

# Właściwości betonu z dodatkiem popiołu lotnego pochodzącego ze współspalania węgla i biomasy

Dr inż. Marta Kosior-Kazberuk, Politechnika Białostocka

## 1. Wprowadzenie

Popioły lotne, pochodzące ze spalania węgla kamiennego i brunatnego, są w szerokim zakresie wykorzystywane w przemyśle materiałów budowlanych, między innymi, jako dodatek do cementu i betonu. Stosowanie popiołów lotnych w tych technologiach jest efektywne technicznie i ekonomicznie oraz nadaje szereg pożądanych cech produktom wytwarzanym z ich udziałem. Wymagania Unii Europejskiej dotyczące ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i zużycia zasobów naturalnych spowodowały zwiększenie wykorzystania odnawialnych źródeł energii przez energię zawodową. W Polsce jednym z ważniejszych odnawialnych źródeł energii jest biomasa [1, 2]. Energetyka wodna, geotermalna i wiatrowa ma znacznie mniejsze znaczenie. Energetyczne przetwarzanie biomasy może być realizowane poprzez bezpośrednie spalanie biomasy, współspalanie węgla z biomasą w kotłach konwencjonalnych bądź termiczną utylizację biomasy połączoną z jej pirolizą i zgazowaniem. Największym zainteresowaniem jednostek krajowej elektroenergetyki i ciepłownictwa cieszą się technologie umożliwiające wspólne spalanie biomasy z węglem w istniejących kotłach energetycznych [3]. Próby zastosowania gospodarczego popiołów lotnych dotyczą również materiału pochodzącego ze spalania mieszanek paliwowych zawierających paliwa alter-

natywne. Zgodnie z założeniami rozwoju energetyki odnawialnej, udział biomasy w bilansie paliwo-energetycznym kraju będzie wzrastał, a tym samym wzrosną zasoby popiołów pochodzących ze współspalania biomasy z paliwami konwencjonalnymi. Wiele problemów dotyczących oceny jakości popiołów lotnych, pochodzących ze spalania innych paliw niż węgiel, oraz zdefiniowania cech tych popiołów, pozwalających na precyzyjne określenie optymalnych kierunków ich wykorzystania, pozostaje nadal niejasnych. Ze względu na zbyt mało zastosowań praktycznych i doświadczeń eksploatacyjnych z wykorzystania tego rodzaju popiołów, uzyskanie dodatkowych informacji o możliwościach ich zagospodarowania jest wysoce pożądane.

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w pracy, była ocena wpływu popiołu lotnego pochodzącego ze współspalania węgla kamiennego i biomasy drzewnej na właściwości użytkowe betonu cementowego.

## 2. Właściwości popiołów lotnych pochodzących ze współspalania

Wymagania odnośnie popiołów lotnych stosowanych jako dodatek do betonu określa norma PN-EN 450-1:2007 [4]. 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 współspalanych nie powinna być większa niż 10%. Przydatność popiołu otrzymanego ze współspalania zostaje potwierdzona, jeżeli wykazana zostanie zgodność z wymaganiami zawartymi w normie [4].

Współspalanie biomasy w kotłach pyłowych elektrowni opalanych dotychczas paliwem węglowym, z których popiół jest wykorzystywany w przemyśle budowlanym i dziedzinach pokrewnych, wymaga znajomości wpływu udziału biomasy na jakość powstających popiołów [5].

Jakościowo, skład chemiczny biomasy (drewna, słomy, traw itp.) nie różni się od składu chemicznego węgla. Różna jest natomiast zawartość głównych pierwiastków: węgla, wodoru, azotu, tlenu i siarki. Biomasa zawiera średnio czterokrotnie więcej tlenu w porównaniu do węgla energetycznego, dwukrotnie mniej węgla, a także mniej siarki i azotu. Znajomość składu chemicznego biomasy pozwala na ocenę możliwości jej wykorzystania w procesach technologicznych jej energetycznego przetwa-

rzania. 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 współspalania [3, 6].

W procesie spalania biomasy powstaje mniej popiołu niż podczas spalania węgla. Popioły te istotnie różnią się właściwościami [7–9]. Skład chemiczny popiołu ze współspalania zależy od składu węgla, składu biomasy i jej zawartości w mieszance paliwowej, a także od systemu spalania. W popiele z biomasy występuje na ogół znacznie większa zawartość takich składników, jak CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i jednocześnie mniejsza zawartość SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>. Ze względu na zmienność składu mieszanek paliwowych i dążenie do zwiększenia w nich udziału biomasy (powyżej 20%) wiele popiołów nie spełnia wymagań zawartych w normie [4].

Wyniki licznych badań [3, 8, 11] wskazują, że popioły ze współspalania węgla i biomasy w porównaniu z produktami spalania samego węgla charakteryzują się niższą gęstością objętościową, mniejszym stężeniem naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, na ogół drobniejszym uziarnieniem. Wyniki analizowanych właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych wytworzonych w procesie współspalania [8, 10] pozwalają na zaliczenie ich do grupy odpadów innych niż niebezpieczne, co pozwala na podjęcie prób gospodarczego ich wykorzystania.

### 3. Opis badań doświadczalnych

#### 3.1. Materiały i elementy próbne

Popiół lotny stosowany jako dodatek mineralny do betonu pochodził ze spalania w kotle konwencjonalnym mieszanki paliw zawierającej 20% węgla kamiennego i 80% zrębków drzewnych. Popiół charakteryzował się gęstością właściwą 2684 kg/m<sup>3</sup>.

**Tabela 1.** Skład i gęstość mieszanek betonowych

pl/c	Ilość poszczególnych składników (kg/m <sup>3</sup> )					Gęstość mieszanek (kg/m <sup>3</sup> )
	cement	popiół lotny	woda	kruszywo	domieszka	
0,0	350	–	140	1980	0,35	2306
0,05	343	17,2	140	1966	0,35	2440
0,15	330	49,5	140	1940	0,35	2462
0,25	318	79,5	140	1916	0,35	2470

Stosowano popiół lotny zmielony, o uziarnieniu nie przekraczającym 0,063 mm. Badany popiół wykazuje aktywność pucolanową, określoną zgodnie z PN-EN 450–1 [4], na podstawie porównania wytrzymałości na ściskanie próbek z zaprawy normowej wykonanej przy użyciu 75% cementu porównawczego i 25% badanego popiołu i wytrzymałości próbek wykonanych z tego samego cementu, bez dodatku popiołu. Wskaźniki aktywności badane po 28 i 90 dniach dojrzewania próbek zapraw wynosiły, odpowiednio 102% i 107%.

Do wykonania betonów wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5N – HSR/NA oraz kruszywo naturalne sortowane o ziarnach do 8 mm. Zachowano stały skład granulometryczny kruszywa.

Betony zawierające popiół lotny z procesu współspalania (pl) zaprojektowano i wykonano według zasad zawartych w normie PN-EN 206–1:2003 [12]. Betony zawierały od 0 do 25% popiołu w stosunku do masy cementu. Część popiołu uwzględniono w recepturze jako spoiwo (40% w przypadku cementu CEM I 42,5) a część – jako wypełniacz. Zawartość cementu w betonie porównawczym (pl/c = 0,0) wynosiła 350 kg/m<sup>3</sup>. Zachowano stałą wartość wskaźnika wody do spoiwa w badanych mieszanekach ( $w/(c + k \times pl) = 0,40$ ). Domieszkę napowietrzającą wprowadzono do mieszanki w ilości odpowiadającej 0,1% masy spoiwa. Aby ocenić efektywność działania domieszki napowietrzającej, wprowadzono jednakową ilość domieszki niezależnie od zawartości popiołu lotnego w mieszance betonowej.

Receptury badanych betonów oraz wyniki badania gęstości mieszanek

zamieszczono w tabeli 1. Gęstość mieszanek nieznacznie rosła wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego.

Wykonano elementy próbne o wymiarach 100 × 100 × 100 mm oraz 40 × 40 × 160 mm, przeznaczone do badania cech fizycznych i wytrzymałościowych betonów. Po rozformowaniu, próbki przechowywano w wodzie wodociągowej, w temperaturze 18±2°C, do czasu przeprowadzenia właściwego badania.

Z każdej kostki przeznaczonej do oceny odporności na powierzchniowe łuszczenie, według PKN-CEN TC [13], prostopadle do jej górnej powierzchni, odcinano płytkę grubości 5 cm, przy czym powierzchnią poddawaną działaniu mrozu była powierzchnia cięcia. Wykonano izolację cieplną dolnej i bocznych powierzchni próbki. Górną powierzchnię, tak przygotowanych próbek, nasycano wodą przez 72 godziny. Bezpośrednio przed umieszczeniem próbek w komorze zamrażalniczej dokonano wymiany wody na 3% roztwór chlorku sodu.

Do badania odporności materiału na wnikanie jonów chlorkowych, według NT BUILD 355 [14], przygotowano próbki w postaci walców o średnicy 105 mm. Po wymaganym okresie dojrzewania przycinano je do grubości 50 ± 1 mm. Powierzchnie boczne walców były zabezpieczone ściśle przylegającą powłoką z PCW. Przed pomiarem próbki nasycano wodą przy obniżonym ciśnieniu.

#### 3.2. Metody badań

Odporność betonu na powierzchniowe łuszczenie pod wpływem cyklicznego zamrażania i odmrażania w obecności roztworu środków odładzających badano zgodnie z procedurą opisaną w normie

PKN-CEN TC [13]. Miarą odporności na działanie mrozu była masa złuszczeń odniesiona do powierzchni próbki poddawanej zamrażaniu. Cieczą rozmrażającą był 3% roztwór NaCl. Próbkę poddano 203 cyklom zamrażania/odmrażania. Pojedynczy cykl trwał 24 h.

Badanie odporności betonów na wnikanie jonów chlorkowych wykonano zgodnie z procedurą opisaną w normie NT BUILD 355 [14], w warunkach ustalonego przepływu jonów Cl<sup>-</sup>. Próbkę umieszczano w komorze pomiarowej w taki sposób, że jedna jej powierzchnia stykała się z roztworem zawierającym jony chlorkowe (komora 1), a przeciwleżała – z roztworem pozbawionym chlorków (komora 2). Elementy próbne poddawano przepływowi prądu o napięciu 12 V wymuszającemu przepływ jonów chlorkowych. Właściwe badanie rozpoczęło się w momencie stwierdzenia obecności jonów chlorkowych w komorze 2. Współczynnik dyfuzji chlorków obliczono biorąc pod uwagę zarejestrowane zmiany w czasie stężenia jonów chlorkowych w roztworze w komorze 2, warunki badania, cechy geometryczne próbki. Określono wartość współczynnika po 28 i 90 dniach dojrzewania. Przeprowadzono badania doraźnej wytrzymałości betonu na ściskanie (po 2, 28, 90 i 180 dniach), gęstości objętościowej i nasiąkliwości wodą (po 28 dniach dojrzewania). Oceniono także porowatość całkowitą i zamkniętą betonu. Badano podciąganie kapilarne 3% roztworu NaCl, stosowanego jako ciecz rozmrażająca. Wysuszone i zważone próbki, wycięte jak do badania

mrozoodporności, z powierzchniami bocznymi szczelnie pokrytymi warstwą żywicy epoksydowej, umieszczono w pojemnikach na podkładkach dystansowych, powierzchnią badaną do dołu. Roztwór NaCl wlewano do wysokości 5 mm powyżej dolnej krawędzi próbki. Tak przygotowane próbki nasączano do stałej masy. Określano masę roztworu soli, jaką pochłonęła próbka, w odniesieniu do powierzchni, mającej bezpośredni kontakt z NaCl.

#### 4. Wyniki badań

Wyniki badań wybranych właściwości charakteryzujących betony z dodatkiem popiołu lotnego pochodzącego ze współspalania węgla i biomasy przedstawiono w tabeli 2.

Dodatek popiołu lotnego, w ilości do 25% masy cementu, nie wpływa znacząco na zmiany gęstości objętościowej betonu. Dodatek nieznacznie pogarsza nasiąkliwość wodą, ale mieści się ona w granicach charakterystycznych dla zwykłych betonów cementowych. Ze wzrostem zawartości popiołu zmniejsza się zdolność betonu do kapilarnego podciągania roztworu soli.

Jak wynika z oceny współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych po 28 dniach dojrzewania, dzięki zastosowaniu popiołu lotnego jako zamiennika części cementu w betonie uzyskano ograniczenie przepuszczalności jonów chlorkowych, szczególnie zauważalne w przypadku betonów o  $pl/c=0,15$  i  $pl/c=0,25$ . W przypadku betonu o  $pl/c=0,05$  spadek przepuszczalności jonów chlorkowych w porównaniu

do betonu bez dodatku popiołu był niewielki. Testy przeprowadzone po 90 dniach wykazały dalszy spadek przepuszczalności betonów dla jonów chlorkowych. Różnica w stosunku do betonu bez dodatku popiołu lotnego była znacząca również w przypadku betonu o wartości  $pl/c=0,05$  i wzrastała proporcjonalnie do zawartości popiołu lotnego w betonie.

Średnie wartości wytrzymałości betonów na ściskanie po 2, 28, 90 i 180 dniach dojrzewania przedstawiono na rysunku 1.

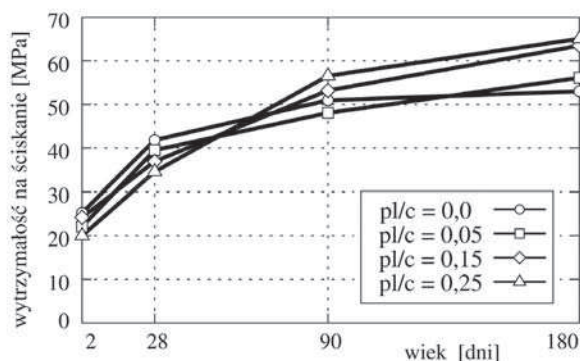
W początkowym okresie dojrzewania (po 2 dniach) badane betony charakteryzowały się wytrzymałością porównywalną z wytrzymałością betonu kontrolnego. Po upływie 28 dni beton kontrolny uzyskał najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie, natomiast beton o  $p/c=0,05$  – najniższą. Badanie przeprowadzone po 90 dniach wykazało wzrost wytrzymałości na ściskanie betonów z dodatkiem popiołu lotnego w porównaniu do betonu kontrolnego. Wszystkie betony cechował intensywny wzrost wytrzymałości pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania. W okresie pomiędzy 90 a 180 dniem przyrost wytrzymałości był już mniejszy. Jednakże, najwyższe i zbliżone wartości wytrzymałości w tym okresie osiągnęły betony o  $pl/c=0,15$  oraz  $pl/c=0,25$  przekraczając wytrzymałość betonu kontrolnego o 22%.

Zależność masy złuszczonego materiału od liczby cykli zamrażania i odmrażania w obecności 3% roztworu NaCl oraz od zawartości popiołu w mieszance (wyrażonej stosunkiem  $pl/c$ ) przedstawiono na rysunku 2.

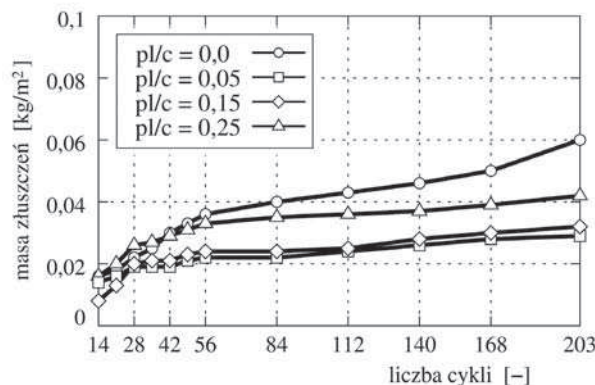
Analizując wyniki pomiarów stwierdzono, że w rozważanym zakresie zmian  $pl/c$  dodatek popiołu lotnego nie ma istotnego wpływu na mrozoodporność napowietrzonego betonu o  $w/s=0,40$ . W przypadku betonu kontrolnego obserwowano nieco większą podatność na złuszczenia, jednakże wszystkie badane betony wykazały bardzo

**Tabela 2.** Wyniki oznaczeń cech betonów: gęstość objętościowa ( $\rho$ ), porowatość kapilarna ( $p_k$ ), nasiąkliwość wagowa ( $n_w$ ), podciąganie kapilarne roztworu NaCl ( $n_{kap}$ ) oraz współczynnik dyfuzji jonów Cl<sup>-</sup> ( $D$ ) po 28 i 90 dniach dojrzewania badanych materiałów

$pl/c$	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$p_k$ [%]	$n_w$ [%]	$n_{kap}$ (NaCl) [kg/m <sup>2</sup> ]	$D_{28}$ [ $\times 10^{-13}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_{90}$ [ $\times 10^{-13}$ m <sup>2</sup> /s]
0,0	2265	12,51	4,12	2,60	2,40	0,87
0,05	2237	12,43	4,37	1,90	2,24	0,76
0,15	2228	11,63	4,38	1,60	1,51	0,63
0,25	2216	11,01	4,43	1,60	1,27	0,58



**Rys. 1.** Wytrzymałość na ściskanie betonu w zależności od wartości  $p/c$  i wieku betonu



**Rys. 2.** Zależność masy złuszczeń powierzchniowych od liczby cykli zamrażania i rozmrażania oraz wartości  $p/c$

dobrą mrozoodporność, a średnia masa złuszczeń nie przekroczyła  $0,10 \text{ kg/m}^2$  nawet po 203 cyklach zamrażania/odmrażania. Obserwowano powolne narastanie masy złuszczonego materiału i nieznaczne uszkodzenia zamrażanej powierzchni.

## 5. Podsumowanie

Wyniki badań wstępnych zaprezentowanych w pracy wskazują, że analizowany popiół lotny, powstający w wyniku wspólnego spalania węgla i biomasy drzewnej, może stanowić składnik mineralny betonów cementowych, pomimo zawartości biomasy (80% masy) w mieszance paliwowej znacznie przekraczającej ilość dopuszczalną według [4]. Badania wszystkich właściwości betonów wykazały, że obecność popiołu lotnego w rozważanym zakresie zmian stosunku  $p/c$  nie powoduje pogorszenia użytkowych cech betonu.

Betony zawierające popiół lotny charakteryzują się spowolnionym narastaniem wytrzymałości na ściskanie. Jednakże, po dłuższym okresie dojrzewania w warunkach wilgotnych, osiągają wytrzymałości przewyższające wytrzymałość betonu z cementem portlandzkim.

Z przeprowadzonych badań wynika, że obecność w mieszance betonowej popiołu lotnego powoduje istotne ograniczenie przepuszczalności jonów chlorkowych. Wartość współczynnika dyfuzji chlorków

maleje wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego w betonie, a także z wiekiem betonu. Korzystny wpływ dodatku obserwowano już po 28 dniach dojrzewania.

Betony napowietrzane o  $w/s=0,40$  zawierające do 25% popiołu w stosunku do masy cementu charakteryzowały się porównywalnymi właściwościami fizycznymi. Osiągnięto bardzo dobrą odporność na powierzchniowe łuszczenie pod wpływem mrozu i soli odladzającej.

Ze względu na coraz szersze stosowanie współspalania paliw kopalnych i biomasy, popioły lotne powstające w tym procesie będą cieszyły się rosnącym zainteresowaniem. O możliwości ich stosowania jako aktywnego dodatku do betonu decydują właściwości zdeterminowane składem chemicznym, mineralnym oraz uziarnieniem. Podobnie, jak w przypadku popiołów konwencjonalnych, przydatność popiołów ze współspalania musi być sprawdzana dla każdego ich zastosowania. Pomimo niewielkiej różnicy w zawartości poszczególnych składników w mieszankach w stosunku do węgla, należy sprawdzać stabilność parametrów popiołów uzyskiwanych w procesie współspalania.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Strategia rozwoju energetyki odnawialnej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2000/2001
- [2] Główny Urząd Statystyczny, Energia ze źródeł odnawialnych w 2006 r., Warszawa, 2007
- [3] Winnicka G., Zuwała J., Współspalanie bio-

masy w energetyce – ocena wpływu na skład chemiczny popiołu. Mat. Sem. Tech. Popioły z Energetyki, Warszawa, 2005, s. 43–60

[4] PN-EN 450-1: 2007. Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności

[5] Kosior-Kazberuk M., Wykorzystanie popiołów lotnych pochodzących ze współspalania węgla i biomasy w budownictwie. Problemy naukowo-badawcze budownictwa. T. IV Zrównoważony rozwój w budownictwie. Wyd. Politechniki Białostockiej, 2008, s. 379–388

[6] Zheng Y., Jensen P. A., Jensen A. D., Sander B., Junker H., Ash transformation during co-firing coal and straw. Fuel, 2007, Vol. 86, s. 1008–1020

[7] Grammelis P., Skodras G., Kakaras E., Effect of biomass co-firing with coal on ash properties. Part I: Characterisation and PDS. Fuel, 2006, Vol. 85, s. 2310–2315

[8] Lamers F. J. M., Vissers J. L. J., van der Berg J. W., Effects of co-combustion of secondary fuels on fly ash quality. Proc. of the 7th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete. Vol. 1. ACI, 2001, s. 433–457

[9] Lelusz M., Kosior-Kazberuk M., Popiół lotny pochodzący ze współspalania węgla i biomasy jako dodatek do betonu. Ceramika, 2008, Vol. 103/2, s. 1089–1100

[10] Giergiczny E., Popiół lotny ze współspalania jako dodatek do cementu i betonu w aspekcie wymagań normowych i środowiskowych. Mat. XIV Międzynarodowej Konferencji „Popioły z energetyki”, Międzyzdroje, 2007

[11] Wang S., Baxter L., Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability. Fuel Processing Technology, 2007, Vol. 88, s. 1165–1170

[12] PN-EN 206-1:2003 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i kryteria zgodności

[13] PKN-CEN/TS 12390-9:2007 (U) Testing hardened concrete – Part 9: Freeze-thaw resistance – Scaling

[14] NT BUILD 355 (1997) Concrete, mortar and cement based repair materials: Chloride diffusion coefficient from migration cell experiment