*dr inż. Agnieszka Różycka**
*dr inż. Marek Petri**
*dr inż. Katarzyna Łaskawiec***

Ocena możliwości wykorzystania popiołów wapiennych do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego

Assessment of the possibility of using calcareous fly ash to production autoclaved aerated concrete

Wykorzystanie krzemionkowych popiołów lotnych, powstających podczas spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach pyłowych, do produkcji betonu komórkowego stanowi od lat alternatywę dla metody wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK), w której podstawowym nośnikiem SiO_2 jest piasek kwarcowy. Korzyści wynikające z zastosowania do produkcji betonu materiału odpadowego, jakim jest popiół lotny, to przede wszystkim ograniczenie o 20 – 25% zużycia cementu i wapna na jednostkę wytwarzanego produktu. Szacuje się, że koszty produkcji betonu komórkowego w wariancie popiołowym są ok. 30% niższe niż w przypadku wariantu piaskowego [1].

O właściwościach tego rodzaju popiołów lotnych decyduje wiele czynników, przede wszystkim rodzaj spalanego węgla oraz instalacji, w której zachodzi spalanie, tj. typ kotła i technologiczne warunki spalania, metoda wychwytywania, odprowadzania i magazynowania popiołów, technologia odsiarczania gazów oraz rodzaj stosowanego sorbentu SO_2 [2].

W praktyce do wytwarzania betonu komórkowego wykorzystywano do tej pory wyłącznie popioły lotne ze spalania węgli kamiennych, choć podejmowane były lub są także próby zastosowania popiołów lotnych z palenisk fluidalnych, zawierających produkty odsiarczania spalin [3, 4].

Znaczna zmienność składu mineralnego wapiennych popiołów lotnych powstających podczas spalania węgli brunatnych w paleniskach pyłowych, zawierających również produkty suchego odsiarczania spalin [5] oraz zmiany objętościowe hydratyzującego na ich bazie spoiwa były przyczyną, że nie znalazły one dotychczas zastosowania w produkcji ABK, chociaż przed laty opracowana została technologia wytwarzania ABK z popiołów lotnych wapiennych powstających ze spalania węgla brunatnego okręgu Konin-Adamów-Bełchatów [6], w której stosowano je jako wypełniacz. Obecnie popioły te charakteryzują się nieco odmiennym składem, na co wpływ może mieć zmiana wykorzystywanych pokładów węgla.

Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego w technologii ABK daje m.in. korzyści ekonomiczne, ekologiczne i techniczne, takie jak: zmniejszenie ilości wapna w recepturze wyjściowej (z czym związana jest redukcja emisji CO_2), zastąpienie coraz trudniej dostępnego popiołu lotnego krzemionkowego oraz redukcja nakładów energetycznych związanych z koniecznością mielenia piasku kwarcowego.

Popiół lotny pochodzący ze spalania węgla brunatnego w klasycznym palenisku pyłowym charakteryzuje się złożonym składem mineralnym. Dominującym składnikiem jest piasek kwarcowy, ale występują również: węglan i tlenek wapniowy oraz spiek (w postaci agregatów), zawierający anhydryt oraz tlenki wapna i magnezu. Ten ostatni może być powodem powstawania niekontrolowanych zmian objętości zachodzących podczas hydratacji.

Mając na uwadze skład mineralny popiołów lotnych wapiennych, stopień ich rozdrobnienia oraz ilość powstającego na bieżąco odpadu, wysunięto hipotezę, że popioły te mogą być podstawowym surowcem stosowanym do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego na skalę przemysłową.

W artykule prezentujemy wyniki badań mających na celu weryfikację założeń, które uzyskano w trakcie realizacji projektu INITECH nr ZPB/61/65832/IT2/10.

Przygotowanie próbek i opis badań

Przeprowadzono próby wytwarzania betonu komórkowego o gęstości 600 kg/m^3 w halach doświadczalnych ICiMB Centrum Badań Betonów CEBET, stosując technologię PGS, która polega na wspólnym przemiale suchych składników, zmieszaniu ich z wodą i proszkiem glinowym oraz środkiem powierzchniowo czynnym, a po spulchnieniu i pokrojeniu, masa poddawana jest procesowi obróbki hydrotermalnej (autoklawizacji). Próby przeprowadzono w skali 1/4 technicznej, wykonując odlewy w formie typowych bloczków o wymiarach 240 x 240 x 490 mm.

Do produkcji betonu komórkowego wykorzystano następujące surowce:

- wapno palone, czas gaszenia 25 min, temperatura 68°C;
- popiół lotny krzemionkowy (V) frakcja 0 – 1000 µm pochodzący ze składowiska odpadów;
- popiół lotny wapienny (W), niefrakcjonowany
- gips, zawartość SO_3 – 43,59%;
- proszek aluminium, powierzchnia krycia 6200 cm^2/g;
- środek powierzchniowo czynny;
- woda.

Skład chemiczny zastosowanych popiołów przedstawiono w tabeli 1. Wpływ zastosowanego popiołu wapiennego na właściwości ABK oceniano, wykonując 3 mieszanki betonowe:

A) beton kontrolny otrzymany wg technologii PGS, zawierający popiół krzemionkowy i wapno palone;

B) beton otrzymany wg technologii PGS, zawierający popiół krzemionkowy i wapno palone, przy czym 20% popiołu krzemionkowego zastąpiono popiołem wapiennym;

Tabela 1. Charakterystyka popiołów lotnych użytych w badaniach

Parametry	Popiół wapienny W	Popiół krzemionkowy V
Przepad przez sito # 0,063 mm	79,50	68,60
Wodożądność	28,10	53,30
Strata praż.	0,43	8,06
SiO_2	64,45	49,38
Al_2O_3	5,68	25,53
Fe_2O_3	3,92	5,83
CaO	16,50	3,07
MgO	3,10	2,22
SO_3	3,87	0,13
K_2O	0,37	2,70
Na_2O	0,07	0,86

* Akademia Górniczo-Hutnicza
** Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Centrum Badań Betonów CEBET

C) beton kontrolny otrzymany wg technologii PGS, zawierający popiół wapienny i wapno palone.

Mieszanki suchych składników homogenizowano z wodną zawiesiną proszku glinowego i odlewano w stalowych formach o wymiarach 240 x 240 x 490 mm. Formy z masą betonową transportowano do komory dojrzewania, gdzie odbywał się proces wyrastania i wiązania. W komorze masa przebywała przez 1,5 h w temperaturze ok. 55°C i wilgotności 90%. Następnie formy z masą umieszczono w autoklawie i poddano procesowi obróbki hydrotermalnej w temperaturze 180°C, przy ciśnieniu nasyconej pary wodnej, w czasie 11,5 h (fotografia 1).

Fot. 1. Beton komórkowy z zastosowaniem 100% popiołów wapiennych

Określono następujące parametry otrzymanych próbek:

– skład mineralny produktów hydratacji;

– gęstość objętościową zgodnie z normą PN-EN 772-13:2001;

– wytrzymałość zgodnie z PN-EN 772-1:2011;

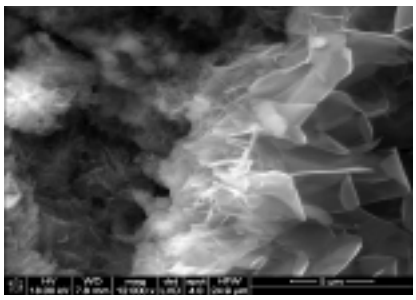
– przewodność cieplną zgodnie z normą ISO 8301:1998;

– skurcz przy wysychaniu wg PN-EN 680:2008;

– odporność na zamrażanie-rozmrażanie wg PN-EN 15304: 2010.

Analiza wyników

Analiza składu mineralnego produktów hydratacji została przeprowadzona metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz obserwacji mikroskopowej (SEM). Wyniki rentgenowskiej analizy składu fazowego wykazały, że we wszystkich analizowanych przypadkach głównym produktem reakcji zachodzących w warunkach hydrotermalnych jest krystaliczny, uwodniony krzemian wapniowy, a mianowicie 1,1 nm tobermoryt (fotografia 2). Obok niego występują nieprzereagowane substraty, tj. kwarc, anhydryt i kalcyt. Obserwacje mikroskopowe SEM, poparte wynikami rentgenowskiej mikroanalizy EDAX, potwierdziły wyniki badań uzyskanych metodą XRD. Oględziny wyrobów po procesie autoklawizacji wykazały prawidłowy wygląd zewnętrzny (bez rys i spękań). Współczynnik przewodzenia ciepła λ oznaczony w stanie suchym, w próbach ABK



Fot. 2 Mieszanka C. Produkty syntezy hydrotermalnej. W centrum obrazu obserwuje się dobrze wykrystalizowany 1,1 nm tobermoryt

z zastosowaniem 20% popiołów W spełniał wymagania normowe, które określają, że w przypadku ABK gęstości 500 – 600 kg/m^3 nie powinien być on wyższy niż 0,15 W/m· K. Należy również zwrócić uwagę na znacznie niższy współczynnik przewodzenia ciepła ABK z zastosowaniem 20% popiołów typu W w porównaniu z ABK z zastosowaniem 100% popiołów wapiennych (tabela 2). W przypadku tej odmiany uzyskujemy λ = 0,115 W/m· K, wynika to prawdopodobnie ze zmiany struktury porów (więcej mniejszych porów).

Tabela 2. Właściwości otrzymanych betonów

Próba	Opis	Gęstość [kg/m^3]	Wytrzymałość na ściskanie $R_k\perp$ [MPa]	Całkowita wielkość skurczu przy wysychaniu $\varepsilon_{cs,\,tot}$, [mm/m]	Współczynnik przewodzenia ciepła λ [W/(m*K)]	Mrozoodporność [zmiana masy; %]
A	PGS kontrolny	585	5,6	0,28	0,124 ± 0,002	-0,50 ± 0,02
B	PGS 20% popiołu W	585	5,2	0,21	0,115 ± 0,002	-0,50 ± 0,01
C	PGS 100% popiołu W	605	4,9	0,22	0,153 ± 0,002	-0,50 ± 0,02

Badania skurczu ABK z zastosowaniem popiołów wapiennych (wg PN-EN 680) po procesie autoklawizacji wykazały, że skurcz (0,21 – 0,23) jest podobny jak w przypadku ABK wg typowej receptury kontrolnej PGS (0,28). W świetle wymagań PN-89/B-06258 *Autoklawizowany beton komórkowy*, betony wykonane z zastosowaniem popiołów wapiennych ze spalania węgla brunatnego w palenisku pyłowym spełniają wymagania tej normy dotyczące zarówno zmiany wytrzymałości betonu na ściskanie, jak i zmiany masy po 15 cyklach zamrażania i rozmrażania.

Podsumowanie

Przeprowadzone próby technologiczne wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego w skali 1/4 technicznej, z zastosowaniem popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla brunatnego w klasycznych kotłach pyłowych oraz badania właściwości otrzymanych betonów komórkowych wykazały, iż istnieje możliwość zastosowania popiołów lotnych wapiennych jako podstawowego surowca do wytwarzania ABK.

Skład mineralny produktów reakcji hydrotermalnych to przede wszystkim krystaliczne uwodnione krzemiany wapniowe, w tym najbardziej pożądany – 1,1 nm tobermoryt. W recepturze betonu można zmniejszyć ilość wapna palonego o ok. 40% w porównaniu z ABK wg typowej technologii PGS. Istnieje także możliwość stosowania niefrakcjonowanych popiołów lotnych wapiennych do wytwarzania ABK w wariancie recepturowym wg technologii PGS, w którym jako kruszywo stosowany jest popiół krzemionkowy, a w spoiwie podstawowym składnikiem jest popiół wapienny.

Abstract

The paper reports the results of the investigation on use calcareous fly ash to production aerated autoclaved concrete (AAC). In this investigation 3 different AAC (density 600 kg/m^3) in PGS technology were produced: a) control AAC containing siliceous fly ash and lime, b) AAC where 20% of siliceous fly ash was replaced with calcareous fly ash, c) AAC containing calcareous fly ash and lime. The results indicated that calcareous fly ash is an acceptable material for AAC production. XRD examinations and SEM observations showed that in hydration products calcium silicate hydrates were observed, including the most important – 1,1nm tobermorite. The use of calcareous fly ashes can reduce the amount of lime about 40% compared to the typical PGS technology. Moreover, there is also the possibility of use unfractionated calcareous fly ashes to production AAC, in this case siliceous fly ash is use as a aggregate and as a binder calcareous fly ash is use.

Literatura

[1] Neya R., Mineralne surowce odpadowe, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, 2009.

[2] Giergiczny Z., Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu, Budownictwo, Technologie, Architektura, 2007, str. 44 – 48.

[3] Katarzyna Łaskawiec, Wpływ fluidalnych popiołów z węgla brunatnego na skład fazowy i właściwości betonu komórkowego, praca doktorska, Kraków 2010.

[4] Patent RP nr 207649/2011, Mieszanka do wytwarzania betonu komórkowego.

[5] Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A., Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce, Gospodarka surowcami mineralnymi, tom 21, 2005, zeszyt 1.

[6] Patent PRL nr 64161/1971, Sposób wytwarzania betonu komórkowego.