

Zastosowanie popiołów lotnych wapiennych do produkcji cementu i betonu

The use of calcareous fly ash in cement and concrete manufacture

1. Wprowadzenie

Wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej w Polsce związane jest głównie z procesem spalania węgla kamiennego i brunatnego. W procesie tym powstają rozmaite uboczne produkty spalania, które stosowane są w różnych dziedzinach krajowej gospodarki; do wytwarzania materiałów budowlanych, do stabilizacji gruntów i nasypów, a także do wykonywania podbudów drogowych. Znajdują one także zastosowanie w górnictwie i rolnictwie. Przykładem tych zastosowań jest wykorzystywanie popiołów w przemyśle cementowym, których zużycie w 2009 roku, według danych biuletynu Stowarzyszenia Producentów Cementu, wynosiło: popioły lotne krzemionkowe 1781,8 tys. ton i popioły z palenisk fluidalnych 42,1 tys. ton jako dodatek do cementu oraz popioły lotne około 1 mln ton jako surowiec do produkcji klinkieru portlandzkiego (1).

Jak można stwierdzić w oparciu o te dane, duże zużycie popiołów obejmuje przede wszystkim popiół lotny krzemionkowy, z węgla kamiennego. W 2009 roku do produkcji klinkieru i cementu w ogóle nie stosowano popiołów lotnych wapiennych, ze spalania węgla brunatnego, w kotłach pyłowych. Obecnie z powstających rocznie około 4,5 mln ton popiołów lotnych wapiennych tylko 10% jest wykorzystywane, natomiast 4 mln ton tego materiału jest składowane na hałdach. Taki stan rzeczy należy głównie tłumaczyć dużą zmiennością właściwości fizykochemicznych tego rodzaju popiołów lotnych (2-5). Warto ponadto zauważyć, że na hałdach w Polsce, między innymi w Połańcu i Kozienicach, znajduje się 400 mln ton mieszanin popiołowo-żużlowych. Do tej pory około połowę z tak znacznej ilości tych mieszanin objęto badaniami.

Zarówno popioły lotne wapienne z węgla brunatnego jak i mieszaniny popiołowo-żużłowe mogą być stosowane w wielu dziedzinach budownictwa. Obecnie jednym z ważniejszych kierunków zagospodarowania tych popiołów lotnych jest wykorzystanie ich do produkcji materiałów wiążących i betonu.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie wybranych właściwości fizyko-chemicznych popiołów lotnych wapiennych, z węgla brunatnego oraz mieszanin popiołowo-żużlowych, pod kątem możliwości wykorzystania tych materiałów w przemyśle cementowym i do produkcji betonu.

1. Introduction

Power plant and thermal power station in Poland are mainly using bituminous coal and lignite. Different by-products of these coals combustion are formed, which are used in several industries; among others for the building materials production and for soil stabilization, as well as for road foundations. They are also used in mining and agriculture. As an example of these applications is the use of fly ash in cement industry, whose consumption in 2009, according to the SPC newsletter, was the following: siliceous fly ash 1781.8 thousand tons and fluidized bed fly ash 42.1 thousand tons as mineral addition to cement and about 1 million tons as raw material for Portland cement clinker production (1).

These data are showing that the consumption of fly ash is primarily related to siliceous fly ash from bituminous coal. In 2009, the calcareous fly ash from lignite combustion for clinker and cement production generally was not applied. Currently, from the produced yearly about 4.5 million tons of calcareous fly ash only 10% is used, while 4 million tons of this material is stored at the dump. This situation is mainly explained by the very changeable physical and chemical properties of this fly ash (2-5). It should also be mentioned that at the dumps in Poland, among others in Połaniec and Kozienice, about 400 million tons of ash-slag mixture is stored. So far, about half of these dumps were the object of investigation.

Both calcareous fly ashes and ash-slag mixtures in many areas of construction can be applied. Currently one of the most important direction of this fly ash application is the production of binding materials and concrete. In this paper some selected physical and chemical properties of calcareous fly ash from lignite combustion as well as ash-slag mixtures, as possible mineral addition for cement and concrete production, are presented.

2. Requirements for fly ashes

Two standards, defining requirements regarding physical properties and chemical composition of fly ash, which can be used for manufacturing of cement and concrete: PN-EN 197-1:2002/A3 2007 „Cement. Part 1. Composition, specifications and conform-

2. Wymagania stawiane popiołom lotnym

W Polsce obowiązują dwie normy definiujące wymagania odnośnie do właściwości fizycznych oraz składu chemicznego popiołów, które mogą być stosowane do produkcji cementów i betonu: PN-EN 197-1:2002/A3 2007 „Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku” oraz PN-EN 450-1+A1:2009 „Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”. Według tych norm do produkcji cementu i betonu mogą być wyłącznie stosowane popioły lotne uzyskiwane w procesie spalania węgla w klasycznych paleniskach pyłowych, także z uwzględnieniem równoczesnego stosowania paliw alternatywnych. Natomiast należy zauważyć, że zgodnie z definicją popiołu lotnego zawartą w wymienionych normach, popioły z kotłów fluidalnych, a także zawierające produkty odsiarczania spalin, nie mogą być stosowane do produkcji cementu i betonu (6).

3. Materiały i metody

Program badań obejmował 6 próbek popiołów lotnych wapiennych w ilości po 30 kg, pobranych z elektrofiltru, z różnego okresu pracy kotła w Elektrowni Bełchatów. Ponadto zbadano 6 próbek mieszanin popiołowo-żużlowych o masie około 20 kg, pobranych w oparciu o opracowaną siatkę wierceń do głębokości 5 metrów, z różnych miejsc składowiska odpadów przy Elektrowni „Kozienice” (7).

Zakres oraz metody badań uwzględniały wymagania dotyczące oceny właściwości popiołów do produkcji cementu i betonu, zawarte w normach PN-EN 197-1 i PN-EN 450-1.

Popioły lotne wapienne zawierające dużo CaO powstają podczas spalania węgla brunatnych w kotłach pyłowych. Właściwości fizyczne - gęstość objętościowa oraz miałkość tych popiołów podano w tabelicy 1, a skład chemiczny oraz straty prażenia zestawiono w tabelicy 2. Wyniki oznaczeń zawartości wapna reaktyw-

ity criteria for common cements” and PN-EN 450-1+A1:2009 „Fly ash for concrete. Part 1: Definition, specifications and conformity criteria”, are used in Poland. According to these standards, only fly ash from boiler furnace, also with co-combustion of alternative fuels, can be used in cement and concrete industry. However, it should be noted that according to the fly ash definition, fly ash from fluidized bed combustion and also containing the products of desulphurization process, cannot be used for cement and concrete production (6).

3. Materials and methods

The program of research embraced 6 samples of calcareous fly ash of 30 kg each, sampled from the electrostatic precipitator, in different periods of exploitation of the boiler in Bełchatów Power Plant. Additionally also 6 samples of the ash-slag mixtures of the mass of 20 kg each, which were sampled according to specified drilling net, up to 5 meters depth, from different positions in the waste dump of Kozienice Power Station, were tested (7).

The tests covered the requirements for the fly ash for cement and concrete production, defined in PN-EN 197-1 and PN-EN 450-1 standards.

Fly ash with high CaO content are the by-product of lignite combustion in the boiler furnaces. The physical properties, i.e. bulk density and fineness of this calcareous fly ash are given in Table 1. Chemical composition and loss on ignition of fly ash samples are summarized in Table 2. Results of reactive lime and silica examination are shown in Table 3. The physical properties of Portland cement with calcareous fly ash addition, which were produced by mixing of ingredients for 5 minutes, are presented in Tables 4 and 5.

Bulk density of calcareous fly ash (Table 1) was in the range from 749 to 1049 g/cm³, while the residue on 0.045 mm sieve was changing from 35.4 to 60.4% and only for 2 samples (A and E) met the requirements of PN-EN 450-1 for category N, for siliceous fly

Tablica 1 / Table 1

GĘSTOŚĆ OBJĘTOŚCIOWA ORAZ MIAŁKOŚĆ PRÓBEK POPIOŁÓW LOTNYCH WAPIENNYCH*

BULK DENSITY AND FINENESS OF CALCAREOUS FLY ASH SAMPLES

Oznaczenie próbki popiołu Sample designation	Data pobrania próbki w Elektrowni Bełchatów Date of sampling in Bełchatów Power Plant	Gęstość objętościowa w stanie luźnym Bulk density, g/cm ³	Pozostałość na sicie 0,045 mm Residue on 0,045 mm sieve, % mass	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm ² /g
A	16.03.2010	1098	36,4	3100
B	09.03.2010	934	47,4	2800
C	28.03.2010	845	50,2	3200
D	09.04.2010	1058	60,4	2600
E	19.05.2010	749	35,4	3800
F	28.06.2010	1059	55,6	3500

*wszystkie badania (tablice 1-5) dotyczą popiołów lotnych wapiennych z Elektrowni Bełchatów

*all tests (tables 1-5) apply to calcareous fly ashes from Bełchatow Power Station

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH SAMPLES

Oznaczenie próbki popiołu Sample designation	Strata prażenia Loss on ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
A	2,56	33,47	19,19	5,37	31,18	1,84	4,33	0,11	0,31	0,17	1,21
B	3,01	41,00	15,08	3,56	30,14	1,57	3,27	0,21	0,31	0,14	1,31
C	2,21	41,01	18,54	5,00	25,43	1,43	4,25	0,18	0,18	0,10	1,35
D	1,67	48,31	19,38	5,27	19,58	1,16	2,99	0,19	0,13	0,16	0,93
E	3,43	35,40	21,86	6,11	25,58	1,49	4,22	0,13	0,16	0,16	1,22
F	1,83	40,17	24,02	5,93	22,37	1,27	2,49	0,20	0,15	0,33	1,01

nego i krzemionki reaktywnej przedstawiono w tablicy 3. W tablicach 4 i 5 podano właściwości fizyczne cementów z popiołem lotnym wapiennym, które przygotowano poprzez mieszanie składników przez okres 5 minut.

Gęstość objętościowa popiołów lotnych wapiennych (tablica 1) wahała się od 749 do 1049 g/cm³. Natomiast pozostałości na sicie 0,045 mm wynosiły od 35,4 do 60,4% i tylko 2 próbki (A i E) spełniały wymagania normy PN-EN 450-1 dla kategorii N, co do mianości popiołów lotnych krzemionkowych do betonu (tablica 1).

Wszystkie popioły lotne wapienne, o stratach prażenia od 1,67 do 3,43%, spełniały wymagania dla kategorii A, to znaczy była ona mniejsza od 5% (tablica 2). Biorąc pod uwagę zawartość głównych składników popiołów, w przeliczeniu na tlenki: SiO₂, CaO i Al₂O₃ trzeba podkreślić duże wahania ich zawartości w próbkach pobieranych z różnych okresów eksploatacji kotła, wynoszące odpowiednio: w przypadku SiO₂ od 33,47 do 48,31%, CaO od 22,37 do 31,18% i Al₂O₃ od 15,08 do 24,02% (tablica 2).

Badania zawartości wapna i krzemionki reaktywnej w dwóch próbkach wykazały (tablica 3), że oprócz znacznie większej od wymaganej 10% zawartości CaO, dla popiołów lotnych wapiennych, spełniają one także wymagania w zakresie zawartości reaktywnej krzemionki wynoszącej 25%, w przypadku materiałów o właściwościach pucolanowych, do których należy popiół lotny krzemionkowy.

Badania właściwości fizycznych cementów obejmowały wpływ popiołu lotnego wapiennego na wodożądność i czas wiązania. Dodatek tego popiołu do cementu nie przekraczający 15%, nieznacznie zmniejsza wodożądność i zwiększa czas wiązania, zarówno początek jak i koniec, w porównaniu do cementu bez tego dodatku (tablice 4 i 5). Natomiast dodatek 30% popiołu wyraźnie zwiększa wodożądność cementu do około 30% i powoduje znaczne zwiększenie czasu wiązania. Największą wodożądność wynoszącą 35,6% spowodował dodatek popiołu E, o największych stratach prażenia.

Badania właściwości cementów z dodatkiem do 30% popiołu lotnego wapiennego wykazały bardzo dobre narastanie wytrzymałości po dłuższym okresie twardnienia, poczynając od 90 dni. Z wy-

ash for concrete (Table 1). All fly ashes with loss on ignition between 1.67 and 3.43%, met the requirements for category A, it means lower than 5% (Table 2). Taking into account the main components of ash, expressed as oxides, i.e. SiO₂, CaO and Al₂O₃ the high change of their content in fly ash sampled in different periods of boiler furnace exploitation, must be underlined. In the case of SiO₂, the content is from 33.47 to 48.31%, CaO from 22.37 to 31.18% and Al₂O₃ from 15.08 to 24.02% (Table 2). The results of reactive lime and silica examination in two samples showed (Table 3) that, besides of higher than the required 10% CaO content, they also met the requirements for reactive silica content, higher than 25%, which is the threshold value for materials with pozzolanic properties, like siliceous fly ash for instance.

The test of physical properties of cements embraced the influence of calcareous fly ash on water demand and setting time. The addition of ash to cement, lower than 15%, slightly reduces the water demand and increases initial and final setting time, in comparison to cement without this additive (Tables 4 and 5). However, the addition of 30% of ash to cement significantly increases the water demand to about 30%, and causes the significant increase of setting time. The highest water demand equal 35.6% was due to ash E, which had the highest loss on ignition. The testing of cements mechanical properties, with the addition of up to 30% of calcareous fly ash, have shown the very good strength development after long hardening, starting from 90 days. With the exception of the ash D, with the lowest surface area, after 90 days of hardening the compressive strength of cements with the addition of 30% of fly ash exceeds the strength of the reference Portland cement, without additive. It should be noted that the reference Portland cement had relatively

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ REAKTYWNYCH: WAPNA I KRZEMIONKI W DWÓCH PRÓBKACH POPIOŁU

REACTIVE LIME AND SILICA IN TWO SAMPLES OF FLY ASH

Oznaczenie próbki popiołu Fly ash	SiO ₂ reaktywny SiO ₂ reactive, % mass	CaO reaktywny CaO reactive, % mass
A	25,91	28,15
F	33,79	20,62

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW Z DODATKIEM POPIOŁU

PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENTS WITH CALCAREOUS FLY ASH

Cement	Udział i rodzaj popiołu Content and type of fly ash, % mass	Zawartość SO ₃ SO ₃ content, % mass	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm ² /g	Wodożądność Water demand, %	Rozptyw Flow table, cm	Czas wiązania / Setting time, min		Staość objętości Soundness, mm
						Początek Initial	Koniec Final	
CEM I 42,5R	0	2,76	3800	27,6	20,0	121	215	0
CEM II/A-W	A - 15	3,15	3700	26,5	19,2	168	243	1
CEM II/B-W	A - 30	3,39	3600	28,0	19,2	188	298	1
CEM IV/B-W	A - 50	3,77	3500	30,2	17,1	193	348	1
CEM II/B-W	B - 30	2,86	3500	31,0	17,6	197	307	0
CEM II/B-W	C - 30	3,11	3600	30,6	16,6	221	321	0
CEM II/B-W	D - 30	2,81	3300	30,0	16,0	245	475	0
CEM II/B-W	E - 30	3,11	3800	35,6	15,3	214	354	0
CEM II/B-W	F - 30	2,76	3700	29,8	16,8	188	348	0

jątkiem cementu z dodatkiem popiołu oznaczonego jako D, o najmniejszej powierzchni właściwej, po 90 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie cementów z dodatkiem 30% popiołu przekracza wytrzymałość wzorcowego cementu portlandzkiego, bez dodatku. Należy zaznaczyć, że cement wzorcowy miał stosunkowo dużą powierzchnię właściwą w porównaniu do cementów z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych. W praktyce cementy produkowane z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V mają powierzchnię właściwą wyższą o około 400 cm²/g od cementu portlandzkiego, dla tej samej klasy wytrzymałości.

Następna seria badań obejmowała 6 próbek mieszanin popioło-wo-żużlowych. Mieszanki te pochodziły ze spalania węgla kamiennych i mokrego transportowania tych odpadów na hałdę. Stanowią one mieszaninę popiołów lotnych z żużłem, przy czym zawierają od 6% do 30% frakcji większej od 0,2 mm (tablica 6). Natomiast pozostałość na sicie 0,045 mm wynosiła od 35 % do

high specific surface area compared to the cement containing calcareous fly ash. In industrial practice, cements produced with the siliceous fly ash addition have a surface area about 400 cm²/g higher than Portland cement of the same class.

The next series of test embraced 6 samples of ash-slag mixtures. These mixtures are the by-products of the combustion of hard coal and wet transportation of this waste to the dump. They are a mixture of fly ash with the slag and contain from 6% to 30% of coarse fraction over 0.2 mm (Table 6). However, the residue on 0.045 mm sieve was from 35% to 79% and was the lowest for sample 6, with the highest moisture content (Table 6). Their moisture was high, in all samples higher than 25%. The chemical composition and loss on ignition of these ash-slag mixtures are summarized in Table 7; the values given in this table are related to the samples dried to constant mass at 105°C.

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTÓW Z DODATKIEM POPIOŁU

STRENGTH OF CEMENTS WITH CALCAREOUS FLY ASH

Cement	Udział i rodzaj popiołu Content and type of fly ash, % mass	Wytrzymałość / Strength, MPa											
		na ściskanie / compressive						na zginanie / flexural					
		po dniach / after days											
		2	7	28	56	90	180	2	7	28	56	90	180
CEM I 42,5R	0	25,2	41,3	50,2	57,5	58,1	62,1	4,5	6,3	7,6	7,8	7,9	8,4
CEM II/A-W	A - 15	24,4	42,3	53,2	57,9	65,7	68,8	4,7	6,8	8,0	8,8	8,8	9,0
CEM II/B-W	A - 30	19,8	35,8	49,6	52,3	64,6	68,0	4,2	5,8	7,7	8,9	8,6	9,2
CEM IV/B-W	A - 50	11,9	23,5	37,3	44,3	52,9	55,8	2,8	4,4	6,6	8,3	7,6	8,2
CEM II/B-W	B - 30	19,2	34,9	47,8	54,3	59,2	61,2	3,9	6,0	7,4	9,3	9,3	10,1
CEM II/B-W	C - 30	18,3	33,9	46,6	51,5	59,2	61,6	4,0	5,9	7,0	9,1	9,2	10,1
CEM II/B-W	D - 30	17,0	31,2	42,7	50,0	55,7	57,5	3,7	5,7	6,9	8,0	8,9	9,6
CEM II/B-W	E - 30	20,0	38,0	52,7	56,3	63,0	69,5	4,1	6,1	7,9	9,2	9,4	9,4
CEM II/B-W	F - 30	17,9	34,0	46,0	52,6	58,5	60,7	3,9	5,9	7,4	9,1	9,2	9,1

79% i była najmniejsza dla próbki 6, o największej wilgotności (tablica 6). Wilgotność mieszanin popiołowo-żużlowych była znaczna i we wszystkich próbkach przekraczała 25%. Skład chemiczny oraz straty prażenia próbek mieszanin popiołowo-żużlowych zestawiono w tablicy 7, przy czym wartości podane w tej tablicy dotyczą próbek wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C. Natomiast wyniki oznaczeń zawartości wolnego wapna i krzemionki reaktywnej zamieszczono w tablicy 8, a wyniki badań wskaźników aktywności podano w tablicy 9.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicy 7 połowa próbek mieszanin popiołowo-żużlowych spełniała wymagania norm PN-EN 197-1 i PN-EN 450-1, dla popiołu kategorii A, a pozostałe dla kategorii B.

Analiza składu chemicznego próbek mieszanin popiołowo-żużlowych, a szczególnie udział głównych tlenków wynoszący 80-88%, to znaczy SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃, wykazuje niewielkie wahania, przy czym różnice są najmniejsze w przypadku SiO₂ (tablica 7).

Cementy do badań wskaźników aktywności przygotowywano według normy PN-EN 450-1, przez zmieszanie cementu wzorcowego z próbkami mieszanin popiołowo-żużlowych w proporcjach 75% cementu wzorcowego i 25% mieszaniny żużlowo-popiołowej.

Badania wskaźników aktywności po 28 i 90 dniach twardnienia wykazały dobre właściwości mieszanin popiołowo-żużlowych. Wszystkie wskaźniki aktywności, przekraczają wymagane wartości, a mianowicie 75% po 28 dniach oraz 85% po 90 dniach twardnienia i wynoszą odpowiednio od 83 do 92% po 28 dniach, a od 87 do 101% po 90 dniach (tablica 9). W przypadku próbki 1 wskaźnik aktywności po 90 dniach wyniósł nawet 101%, czyli wytrzymałość cementu z dodatkiem mieszaniny popiołowo-żużlowej była większa od wzorcowego cementu portlandzkiego. Należy zaznaczyć, że zmielenie mieszanin popiołowo-żużlowych, co byłoby konieczne w przypadku produkcji cementu, dałoby znacznie lepsze wyniki.

4. Omówienie wyników badań

Badania próbek popiołów lotnych wapiennych z Elektrowni Bełchatów wykazały ich dużą zmienność. Dotyczy to zarówno składu chemicznego jak i podstawowych właściwości, ważnych z punktu widzenia produkcji cementu i betonu, przede wszystkim miąższości i zawartości CaO (tablice 1 i 2). O przydatności tych popiołów lotnych do produkcji cementu decyduje między innymi duża, przekraczająca 25% zawartość reaktywnej krzemionki (tablica 3). Równocześnie dodatek popiołu lotnego wapiennego do cementu zwiększa niekorzystnie jego wodożądność (tablica 4), bardzo znacznie w przypadku próbki E, o największych stratach prażenia. W przypadku dwóch popiołów A i E, 30 % dodatku popiołu wapiennego ko-

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANIN POPIOŁOWO-ŻUŻLOWYCH PROPERTIES OF ASH-SLAG MIXTURES

Oznaczenie próbki Sample designation	Wilgotność Moisture % mass	Pozostałość na sicie Residue on sieve, % mass		
		1 mm	0,2 mm	0,045 mm
1	24,5	13,3	29,9	69,8
2	28,3	8,8	23,3	71,2
3	27,3	7,4	19,4	60,2
4	28,3	1,4	9,2	51,0
5	25,4	8,2	29,6	78,6
6	34,6	0,8	6,1	35,2

According to the data presented in Table 7 half of the samples of ash-slag mixtures met the requirements of PN-EN 197-1 and PN-EN 450-1, for category A, and the remaining samples for category B. Chemical composition of the ash-slag mixtures, especially the content of major oxides, equal 80-88%; SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, shows low variations, however, the differences are the lowest for SiO₂ (Table 7). The test results of free lime content and reactive silica are presented in table 8 and the activity indexes of ash-slag mixtures in Table 9.

Cements for the activity index testing were produced according to PN-EN 450-1, by mixing of reference cement with samples of ash-slag mixtures in proportion: 75% of cement and 25% of the

Tablica 7 / Table 7

SKŁAD CHEMICZNY MIESZANIN POPIOŁOWO-ŻUŻLOWYCH CHEMICAL COMPOSITION OF ASH-SLAG MIXTURES

Składnik Component	Oznaczenie próbek / Sample designation					
	1	2	3	4	5	6
	% mass					
Strata prażenia* Loss on ignition	2,92	5,93	4,31	6,34	5,08	4,74
SiO ₂	53,87	52,14	53,68	52,25	52,64	52,75
Al ₂ O ₃	27,39	25,62	27,30	27,39	27,45	28,18
Fe ₂ O ₃	7,02	6,15	5,90	5,18	5,61	5,22
TiO ₂	1,18	1,05	1,17	1,14	1,16	1,20
CaO	2,39	3,20	2,26	2,00	2,40	2,22
MgO	1,83	2,38	1,92	2,10	2,01	1,87
K ₂ O	2,28	2,41	2,37	2,53	2,36	2,52
Na ₂ O	0,34	0,53	0,45	0,55	0,60	0,58
SO ₃ **	0,13	0,14	0,09	0,11	0,14	0,11
P ₂ O ₅	0,58	0,45	0,50	0,37	0,54	0,57

Uwagi / Comments:

* 950°C

** pomiar absorpcji promieniowania podczerwonego gazu SO₂ w 1350°C, w strumieniu tlenu z zastosowaniem wzorca zewnętrznego siarki/ examination of SO₂ infrared radiation absorption in 1350°C in oxygen atmosphere using sulfur external standard

rzystnie wpłynął na wytrzymałość po dłuższym okresie twardnienia, a mianowicie po 90 i 180 dniach. W tych dwóch przypadkach wytrzymałość po tym okresie przekraczała wytrzymałość cementu wzorcowego (tablica 5). W przypadku pozostałych próbek wytrzymałość była taka sama, a próbka popiołu D dała gorsze wyniki. Było to spowodowane znacznie mniejszą powierzchnią właściwą tego popiołu, która wynosiła 2100 cm²/g.

Badania próbek mieszanin popiołowo-żużlowych wykazały ich bardzo duże zróżnicowanie w zakresie zawartości frakcji większej od 0,045 mm, która wynosiła od 35,2% do 78,6% (tablica 6). Natomiast skład chemiczny próbek podany w tablicy 7, jest typowy dla popiołów lotnych krzemionkowych V, stosowanych w przemyśle cementowym jako składnik pucolanowy cementu. Dotyczy to zarówno tlenków głównych, jak również zawartości alkaliów, SO₃ i MgO. Jeśli chodzi o straty prażenia to 50% próbek spełniało wymagania dla kategorii A, a 50% dla kategorii B popiołów (tablica 7). Próbki mieszanin popiołowo-żużlowych miały dużą zawartość krzemionki reaktywnej, większą od 31%, co znacznie przekraczało wymagane minimum wynoszące 25% dla popiołu lotnego krzemionkowego (tablica 8). W badaniach potwierdzono dobrą aktywność mieszanin popiołowo-żużlowych. Wskaźniki aktywności po 28 i 90 dniach twardnienia, przekraczają wymagane wartości, wynosząc od 83 do 92% po 28 dniach i od 87 do 101% po 90 dniach (tablica 9). W przypadku próbki 1 wskaźnik aktywności po 90 dniach wynosił 101%, to znaczy, że cement z 25% dodatkiem tej mieszaniny osiągnął wyższą wytrzymałość od cementu wzorcowego. Stwierdzone duże różnice tych odpadów wskazują na konieczność jego uzdatniania dla potrzeb przemysłu betonowego. Dotyczy to dużej wilgotności materiału oraz miękkości, nie spełniającej wymagań dla kategorii N, z wyjątkiem próbki 6.

5. Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania popiołów lotnych wapiennych i mieszanin popiołowo-żużlowych ze składowiska, pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Tablica 9 / Table 9

WSKAŹNIK AKTYWNOŚCI MIESZANIN POPIOŁOWO-ŻUŻLOWYCH ACTIVITY INDEX OF ASH-SLAG MIXTURES

Cement	Wytrzymałość na ściskanie po upływie dni Compressive strength after days MPa				Wskaźnik aktywności po 28 dniach Activity index after 28 days	Wskaźnik aktywności po 90 dniach Activity index after 90 days
	2	7	28	90	%	%
CEM I 42,5R wzorcowy/ reference	29,3	42,8	56,3	60,2	-	-
Cement + próbka 1 / sample 1	22,4	37,8	51,6	60,8	92	101
Cement + próbka 2 / sample 2	19,2	36,2	47,8	54,2	85	90
Cement + próbka 3 / sample 3	20,3	35,6	51,1	58,5	91	97
Cement + próbka 4 / sample 4	18,4	34,9	46,8	52,6	83	87
Cement + próbka 5 / sample 5	21,6	36,4	50,3	55,3	89	92
Cement + próbka 6 / sample 6	19,5	34,8	49,3	56,2	88	93

Tablica 8 / Table 8

ZAWARTOŚĆ WOLNEGO WAPNA I KRZEMIONKI REAKTYWNEJ W PRÓBKACH MIESZANIN POPIOŁOWO-ŻUŻLOWYCH

FREE LIME AND REACTIVE SILICA IN ASH-SLAG MIXTURES

Próbka Sample designation	CaO _{wolny} CaO _{free} % mass	SiO ₂ reaktywny SiO ₂ reactive % mass
1	0,20	nie badano / not tested
2	0,20	nie badano / not tested
3	0,11	nie badano / not tested
4	0,10	36,13
5	0,11	31,47
6	0,08	34,23

mixture. Activity index tests, after 28 and 90 days of hardening, have shown that all results exceeded the required value, i.e. 75% after 28 days and 85% after 90 days, and are in the range 83% to 92% and 87 to 101% after 28 and 90 days respectively (Table 9). In the case of one sample activity index after 90 days was 101%, it means that the strength of this sample was higher than that of reference Portland cement, without addition of ash-slag mixture.

4. Discussion

The examination of calcareous fly ash samples from Belchatów Power Plant has shown their high variability. It concerns not only chemical composition but also the main properties which are important in the case of cement and concrete production; chiefly fineness and CaO content (Tables 1 and 2). For the suitability evaluation of this fly ash for cement production decisive importance has, among other, high content of reactive silica, exceeding 25% (Table 3). Simultaneously the addition of calcareous fly ash to cement increases unfavourably its water demand, significantly for sample E, with the highest loss on ignition (Table 4). In the case of two ash samples A and E the 30% addition has favourable effect on the strength after longer time of hardening, i.e. after 90 and

- popiół lotny wapienny z Elektrowni Bełchatów wykazuje dużą zmienność właściwości chemicznych i fizycznych,
- mimo dużej zmienności tych właściwości, nie przekraczający 30% dodatek tego popiołu do cementu zapewnia dobry przyrost wytrzymałości po 90 dniach twardnienia, niejednokrotnie przekraczający wytrzymałość cementu bez dodatku popiołu,
- popioły lotne wapienne mogą stanowić wartościowy dodatek mineralny do produkcji cementu, po odpowiednim uzdatnieniu,
- próbki mieszanin popiołowo-żużlowych miały korzystne właściwości zarówno fizyczne, jak i w odniesieniu do składu chemicznego i aktywności pucolanowej,
- stwierdzono, że mieszaniny popiołowo-żużłowe mogą być wykorzystane jako dodatek pucolanowy do produkcji cementu, spełniają one bowiem wymagania zawarte w normie PN-EN 197-1, dla popiołu lotnego krzemionkowego V. Mieszaniny te wymagają jednak zmielenia.

Literatura / References

1. Przemysł Cementowy w liczbach. Informator SPC 2011.
2. A. Garbacik, Właściwości fizyczne i chemiczne popiołów W oraz ocena ich zmienności. Seminarium naukowe „Popioły lotne wapienne w technologii cementu”, Kraków 2011.
3. A. Garbacik, Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu. Raport z zadania 2 Projektu Strukturalnego PO IG 01.01.02.-24-005/09. Kraków 2010.
4. Z. Giergiczny, Rozprawa habilitacyjna: Rola popiołów lotnych wapienowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, 29/11/2006, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki; Wydział Inżynierii Lądowej.
5. Z. Giergiczny, Popioły lotne z dużą zawartością związków wapnia. Cement Wapno Beton, nr 5, s. 271-282 (2005).
6. T. Baran, K. Hawrot, O. Żak, Wymagania stawiane popiołom lotnym wapiennym w istniejących normach i aprobatkach technicznych. XVII Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”, s. 93, Warszawa 2010.
7. „Badania zasobów mieszanin żużłowo-popiołowych ze składowiska Elektrowni „Kozienice””. Raport z badań nr 62/09/BC/2009, OSiMB Kraków, grudzień 2009.

Niniejszy artykuł opracowano w ramach projektu strukturalnego nr PO IG 01.01.02.-24-005/09 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”.

180 days. In some cases the strength after this long hardening exceeded that of reference cement (Table 5).

The examination of samples of ash-slag mixtures has shown high variation in the content of the coarse fraction greater than 0,045 mm, in the range of 35.2% to 78.6% (Table 6). The chemical composition of these samples, presented in table 7, is typical for siliceous fly ash used in cement industry, as a pozzolanic constituent of cement. This applies to major oxides, as well as to alkalis content and SO₃ and MgO. As for the loss on ignition, 50% of the samples met the requirements for category A and 50% for category B (Table 7). The samples of ash-slag mixtures had a high content of reactive silica, exceeding 31% which was significantly higher than the required minimum of 25% for siliceous fly ash (Table 8). The studies confirmed the good pozzolanic activity of ash-slag mixtures. Activity index after 28 and 90 days of curing, exceeded the requirement, being in the range of 83 to 92% after 28 days and 87 to 101% after 90 days of mortar hardening (Table 9). In the case of sample 1 the activity index at 90 days was 101%, i.e. cement with 25% addition of the mixture exceeded the strength of reference cement. Presented high variability of this waste shows the necessity of its treatment before using in concrete industry. This concerns high moisture and especially the fineness of the material, being not according to the requirements for category N, with the exception of the sample 6.

5. Conclusions

The research of calcareous fly ash and ash-slag mixtures, stored in dumps, allows to draw the following conclusions:

- calcareous fly ash from Bełchatów Power Plant shows high variability of chemical and physical properties,
- despite the high variability of chemical and physical properties, the addition of calcareous fly ash to cement, not exceeding 30%, gives in the most cases good strength development after 90 days of hardening, exceeding the strength of reference Portland cement,
- calcareous fly ash can be a valuable raw material for cement and concrete production, after appropriate technological treatment,
- analysis of ash-slag mixtures has shown their chemical and physical favorable properties,
- it was found that the ash-slag mixtures can be used as a mineral addition for production of cement, because they meet the requirements of PN-EN 197-1 standard for siliceous fly ash.

Research presented in this paper was developed under Structural Project No PO IG 01.01.02.-24-005/09 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”.