

Mgr inż. Jakub Augustyn

Chryso Polska Sp. Z o.o.

Mgr inż. August Kożuchowski

Chryso Polska Sp. Z o.o.

Mgr inż. Maciej Adamowicz

Chryso Polska Sp. Z o.o.

Popiół lotny wapienny w betonie towarowym modyfikowanym domieszkami

Calcareous fly ash in a ready-mix concrete modified by admixtures

Streszczenie

Popiół lotny wapienny (PLW) to materiał, który budzi duże obawy w kontekście stosowania go w betonie towarowym. Głównymi przeszkodami w powszechnym wykorzystaniu tego materiału w składzie betonu jest zwiększona wodożądność mieszanki betonowej oraz trudności w utrzymaniu konsystencji. Istnieją też ograniczenia we wprowadzaniu popiołu lotnego wapiennego jako dodatku typu drugiego.

W okresie gdy popiół lotny krzemionkowy (PLK) był powszechnie dostępny i relatywnie tani, powyższe przeszkody były skuteczne w blokowaniu próby wprowadzenia popiołu lotnego wapiennego do składu betonu towarowego. Dziś wysokie ceny oraz okresowy brak dostępności na rynku popiołu lotnego krzemionkowego sprawia, że zastosowanie PLW staje się ciekawą alternatywą, dzięki której można ograniczyć koszty oraz ślad węglowy betonu.

W referacie zbadano wpływ wybranych domieszek na mieszankę betonową z PLW w odniesieniu do betonów z PLK. Uzyskanie mieszanki o kontrolowanym W/C oraz dobrze utrzymującej konsystencję poprzez modyfikację domieszkami jest kluczem w kontekście stosowania tego materiału w betonie towarowym. Sprawdzono również wpływ tego dodatku na wytrzymałość na ściskanie. Rozważono alternatywne drogi wprowadzenia PLW do obrotu w ramach istniejących norm.

Abstract

Calcareous fly ash is a material that raises great concerns in the context of its use in ready-mix concrete. The main obstacles to the widespread use of this material are the increased water demand of the concrete mix and the difficulties in maintaining consistency. There are also limitations to the introduction of lime fly ash as a type II additive.

Until now, where silica fly ash was widely available and relatively cheap, the above obstacles were effective in blocking attempts to tame lime fly ash in ready-mix concrete. In the new reality of high prices and periodic shortages of silica fly ash on the market, the use of lime fly ash is an interesting alternative that can reduce the costs and carbon footprint of concrete.

The paper examines the effect of selected admixtures on a concrete mix with lime fly ash in relation to concretes with silica fly ash. Obtaining a mixture with controlled W/C and good consistency retention through modification with admixtures is key in the context of using this material in ready-mix concrete. The influence on compressive strength. Alternative ways of introducing PLW into circulation within the framework of existing standards were considered.

1. Wprowadzenie

Współczesna branża budowlana, dążąc do zrównoważonego rozwoju oraz optymalizacji kosztów produkcji betonu, coraz częściej poszukuje alternatywnych surowców zastępujących tradycyjne dodatki mineralne. Jednym z istotnych wyzwań jest ograniczona dostępność oraz rosnące koszty PLK, który dotychczas był szeroko stosowany jako dodatek do betonu towarowego ze względu na swoje właściwości poprawiające trwałość i reologię mieszanki. W tej sytuacji PLW staje się interesującą alternatywą – zwłaszcza, że jego wykorzystanie może znacząco ograniczyć zależność producentów betonu od trudno dostępnych surowców.

W praktyce inżynierskiej w odpowiedzi na braki PLK rozważa się zastosowanie mączki wapiennej, dolomitowej lub zwiększenie zawartości cementu w mieszance. Stosuje się także mieszanie cementów. Praktykowane jest także zwiększenie ilości cementu o niższych wytrzymałościach celem uzyskanie większych zawartości pyłów szczególnie gdy producent dysponuje piaskiem o zmniejszonej ilości frakcji drobnych, która wpływa na gorszą pompowalność. Generalnie technologowie wykazują się tutaj dużą kreatywnością aczkolwiek wszystkie te rozwiązania wiążą się z istotnym wzrostem kosztów produkcji oraz w niektórych przypadkach, negatywnym wpływem na właściwości betonu. Praca ta poświęcona jest sprawdzeniu czy układ dwóch domieszek (superplastyfikator + domieszka regulująca utrzymanie konsystencji) pozwoli na stosowanie PLW w mieszankach betonowych. Baza chemiczną dla obu rozwiązań są domieszki polimerowe.

PLW jest ubocznym produktem spalania węgla brunatnego w elektrowniach. Głównym producentem tego materiału w Polsce jest zakład energetyczny zlokalizowany w Bełchatowie. Popiół z tej elektrowni został przebadany w tej pracy. Wydajność produkcji wynosi ok 4 miliony ton/rok a tylko niewielka jego część jest wykorzystywana w przemyśle natomiast reszta jest składowana na hałdach.

Celem niniejszego referatu jest omówienie możliwości zastosowania PLW w betonie towarowym, ze szczególnym uwzględnieniem roli domieszek chemicznych w modyfikacji jego właściwości technologicznych takich jak utrzymanie konsystencji oraz wpływ na wodozadržność.

2. Charakterystyka popiołu lotnego wapiennego

2.1. Definicje

Zgodnie z normą PN-EN 450-1, popiół lotny to drobny pył składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, powstający podczas spalania pyłu węglowego, z lub bez udziału innych materiałów współspalanych. Charakteryzuje się właściwościami pucolanowymi i zawiera głównie SiO_2 oraz Al_2O_3 . Otrzymuje się go poprzez elektrostatyczne lub mechaniczne oddzielanie cząstek pylastych z gazów odlotowych elektrowni. Popiół ten może przejść obróbkę, taką jak separacja, sortowanie, przesiewanie, suszenie, mielenie czy zmniejszanie zawartości węgla, albo ich kombinację w specjalistycznych zakładach produkcyjnych. Obróbka ta pozwala na uzyskanie popiołów z różnych źródeł, które spełniają powyższą definicję. Warto zaznaczyć, że definicja ta nie obejmuje popiołów powstałych ze spalania odpadów miejskich lub przemysłowych [3].

Norma PN-EN 197-1 [5] wyróżnia dwa typy popiołów lotnych: krzemionkowy (V) oraz wapienny (W).

Popiół lotny wapienny jest bardzo drobnym pyłem, wykazującym właściwości hydrauliczne i pucolanowe. Składa się głównie z reaktywnego tlenku wapnia (CaO) (powyżej 10%), reaktywnego krzemionki (SiO_2) oraz tlenku glinu (Al_2O_3). W jego składzie występują także tlenek żelaza (Fe_2O_3) oraz inne związki.

PLW został bardzo dobrze opisany w szeregu ogólnie dostępnych pracach takich jak [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17]. W przytoczonych pracach zabrakło rozważań o regulowaniu utrzymania konsystencji mieszanek poprzez zastosowanie specjalnie zaprojektowanych pod ten cel domieszek. Praca ta jest uzupełnieniem tego zagadnienia.

2.2. Skład chemiczny oraz fazowy popiołów wapiennych

PLW w odróżnieniu od krzemionkowych posiadają oprócz właściwości pucolanowych również właściwości hydrauliczne, a więc nie można ich traktować jako klasyczną pucolanę. Poniżej przedstawiono skład chemiczny oraz fazowy popiołów lotnych wapiennych dostępną w pracy [12], pochodzących z Elektrowni Bełchatów.

Popiół	Zawartość [%masy]*												
	Strata	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$\text{Na}_2\text{O}_3^{**}$	$\text{SiO}_{2\text{reakt}}$	$\text{CaO}_{\text{wolny}}$	Miatkość	Faza amorficzna	Faza krystaliczna
1	2,6	33,5	19,2	5,4	31,2	1,8	4,3	0,38	25,9	3,4	36,4	30,6	69,4
2	3,4	35,4	21,9	6,1	25,6	1,5	4,2	0,25	22,1	1,2	35,4	-	-
3	1,8	40,2	24	5,9	22,4	1,3	2,5	0,28	33,8	1,5	55,6	-	-
4	2,7	45,2	20,8	4,6	20,6	1,5	2,5	0,36	38,5	1,2	57,2	48,6	51,4
5	2,1	40,9	19	4,3	26,00	1,7	3,9	0,22	35,3	1,1	46,3	64,4	35,6
6	2,7	47,4	20,5	4,5	19,1	1,5	2,3	0,21	33,5	1,0	59,2	-	-
*-w tabeli pomięto zawartości P_2O_5 , TiO_2 , Mn_2O_3 oraz ZnO													
**- $\text{Na}_2\text{Oe}=\text{Na}_2\text{O}+0,658\text{K}_2\text{O}$													

Tab. 1 Skład chemiczny oraz fazowy popiołów wapiennych [12]

2.3. Stan unormowania w zakresie stosowania popiołu lotnego w betonie towarowym

Popioły lotne do betonu muszą spełniać wymagania normy PN-EN 450-1 [3]. Jeden z zapisów normy podaje, że zawartość reaktywnego tlenku wapnia powinna być obliczana zgodnie z EN 197-1:2011, 3.1 i nie może być większa niż 10 % masy [3]. Tymczasem norma PN-EN 197-1 [4] głosi, iż udział reaktywnego tlenku wapnia w popiele lotnym wapiennym nie powinien być mniejszy od 10,0 % masy. Ponadto norma PN-EN 206 [1] w rozdziale poświęconym wymaganiom dotyczącym betonu stwierdza, iż ogólną przydatność dodatków typu II ustala się dla popiołu lotnego zgodnie z EN 450. Jak widać norma PN-EN 450-1 dyskwalifikuje PLW jako dodatek do betonu typu II ze względu na zbyt wysoką zawartość reaktywnego tlenku wapnia. Taki stan prawny wpływa na dotychczasowe niskie zainteresowanie tym materiałem w charakterze dodatku do betonu. Aktualnie popiół lotny wapienny funkcjonuje na rynku jako popiół lotny do mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym (PN-EN 14227-4:2013-10). Stosowany jest również przez dwie cementownie w CEM II/A-W 42,5 N (cementownia Warta) oraz CEM II/C-M(W-LL) 32,5R (cementownia Cemex Rudniki). Należy rozważyć możliwość wprowadzenia PLW jako kruszywo wypełniające do betonu wg PN-EN 12620.

3. Badania własne

Jedną z głównych przyczyn braku zainteresowania popiołem lotnym wapiennym w technologii betonu towarowego jest szybki spadek konsystencji wraz z zastosowaniem tego materiału. Głównym celem tej pracy jest sprawdzenie czy możliwe jest sterowanie parametrem utrzymania konsystencji dodatkową domieszką. W celu sprawdzenia przygotowano 4 składy betonu z zastosowaniem dwóch cementów. Dla porównania wykonano zaroby z PLK z Kozienic oraz beton z PLW bez dodatkowej domieszki. Sprawdzono utrzymanie konsystencji przy różnym dozowaniu domieszek oraz wpływ na wytrzymałości na ściskanie. Ilość wody dozowana była w ten sposób, aby uzyskać podobne stożki początkowe.

3.1. Badania na CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

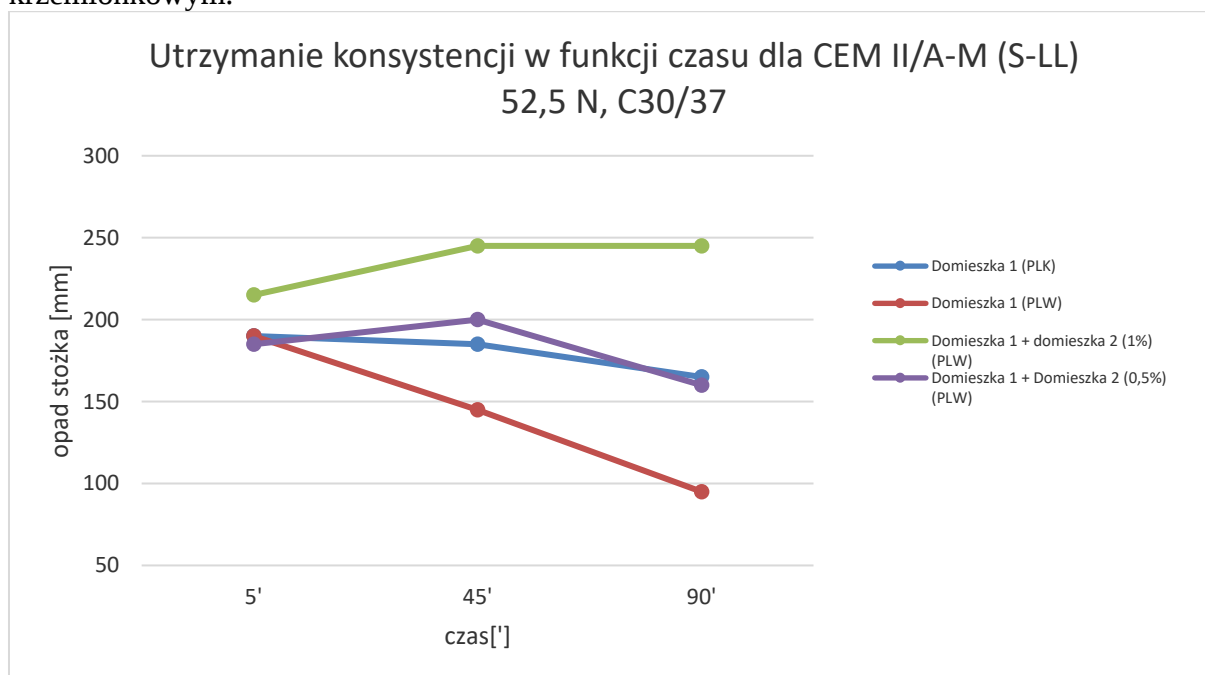
3.1.1. Badanie na betonie C30/37

W tabeli 2 przedstawiono 4 warianty składów betonu klasy C30/37 które zostały wykonane do tego testu.

	13101	13102	13103	13104
	C30/37	C30/37	C30/37	C30/37
W/C	0,64	0,70	0,67	0,69
CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N	280	280	280	280
Popiół lotny	65 PLK	65 PLW	65 PLW	65 PLW
Piasek 0/2	666	666	666	666
Żwir 2/8	450	450	450	450
Żwir 8/16	684	684	684	684
Woda	179	196	188	192
[%]	Domieszka 1	Domieszka 1	Domieszka 1	Domieszka 1
kg/m ³	0,80%	0,80%	0,80%	0,80%
[%]	2,24	2,24	2,24	2,24
kg/m ³				
			Domieszka 2	Domieszka 2
			1,00%	0,50%
			2,80	1,40

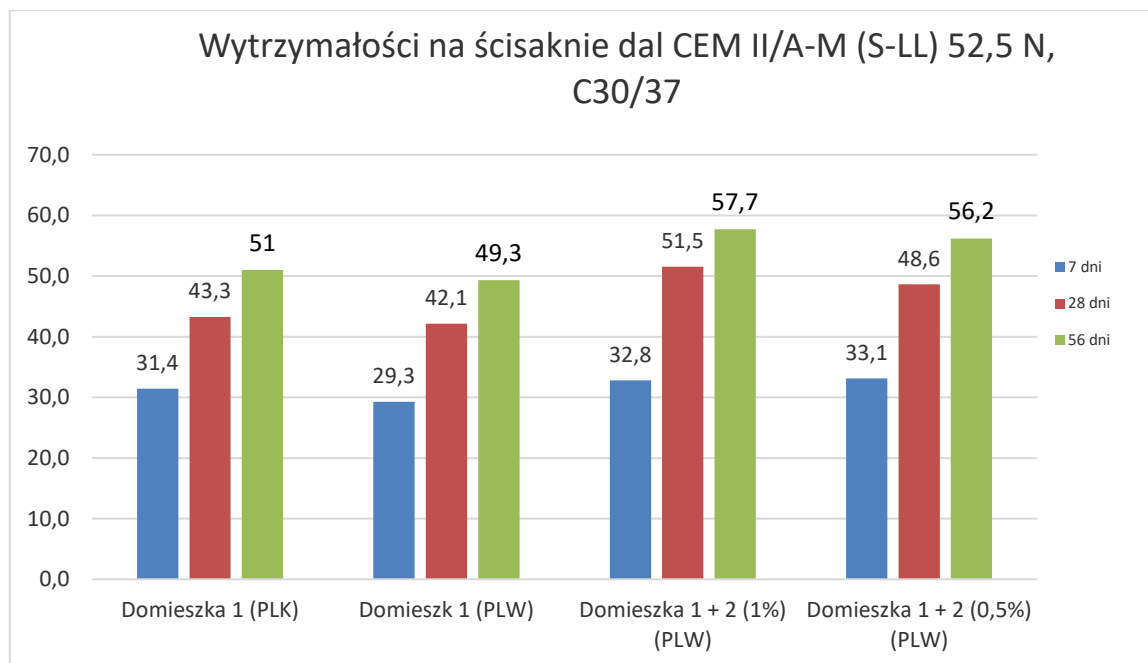
Tabela 2. Składy betonów C30/37 z CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

Dzięki zastosowaniu specjalnie zaprojektowanej domieszki można sterować utrzymaniem konsystencji w mieszance betonowej zawierającej popiół lotny wapienny. Przy wysokim (1%) dozowaniu uzyskuje się efekt dopłynnienia. Przy dozowaniu niższym (0,5%) otrzymuje się utrzymanie konsystencji zbliżone do mieszanki na popiole lotnym krzemionkowym.



Rysunek 1. Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C30/37. Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

Betony zawierające PLW oraz dedykowane rozwiązanie domieszkowe osiągnęły lepsze wyniki wytrzymałości na ściskanie niż skład referencyjny pomimo wyższego współczynnika W/C.



Rysunek 2. Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C30/37.
Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

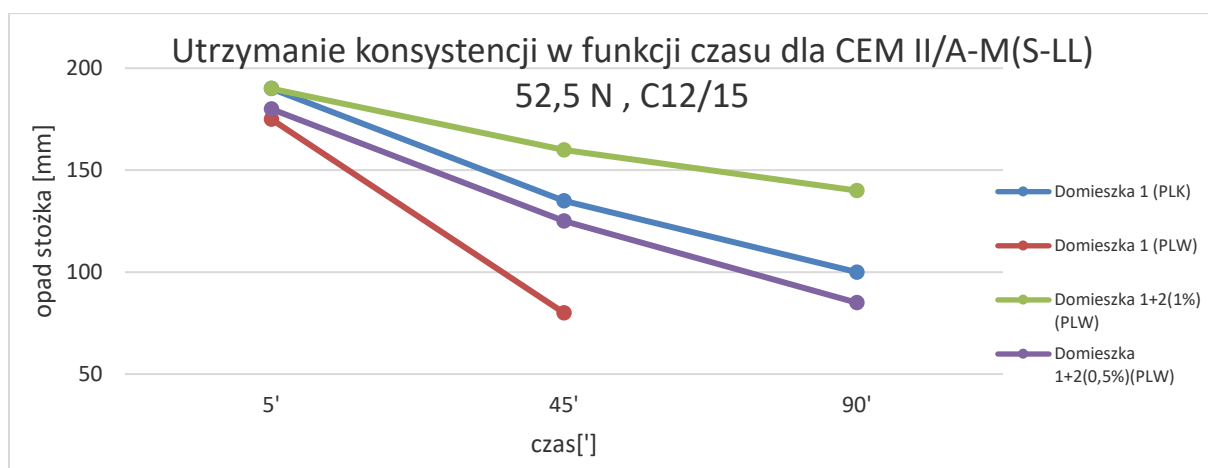
3.1.2. Badanie na betonie klasy C12/15 na CEM II/A-M(S-LL) 52,5N

Zaroby laboratoryjne wykonano na 4 receptach zgodnie z tabelą poniżej.

	13309		13310		13311		13312	
	C12/15		C12/15		C12/15		C12/15	
W/C	0,96		1,08		1,05		1,02	
CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N	190		190		190		190	
Popiół lotny	75 PLK		75 PLW		75 PLW		75 PLW	
Piasek 0/2	736		736		736		736	
Żwir 2/8	441		441		441		441	
Żwir 8/16	662		662		662		662	
Woda	183		206		199		194	
[%]	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%
kg/m³		1,52		1,52		1,52		1,52
[%]	0,00	0,00%	0,00	0,00%	Domieszka 2	0,50%	Domieszka 2	1,00%
kg/m³		0,00		0,00		0,95		1,90

Tabela 3. Składy betonów C12/15 z CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

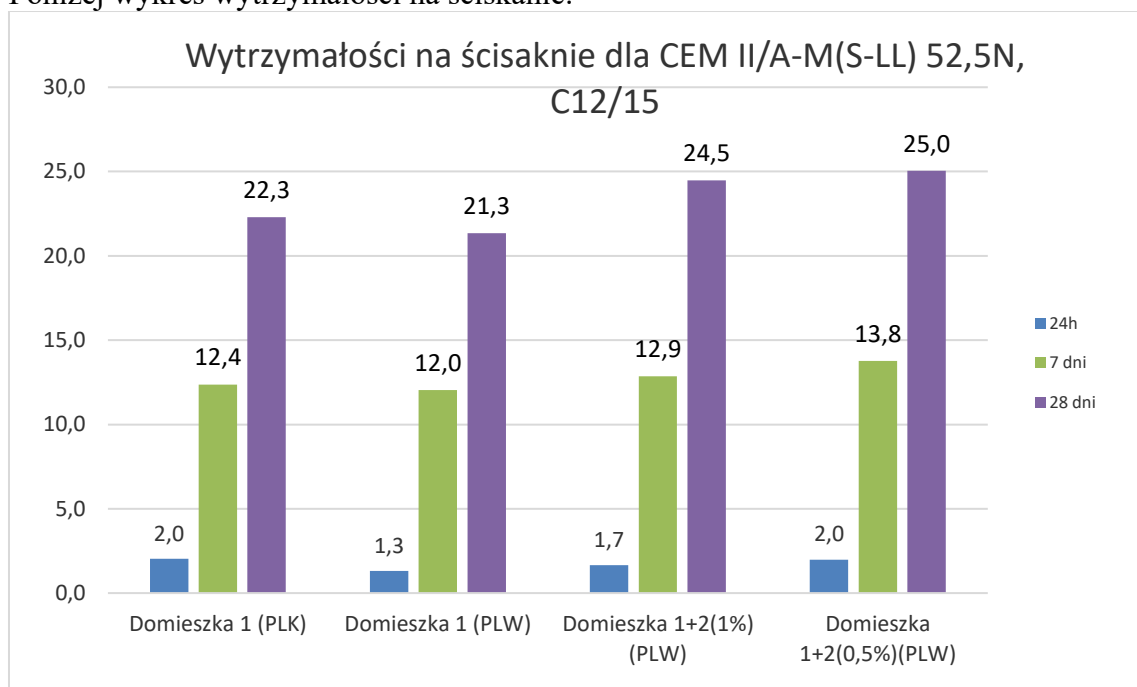
Poniżej wykres utrzymania konsystencji:



Rysunek 3. Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

Kolejny raz domieszka 2 w dozowaniu 0,5% poprawiła utrzymanie konsystencji a dozowanie 1% znacząco poprawiło reologie betonu.

Poniżej wykres wytrzymałości na ściskanie:



Rysunek 4 Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

Wyniki z zastosowaniem PLW oraz domieszki 2 są wyższe niż na betonie z popiołem lotnym krzemionkowym. Wytrzymałości po 24h są porównywalne.

3.2. Badania na CEM II/A-V 42,5 N-NA

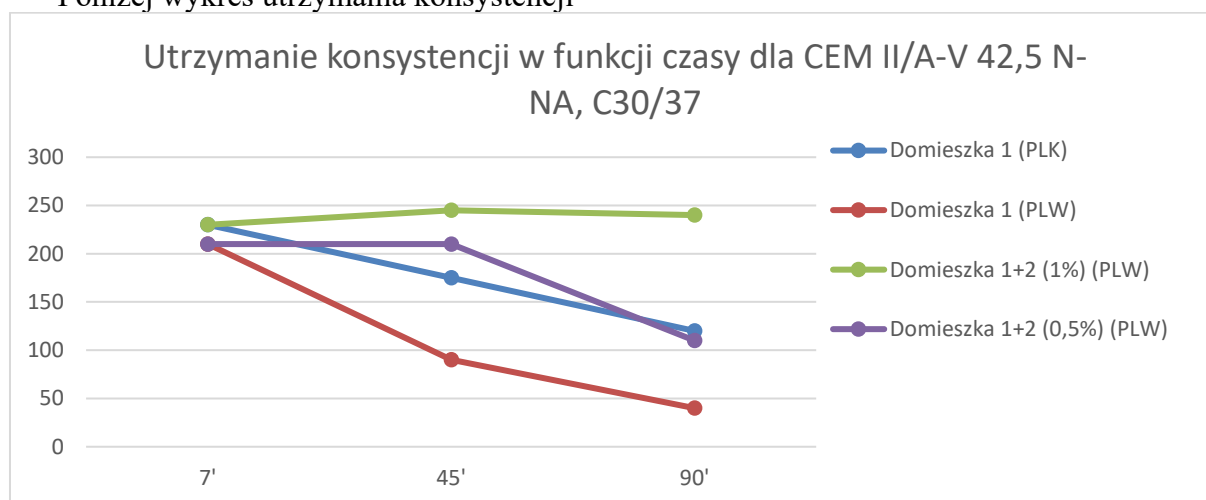
3.2.1. Badanie na betonie C30/37

Zaroby laboratoryjne wykonano na 4 receptach zgodnie z tabelą poniżej.

	13212	13213	13214	13215
	C30/37	C30/37	C30/37	C30/37
W/C	0,59	0,63	0,60	0,61
CEM II/A-V 42,5 N-NA	280	280	280	280
Popiół lotny	65 PLK	65 PLW	65 PLW	65 PLW
Piasek 0/2	666	666	666	666
żwir 2/8	450	450	450	450
Żwir 8/16	684	684	684	684
Woda	184	199	188	192
[%]	Domieszka	Domieszka	Domieszka 1	Domieszka 1
kg/m ³	1	1	2,24	2,24
[%]	0,00	0,00	1,00%	0,50%
kg/m ³	0,00	0,00	2,80	1,40

Tabela 4. Składy betonów C30/37 z CEM II/A-V 42,5 N-NA

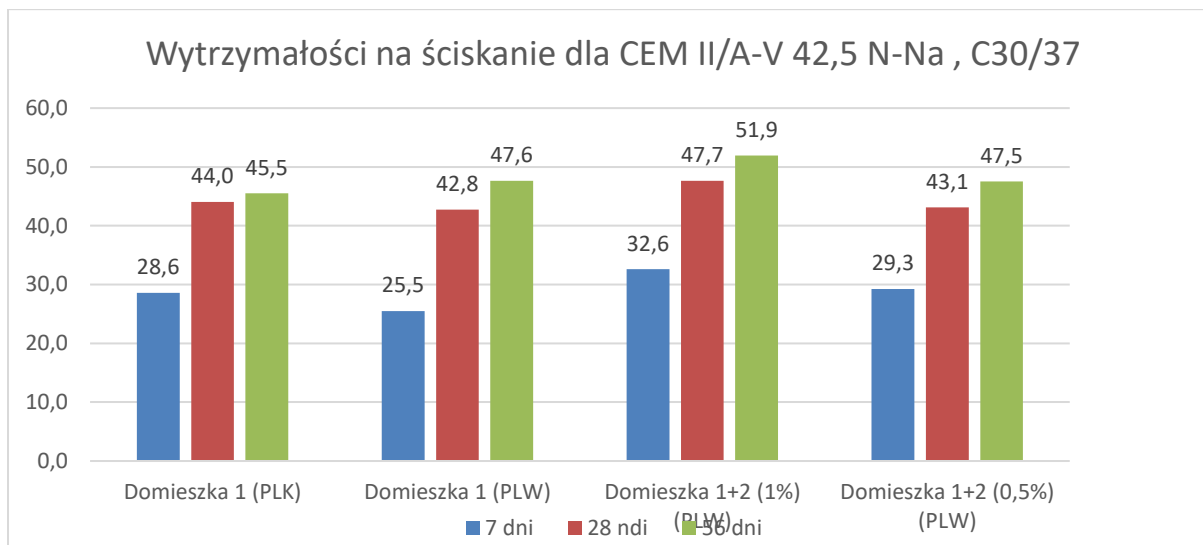
Poniżej wykres utrzymania konsystencji



Rysunek 5. Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C30/37. Cement CEM II/A-V 42,5 N-NA

Domieszka 2 która ma na celu poprawę utrzymania konsystencji zadziałała z kolejnym cementem. Przy dużej dawce obserwowano dopłynnienie się w czasie mieszanki betonowej, przy dozowaniu 0,5% reologia podobna do betonu z popiołem lotnym krzemionkowym.

Poniżej wykres wytrzymałości na ściskanie:



Rysunek 6 Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C30/37.
Cement CEM II/A-V 42,5 N-Na

Wyniki wytrzymałości z zastosowaniem PLW i domieszki 1+2 są porównywalne lub wyższe względem PLK.

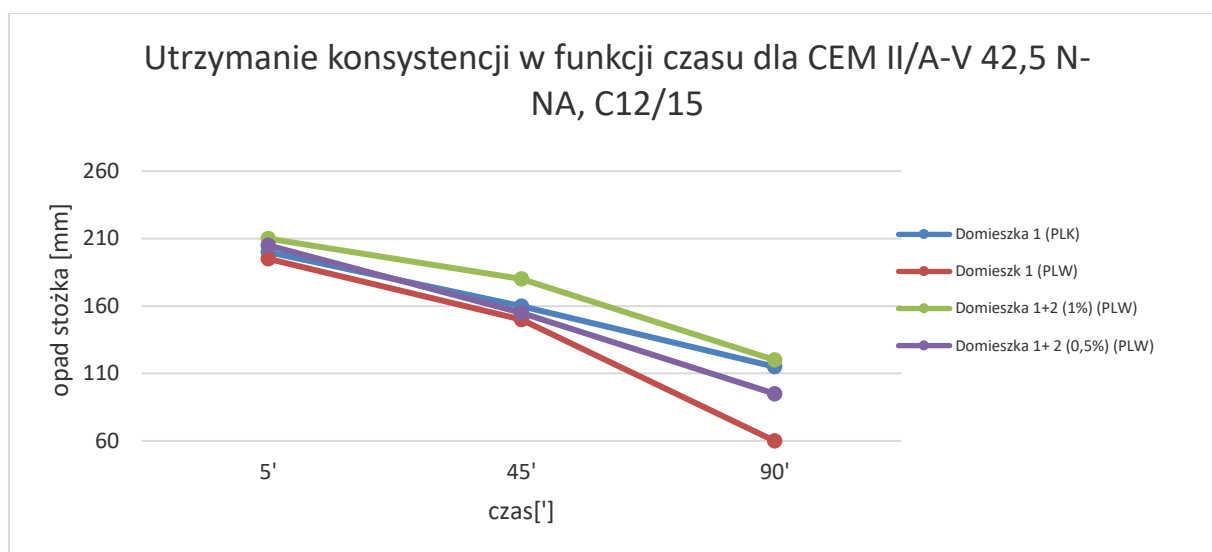
3.2.2. Badanie na betonie klasy C12/15 na CEM II/A-V 42,5 N-Na

Zaroby laboratoryjne wykonano na 4 receptach zgodnie z tabelą poniżej.

	13367		13368		13369		13370	
	C12/15		C12/15		C12/15		C12/15	
	0,99		1,14		1,10		1,05	
CEM II/A-V 42,5 N-Na	190		190		190		190	
Popiół lotny	75 PLK		75 PLW		75 PLW		75 PLW	
Piasek 0/2	736		736		736		736	
Żwir 2/8	441		441		441		441	
Żwir 8/16	662		662		662		662	
Woda	188		218		210		200	
[%]	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%
kg/m ³		1,52		1,52		1,52		1,52
[%]	0,00	0,00%	0,00	0,00%	Domieszka 2	0,50%	Domieszka 2	1,00%
kg/m ³		0,00		0,00		0,95		1,90

Tabela 5. Składy betonów C12/15 z CEM II/A-V 42,5 N-Na

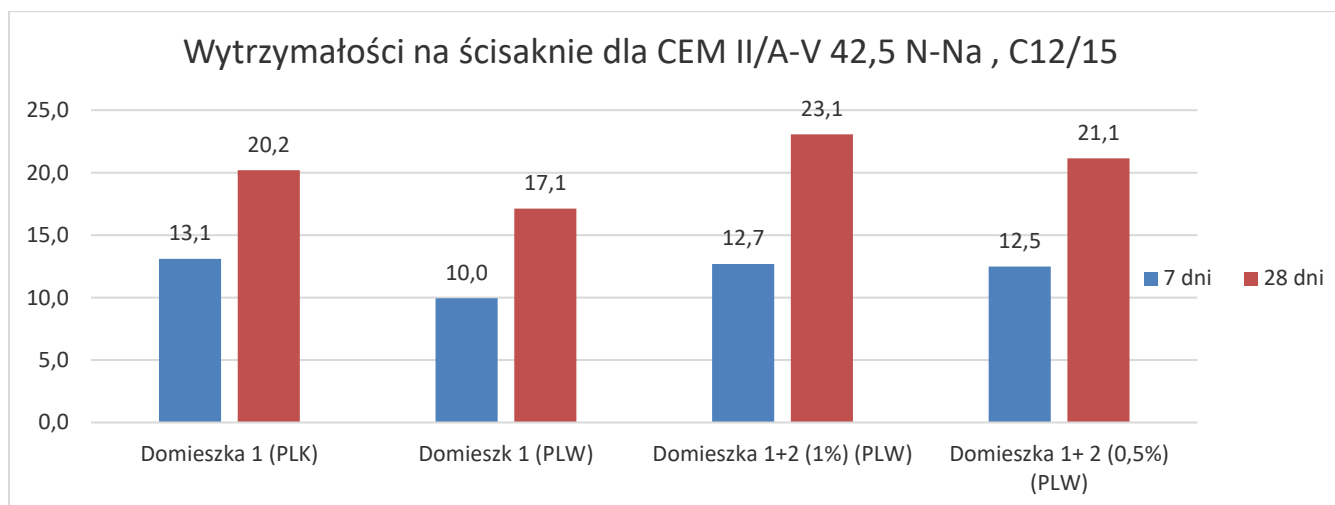
Poniżej wykres utrzymania konsystencji:



Rysunek 7 Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-V 42,5 N-NA

Dzięki zastosowaniu układu domieszek 1+2 otrzymano podobną reologię jak w przypadku PLK.

Poniżej wykres wytrzymałości na ściskanie:



Rysunek 8 Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-V 42,5 N-NA

Wyniki wytrzymałości z zastosowaniem domieszki 1+2 oraz PLW są wyższe niż z zastosowaniem PLK.

4. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników można wysnuć poniższe wnioski:

- Mieszanki betonowe z zastosowaniem PLW porównaniu do PLK ma wyższą wodożądność oraz charakteryzuje się szybszą utratą konsystencji bez dodatkowych modyfikacji
- Zastosowanie dodatkowej domieszki regulującej utrzymanie konsystencji w sposób istotny poprawia reologię mieszanek betonowych
- Dozowanie dodatkowej domieszki ma istotny wpływ na utrzymanie konsystencji w mieszankach z PLW i pozwala ją regulować w szerokim zakresie. Możliwe jest uzyskanie efektu dopłynnienia, wraz z zmniejszeniem dozowania efekt zanika.
- Przy wyższych klasach betonu i wysokim dozowaniu domieszki poprawiającej utrzymanie konsystencji obserwowano dopłynnienie się mieszanek. Tego efektu nie widać przy niższych klasach. Wynika to najprawdopodobniej z różnych proporcji domieszki do PLW w klasie C30/37 i C12/15.
- Wytrzymałości na ściskanie w mieszankach z jedną domieszką i PLW są najniższe, prawdopodobnie ze względu na znacząco wyższe W/C względem mieszanki z PLK
- Wytrzymałości na ściskanie z zastosowaniem dodatkowej domieszki pomimo wyższego W/C względem wzorca są wyższe. Może wynikać to z większej reaktywności PLW
- Badania pokazują że reologia mieszanek modyfikowanych domieszkami z PLW może być podobna do mieszanek z PLK
- Należy rozważyć stosowanie popiołu lotnego wapiennego w betonie towarowym

Mieszanka betonowa modyfikowana specjalnym domieszkami z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego może być ciekawym rozwiązaniem dla betonu towarowego. Duża dostępność PLW oraz niska cena powinny skłonić do kolejnych badań nad tym materiałem. Aktualnie popiół lotny wapienny jest składnikiem cementów funkcjonujących na rynku betonu towarowego. Wprowadzenie tego materiału do powszechnej produkcji na węzłach betoniarskich powinno być rozważone jako prośrodowiskowe oraz proekonomiczne.

5. Literatura

- [1] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja zgodność
- [2] PN-B-06265:2022-08 Beton -- Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność -- Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08
- [3] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [4] PN-EN 12620+A1:2010 Kruszywa do betonu
- [5] PN-EN 197-1:2012 Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [6] PN-EN 12350-2:2019-07 Badania mieszanki betonowej -- Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.
- [7] PN-EN 12390-3:2019-07 Badania betonu -- Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań.
- [8] Giergiczny Z., Popiół lotny w składzie cementu i betonu. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013.
- [9] Ostrowski M., Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2011, R. 4, nr 8, 136-50.

- [10] Gołaszewski, J., Kostrzanowska, A., Ponikiewski, T., Antonowicz, G., Influence of calcareous fly ash on rheological properties of cement pastes and mortars. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 99-112.
- [11] Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych [role of high calcium and low calcium fly ashes in shaping properties of construction binders and cement materials]. Politechnika Krakowska, Kraków. 2006.
- [12] Giergiczny, Z., Garbacik, A., Ostrowski, M., Pozzolanitic and hydraulic activity of calcareous fly ash. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 71-81.
- [13] Możliwość aktywacji fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych. Kraków-Gliwice: Praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego nr POIG 01.01.02.-24-005/09 "Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego", 2011.
- [14] Ostrowski M. G.M., Aktywność wapiennych popiołów lotnych z elektrowni "bełchatów" jako składnika cementów powszechnego użytku. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2012, 5, 66-75.
- [15] Giergiczny, Z., Synowiec, K., Żak, A., Ocena przydatności popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego dodatku mineralnego do betonu. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 83-97.
- [15] Neville A.M., Właściwości betonu. Kraków: Polski Cement, 2000.
- [16] Dąbrowski M., Glinicki M.A., Air void system parameters and frost resistance of air-entrained concrete containing calcareous fly ash. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 41-55.
- [17] Szarek M., The issue of the use of calcareous fly ash in concrete technology.