
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 11

ISSN 1899-3230

Rok V

Warszawa–Opole 2012

MIKOŁAJ OSTROWSKI*

MAREK GAWLICKI**

Aktywność wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni „Bełchatów” jako składnika cementów powszechnego użytku

Słowa kluczowe: popiół lotny wapienny, aktywność hydrauliczna, skład fazowy, morfologia popiołu wapiennego.

Wapienne popioły lotne są wykorzystywane w przemyśle cementowym w relatywnie małych ilościach. Poświęcone im prace koncentrują się głównie na problematyce deponowania popiołów lotnych lub sposobach ich zagospodarowania w pracach niwelacyjnych. Realizacja Projektu strukturalnego „Innowacyjne spoiwa i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego” stworzyła warunki do przeprowadzenia badań mających na celu nie tylko określenie właściwości użytkowych wspomnianych popiołów, ale również badań ich składu fazowego i mikrostruktury. Przedmiotem analiz były wapienne popioły lotne z Elektrowni „Bełchatów”. Oceniono aktywność popiołów, dokonano oceny składu chemicznego fazy amorficznej oraz oznaczono ich skład fazowy, wykorzystując do tego celu metodę Rietvelda. Przedmiotem analiz SEM/EDS były morfologia i skład chemiczny popiołów.

1. Wprowadzenie

Wykorzystywanie popiołów lotnych z konwencjonalnych kotłów pyłowych elektrowni i elektrociepłowni stanowi trwały element produkcji kilku rodzajów cementów powszechnego użytku wytwarzanych w Polsce. Dotychczas zagospodarowywano w przemyśle cementowym niemal wyłącznie krzemionkowe popioły lotne z węgla kamiennego, stanowiące wartościowy materiał pucolanowy. Popioły lotne z węgla brunatnych używane były w niewielkich ilościach. Do czynników ograniczających ich zastosowanie w przemyśle cementowym zalicza się większą wodożądność, dużą zawartość CaO i siarczanu wapnia oraz zmienny skład chemiczny i fazowy. Należy jednak zaznaczyć, że popioły lotne wykazują

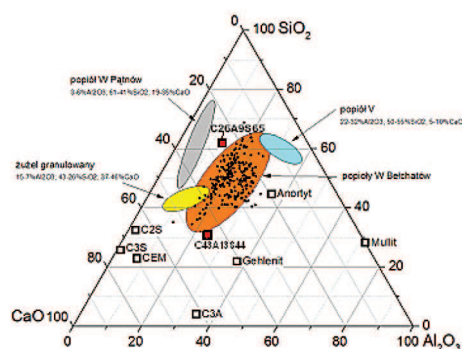
* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

** Dr hab. inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

nie tylko właściwości pucolanowe, ale również cechy aktywnego materiału hydraulicznego, zwłaszcza po odpowiednim rozdrobnieniu [1]. Przeprowadzone w wielu krajach badania wskazały na znaczne możliwości rozszerzenia zakresu stosowania popiołów lotnych z węgla brunatnego [2–3]. Równocześnie trudności w pozyskaniu w Polsce odpowiednich ilości wysokiej jakości popiołów krzemionkowych w okresach największego zapotrzebowania na cement oraz pogorszenie się ich jakości w wyniku współspalania wraz z węglem biomasy, spowodowały wzrost zainteresowania popiołami z węgla brunatnych, zwłaszcza z Elektrowni „Bełchatów” [4].

Racjonalne zagospodarowanie popiołów wapiennych wymaga jednak nadal wyjaśnienia wielu problemów, w tym dotyczących oznaczania ich składu fazowego oraz składu chemicznego fazy amorficznej decydującej w dużej mierze o aktywności popiołów lotnych. Prezentowane wyniki stanowią fragment badań wykonanych w tym zakresie w Oddziale Szklania i Materiałów Budowlanych w Krakowie Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Aktywność popiołów lotnych w układzie popiół–cement–woda stanowi podstawową cechę, w oparciu o którą dokonuje się oceny przydatności popiołów jako składnika cementów powszechnego użytku. Norma PN-EN 197-1 określa szereg cech popiołów lotnych, wpływających w istotny sposób na ich aktywność w omawianym układzie [5]. Jest to przede wszystkim zawartość w popiele reaktywnej krzemionki oraz reaktywnego tlenku wapnia. Wspomniana norma definiuje wapienne popioły lotne jako materiał o właściwościach pucolanowych i/lub hydraulicznych, odnosząc ocenę tych właściwości do wyników oznaczeń wytrzymałości zapraw popiołowych 1:3 po 28 dniach twardnienia [5]. Właściwości popiołów lotnych są determinowane przez wiele czynników, z których najważniejszymi są składy chemiczne i mineralne skał płonnych towarzyszących złożom węgla oraz warunki, w jakich prowadzone są przygotowanie i spalania paliwa.



Ryc. 1. Diagram trójskładnikowy z zaznaczonymi polami różnych rodzajów popiołów lotnych oraz granulowanego żużla wielkopieczowego [6]

Analiza wyników oznaczeń składów tlenkowych poszczególnych rodzajów popiołów lotnych naniesionych na trójskładnikowy diagram $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ryc. 1) prowadzi do wniosku, że spośród polskich popiołów wapiennych najlepszymi właściwościami, wskazującymi na możliwość ich wykorzystania jako składnika cementów, charakteryzują się popioły lotne z Elektrowni „Bełchatów”, gdyż obszar odpowiadający składowi chemicznemu tych popiołów jest w szeregu przypadków bliski składowi tlenkowemu granulowanego żużla wielkopieczowego i składowi popiołów krzemionkowych [7–9].

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały użyte do badań

Materiałami wyjściowymi użytymi do badań było pięć próbek wapiennych popiołów lotnych, pobranych losowo z elektrofiltrów Elektrowni „Bełchatów”, o składzie chemicznym podanym w tabeli 1.

T a b e l a 1

Skład chemiczny popiołów lotnych użytych do badań

Składnik	Udział składnika [% mas.]				
	próbka 1	próbka 2	próbka 3	próbka 4	próbka 5
Strata prażenia	2,56	3,43	1,83	2,67	2,12
SiO_2	33,47	35,41	40,17	45,17	40,88
Al_2O_3	19,19	21,86	24,02	20,79	19,00
Fe_2O_3	5,37	6,11	5,93	4,58	4,25
CaO	31,18	25,58	22,37	20,06	25,97
MgO	1,84	1,49	1,27	1,49	1,73
SO_3	4,33	4,22	2,49	2,50	3,94
K_2O	0,11	0,13	0,20	0,19	0,14
Na_2O	0,31	0,16	0,15	0,23	0,13
CaO_w	2,21	1,24	1,86	1,21	1,60
SiO_2 reaktywny	25,91	22,10	33,79	34,60	35,25
CaO reaktywny	28,15	21,22	20,62	19,17	23,41

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Oznaczono wytrzymałość zaprawy popiołowej na ściskanie (PN-EN 197-1) oraz wskaźniki aktywności popiołów, które zmielono do pozostałości na sicie # 45 μm wynoszącej odpowiednio: próbka 1 – 16%, 2 – 20%, 3 – 18,5%, 4 – 17%, 5 – 19%. Badania aktywności hydraulicznej wykonano na zaprawach popiołowych 1:3 po 28 dniach twardnienia, zaś wskaźniki aktywności pucolanowej oznaczono zgodnie z normą PN-EN 450-1 [7] w sposób analogiczny jak w przypadku krzemionkowych popiołów lotnych. Metoda polega na porównaniu wytrzymałości na ściskanie normowych beleczek z zapraw, do przygotowania których poza

piaskiem kwarcowym i wodą, użyto mieszanki składających się z 75% masy portlandzkiego cementu porównawczego i 25% masy popiołu lotnego z wytrzymałością z prę wy z użyciem 100% cementu porównawczego. Wzorki przygotowano i przechowywano beczek określonej normy PN-EN 196-1 [6]. Wskaźniki K28 i K90 odnoszą się do pomiaru wytrzymałości z prę w po 28 oraz 90 dniach twierdzenia i odpowiadają stosunkom wytrzymałości bieżących z prę do wytrzymałości przechowywanej w tych samych warunkach z prę wy porównawczej, wyrażonym w procentach. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń aktywności wapiennych popiołów lotnych

Oznaczenie próbki popiołu	Aktywność hydruliczna – wytrzymałość z prę wy popiołowej 1:3 naciskanie R_{28} [MPa]	Wskaźniki aktywności pucolnowej [%]	
		K28	K90
1	3,8	107	115
2	1,9	120	116
3	2,0	102	106
4	4,3	92	97
5	4,1	99	111

Źródło: Jankowski b. 1.

2.3. Analiza składu fazowego wapiennych popiołów lotnych metodą XRD

Identyfikacja faz krystalicznych wchodzących w skład bieżących popiołów dokonano w oparciu o odpowiadające określonym fazom zbiory odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} i przyporządkowaną im intensywność maksimum dyfrakcyjnych, znajdującą się w bazie ICDD. Należy zaznaczyć, że dyfraktogramy wszystkich analizowanych popiołów były bardzo podobne, różniły się jedynie intensywnością poszczególnych pików dyfrakcyjnych i poziomem tła. Ponieważ podwyższenie tła dyfraktogramów w ich środkowej części wskazuje na obecność w bieżących popiołach substancji o niskim stopniu uporządkowania struktury (substancji amorficznej), do próbek, przed przystąpieniem do oznaczeń ilościowych, wprowadzono wzorec wewnętrzny w ilości 20% masy bieżącego materiału. Jako wzorec użyto krystalicznego rutilu. Ilościowej analizie fazowej XRD poddano trzy próbki popiołów lotnych: 1, 3 i 4 (tabela 1), które oznaczono odpowiednio jako A, B i C. Bieżące wykonano metodą Rietveld, korzystając z oprogramowania X'Pert HighScore Plus ver. 2.2.5 dostarczonego przez firmę PANalytical. Uzyskane wyniki przedstawiiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Analiza składu fazowego wapiennych popiołów lotnych

Faza	Zawartość poszczególnych faz w popiele [% mas.]		
	A (próbka 1)	B (próbka 3)	C (próbka 4)
Kwarc	19,2	39,4	34,3
Gehlenit	17,7	11,1	14,1
Larnit (β -C ₂ S)	16,0	3,6	3,4
C ₃ A	4,4	nd	nd
C ₄ AF	1,6	0,4	1,0
CaO _{wolny}	5,7	1,6	2,0
Kalcyt	–	0,1	0,6
Anhydryt	7,4	4,1	4,1
Hematyt	5,4	4,3	5,6
Mullit	2,0	6,1	10,6
Anortyt	4,2	9,8	7,3
Ye'elimit	0,8	0,5	0,6
Faza amorficzna	16,4	19,4	16,3

nd – not detected (nie stwierdzono).

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Omawiając dane zawarte w tabeli 3, należy wziąć pod uwagę znaczną niepewność wyników oznaczeń QXRD zawartości poszczególnych faz tworzących popioły lotne. Wykorzystanie metody Rietvelda do analizy składu fazowego popiołów lotnych jest na etapie rozwojowym, a opracowanie odpowiedniego oprogramowania uwzględniającego złożoność i zmienność struktur faz tworzących popioły lotne (duża gęstość defektów strukturalnych, zróżnicowane stopnie uporządkowania struktur poszczególnych faz, roztwory stałe o nieznanym i zmiennym składzie) stanowi nadal olbrzymie wyzwanie dla programistów i eksperymentatorów. O pewnym doświadczeniu w stosowaniu metody Rietvelda do analizy składów fazowych materiałów stosowanych w budownictwie mówić można właściwie jedynie w odniesieniu do badań klinkieru portlandzkiego [8]. Wydaje się, że pomimo wszystkich wymienionych zastrzeżeń nie popełni się błędu twierdząc, iż wyniki przedstawione w tabeli 3 wskazują na istotne różnice składów fazowych poszczególnych próbek popiołów lotnych oraz potwierdzają obecność w nich aktywnego hydraulicznie β -C₂S i niewielkich zawartości innych „minerałów klinkierowych” – C₃A, C₄AF oraz siarczano-glinianu wapnia, ye'elimitu. Omawiając wyniki analiz QXRD, należy również zwrócić uwagę, że wymieniona w tabeli 3 faza amorficzna nie jest tożsama z fazą szklistą, gdyż w warunkach panujących we współczesnych kotłach pyłowych, w których spalany jest węgiel

brunatny, tylko część materiałów stanowiących składniki popiołu lotnego ulega stopieniu, tworząc kuliste formy szkliste. Wyraźnie sugerują to zdjęcia mikroskopowe SEM popiołów lotnych.

Znając skład tlenkowy popiołów (tab. 1) oraz ich skład fazowy (tab. 3) i zakładając stechiometryczne składy poszczególnych składników popiołu, podjęto próbę dokonania oszacowania zawartości podstawowych tlenków w fazie amorficznej obecnej w analizowanych popiołach. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

*Oszacowana zawartość wybranych tlenków
w amorficznej fazie wapniowych popiołów lotnych*

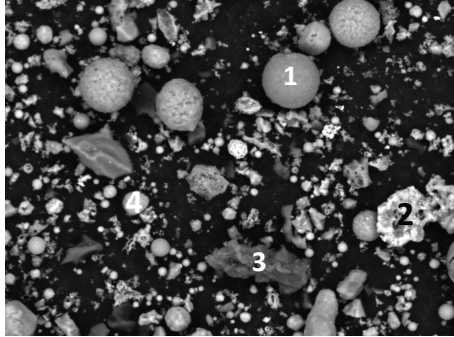
Tlenek	Szacunkowa zawartość poszczególnych tlenków w fazie amorficznej analizowanych popiołów lotnych [% mas.]		
	A (próbka 1)	B (próbka 3)	C (próbka 4)
CaO	28	27	26
SiO ₂	44	43	42
Al ₂ O ₃	21	23	22
Fe ₂ O ₃	5	5	5
SO ₃	1	1	1

Źródło: Jak w tab. 1.

Biorąc pod uwagę sposób oszacowania zawartości w fazie amorficznej popiołów tlenków wymienionych w tabeli 4, trudno jest sformułować jednoznaczne wnioski. Należy jednak zaznaczyć, że różnice w zawartościach tlenków w fazie amorficznej w poszczególnych próbkach są zaskakująco małe. Jeżeli wyniki tak dokonanych obliczeń nie są przypadkowe i zostaną potwierdzone w dalszych badaniach, przeprowadzonych na dostatecznie dużej populacji próbek popiołów lotnych w omawiany sposób, będzie można określać średni skład fazy amorficznej współtworzącej popiół o znanym składzie chemicznym i fazowym.

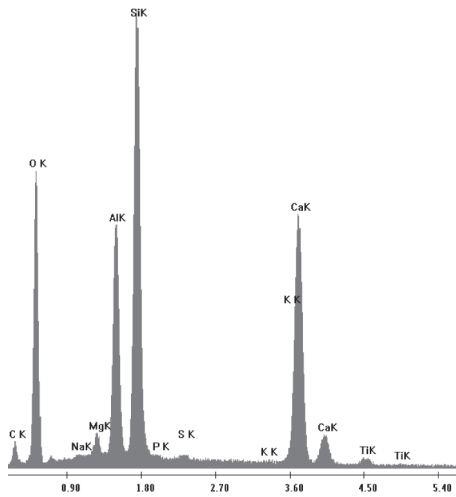
2.4. Badania SEM/EDS popiołów lotnych

Obserwacje morfologii próbek popiołu (SEM) połączone z punktową analizą składu chemicznego poszczególnych ziaren (EDS) stanowią uzupełnienie omówionych wcześniej badań, ułatwiając w znacznym stopniu ich interpretację. Poniżej przedstawiono kilka przykładów zdjęć mikroskopowych (SEM) popiołów lotnych z Elektrowni „Belchatów” oraz zamieszczono wyniki analizy chemicznej (EDS) odpowiadające punktom zaznaczonym na zdjęciach.

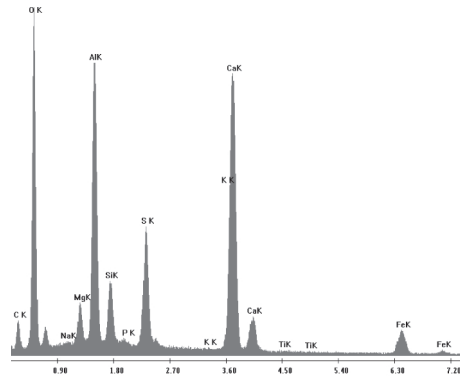


1 – faza krzemoglinowapniowa, prawdopodobnie szklivo, 2 – anhydryt przemieszany z fazą amorficzną bogatą w krzem i glin, 3 – ziarno anhydrytu, 4 – ziarno larnitu (belitu).

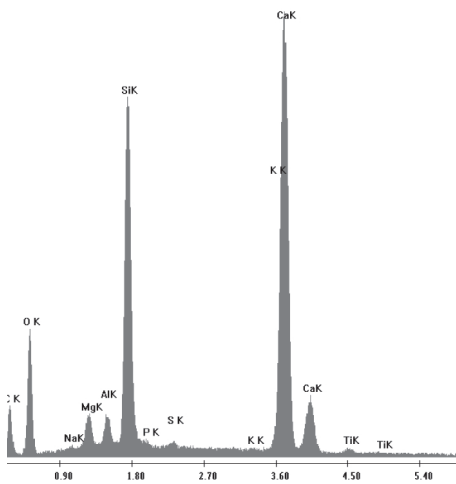
Ryc. 2. SEM/EDS. Popiół z Elektrowni „Bełchatów”. Pow. 1500 x. Przekrojny obraz próbki A. Obok kulistych ziaren zbudowanych z fazy szklistej, widoczne są również ziarna o nieregularnych kształtach i zróżnicowanym składzie chemicznym



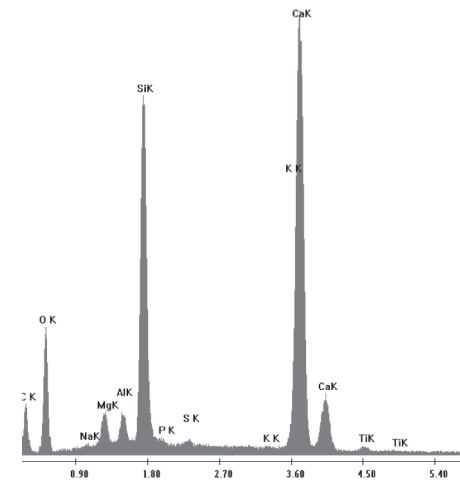
Ryc. 2 a. EDS. Analiza próbki A w punkcie 1



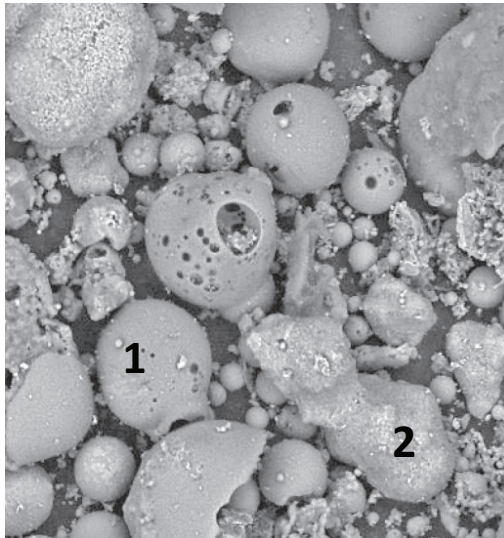
Ryc. 2 b. EDS. Analiza próbki A w punkcie 2



Ryc. 2 c. EDS. Analiza próbki A w punkcie 3

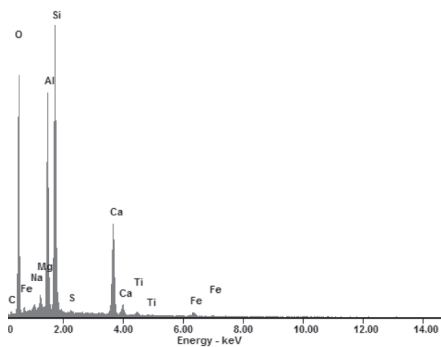


Ryc. 2 d. EDS. Analiza próbki A w punkcie 4

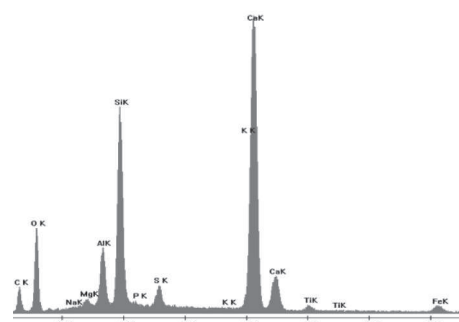


1 – faza szklista krzemoglinowapniowa,
2 – ziarno larnitu (belitu).

Ryc. 3. SEM/EDS. Popiół z Elektrowni „Belchatów”. Pow. 1500 x. Przeciętny obraz próbki C. Dominują owalne formy fazy szklistej



Ryc. 3 a. EDS. Analiza próbki C w punkcie 1



Ryc. 3 b. EDS. Analiza próbki C w punkcie 2

3. Podsumowanie

Badania przeprowadzone na wapiennych popiołach lotnych z Elektrowni „Belchatów”, a także na zaprawach przygotowanych z ich udziałem, wykazały, że popioły stanowiące przedmiot badań charakteryzują się stosunkowo dużą zawartością reaktywnego SiO_2 (od 22,10 do 35,25%) oraz reaktywnego CaO (od 19,17 do 28,15%). Wytrzymałość zapraw popiołowych 1:3 na ściskanie (aktywność hydrauliczna) wynosiła od 1,9 do 4,3 MPa, zaś wskaźniki aktywności pucolanowej, oznaczone w sposób opisany w normie PN-EN 450-1, zawierały się odpowiednio w granicach: K28 – $92 \div 120\%$, K90 – $97 \div 115\%$.

Interesujących informacji dostarczyły badania QXRD składu fazowego wapiennych popiołów lotnych wykonane metodą Rietvelda oraz próba oceny składu

chemicznego fazy amorficznej obecnej w analizowanych popiołach. Wyniki wspomnianych badań i obliczeń wskazują, że przy stosunkowo dużych różnicach w zawartościach poszczególnych faz w analizowanych popiołach, zawartości podstawowych tlenków (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SO_3) w fazie amorficznej analizowanych popiołów nie ulegają istotnym zmianom. Wyniki obserwacji muszą zostać jednak zweryfikowane w oparciu o większą liczbę badań, a także porównane z wynikami uzyskanymi metodą podaną w CUAP 03.01.34/June 2008 [10]. Gdyby okazały się wiarygodne, zaproponowana metoda oceny składu chemicznego fazy amorficznej mogłaby być wielce pomocna w ustaleniu właściwych korelacji między składem wapiennych popiołów lotnych a ich właściwościami użytkowymi. Badania SEM/EDS potwierdziły, że wśród ziaren wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni „Bełchatów” dominują formy kuliste, zbudowane ze szkliwa krzemoglino-wapniowego*.

Literatura

- [1] G i e r g i c z n y Z., *The hydraulic activity of high calcium fly ash*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” 2006, Vol. 83, No. 1, s. 227–232.
- [2] T s i m a s S., *High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete. Problems, solutions and perspectives*, „Cement and Concrete Composites” 2005, Vol. 27, No. 2, s. 231–237.
- [3] D a s S.K., *Chemistry and mineralogy of some Indian fly ashes*, „Indian Concrete Journal” 2003, Vol. 77, No. 12, s. 1491–1494.
- [4] Projekt strukturalny nr PO IG 01.01.02.-24-005/09-00 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”, www.smconcrete.polsl.pl (20.07.2012).
- [5] PN-EN 197-1:2002/A3:2007 – Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [6] PN-EN 196-1 – Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [7] PN EN 450-1 – Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [8] G a w l i c k i M., *Analiza składu fazowego spoiw mineralnych i produktów ich hydratacji*, [w:] *Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania*, red. W. Nocuń-Wczelik, Wyd. AGH, Kraków 2010.
- [9] A d a m s k i G., Skład fazowy popiołów wapiennych, [w:] *Seminarium naukowe „Popioły lotne wapienne w technologii cementu”*, Kraków 2011, www.smconcrete.polsl.pl (20.07.2012).
- [10] CUAP 03.01.34/June 2008 – Common Understanding of Assessment Procedure, http://www.vliegasonie.nl/downloads_nl/certificering/beton/ (20.07.2012).

* Badania sfinansowane zostały z funduszy Projektu strukturalnego „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego” PO IG 01.01.02.-24-005/09-00.

MIKOŁAJ OSTROWSKI
MAREK GAWLICKI

ACTIVITY OF CALCAREOUS FLY ASH FROM „BEŁCHATÓW” POWER
PLANT AS A COMPONENT OF COMMON CEMENTS

Keywords: calcareous fly ash, hydraulic activity, phase composition, morphology of calcareous ash.

Calcareous fly ashes are using in slight quantity in cement industry. Concerning research are not much and rather focused on methods how to store and manage it. The realization a European Structural Project PO IG 01.01.02.-24-005/09 brought about to research with the object of define usable properties, phase composition and microstructure of mentioned fly ashes. Subject of study were calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station. Hydraulic and pozzolanic activity were appreciated and phase composition with use of Rietveld's method was determined also. There was estimated a composition of amorphous phase also, which is present in study fly ashes. The subject of SEM/EDS analysis were morphology and chemistry of mentioned fly ashes also.