I 42,5R	29,3	490	10 h 30 min	8
3	PK30:PO=4:1	39,3	75	2 h	23
4	PK30:PO=4:1+5% CEM I 42,5R	40,0	90	2 h 40 min	25
5	PK30:PO=4:1+10% CEM I 42,5R	40,0	115	3 h	17
6	PK30-100:PO=4:1	40,0	230	5 h 30 min	próbki uległy destrukcji
7	PK30-100:PO=4:1+5% CEM I 42,5R	38,4	405	9 h 10 min	17
8	PK30-100:PO=4:1+10% CEM I 42,5R	37,8	420	9 h 20 min	14
9	PK+5% CEM I 42,5R	28,4	555	11 h 30 min	20
10	PK+10% CEM I 42,5R	28,0	275	7 h 30 min	16
11	PO+5% CEM I 42,5R	34,7	> 720	> 24 h	3
12	PO+10% CEM I 42,5R	33,6	> 720	> 24 h	4
13	PK:PP=4:1	25,8	40	2 h 50 min	6
14	PK:PP=4:1+5% CEM I 42,5R	25,8	65	5 h 30 min	2
15	PK:PP=4:1+10% CEM I 42,5R	25,8	90	5 h 30 min	1
16	PK30:PP=4:1+5% CEM I 42,5R	43,8	50	1 h 55 min	8
17	PK30:PP=4:1+10% CEM I 42,5R	43,3	80	3 h	4
18	PK30-100:PP=4:1	37,8	570	> 20 h	12
19	PK30-100:PP=4:1+5% CEM I 42,5R	36,4	450	12 h	7

cd. tab. 7

Numer mieszanki	Skład mieszanki	Ilość wody użyta dla uzyskania konsystencji normowej [%]	Początek wiązania [min]	Koniec wiązania [godz.]	Stażność objętości [mm]
20	PK30-100:PP=4:1+10% CEM I 42,5R	35,6	365	8 h 20 min	4
21	PP+5% CEM I 42,5R	56,6	470	> 24 h	2
22	PP+10% CEM I 42,5R	56,9	400	> 24 h	1

Źródło: Opracowanie własne.

Analizując przedstawione w tabeli 7 wyniki można zauważyć znaczne zróżnicowanie zarówno początku, jak i końca wiązania badanych spoiw. Wśród tych wyników zwracają uwagę wyjątkowo długie czasy wiązania niektórych spoiw. Są to spoiwa zawierające popiół PO i cement oraz popiół PP i cement. Dostrzec można również spoiwa o bardzo krótkich czasach wiązania. Są to mieszanki zawierające popioły PK30 w połączeniu z popiołami PO lub PP oraz z cementem i mieszanki, w skład których wchodzi popioły PK i PP oraz cement. W niektórych przypadkach (PK30-100: PO = 4:1) trudno uznać wynik badania za czas wiązania, gdyż uzyskany rezultat dotyczył raczej czasu wysychania, po którym próbka uległa stwardnieniu.

W tabeli 7 zamieszczono także rezultaty badań zmian objętościowych. Wynika z nich, że udział cementu w mieszance wpływa korzystnie na zachowanie stałości objętości. Wśród przebadanych spoiw są takie, które uległy destrukcji w trakcie przeprowadzenia badania (PK30-100: PO = 4:1). Znaczna część próbek wykazuje zmiany objętości przekraczające dopuszczalne wartości.

3. Podsumowanie

Badania miały na celu określenie możliwości wykorzystania w drogownictwie mieszanek zawierających popioły lotne PK i wydzielone z nich frakcje ziarnowe, popioły lotne PO oraz PP, zawierające nie mniej niż 70% popiołu z biomasy. Analizowane popioły mają zróżnicowany charakter. W świetle normy PN-EN 14227-2: 2007 – Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 4: Popioły lotne do mieszanek – oraz wymagań technicznych – Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym do dróg krajowych WT-5 2010. Wymagania techniczne – popiół przeznaczony do sporządzania mieszanek dla drogownictwa otrzymywany jest przez elektrostatyczne lub mechaniczne osadzenie pylistych cząstek spalin z palenisk opalanych węglem kamiennym lub brunatnym. Popioły te mogą mieć charakter popiołów krzemionkowych (o właściwościach pucolanowych) lub wapniowych (o właściwościach pucolanowych i hydraulicznych).

Popioły PO i PP powstające ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych można zakwalifikować do popiołów wapiennych, gdyż zawartość reaktywnego tlenu wapnia jest w nich większa niż 5%. Według wymagań PN-EN 14227-2: 2007 oraz WT-5 straty prażenia nie powinny przekraczać 10%. Popiół PP o stratach prażenia 16,35% nie spełnia tego kryterium i nie powinien być stosowany jako składnik mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym. Stałość objętości popiołów PO i PP w mieszaninach z cementem (5 i 10%) jest zadowalająca i nie przekracza 5 mm. Inaczej kształtują się właściwości mieszanin zawierających popioły PK lub ich frakcje. Dodatek tego popiołu prowadzi do niepożądanych zmian objętości. W przypadku mieszanin popiołów PO z popiołami PK obserwowano brak stałości objętości (> 10 mm). Dla mieszaniny PK30-100: PO = 4:1 próbka uległa całkowitej destrukcji.

Oceniając analizowane mieszaniny z punktu widzenia wytrzymałości, można uznać, że praktycznie wszystkie wykazują przyrost wytrzymałości w całym okresie badań, tzn. po 7, 28 i 56 dniach dojrzewania. Stwierdzono, że udział frakcji popiołu PK poniżej 30 μm prowadzi we wszystkich badanych próbkach do podwyższenia wytrzymałości już nawet w początkowym okresie dojrzewania. W wynikach badań określających wpływ popiołów lotnych na środowisko widoczne jest, że popioły PP charakteryzują się wysoką zawartością chlorków i kationów potasu. Stężenie tych składników w wyciągach wodnych jest kilkakrotnie wyższe niż dopuszczalne stężenia podane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 26 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska.

Wyniki analiz promieniotwórczości naturalnej wskazują, że badany popiół PO może być stosowany do produkcji materiałów budowlanych wykorzystywanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego. Natomiast popiół PP należy zakwalifikować do II grupy. Według Rozporządzenia Rady Ministrów z 2 stycznia 2007 r. (Dz.U. z 2007 r. nr 4, poz. 29, par. 3) oraz Instrukcji ITB nr 455 z 2010 r. surowce mineralne, w tym odpadowe, w szczególności produkty spalania węgla, których wskaźniki aktywności $f_1 > 1,2$ i $f_2 > 240$ Bq/kg, lecz nie przekraczają odpowiednio wartości 2,0 i 400 Bq/kg, mogą być wykorzystywane jako dodatki do produkcji materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego w takich ilościach, aby w gotowym wyrobie wskaźniki aktywności nie przekraczały odpowiednio 1,2 i 240 Bq/kg. W takich przypadkach obligatoryjna jest kontrola gotowego wyrobu budowlanego. Ponadto materiały, których wskaźniki aktywności przekraczają odpowiednio 1,2 i 240 Bq/kg można wykorzystywać zgodnie z wymogami paragrafu 3 punkty 3 i 4 wymienionego rozporządzenia, tj. do niwelacji terenu, budowy dróg, mostów i innych tego typu obiektów.

Oceniając przydatność zaprojektowanych mieszanek pod kątem wykorzystania w drogownictwie, należy mieć na uwadze, że w przypadku mieszanek spoiwo-wo-popiołowych, z rodziny zawierającej popiół PO, występują niekorzystne zmiany objętości. Natomiast w mieszankach zawierających popiół PP, barierę mogą stanowić wysokie straty prażenia. Te spostrzeżenia odnoszą się ściśle do opracowanych receptur, warto więc podjąć próbę ich optymalizacji i weryfikacji ich właściwości poprzez poszerzony zakres badań uwzględniający mrozoodporność i inne właściwości określone w WT-5 2010 oraz wpływ na środowisko*.

Literatura

- [1] G i e r g i c z n y E., *Popiół lotny ze współspalania jako dodatek do cementu i betonu w aspekcie wymagań normowych i środowiskowych*, [w:] *Popioły z energetyki, Międzyzdroje, 17–20 października 2007 r.: monografia*, red. T. Szczygielski, Ekotech, Szczecin [2007].
- [2] C e l i Ń s k a A., Charakterystyka różnych gatunków upraw energetycznych w aspekcie ich wykorzystania w energetyce zawodowej, http://www.wnp.pl/odnawialne_zrodla_energii/charakterystyka-roznych-gatunkow-upraw-energetycznych-w-aspekcie-ich-wykorzystania-w-energetyce-zawodowej,6562_2_0_0.html (20.03.2013).
- [3] R a j c z y k K., G i e r g i c z n y E., J a r o c k a A., P ł a c h e t k a K., P a w ł o w s k a A., *Wpływ zwiększonej ilości biomasy w paliwie na jakość powstających popiołów lotnych*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2012, nr 11, s. 88–100.
- [4] S z c z y g i e l s k i T., *Uboczne produkty spalania w drogownictwie. Normy a aprobaty techniczne*, „Autostrady” 2009, nr 10, s. 72–81.

KRYSTYNA RAJCZYK
ELŻBIETA GIERGICZNY
MAREK SZOTA

EVALUATION THE POSSIBILITY OF UTILIZATION A NEW GENERATION FLY ASHES CREATED IN THE PROCESS OF BIOMASS COMBUSTION FOR ROAD CONSTRUCTION PURPOSES

Keywords: ashes from co-combustion, road binder, biomass.

The goal of this project is to evaluate the possibility to use fly ash created in the process of combustion of wooden biomass in fluidized bed combustion boilers for road construction purposes. Said ashes were tested for chemical and mineralogical composition and granulation analysis. Thanks to the tests of heavy metals and other contaminations leachability and natural radioactivity tests we have determined the ash's influence on the natural environment. For determining usefulness of ashes from incineration of wooden biomass in fluidized bed combustion boilers for road construction we have developed binding mixes containing, apart from said ashes, additional fly ash created

* Badania zostały sfinansowane w ramach projektu INITECH ZPB/61/65832/IT2/10.

in the process of combustion of brown coal in pulverized coal-fired boilers and separated granule fractions of this ash smaller than 30 μm and between 30 and 100 μm . The purpose of this was to determine the influence of mixes containing ashes from combustion of brown coal and their fractions on ashes obtained from biomass combustion. To develop the mixes we have performed strength of material tests, time of setting and volume stability. On the basis of the results we have selected the optimal formulas.