

Właściwości popiołów lotnych z równoczesnego spalania węgla kamiennego i paliwa wtórnego

Properties of fly ashes from co-combustion of hard coal and secondary fuel

1. Wprowadzenie

Krzemionkowe popioły lotne, ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych w elektrowniach i elektrociepłowniach, są od wielu lat wykorzystywane jako puzolanowy składnik cementów oraz aktywny dodatek II do betonu [PN-EN 197-1:2013, PN-EN 450-1:2012]. Przemysł cementowy wykorzystuje w procesie produkcji cementów wieloskładnikowych około 2 mln ton krzemionkowych popiołów lotnych rocznie. Z uwagi na konieczność ograniczania emisji CO₂ poprzez zmniejszenie zawartości klinkieru w cemencie, produkcja cementów popiołowych w Polsce wykazuje od szeregu lat tendencję wzrostową.

Zgodnie z definicją zawartą w normie PN-EN 197-1 do produkcji cementu mogą być stosowane krzemionkowe lub wapienne popioły lotne, powstające w procesie spalania węgla w klasycznych paleniskach pyłowych. Norma PN-EN 450-1 dopuszcza jako aktywny dodatek II do betonu wyłącznie krzemionkowy popiół lotny, a od 2006 roku także krzemionkowy popiół lotny, otrzymywany z równoczesnego spalania węgla kamiennego i paliwa wtórnego [PN-EN 450-1:2006].

Paliwa wtórne, które mogą być równocześnie spalane z węglem, są podane w normie PN-EN 450-1:2012, zamieszczonej w tablicy 1. Norma ta określa dopuszczalną ilość energii wprowadzanej z węglem, która może być zastąpiona paliwem wtórnym oraz maksymalny udział popiołu z tego paliwa w ogólnej masie popiołu. Udział węgla w suchej masie paliwa nie powinien być mniejszy niż 60%, lub 50% w przypadku drewna.

Ważniejszym czynnikiem, analizowanym w niniejszym artykule, jest podany w cytowanej normie dopuszczalny udział popiołu z paliwa wtórnego. Maksymalna zawartość popiołu lotnego pochodząca z paliwa wtórnego została zwiększona w ostatniej noweli normy z 10% do 30% masy popiołu. Ponadto norma PN-EN 450-1:2012 podaje szereg dodatkowych wymagań dla popiołów z procesów równoczesnego spalania kilku paliw, które mogą mieć wpływ na puzolanowe właściwości tego dodatku mineralnego do cementu

1. Introduction

Siliceous fly ashes, of pulverized hard coal-fired furnaces in power plants, are used for many years as a pozzolanic addition to common cements as well as an active additive type II for concrete [PN-EN 197-1:2013, PN-EN 450-1:2012]. Cement industry uses approximately 2 million tons of siliceous fly ashes annually for the production of blended cements. Due to realized strategy of reduction of CO₂ emission by decreasing of clinker index, the production of fly ash Portland cements has shown an increasing tendency for several years.

According to the definition included in cement standard PN-EN 197-1, siliceous fly ashes V and calcareous fly ashes W from the combustion of the pulverized coal-fired boilers, can be used in cement production. As an active additive type II the standard PN-EN 450-1 allowed only the use of siliceous fly ash and since 2006 siliceous fly ash from co-combustion of hard coal and secondary fuel [PN-EN 450-1:2006] can also be used.

Secondary fuels which can be co-combusted with hard coal, specified in PN-EN 450-1: 2012 standard, are presented in Table 1. This standard defines admissible replacement of coal energy by secondary fuel as well as the maximum content of fly ash which can be introduced with secondary fuel. Minimum coal content related to the dry mass of fuel shall not be lower than 60% or 50% in the case of wood. Admissible fly ash content from the co-combusted fuel is the more important parameter, indicated in the aforementioned standard and being a subject of analysis in this paper. Maximum content of fly ash coming from secondary fuel has been increased in the last revision of standard from 10% up to 30% of fly ash mass. Moreover, PN-EN 450-1:2012 standard lists several additional requirements for fly ashes from co-combustion which may influence the pozzolanic properties of fly ashes as a mineral addition to cement and concrete. Additional requirements for fly ashes from co-combustion of coal and secondary fuel are presented in Table 2.

Tablica 1 / Table 1

PALIWA WTÓRNE WYMIENIONE W NORMIE PN-EN 450-1
SECONDARY FUELS INCLUDED IN PN-EN 450-1 STANDARD

Biopaliwa stałe zgodne z EN 14588:2010, w tym odpady z hodowli zwierząt wg 4.5, z wyłączeniem odpadów drewna zdefiniowanych w 4.52, 4.132 i 4.174* / Solid bio-fuels conforming to EN 14588:2010 including animal husbandry residues as defined in 4.5 and excluding waste wood as defined in 4.52, 4.132 and 4.175*
Odpady zwierzęce / Animal meal
Osady ze ścieków komunalnych / Municipal sewage sludge
Odpady papiernicze i makulatura / Paper sludge
Koks porafinacyjny / Petroleum coke
Bezpopiołowe paliwa ciekłe lub gazowe / Ash free liquid and gaseous fuels

Uwaga / Note: * Materiały roślinne, jak drewno, trociny, wióry drzewne, słoma, łupiny i inne włókna roślinne oraz biomasa z upraw roślinnych i hodowli zwierząt / Vegetable material like wood, sawdust, wood chips, straw, olive shells and other vegetable fibres as well as biomass from crops and animal husbandry

Tablica 2 / Table 2

WYMAGANIA DLA KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH DO BETONU WEDŁUG PN-EN 450-1:2012
REQUIREMENTS FOR SILICEOUS FLY ASHES FOR CONCRETE ACCORDING TO PN-EN 450-1:2012

Właściwość / Property	Wymagania / Requirements		
	Odmiana popiołu / Fly ash category		
	Kategoria / Category A	Kategoria / Category B	Kategoria / Category C
Strata prażenia / Loss on ignition:	≤ 5%	2% – 7%	4% - 9%
Zawartość chlorków / Chloride content (Cl)	≤ 0,10%		
Zawartość siarczanów / Sulphate content (SO ₃)	≤ 3,0%		
Zawartość wolnego wapna / Free calcium oxide content	≤ 2,5%		
Zawartość reaktywnego tlenku wapnia / Reactive calcium oxide content	≤ 10,0%		
Miałkość / Fineness: Odmiana / Category N Odmiana / Category S	< 40 % masy / by mass < 12 % masy / by mass		
Wskaźniki aktywności / Activity indexes: K28 K90	Po 28 dniach / After 28 days >75% Po 90 dniach / After 90 days >85%		
Dodatkowe cechy charakterystyczne popiołów z procesów z równoczesnego spalania Additional characteristic properties of fly ashes from co-combustion			
Zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu / Reactive silicon dioxide content	≥ 25,0%		
Zawartość sumy tlenków / Sum of oxides contents (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	≥ 70,0%		
Całkowita zawartość alkaliów jako Na ₂ O _e / Total alkalis content as Na ₂ O _e	≤ 5,0%		
Zawartość tlenku magnezu / Magnesium oxide content	≤ 4,0%		
Zawartość rozpuszczalnych fosforanów / Soluble phosphate content (P ₂ O ₅)	≤ 0,01% (≤ 100 mg/kg)		
Czas wiązania w stosunku do cementu wzorcowego / Setting time related to reference cement	< 120 min		
Wodożądność w stosunku do cementu wzorcowego - tylko dla odmiany S / Water demand related to reference cement – only for category S	< 95 %		
Staość objętości / Soudness	<10 mm		

Variation of chemical and phase composition of domestic siliceous fly ashes from hard coal without co-combustion is low, what is shown in Table 3. Chemical composition calculated for calcined fly ashes is similar, independently from the coal mining field. Over several dozen of years the oxide composition of fly ashes from particular power plant practically has not changed, showing higher fluctuations only in the case of unburnt carbon content which, with the improvement of combustion efficiency of pulverized coal-fired furnaces has successively decreased (4-10).

Comparing to the typical siliceous fly ashes from hard coal combustion the technology of co-combustion of coal with secondary fuels caused the changes of fly ash chemical composition. The data in Table 4 are showing that these changes can be assessed, taking into account very high differences in chemical composition of fly ashes from combustion of hard coal and secondary fuels. This assessed results of fly ashes composition containing 30% of secondary fuels fly ash and 70% of siliceous fly ash from combustion of hard coal are presented in Table 5. In this calculation only

Tablica 3 / Table 3

PRZECIĘTNE ZAWARTOŚCI PODSTAWOWYCH TIENKÓW I SKŁAD FAZOWY KRAJOWYCH KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH
AVERAGE CONTENTS OF MAIN OXIDES AND PHASE COMPOSITION OF DOMESTIC SILICEOUS FLY ASHES

Złoże węgla / Coal deposit	Tlenek / Oxide, % masy / by mass				Skład fazowy Phase composition
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	
Górnośląski Okręg Węglowy	52-56	26-28	6-7	3,5-5,0	Kwarc / Quartz Mullit / Mullite Hematyt / Hematite Faza szklista / Glass
Niecka Jaworznicko- Sierszańska		25-27	8-9		
Lubelski Węgiel „Bogdanka” S.A.		30-31	6-7		
Okręg Dolnośląski - w tym KWB Turoszów		31-33	5-6		

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW ZE SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO I PALIW WTÓRNYCH (8)
CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASHES FROM COMBUSTION OF HARD COAL AND SECONDARY FUELS (8)

Składnik Component	Popiół z węgla kamiennego Fly ash from hard coal	Skład chemiczny popiołu ze spalania paliw wtórnych Chemical composition of fly ash from combustion of secondary fuels				
		Słoma /Straw	Trociny i zrębki sosnowo- bukowe Pine-beech sawdust and wood chips	Wierzba energetyczna Energetic willow	Mączka mięsno kostna Meat and bone meal	Odpady komunalne Municipal waste
Zawartość składnika, % masy / Component content, % by mass						
CaO	2,96	7,28-34,5	29,6-36,5	44,5	45,6	13,9
SiO ₂	54,5	1,57-43,7	28,3-30,5	19,0	3,62	22,4
Al ₂ O ₃	27,5	0,23-0,68	3,63-4,58	3,52	1,36	9,00
Fe ₂ O ₃	6,50	0,17-0,44	2,14-5,02	2,09	0,63	24,6
MgO	2,65	2,27-2,77	3,67-8,15	8,51	1,53	2,80
Na ₂ O	0,85	0,08-2,18	0,35-1,20	1,58	1,23	4,90
K ₂ O	3,31	25,0-28,3	6,26-10,3	10,51	2,06	2,20
SO ₃	0,45	3,58-15,10	0,58-1,71	3,15	0,56	1,37
P ₂ O ₅	0,11	3,71-7,62	0,65-2,68	3,10	44,2	19,3

i do betonu. Dodatkowe wymagania dla popiołów z równoczesnego spalania węgla i paliwa wtórnego podano w tablicy 2.

Zróżnicowanie składu chemicznego i fazowego krajowych krzemionkowych popiołów lotnych z węgla kamiennego, bez równoczesnego spalania innego paliwa, jest nieduże, co przedstawiono w tablicy 3. Skład chemiczny popiołów w przeliczeniu na stan wyprażony jest zbliżony, niezależnie od pochodzenia węgla. Równocześnie skład chemiczny popiołów z poszczególnych zakładów energetyki zawodowej, praktycznie nie zmienił się nawet w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, wykazując większe wahania jedynie w zakresie zawartości niespalonego węgla, który ulega sukcesywnemu zmniejszeniu w miarę poprawy efektywności procesów spalania w kotłach pyłowych (1-7).

W porównaniu do typowych krzemionkowych popiołów lotnych z węgla, równoczesne spalanie paliw wtórnych powoduje zmiany składu chemicznego popiołu. Zmiany takie można oszacować uwzględniając bardzo duże różnice składu chemicznego popiołów ze spalania węgla kamiennego i paliw wtórnych [tablica 4] (8). Uwzględniono głównie paliwa wtórne, których stopień wykorzystywania ma w ostatnich latach dużą tendencję wzrostu (9-13).

the secondary fuels which usage has been highly growing over last years (9-13) were taken into account.

In many cases secondary fuels have high content of constituents which in siliceous fly ashes, used as an addition to common cements and active additive to concrete, are allowed only in limited amount. It concerns especially Na₂O_e, MgO, P₂O₅, but also free CaO (4,7). According to the data presented in Table 4, the content of Na₂O_e, MgO and phosphorous in fly ashes from co-combustion of coal and secondary fuels can exceed threshold value required for siliceous fly ashes, higher than 5% of Na₂O_e and higher than 4% of MgO. Free CaO content is also increased and is higher than 10% of reactive calcium oxide, which content is an admissible limit for siliceous fly ashes.

Co-combustion of hard coal and secondary fuels is causing not only changes of chemical composition but also phase composition of fly ashes, especially influencing on the composition of glass, being one of the main constituent of siliceous fly ashes from pulverized coal-fired furnaces. Particles size distribution, shape and texture are also changed. Next to spherical particles, dominating in classic siliceous fly ashes, particles of irregular shape are

Tablica 5 / Table 5

OSZACOWANY SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW, ZAWIERAJĄCYCH 30% POPIOŁU ZE SPALANIA PALIW WTÓRNYCH I 70% POPIOŁU KRZEMIONKOWEGO ZE SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO

ASSESSED CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASHES CONTAINING 30% OF FLY ASH FROM COMBUSTION OF SECONDARY FUELS AND 70% OF SILICEOUS FLY ASH FROM COMBUSTION OF HARD COAL

Składnik Component	Popiół z węgla kamiennego Fly ash from hard coal	Rodzaj popiołu ze spalania paliw wtórnych Type of fly ash from combustion of co-combustion fuels			
		Trociny i zrębki sosnowo- bukowe Pine-beech sawdust and wood chips	Wierzba energetyczna Energetic willow	Mączka mięsno kostna Meat and bone meal	Odpady komunalne Municipal waste
Zawartość składnika, % masy / Component content, by mass					
CaO	2,96	11,98	15,42	15,77	6,24
SiO ₂	54,5	47,02	43,90	39,29	44,92
Al ₂ O ₃	27,5	20,48	20,31	19,66	21,95
Fe ₂ O ₃	6,50	5,59	10,14	4,74	11,93
MgO	2,65	3,62	4,41	2,31	2,69
Na ₂ O	0,85	1,08	1,54	1,22	2,32
K ₂ O	3,31	4,79	5,47	2,93	2,97
Na ₂ O _e	3,03	4,23	5,14	3,15	4,27
SO ₃	0,45	0,46	1,26	1,04	0,72
P ₂ O ₅	0,11	0,85	1,01	13,34	5,87

W wielu przypadkach paliwa wtórne zawierają znaczne ilości składników, które w popiołach krzemionkowych, stosowanych jako dodatek mineralny do cementu portlandzkiego i jako dodatek aktywny do betonów, mogą występować tylko w ograniczonych ilościach. Dotyczy to zwłaszcza Na₂O_e, MgO, P₂O₅, ale także CaO (4,7). W oparciu o analizy podane w tabelicy 4, można przypuszczać, że zawartości Na₂O_e, MgO i fosforu w popiołach z równoczesnego spalania węgla i paliwa wtórnego mogą nie spełniać wymagań dla krzemionkowego popiołu lotnego. Zawartość Na₂O_e może przekraczać 5%, a MgO 4%. Zwiększeniu może ulec również zawartość CaO, przekraczając dopuszczalną zawartość wynoszącą 10% reaktywnego tlenu wapnia.

Równoczesne spalanie węgla kamiennego i paliw wtórnych prowadzi nie tylko do zmian składu chemicznego popiołów lotnych, ale także wpływa na ich skład fazowy, zmieniając zwłaszcza skład szkła, stanowiącego jeden z podstawowych składników krzemionkowych popiołów lotnych, z kotłów pyłowych. Zmienia się również skład ziarnowy popiołów lotnych oraz morfologia cząstek popiołu. Obok dominujących w krzemionkowych popiołach lotnych owalnych ziaren, występują ziarna o nieregularnych kształtach oraz mogą pojawić się drzazgi z drewna, o długości dochodzącej do około 3 mm (14). Zmiany tych właściwości będą wpływać na wytwarzane z ich dodatkiem cementy i betony.

Z danych literaturowych wynika, że popioły z równoczesnego spalania węgla i biomasy wykazują korzystny wskaźnik aktywności pucolanowej (4, 7, 15, 16). Zwiększoną aktywność tych popiołów wiąże się prawdopodobnie ze składem szkła, bogatszego w CaO (17-19).

present and wood chips of length up to 3 mm may appear (14). These parameters will influence on the performance of cements and concrete produced of these fly ashes. Many works are showing that fly ashes from co-combustion of coal and biomass have higher pozzolanic activity index (4, 7, 15, 16). Increased activity of these fly ashes is probably caused by the composition of glass, enriched in CaO (17-19).

Presented relationships were the subject of studies in Institute of Ceramic and Building Materials, Cracow Department in 2009-2013, realized in cooperation with staff of cement industry in Poland (5, 6). The preliminary results were presented during conference "Dni Betonu" in 2010 (4). Properties of siliceous fly ashes from different power plants in Poland, which have been implementing the technology of co-combustion in pulverized coal-fired furnaces, where the coal replacement by secondary fuels ranged about 15%, were examined. In some fly ashes increased content of MgO, Na₂O_e and sulphur was found, however, this content has never exceeded the requirements of PN-EN 450-1 standard. Tests have not shown major changes of properties, namely water demand, pozzolanic activity of ashes and setting behaviour of cement (4, 7).

In the paper siliceous fly ashes, for which delivery control tests in cement plants indicated significant content of secondary fuels from co-combustion, have been analysed. Physical properties of fly ashes and their influence on cement behaviour have been tested and compared with the requirements of PN-EN 450-1 standard. In comparison to classic siliceous fly ashes the samples with high rate of fly ash from secondary fuel co-combustion, significant changes of chemical and phase composition as well as pozzolanic activity, have shown.

Podane zależności były przedmiotem badań prowadzonych w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych w latach 2009-2013, we współpracy ze specjalistami z przemysłu cementowego (5, 6). Początkowe wyniki tych prac przedstawiono na konferencji Dni Betonu w 2010 roku (4). Zbadano skład chemiczny i podstawowe właściwości krzemionkowych popiołów lotnych, z różnych zakładów energetyki zawodowej w Polsce, stosujących technologie równoczesnego spalania węgla i paliw wtórnych w paleniskach pyłowych. Udział paliwa wtórnego nie przekraczał 15%. W niektórych popiołach stwierdzono zwiększoną zawartość MgO , Na_2O_e i siarki, jednakże nie napotkano na przypadki przekroczenia wymagań normy PN-EN 450-1. Badania nie wykazały większych zmian właściwości, a mianowicie wodozjadności, aktywności pucolanowej popiołów i czasu wiązania cementów z ich dodatkiem (4, 7).

W pracy przeprowadzono badania krzemionkowych popiołów lotnych, w których analizy kontrolne partii dostarczanych do cementowni wykazywały znaczny udział popiołów ze spalania paliw wtórnych. Zbadano i porównano właściwości popiołów z wymaganiami normy PN-EN 450-1, w zakresie właściwości fizycznych i wpływu na jakość cementu. W porównaniu do klasycznych krzemionkowych popiołów lotnych, próbki zawierające duży udział popiołu ze spalania paliw wtórnych wykazywały znaczne zmiany składu chemicznego, fazowego oraz aktywności pucolanowej.

2. Materiały i metody

Badano próbki popiołów pobrane z urządzeń odpylających czterech zakładów energetycznych, oznaczonych jako 1-4, stosujących zróżnicowany udział biopaliwa, pochodzenia roślinnego. Udział biopaliwa wynosił 0% dla próbki popiołu 1A i 35% równoważnika cieplnego w przypadku próbki 1B. Próbki 1A i 1B zostały pobrane z jednego urządzenia odpylającego w zakładzie energetycznym. Pozostałe popioły miały mniejszy udział biopaliwa od 15% do 25% [tablica 6]. Zakres badań próbek popiołów obejmował:

- oznaczenie składu chemicznego za pomocą fluorescencji rentgenowskiej, a fazowego rentgenograficznie,
- właściwości normowe oznaczano według PN-EN 450-1, z uwzględnieniem dodatkowych oznaczeń, w zakresie wymagań stawianych popiołom z procesów z równoczesnego spalania węgla i paliw wtórnych,
- wpływ na normowe właściwości cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-V oraz cementów pucolanowych CEM IV/B (V), zawierających odpowiednio 28% i 38% popiołu.

W badaniach stosowano przemysłowy cement CEM I 42,5, a cementy popiołowe do badań uzyskano mieszając ten cement z suchymi popiołami, w stanie dostawy.

3. Wyniki badań

3.1. Skład chemiczny i fazowy popiołów

Skład chemiczny popiołów wymienionych w punkcie 2 zamieszczono w tablicy 6. W tablicy tej podano wyniki oznaczeń części

2. Materials and methods

Fly ashes sampled in different power plants in Poland were the object of analysis. Fly ash samples were collected from dedusting equipment of four power plants 1, 2, 3 and 4, which were using different hard coal replacement by biofuel, of vegetable origin. Biofuel content was in the range of 0% for fly ash sample 1A, up to 35% of thermal equivalent for fly ash sample 1B. Samples 1A and 1B were collected in one power plant: sample 1A without co-combustion of biofuel; sample 1B with the co-combustion of this fuel. Remaining samples have lower rate of bio-fuel, from 15% to 25% [Table 6]. The testing programme was as follows:

- Chemical and phase composition determination using XRF analysis and qualitative XRD analysis.
- Standard properties in accordance with PN-EN 450-1, including additional characteristics for fly ashes from co-combustion.
- Influence on the performance of cement, determining standard physical properties and strength of fly ash Portland cement CEM II/B-V, and pozzolanic cement CEM IV/B (V), containing 28% and 38% of fly ash, respectively.

3. Results

3.1. Chemical and phase composition of fly ashes

Chemical composition of fly ashes, listed in section 2, is presented in Table 6. In this Table the test results of fly ashes concerning insoluble residues in hydrochloric acid are given. This is an important parameter of fly ashes, indirectly showing glass content and the pozzolanic activity. In Table 5 an approximate biomass rate as the heat equivalent introduced with biofuel is given. In Table 7 properties of fly ashes according to requirements of PN-EN 450-1:2012 standard are presented.

In comparison to fly ashes 3 and 4 which properties correspond to the typical siliceous fly ash V, in the samples of fly ashes 1B and 2 significantly higher contents of Na_2O_e , MgO and CaO were found. Na_2O_e content in fly ash 1B was equal to 5.38%, therefore that fly ash does not meet the requirement of PN-EN 450-1 standard, in which this constituent content is limited to 5%.

Attention should be paid to the low content of insoluble residue IR in hydrochloric acid in fly ash samples 1B and 2, for which 52.9% and 67.8% IR were determined, respectively, whereas siliceous fly ash contains 78-82% of insoluble residue, which means higher content of glass. It can be probably attributed to the reduction of flame temperature and with the change of the chemical composition and viscosity of the melt, which leads to a decrease of glass in fly ashes from co-combustion of coal and biomass. That is confirmed by the XRD patterns of fly ash samples 1A without and 1B with co-combustion of biomass [Figs. 1 and 2]. Mullite content increase and elevation of glass peak in the XRD pattern of fly ash sample 1A is showing the higher flame temperature of coal combustion alone and higher content of glass. On the XRD pattern peaks of quartz,

Tablica 6 / Table 6.

SKŁAD CHEMICZNY KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF SILICEOUS FLY ASHES

Składnik Component	Oznaczenie popiołu / Fly ash designation				
	Popiół 1A	Popiół 1B	Popiół 2	Popiół 3	Popiół 4
	Udział składnika, % masy / Component content, % by mass				
Str. Prażenia / LOI	0,85	2,98	6,23	2,21	2,74
SiO ₂	54,65	47,18	48,88	51,83	54,40
Al ₂ O ₃	26,16	22,14	21,65	25,23	24,58
Fe ₂ O ₃	6,59	6,69	7,12	9,11	6,08
CaO	2,88	6,84	5,08	3,53	3,25
MgO	2,35	3,39	3,36	2,23	1,96
SO ₃	0,45	1,08	0,50	0,20	0,20
K ₂ O	3,44	5,73	4,52	2,89	3,88
Na ₂ O	0,85	1,61	1,01	1,26	0,81
TiO ₂	1,15	0,96	1,11	1,09	1,15
Części nierozpuszczalne NR / Insoluble residue IR	80,5	52,9	67,8	73,9	76,6
Zawartość biomasy Biomass content	0	35	25	< 15	< 15

Tablica 7 / Table 7

WŁAŚCIWOŚCI KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

PROPERTIES OF SILICEOUS FLY ASHES

Właściwość / Property	Oznaczenie popiołu / Fly ash designation				
	Popiół 1A	Popiół 1B	Popiół 2	Popiół 3	Popiół 4
	Udział składnika / Component content, % masy / by mass				
Strata prażenia / LOI	0,85	2,98	6,23	2,21	2,74
Zawartość niespalonego węgla wg PN-ISO 10694 Unburnt carbon content acc. to PN-ISO 10694	0,79	1,72	5,90	1,51	2,65
SiO ₂ reaktywny / reactive	39,4	36,7	38,6	39,8	40,5
CaO reaktywny / reactive	2,49	5,83	4,73	3,26	3,11
CaO wolne / free	0,07	0,27	0,36	0,18	0,13
SO ₃	0,45	1,08	0,50	0,20	0,20
MgO	2,35	3,39	3,36	2,23	1,96
Suma / Sum of SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	87,40	76,01	77,65	86,17	85,06
Na ₂ O _e	3,13	5,38	3,98	3,16	3,36
Wskaźniki aktywności / Activity indexes, %:					
K28	80,5	98,5	83,4	91,3	90,9
K90	91,2	102,3	89,2	96,8	95,4
Miałkość, pozostałość na sicie 0,045 mm / Fineness, residue on 0,045 mm sieve, %	34,5	14,9	39,0	29,1	39,5

nierozpuszczalnych [NR], w kwasie solnym. Jest to ważny składnik do oceny popiołów, pośrednio wskazujący na zawartość szkła, a także aktywność pucolanową. W tabelicy 5 podano przybliżony udział biomasy, w formie równoważnika wprowadzanego z tym paliwem ciepła. W tabelicy 6 zestawiono właściwości badanych popiołów zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 450-1:2012.

W porównaniu do próbek popiołów 3 i 4, których właściwości odpowiadają przeciętnemu popiołowi krzemionkowemu, w próbkach popiołów 1B i 2 stwierdzono większą zawartość Na₂O_e, MgO

hematite and anhydrite, the last one with low intensity can be found. Anhydrite can be found even at very low content of 1%, as the practice of XRD fly ash examination is confirming. Microstructure of sample 1A, shown in Fig. 1, is composed of round particles, typical for fly ashes of combustion in pulverised coal-fired furnaces. However, on fly ash sample 1B from co-combustion of coal and 35% of biomass the broad diffraction effect area in the range of 2θ 18°-28° on X-ray pattern is much lower, thus the sample contains less glass than the fly ash 1A. Mullite peaks are of much lower intensity, however, these of anhydrite are stronger. Microstructure is

i CaO. W związku z tym, że w popiele 1B zawartość Na₂O_e wynosiła 5,38%, nie spełniał on wymagań normy PN-EN 450-1, która ogranicza zawartość tego składnika do 5%.

Zwraca uwagę mniejsza zawartość części nierozpuszczalnych w kwasie solnym, w próbkach popiołów 1B i 2, wynosząca odpowiednio 52,9% i 67,8%, w porównaniu z popiołami krzemionkowymi, w których wynoszą one przeciętnie od 78% do 82%, co świadczy o mniejszej zawartości szkła. Wiąże się to prawdopodobnie z obniżeniem temperatury płomienia oraz ze zmianą składu chemicznego oraz lepkości stopu, co powoduje zmniejszenie zawartości szkła w popiołach uzyskanych z równoczesnego spalania węgla i biomasy. Potwierdzają to dyfraktogramy próbek popiołów 1A i 1B bez i z równoczesnym spalaniem biopaliwa [rysunki 1 i 2]. Wzrost zawartości mullitu i podniesienie tła na dyfraktogramie próbki popiołu 1A wskazuje na wyższą temperaturę spalania samego węgla oraz większą zawartość fazy szklistej. Na dyfraktogramie występują ponadto refleksy kwarcu i hematytu oraz anhydrytu, tego ostatniego o małej intensywności, jednak jak wykazują badania rentgenograficzne wykonane w Instytucie próg wykrywalności anhydrytu jest mały, bliski 1%. Pokazana na rysunku 1 mikrostruktura próbki 1A złożona z kulistych ziaren jest typowa dla krzemionkowego popiołu lotnego z węgla kamiennego, spalanego w kotle z paleniskiem pyłowym. Natomiast na rentgenogramie

Tablica 8 / Table 8

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE PORTLANDZKICH CEMENTÓW POPIOŁOWYCH I CEMENTÓW PUCOLANOWYCH

PHYSICAL PROPERTIES OF FLY ASH PORTLAND CEMENTS AND POZZOLANIC CEMENTS

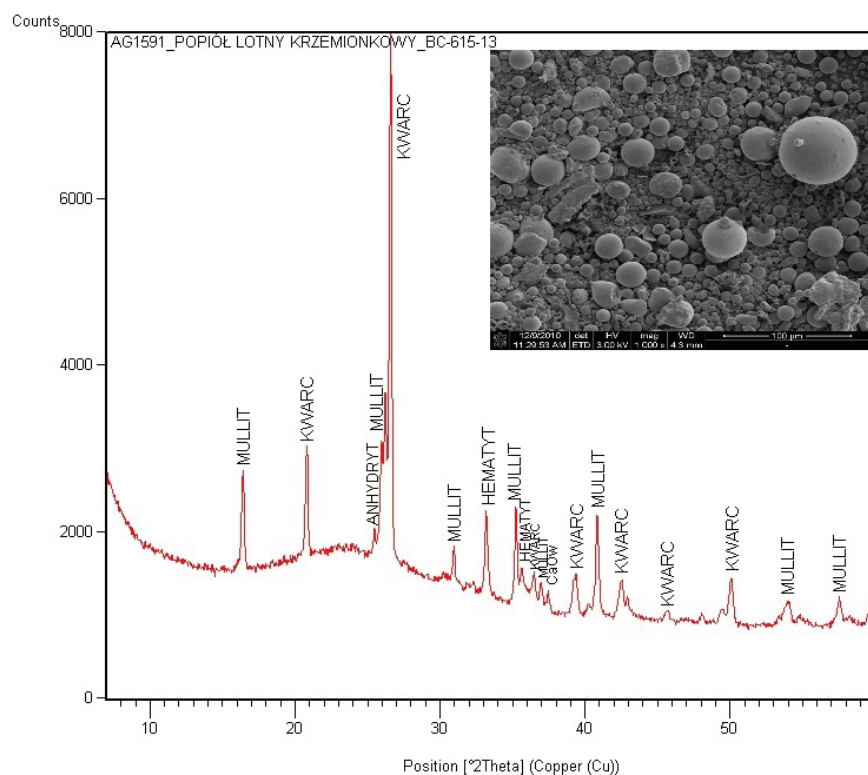
Rodzaj cementu Cement type	Czas wiązania/ Setting time, minuty / minutes		H ₂ O %	Le-Cha mm
	początek / initial	koniec / final		
CEM I	190	260	28,8	0
CEM II/B-V Popiół 1A	220	340	28,1	0
CEM II/B-V Popiół 1B	264	414	30,1	1
CEM II/B-V Popiół 2	228	338	29,7	1
CEM II/B-V Popiół 3	232	352	28,1	1
CEM II/B-V Popiół 4	227	339	27,8	1
CEM IV/B(V) Popiół 1A	260	380	27,0	1
CEM IV/B(V) Popiół 1B	330	540	29,1	2
CEM IV/B(V) Popiół 2	243	388	28,9	2
CEM IV/B(V) Popiół 3	229	329	27,2	1
CEM IV/B(V) Popiół 4	248	343	28,5	1

Tablica 9 / Table 9

WYTRZYMAŁOŚCI CEMENTÓW CEM II/B-V AND CEM IV/B(V)

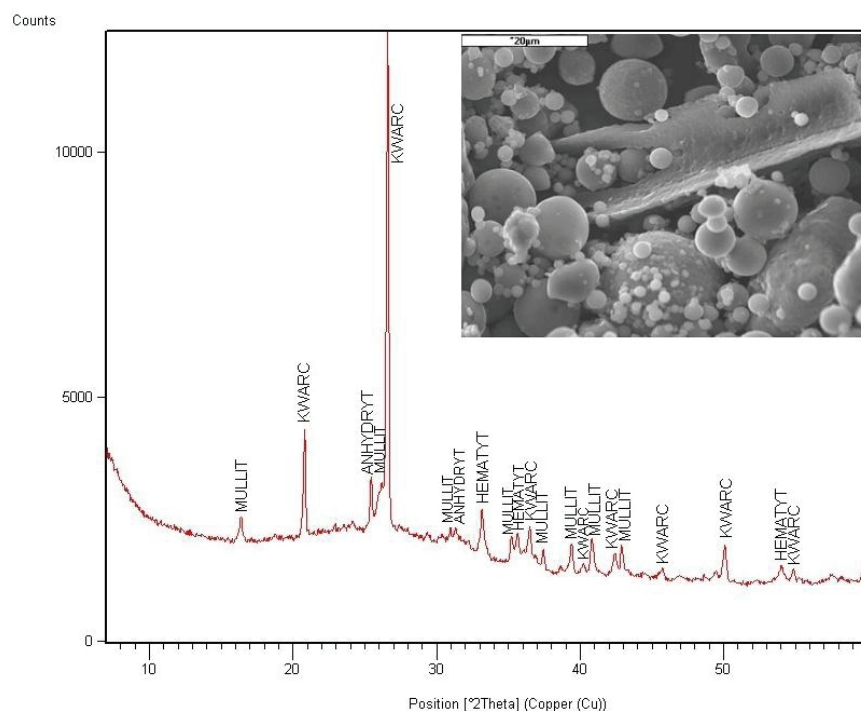
STRENGTH OF CEMENTS CEM II/B-V AND CEM IV/B(V)

Rodzaj cementu Cement type	Wytrzymałość na zginanie po dniach Flexural strength after days, MPa				Wytrzymałość na ściskanie po dniach Compressive strength after days, MPa			
	2	7	28	90	2	7	28	90
CEM I	5,3	6,7	7,6	9,0	33,6	49,4	58,9	62,7
CEM II/B-V Popiół 1A/ fly ash 1A	3,9	5,8	6,6	8,8	20,4	34,1	43,2	58,7
CEM II/B-V Popiół 1B/ fly ash 1B	4,1	6,1	7,3	9,1	21,1	38,5	52,4	64,1
CEM II/B-V Popiół 2/ Fly ash 2	3,9	5,9	6,7	8,7	20,2	35,4	44,3	57,0
CEM II/B-V Popiół 3/ fly ash 3	4,5	5,9	7,1	8,9	22,3	39,3	50,6	60,5
CEM II/B-V Popiół 4/ Fly ash 4	4,3	6,1	6,9	8,8	21,7	36,5	47,6	59,7
CEM IV/B(V) Popiół 1A/ Fly ash 1A	3,3	5,3	6,7	7,2	15,2	26,6	39,8	51,0
CEM IV/B(V) Popiół 1B/ Fly ash 1B	3,5	5,1	6,9	7,4	16,0	28,7	45,9	53,1
CEM IV/B(V) Popiół 2/ Fly ash 2	3,4	4,5	6,7	7,1	15,6	26,9	39,9	48,9
CEM IV/B(V) Popiół 3/ Fly ash 3	3,7	5,3	7,0	7,3	16,1	29,9	44,5	51,7
CEM IV/B(V) Popiół 4/ Fly ash 4	3,5	4,4	6,7	7,2	15,5	27,0	41,4	50,6



Rys. 1. Dyfraktogram i mikrostruktura próbki popiołu lotnego 1A

Fig. 1. XRD pattern and microstructure image of fly ash 1A sample. Fly ash without co-combustion



Rys. 2. Dyfraktogram i mikrostruktura próbki popiołu lotnego 1B

Fig. 2. XRD pattern and microstructure image of fly ash sample 1B

próbki popiołu 1B z równoczesnego spalania węgla i 35% biomasy jest znacznie mniej podniesione tło, a więc próbka ma mniej szkła niż popiół 1A. Intensywność refleksów mullitu jest znacznie mniejsza, natomiast anhydrytu jest większa. Mikrostruktura składa się z kulistych ziaren, podobnie jak próbka popiołu 1A, a ponadto

composed of spherical particles, similarly as of sample 1A, but a relatively great unburnt wood fragments can be found.

Fly ashes 1A, 3 and 4 activity indexes K28 and K90 are from 80% to 91% and K90 – from 91% to 97% respectively, which confirms good quality of all siliceous fly ashes from the coal combustion without and with biomass in conventional furnaces. The highest activity indexes reached fly ash 1B, from co-combustion of the highest rate of biomass [35%], which were equal to about 100%. It is probably that on this result the high content of Na_2O_e and CaO reactive has influencing by increasing the pozzolanic activity of this fly ash.

3.2. Properties of cements with siliceous fly ashes

Properties of fly ash Portland cement CEM II/B-V and pozzolanic cement CEM IV/B(V), containing 28% and 38% of fly ash respectively are shown in Tables 8 and 9. In Table 8 the standard physical cements properties and in Table 9 strength of cements are shown.

The results of water demand of fly ash Portland cements CEM II/B-V and pozzolanic CEM IV/B(V), presented in Table 8, do not give the possibility to draw the general conclusions, which is probably caused by the influence of two important for this property factors: unburnt coal content and fineness. Fly ash 2, which has the highest unburnt coal content [5.9%], has simultaneously one of the highest residue on 45 µm sieve [39%]. For these reasons its water demand is the same as for fly ash 1B, which has only 1.72% of unburnt coal.

Which is interesting – water demand of pozzolanic cements CEM IV/B is only slightly lower than for fly ash Portland cements, in spite of the higher fly ash content of 10%.

As should be expected setting time is increasing with fly ash addition, but in the case of fly ash Portland cements the effect is the highest with fly ash 1B. The same relation is maintained in the case of pozzolanic cements, which is probably caused by the highest fineness of this fly ash.

The strength results of fly ash cements CEM II/B-V and CEM IV/B(V), containing fly ashes from co-combustion of coal and biomass, confirm the behavior of cements containing siliceous fly ash as a pozzolanic constituent i.e. a low early strength gain and

na obrazie występuje stosunkowo duży fragment drewna z niespalonej biomasy.

Wskaźniki aktywności K28 i K90 popiołów 1A, 3 i 4 wynoszą odpowiednio K28 – od 80% do 91% i K90 – od 91% do 97%, co świadczy o dobrej jakości wszystkich popiołów krzemionkowych ze spalania węgla bez i z udziałem biomasy, w kotłach pyłowych. Największe wskaźniki aktywności osiągnął popiół 1B, pochodzący z równoczesnego spalania z największym udziałem biopaliwa [35%], które wyniosły około 100%. Wpływ na taki wynik może mieć prawdopodobnie duża zawartość Na_2O_e oraz reaktywnego tlenu wapnia, co może zwiększać aktywność pucolanową tego popiołu.

3.2. Badania cementów z popiołami krzemionkowymi

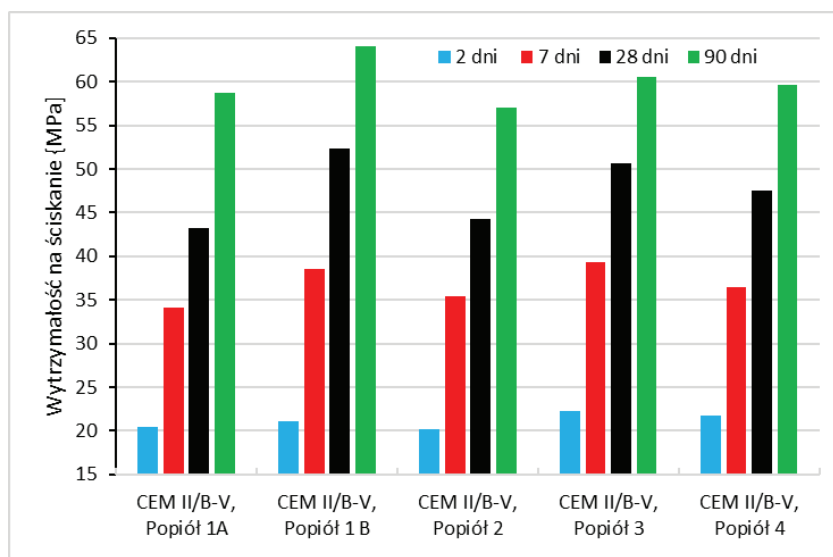
Właściwości cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V i cementu pucolanowego CEM IV/B(V), zawierających odpowiednio 28 i 38% popiołu, zestawiono w tablicach 8 i 9. W tablicy 8 podano normowe właściwości fizyczne cementów, a w tablicy 9 wytrzymałość cementów.

Podane w tablicy 8 wyniki oznaczeń wodożądności cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-V i pucolanowego CEM IV/B(V) nie pozwalają na wyciągnięcie ogólniejszych wniosków, co jest prawdopodobnie spowodowane wpływem dwóch ważnych dla tej właściwości czynników: zawartości węgla i mialkości. Popiół 2, który ma największą zawartość niespalonego węgla [5,9%] ma równocześnie jedną z największych pozostałości na sicie $45 \mu\text{m}$ [39%]. Z tego względu ma taką wodożądność jak popiół 1B, który ma tylko 1,72% niespalonego węgla. Co ciekawe wodożądność cementów pucolanowych CEM IV/B w przypadku tych dwóch cementów jest nieznacznie mniejsza niż dla cementów portlandzkich popiołowych, pomimo że zawartość popiołu jest o 10% większa.

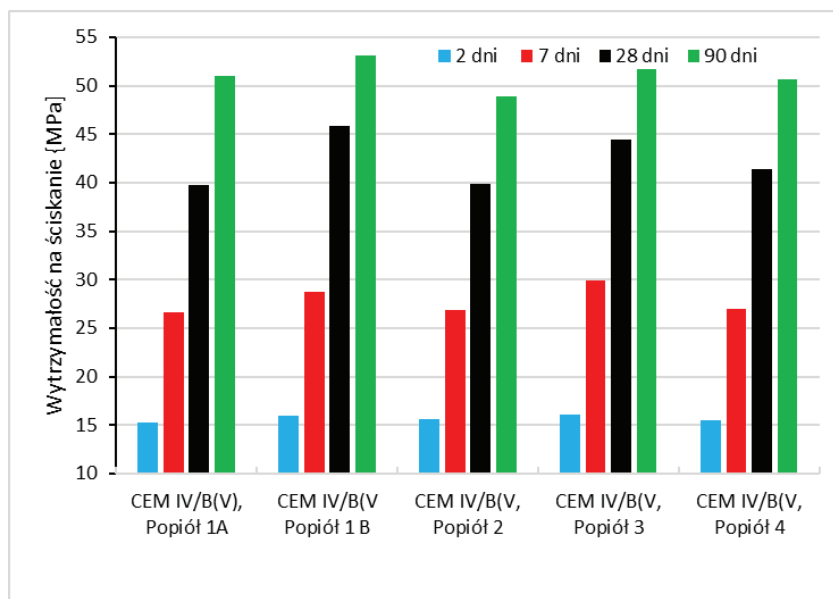
Jak można było oczekiwać czas wiązania ulega zwiększeniu przy dodatku popiołu, przy czym w przypadku cementów portlandzkich popiołowych wpływ jest największy przy dodatku popiołu 1B. Ta sama zależność utrzymuje się w przypadku cementów pucolanowych, co prawdopodobnie jest spowodowane największą mialnością tego popiołu.

Wyniki badań wytrzymałości obu rodzajów cementów CEM II/B-V i CEM IV/B(V) pozwalają na stwierdzenie, że spełniały one wymagania normowe dla cementów klasy 32,5R, w przypadku pierwszego równą 10 MPa po 2 dniach i drugiego 16 MPa po 7 dniach.

Zarówno w przypadku cementu CEM II/B-V, jak i CEM IV/B(V) najlepszą wytrzymałość po 2 i 7 dniach miał cement z dodatkiem popiołu 3 [rysunki 3 i 4].



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-V
Fig. 3. Compressive strength of fly ash Portland cements CEM II/B-V



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie cementów pucolanowych CEM IV/B(V)
Fig. 4. Compressive strength of pozzolanic cements CEM IV/B(V)

a very high strength development at a later period of hardening, up to 90 days (Fig. 3). All cements CEM II/B-V and CEM IV/B(V) met the early strength requirements for cements of 32.5R and 32.5N classes with big reserve, which after 2 and 7 days shall be higher than 10 MPa and 16 MPa, respectively.

The strength results of both types of cements: CEM II/B-V and CEM IV/B(V) can be summarised that they fulfilled the standard requirements for cements class 32.5R, in the case of first equal to 10 MPa after 2 days and for second 16 MPa after 7 days. For both cements CEM II/B-V, as well as CEM IV/B(V) the highest strength after 2 and 7 days has cement with the addition of fly ash 3 [Figs. 3 and 4].

The strength examination results of both types cements show good relation with activity indexes, thus the fly ashes 1B and 3 give the highest strength. The highest strength after 2 and 7 days of

Wyniki badań wytrzymałości obu rodzajów cementów wykazują dobrą zależność od wskaźników aktywności, stąd popioły 1B i 3 pozwalają na uzyskanie najlepszych wytrzymałości. Najlepszą wytrzymałość po 2 i 7 dniach twardnienia wykazał cement z dodatkiem popiołu 3 [oszacowany udział biomasy <15%], a drugie miejsce przypadło cementowi z dodatkiem popiołu 1B, z największym oszacowanym udziałem biomasy. Te popioły zamieniły się miejscami po 28 i 90 dniach, jednak różnice wytrzymałości po wszystkich okresach twardnienia były niewielkie. Trzeba wspomnieć, że po 90 dniach dobrą wytrzymałość osiągnął cement portlandzki popiołowy z dodatkiem popiołu 4, który miał bardzo dobry wskaźnik K90.

Na marginesie omawiania wytrzymałości cementów trzeba zwrócić uwagę, że stosowanie popiołów bez ich mielenia pociągnęło za sobą bardzo mały wpływ aktywności pucolanowej, w związku z czym wytrzymałość cementów popiołowych była mała nawet po 90 dniach. Nie odpowiadało to również warunkom przemysłowym, w których popioły są mielone razem z klinkierem. Z tego względu duże różnice miążkości popiołów miały znaczny wpływ na wytrzymałość cementów, a największą miążkość miał cement 1B. Właściwości pucolanowe popiołów uwidaczniają się po dłuższym okresie, uważa się, że po 14 dniach, i z tego względu o wytrzymałości po 2 i 7 dniach decydować będzie zmielony klinkier. Na wytrzymałość po 7 dniach twardnienia pewien wpływ będzie także miała prawdopodobnie wodoządnosc i miążkość popiołów.

4. Wnioski

1. Zawartości niektórych składników popiołu lotnego krzemionkowego z procesów równoczesnego spalania, a mianowicie Na_2O_e , MgO , SO_3 , CaO i P_2O_5 mogą przekraczać dopuszczalne wymagania podane w normie PN-EN 450-1.
2. Najlepszą wytrzymałość po 2 i 7 dniach twardnienia wykazał cement z dodatkiem popiołu 3 oraz cement z dodatkiem popiołu 1B, z największym oszacowanym udziałem biomasy.
3. Jak można było oczekiwać czas wiązania cementów ulega zwiększeniu przy dodatku popiołu, przy czym w przypadku cementów portlandzkich popiołowych wpływ jest największy przy dodatku popiołu 1B. Ta sama zależność utrzymuje się w przypadku cementów pucolanowych, co prawdopodobnie jest spowodowane największą miążkością tego popiołu.

Badania wykonano w ramach pracy statutowej nr 3NS16C14, finansowanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura / References

1. Z. Giergiczyński. Popiół lotny do betonu – proponowane zmiany w nowelizowanej normie PN EN 450-1. Budownictwo, Technologie, Architektura. Nr 2, str. 64-67 (2010).
2. St. Peukert, A. Garbacik: „Stan i perspektywy wykorzystania popiołu z energetyki w przemyśle cementowym - analiza możliwości utylizacji popiołów z odsiarczania”. VI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna” pt.: „Popioły z Energetyki, cz. 1, str. 133-152, Licheń 1999.

hardening has cement with fly ash 3 addition [assessed biomass rate <15%], and on second place was cement with addition of fly ash 1B, with the highest assessed biomass rate. These fly ashes interchange the places after 28 and 90 days, but the strength differences after all hardening periods were low. It should be mentioned that after 90 days fly ash Portland cement revealed good strength with fly ash 4, which has a very good activity index K90.

Assessing the strength of cements it should be mentioned that the use of fly ashes without grinding caused the low effect of pozzolanic activity, and thus the cements strength was low, even after 90 days. Also it was far from industrial conditions, in which fly ashes are ground together with clinker. In this condition the fineness of fly ashes has high influence on cement strength and the highest fineness has fly ash 1B. The pozzolanic properties of fly ashes are influencing after longer time, it is stated that after 14 days and it was the reason that the strength after 2 and 7 days was governed principally by ground clinker. On strength after 7 days of hardening certain influence will have probably water demand and fineness of fly ashes.

4. Conclusions

1. Contents of some components in siliceous fly ash from co-combustion, namely Na_2O_e , MgO , SO_3 , CaO and P_2O_5 may exceed admissible requirements specified in the standard PN-EN 450-1.
2. The highest strength after 2 and 7 days of hardening had cement with the addition of fly ash 3 and with 1B, with the highest assessed rate of co-combusted biomass.
3. As it should be expected setting time became longer with the addition of fly ash, however, in the case of fly ash Portland cement the effect is the highest with fly ash 1B addition. The same relation is maintained in the case of pozzolanic cements which probably is caused by the highest fineness of this fly ash.

3. J. Pachowski - „Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym”, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1976.
4. A. Garbacik, J. Ruczyński, M. Sobczyk. Ocena jakości krzemionkowych popiołów lotnych z procesów z równoczesnego spalania do produkcji cementu i betonu, str. 125-134, Konferencja Dni Betonu 2010.
5. J. Ruczyński, M. Sobczyk. Wpływ strat prażenia popiołu lotnego na własności zapraw i zaczynów cementowych. Raport techniczny Lafarge Cement, Sierpień 2009.
6. J. Ruczyński, M. Sobczyk. Mapping krajowych popiołów lotnych krzemionkowych V. Raport techniczny Lafarge Cement, Luty 2010.
7. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
8. A. Garbacik, T. Baran, W. Drożdż. M. Sobczyk. Popioły lotne krzemionkowe z procesów z równoczesnego spalania – tendencje zmian właściwości w aspekcie ich zastosowania jako składnika cementu i betonu. Konferencja Popioły z Energetyki, str. 281-297.
9. A. T. Lima, L. M. Ottosen, A. J. Pedersen, A. B. Ribeiro. Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and Bioenergy* **32**, 277-282 (2008).
10. J. Kalembkiewicz, U. Chmielarz. Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial waste. *Resources, Conservation and Recycling* **69**, 109-121 (2012).
11. R. Rajamma, R. J. Ball, L.A.C. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira. Characterization and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1049-1060 (2009).
12. A. Jaworek, T. Czech, A. T. Sobczyk, A. Krupa. Properties of biomass vs. Coal fly ashes deposited in electrostatic precipitator. *Journal of Electrostatics* **71**, 165-175 (2013).
13. K. Umamaheswaram. V. S. Batra. Physico-chemical characterization of Indian biomass ashes. *Fuel* **87**, 628-638 (2008).
14. K. Rajczyk, E. Giergiczny, A. Jarocka, A. Pawłowska, K. Płacheka. Wpływ zwiększonej ilości biomasy na jakość powstających popiołów lotnych. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, nr 11, str. 88-100, Warszawa-Opole 2012.
15. E. Tkaczewska, R. Mróz, G. Łój. Coal-biomass fly ashes for cement production of CEM II/A-V 42.5R, *Construction and Building Materials*, **28**, 633-639 (2012).
16. M. Wzorek, T. Baran, M. Ostrowski, Wpływ absorpcji popiołów ze spalania paliw wtórnych na proces klinkieryzacji oraz jakość cementowego klinkieru portlandzkiego. *Cement Wapno Beton*, **80**, 207-215 (2013).
17. Z. Giergiczny, A. Garbacik, M. Ostrowski, Aktywność pucolanowa i hydrauliczna wapiennych popiołów lotnych, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty*, **12**, 7-81 (2013).
18. M. Enders, Microanalytical characterization (AEM) of glassy spheres and anhydrite from a high- calcium lignite fly ash from Germany. *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1369-1377 (1995).
19. M. Enders, The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany, *Cem. Concr. Res.*, **26**, 243-251 (1996).

Normy

- PN-EN 197-1:2013, Cement. Część 1 : Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- PN-EN 450-1:2012, Popiół lotny do betonu. Część 1: definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- PN-EN 450-1:2006, Popiół lotny do betonu. Część 1: definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.