

NOWE DODATKI MINERALNE DO BETONU

Marta KOSIOR-KAZBERUK*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Co raz szersze stosowanie paliw alternatywnych w różnych dziedzinach gospodarki oraz procesów termicznego przetwarzania osadów ściekowych powoduje powstawanie dużej ilości nowych materiałów odpadowych. Względy ekologiczne i ekonomiczne są przyczyną wzrostu zainteresowania potencjalnym wykorzystaniem gospodarczym popiołów powstających w tych procesach. W pracy analizowano możliwość stosowania nowych materiałów odpadowych jako aktywnego dodatku do zaprawy i betonu. Porównano wybrane właściwości kompozytów cementowych zawierających popioły, pochodzące ze spalania osadów ściekowych oraz ze wspólnego spalania biomasy roślinnej i węgla, z wynikami uzyskanymi dla materiałów z popiołem ze spalania węgla kamiennego.

Słowa kluczowe: aktywny dodatek mineralny, zaprawa, beton, współspalanie, biomasa, osad ściekowy.

1. Wprowadzenie

Rozwój technologii w różnych dziedzinach gospodarki, a także szeroko propagowane działania proekologiczne powodują powstawanie nowych rodzajów odpadów lub bardzo duże zmiany składu i właściwości odpadów już znanych. Nowe materiały odpadowe, które mogą być wykorzystane w technologii betonu, powstają głównie w wyniku następujących procesów:

- zastępowanie paliw kopalnych odnawialnymi źródłami energii w jednostkach elektroenergetyki i ciepłownictwa;
- termiczna mineralizacja wysuszonego osadu ściekowego.

Odnawialne źródła energii stały się istotnym składnikiem bilansu energetycznego wielu państw UE (Ochrona środowiska, 2010). Jednym z substytutów paliw kopalnych jest biomasa, trzecie pod względem wielkości naturalne źródło energii w świecie. Największym zainteresowaniem krajowych elektrowni i elektrociepłowni cieszą się rozwiązania technologiczne umożliwiające współspalanie biomasy z węglem w istniejących kotłach energetycznych (Ściążko i in., 2006), do których węgiel i biomasę wprowadza się wstępnie zmieszane lub oddzielnie.

Efektom oczyszczania ścieków komunalnych jest powstawanie znaczących ilości osadu ściekowego. Jednym ze sposobów zmniejszenia ilości osadu jest, dopuszczona przez polskie prawo, termiczna mineralizacja (Ochrona środowiska, 2010). Spalony osad,

w postaci popiołu lub mieszaniny popiołowo-żuźlowej, stanowi materiał, który może być dalej przetwarzany.

Próby wielokierunkowego wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania różnorodnych paliw podejmowane są od wielu lat, a jednym z głównych ich użytkowników jest przemysł materiałów budowlanych. Charakter produkcji materiałów budowlanych umożliwia zagospodarowanie dużych ilości odpadów powstających w innych dziedzinach gospodarki (Ferreira i in., 2003; Giergiczny i Gawlicki, 2004).

Rozważania zawarte w prezentowanej pracy dotyczą możliwości wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania innych paliw niż węgiel jako dodatku typu II, według PN-EN 206-1 (2003) *Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność* – do betonu i zaprawy, to znaczy jako substancji aktywnej w środowisku zaczynu cementowego.

Wymagania odnośnie popiołów lotnych stosowanych jako dodatek do betonu określa norma PN-EN 450-1+A1 (2009) *Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności*. Norma dopuszcza stosowanie popiołu pochodzącego ze współspalania pyłu węglowego z materiałami roślinnymi, takimi jak wióry drzewne, słoma i inne włókna roślinne a także z drewnem, biomasą z upraw, odpadami zwierzęcymi, osadami ze ścieków komunalnych, odpadami papierniczymi, makulaturą, koksem porafinacyjnym, bezpopiołowymi paliwami płynnymi i gazowymi. Minimalna zawartość węgla w odniesieniu do suchej masy mieszanki paliwowej nie powinna być mniejsza niż 80%, a maksymalna zawartość popiołu lotnego pochodzącego z materiałów

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: m.kosior@pb.edu.pl

współspalanych nie powinna być większa niż 10%. Przydatność popiołu otrzymanego ze współspalania zostaje potwierdzona, jeżeli wykazana zostanie zgodność z wymaganiami zawartymi w PN-EN 450-1+A1 (2009).

Ze względu na zmienność składu mieszanek paliwowych i dążenie do zwiększenia w nich udziału składników innych niż węgiel, wiele popiołów nie spełnia wymagań zawartych w normie. Większość popiołów pochodzących ze spalania innych materiałów niż węgiel odznacza się zbyt małą zawartością SiO_2 i zbyt dużą CaO w stosunku do wspomnianych wymagań. Jednakże, popioły te zawierają wolny CaO oraz SiO_2 w ilości wystarczającej dla prawidłowego przebiegu reakcji pucolanowej i twardnienia betonów w środowisku wilgotnym, co umożliwia stosowanie ich jako zamiennika części cementu portlandzkiego. Obecność niespalonego węgla może powodować opóźnienie reakcji pucolanowej (Ribbing, 2007). Ze względu na zwiększającą się ilość dostępnych popiołów, szeroko podejmowane są próby ich zagospodarowania.

Ważnym argumentem przemawiającym za wykorzystaniem odpadów do wytwarzania materiałów budowlanych, poza zyskami ekonomicznymi i ekologicznymi, są często także korzyści techniczne wynikające z ich stosowania w produkcji określonych materiałów (Monzo i in., 1999; Ferreira i in., 2003; Kosior-Kazberuk, 2008). Pełna ocena możliwości wykorzystania popiołu powinna uwzględniać następujące czynniki: właściwości fizyko-chemiczne decydujące o możliwości jego przetwarzania, wpływ na właściwości techniczne materiału budowlanego oraz wpływ na środowisko.

Praktyczne zastosowanie nowych materiałów odpadowych wymaga oceny ich właściwości użytkowych. W pracy opisano dotychczasowe próby wykorzystania popiołów pochodzących ze współspalania węgla i biomasy oraz ze spalania osadów ściekowych do produkcji kompozytów cementowych. W części dotyczącej badań własnych, porównano wybrane właściwości nowych rodzajów popiołów z wynikami uzyskanymi dla popiołu pochodzącego ze spalania węgla kamiennego, dodatku szeroko stosowanego w technologii kompozytów cementowych.

2. Próby wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania innych materiałów niż węgiel w produkcji kompozytów cementowych

2.1. Popioły pochodzące ze współspalania węgla kamiennego i biomasy

Ilość i jakość popiołu powstającego ze spalania mieszaniny węgla i biomasy zależy w dużej mierze od rodzaju użytej biomasy. W wyniku spalania drewna powstaje mniej popiołu w porównaniu ze spalaniem biomasy trawiastej, a odpady rolnicze i kora dają więcej popiołu w porównaniu z drewnem (Rajamma i in., 2009). Znajomość składu chemicznego biomasy pozwala na ocenę możliwości jej wykorzystania w procesach

technologicznych związanych z przetwarzaniem energetycznym. Poprzez odpowiedni dobór surowca węglowego i biomasy, uwzględniający ich właściwości i skład chemiczny, dla danego typu kotła, można wpłynąć na właściwości popiołów tworzących się podczas spalania (Ściążko i in., 2006).

W popiele z biomasy występuje na ogół znacznie większa zawartość takich składników jak CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 i jednocześnie mniejsza zawartość SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 w porównaniu do popiołu ze spalania węgla. (Lamers i in., 2001; Grammelis i in., 2006; Małolepszy i Tkaczewska, 2006).

W przypadku mieszanek zawierających do 10% biomasy drzewnej stwierdzono jedynie niewielki wpływ obecności biomasy na skład chemiczny popiołów (Giergiczny, 2007). Spowodowane jest to znacznie niższą zawartością popiołu z biomasy w stosunku do popiołu z węgla. Wyniki analizowanych właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych wytworzonych w procesie współspalania pozwalają na zaliczenie ich do grupy odpadów innych niż niebezpieczne, co pozwala na podjęcie prób gospodarczego ich wykorzystania.

Wyniki licznych badań (Grammelis i in., 2006; Ribbing, 2007; Rajamma i in., 2009) prowadzonych przy wykorzystaniu różnych typów biomasy, spalanej w różnych proporcjach z węglem wskazują, że popioły ze współspalania w porównaniu z produktami spalania samego węgla charakteryzują się mniejszą gęstością objętościową, mniejszym stężeniem naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, na ogół drobniejszym uziarnieniem.

W większości badań prezentowanych w literaturze (Wang i Baxter, 2007; Lamers i in., 2001) dotyczących przydatności popiołu lotnego ze współspalania jako składnika cementu lub dodatku do betonu analizowano produkty spalania mieszanek, w których biomasa stanowiła nie więcej niż 15% masy. Na ich podstawie stwierdzono, że proces współspalania nie wpływa niekorzystnie na cechy użytkowe popiołu (wodozadność, aktywność pucolanową). Badając popioły pochodzące ze współspalania mieszanek zawierających do 10% biomasy nie stwierdzono istotnego oddziaływania pomiędzy domieszkami do betonu (opóźniającymi czas wiązania, superplastyfikatorami) a tymi popiołami, co mogłoby wpływać na efektywność tych domieszek. Należy jednak pamiętać, że duża zawartość niespalonego węgla, wyrażona stratami prażenia, może wpłynąć na skuteczność oddziaływania domieszki napowietrzającej.

Badając narastanie wytrzymałości zapraw z popiołem ze współspalania (Rajamma i in., 2009) stwierdzono, że zastąpienie 10% masy cementu popiołem nie powoduje istotnych zmian właściwości mechanicznych zapraw. Graniczną zawartością popiołu, przy której można osiągnąć wymagany dla zastosowań konstrukcyjnych poziom wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie, jest 20% w stosunku masy cementu. Dalsze zwiększanie zawartości popiołu prowadzi do gwałtownego spadku wytrzymałości.

Badania nad wymywalnością metali ciężkich z zapraw, w których popiół z procesu współspalania był w 35%

zamiennikiem cementu opisuje Giergiczny (2007). Poziom wymywalności metali ciężkich był bardzo niski, znacznie poniżej wymagań dla wody pitnej oraz wód i ścieków wprowadzanych do środowiska. Beton lub zaprawa wykonane z udziałem popiołu lotnego ze współspalania nie stanowi zagrożenia dla wód gruntowych i gleby. Poziom promieniotwórczości naturalnej betonu z dodatkiem popiołu lotnego nie powoduje zagrożenia dla ludzi i zwierząt (Lamers i in., 2001; Ściążko i in., 2006; Giergiczny, 2007).

2.2. Popioły powstające w procesie termicznej mineralizacji osadu ściekowego

Warunkiem wstępnym do stosowania popiołów pochodzących ze spalania osadu ściekowego, jako częściowego zamiennika cementu portlandzkiego (dodatku aktywnego) w betonach jest skład chemiczny oraz właściwości pucolanowe, które wykazują analogię do tradycyjnych dodatków mineralnych.

Większość prezentowanych w literaturze badań dotyczyła wpływu popiołu, zastępującego część cementu portlandzkiego, na właściwości wytrzymałościowe kompozytów cementowych, jako podstawowe cechy determinujące przydatność techniczną dodatków mineralnych. Stwierdzono, że zastąpienie do 15% cementu popiołem nie wpływa negatywnie na wytrzymałość zapraw, ocenianą po 28 dniach dojrzewania. W przypadku stosowania dodatkowych zabiegów, takich jak mielenie popiołu na mokro przed wprowadzeniem do zaprawy, dojrzewanie próbek w podwyższonej temperaturze, można zwiększyć zawartość popiołu do 30% masy spoiwa. Analizę dynamiki narastania wytrzymałości zapraw zawierających do 30% popiołu w stosunku do masy cementu przedstawiono w pracy Monzo i in. (1999). Stwierdzono, że zmiany wytrzymałości zapraw w czasie są uzależnione od zawartości popiołu, zawartości C_3A w cemencie oraz warunków dojrzewania. Ponadto, wykazano, że istotnym parametrem determinującym wytrzymałość zapraw cementowo-popiołowych jest uziarnienie dodatku. Grubsze uziarnienie popiołu powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie materiału.

W pracy Monzo i in. (2003) opisano wpływ obecności popiołu ze spalania osadu na urabialność świeżej zaprawy, badaną na podstawie zmian rozpląwu. Stwierdzono, że częściowe zastąpienie cementu popiołem powoduje zmniejszenie urabialności mieszanki. Można to wyjaśnić nieregularną budową ziaren popiołu oraz dużą wodożądnością cząstek o rozwiniętej powierzchni. W praktycznych zastosowaniach zaleca się stosować superplastyfikatory.

Popiół ze spalania osadu może być stosowany jako składnik cementu. Analiza procesu hydratacji popiołu z osadu, opisana przez Lin i Lin (2005), wykazała, że zastępując popiołem 20% masy mineralnych składników wykorzystywanych do produkcji cementu można uzyskać spoiwo spełniające wymagania stawiane cementom powszechnego użytku, określane jako eko-cement. Badania wytrzymałości na ściskanie oraz mikrostruktury

potwierdziły przydatność eko-cementu do wytwarzania zapraw i betonów konstrukcyjnych.

Prowadzono także badania nad spoiwem na bazie osadu ściekowego (Tay i Show, 1997), które mogłoby całkowicie zastąpić cement. Wysuszony osad ściekowy mieszano z wapnem, następnie mielono i wypalano. Analiza dotyczyła optymalnych proporcji popiołu i wapna w składzie mieszaniny, warunków wypalania (temperatury i czasu) oraz warunków twardnienia spoiwa. Stwierdzono, że próbki spoiwa zawierające 50% osadu, wypalanego w temperaturze 1000°C, przechowywane w warunkach powietrznych osiągnęły największą wytrzymałość na ściskanie.

Badania nad wyłukiwaniem pierwiastków śladowych ze stwardniałych zapraw i betonów (Monzo i in., 2003) wykazały, że taka forma utylizacji popiołów nie zagraża bezpieczeństwu środowiska naturalnego.

Popiół pochodzący z osadu ściekowego jest bogaty w związki fosforu. Przypuszcza się, że powolne narastanie wytrzymałości betonów zawierających popiół ze współspalania może być spowodowane obecnością jonów fosforanowych, które opóźniają proces hydratacji cementu (Małolepszy i Tkaczewska, 2006).

3. Badania własne

3.1. Materiały i metody badawcze

Przedmiotem badań były dwa popioły pochodzące ze współspalania węgla i biomasy drzewnej, dwa popioły powstające w wyniku spalania osadu ściekowego oraz porównawczo popiół lotny węglowy.

Analizowano popioły lotne pochodzące ze spalania w kotle konwencjonalnym elektrociepłowni mieszaniny biomasy drzewnej i węgla kamiennego, przy czym biomasa stanowiła 40% (popiół B) oraz 80% (popiół C) masy paliwa.

Popioły pochodzące ze osadu ściekowego powstawały w zróżnicowanych warunkach. Materiałem spalonym był osad ściekowy z miejskiej oczyszczalni ścieków. Pierwszy (popiół D) powstaje w wyniku dwuetapowego procesu, na który składa się suszenie osadu oraz spalanie w kotle konwencjonalnym. Ma postać mieszaniny popiołowo-żużlowej o uziarnieniu do 4 mm. Drugi (popiół E) pochodzi z fluidalnego spalania osadu. Jest to popiół lotny odseparowany w multicyklonie. Jego uziarnienie nie przekracza 0,125 mm.

Porównawczy, konwencjonalny popiół lotny (popiół A) pochodził ze spalania węgla kamiennego w miejskiej elektrociepłowni.

Stosowano następujące oznaczenia dodatków mineralnych:

- A – popiół lotny węglowy,
- B – popiół lotny ze współspalania mieszaniny węgla (60%) i biomasy (40%),
- C – popiół lotny ze współspalania mieszaniny węgla (20%) i biomasy (80%),
- D – popiół ze spalania wysuszonego osadu ściekowego w kotle konwencjonalnym,

E – popiół z fluidalnego spalania osadu ściekowego.

Popioły stosowano jako aktywny dodatek mineralny zastępujący część cementu portlandzkiego. Ze względu na grube uziarnienie, popiół D wymagał zmielenia. Popiół mielono w warunkach laboratoryjnych w młynie kulowym. Czas mielenia wynosił 8 h. Rozdrobniony materiał charakteryzował się uziarnieniem poniżej 0,125 mm.

Do wykonania zaczynów, zapraw i betonów zastosowano cement portlandzki powszechnego użytku CEM I 42,5 – HSR NA. Do wykonania zapraw użyto kruszywa naturalnego (piasek kwarcowy) o średnicy ziaren nie przekraczającej 2 mm. Jako kruszywo do betonów stosowano mieszaninę piasku rzecznoego o uziarnieniu do 2 mm oraz kruszywa grubego naturalnego o uziarnieniu do 8 mm. Frakcja 0/2 stanowiła 40%, frakcja 2/4 mm – 25%, a frakcja 4/8 mm – 35% masy stosu okruszowego.

W zaczynach 25% masy spoiwa stanowił dodatek mineralny. W skład zapraw wchodziło spoiwo, woda i kruszywo w proporcji wagowej 1:0,5:3. Do badań wykorzystano zaprawy, w których 25% masy cementu zastąpiono popiołem lotnym oraz zaprawy kontrolne zawierające wyłącznie cement portlandzki.

Badano beton zawierające jedynie cement portlandzki, jak również beton, w którym 25% masy cementu zastąpiono popiołem lotnym. Przy projektowaniu mieszanki betonowej, część popiołu uwzględniono jako spoiwo (40% w przypadku cementu CEM I 42,5) a część – jako wypełniacz zgodnie z wymaganiami PN-EN 206-1 (2003). Zawartość cementu w betonie kontrolnym wynosiła 350 kg/m³. Zachowano stałą wartość wskaźnika wody do spoiwa we wszystkich badanych mieszankach ($w/(c + k \times pl) = 0,40$) oraz stały skład granulometryczny kruszywa.

Aktywność pucolanową popiołów oceniono metodą zalecaną w PN-EN 450-1+A1 (2009). Wskaźnik aktywności pucolanowej jest to (wyrażony w procentach) stosunek wytrzymałości na ściskanie beleczek, o wymiarach 40 × 40 × 160 mm, z zaprawy wykonanej przy użyciu 75% cementu porównawczego i 25% badanego popiołu do wytrzymałości beleczek wykonanych z tego samego cementu, bez dodatku popiołu.

Obserwacje mikrostruktury popiołów oraz przełamów betonu wykonanego przy wykorzystaniu popiołu ze współspalania wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego z emisją polową E-SEM. Analizy składu chemicznego wybranych ziaren popiołów dokonano przy użyciu analizatora energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS. Badania wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Początek i koniec wiązania spoiwa popiołowo-cementowego badano za pomocą aparatu Vicata na zaczynach o konsystencji normowej.

Dodatkowo, określono zmiany wytrzymałości na ściskanie zapraw i betonów zawierających wybrane popioły po 28 i 90 dniach dojrzewania. Próbkę przechowywano w wodzie w temperaturze 18±2 °C do czasu badania.

3.2. Omówienie wyników badań

Skład chemiczny analizowanych popiołów przedstawiono w tabeli 1.

Badane dodatki mineralne różnią się między sobą ilościowym udziałem poszczególnych składników. W przypadku popiołów ze współspalania (B i C), proporcje biomasy i węgla w mieszance paliwowej

Tab. 1. Skład chemiczny oraz gęstość właściwa badanych materiałów

Lp.	Oznaczany składnik	Zawartość, %				
		Popiół lotny węglowy (A)	Popiół ze współspalania I (B)	Popiół ze współspalania II (C)	Popiół z osadu I (D)	Popiół z osadu II (E)
1	Straty prażenia	2,70	6,94	5,35	8,65	4,75
2	SiO ₂	53,30	51,60	42,91	34,68	31,15
3	Fe ₂ O ₃	7,40	7,36	2,80	10,32	2,30
4	Al ₂ O ₃	25,20	22,81	6,42	6,32	18,00
5	CaO	3,90	2,32	25,00	15,42	20,00
6	MgO	2,80	1,34	2,45	2,65	1,50
7	TiO ₂	nb	nb	nb	0,41	1,25
8	SO ₃	0,50	2,18	6,32	0,60	2,30
9	Na ₂ O	1,20	1,28	1,22	0,70	0,67
10	K ₂ O	2,90	4,51	4,83	1,30	1,50
11	Cl ⁻	0,002	0,003	0,002	0,02	0,006
12	P ₂ O ₅	nb	0,06	1,55	18,17	15,21
	Gęstość, kg/m ³	2230	2240	2684	2520	2575

istotnie wpływają na skład popiołu. Przy spalaniu osadu ściekowego, technologia spalania powodowała różnice w składzie popiołów (D i E). Porównując składy chemiczne nowych dodatków mineralnych można stwierdzić, że popioły pochodzące ze współspalania odznaczają się większą zawartością SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 oraz alkaliów, a popioły ze spalania osadu – większą zawartością CaO i P_2O_5 . W porównaniu z popiołem węglowym, dobrze rozpoznanym dodatkiem mineralnym stosowanym w technologii kompozytów cementowych, w popiele ze spalania paliw zastępczych występuje większa zawartość CaO , P_2O_5 , SO_3 i jednocześnie mniejsza zawartość SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Popioły ze

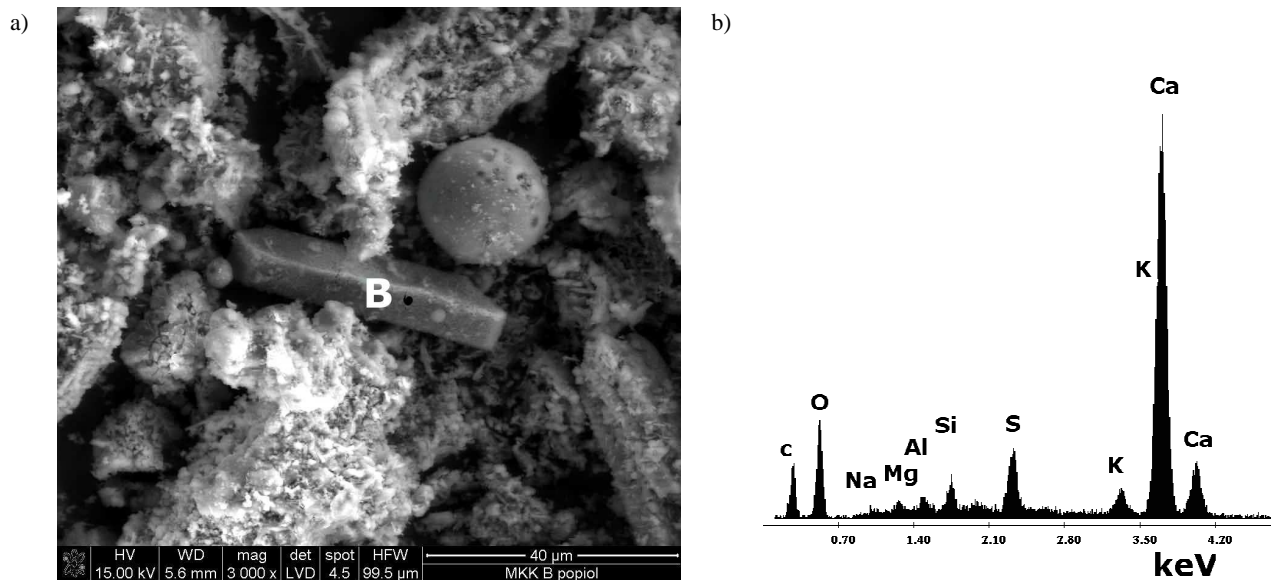
spalania innych paliw niż węgiel charakteryzują się większymi stratami prażenia w porównaniu do typowego popiołu węglowego.

Obliczone, na podstawie wyników badań wytrzymałościowych zapraw, wskaźniki aktywności pucolanowej analizowanych popiołów, odniesione do wymagań zawartych w PN-EN 450-1+A1 (2009) przedstawiono w tabeli 2. Wskaźniki przekroczyły wymagane wartości, co potwierdza prawidłowy przebieg reakcji pucolanowej w trakcie hydratacji spoiwa.

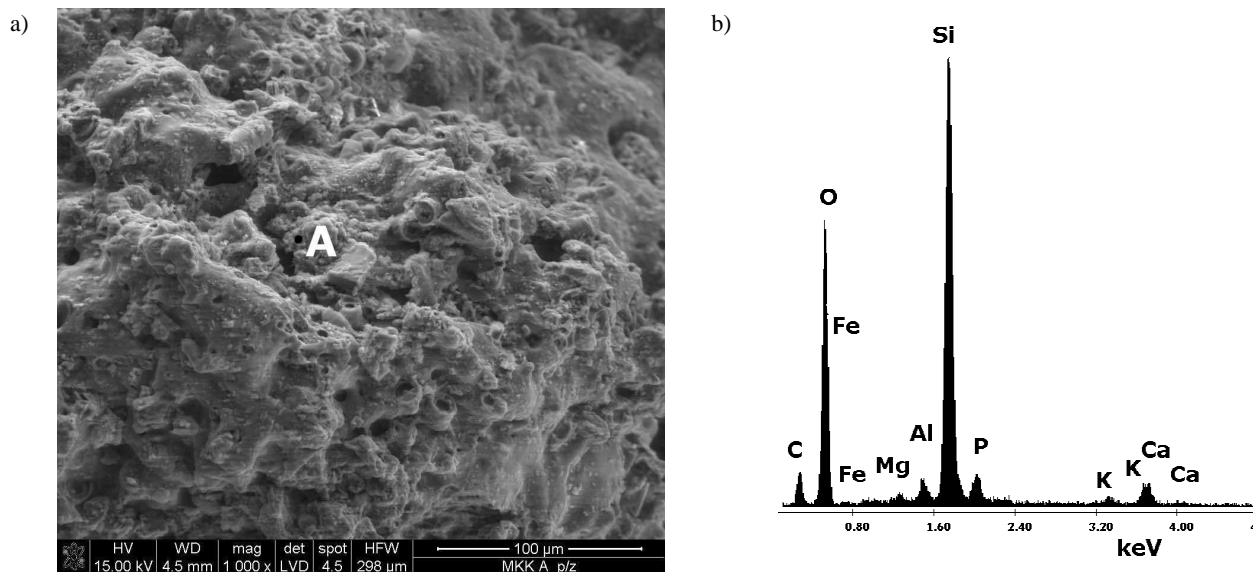
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wybrane wyniki obserwacji mikroskopowych form morfologicznych oraz analizy jakościowej składu cząstek popiołów.

Tab. 2. Wskaźniki aktywności pucolanowej popiołów

Wiek zaprawy	Wymagania	A	B	C	D	E
28 dni	75%	97%	96%	102%	92%	80%
90 dni	85%	102%	100%	107%	99%	85%



Rys. 1. Popiół lotny C ze spalania mieszaniny węgla (20%) i biomasy (80%): a) mikrofotografia E-SEM; b) analiza EDS we wskazanym punkcie

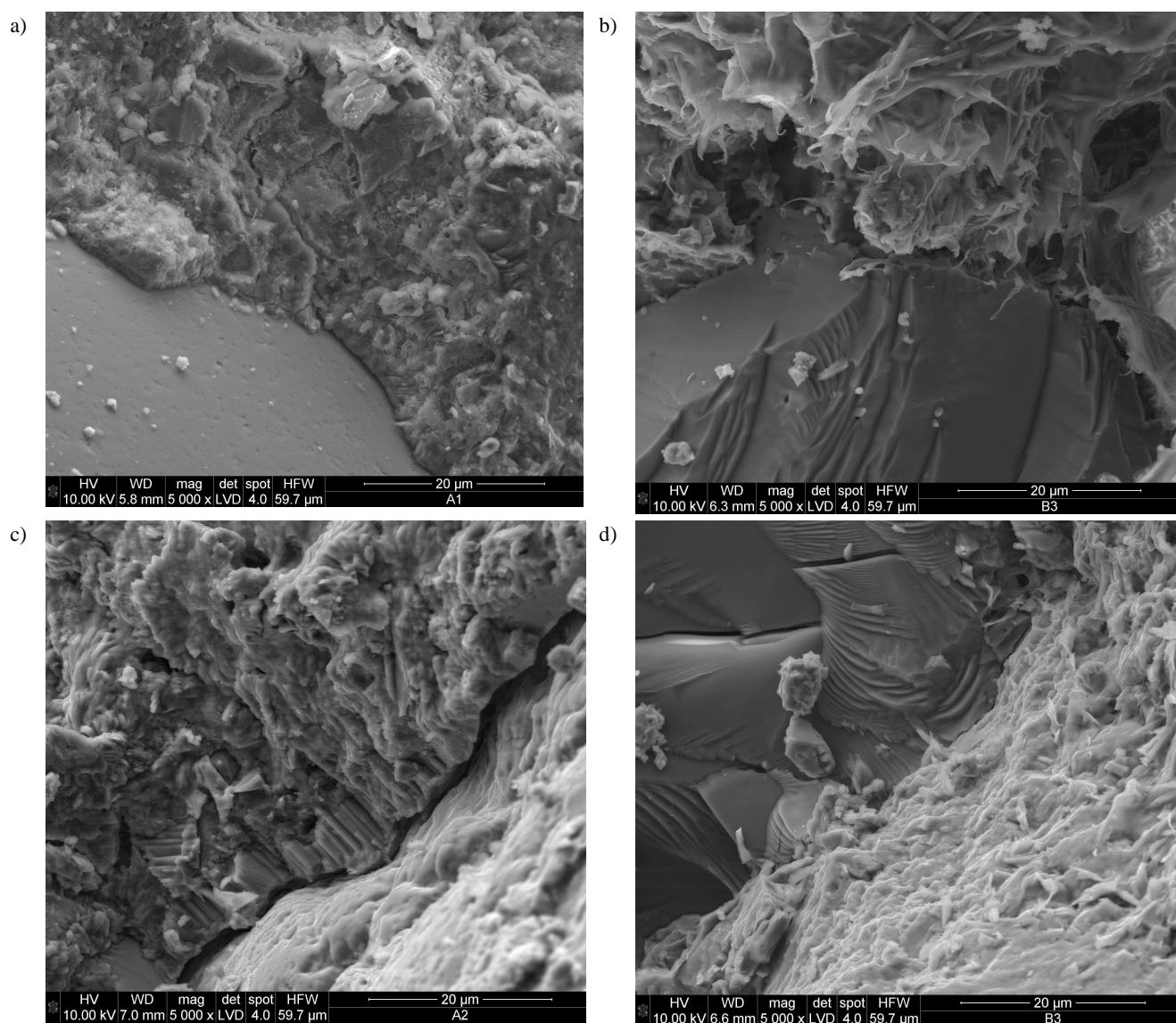


Rys. 2. Popiół D ze spalania osadu ściekowego w kotle konwencjonalnym: a) mikrofotografia E-SEM; b) analiza EDS we wskazanym punkcie

Zarówno w popiołach pochodzących ze współspalania węgla i biomasy, jak i ze spalania osadu ściekowego, dominują ziarna nieregularne. Formy sferyczne, licznie obecne w popiołach ze spalania węgla kamiennego (Giergiczny i Gawlicki, 2004), są bardzo rzadkie, właściwie nie spotyka się ich w popiołach z osadu ściekowego. W popiołach ze spalania paliw alternatywnych występują zarówno formy zwarte, jak i gąbczaste o rozwiniętej, porowatej powierzchni. Zawartość poszczególnych pierwiastków różni się znacząco dla obu prezentowanych cząstek popiołów. Analizując wyniki badania EDS wielu cząsteczek popiołów stwierdzono, że popioły z osadu odznaczają się większą jednorodnością w porównaniu do popiołów ze współspalania.

Rysunek 3 przedstawia przykładowe mikrostruktury przełamów próbek betonu zawierającego popiół lotny ze współspalania B (25% popiołu w stosunku do masy cementu) oraz betonu kontrolnego bez dodatku, po 90 dniach dojrzewania. Morfologia betonu zawierającego

popiół pochodzący ze współspalania istotnie różni się od morfologii typowego betonu wykonanego przy użyciu cementu portlandzkiego czystoklinkierowego. Różnice najbardziej widać w budowie fazy C-S-H. Na mikrofotografiach, wykonanych za pomocą mikroskopu E-SEM, przedstawiających beton kontrolny (rys. 3a i 3c) widoczna jest zwarta, nieregularna faza C-S-H (typ III). Na rysunku 3c można zauważyć kryształy portlandytu w strefie kontaktowej kruszywo-zaczyn. Włókniste, przestrzenne formy uwodnionych krzemianów wapnia, widoczne na rysunku 3b, można przypisać fazie C-S-H II. Pomimo różnic w budowie C-S-H, badane materiały charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą, w której nie stwierdzono obecności dużych porów. Obecność popiołu lotnego ze współspalania może wpływać na przebieg procesu hydratacji i twardnienia betonu, jednakże nie należy oczekiwać znaczących różnic właściwości stwardniałych betonów z popiołem ze współspalania w porównaniu do betonu kontrolnego.



Rys. 3. Mikrofotografie E-SEM: a) i c) beton kontrolny bez dodatku, b) i d) beton z dodatkiem popiołu lotnego ze współspalania B (25% w stosunku do masy spoiwa)

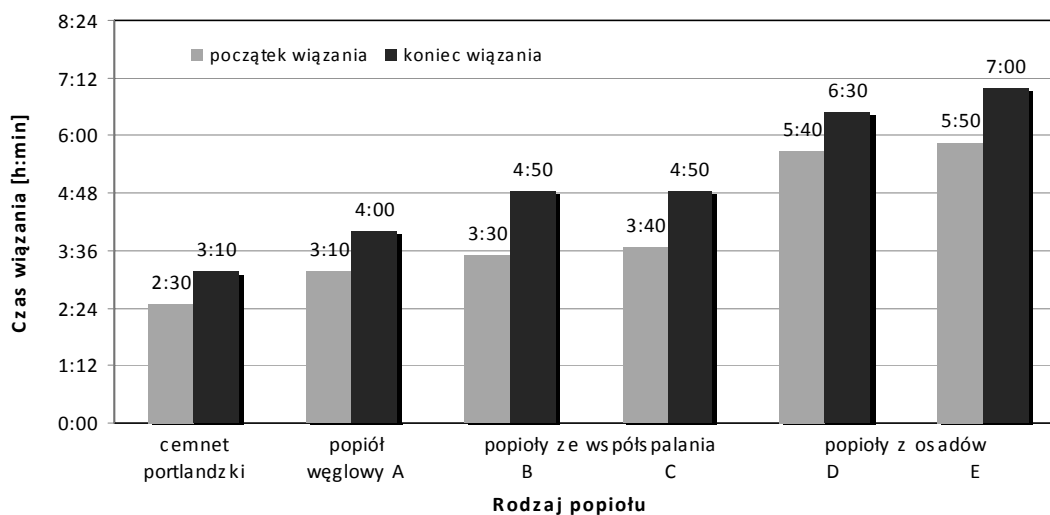
Badania nad wpływem popiołów na czas wiązania przeprowadzono na zaczynach o konsystencji normowej. Ilość wody niezbędna do osiągnięcia konsystencji normowej wynosiła odpowiednio, w przypadku zaczynu cementowego 145 ml, w przypadku popiołu A – 156 ml; B – 163 ml; C – 165 ml; D – 195 ml; E – 212 ml. Efekty wpływu poszczególnych dodatków mineralnych na czas wiązania spoiwa przedstawiono na rysunku 4.

Zastąpienie 25% masy cementu dodatkiem mineralnym powoduje opóźnienie początku i końca wiązania spoiwa. Jednakże, czas pomiędzy początkiem i końcem wiązania wydłużył się nieznacznie. Popiół pochodzący ze spalania osadów ma największy wpływ na spowolnienie procesu wiązania. W przypadku spoiw z popiołem D oraz popiołem E, początek wiązania opóźnił się ponad dwukrotnie w porównaniu do cementu portlandzkiego. Spoiwa zawierające popioły ze współspalania (B i C) wykazywały właściwości zbliżone do zaczynu zawierającego popiół z węgla kamiennego (A). Przyczyną opóźnienia inicjacji procesu hydratacji cementu może być obecność znacznej ilości związków fosforu, w porównaniu z typowym spoiwem hydraulicznym. Fosfor zawarty w popiele przechodzi do fazy ciekłej zaczynu w formie jonów PO_4^{3-} , które

reagując z jonami Ca^{2+} , tworzą na ziarnach cementu trudno rozpuszczalny fosforan wapnia $Ca_3(PO_4)_2$ i utrudniają w istotny sposób dostęp wody, co według Małolepszego i Tkaczewskiej (2006) wpływa na hydratację cementu. Reakcja pucolanowa (wiązanie przez aktywną krzemionkę oraz szkło popiołowe wodorotlenku wapnia obecnego w zaczynie cementowym oraz tworzenie C-S-H i C-S-H-A) prowadząca do zmian składu fazowego i mikrostruktury zaczynu cementowego przebiega powoli i jej wpływ na właściwości kompozytów cementowych jest widoczny po dłuższym czasie.

Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających popioły ze spalania osadu ściekowego oraz porównawczo – popiół z węgla kamiennego, zamieszczono w tabeli 3. Obecność popiołu z osadu ściekowego powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie zaprawy, podobnie jak wprowadzenie popiołu węglowego. Nawet po 90 dniach twardnienia zaprawy zawierające dodatek mineralny nie osiągnęły wytrzymałości zaprawy kontrolnej.

Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie betonów zawierających popioły lotne ze współspalania oraz popiół z węgla kamiennego, przedstawiono w tabeli 4.



Rys. 4. Początek i koniec wiązania zaczynów zawierających 25% dodatku mineralnego w stosunku do masy spoiwa

Tab. 3. Narastanie wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających popioły ze spalania osadów ściekowych

Rodzaj popiołu	Zawartość, % masy cementu	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	
		28 dni	90 dni
Bez dodatku	-	40,8	48,8
A	25%	35,8	44,6
D	25%	32,3	43,2
E	25%	38,8	41,9

Tab. 4. Narastanie wytrzymałości na ściskanie betonów zawierających popioły lotne pochodzące ze współspalania węgla i biomasy

Rodzaj popiołu	Zawartość, % masy cementu	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	
		28 dni	90 dni
Bez dodatku	-	52,5	56,0
A	25%	50,1	59,3
B	25%	54,0	69,5
C	25%	42,0	57,5

Po 28 dniach dojrzewania, spośród badanych materiałów, tylko beton zawierający popiół lotny B odznaczał się wytrzymałością porównywalną z betonem bez dodatku. Pomiędzy 28 a 90 dniem twardnienia, betony zawierające dodatki mineralne wykazały większy przyrost wytrzymałości niż beton kontrolny, osiągając większą wytrzymałość na ściskanie.

W początkowym okresie twardnienia (do 28 dni) popioły ze spalania paliw alternatywnych wykazują podobny wpływ na wytrzymałość kompozytów cementowych jak popiół węglowy. Jednakże, po dłuższym okresie dojrzewania ich wpływ staje się mniej efektywny.

Badania nad mrozoodpornością oraz podatnością na dyfuzję jonów chlorkowych betonów zawierających popiół ze współspalania węgla i biomasy drzewnej przedstawiono w pracach Kosior-Kazberuk (2009) oraz Kosior-Kazberuk i Gawlickiego (2010). Wyniki badań własnych nad wpływem popiołów ze spalania osadu ściekowego na właściwości świeżych zapraw i zaczynów cementowych opisano szerzej w pracy Kosior-Kazberuk i Karwowskiej (2011).

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono przykłady produkowanych obecnie popiołów, które mogą być wykorzystane jako aktywne składniki zapraw i betonów, zastępujące część cementu portlandzkiego. Produkty spalania paliw alternatywnych różnią się, w porównaniu do popiołu węglowego, ilościowym udziałem poszczególnych składników a także uziarnieniem. Część z nich odznacza się niższą aktywnością pucolanową niż popiół węglowy. Zmienność składu i uziarnienia utrudnia ich powszechne stosowanie jako aktywnych dodatków do betonu. Obecność popiołów w ilości 25% masy cementu powoduje opóźnienie procesu wiązania zaczynu oraz wolniejsze narastanie wytrzymałości na ściskanie zapraw i betonów w porównaniu do kompozytów wykonanych przy zastosowaniu wyłącznie cementu portlandzkiego. Jednakże, wydłużając czas dojrzewania można uzyskać wytrzymałość wymaganą dla betonów konstrukcyjnych.

Ze względu na ilość powstających popiołów, poszukiwanie sposobów ich zagospodarowania staje się koniecznością. Jednakże, bezpieczne ich stosowanie wymaga szerokiej wiedzy opartej na wynikach badań doświadczalnych uwzględniających aspekty środowiskowe i techniczne oraz zmiany uregulowań prawnych. Stąd, potrzeba przeprowadzenia analiz wpływu zmian składu popiołów na właściwości użytkowe kompozytów cementowych, których rezultaty będą niezbędne przy projektowaniu zapraw i betonów do konkretnych zastosowań.

Literatura

- Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L. (2003). Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, B96, 201-216.
- Giergiczny E. (2007). Popiół lotny ze współspalania jako dodatek do cementu i betonu w aspekcie wymagań normowych i środowiskowych. W: *materiały XIV Międzynarodowej Konferencji „Popioły z energetyki”*, Międzyzdroje.
- Giergiczny Z., Gawlicki M. (2004). Racjonalne wykorzystanie popiołu lotnego w betonie. *Budownictwo, Technologie, Architektura*, 4/2004, 35-39.
- Grammelis P., Skodras G., Kakaras E. (2006) Effect of biomass co-firing with coal on ash properties. Part I: Characterisation and PDS. *Fuel*, Vol. 85, 2310-2315.
- Kosior-Kazberuk M. (2008). Wykorzystanie popiołów lotnych pochodzących ze współspalania węgla i biomasy w budownictwie. W: *Problemy naukowo-badawcze budownictwa. T. IV Zrównoważony rozwój w budownictwie. Wyd. Politechniki Białostockiej*, 379-388.
- Kosior-Kazberuk M. (2009). Właściwości betonu z dodatkiem popiołu lotnego pochodzącego ze współspalania węgla i biomasy. *Przegląd Budowlany*, 5/2009, 45-48.
- Kosior-Kazberuk M., Gawlicki M. (2010). Trwałość betonów zawierających popioły lotne ze spalania biomasy drzewnej i węgla kamiennego. *Materiały Ceramiczne*, T. 62, Nr 2, 156-160.
- Kosior-Kazberuk M., Karwowska J. (2011). Wybrane problemy zagospodarowania popiołów pochodzących ze spalania osadów ściekowych w technologii materiałów cementowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 25/2011, 110-123.
- Lamers F.J.M., Vissers J.L.J., van der Berg J.W. (2001). Effects of co-combustion of secondary fuels on fly ash quality. W: *Proc. of the 7th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete*. Vol. 1. *ACI*, 433-457.
- Lin K.-L., Lin Ch.-Y. (2005). Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 1999-2007.
- Małolepszy J., Tkaczewska E. (2006). Wpływ popiołów lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy na proces hydratacji i właściwości cementu. W: *Materiały konferencji Dni Betonu*. Wisła 2006, 591-601.
- Monzo J., Paya J., Borrachero M.V., Girbes I. (2003). Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, Vol. 23, 373-381.
- Monzo J., Paya J., Borrachero M.V., Peris-Mora E. (1999): Mechanical behaviour of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 87-94.
- Ochrona środowiska 2010, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2010.
- Ribbing C. (2007). Environmentally friendly use of non-coal ashes in Sweden. *Waste Management*, Vol. 27, 1428-1435.
- Rajamma R., Ball R.J., Tarelho L.A.C., Allen G.C., Labrincha J.A., Ferreira V.M. (2009). Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, 1049-1060.
- Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M. (2006). Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową. *Energetyka i Ekologia*, 3/2006, 207-220.
- Tay J.-H., Show K.-Y. (1997). Resource recovery of sludge as a building and construction material – a future trend in sludge management. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 36, 259-266.
- Wang S., Baxter L. (2007). Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and

durability. *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, 1165-1170.

NEW MINERAL ADDITIONS FOR CONCRETE

Abstract: The wider and wider usage of alternative fuels as well as the thermal mineralization processes in different industrial sectors generates large amounts of new waste-materials. The ecological and economic reasons result in the increase in the interest in potential utilization of ashes arising in these

processes. The possibility of application of new waste-materials as active addition to mortar and concrete is analysed in the paper. The selected properties of cement composites containing ashes, originating from the combustion of sewage sludge as well as from co-combustion of the vegetable biomass and the coal were compared to the characteristics obtained for materials with the coal ash.