

*KATARZYNA ŁASKAWIEC**
*AGNIESZKA MICHALIK***
*JAN MAŁOLEPSZY****
*GENOWEFA ZAPOTOCZNA-SYTEK*****

Badania nad zastosowaniem popiołów lotnych ze spalania węgla w kotłach fluidalnych do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego*****

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych popiołów oraz ich skład fazowy. Omówiono zmienność właściwości w czasie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego. Zaprezentowano możliwości utylizacji popiołów fluidalnych w produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK), na podstawie prób technologicznych w skali laboratoryjnej i półtechnicznej oraz uzyskane właściwości ABK.

1. Wstęp

Zagospodarowanie popiołów lotnych – produktów ubocznych energetyki – stanowi poważne zagadnienie we wszystkich krajach, w tym i Polski, które oparły energetykę na paliwach stałych. W wyniku wieloletnich badań i doświadczeń produkcyjnych w Polsce doprowadziliśmy do określenia i realizacji kierunków

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Betonów – CEBET w Warszawie.

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Betonów – CEBET w Warszawie.

*** Prof. dr hab. inż., Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

**** Doc dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Betonów – CEBET w Warszawie.

***** Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt badawczy rozwojowy nr R0401103, realizowany przez COBRPB CEBET (od 01.01.2010 r. – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Betonów – CEBET) oraz zespół Akademii Górniczo-Hutniczej.

użytkowaniu popiołów lotnych w przemyśle materiałów budowlanych. Nasze doświadczenia wykazują, że najbardziej racjonalnym i efektywnym sposobem zagospodarowania popiołów lotnych jest ich wykorzystanie do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK).

W wyniku wieloletniej doświadczeń opracowano własne oryginalne technologie produkcji betonu komórkowego zarówno z zastosowaniem popiołów lotnych z węgla kamiennych z suchego odpopielania i popiołów wilgotnych, jak i węgla brunatnych (uwzględniając specyfikę właściwości popiołów) [1–2].

Przeprowadzona analiza ekonomiczna opracowanych technologii wykazała, że technologia produkcji ABK z zastosowaniem popiołów lotnych typu siarczanowo-wapniowego, powstających ze spalania węgla brunatnego, jest mniej efektywna ekonomicznie od technologii opartej na popiołach lotnych z węgla kamiennego. Wynika to z potrzeby stosowania wielu dodatkowych zabiegów (typu wstępne gaszenie, wzbogacenie w krzemionkę) podyktowanych własnościami popiołów, które zawierają znaczne ilości wolnego wapna (CaO) i siarki.

Wobec powyższego oraz z uwagi na to, że w Polsce powstają bardzo duże ilości popiołów lotnych z węgla kamiennych, nieużytkowanych w pełni, wykorzystanie popiołów typu siarczanowo-wapniowego do produkcji ABK nie znalazło zastosowania w praktyce. Do produkcji betonu komórkowego używane są, jak dotychczas, prawie wyłącznie popioły typu glinowo-krzemianowego z węgla kamiennego z suchego odpopielania. I tym popiołom (w aspekcie zastosowania do betonu komórkowego) poświęcono najwięcej prac badawczych [1–4].

Proces uzyskiwania tradycyjnych popiołów lotnych krzemionkowych w elektrocieplowniach i elektrowniach emituje do atmosfery znaczne ilości SO_2 i NO_x . Dla ochrony naturalnego środowiska energetyka wprowadza różne metody odsiarczania spalin i pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Działalność ta powoduje, iż powstaje nowa generacja popiołów lotnych. Zarówno w Polsce, jak i w innych krajach prowadzone są prace badawcze nad możliwością ich zastosowania do wytwarzania materiałów budowlanych.

Nowa generacja popiołów to m.in. popioły powstające ze spalania węgla w kotłach fluidalnych z równoczesnym procesem odsiarczania spalin. Obecnie w Polsce roczna „produkcja” tych popiołów wynosi ponad 2 mln ton, a planowane są dalsze modernizacje elektrowni, w związku z tym powstanie większa ilość tych popiołów. Odmienność warunków, w jakich powstają popioły lotne z kotłów fluidalnych (spalanie przebiega w temperaturze ok. 850°C , a jako sorbent stosowany jest węglan wapnia, natomiast w kotłach tradycyjnych proces ten przebiega w temperaturach $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$) skutkuje inną charakterystyką otrzymywanych popiołów [5–6]. Przede wszystkim popiół ten nie zawiera fazy szklistej, natomiast zawiera znaczną ilość fazy amorficznej w postaci zdehydratyzowanych minerałów ilastych oraz fazę krystaliczną w postaci kwarcu, CaO_w , CaCO_3 i CaSO_4II . Zdając sobie sprawę z odmienności tych popiołów podjęliśmy pracę nad zastosowaniem ich do wytwarzania ABK [7–9].

2. Właściwości popiołów lotnych

W pracy zaprezentowano wyniki badań właściwości popiołów pochodzących ze spalania węgla kamiennego w wytypowanej elektrowni. Przedstawiono przebieg zmiennych właściwości popiołów w przeciągu 1 tygodnia i doby.

Dla popiołów przeprowadzono:

- badania składu chemicznego i cech fizycznych,
- badania mineralogiczne obejmujące: mikrostrukturę i morfologię ziarn (obserwacje w mikroskopie skaningowym SEM), skład mineralny (badania metodą analizy rentgenowskiej XRD).

2.1. Skład chemiczny i cechy fizyczne

Tabela 1

Wyniki badań składu chemicznego i właściwości fizycznych próbek popiołów średnich dobowych [w %] – wyniki dla próbek indywidualnych oraz statystyka (średnia, odchylenie standardowe, szerokość przedziału ufności przy współczynniku ufności 95% – $\alpha = 0,05$)

Składnik	Próbka							Średnia	σ_{stand}	$\pm d$ dla $\alpha = 0,05$
	A	B	C	D	E	F	G			
Straty prażenia 1000°C/1h	8,2	3,84	4,53	5,45	5,25	4,06	6,22	5,36	1,50	3,27
SiO ₂	35,80	33,06	35,17	36,78	36,96	34,31	35,77	35,41	1,38	3,00
Fe ₂ O ₃	6,90	7,02	7,15	6,70	7,30	5,68	5,23	6,57	0,79	1,73
Al ₂ O ₃	17,25	17,05	18,77	19,75	19,75	15,55	17,88	18,00	1,54	3,35
TiO ₂	0,84	0,81	0,85	0,80	0,93	0,81	0,90	0,85	0,05	0,11
CaO	19,00	21,46	18,92	15,50	14,95	21,72	18,45	18,57	2,62	5,70
MgO	2,77	3,47	3,07	2,83	3,52	3,26	2,94	3,12	0,30	0,66
SO ₃	6,17	9,35	7,85	7,60	7,42	11,08	8,90	8,34	1,59	3,47
Na ₂ O	1,05	1,20	1,00	1,20	1,12	1,04	0,98	1,08	0,09	0,20
K ₂ O	2,10	1,84	1,97	2,10	2,00	1,56	1,78	1,91	0,19	0,428
Σ	100,08	99,10	99,28	98,71	99,20	99,07	99,05	x	x	x
CaO _{wol}	5,28	6,00	5,50	3,45	3,42	6,24	5,25	5,02	1,14	2,49
Wodożądność*	57	51	51	57	58	54	57	x	x	x
Rozdrobnienie [%]**	99,3	99,6	99,0	99,0	99,7	99,5	99,5	x	x	x

* Oznaczane wg Instrukcji badań i oceny popiołów lotnych z węgla kamiennego stosowanych do produkcji betonu komórkowego, COBRPB „CEBET”, Warszawa 1987.

** Przepad przez sito # 0,063.

Źródło: Tabele 1–8 opracowanie własne.

Tabela 2
 Wyniki badań składu chemicznego i właściwości fizycznych próbek pobieranych w ciągu doby co dwie godziny [w %] – wyniki dla próbek indywidualnych oraz statystyka (średnia, odchylenie standardowe, szerokość przedziału ufności przy współczynniku ufności 95% – $\alpha = 0,05$)

Składnik	Próbka												Średnia	σ_{stand}	$\pm d$ dla $\alpha =$ 0,05
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
Straty prażenia 1000°C/1h	6,93	4,40	5,20	5,66	6,82	7,32	5,37	5,58	6,82	7,20	5,28	6,23	6,07	0,94	2,06
SiO ₂	33,44	35,68	35,12	33,92	33,71	32,52	34,90	33,78	33,33	33,31	34,97	34,40	34,09	0,93	2,02
Fe ₂ O ₃	6,67	6,35	6,83	7,15	6,71	6,72	6,80	6,41	6,65	6,70	6,81	6,80	6,72	0,20	0,44
Al ₂ O ₃	18,13	16,65	18,44	17,72	18,23	18,27	18,38	18,82	18,05	18,37	18,39	18,88	18,19	0,58	1,26
TiO ₂	0,91	0,82	0,92	0,94	0,92	0,93	0,92	0,90	0,91	0,91	0,92	0,95	0,91	0,03	0,07
CaO	19,95	20,88	20,06	20,30	20,05	20,19	20,02	19,84	19,86	19,88	20,01	17,90	19,91	0,69	1,51
MgO	3,28	2,89	2,81	2,45	3,25	3,08	2,85	3,57	3,24	2,97	2,83	3,23	3,04	0,30	0,65
SO ₃	8,06	8,70	7,69	8,20	8,06	7,56	7,72	7,60	8,00	7,00	7,69	7,84	7,84	0,41	0,90
Na ₂ O	1,13	1,09	1,14	1,22	1,14	1,17	1,14	1,07	1,13	1,10	1,14	1,10	1,13	0,04	0,09
K ₂ O	1,68	1,66	1,78	1,70	1,70	1,69	1,77	1,76	1,68	1,70	1,78	1,78	1,72	0,05	0,10
Σ	100,18	99,12	99,98	99,26	100,59	99,45	99,85	99,33	99,67	99,14	99,81	99,11	x	x	x
CaO _{woł}	6,03	5,20	4,86	4,40	5,96	6,10	4,97	6,05	5,95	6,25	4,91	4,60	5,44	0,67	1,47
Wodo- żądność*	51	40	47	54	70	62	58	54	58	58	55	61	x	x	x
Rozdrobnienie [%]**	99,0	99,72	99,3	98,7	98,4	99,3	98,8	98,4	99	99,2	99,0	99,5	x	x	x

* Oznaczone wg Instrukcji badań i oceny popiołów lotnych z węgla kamiennego stosowanych do produkcji betonu komórkowego, COBRPB „CEBET”, Warszawa 1987.

** Przepad przez sito # 0,063.

W podsumowaniu badań chemicznych należy zauważyć, że zróżnicowanie między średnimi dobowymi próbkami dotyczy w głównej mierze składników najbardziej aktywnych chemicznie (formy aktywne pucolanowo, wolne wapno i siarczany) – zróżnicowanie poszczególnych wartości dla tych składników przekracza 50% (wyrażone jako rozrzut wyników odniesiony do wielkości średniej). Najmniejsza zmienność dotyczy zawartości składników mało reaktywnych – szczególnie tlenków krzemu, glinu i tytanu. Podobnie zmienny jest skład próbek dwugodzinnych.

Odzwierciedleniem nasilonej zmienności składników najbardziej reaktywnych jest zróżnicowanie w zakresie strat prażenia; niestety, przeliczenie zawartości składników na substancje nielotne nie niweluje rozrzutu składu próbek.

Na podstawie zgromadzonych danych spróbowano oszacować wpływ jaki na rozrzut zawartości składników ma czas gromadzenia badanego materiału na próbkę średnią. Na podstawie składów średnich dobowych wyliczono zawartość CaO_{wol} w hipotetycznych próbkach średnich dwu-, trzy- i czterodniowych. Dla uzyskanych zbiorów wyników (po 7 symulowanych próbek średnich) wyliczono rozrzut wyników.

Przedłożone postępowanie potwierdza, że uśrednianie próbek z dłuższego okresu pozwala na ograniczenie rozrzutu uzyskiwanych wyników.

Tabela 3

Rozrzut wyników (odniesiony do średniej) zawartości CaO_{wol} w popiołach w symulowanych próbkach średnich wielodniowych [%]

Rodzaj próbki	Składnik
	CaO_{wol}
Jednorazowa (rzeczywista)	34,01
Średnia dobową (rzeczywista)	56,18
Średnia dwudniowa (symulacja)	41,05
Średnia trzydniowa (symulacja)	29,22
Średnia czterodniowa (symulacja)	21,96

Wskaźnik aktywności pucolanowej wyrażono jako stosunek wytrzymałości na ściskanie próbki z zawartością dodatku popiołowego do próbki odniesienia. W tabeli 4 zamieszczono również informacje o kształtowaniu się wytrzymałości na zginanie w obecności przedmiotowych popiołów – stwierdzony przyrost wytrzymałości jest wynikiem zmian w mikrostrukturze próbek.

Każdorazowo 28-dniowa wytrzymałość na ściskanie materiału zawierającego przedmiotowe popioły była niższa niż wytrzymałość cementu odniesienia, jednak wskaźniki pucolanowości spełniają wymagania normy PN-EN 450-1.

Tabela 4

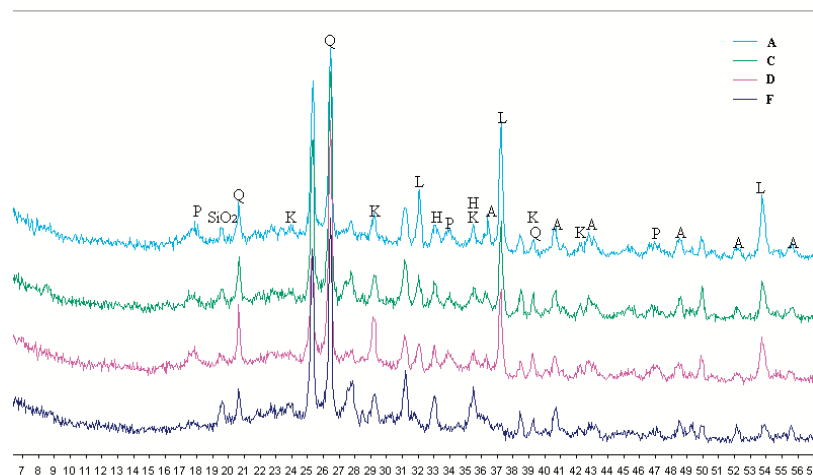
Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołów próbek średnich dobowych wg PN-EN 450-1

Próbka	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wskaźnik aktywności pucolanowej	
			przy zginaniu	przy ściskaniu
A	8,2	48,1	106,49	93,58
B	8,2	47,8	106,49	93,00
C	8,1	44,9	105,19	87,35
D	8,7	49,5	112,99	96,30
E	8,8	51,0	114,29	99,22
F	8,0	43,3	103,90	84,24
G	8,0	47,3	103,90	92,02
CEM I	7,7	51,4		

2.2. Skład fazowy

Badania wykonano dla próbek średnich dobowych A–G:

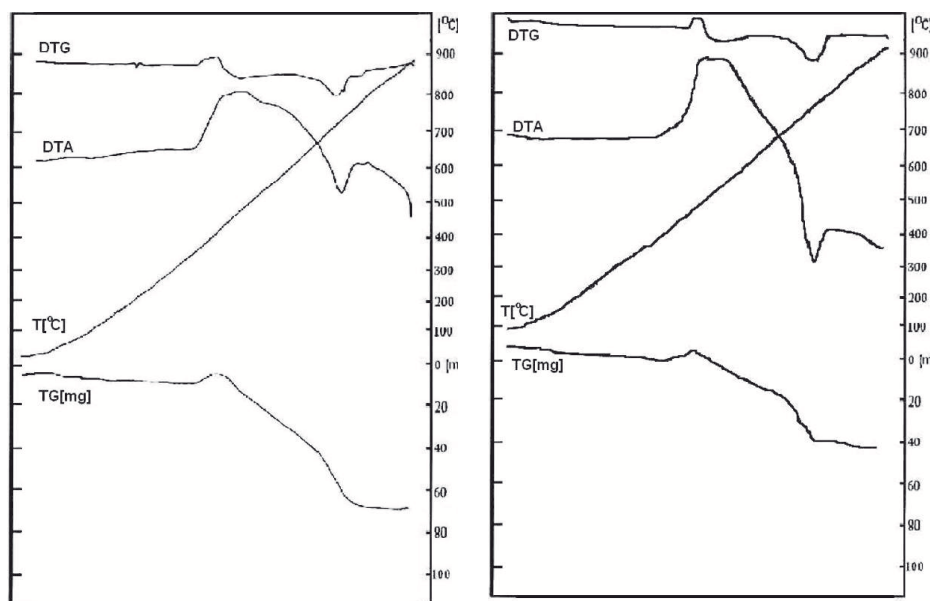
– Badanie składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD wykonano na aparacie firmy Philips, z zastosowaniem lampy miedziowej z filtrem niklowym. Pomiedzy badanymi próbkami A–F nie stwierdzono istotnych różnic jakościowych ani ilościowych w badaniu XRD. Ustalono występowanie w próbce faz krystalicznych: kwarcu, anhydrytu, kalcytu oraz hematytu, można również wskazać obecność węgla i perowskitów (ryc. 1). Ponadto określono morfologię składników fazowych tych popiołów przy pomocy SEM z przystawką EDS.



Źródło: Ryciny 1–9 opracowanie własne.

Ryc. 1. Przykładowe wyniki analizy XRD. Oznaczenie symboli: A – anhydryt, H – hematyt, K – kalcyt, L – tlenek wapnia, P – wodorotlenek wapnia, Q – kwarc

– Analiza termiczna wykazała występowanie w próbkach dwóch głównych efektów: egzotermiczny proces spalania, zachodzący w zakresie 380–690°C, częściowo pokrywający się z endotermicznym rozkładem (zapewne dehidroksylacją) w zakresie 510–750°C oraz następującą po nim reakcją endotermiczną interpretowaną jako rozkład węglanów (do 950°C). Dodatkowo obserwuje się niewielkie straty masy próbek w temperaturach skrajnych, pierwszy interpretuje się jako utratę wilgoci z próbek; drugi jako kolejny etap dysocjacji termicznej, w tym dysocjację siarczanów (np. anhidrytu). Próbki wykazywały znaczące podobieństwo przebiegów krzywych analitycznych DTA (ryc. 2).



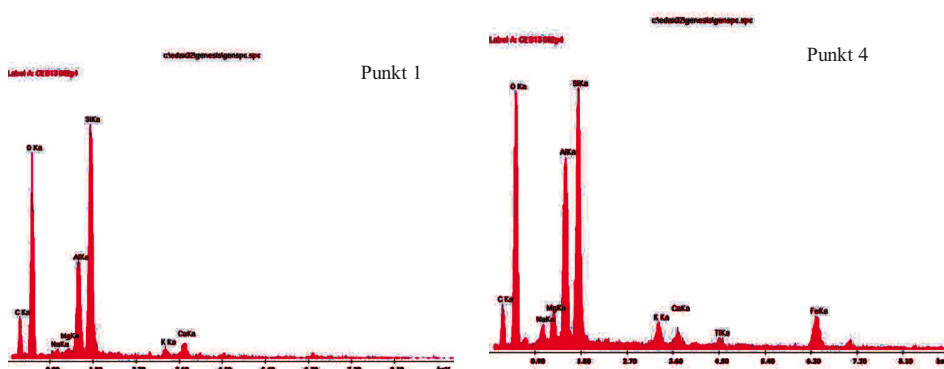
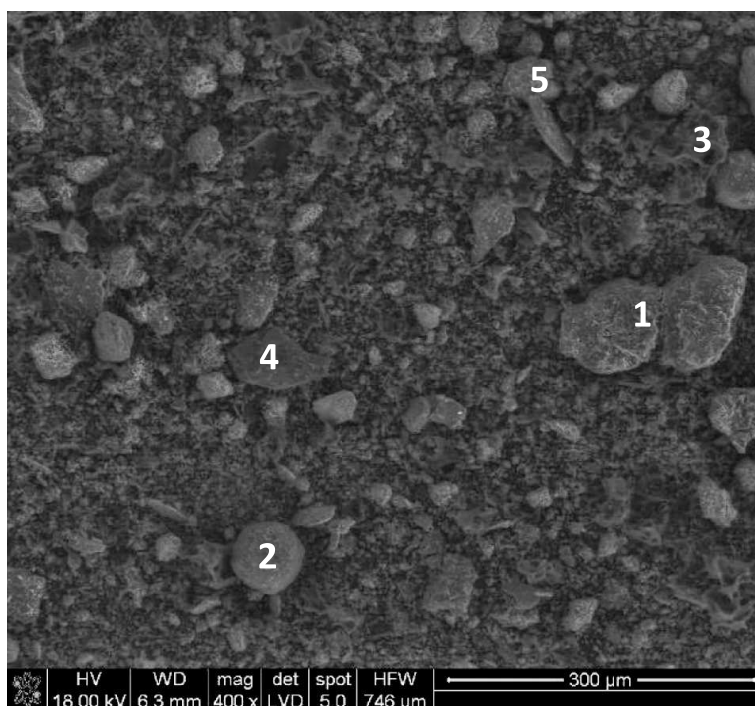
Ryc. 2. Przykładowe krzywe termiczne dla próbek popiołów A i F

Na podstawie analizy chemicznej i DTA obliczono skład fazowy popiołów i przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

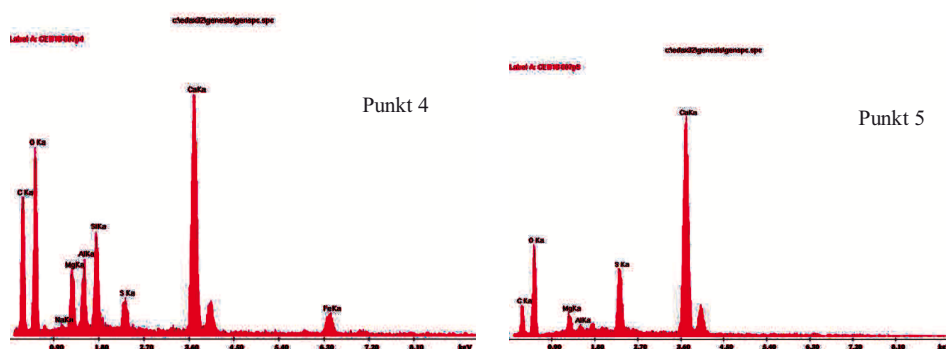
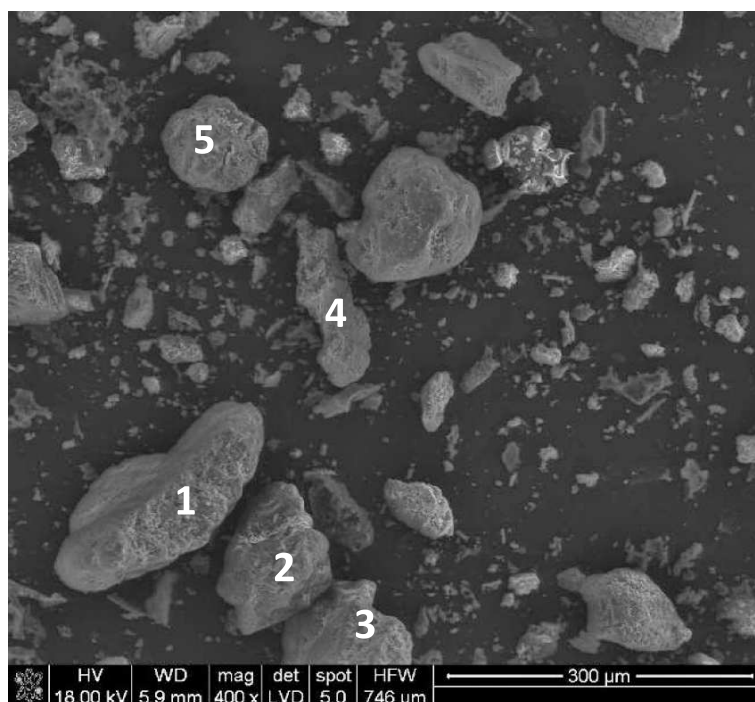
Szacunkowa zawartość rozpoznanych faz dla wybranych próbek [%]

Próbka	Składnik			
	wolne wapno CaO	anhydryt CaSO ₄	kalcyt CaCO ₃	węgiel C
A	5,28	10,49	10,16	2,8
B	6,00	15,90	5,98	0,2
C	5,50	13,35	5,30	1,3
D	3,45	12,92	4,16	1,3
E	3,42	12,61	4,16	2,2
F	6,24	18,84	7,16	0,8
G	5,25	15,13	7,14	2,0



Ryc. 3. Zdjęcie SEM i analiza EDS we wskazanych punktach dla próbki A

Obserwacja mikroskopowa wskazuje na istotne różnice w uziarnieniu próbek, w tym zwłaszcza w proporcji zawartości aglomeratów i struktur drobnoziarnistych. Próbka A zawiera znacznie większy udział frakcji drobnoziarnistych, wśród których obserwowany jest, zgodnie z wynikami przedstawionych wyżej



Ryc. 4. Zdjęcie SEM i analiza EDS we wskazanych punktach dla próbki F

analiz, m.in. skoksowany węgiel, anhydryt i kalcyt. Duże ziarna z tej próbki mają naturę głównie glinokrzemianową (ryc. 3). W próbce F udział struktur gruboziarnistych jest znacząco większy, ziarna te mają w znacznej części charakter aglomeratów o złożonym składzie chemicznym (ryc. 4).

Przeprowadzone badania rozpoznawcze popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotle fluidalnym wykazały, co następuje:

- popioły charakteryzują się stabilnym składem chemicznym w zakresie podstawowych składników tlenkowych SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Zróżnicowanie dotyczy zawartości SO_3 , CaO_{wol} i strat prażenia;
- w składzie fazowym popiołów fluidalnych stwierdzono występowanie form krystalicznych (CaO_{wol} , CaCO_3 , CaSO_4 oraz kwarc). Oprócz faz krystalicznych w popiołach tych występuje faza amorficzna, którą stanowią zdehydratyzowane minerały ilaste, które wpływają bezpośrednio na aktywność pucolanową tych popiołów. Badania zgodne z normą PN-EN 450-1 wykazały, że wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach wynosi powyżej 84%, zatem spełnia wymagania tej normy. Wodożądność tych popiołów wynika głównie z właściwości fizykochemicznych fazy amorficznej i jest wyższa o 20% od tradycyjnych popiołów krzemionkowych, jednak w przypadku wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego przekracza w niewielkim stopniu dopuszczalne wielkości. Zróżnicowanie powyższych właściwości tych popiołów wpłynie na zmiany cech technologicznych wytwarzania ABK.

3. Próby technologiczne wytwarzania betonu komórkowego z zastosowaniem fluidalnych popiołów lotnych

Część doświadczalną wytwarzania ABK przeprowadzono w halach doświadczalnych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Betonów – CEBET w Warszawie. Wytwarzano beton według dwóch polskich technologii Unipol i PGS, w których [2]:

- spoiwem jest wspólnie przemielone z częścią popiołów wapno + gips (PGS) lub wapno + cement oraz gips (Unipol),
- kruszywem popioły lotne niemielone.

3.1. Charakterystyka surowców stosowanych do prób technologicznych

Popioły lotne

Do prób technologicznych wytwarzania ABK, oprócz popiołów lotnych fluidalnych z elektrofiltra, wprowadzono również popioły (odpad) ze złoża z kotła fluidalnego, a także wprowadzono popioły krzemionkowe z elektrofiltra (tab. 6–8). Należy zwrócić uwagę, że popioły fluidalne z elektrofiltra przed zastosowaniem do prób technologicznych były poddane homogenizacji na sucho w mieszalniku.

T a b e l a 6

Skład chemiczny popiołów [%]

Składnik	Rodzaj popiołów		
	popiół fluidalny z elektrofiltra	popiół fluidalny ze złoża	popiół krzemionkowy
	z węgla kamiennego	z węgla kamiennego	
Straty prażenia	7,07	1,50	4,40
SiO ₂	33,64	55,96	51,82
Al ₂ O ₃	19,07	17,15	27,48
Fe ₂ O ₃	5,57	5,61	5,79
CaO _c	13,08	7,53	2,96
MgO	2,73	2,58	2,04
SO ₃	6,49	4,40	0,65
Na ₂ O	0,98	0,75	1,60
K ₂ O	2,07	2,08	3,01
CaO _w	4,20	1,72	0,25

Odmienność składu chemicznego popiołów fluidalnych w stosunku do popiołów krzemionkowych była pierwszą wytyczną odnośnie do opracowania wstępnych receptur laboratoryjnych.

Z ilości CaO wolnego, które jest bardzo aktywne, wynika, że powinna być możliwość zmniejszenia wapna w recepturach betonu komórkowego. Zwraca uwagę zdecydowanie większa ilość SiO₂ w popiołach fluidalnych z węgla kamiennego ze złoża w stosunku do popiołów fluidalnych z elektrofiltra. W popiołach ze złoża obniża się zawartość CaO_{całk} oraz CaO_w.

Właściwości pucolanowe popiołów

Właściwości pucolanowe określono według normy ASTM C379-65T. Uzyskane wyniki badań pucolanowości przedstawiono w tabeli 7.

T a b e l a 7

Właściwości pucolanowe popiołów [%]

Składnik	Rodzaj popiołów z elektrofiltra	
	popiół fluidalny z węgla kamiennego	popiół krzemionkowy
SiO ₂ aktywny	15,40	11,62
Al ₂ O ₃ aktywny	9,16	4,21
Fe ₂ O ₃ aktywny	0,00	0,00
Suma	24,56	15,83

Popiół fluidalny charakteryzuje się znacznie korzystniejszymi właściwościami pucolanowymi od popiołu krzemionkowego, pomimo że popiół fluidalny posiada w składzie mniej SiO_2 niż popiół krzemionkowy (tab. 6), posiada bowiem więcej SiO_2 reaktywnego aniżeli popiół krzemionkowy (tab. 7).

Właściwości fizyczne

Z właściwości fizycznych popiołów określono: wodożądność, skład ziarnowy i gęstość. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8.

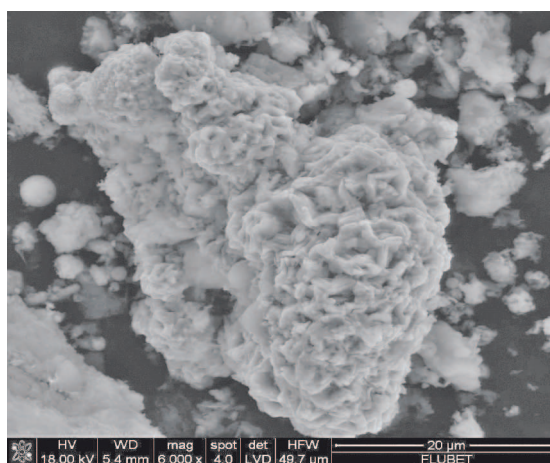
T a b e l a 8

Właściwości fizyczne popiołów

Właściwości*	Rodzaj surowca z elektrofiltra	
	popiół fluidalny z węgla kamiennego	popiół krzemionkowy
Pozostałość na sicie # 0,063 mm [%]	24,4	4,20
Wodożądność [%]	68,0	28,70
Gęstość [g/cm^3]	2,60	2,12

* Oznaczane wg Instrukcji badań i oceny popiołów lotnych z węgla kamiennego stosowanych do produkcji betonu komórkowego, COBRPB „CEBET”, Warszawa 1987.

Pomimo że fluidalne popioły lotne wykazują większy udział ziaren grubych, to w procesie mielenia ulegają one łatwemu rozdrabnianiu ze względu na niską twardość, co dodatkowo wpływa na ich aktywność chemiczną. Ziarna popiołów ze względu na ich dużą porowatość otwartą (ryc. 5) powodują wzrost wodożądności w porównaniu do popiołów krzemionkowych.



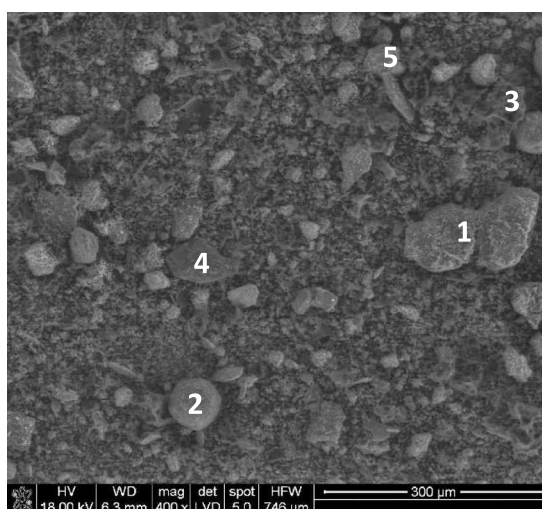
Ryc. 5. Obraz mikroskopowy SEM popiołu fluidalnego

Badania mineralogiczne

Na podstawie wyników badań DTA oraz składu chemicznego określono przybliżone ilości niektórych składników krystalicznych w popiołach fluidalnych (z węgla kamiennego):

- CaO_w – 4,5%,
- CaSO_4 II – 11%.

Pozostałe składniki to amorficzne zdehydratyzowane minerały ilaste w ilości ok. 60%. Badania morfologii ziaren i składu fazowego popiołu fluidalnego wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego wyposażonego w przystawkę EDS pozwoliły na określenie morfologii faz krystalicznych i ich składu chemicznego w wytypowanych punktach (ryc. 6).



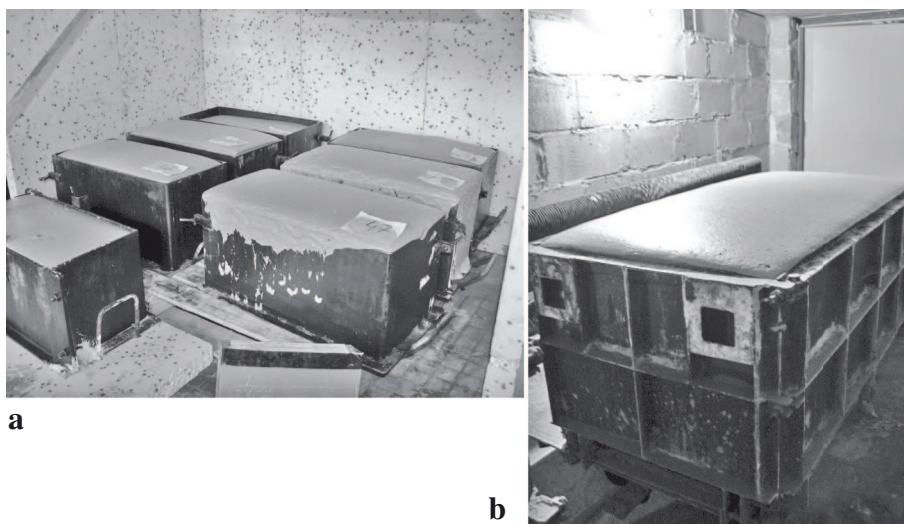
Ryc. 6. Obraz mikroskopowy SEM wraz z analizą EDS popiołu fluidalnego z węgla kamiennego

Analiza składu fazowego EDS wskazuje, że zastępując popioły konwencjonalne popiołami fluidalnymi istnieje możliwość dokonania odpowiedniej korekty składu surowcowego ABK (zmniejszenie ilości wprowadzanego odrębnie gipsu).

Do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK), oprócz popiołów o podanej charakterystyce, stosowano: wapno palone mielone, cement, surowiec siarczanowy, proszek aluminium, środek powierzchniowo czynny oraz wodę. Odpowiadały one wymaganiom jak dla surowców do wytwarzania betonu komórkowego.

3.2. Wykonanie odlewów

Próby technologiczne prowadzono w skali laboratoryjnej, wykonując beton w formach o wymiarach 24 x 24 x 49 cm dla ustalenia prawidłowej rozlewności masy i wyrostów (ryc. 7 a), a następnie w skali ćwierćtechnicznej w formach o wymiarach 147 x 72 x 60 cm (ryc. 7 b).



Ryc. 7. Widok odlewów w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej

Zaprojektowano beton komórkowy klasy gęstości 600 (gęstość nie większa niż 600 kg/m^3) ze zmiennymi ilościami popiołów fluidalnych (PF) oraz (PZ) i krzemionkowych (PK). W recepturach popioły krzemionkowe (PK) zastępowano popiołami fluidalnymi z elektrofiltra (PF) w ilości 80%, 60%, 40% i 20%. Stosowano również warianty recepturowe, w których część popiołów lotnych fluidalnych z elektrofiltra zastąpiono popiołami fluidalnymi ze złoża (PFZ). Podczas prowadzenia prób monitorowano procesy wyrastania i wiązania masy.

Próby technologiczne wykazały, że niezależnie od różnych udziałów procentowych popiołów fluidalnych (z elektrofiltra) i krzemionkowych można uzyskać prawidłowe parametry technologiczne i wyrosty masy. Badanie wytrzymałości betonu komórkowego po procesie autoklawizacji wykazały jednak, że w miarę wzrostu ilości popiołów fluidalnych z elektrofiltra maleje wytrzymałość betonu komórkowego. Na podstawie badań wytrzymałości ABK można przyjąć, że ilość popiołów fluidalnych z elektrofiltra nie powinna być większa niż 40% w stosunku do ogólnej ilości popiołów w recepturze.

W dalszej kolejności w próbach wytwarzania ABK część popiołów z elektrofiltra zastąpiono popiołami fluidalnymi ze złoża. Uzyskano zdecydowanie podwyższenie wytrzymałości ABK wytworzonego według technologii Unipol i PGS przy

40% popiołów fluidalnych, w których popiół był mieszaniną popiołu lotnego z elektrofiltra i popiołu ze złoża w stosunku 2:1.

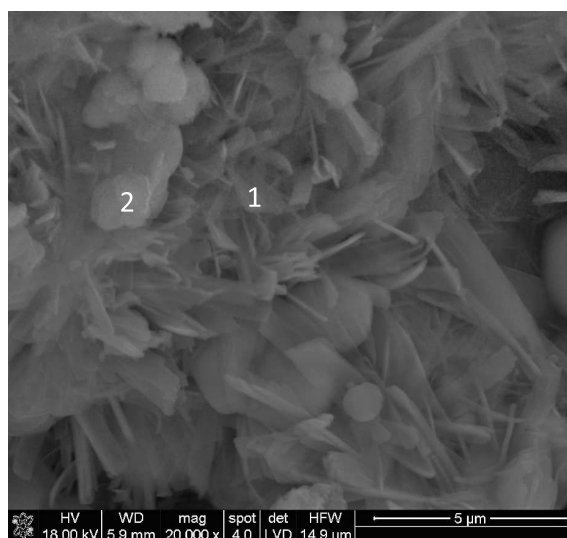
Kontynuując próby technologiczne wytwarzania ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych, sprawdzano możliwość zmniejszenia w recepturach wapna palonego i surowca siarczanowego. Badania wykazały, że w recepturach ABK można zmniejszyć ilość wapna o 10–20%, a surowca siarczanowego od 60% nawet do 100%.

4. Właściwości ABK

Dla ABK po procesie autoklawizacji przeprowadzono badania własności fizycznych oraz składu fazowego.

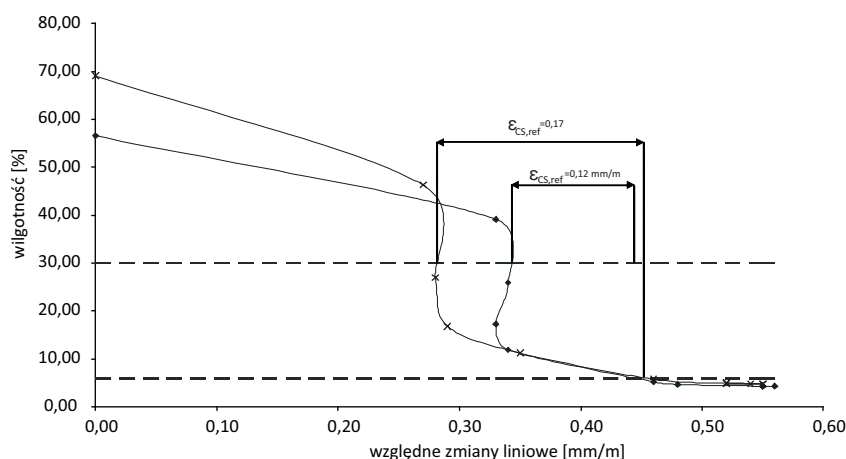
Badania właściwości fizycznych przeprowadzono według następujących norm: gęstość – PN-EN 772-13, wytrzymałość na ściskanie – PN-EN 771-1, skurcz – PN-EN 680, przewodnictwo cieplne – PN ISO 8301.

Uzyskane małe wytrzymałości ABK przy zwiększeniu ilości popiołów fluidalnych z elektrofiltra, szczególnie powyżej 40%, w stosunku do popiołów krzemionkowych związane są ze zmianą stosunku uwodnionych krzemianów wapniowych do krystalicznych hydrogranatów (ryc. 8). Ilość tych ostatnich w miarę zwiększania się ilości popiołów fluidalnych zwiększa się (w stosunku do ilości i formy występującej w ABK z zastosowaniem popiołów lotnych krzemionkowych). Dodatkowo stwierdzono, że ilość aktywnego tlenu glinu występującego w popiołach fluidalnych jest znacznie większa, niż w popiołach krzemionkowych (tab. 7), co jest przyczyną wzrostu ilości hydrogranatów przy równoczesnym zmniejszeniu ilości C-S-H i tobermorytu w ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych.



Ryc. 8. Faza C-S-H wraz z hydrogranatami

Skurcz ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych jest podobnego rzędu jak ABK z zastosowaniem popiołów lotnych krzemionkowych (przykład – ryc. 9; widoczne jest szybsze odsychanie ABK z popiołów fluidalnych). Nieco niższą wartość skurczu uzyskano dla ABK z zastosowaniem mieszaniny popiołów lotnych fluidalnych z elektrofiltra i ze złoża.



Ryc. 9. Skurcz przy wysychaniu: 1 – ABK z tradycyjnym popiołem krzemionkowym, 2 – ABK z zastosowaniem 40% popiołów fluidalnych

Współczynnik przewodzenia ciepła λ ABK jest korzystnie niższy przy wzrastającej ilości popiołów fluidalnych, nieco wyższy jest przy zastosowaniu mieszaniny popiołów fluidalnych z elektrofiltra i ze złoża.

Badania przeprowadzone według PN-EN ISO 1716 oraz PN-EN ISO 1182 w zakresie reakcji na ogień ABK wykonanego wyłącznie z zastosowaniem popiołów fluidalnych wykazały, że beton ten uzyskał klasyfikację A1 (klasa obejmująca najbezpieczniejsze niepalne wyroby, niebiorące udziału w pożarze).

5. Podsumowanie

Przeprowadzone próby technologiczne wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego z zastosowaniem popiołów fluidalnych oraz uzyskane właściwości ABK [10] wskazują, iż popioły fluidalne mogą znaleźć zastosowanie do produkcji ABK, przy czym ilość tych popiołów nie powinna przekraczać 40% w stosunku do ogólnej ilości popiołów w recepturze. Korzystniejsze wytrzymałości ABK uzyskuje się, jeśli część popiołów fluidalnych z elektrofiltra zastąpi się popiołem fluidalnym ze złoża. Próby wykazały, że skład i właściwości popiołów fluidalnych umożliwiają w recepturach betonu komórkowego zmniejszenie ilości wapna o 10–20%, a surowca siarczanowego (gipsu) od 60% nawet do 100%.

Warunkiem efektywnego stosowania popiołów fluidalnych do wytwarzania ABK jest znajomość ich jednorodności. Badania popiołów fluidalnych z różnych elektrowni wskazują na potrzebę indywidualnego traktowania popiołów z poszczególnych źródeł ich uzyskiwania. Pewnym problemem może być potrzeba ujednorodnienia popiołów fluidalnych z niektórych źródeł przed skierowaniem ich do procesu wytwarzania betonu.

Jakkolwiek uzyskane właściwości ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych (w ilości do 40%) nie odbiegają od właściwości betonów z zastosowaniem popiołów krzemionkowych, to wskazanym jest (podobnie jak to czyniono z klasycznym ABK) przeprowadzenie długoterminowych obserwacji zachowania się tego betonu w różnych warunkach środowiskowych. Trzeba bowiem mieć na względzie odmienność składu fazowego popiołów fluidalnych w stosunku do tradycyjnych popiołów krzemionkowych.

Literatura

- [1] Zapotoczna-Sytek G., *Autoklawizowany beton komórkowy (ABK) z popiołów lotnych w strategii zrównoważonego rozwoju (AAC of fly ash in the strategy of sustainable development)*, [w:] *4th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete. Innovation and Development*, London 2005.
- [2] Jatyłowicz H., Siejko J., Zapotoczna-Sytek G., *Technologia autoklawizowanego betonu komórkowego*, Arkady, Warszawa 1980.
- [3] Basu P., *Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: a review*, „Chemical Engineering Science” 1999, Vol. 54, s. 5547–5557.
- [4] Golec T., Rakowski J., Świdorski J., *Perspektywy postępu technicznego w wytwarzaniu energii elektrycznej przy wykorzystaniu węgla kamiennego, węgla brunatnego oraz gazu ziemnego z uwzględnieniem efektu środowiskowego*, „Elektroenergetyka” 2004, nr 1.
- [5] Giergiczny Z., *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [6] Roszczyński W., Gawlicki M., Nocuń-Wczelik W., *Production and Use of By-product Gypsum in the Construction Industry*, [w:] *Waste Materials Used in Concrete*, Publ. Westwood, New Jersey 1997, s. 53.
- [7] Zapotoczna-Sytek G., Łaskawiec K., Małolepszy J., *Fly ashes of new generation for the production of autoclaved aerated concrete*, [w:] *Non-traditional cement & concrete III: proceedings of the international symposium*, Brno 2008, s. 803–815.
- [8] Łaskawiec K., Małolepszy J., Zapotoczna-Sytek G., *Influence of fly ashes generated at burning hard and brown coal in fluidized boilers on aac phase composition*, [w:] *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society 21–25 June 2009 Krakow*, Kraków 2009.
- [9] Łaskawiec K., Małolepszy J., Zapotoczna-Sytek G., *The use of fluidized ashes in the technology of autoclaved aerated concrete (AAC)*, Wascon 2009, płyta CD.
- [10] PN-EN 771-4:2004 wraz ze zmianą PN-EN 771-4:2004/A1 – Wymagania dotyczące elementów murowych. Część 4: Elementy murowe z autoklawizowanego betonu komórkowego.

*KATARZYNA ŁASKAWIEC
AGNIESZKA MICHALIK
JAN MAŁOLEPSZY
GENOWEFA ZAPOTOCZNA-SYTEK*

RESEARCH ON USING FLUIDIZED ASHES FOR THE PRODUCTION
OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE

In report will be introduced the physicochemical properties of ashes and the phase composition. The time variations of propriety of ashes will be presented. Possibility of the utilization of these ashes in production of AAC has been present, on the basis of technological research in the laboratory and half-technical scale. Properties of final material has been present too.