

Popiół lotny w cemencie – rola fazy amorficznej

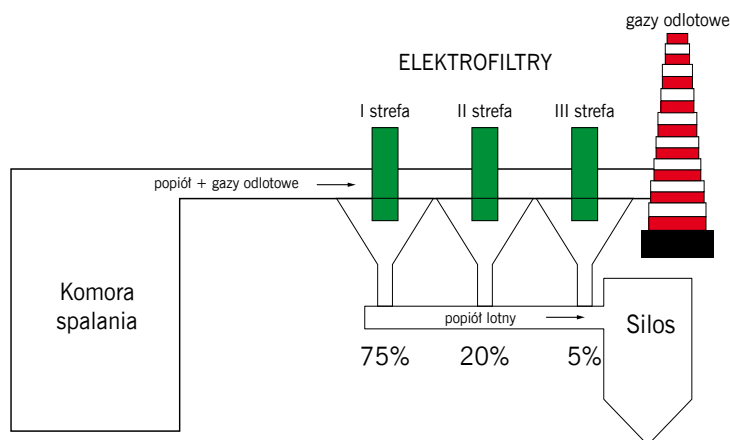
Na długo przed wynalezieniem cementu portlandzkiego Rzymianie i Grecy wznosili okazałe obiekty, do budowy których wykorzystywali kamień wapienny i popiół wulkaniczny. Popiół reagował z wapnem, dając w efekcie twarde i trwałe produkt odporny na korozję.

Od nazwy włoskiego miasta – Pozzuoli – położonego nad morzem Tyrreńskim popioły czy też pyły wykazujące opisane wyżej właściwości zostały określone terminem *pucolana* (*pozzolan*).

Obecnie w produkcji materiałów budowlanych najpowszechniej stosowanymi pucolanami są popioły lotne odzyskiwane z gazów spalinowych w elektrowniach opalanych węglem. Substytucja klinkieru popiołem lotnym sięga aż 55% masowych w przypadku cementów pucolanowych CEM IV/B-V i CEM IV/B-W, a w przypadku cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-V i CEM-II/B-W 35%. Stosowanie popiołu lotnego obniża zatem wskaźnik klinkierowy, a co za tym idzie eliminuje główne źródło emisji CO₂. Nasuwa się jednak pytanie, co decyduje o tym, że mieszaniny z popiołem lotnym dają tak pożądane, trwałe produkty? Jakie cechy sprawiają, że w niektórych państwach europejskich zaczyna brakować surowca, który przez tak długi okres uważany był za materiał odpadowy?

1. Powstawanie popiołów lotnych

Produkcja popiołów lotnych ma miejsce podczas spalania węgla kamiennego lub brunatnego w paleniskach konwencjonalnych. Zmielony węgiel wdmuchiwany jest do paleniska kotła i spalany w temperaturze 1200-1400°C. Wysoka temperatura powoduje cząstkowe lub całkowite zeszkliwienie części mineralnych węgla. Strumień gazów odlotowych z pieca porywa zastygnięte drobne frakcje popiołu, które są następnie wychwytywane przez filtry lub elektrofiltry workowe. W przypadku instalacji odpylających, trzy strefy elektrofiltrów ustawione są szeregowo za komorą spalania [1,2]. Schemat instalacji odpylającej za pomocą elektro-



Rysunek 1. Schemat instalacji odpylania za pomocą elektrofiltrów [3]

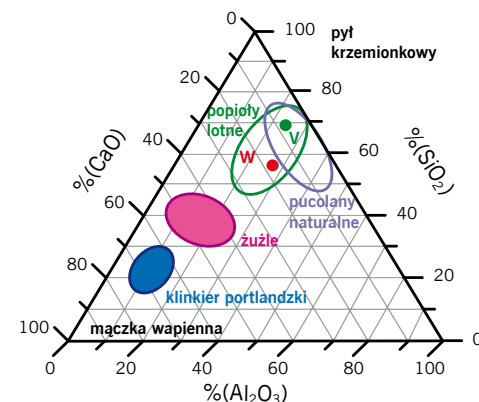
filtrów przedstawiony jest na rysunku 1 [3]. Popioły pobrane z kolejnych stref cechują się zmiennymi właściwościami fizykochemicznymi. Badania Tkaczewskiej i Małolepszego [4] wykazały, że popioły z trzeciej, najbardziej oddalonej od paleniska strefy, charakteryzują się najwyższą aktywnością pucolanową – są najbardziej reaktywne – co jest uwarunkowane nie tylko rozdrobnieniem popiołów i wzajemnym stosunkiem faz krystalicznej i amorficznej, ale również strukturą więzby szkła.

Drobiny popiołów lotnych są zazwyczaj kuliste, a średnica ziaren oscyluje między 1 μm a 100 μm. Tak powstałe materiały składają się z identycznych tlenków głównych co klinkier portlandzki – SiO₂, Al₂O₃ i CaO. Jednak zawartość poszczególnych tlenków oraz skład mineralny znacząco się różnią. Na układzie trójskładnikowym przedstawione zostały orientacyjne zakresy składów chemicznych poszczególnych składników głównych cementów powszechnego użytku (rysunek 2).

Warto zauważyć, że zawartość CaO w popiołach lotnych jest znacząco niższa niż w klinkierze i granulowanym żużlu wielkopiecowym. Jest również silnie uzależniona od rodzaju węgla, z jakiego owe popioły powstały. Popioły lotne krzemionkowe „V” wytwarzane są przy spalaniu węgla kamiennego, natomiast popioły lotne wapienne „W” w wyniku spalania węgla brunatnego.

2. Klasyfikacja popiołów lotnych

Wysoka różnorodność popiołów lotnych odzwierciedla się m.in. w licznych próbach ich usystematyzowania. Popioły można sklasyfikować ze względu na typ paleniska, w którym spalany był węgiel, rodzaj instalacji do odsiarczania spalin, skład ziarnowy czy zawartość niespalonego węgla. Jednak zarówno z naukowego jak i z praktycznego punktu widzenia najistotniejszym podziałem jest ten oparty na składzie chemicznym i rodzaju spalonego węgla. Niemniej jednak tutaj również systematyka nie jest prosta, a specyfikacje w różnych krajach nie są jednolite.



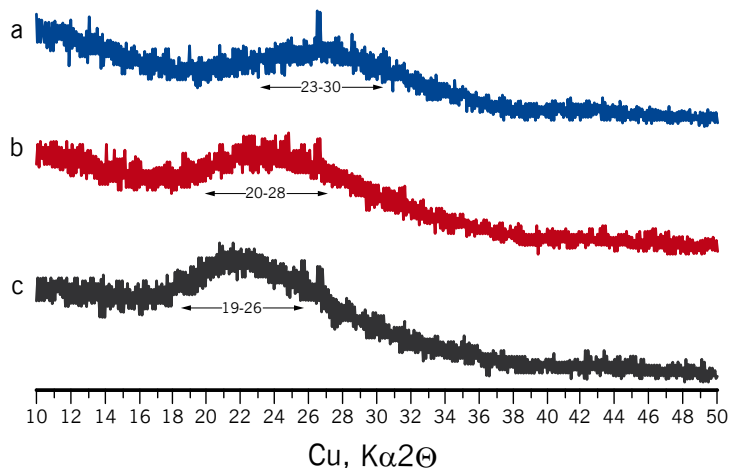
Rysunek 2. Składy chemiczne (% wag.) materiałów stosowanych do produkcji cementów. „V” – popiół lotny krzemionkowy, „W” – popiół lotny wapienny [5]

Norma EN 197-1 [6] wyróżnia dwie grupy popiołów – „V” i „W” – opartych na zawartości aktywnego CaO. W odróżnieniu od popiołu wapiennego „W”, popiół lotny krzemionkowy „V” musi spełnić następujące wymagania: zawartość aktywnego CaO nie powinna przekraczać 10%, zaś „wolnego” CaO 1%. W przypadku przekroczenia tej wartości niezbędne są pomiary stałości objętości. Nie ma postawionych warunków co do zawartości wolnego wapna dla popiołów wapiennych. Pozostałe wymagania są zgodne dla obu popiołów: zawartość aktywnej krzemionki musi wynosić co najmniej 25%, a ilość niespalonego węgla powinna być zawarta w jednym z następujących przedziałów $\leq 5\%$, ≤ 7 lub $\leq 9\%$. Wskaźnik aktywności pucolanowej dla beleczek, w których część cementu została podstawiona popiołem, mierzony po 28 i 90 dniach nie powinien być niższy niż, odpowiednio, 75% i 85% wytrzymałości próbki kontrolnej wykonanej z cementu portlandzkiego [7]. Bazując na łącznej zawartości tlenków $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ amerykańska norma ASTM C 618 rozróżnia dwa typy popiołów lotnych C i F [8]. Klasa C obejmuje popioły, w których łączna suma powyższych tlenków nie jest wyższa niż 50%. Tego rodzaju materiały powstają ze spalania węgla brunatnego. Gdy suma tlenków jest wyższa, ale nie przekracza 70%, popioły są zaliczane do klasy F, czyli powstałych ze spalania węgla kamiennego lub antracytowego. Oprócz już wymienionych, wymagania stawiane amerykańskim popiołom to zawartość SO_3 nie wyższa od 5%, a straty prażenia od 6% masowych. Rozpatrując właściwości fizyczne norma przewiduje aktywność pucolanową określoną normą ASTM C 311 na poziomie minimum 75% średniej 28-dniowej wytrzymałości próbki kontrolnej.

Kolejną klasyfikacją jest ta, ujęta w już nieaktualnej, ale ciągle użytecznej normie BN-79/6722-09 [9]. Opiera się ona na zawartościach trzech tlenków występujących w popiele w największej ilości, mianowicie SiO_2 , Al_2O_3 , CaO; definiuje również zawartość SO_3 . Podział obejmuje trzy rodzaje popiołów lotnych: krzemionkowy „K”, krzemionkowo-glinowy „G” oraz krzemionkowo-wapniowy „W”.

3. Skład chemiczny i fazowy

Popioły lotne krzemionkowe składają się przede wszystkim z: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, SO_3 , MgO, Na₂O i K₂O pochodzących z rozkładu skały ilastej, kalcytu i pirytu [10, 11, 12]. Średnie zawartości do-



Rysunek 3. Dyfraktogramy wapiennych szkieł glinokrzemianowych (a, b, c); zawartość CaO odpowiednio: 25, 15, 5% wag.

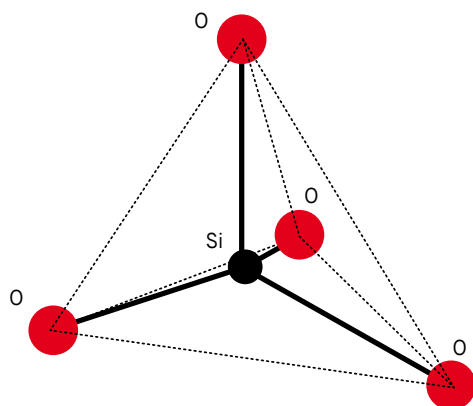
minujących tlenków wahają się w następujących zakresach: SiO_2 43,5-57%, Al_2O_3 18-28%, Fe_2O_3 7,5-16%, CaO 4-10%. Skład fazowy w zasadzie jest ograniczony do takich krystalitów jak: kwarc, mullit, hematyt oraz magnetyt, które uważane są za chemicznie inertne. Kluczowa jest wysoka zawartość fazy amorficznej – szklistej – przekraczająca zazwyczaj 80%. Znaczny poziom SiO_2 i Al_2O_3 w fazie amorficznej warunkuje aktywność pucolanową, którą definiuje się jako zdolność do reakcji popiołu lotnego z wodorotlenkiem wapnia – produktem hydratacji klinkieru portlandzkiego. W jej efekcie powstają uwodnione krzemiany oraz glinokrzemiany wapnia, odpowiedzialne za wszystkie podstawowe właściwości spoiwa, wykazujące trwałość w środowisku wodnym. Należy jednak pamiętać, że aktywność pucolanowa nie może być oceniana tylko na podstawie składu chemicznego. Równie istotne są właściwości granulometryczne, takie jak wielkość i kształt cząstek popiołu.

Wapienne popioły lotne mogą być alternatywą dla granulowanych żużli wielkopieczowych oraz krzemionkowych popiołów lotnych. Ich skład chemiczny jest nieco bliższy żużlom i klinkierowi portlandzkiemu ze względu na podwyższoną zawartość CaO. Również tak jak żużle i klinkier charakteryzują się one aktywnością hydrauliczną, która rośnie proporcjonalnie do zawartości tlenku wapnia. Na fazę krystaliczną składają się minerały charakterystyczne dla cementu portlandzkiego, tj.: C_2S , C_{12}A_7 , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, C_2F [10, 13]. Średni skład chemiczny popiołów wapiennych wygląda następująco: SiO_2 23-50%, Al_2O_3 8-14%, Fe_2O_3 8-20%, CaO 18-50%.



foto: Michał Braszczyski

Rysunek 4. Tetraedryczna jednostka budująca [16]



Również aktywność pucolanowa jest przyspieszona dzięki obecności szkieł glinokrzemianowych modyfikowanych jonami wapnia. Cechują się one niższą stabilnością, dzięki czemu ulegają szybszemu rozpuszczaniu i przereagowaniu niż szkła w krzemionkowych popiołach lotnych.

Różnice w składzie chemicznym szkieł pochodzących ze spalania różnych rodzajów węgla widać wyraźnie na przesuniętym podniesieniu tła na dyfraktogramach (rysunek 3).

W przypadku szkieł o niższej zawartości CaO charakterystyczne podniesienie tła występuje przy niższych kątach 2θ i jest wyraźniej zaznaczone (rysunek 3 c). Gdy zawartość tlenku wapnia wzrasta, podniesienie tła przesunęło się w stronę wyższych kątów i ulega wypłaszczeniu (rysunek 3 a).

4. Struktura zeszkłonego popiołu lotnego – teoria Zachariasena

Współczesna teoria więzby szkła ukształtowana w 1932 r. przez Zachariasena [14, 15] jest odpowiednia i wystarczająca, aby opisać strukturę zeszkłonej fazy popiołu lotnego. Według tej koncepcji więzba ma charakter ciągły i składa się z wielościannów koordynacyjnych lub ich kompleksów połączonych narożami. Elementy te rozmieszczone są w sposób nieuporządkowany tak, że dany element sieci nie jest powtarzalny w takich samych odstępach w trzech kierunkach przestrzeni (random array model). Szkło jest zatem materiałem amorficznym, który w odróżnieniu od krystalitów wykazuje jedynie uporządkowanie bliskiego zasięgu.

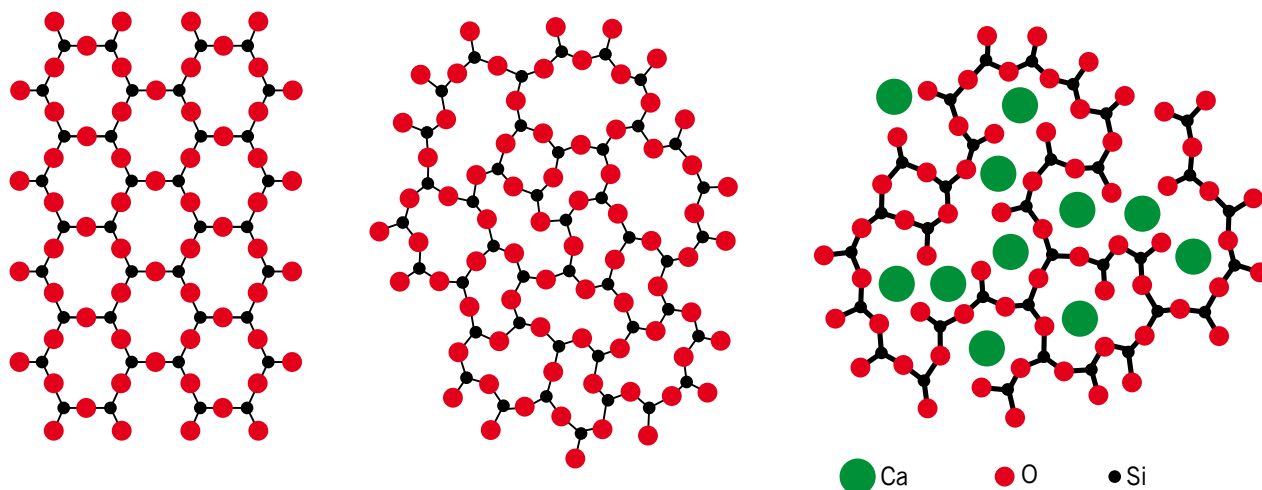
W zależności od rozpatrywanego popiołu krzemionkowego (V) czy wapiennego (W) szkło w nich

się znajdujące jest szkłem glinokrzemianowym bądź wapieniowo-glinokrzemianowym. Ma to istotne odzwierciedlenie w ich reaktywności.

W przypadku jednoskładnikowego szkła krzemianowego podstawowym budulcem sieci jest jednostka SiO_4 , składająca się z jednego atomu krzemu ulokowanego centralnie w środku tetraedru i czterech atomów tlenu usytuowanych w jego narożach (rysunek 4). Każdy z tetraedrów współdzieli atom tlenu, który staje się tzw. tlenem mostkowym (bridging oxygen) pomiędzy dwoma atomami krzemu (rysunek 5 b). Budowa szkła krzemionkowego przypomina strukturę krystalicznego kwarcu (rysunek 5 a), jednak widoczne deformacje więzby (wyraźne nieuporządkowanie struktury dalekiego zasięgu) stanowią „clou” teorii Zachariasena-Warrena (rysunek 5 b i c). Innymi tlenkami szklotwórczymi są między innymi tlenek boru, germanu, fosforu. Oprócz tlenków budujących więzbę szkła w strukturze mogą wystąpić pierwiastki o większym promieniu jonowym i wyższej liczbie koordynacyjnej (liczba koordynacyjna – liczba najbliższych atomów lub jonów otaczających atom centralny w sieci przestrzennej). Są to tak zwane modyfikatory więzby szkła, ulokowane głównie w pustkach sieci (rysunek 5 c).

Im wyższa zawartość modyfikatorów, tym niższy stopień polimeryzacji więzby [18]. Oznacza to, że szkło jest mniej trwałe i bardziej reaktywne chemicznie. Typowym modyfikatorem sieci szkła popiołowego jest kation Ca^{2+} o liczbie koordynacyjnej 6 [18]. Kolejnym pierwiastkiem występującym w większej ilości i odgrywającym istotną rolę w szklach popiołowych jest amfoteryczny glin. Metal ten, podobnie jak magnez w szklach żużlowych, może występować zarówno w koordynacji tetraedrycznej (LK=4) jak i oktaedrycznej (LK=6) [18,19]. Oznacza to, że może on w tym samym czasie budować więzbę szkła i ją modyfikować. Teoria mówi jednak, że również glin w koordynacji tetraedrycznej – budujący więzbę szkła – powoduje destabilizację struktury, ze względu na powstawanie niższych energetycznie wiązań Al-O w stosunku do Si-O. Dlatego tego rodzaju szkła ulegają szybszemu rozpuszczaniu, są bardziej reaktywne. Jak powszechnie wiadomo, składnikami odpowiedzialnymi za narastanie wytrzymałości hydratyzującego cementu popiołowego są krzemiany wapienne. Wydawać by się zatem mogło, że szkła

Rysunek 5. Schemat więzby szkła wg Zachariasena, Warrena i Bischoe a) budowa krystalicznego SiO_2 b) budowa szkła krzemionkowego c) krzemionka z dodatkiem sodu [17]



SiO₂-CaO powinny być najbardziej reaktywne i osiągać najwyższe wytrzymałości [18]. Jednak w normalnych warunkach temperaturowych tak się nie dzieje. Składniki występujące w koordynacji oktaedrycznej, tj. glin, magnez lub inne metale ziem alkalicznych i alkaliczne dodatkowo zaburzają sieć tetraedrów krzemotlenowych. Depolimeryzując więźbę, podnoszą ich aktywność. Należy mieć jednak na uwadze, że nie wszystkie tlenki modyfikujące będą działać w ten sam sposób. Na przykład mangan, również występujący w koordynacji oktaedrycznej, do 7,5% wagowych wykazuje stabilizującą więźbę i obniżenie aktywności szkła [18].

Istotnym faktem jest, że nawet w przypadku stosowania tego samego węgla właściwości popiołów mogą ulec zmianie. Dlatego z punktu widzenia produkcji cementu i betonu najlepszym rozwiązaniem jest stosowanie popiołu rygorystycznie kontrolowanego w procesie produkcyjnym.

5. Podsumowanie

Popioły lotne, będąc ubocznymi produktami spalania węgla kamiennego lub brunatnego, w relatywnie szybkim czasie zyskały miano jednego z najefektywniejszych dodatków do cementu. Ich korzystne działanie obejmuje zarówno aspekty środowiskowe, ale też wywołuje pozytywny wpływ na przebieg procesu hydratacji cementu. Nie ulega wątpliwości, że jednym z istotniejszych czynników tłumaczących ten ewenement są właściwości puzolanowe, które owe popioły posiadają. Reakcja popiołów z wodorotlenkiem wapnia zależy nie tylko od zawartości fazy amorficznej, ale również od jej jakości. Poprzez jakość szkła rozumie się ilość aktywnego tlenku krzemu i glinu, a także obecność tzw. modyfikatorów więźby. Generalnie, im więcej jonów modyfikatorów, tym aktywność szkła będzie wzrastać. Zależności te jednak nie są proste i nie każdy jon będzie oddziaływał identycznie. Pożądanym jest, aby struktura fazy szklistej była w możliwie najwyższym stopniu zdepolimeryzowana, aby jony szybciej przechodziły do roztworu, z którego następnie krystalizowałyby pożądane produkty hydratacji.

Biorąc pod uwagę powyższe, z powodzeniem można stwierdzić, że jakość popiołów lotnych w dużej mierze zależy od struktury fazy amorficznej. Dokładne poznanie zależności między aktywnością a strukturą szkła pozwala na efektywniejsze wykorzystanie popiołów lotnych.

mgr inż. Sylwia Kuchar
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

LITERATURA

- 1 Pachowski J., *Rozwój technologii powstawania ubocznych produktów w elektrowniach oraz ich charakterystyka i możliwości zastosowań w technologiach budownictwa drogowego*, „Drogi i Mosty”, 2002/1, s. 59
- 2 Bastian S., „*Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*”, wyd. Arkady, Warszawa 1980
- 3 Wons W., *Rozprawa doktorska, Wpływ właściwości krzemionkowych popiołów lotnych na proces spiekania mas ceramicznych*, Kraków 2010
- 4 Tkaczewska E., Małolepszy J., *Właściwości szkła*

w krzemionkowych popiołach lotnych, „Cement-Wapno-Beton”, 2009/3, 75

- 5 Na podstawie: Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D., *Supplementary cementitious materials*, *Cement and Concrete Research*, 41/2011, s. 1244
- 6 PN-EN 197-1:2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- 7 PN-EN 450-1+A1:2007 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- 8 ASTM C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use in Concrete
- 9 BN-79/6722-09 Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym
- 10 Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement Sp. z o. o, i Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków-Warszawa 2010
- 11 Giergiczyński Z., *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Monografia, Kraków 2006
- 12 Malhotra V.M., Mehta P.K., *High-performance, high-volume fly ash concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and case Histories*, Second Edition, 2005
- 13 Sersale R., *Structure and characterization of pozzolans and of fly ashes*, *Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris*, 1980
- 14 Zachariasen W. H., *The atomic arrangement in glass*, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (10), 1932, s. 3841
- 15 Warren B. E., *The diffraction of x-rays in glass*, *Physical Review*, 45 (10), 1934, s. 657
- 16 Holloway D.G., *The physical properties of glass*, Wykeham Publications, London 1973
- 17 Jaśkowska D., *Budowa wewnętrzna i właściwości szkła konstrukcyjnego*, „Świat Szkła”, Wrzesień 2013, s.2
- 18 Smolczyk H.G., *Slag structure and identification of slags*, *Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris*, 1980
- 19 Chopra S. K., Taneja C. A., *Co-ordination state of aluminum, magnesium and manganese ions in synthetic slag glasses*, *Proc. 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo*, 1968



fat. Archiwum SPC