

**dr inż. Katarzyna Łaskawiec¹, dr inż. Piotr Gębarowski¹,
prof. ICiMB, dr inż. Genowefa Zapotoczna-Sytek¹, prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy²**

¹Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych - Centrum Badań Betonów CEBET, Warszawa

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

Zastosowanie popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych do produkcji betonów komórkowych

Applying of ashes from fluidized bed combustion boilers for the production of autoclaved aerated concrete

1. Wprowadzenie

Jednym z podstawowych elementów zrównoważonego rozwoju jest ochrona środowiska naturalnego. Bardzo ważne znaczenie ma wykorzystanie surowców wtórnych i stosowanie procesów technologicznych, przyjaznych dla środowiska. Zagospodarowanie popiołów lotnych, pochodzących ze spalania węgla w energetyce, stanowi poważne zagadnienie we wszystkich krajach, które oparły wytwarzanie energii na tym paliwie, a więc także w Polsce (1-4). W wyniku wieloletnich badań i doświadczeń produkcyjnych w Polsce i na świecie, wykorzystuje się masowo popioły lotne w przemyśle materiałów budowlanych. Dotychczasowe technologie wykorzystywania popiołów lotnych w przemyśle materiałów budowlanych dotyczyły w zasadzie popiołów powstających przy spalaniu węgla kamiennego lub brunatnego, w kotłach pyłowych. Przyjęty kierunek zmian w energetyce, polegający na wprowadzaniu różnych metod odsiarczania spalin, i spalania węgla oraz pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych, spowodował konieczność podjęcia prac badawczych nad możliwością wykorzystania popiołów lotnych z palenisk fluidalnych oraz zawierających produkty odsiarczania spalin do wytwarzania materiałów budowlanych (5, 6). Badania te obejmują także popioły powstające z równoczesnego spalania węgla i biomasy. W Polsce wypad popiołów z kotłów fluidalnych systematycznie wzrasta i wynosi obecnie około 2 miliony ton rocznie.

Polskie doświadczenia wykazały, że jedną z najkorzystniejszych metod zagospodarowania popiołów lotnych jest ich wykorzystanie do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK). W tej technologii krzemionkowe popioły lotne mogą stanowić 70% składników surowcowych. Technologie wytwarzania betonu komórkowego charakteryzują się małym zużyciem surowców oraz energii w stosunku do technologii wytwarzania innych materiałów budowlanych. Wynika to z małej gęstości betonu oraz odpowiednio prowadzonego procesu. Jest to proces nie związany z powstawaniem odpadów, przyjazny dla środowiska (2, 7).

1. Introduction

One of basic issues of the sustainable development is the protection of the natural environment. Very important is the waste recycling and the introducing of green technological processes. The use of fly ashes, from coal combustion in power plants presents a very important problem in all countries, and also in Poland in which the energy production is based on this fuel (1-4). As a result of long-term experiments and production experience in Poland and in the world, huge quantity of fly ashes are used in the industry of building materials. The current technologies using fly ashes in the industry of building materials are based in principle on fly ash from the combustion of hard coal and lignite in traditional pulverized-fuel boilers. The new trends in power industry, implementing various methods of coal combustion and flue gases desulphurization, and using for the energy production of renewable sources, caused the necessity of research on the possibility of using fly ash from fluidized bed combustion boilers and with gas desulphurization products in the building materials industry (5, 6). This studies are embracing also the fly ash from the co-combustion of coal and biomass. In Poland the fly ashes from fluidized bed combustion boilers are systematically increasing and currently reached 2 million tons yearly.

Polish experience showed that one of the best methods of the fly ashes management is to use them for the production of autoclaved aerated concrete (AAC). In this technology the siliceous fly ash share can achieve 70% of raw mix components. Production of AAC consumes typically low quantity of raw materials and energy, on comparison with others building materials production. It results from the low concrete density and the appropriate process conduction. It is waste-less, environmentally friendly process (2, 7).

The totally different conditions, in which fly ashes are formed in combustion processes, particularly the ones from the fluidized bed combustion boilers (at the temperature of 850°C; while the combustion of fuels in the traditional pulverized-fuel boilers give

Odmienność warunków, w jakich powstają popioły lotne w nowych procesach spalania, a szczególnie popioły z kotłów fluidalnych (w temperaturze około 850°C; podczas gdy spalanie paliw w tradycyjnych kotłach pyłowych przebiega w temperaturach 1200-1400°C), prowadzi do otrzymywania popiołów o innym składzie chemicznym i fazowym (8-10).

Powstający w tych warunkach popiół lotny, zawiera w swoim składzie fazowym bardzo aktywne chemicznie składniki jakimi są bezpostaciowe pozostałości po dehydroksylacji minerałów ilastych, wolne wapno i anhydryt, a obok tego nieprzereagowany sorbent (CaCO_3). Natomiast nie występuje szkło glinowo-krzemionkowe, jak to ma miejsce w tradycyjnym popiele lotnym. Prowadzone badania wykazały, że rozłożone minerały ilaste to w dużym stopniu metakaolinit (8-12). Ukazało się wiele prac na temat hydratacji metakaolinitu w mieszaninie z wodorotlenkiem wapnia oraz gipsu i anhydrytu przebiegającej w warunkach naturalnych (11, 12). Natomiast jest niewiele prac z zakresu hydratacji przebiegającej w warunkach hydrotermalnych (13).

W technologii autoklawizowanego betonu komórkowego z zastosowaniem popiołów fluidalnych będą więc uczestniczyć w budowie mikrostruktury zupełnie inne składniki fazowe.

Przeprowadzone przez autorów prace doświadczalne dotyczą zbadania, w jakim stopniu w technologii ABK można zastąpić tradycyjne popioły popiołami fluidalnymi z węgla kamiennego oraz czy można w związku z tym zmniejszyć zawartość wapna i gipsu w mieszance betonowej. Ze względu na większą aktywność pucolanową metakaolinitu od szkła glinowo-krzemionkowego oraz inny skład fazowy popiołów fluidalnych, należy spodziewać się zmiany składu fazowego betonu komórkowego polegającej na zwiększeniu zawartości C-S-H, tobermorytu ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$) oraz hydrogranatów ($\text{C}_x\text{A}_y\text{S}_m\text{H}_n$) (14, 15). Fazy te wpływają korzystnie na wytrzymałość, skurcz i mrozoodporność betonu komórkowego. Hydrogranaty w mniejszym stopniu wpływają na wytrzymałość, a korzystniej na skurcz (14). Należy również spodziewać się powstawania karboglinianu wapniowego $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (15, 16) oraz scawtytu $\text{Ca}_7[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14, 17), które powinny korzystniej zmienić właściwości betonu.

Dotychczasowe badania przydatności popiołów fluidalnych dotyczyły przede wszystkim betonów zwykłych, w przypadku których mamy do czynienia z innym składem mieszanki, a przede wszystkim z innymi warunkami dojrzewania (5, 6, 20). Są tylko pojedyncze publikacje z zakresu stosowania popiołów fluidalnych w technologii ABK (8, 18, 19).

2. Właściwości badanych popiołów

Zakres badań popiołów obejmował:

- skład chemiczny, stopień rozdrobnienia, wodożądność oraz właściwości pucolanowe. Oznaczenie właściwości pucolanowych wykonano według ASTM C379-65 oraz PN-EN 196-1:2006

temperature in the range 1200-1400°C. This causes the totally different chemical and phase composition of the ashes (8-10).

This fly ash contains a considerable amount of amorphous phases which are the dehydroxylated clay minerals, free lime, anhydrite, and CaCO_3 from non reacted sorbent. The studies showed, that decomposed clay minerals are composed of metakaoline (8-12). Many works were devoted to the hydration of metakaoline in the mixture with calcium hydroxide, gypsum and anhydrite in natural conditions (11, 12). However, there are few works concerning the hydration in hydrothermal conditions (13).

In the technology of AAC the fly ash from fluidized bed combustion boiler with introduction the totally different phase components which will participate in the formation of microstructure of autoclaved aerated concrete.

The main goal of the studies presented in the article is the determination of the content of fluidized bed ash of hard coal combustion which can replace the traditional ones in the AAC technology, simultaneously to which extend it is possible to reduce the amount of added lime and gypsum to the concrete blend. Due to the increased pozzolanic activity of metakaoline in comparison with glass it is expected that the use of fly ash from fluidized bed combustion will result in higher C-S-H, tobermorite ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5.5}$) content and hydrogarnet ($\text{C}_x\text{A}_y\text{S}_m\text{H}_n$) content (14, 15). These phases influence advantageously on strength, shrinkage and the frost resistance of AAC. Hydrogarnets has the lower influence on strength, but higher on shrinkage (14). Formation of calcium carbonate in the mix may result in formation of crystalline aluminat $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (15, 16) as well as scawtite ($\text{Ca}_7[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (14, 17), which should more favourably influence on AAC properties.

The current research on the usefulness of fluidized bed ash above all concerned concrete, in the case of which composition the mix and chiefly the conditions of curing are totally different (5, 6, 20). Only limited papers devoted to fluidized bed boiler ashes used in AAC can be found (8, 18, 19).

2. Properties of the ash

The following properties of fly ash were examined:

- chemical composition and pozzolanic activity according to ASTM C379-65T and PN-EN 196-1:2006 as well as water demand,
- microstructure and grain morphology (SEM – observations),
- phase composition (X-ray diffraction).

The chemical composition is presented in Table 1. The samples were taken in the following schedule:

- three months at the rate: one sample per week,
- one week at the rate: one sample per day,
- twenty-four hours at the rate: one sample per hour.

- badania składu fazowego obejmujące:
 - mikrostrukturę i morfologię ziarn (obserwacje w mikroskopie skaningowym SEM),
 - skład mineralny (badania metodą analizy rentgenowskiej).

Ze względu na to, że popioły fluidalne mogą wykazywać większą zmienność składu chemicznego, a także innych właściwości, próbki pobierano według następującego harmonogramu:

- przez okres trzech miesięcy, z częstotliwością jedna próbka tygodniowo,
- przez okres jednego tygodnia (jedna próbka dziennie),
- przez okres jednej doby (co dwie godziny).

Skład chemiczny tak uzyskanych próbek przedstawiono w tablicy 1.

Zakres zmian zawartości wybranych składników w próbkach popiołu fluidalnego z węgla kamiennego, pobieranych przez okres trzech miesięcy pokazano w formie histogramu na rysunku 1.

Wahania składu chemicznego popiołów fluidalnych dotyczą w głównej mierze strat prażenia, CaO (w tym wolnego CaO) i SO₃. Dużą zmienność wykazują także niektóre składniki, których zawartość jest mała, a więc nie będą miały dużego wpływu na właściwości. Głównymi składnikami są związki krzemu (zawartość SiO₂) oraz glinu (zawartość Al₂O₃), a ich zmienność wynosi odpowiednio 24% i 19%. Mało zmienia się także aktywność pucolanowa.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW FLUIDALNYCH, W %

CHEMICAL COMPOSITION OF FLUIDIZED BED ASHES, IN%

Składnik Component	Rodzaj popiołów / Kind of ash	
	Popiół fluidalny z elektrofiltru Fluidized bed boiler ash	Popiół krzemionkowy* Siliceous fly ash*
Straty prażenia / Loss on ignition	8,84-14,67	4,40
SiO ₂	32,52-40,81	51,82
Al ₂ O ₃	15,50-20,77	27,48
Fe ₂ O ₃	3,27-7,50	5,79
CaO _c	9,08-21,80	2,96
MgO	1,31-3,52	2,04
SO ₃	4,80-11,08	0,65
Na ₂ O	0,57-0,98	1,60
K ₂ O	0,99-2,07	3,01
CaO _w	0,76-7,06	0,25
Wodożądność/Water demand	40,00-98,00	34,00
Rozdrobnienie (przeпад przez sito 63 μm) Sieve analysis (passing #0.063)	64,45-100,00	94,70
Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach wg PN-EN 196-1:2006 Index of pozzolanic activity after 28 days acc. PN-EN 196-1:2006	90,00-110,00	95,60

* Próbkę o przeciętnym składzie, jednak o nieco większej zawartości glinu

* High alumina ash

For monitoring of the range of chemical composition, change of samples collected during three months are shown in Fig. 1.

Chemical composition of fluidized bed ash is presented in Table 1.

The changes of chemical composition of fluidized bed fly ash samples from hard coal are presented in Fig.1.

Chemical analysis of fluidized bed fly ashes have shown that the main changes concern mainly loss of ignition, CaO and SO₃. However, the content of main components, presented as oxides, i.e. SiO₂ and Al₂O₃ is relatively stable. It can be assumed that also the pozzolanic properties of this fly ash will change relatively in small ranges.

3. Production of AAC with fluidized bed boiler fly ash

The possibility of using fluidized bed fly ash from hard coal combustion for AAC production was examined in the Research Centre of Concrete CEBET of the Institute of Ceramics and Building Materials. In these tests two Polish technologies: Unipol and PGS were used. The concrete mix has the following composition:

- binder – quick lime (PGS) or quick lime and cement (Unipol), ground with gypsum and with a part of fly ash,
- aggregate – not ground fly ash.

3.1. Properties of raw materials

3.1.1. Fly ashes

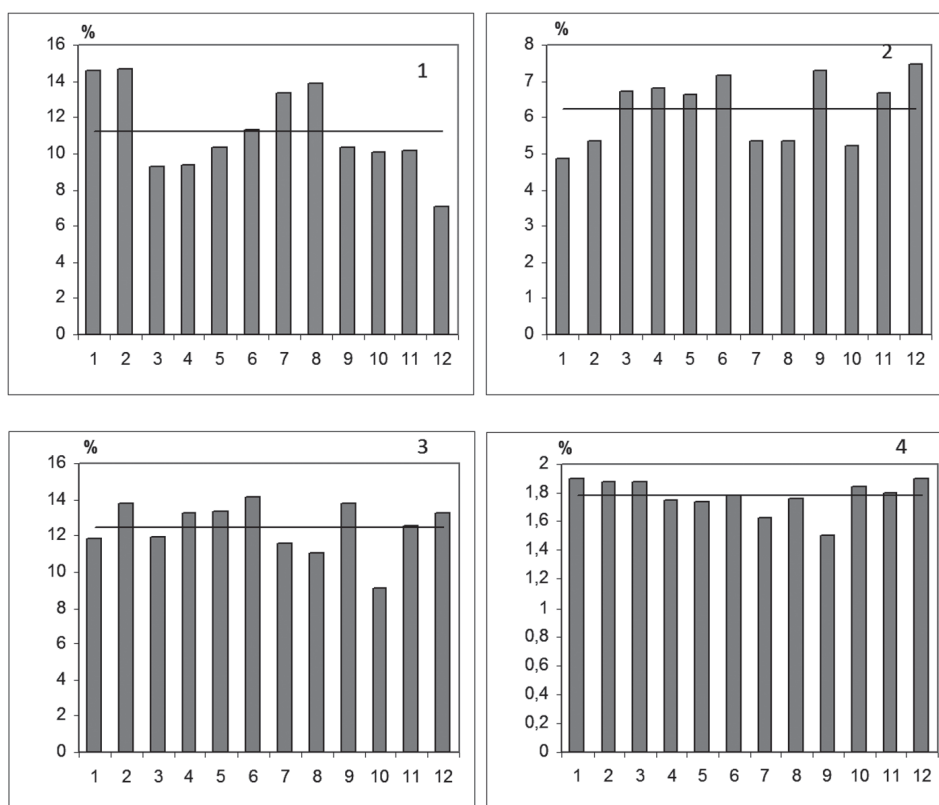
In the technological tests of AAC production except of fluidized bed fly ash from hard coal combustion with simultaneous flue gases desulphurization, also the traditional siliceous fly ash was used. Their properties are given in Tables 2-4. The fluidized bed ash before using in technological tests, were homogenized in the mixer.

Chemical composition

The main differences of chemical composition between fluidized bed boiler fly ash and siliceous fly ash concern the content of CaO_c, CaO_f and SO₃. However, the difference in loss of ignition is due to CaCO₃ from unreacted and SO₃ from reacted sorbent. The content of unburnt coal is in the range of 1-2%.

Pozzolanic activity

The results of fly ash pozzolanic activity, according to ASTM C379-65T are presented in Table 3.



Rys. 1. Wahania zawartości kilku składników w próbkach popiołów pobieranych przez okres jednego tygodnia: 1) straty prażenia; 2) SO₃; 3) CaO 4) wolny CaO_w. Liniją zaznaczono wartość średnią

Fig. 1. The histograms of the chemical composition changes of the fluidized bed fly ash specimens sampled one week: 1) loss of ignition; 2) sulphate as SO₃; 3) calcium as CaO and 4) free calcium CaO_w. The straight line presents the average content

3. Wytwarzanie ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych

Doświadczalną produkcję ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych przeprowadzono w halach doświadczalnych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych-Centrum Badań Betonów CEBET w Warszawie. Wytwarzano beton według dwóch polskich technologii Unipol i PGS, w których zmieniało się spoiwo:

- spoiwem była wspólnie zmielona część popiołów z wapnem, cementem oraz gipsem (Unipol) lub nie dodawano cementu a tylko wapno i gips (PGS)
- kruszywo stanowiły niemielone popioły lotne

3.1. Charakterystyka surowców stosowanych do prób technologicznych

3.1.1. Popioły lotne

W próbach technologicznych stosowano dwa rodzaje popiołów: popioły lotne fluidalne oraz krzemionkowe popioły lotne; oba rodzaje popiołów pobrano z elektrofiltrów. Ich właściwości podano w tablicach 2–4. Popioły fluidalne przed zastosowaniem do prób uśredniono na sucho w mieszalniku.

Skład chemiczny

Jak z powyższych danych wynika zasadnicze różnice w składzie obu rodzajów popiołów dotyczą zawartości CaO_{całk} i CaO_w oraz

Fluidized bed fly ash has higher pozzolanic activity than siliceous fly ash, even that, the first has lower SiO₂ content (Table 2) – but more reactive SiO₂ and Al₂O₃ (Table 3). It is due to the content of amorphous phase from clay minerals decomposition (13).

Physical properties

Water demand, fineness and density of fly ashes were determined and the results are presented in Table 4.

Fluidized bed ash has higher grindability even that it contains more coarse grains, because of lower hardness. However, high open porosity of the ash grains (Fig.2) is increasing the water demand, in comparison to siliceous fly ash.

Phase composition

Based on the DTA results the semiquantitative content of two phases in fluidized bed fly ash was determined: CaSO₄ II – 11 % and CaCO₃ – 8 %

The remaining components are amorphous relic of dehydroxylated clay minerals which content is approximately 60%. In the case of siliceous fly ash by fluidized bed fly ash replacement the correction of raw material composition of AAC i.e. lower addition of gypsum and lime is required.

To produce AAC, except of fluidized ash (about the given characterization): ground burnt lime, cement, sulphate raw material,

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW, %

CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH, %

Składnik Component	Rodzaj popiołów / Kind of fly ash	
	Popiół fluidalny Fluidized bed fly ash	Popiół krzemionkowy Siliceous fly ash
Straty prażenia / Loss of ignition	7,07	4,40
SiO ₂	33,64	51,82
Al ₂ O ₃	19,07	27,48
Fe ₂ O ₃	5,57	5,79
CaO _c	13,08	2,96
MgO	2,73	2,04
SO ₃	6,49	0,65
Na ₂ O	0,98	1,60
K ₂ O	2,07	3,01
CaO _w	4,20	0,25

SO₃. Natomiast różnice w stratach prażenia wynikają prawdopodobnie w dużej mierze z zawartości CaCO₃. Zawartość niespalonego węgla wynosi od 1 do 2%.

Właściwości pucolanowe

Właściwości pucolanowe popiołów określone według normy ASTM C379-65T przedstawiono w tablicy 3.

Popiół fluidalny z elektrofiltru ma znacznie lepsze właściwości pucolanowe od popiołu krzemionkowego, pomimo że ten ostatni posiada większą zawartość SiO₂ (tablica 2). Popiół fluidalny posiada bowiem więcej reaktywnego SiO₂ (tablica 3). Wynika to z zawartości amorficznych minerałów ilastych po dehydroksylacji, głównie metakaolinitu (13).

Właściwości fizyczne

Z właściwości fizycznych popiołów określono: wodozgodność, skład ziarnowy i gęstość. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 4.

Doświadczalnie stwierdzono, że popioły fluidalne ulegają łatwemu rozdrabnianiu w procesie mielenia, ze względu na niską twardość, co dodatkowo wpływa na ich aktywność chemiczną. Ziarna tych popiołów, ze względu na ich dużą porowatość otwartą, (rysunek 2) powodują wzrost wodozgodności w porównaniu do popiołów krzemionkowych.

Skład fazowy

W oparciu o badania DTA określono przybliżoną zawartość dwóch faz w popiołach fluidalnych: CaSO₄ II - 11 %, CaCO₃ - 8%.

Pozostałe składniki to głównie amorficzne relikty minerałów ilastych po dehydroksylacji, w ilości około 60%. W przypadku zastąpienia popiołów krzemionkowych popiołami fluidalnymi wystąpi konieczność odpowiedniej modyfikacji składu surowcowego ABK poprzez zmniejszenie dodatku gipsu i wapna.

powder of aluminum, surfactant and water must be used. Their requirements are the same like raw materials for the productions of AAC.

3.2. Experiments

The technological experiments started in laboratory and for concrete samples the moulds of 24x24x49 cm were used to test the mix properties. Then the AAC elements were produced in semi-technical scale in the moulds of 147x72x60 cm. The AAC of two densities 600 and 500 was designed containing different amount of fluidized bed fly ash (PF) and siliceous fly ash (PK). In the concrete siliceous fly ash were replaced with fluidized bed fly ash in amount 80 %, 60 %, 40 % and 20 %.

The tests showed, that, independently of the different share of fluidized bed boiler fly ash and siliceous fly ash, the technological parameters of the process are regular. However, the produced AAC after the autoclaved process, the strength of the product is decreasing with the increasing content of fluidized bed fly ash. On the basis of the AAC strength measurement it must be stated that the threshold value of the fluidized bed ash in the concrete mix cannot exceed 40% of the total ash content.

The technological tests of AAC production with fluidized bed fly ash covered also the possibility of quicklime and gypsum content reduction. The research has shown that in the concrete mix composition the quick lime content can be reduced from 10 to 20%, and gypsum from 60 even to 100%.

3.3. Properties of AAC

3.3.1. Physical properties

The physical properties of the AAC samples after autoclaving as well as their phase composition were tested. For the physical properties the methods according to the following standards were used: density PN-EN 772-13, strength PN-EN 771-1 (Table 5), shrinkage PN-EN 680, freeze-thaw resistance PN-EN 15304 and thermal conductivity PN ISO 8301 (Table 6).

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI PUCOLANOWE POPIOŁÓW, %

POZZOLANIC ACTIVITY OF FLY ASH ACCORDING TO ASTM C379-65T, %

Składnik Properties	Rodzaj popiołów z elektrofiltru / Type of fly ash	
	Popiół fluidalny Fluidized bed fly ash	Popiół krzemionkowy Siliceous fly ash
SiO ₂ akt/soluble	15,40	11,62
Al ₂ O ₃ akt/soluble	9,16	4,21
Fe ₂ O ₃ akt/soluble	0,00	0,00
Suma / Total	24,56	15,83

Do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego, oprócz popiołów o podanym składzie stosowano wapno palone mielone, cement, gips, proszek glinowy, środek powierzchniowo czynny oraz wodę. Odpowiadały one wymaganiom stosowanych do wytwarzania betonu komórkowego surowców.

3.2. Wykonanie odlewów

Próby technologiczne przeprowadzono najpierw w skali laboratoryjnej wykonując beton w formach o wymiarach 24x24x49 cm dla ustalenia prawidłowej rozlewności masy i wzrostów, a następnie w skali półtechnicznej, w formach o wymiarach 147x72x60 cm.

Zaprojektowano beton komórkowy o dwóch klasach gęstości 600 i 500, ze zmiennymi ilościami popiołów fluidalnych (PF) i krzemionkowych (PK). W składach betonu popioły krzemionkowe (PK) zastępowano popiołami fluidalnymi (PF) w ilości 80%, 60%, 40% i 20%.

Próby technologiczne wykazały, że niezależnie od różnych udziałów procentowych popiołów fluidalnych i krzemionkowych proces technologiczny przebiega prawidłowo. Badania betonu komórkowego po procesie autoklawizacji wykazały jednak, że w miarę wzrostu ilości popiołów fluidalnych maleje wytrzymałość betonu. Na podstawie badań wytrzymałości ABK, trzeba stwierdzić, że ilość popiołów fluidalnych nie powinna być większa od 40%, w ogólnej zawartości popiołów w składzie betonu.

W próbach technologicznych wytwarzania ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych sprawdzano także możliwość zmniejszenia wapna palonego i gipsu. Badania wykazały, że w składzie surowcowym ABK można zmniejszyć zawartość wapna o 10-20%, a gipsu od 60% nawet do 100%.

3.3. Właściwości ABK

3.3.1. Badanie właściwości fizycznych

Dla ABK po procesie autoklawizacji przeprowadzono badania własności fizycznych oraz badania składu fazowego.

Badania właściwości fizycznych przeprowadzono wg następujących norm: gęstość wg PN-EN 772-13, wytrzymałość na ściskanie wg PN-EN 771-1 (tablica 5), skurcz wg PN-EN 680, mrozoodporność wg PN-EN 15304, przewodnictwo cieplne wg PN ISO 8301 (tablica 6).

Przeprowadzono także dodatkowe badania właściwości ABK przy zastosowaniu w składzie surowcowym mieszaniny tylko popiołu krzemionkowego oraz 70% popiołu krzemionkowego i 30% popiołu fluidalnego. Właściwości uzyskanego ABK podane w tablicy 6.

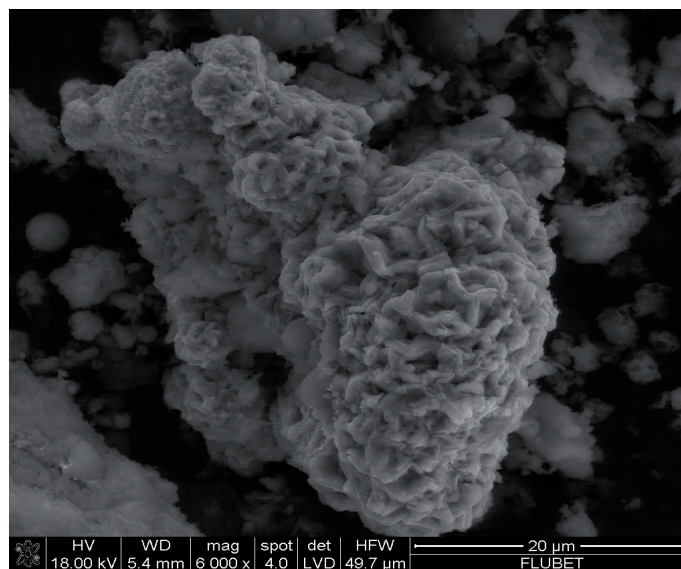
Właściwości obu ABK były podobne, przy czym nieco korzystniejsze, ze względu na mniejszy skurcz i współczynnik przewodzenia

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE POPIOŁÓW PHYSICAL PROPERTIES OF FLY ASH

Właściwości ¹ Property ¹	Jednostka Unit	Rodzaj surowca / Kind of fly ash	
		Popiół fluidalny Fluidized bed ash	Popiół krzemionkowy Siliceous ash
Przebieg przez sito # 0,063 mm Fineness; passing the sieve 63 μm	%	99,30	94,70
Wodożądność / Water demand	%	57,00	34,00
Gęstość / Density	g/cm ³	2,40	2,12

¹ Oznaczane według Instrukcji badań i oceny popiołów lotnych z węgla kamiennego stosowanych do produkcji betonu komórkowego. COBRPB „CEBET”, Warszawa 1987. / According to „CEBET” direction.



Rys. 2. Obraz mikroskopowy SEM popiołu fluidalnego

Rys. 2. Micrograph of fluidized bed ash

Tablica 5 / Table 5

SKŁADY MIESZANEK POPIOŁOWYCH I WŁAŚCIWOŚCI ABK

COMPOSITION OF THE MIXTURES WITH FLY ASH AND AAC PROPERTIES

Skład mieszanki popiołowej Composition of mix	Technologia Technology	Średnia gęstość Density kg/m ³	Średnia wytrzymałość Strength MPa
20%PF + 80%PK	UNIPOL	605	5,5
40%PF + 60%PK	UNIPOL	570	3,5
60%PF + 40%PK	UNIPOL	515	2,5
20%PF + 80%PK	PGS	540	3,5
40%PF + 60%PK	PGS	540	3,0
60%PF + 40%PK	PGS	500	2,2
80%PF + 20%PK	PGS	495	2,0
20%PF + 80%PK	UNIPOL	560	5,0
40%PF + 60%PK	UNIPOL	635	6,1
20%PF + 80%PK	PGS	525	3,2
40%PF + 60%PK	PGS	505	2,9
100%PK	UNIPOL	570	6,0
100%PK	PGS	563	3,7

nia ciepła λ , miał beton uzyskany z mieszaniny popiołów. Przy badaniu skurczu stwierdzono szybsze wysychanie betonu z mieszaniny popiołów.

Badania współczynnika λ ABK o różnym udziale popiołów fluidalnych wykazały, że popiół ten zmniejsza przewodzenie ciepła, gdy jego udział wzrasta.

Badanie reakcji na ogień ABK przeprowadzone według PN-EN ISO 1716 oraz PN-EN ISO 1182 betonu wykonanego z samych popiołów fluidalnych wykazało, że osiągnął on klasę A1, odpowiadającą najbezpieczniejszym niepalnym wyrobom.

3.3.2. Badanie składu fazowego

Badania rentgenowskie betonów wykazały, że w składzie fazowym nie występują większe różnice. Zgodnie z oczekiwaniem ze zmniejszeniem udziału popiołu krzemionkowego spadała intensywność refleksów mullitu i wzrastała zawartość anhydrytu. Natomiast wzrasta nieznacznie zawartość katoitu C_3AH_6 oraz scawtytu.

W badanych betonach komórkowych, o różnej zawartości popiołów fluidalnych w stosunku do popiołów krzemionkowych stwierdzono występowanie znacznej ilości C-S-H i tobermorytu. Wyraźnie wzrasta zawartość hydrogranatów w betonie komórkowym o większym udziale popiołów fluidalnych.

Badania rentgenowskie składu fazowego potwierdzono obserwacjami pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Stwierdzono występowanie znacznej ilości tobermorytu (rysunek 3) oraz hydrogranatu (rysunek 4).

Stwierdzono, że ABK mają mniejszą wytrzymałość przy zwiększeniu ilości popiołów fluidalnych, szczególnie gdy ich dodatek jest większy od 40%, w stosunku do popiołów krzemionkowych, co może być związane prawdopodobnie ze wzrostem udziału krystalicznych hydrogranatów.

Uzyskane wyniki z prób wytwarzania ABK w skali półtechnicznej były podstawą do rozpoczęcia, w wybranej wytwórni betonu komórkowego, produkcji ABK z zastosowaniem popiołów fluidalnych w skali przemysłowej (rysunek 5). Uzyskano beton komórkowy o gęstości w stanie suchym 580-600 kg/m^3 i wytrzymałości na ściskanie od 4,3 do 5,5 MPa.

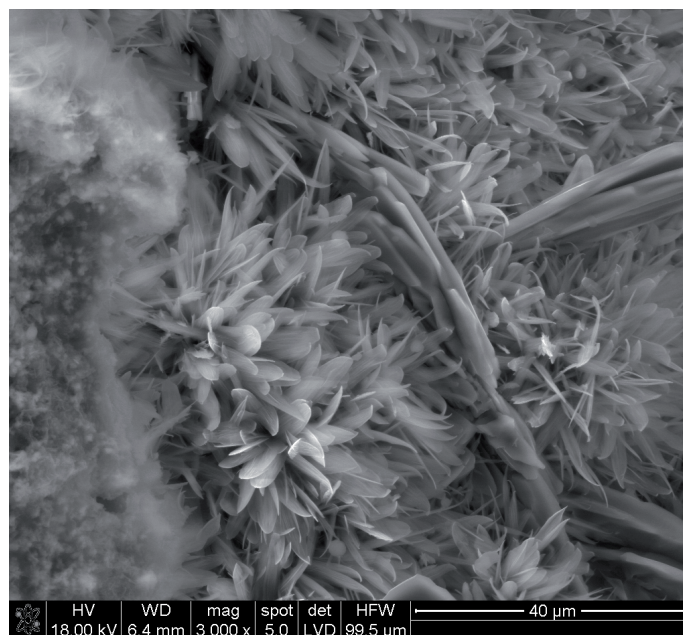
Dotychczasowy przebieg prób i uzyskane wstępne wyniki badań ABK wytwarzanego w skali przemysłowej potwierdziły możliwość

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI ABK WYTWORZONEGO Z POPIOŁU KRZEMIONKOWEGO ORAZ MIESZANINY 70% POPIOŁU KRZEMIONKOWEGO I 30% POPIOŁU FLUIDALNEGO

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF AAC PRODUCED FROM THE MIXTURE PK70+PF30 TO THE AAC FROM SILICEOUS FLY ASH ONLY

Właściwość ABK Property	Jednostka Unit	Mieszanina popiołów Mixture of fluidized bed fly ash with siliceous fly ash	Popiół krzemionkowy Siliceous fly ash
Gęstość Density	kg/m^3	590±10	580±10
Wytrzymałość Strength	MPa	3,80±0,1	3,70±0,1
Skurcz Shrinkage	mm/m	0,25±0,1	0,28±0,01
Mrozoodporność Resistance to freeze-thaw		0	0
- zmiana masy - change of mass	%		
- zmiana wytrzymałości - change of strength	%	6±1	6±1
Współczynnik przewodzenia ciepła λ Coefficient of thermal conductivity λ	W/mK	0,125±0,01	0,128±0,01

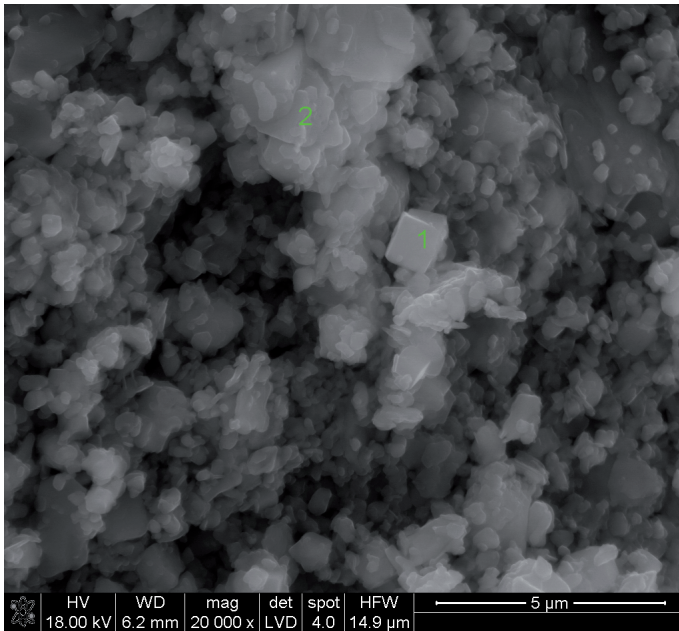


Rys. 3. Skupienie kryształów tobermorytu w cementowej matrycy ABK

Fig. 3. Aggregation of tobermorite crystals in cement matrix of AAC

The results of additional tests, using for AAC production 70% siliceous fly ash (PK) and 30% fluidized bed fly ash (PF), as well as one concrete mix with siliceous fly ash only are presented in Table 6.

The properties of both AAC were similar, however, somewhat better were the product of the two ashes mixture having lower shrinkage and coefficient of thermal conductivity. The examination of coefficient λ of AAC with different content of fluidized bed fly



Rys. 4. Hydrogranaty w próbce ABK i ich mikroanaliza

Fig. 4. Hydrogarnets in AAC sample with microanalysis

zmniejszenia w składzie surowcowym wapna oraz gipsu, bez pogorszenia właściwości gotowych wyrobów.

4. Podsumowanie

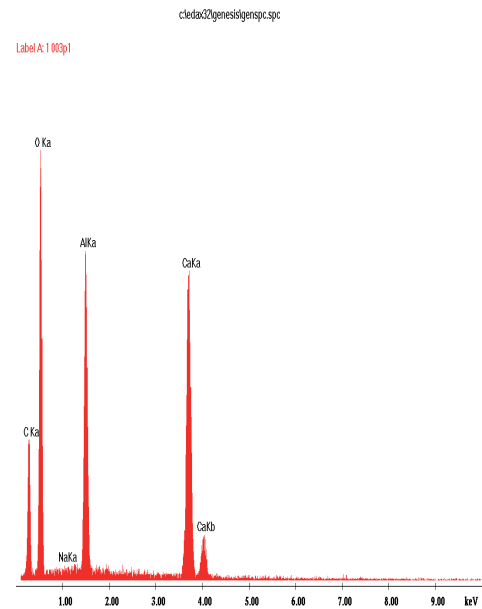
Dotychczas przeprowadzone badania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych z równoczesnym odsiarczaniem gazów w celu ich zastosowania do produkcji ABK pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

4.1. Popioły fluidalne mogą być stosowane do produkcji ABK, przy czym ilość tych popiołów nie powinna przekraczać 40% w stosunku do ogólnej ilości popiołów w składzie betonu.

4.2. Zastosowanie popiołów fluidalnych pozwala na zmniejszenie w składzie spoiwa zawartości wapna o 10-20% oraz gipsu od 60% nawet do 100% w składzie betonu komórkowego. Stopień zmniejszenia składników zależy od składu chemicznego popiołów fluidalnych.

4.3. Warunkiem efektywnego stosowania popiołów fluidalnych do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego jest ciągła kontrola jakości popiołu fluidalnego przed jego zastosowaniem do produkcji ABK.

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt badawczy rozwojowy nr R0401103 realizowany przez COBRPB CEBET (od 01.01.2011 r. – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych_Centrum Badań Betonów CEBET) oraz zespół Akademii Górniczo-Hutniczej.



Rys. 5. Blok masy betonu komórkowego wyprodukowany z zastosowaniem popiołów fluidalnych przed procesem krojenia

Fig. 5. Autoclaved aerated concrete produced with fluidized bed fly ash, before cutting process

ash has shown that this fly ash diminish the thermal conductivity, when its content is increasing. The fire resistant of AAC, produced from fluidized bed fly ash tested according to PN-EN ISO 1716 and PN-EN was class A1 i.e. the safest, non-flammable product.

3.3.2. Research of AAC phase composition

The XRD research of AAC has shown that there is no significant differences in their phase composition. According to expectation with the decreasing of the content of siliceous fly ash the intensity of mullite peaks was decreasing and the content of anhydrite was increasing. However, the content of $C_3A \cdot H_6$ and scawtite was slightly increasing. In the examined cellular concretes, with different share of fluidized bed fly ash in relation to siliceous fly ash the significant content of C-S-H and tobermorite was found. The content of

Literatura / References

1. G. Zapotoczna-Sytek, *AAC of fly ash in the strategy of sustainable development*, 4th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete Innovation and Development, p. 257, London 2005.
2. H. Jatymowicz, J. Siejko, G. Zapotoczna-Sytek, *Technologia autoklawizowanego betonu komórkowego*, Arkady, Warszawa 1980.
3. W. Kurdowski, *Chemia Cementu i Betonu*, Wyd. Polski Cement, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.
4. G. Zapotoczna-Sytek, *Przydatność popiołów lotnych z nowoczesnych palenisk przemysłowych do produkcji betonu komórkowego*, Praca doktorska, Politechnika Warszawska 1973.
5. J. Małolepszy, W. Brylicki, *The Hydraulic and Pozzolan Properties of Waste Products from Fluidized Black Coal Combustion in Circulation Atmospheric Boiler Turbine*, 14th Int. Baustofftagung IBAUSIL, p. 2043, Weimar 2000.
6. W. Roszczynialski, M. Gawlicki, W. Nocuń-Wczelik, *Production and Use of By-product Gypsum in the Construction Industry*, Waste Materials Used in Concrete Manufacturing (ed. S. Chandra) Noyes. Publications Westwood, p. 53, New Jersey 1997.
7. G. Zapotoczna-Sytek, J. Małolepszy, *Zrównoważony rozwój, a proces wytwarzania i stosowania elementów z betonu komórkowego*, Dni Betonu 2008, Tradycja i nowoczesność, s. 867, 13-15 października Wisła 2008.
8. K. Łaskawiec, J. Małolepszy, G. Zapotoczna-Sytek, *Wpływ popiołów fluidalnych na procesy fizykochemiczne zachodzące w spoiwie i mieszance autoklawizowanego betonu komórkowego*, s. 103, 53-cia Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB „KRYNICA 2007”.
9. W. Brylicki, Z. Giergiczyński, J. Małolepszy, *Kierunki wykorzystania odpadów powstających podczas odsiarczania gazów w procesie fluidalnego spalania paliw*, Międzynarodowe Sympozjum Gospodarka Mineral. Surow. i Odpad. Górnictwa i Energetyki, Kraków 1996.
10. N. Lysek, *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*, wyd. Opolwap 1997.
11. J. Małolepszy, Z. Pytel, *Silicates Industrielles*, **67**, 5/6, p. 51.
12. M. Frias, I. Cabrera, *C.C.R.*, **31**, p. 519 (2001).
13. K. Łaskawiec, J. Małolepszy, *The influence of mineral additives and alkalis on metakaolinite hydration in hydrothermal conditions*, XIII I.C.C.C. Madryt 2011.
14. W. Kurdowski, M. Pilch, 9th I.C.C.C. New Delhi, **4**, p.170, 1993.
15. P. S. Silva, F. P. Glasser, *Adv.CemRes.*, **4**, p.167, 1992.
16. V. S. Ramachandran, Zhang Chun-Mei, *Thermochimica Acta*, **106**, p. 273 (1986).
17. W. Brylicki, *Otrzymywanie materiałów budowlanych ze szlamu poekstrakcyjnego zawierającego ortokrzemian wapniowy*, Praca doktorska AGH, Kraków 1981.
18. M. Drąbik, S. Balkovic, M. Peteja, *Durability of autoclaved aerated concrete produced from fluidized fly ASH*, 5th International Conference Autoclaved Aerated Concrete, Securing a sustainable future, p. 433, Bydgoszcz 2011.
19. K. Łaskawiec, *Wpływ popiołów fluidalnych z węgla brunatnego na skład fazowy i właściwości betonu komórkowego*, Praca doktorska AGH, Kraków 2010.
20. A. M. Brandt *Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych*. Wyd.I.P.P.T. Warszawa 2010.

hydrogarnets were distinctly increasing in AAC with higher share of fluidized bed boiler ash.

However, AAC has shown lower strength with increasing fluidized bed ash content, particularly when its content is higher than 40% in relation to siliceous fly ash, which can be due probably with the increase of crystalline hydrogarnets.

The results of AAC production in the semi-industrial scale were the basis for the production of this concrete with fluidized fly ash in one factory.

AAC was produced with density in the dry state of 580-600 kg/m³ and with compressive strength from 4.3 to 5.5 MPa.

The current tests and preliminary results of AAC examination produced in industrial scale confirmed the possibility to reduce lime and gypsum content, in without worsen the properties of finished products.

4. Conclusions

The results of the examination of the fluidized bed fly ash use, containing desulphurisation products, for the production of AAC can be summarized as follows:

4.1. Fluidized bed fly ash from hard coal combustion can be used in AAC production, however, their content must be lower than 40% in relation to the total ash amount in concrete.

4.2. The use of fluidized fly ash gives the possibility to reduce the lime content in binder from 10% to 20% and gypsum from 60% even to 100% in AAC. The decrease of this components depends on chemical composition of fluidized bed ash.

4.3. The condition of successfully application of the fluidized bed boiler ash in the AAC production, is the continuous quality monitoring of this ash before its introduction to the technological process.

This research was financially supported by the Polish Ministry of Science and Education under Project No. R0401103.