

Popiół lotny składnikiem betonu – normalizacja i praktyka

1. Wprowadzenie

Współczesny beton jest materiałem kompozytowym gdzie, oprócz tradycyjnych składników takich jak cement oraz kruszywo i woda, obecne są także dodatki mineralne i domieszki chemiczne. Są to pełnowartościowe składniki betonu, które w znaczący sposób mogą modyfikować właściwości zarówno mieszanki betonowej, jak i stwardniałego betonu [1–3].

Jednym z najczęściej stosowanych dodatków w składzie betonu są popioły lotne krzemionkowe. Zasady stosowania popiołów lotnych w składzie betonu zawarte są w normie PN-EN 206-1 [4] i uzupełnieniu krajowym do tej normy [5].

Właściwe stosowanie popiołów lotnych w technologii betonu wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju, bowiem pozwala na optymalizację zużycia cementu (obniżenie emisji CO₂, obniżenie zużycia naturalnych surowców kopalnych w produkcji klinkieru cementowego), zaoszczędzenie zasobów naturalnych surowców mineralnych i ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne poprzez ograniczenie powierzchni deponowania ubocznych produktów procesów przemysłowych jakim są popioły lotne.

Coraz częściej krajowa energetyka stosuje w swoim procesie zasoby paliw odnawialnych, przede wszystkim biomasę [6]. Wynika to zarówno uwarunkowań międzynarodowych i prawnych. Polska zobowiązała się w negocjacjach z Unią Europejską do osiągnięcia w roku 2010 poziomu 7,5% krajowego zużycia energii z odnawialnych zasobów. W przyszłości nie wyklucza się także stosowania odpadów zawierających części palne (składniki

organiczne) jako składnika paliw. Pozyskiwanie energii z odpadów to wciąż niewykorzystane źródło energii. Racjonalne jej wykorzystanie to korzyści zarówno dla gospodarki (przedsiębiorstwa), jak i dla środowiska. Zagospodarowanie uciążliwych odpadów poprzez ich termiczne przekształcenie w instalacjach paleniskowych energetyki zawodowej jest zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, bowiem oszczędzamy zasoby naturalne paliw dla przyszłych pokoleń.

Spalanie paliw alternatywnych ma wpływ na jakość i przydatność popiołu lotnego stosowanego w produkcji cementu i betonu. Zostało to uwzględnione w zmianach normalizacyjnych wprowadzonych do normy na popiół lotny stosowany w produkcji betonu. Omówienie tych zmian normalizacyjnych oraz ocena ich potencjalnego wpływu na kształtowanie się właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu jest przedmiotem rozważań prezentowanego opracowania.

2. Normalizacja popiołu lotnego stosowanego jako dodatek do betonu

Popiół stosowany jako dodatek do betonu (typ II) musi spełniać wymagania zawarte w najnowszej wersji normy PN-EN 450-1: 2006 „Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, które przedstawiono w tabelach 1 i 2 (w 2007 została wprowadzona następna edycja normy PN-EN 450: 2007 zawierająca zmianę co do interpretacji czasu wiązania zaczynu z dodatkiem popiołu).

Należy zwrócić uwagę, że w stosunku do wcześniejszych obowiązujących norm na popiół lotny do betonu, obowiązująca norma ma inny zakres wymagań jakościowych dla popiołu otrzymanego przez współspalanie (spalanie pyłu węglowego z paliwami alternatywnymi, np. z biomasą) w stosunku do wymagań stawianych popiołom lotnym otrzymanym wyłącznie ze spalania pyłu węglowego (tabela 1). Można zauważyć, że prowadzenie procesu współspalania wymaga szerszej kontroli jakościowej popiołu, zwłaszcza jeśli chodzi o jego skład chemiczny (tabela 1).

Obowiązują normy na popiół lotny PN-EN 450-1: 2007 (2006) wprowadza pojęcie kategoryzacji popiołu lotnego w zależności od zawartości strat prażenia (niespalonego węgla) (tabela 1 – kategoria A, B lub C) oraz miałości (tabela 2 – kategoria N i S). Są to istotne właściwości mające duże znaczenie praktyczne przy stosowaniu popiołu lotnego jako dodatku w składzie betonu (kategoryzacja była także zawarta w normie PN-EN 450-1:2006).

W stosunku do wcześniejszych wersji normy EN 450-1 zgodzono się na znacznie większy udział strat prażenia (głównym składnikiem jest niespalony węgiel w postaci koksiku) w składzie popiołu, tj. z 5% do 9%. Jest to znacznie więcej niż wymagają normy innych krajów, np. ASTM [7].

Tabela 1. Wymagania dla popiołu lotnego – skład chemiczny

Składnik	Dopuszczalna zawartość	
	Popiół otrzymywany wyłącznie przez spalanie pyłu węglowego	Popiół otrzymywany wyłącznie przez współspalanie
Straty prażenia: kategoria A kategoria B kategoria C	≤ 5,0% 2,0% ÷ 7,0% 4,0% ÷ 9,0%	
Chlorki	≤ 0,10%	
SO ₃	≤ 3,0%	
CaO wolny	≤ 2,5% ¹⁾	
CaO reaktywny	≤ 10,0%	
SiO ₂ reaktywny	określenie zawartości nie jest konieczne; należy przyjąć, że wymaganie jest spełnione	≥ 25,0%
Sumaryczna zawartość tlenków: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃		≥ 70,0%
Zawartość MgO		≤ 4,0%
Całkowita zawartość alkaliów w przeliczeniu na Na ₂ O _{eq}		≤ 5,0%
Zawartość rozpuszczalnych związków fosforu w przeliczeniu na P ₂ O ₅		≤ 100mg/kg

¹⁾ Popiół lotny, w którym zawartość wolnego CaO jest większa niż 1,0% masy, lecz nie większa niż 2,5%, może być akceptowany pod warunkiem zachowania stałości objętości – próba Le Chateliera ≤ 10 mm

Planowane zmiany przyszłościowe (w 2010 roku) w normalizacji popiołu uwzględniają możliwość współspalania coraz szerszej gamy paliw alternatywnych i odpadów oraz zwiększenia udziału popiołu ze współspalanych substancji w stosunku do ilości popiołu powstającego ze spalania pyłu węglowego [8].

Proponuje się podział popiołu lotnego na kategorie w zależności od ilości popiołu lotnego pochodzącego od materiałów współspalanych:

Kategoria „0” – zawartość popiołu z materiałów współspalanych $\leq 5,0\%$ (uważany za popiół ze spalania węgla; jest to podobieństwo do rozwiązania przyjętego w normie cementowej PN-EN 197-1 [9], gdzie istnieje możliwość wprowadzenia do składu każdego cementu do 5% określonych materiałów nieorganicznych)

Kategoria „1” – zawartość popiołu z materiałów współspalanych od 5 do 10%

Kategoria „2” – zawartość popiołu z materiałów współspalanych od 10 do 35%.

Kierunek proponowanych w przyszłości zmian w normie na popioły lotne do betonu pokazano w tabeli 3.

3. Wymagania normalizacyjne dla popiołów lotnych a praktyczne ich stosowanie w produkcji betonu

Najistotniejsze zmiany w normalizacji popiołu dotyczą jego kategoryzacji, która może zapoczątkować wprowadzanie na rynek różnych produktów popiołowych o różnej jakości. Ogólnie znana jest zależność pomiędzy zawartością niespalonego węgla (koksiku) a wodozgodnością [1–3].

Zazwyczaj o ilości niespalonego węgla w składzie popiołu świadczy wielkość strat prażenia. Ze wzrostem strat prażenia zwiększa się wodozgodność popiołu (tabela 4), co może powodować niższą trwałość betonu z dodatkiem popiołu o wysokiej zawartości niespalonego węgla (wyższa nasiąkliwość, brak mrozoodporności). Poglądy na ten temat w literaturze są rozbieżne [10, 11] i zdaniem autora wymaga to prowadzenia dalszych badań ukierunkowanych głównie na trwałość kompozytów cementowo-popiołowych z użyciem krajowych popiołów lotnych z różną zawartością strat prażenia. Działania takie zostały podjęte przez Stowarzyszenie Producentów Cementu w Krakowie.

Kolor popiołu lotnego zależy także od zawartości niespalonego węgla: im jego zawartość jest wyższa, tym popiół ma ciemniejszy kolor. O ile ciemniejszy kolor jest akceptowalny, to przebarwienia betonu, a zwłaszcza powstawanie ciemnych smug na powierzchni, jest często powodem niezadowolenia i skarg inwestorów. Straty prażenia w krajowych popiołach lotnych pochodzących z węgla kamiennego, pozyskiwanych w elektrowniach, uległy w ostatnich latach obniżeniu i wahają się zwykle w granicach $1 \div 5\%$. W tabeli 4 pokazano właściwości popiołów lotnych znacznie różniących się wielkością strat prażenia. Można zauważyć, że ze wzrostem zawartości strat prażenia (nieopalonego węgla) obniżeniu ulega aktywność pucolanowa.

Duża wodozgodność popiołów lotnych o wysokich stratach prażenia wynika z obecności ziaren o dużej porowatości i rozwiniętej powierzchni (fot. 1b). Natomiast w popiołach o niskiej zawartości strat

Tabela 2. Wymagania dla popiołu lotnego – właściwości fizyczne

Właściwość		Wymagania
Miałość, pozostałość na sicie o oczkach 0,045 mm przy przesiewaniu na mokro wg PN-EN 451-2 <ul style="list-style-type: none"> • kategoria N • kategoria S 		$\leq 40\%$ $\leq 12\%$
Wskaźnik aktywności pucolanowej:	po 28 dniach po 90 dniach	$\geq 75\%$ $\geq 85\%$
Stołość objętości (badanie jest konieczne, gdy zawartość CaO wolne zawiera się pomiędzy 1,0% a 2,5%)		≤ 10 mm
Gęstość objętościowa		maksymalna różnica ± 200 kg/m ³ w stosunku do wartości zadeklarowanej przez producenta
Początek czasu wiązania zaczynu zawierającego 25% popiołu i 75% cementu portlandzkiego CEM I		nie dłuższy niż 2-krotność czasu wiązania użytego cementu portlandzkiego CEM I
Wodozgodność (dotyczy popiołu o miałości w kategorii S)		$\leq 95\%$ wodozgodności cementu portlandzkiego CEM I użytego do badań

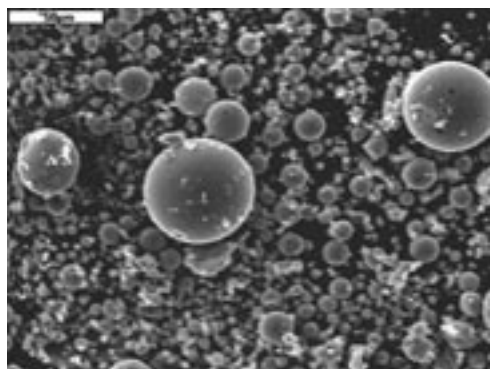
Tabela 3. Propozycje zmian przyszłościowych w normie na popiół lotny do betonu

Właściwość	Stan aktualny według PN-EN 450-1:2007	Proponowana zmiana
Materiały współspalane	Zawartość węgla nie mniejsza niż 80%; Maksymalna zawartość popiołu ze współspalania nie większa niż 10% (odpowiednio liczona)	Maksymalna zawartość współspalanej paliwa, w suchej masie paliwa, nie większa niż 40% Maksymalna zawartość popiołu ze współspalania – 30%
Rodzaj materiałów współspalanych	Materiały roślinne (pozostałe bez zmian)	Biopaliwa zdefiniowane w dokumencie CEN/TS 14588:2004
Zawartość wolnego CaO	Nie więcej niż 2,5%; jeśli jest więcej niż 1,0% należy zbadać stołość objętości metodą Le Chateliera	Do 1,5% bez badania zmian objętości; maksymalnie do 2,5% (przy zawartości > 1,5% należy zbadać zmiany objętości)
Zawartość reaktywnej krzemionki	Nie mniej niż 25%; popiół otrzymany wyłącznie ze spalania węgla uznaje się za spełniający wymagania	Proponuje się odejście od tego wymagania; limitowana jest zawartość składników decydujących o aktywności pucolanowej (SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)
Zawartość MgO	$\leq 4,0\%$; popiół otrzymany wyłącznie ze spalania węgla uznaje się za spełniający wymagania	$\leq 4,0\%$; badane tylko w początkowym okresie produkcji popiołu
Rozpuszczalny fosforan	Zawartość rozpuszczalnego fosforanu (P ₂ O ₅) nie większa niż 100 mg/kg popiołu	Zawartość całkowitego fosforu (P ₂ O ₅) $\leq 5\%$; w okresie początkowym zawartość rozpuszczalnego fosforanu nie większa niż 100 mg/kg popiołu

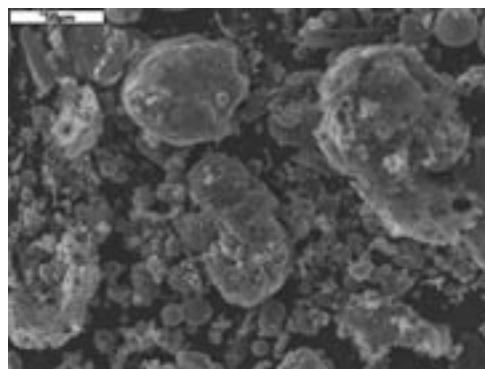
Tabela 4. Właściwości popiołów lotnych z różną zawartością strat prażenia

Właściwość	Popiół I	Popiół II	Popiół III
Straty prażenia [%]	2,2	17,9	12,7
Gęstość [g/cm ³]	2,13	2,18	2,07
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [m ² /kg]	370,0	330,0	300,0
Miałość – pozostałość na sicie 45 μ m [%]	34,4	39,8	45,3
Wodozgodność [%] (ilość H ₂ O [ml])	100 (225)	120 (270)	117 (265)
Wskaźnik aktywności pucolanowej [%]:			
• po 28 dniach	78,4	75,5	69,5
• po 90 dniach	93,2	84,3	80,4

Fot. 1. Ziarna popiołów lotnych z różną zawartością strat prażenia (niespalonego węgla)



a) popiół lotny o stratach prażenia 2,2%



b) popiół lotny o stratach prażenia 17,9%

prażenia dominują ziarna sferyczne (fot. 1a). Przy stosowaniu popiołów lotnych z wysoką zawartością niespalonego węgla zmniejsza się skuteczność działania domieszek chemicznych, zwłaszcza środków napowietrzających, plastyfikatorów i superplastyfikatorów (tabela 4).

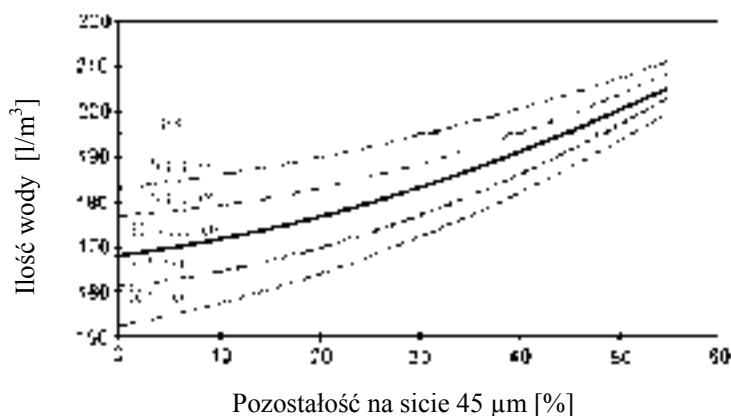
Tabela 5. Wpływ strat prażenia popiołu lotnego na właściwości mieszanki betonowej

Rodzaj popiołu lotnego	Opad stożka [cm]	Ilość superplastyfikatora [% masy cementu]	Zawartość powietrza [%]
Popiół I (2,2% strata prażenia)	18 cm	0,87	1,7
Popiół II (17,9% strata prażenia)	18 cm	2,1	1,7

Popioły lotne krzemionkowe dzięki kulistemu kształtowi ziaren (rys. 1a) wydatnie poprawiają urabialność mieszanki betonowej, co jest bardzo istotne, zwłaszcza w przypadku betonów pompowanych (łatwiejsze podawanie betonu wydużą żywotność pomp i innych urządzeń transportujących). Mieszanka betonowa zawierająca popioły lotne jest spoista i wykazuje mniejszą tendencję do wydzielania mleczka cementowego.

Za przykład podano ilość wprowadzonej domieszki upłynniającej do mieszanki betonowej zawierającej popioły lotne różniące się znacznie zawartością strat prażenia. Uzyskanie podobnej konsystencji dla mieszanki betonowej na popiele lotnym z wysoką zawartością strat prażenia wymaga zwiększonego dozowania domieszki upłynniającej blisko trzykrotnie (tabela 4; $w/s = 0,5$; ilość cementu – 296kg/m^3 , ilość popiołu w składzie betonu – 60kg/m^3). Do podobnych wniosków doszła autorka pracy [12], badając popioły lotne o zawartości strat prażenia mieszczących się w poszczególnych

Rys. 2. Wpływ uziarnienia popiołu lotnego na ilość wody zarobowej w betonie przy stałej konsystencji



kategoriach (A,B,C) zgodnych z wymaganiami normy PN-EN 450:2007.

Problem ten jest na tyle ważny, że część krajów europejskich w uregulowaniach krajowych przyjęła rozwiązania zawężające zakres stosowania popiołów lotnych o stratach prażenia przewyższających 5% (tabela 5) [13]. Jest to także wskazówka praktyczna dla naszego kraju, ponieważ zastrżone wymagania jakościowe dla popiołów przyjęto w krajach o zbliżonych do Polski warunkach klimatycznych.

W przypadku stosowania popiołu lotnego z wysoką zawartością strat prażenia, można zaobserwować także wyływanie ziaren niespalonego węgla (koksiku) na powierzchnię betonu. Ma to wpływ na niekorzystny wygląd powierzchni betonu oraz może utrudniać proces powierzchniowego utwardzania betonu z wykorzystaniem odpowiednich posypek, np. przy wykonywaniu posadzek z utwardzaniem powierzchni.

Druga kategoryzacja dotyczy miękkości (tabela 2 – kategorie N i S). Popioły drobne (o bardzo niskiej pozostałości na sicie $45\ \mu\text{m}$ – kategoria S) charakteryzują się mniejszą zawartością faz krystalicznych i większą zawartością fazy bezpostaciowej (szklistej) w stosunku do popiołu o wyższej pozostałości na sicie $45\ \mu\text{m}$. Dodatek popiołu może zmniejszyć lub zwiększyć ilość wody zarobowej w mieszance betonowej (rys. 2). Zależy to przede wszystkim od składu ziarnowego popiołu lotnego oraz jego ilości w składzie betonu (rys. 2).

Popioły lotne kategorii S (małej pozostałości na sicie $45\ \mu\text{m}$), ze względu na znaczną redukcję wody zarobowej, są bardzo często stosowane jako składnik betonów wysokowytrzymałościowych (wysokowartościowych) [1–3, 14].

W cytowanym dokumencie [13] podsumowano także doświadczenia różnych krajów w zakresie stosowania popiołu lotnego według zasad określonych w normie EN 2006-1 i edycjach krajowych tej normy. Można generalnie stwierdzić, iż są one zbliżone do naszych uzupełnień krajowych do normy PN-EN 206-1 [5]. Część krajów ma szerszy wachlarz cementów, z którymi można stosować popioły lotne, dotyczy to głównie cementów portlandzkich żużlowych CEM II/B-S i cementów hutniczych CEM III (Belgia, Czechy, Niemcy, Włochy, Luksemburg, Holandia, Słowacja). W części krajów przyjęto wielkość współczynnika „k” tylko na poziomie 0,4 (Austria, Dania, Niemcy, Finlandia), w pozostałych, podobnie jak w Polsce, wielkość współczynnika „k” przyjmuje się na poziomie 0,2

dla klasy wytrzymałościowej cementu 32,5 i na poziomie 0,4 dla cementów klasy wytrzymałościowej 42,5 i 52,5.

4. Podsumowanie

Obowiązujące w Unii Europejskiej prawo obligeje do wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych. Spowodowało to zainteresowanie energetyki spalaniem paliw innych niż naturalne paliwa kopalne (węgiel). Fakt ten został uwzględniony w wymaganiach postawionych w najnowszych wersjach normy EN 450-1 „Popiół lotny do betonu” i proponowanej przyszłościowej nowelizacji tej normy. Wdrażając wymagania normy PN-EN 450-1:2007 (2006) w warunkach krajowych, należy mieć na uwadze jej uniwersalność (norma europejska obejmująca kraje o różnych warunkach klimatycznych). Obowiązujące w niej wymagania należy adaptować do warunków krajowych, zwracając szczególną uwagę na trwałość betonu w naszych warunkach pogodowych. Powinny one być zawarte w znowelizowanym uzupełnieniu krajowym do normy PN-EN 206-1:2003.

**dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny, prof. nadzw. PŚI
Górażdże Cement SA**

Literatura

- Lindon K.A. Sear; *Properties and use of coal fly ash. A valuable industrial by-product.* London. Thomas Telford Ltd, 2001
- Siddique R.; *Waste Materials and By-Products in Concrete.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008
- Giergiczny Z.; *Rola popiołów lotnych wapienowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych.* Seria: *Inżynieria Lądowa, Monografia 325,* Politechnika Krakowska, Kraków 2006
- PN-EN PN-206-1: 2003 „Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”
- PN-B-06265: 2004 *Krajowe uzupełnienia PN-EN 206-1 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*
- Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M.: *Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową.* *Energetyka i Ekologia, marzec 2006, s. 207÷220*
- ASTM C618 (1993) *Standard specification for coal fly ash and raw and calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA*
- CEN TC104/WG4 DOC 57-2008 *Progress Report from CEN TC104/WG 4 “Fly Ash” to CEN TC 104 for the period April 2007-April 2008*
- PN-EN 197-1: 2002 „Cement- Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”
- Boos P., Erikson B.E., Giergiczny Z., Haerdtl R.: *Laboratory testing of frost resistance – do these tests indicate the real performance of blended cements.* *12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, 8-13 July, 2007*
- Sturup V.R., Hooton R.D., Clandenning T.G.: *Durability of fly ash concrete” SP 79, First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete, Montebello, Canada, 1983, s. 71÷86.*
- Nowak-Michta A.: *Struktura porowatości betonów napowietrzonych z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego,* Wydział Inżynierii Lądowej, Instytut Materiałów i Konstrukcji Budowlanych, Politechnika Krakowska, Kraków 2008 (praca doktorska).
- CEN TC 104/SC1 (2006) *Survey of national requirements used in construction with EN 2006-1:2000.*
- Malhotra V.M., Ramezaniapour A.A.: *Fly Ash in Concrete.* Minister of Supply and Services Canada, 1994.

Tabela 6. Stosowanie popiołu lotnego o różnej zawartości strat prażenia w krajach Unii Europejskiej

Kraj	Kategoria A (str. praż. ≤5%)	Kategoria B (str. praż. od 2 do 7%)	Kategoria C (str. praż. od 4 do 9%)
Austria	tak	nie	nie
Belgia	tak	tak (w klasie ekspozycji XF wg PN-EN 206-1 zawartość popiołu poniżej 25% m.c.)	nie
Czechy	tak	tak	tak
Dania	tak	nie	nie
Finlandia	tak	nie w klasie ekspozycji XF	nie
Francja	tak	nie w klasie ekspozycji XF4	w trakcie dyskusji
Niemcy	tak	nie	nie
Irlandia	tak	w trakcie dyskusji	w trakcie dyskusji
Włochy	tak	tak	w trakcie dyskusji
Luksemburg	tak	w trakcie dyskusji	w trakcie dyskusji
Holandia	tak	nie	nie
Norwegia	tak	nie	nie
Portugalia	tak	tak	tak
Słowacja	tak	w trakcie dyskusji	w trakcie dyskusji
Słowenia	tak	tak	tak
Szwecja	tak	nie	nie
Szwajcaria	tak	nie	nie
Wielka Brytania	tak	tak	nie