

Badanie wpływu przetworzonych w procesie karbonatyzacji lotnych popiołów fluidalnych na własności wytrzymałościowe zaprawy cementowej

Study on the impact of fluidized bed ash processed by carbonation on mechanical properties of cement mortar

1. Wprowadzenie

Zainteresowanie kotłami fluidalnymi, zarówno atmosferycznymi cyrkulacyjnymi, jak i ciśnieniowymi, wzrasta ze względu na większą sprawność spalania, a także znacznie mniejszą emisję NO_x i SO_2 (1, 2). Kotły tego typu są szczególnie przydatne do spalania węgla niskiej jakości o dużej zawartości popiołu oraz siarki, które normalnie nie są spalane w kotłach pyłowych. W celu ograniczenia emisji dwutlenku siarki wymagany jest dodatek wapienia, i to w dużych ilościach, jeśli oczekuje się ograniczenia emisji SO_2 przekraczającej 90%. W porównaniu do kotłów pyłowych, w których temperatura spalania przekracza 1300°C , w cyrkulacyjnych kotłach fluidalnych temperatura spalania nie przekracza zwykle $850\text{--}1050^\circ\text{C}$. Z tego powodu popioły lotne powstające po spalaniu węgla w tych kotłach różnią się znacznie od popiołów z kotłów pyłowych.

Ziarna popiołów z kotłów pyłowych mają zwykle kulisty kształt oraz posiadają własności pucolanowe, dzięki zawartości w odpowiedniej ilości i proporcjach, tlenków: krzemu i glinu. Popioły te znajdują szerokie zastosowanie w produkcji cementu i betonu (3, 4). Ziarna popiołów z kotłów fluidalnych mają nieregularne kształty. Zawierają amorficzne składniki mineralne lub słabo wykryształizowane produkty całkowitej, lub częściowej dehydroksylacji substancji ilastej w łupkach stanowiących skałę płoną w złożach węgla oraz anhydryt jako produkt odsiarczania. Ponadto zawierają nieprzereagowany sorbent CaCO_3 [kalcyt] oraz wolne wapno i produkt jego hydratacji – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a także niespalony węgiel (5).

Zarówno różne rodzaje węgla jak i kotłów stosowanych w procesie produkcji energii elektrycznej prowadzą do powstawania różnych popiołów lotnych. Wyróżniamy zatem popioły: krzemionkowe, krzemionkowo-wapienne lub wapienne, o własnościach pucolanowych oraz jawnych bądź utajonych własnościach hydraulicznych. Ich stosowanie jako dodatku typu II musi być zgodne z normą PN-EN 450-1:2012 (6). Jeśli nie spełniają wymagań tej normy, to zgodnie z PN-EN 206:2014-04 (7) może być ustalana inna metoda na podstawie norm lub postanowień krajowych, ewentualnie na

1. Introduction

The interest in fluidized-bed boilers, both atmospheric circulating as well as pressurized, increases due to more efficient combustion and considerably lower emissions of NO_x and SO_2 (1, 2). Boilers of this type are particularly useful for combustion of low-quality coal with a high content of ash and sulphur, which normally are not allowed for combustion in pulverized coal boilers. To limit emissions of sulphur dioxide, the addition of limestone is required. If reduction of SO_2 emissions above 90% is expected, a large amount of limestone must be added. In comparison to pulverized coal boilers, where combustion temperature is above 1300°C , in circulating fluidized bed boilers combustion temperature usually does not exceed $850\text{--}1050^\circ\text{C}$. For this reason fly ash produced during combustion of coal in these boilers differs significantly.

Particles of fly ash from pulverized coal boilers, usually of spherical shape, have pozzolanic properties, due to the high content of silica and aluminium oxide. This fly ash has wide application in concrete (3, 4).

Fluidized bed combustion ashes are irregularly shaped. They contain amorphous material or weakly crystallized products of the total or partial dehydroxylation of clay minerals from shales being the main component in coal deposits and anhydrite as a product of desulfurization. Furthermore, unreacted sorbent CaCO_3 [calcite] and free lime, its hydration product - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as well and unburned carbon are present in this ash (5).

Both type of coal as well as type of boiler used in the production of electric energy lead to differences in the properties of fly ashes formed. Ashes can be divided into: siliceous, siliceous-calcareous or calcareous fly ash, with pozzolanic properties and explicit or latent hydraulic properties. Their use as an type II additive must be in accordance with the standard requirements in PN-EN 450-1:2012 (6). If this standard requirements are not met, according to PN-EN 206:2014-04 (7) another procedure can be established,

podstawie Europejskich Aprobát Technicznych ważnych w miejscu stosowania betonu. Dodatek typu II [rozumiany jako drobny materiał nieorganiczny, o własnościach pucolanowych i jawnych lub utajonych właściwościach hydraulicznych] nie powinien zawierać więcej niż 2,5% wolnego wapna. Jeśli zawartość wolnego wapna jest większa niż 1,0% mas., należy zbadać zgodność popiołu lotnego z wymaganiami dotyczącymi stałości objętości. Jednocześnie uważa się, że przy tej zawartości wymieniona wyżej norma jest spełniona. Wodożądność popiołu lotnego nie powinna być większa niż 95% wodożądności samego cementu porównawczego. Nie dotyczy to popiołów wapniowych, które mogą być uznane, jako mineralne dodatki do cementu i betonu pod warunkiem, że udział reaktywnego tlenku wapnia nie jest mniejszy niż 10% mas. Popiół lotny wapienny, zawierający pomiędzy 10% a 15% mas. reaktywnego tlenku wapnia, powinien zawierać nie mniej niż 25% mas. reaktywnego dwutlenku krzemu (8).

Zgodnie z kryteriami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady [WE] Nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 roku w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG, 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie [WE] nr 1907/2006 tlenek wapnia jest klasyfikowany, jako substancja posiadająca własności drażniące i oznaczona jako H315 i H318. Według projektu Decyzji Komisji Europejskiej zmieniającej Decyzję 2000/532/EC z dnia 3.05.2000 roku, gdy odpad zawiera jedną lub więcej substancji w ilościach przekraczających wymagania, które są klasyfikowane przez jedną z następujących kategorii zagrożenia i kodów przypisania zagrożenia – H314, H315, H318, H319 oraz gdy jedno lub więcej dopuszczalnych stężeń jest osiągnięte lub przekroczone, wtedy odpad ten musi być klasyfikowany, jako niebezpieczny, przy czym wartością graniczną do uznania, że ten odpad jest niebezpieczny, ze względu na własności drażniące, jest 1.0%. Oznacza to, że od wprowadzenia w kraju przepisów Decyzji Komisji Europejskiej zmieniającej Decyzję 2000/532/EC, odpady z kotłów fluidalnych zawierające więcej niż 1.0% wolnego wapna [a takich jest praktycznie 100%] będą musiały być klasyfikowane, jako odpady niebezpieczne.

Występowanie wolnego wapna w popiołach z kotłów fluidalnych jest związane z mechanizmem przebiegu procesu kalcynacji i odsiarczania. Może on występować w postaci ziaren wolnego wapna lub być związany w innych fazach (9). Występowanie wolnego wapna w popiołach fluidalnych jest jedną z istotniejszych cech ograniczających powszechne wykorzystanie popiołów fluidalnych, jako dodatków do cementu. Decyduje o tym stosunkowo duża zawartość wolnego wapna oraz siarczanów wapnia – dwóch ważnych składników wpływających na własności zaprawy cementowej. Popioły z kotłów fluidalnych nie są klasyfikowane, jako dodatki ASTM klasy F lub C (10).

Od dłuższego czasu wiele badań poświęca się wyeliminowaniu wspomnianego wcześniej ograniczenia związanego z zawartością wolnego wapna, przy czym główny kierunek to hydratacja wolnego wapna do wodorotlenku (11). W popiołach fluidalnych występuje również siarczan wapnia, a także nieprzereagowany wapień. Jeden

based on standards or national provisions based on European Technical Approvals, valid in site of concrete application.

Type II additive, which is understood as an inorganic material with pozzolanic properties and explicit or latent hydraulic properties, must not contain more than 2.5% of free lime. If the content of free lime is higher than 1.0% by mass, fly ash must be examined for the compatibility with the requirements for volume stability. Simultaneously, it is considered that with above-mentioned content standard is met. Water demand of fly ash must not be greater than 95% of water demand of reference cement. This does not apply to the calcareous fly ash, which can be considered as mineral additive for cement and concrete, only if the reactive part of the calcium oxide should not be less than 10% by mass. Calcareous fly ash, containing between 10% and 15% by mass of reactive calcium oxide, should contain not less than 25% by mass of the reactive silica (8).

According to the criteria of the Regulation [EC] No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council dated December 16th 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC and amending Regulation [EC] No 1907/2006 calcium oxide is classified as a substance possessing dangerous properties and designated as H315 and H318. According to the draft Commission Decision 2000/532/EC replacing Decision dated May 3rd 2000, when the waste contains one or more substances in amounts above the limit, which are classified by one of the following danger categories and codes – H314, H315, H318, H319 and when one or more of the allowable concentrations are reached or exceeded, then the waste must be classified as hazardous. The limit to classify the waste as hazardous, due to the irritating properties is 1.0%. This means that starting from the moment of applicability the national regulations from Commission Decision amending Decision 2000/532/EC, waste from fluidized bed boiler containing more than 1.0% by mass of unbound lime CaO_i [it covers practically 100% of fluidal fly ashes produced], they will have to be classified as hazardous waste.

The presence of lime in ashes from fluidized bed combustion is related to the mechanism of calcination and desulfurization process. It may be present as individual particles or be incorporated into phases present in ash (9). The existence of free lime in a fluidized bed ash is one of the most important features limiting the widespread use of fluidized ashes, as an additive to cement. Relatively high content of free lime and calcium sulphate – two important components, significantly affects the properties of cement mortar. Fly ashes from fluidal bed combustion are not classified as ASTM additives F or C class (10).

For quite some time, many studies have been devoted to elimination aforementioned limit for content of free lime, wherein main thrust is hydration of free lime to calcium hydroxide (11).

It is well known, that in ashes from fluidized bed combustion contains calcium sulphate and unreacted limestone. Both com-

i drugi składnik także wpływa na własności zaczynu cementowego, czas wiązania, jak i wytrzymałość. To zainteresowanie, szczególnie w Europie wiązało się między innymi z tym, że zastosowanie wapienia jako wypełniacza jest korzystne zarówno pod względem technicznym, ekonomicznym jak i ekologicznym (12). Węglan wapnia jest ważnym i aktywnym składnikiem wpływającym na proces wiązania zaprawy cementowej. Ogólnie dodatek gipsu powoduje opóźnienie hydratacji fazy C_3A w wyniku utworzenia warstewki ettringitu na powierzchni glinianu trójwapieniowego. Poza ettringitem, w zaczynie powstają dwie inne ważne fazy uwodnionych glinianów wapnia: monosiarczan oraz C_4AH_{13} . Dodatkowo obecność węgla wapnia powoduje powstawanie uwodnionych karboglinianów wapnia, które są trwalsze niż fazy zawierające aniony wodorotlenowe, czy siarczanowe. Zagadnienia te są szczegółowo opisane w literaturze (13, 14). Podsumowując wpływ węgla wapnia na własności zaczynów można go sprowadzić do następujących mechanizmów: działa jako mikro-wypełniacz poprzez wypełnienie wolnych objętości między ziarnami cementu, wywiera wpływ epitaksjalny na krystalizację składników twardniejącego betonu oraz poprzez tworzenie uwodnionych węglanoglinianów. Należy również wziąć pod uwagę, że jest korzystny stosunek, przy którym pełni on również rolę regulatora wiązania, przy określonej zawartości gipsu (15).

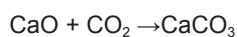
Powyższe rozważania prowadzą do kilku ważnych konkluzji dotyczących zwiększenia stosowania lotnych popiołów fluidalnych jako dodatku do cementu i betonu, a mianowicie:

- potrzebne jest zmniejszenie zawartości wolnego wapna, poniżej 1%,
- w przyszłości do zmniejszenia zawartości wolnego wapna można będzie wykorzystać dwutlenek węgla z procesu sekwestracji,
- wzrost zawartości węgla wapnia mógłby uczynić z niego zarówno wypełniacz jak i aktywny dodatek do cementu,
- w tych krajach gdzie stopniowo następuje zamiana spalania w kotłach pyłowych na kotły fluidalne występują problemy z zagospodarowaniem rosnącej ilości tego typu odpadów, co powoduje problemy ekonomiczne i środowiskowe.

Biorąc pod uwagę powyższe podjęto próbę powtórnego przekształcenia wolnego wapna występującego w LPF, i będącego wynikiem kalcynacji węgla wapnia stosowanego do procesu odsiarczania spalin bezpośrednio w kotle fluidalnym, do węgla wykorzystując do tego celu gazowy dwutlenek węgla.

Założono, że proces karbonatyzacji przebiega według następujących po sobie reakcji:

- odwrotną do procesu kalcynacji jest pierwotna reakcja powstawania węgla wapnia z połączenia tlenku wapnia z dwutlenkiem węgla:



- reakcja ta zwykle poprzedzona jest reakcją tlenku wapnia z wodą - woda zmniejsza energię aktywacji powierzchni wskutek czego zachodzi ona szybko:

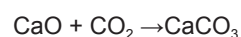
pounds, affect setting time and strength of cement paste. This interest, particularly in Europe, results from the fact, that the use of limestone as a filler is beneficial technically, economically and ecologically (12). Calcium carbonate is an important and active component affecting the cement hydration process. In general, gypsum addition results in retardation of C_3A hydration due to formation of ettringite layer on this aluminate phase surface. Except ettringite there is two main calcium aluminate hydrates, which are formed in hydrated cement paste namely monosulphate and C_4AH_{13} phases. Additionally the limestone addition to cement results in the carboaluminate hydrates formation, which are more stable than those containing hydroxyl or sulphate ions. This subject is described in details in literature (13, 14). Summarizing influence of calcium carbonate on cement paste properties one can distinct following mechanisms: it acts as a micro filler which fills spaces between cement grains and can play a role of epitaxial substrate for hydration products crystallization, mainly the carboaluminate hydrates. It should also be taken into consideration that there is an optimum ratio, for which calcium carbonate can also act as setting regulator if specific content of gypsum is present (15).

These considerations lead to several important conclusions on increasing use of fluidized bed combustion ash as an additive for cement and concrete, namely:

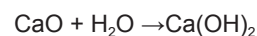
- it is necessary to reduce free lime content to less than 1%,
- in the future, to reduce the content of free lime carbon dioxide from the sequestration process can be used,
- increase in calcium carbonate content could make it an active additive for cement and as filler,
- in countries where there combustion in pulverized coal boilers is progressively replaced by fluidized bed combustion, there are problems with the management of the growing amount of this type of waste causing economic and environmental problems.

Taking into account the above conclusions an attempt to re-convert free lime present in the fluidized bed combustion ash [LPF] and resulting from the calcination of calcium carbonate used in the process of flue gas desulfurization, directly in the fluidized bed combustion, to calcium carbonate by using carbon dioxide gas. It was assumed that the carbonation process takes place by successive reactions:

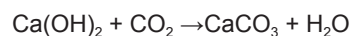
- the inverse of the calcination process, is reaction of formation of calcium carbonate from calcium oxide with carbon dioxide:



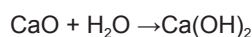
- this reaction usually is preceded by the reaction of calcium oxide with water - water reduces the surface activation energy, as result of which reaction takes place quickly:



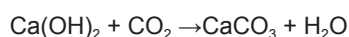
and next:



The probable mechanism of the process is as follows: water activates particles of free lime and at high pH values [in solution at the



a następnie:



Prawdopodobny mechanizm procesu jest następujący: obecna w układzie woda aktywuje cząstki wolnego wapna i przy wysokich wartościach pH [w roztworze na powierzchni cząstek jest wysokie stężenie jonów wodorotlenowych], szybkość tworzenia jonów wodorowęglanowych jest duża, poprzez bezpośrednią reakcję CO_2 z jonami OH^- , a następnie w przesyconym roztworze wydziela się węglan wapnia. Dla zawiesin wodorotlenku wapnia szybkość tego procesu w temperaturze 25°C wynosi $8.103 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (16, 17).

W oparciu o powyższe studia literaturowe oraz wcześniejsze doświadczenia (18) za cel badań przyjęto sprawdzenie czy przetworzone w procesie karbonatacji lotne popioły fluidalne [LPF_l] mogą stanowić dodatek do zaprawy cementowej i jak będzie to wpływać na wytrzymałość betonu.

2. Materiały i metody badań

Do badań użyto lotny popiół fluidalny pochodzący z bloku z cyrkulacyjnym kotłem fluidalnym na parametry nadkrytyczne o mocy 460 MW, zainstalowany w Elektrowni Łagisza. W oparciu o wykonywane systematycznie [co miesiąc] w okresie od 2012 do 2014 roku badania właściwości fizykochemicznych popiołów obliczono wartości średnie wolnego wapna, siarczanu wapnia i węglanu wapnia, które przedstawiono w tablicy 1. Pobrano próbki popiołu, których skład przedstawiono w tablicy 2.

Wytypowany do badań popiół fluidalny zawiera 5,48% masowych wolnego wapna. Zawartość wilgoci wynosi 0,07%, a gęstość właściwa materiału to $2,65 \text{ g/cm}^3$.

Jako związek reaktywny użyto techniczny dwutlenek węgla. W przyszłości przewiduje się zastosowanie reagenta o stężeniu takim, jakie jest otrzymywane w pilotowej instalacji do sekwestracji dwutlenku węgla to jest około 60% obj. (19). Skuteczność działania dwutlenku węgla o takim stężeniu została potwierdzona w badaniach opisanych w (18).

Proces karbonatacji popiołu prowadzono w reaktorze obrotowym o pojemności 15 dm^3 , w którym umieszczono próbkę LPF o masie 1000 g i dodano wody do 5%, spełniającej rolę stymulatora procesu [rysunek 1]. Reaktor obracano wokół osi ze stałą prędkością wynoszącą $26 \text{ obr}\cdot\text{min}^{-1}$, za pośrednictwem napędu elektrycznego o mocy 0,55 kW. Strumień objętości dwutlenku węgla dostarczano w sposób ciągły i ustalony [w trakcie pracy] do przestrzeni reakcyjnej rektora bezpośrednio z butli. Opcjonalnie w bębnie reaktora umieszczano sferyczny materiał ścierny wspomagający odnawianie powierzchni rozwinięcia poszczególnych frakcji ziaren odpadu w trakcie procesu. Reaktor uruchamiano w cyklach: 8 godzin pracy i 16 godzin przerwy. Po każdym 8 godzinach pracy reaktora w przetwarzanym odpadzie oznaczano zawartość wolnego wapna metodą glikolową w oparciu o normę

surface of the particles hydroxide ions concentration is very high], the rate of formation of bicarbonate ions is high, by direct reaction of CO_2 with OH^- ions and from supersaturated solution, calcium carbonate is precipitating. For the calcium hydroxide slurry rate of this process at a temperature of 25°C is $8.103 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (16, 17).

Based on the above literature studies and previous experience (18) the experiment was planned to check whether LPF transformed in the carbonation process, can be used as an additive for cement mortars and how it will affect the strength of these mortars.

2. Materials and methods

Fluidized bed combustion ash from the circulating fluidized bed boiler with a power output of 460 MW installed in the Łagisza Power Plant was used. Based on the systematically [every month] made control, physicochemical properties of the ashes tests, average values of free lime, calcium sulphate and calcium carbonate were calculated for the period from 2012 until 2014 [table 1]. Chemical composition of ashes are shown in Table 2.

Fluidized bed combustion ash selected for present investigations contained 5.48% of free lime, the moisture content was 0.07%, the density of the material was 2.65 g/cm^3 .

Technical grade carbon dioxide was used as the reactive compound. In the future, it is planned to use CO_2 in concentration, which is obtained in a trial plant for carbon dioxide sequestration i.e.

Tablica 1 / Table 1

ŚREDNIE ZAWARTOŚCI CaO_w , CaCO_3 AND CaSO_4 W FLUIDALNYM POPIELE LOTNYM W OKRESIE OD 2012 DO 2014

AVERAGE CONTENT OF CaO_w , CaCO_3 AND CaSO_4 IN FLUIDIZED BED ASH IN THE PERIOD FROM 2012 TO 2014

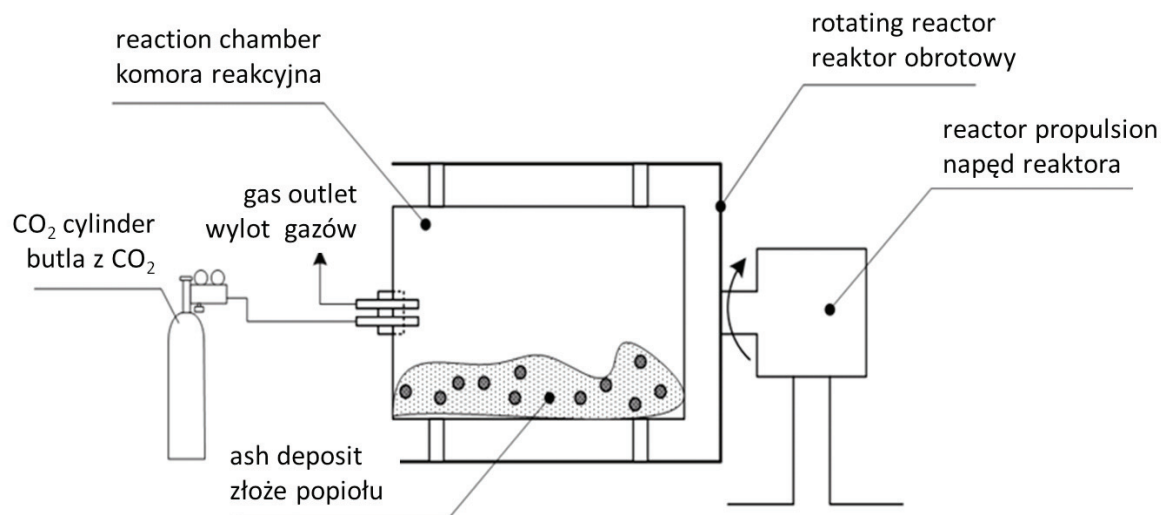
CaO_w %	CaCO_3 %	CaSO_4 %	stosunek węglanów do siarczanów / carbonates to sulfates ratio
4,19	2,38	17,74	0,13

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU UŻYTEGO DO BADAŃ

CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH USED IN EXPERIMENT

składnik component	zawartość content %	składnik component	zawartość content %
SiO_2	36,02	Na_2O	0,91
Al_2O_3	21,02	K_2O	2,15
Fe_2O_3	6,41	SO_3	9,12
CaO	18,02	TiO_2	0,63
MgO	2,10	P_2O_5	0,33
BaO	0,07		
straty prażenia loss of ignition	2,55		



Rys. 1. Schemat reaktora obrotowego do prowadzenia procesu karbonatyzacji lotnych popiołów fluidalnych

Fig. 1. Scheme of a rotary reactor for carbonation of fluidized bed ash

PN-S- 96035:1997 (20) oraz zawartość węglanów za pomocą aparatu Scheiblera (21). Pozyskanie produktu zawierającego mniej niż 0,2% masowych CaO_w wymagało 3 cykli pracy reaktora. Uzyskany produkt zawierał ponadto 9,6% węglanów [wobec zawartości 5,48% wolnego wapna i 1,3% węglanów w surowym odpadzie] i około 18,1% siarczanu wapnia.

Wpływ obróbki popiołu na wytrzymałość stwardniałego materiału badano na próbkach zapraw cementowych w postaci beleczek o wymiarach 40x40x160 mm. Do sporządzenia zapraw wykorzystano:

- nieprzetworzony popiół fluidalny [zwany dalej LPF_n]
- uzyskany w reaktorze obrotowym przetworzony popiół fluidalny [zwany dalej LPF_p],
- cement CEM I 42.5R z Cementowni Góraźdże,
- piasek normowy wg PN-EN 196-1,
- wodę wodociągową.

Do wykonania próbki odniesienia [W0] użyto cement, piasek i wodę w stosunku masowym: 1 część cementu : 3 części piasku : 0,5 części H_2O .

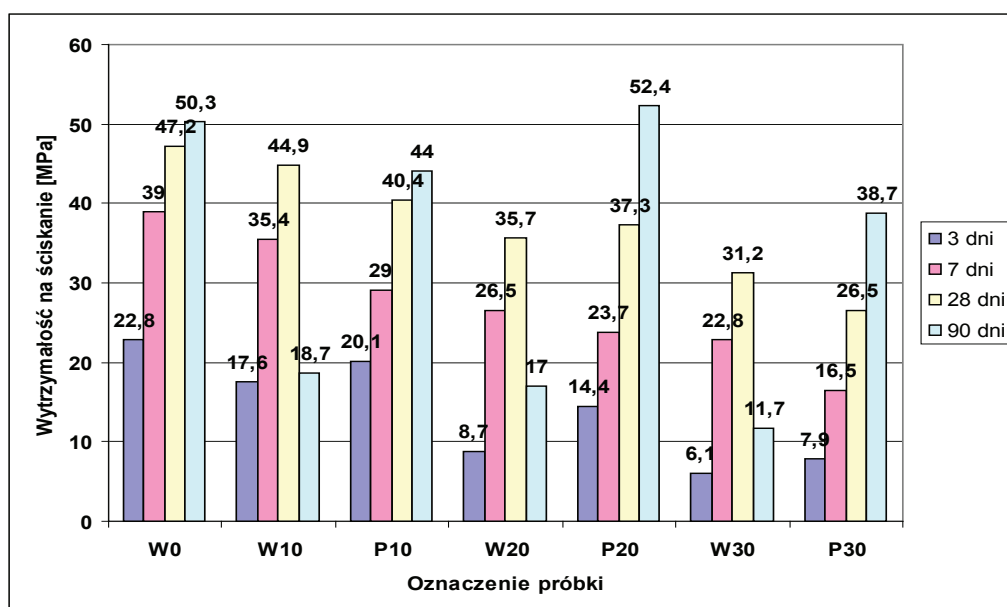
Potem sporządzono próbki, w których część cementu, odpowiednio w ilości 10%, 20% i 30% zastąpiono równoważną ilością popiołu przetworzonego LPF_p [oznaczenie próbek P10, P20 i P30] lub nieprzetworzonego LPF_n [oznaczenie próbek W10, W20 i W30]. Dodatek popiołu do cementu dobrano tak, aby zawartość siarki w przeliczeniu na SO_3 w otrzymanym materiale nie przekroczyła 4,0%. Zawartość SO_3 w cemencie i popiele wynosi odpowiednio 1,72% i 9,12%. W próbkach, w których część cementu zastąpiono 10%, 20% i 30% masowych popiołu, zawartość SO_3 wynosi odpowiednio 2,46%, 3,20% oraz 3,94%.

approx. 60% by volume (19). The efficiency of the carbon dioxide in this concentration was confirmed in the tests described in (18).

Ash carbonation was carried out in a rotating reactor with a capacity of 15 dm³, in which 1000 g sample of LPF was placed and 5% water [as the stimulator of the process] was added [Fig. 1]. The reactor was rotated around its axis with a constant speed of 26 rpm, using electric propulsion with power output of 0.55 kW. The volume flow of carbon dioxide was continuously and steadily supplied to the reaction chamber, directly from the gas cylinder. Optionally, spherical abrasive material was placed in the reactor, supporting the renewal of free surface development of each grains fraction of waste during the process. The reactor was run in cycles: 8 operating hours and 16 hours break. After each 8 operating hours content of free lime in processed waste was determined with glycol method according to the standard PN-S- 96035:1997 (20). Also carbonate content with Scheibler's apparatus was determined (21). 3 cycles of reactor operation were needed in order to obtain product, containing less than 0.2% of CaO_f . The resulting product contained 9.6% carbonates [initial fly ash contained 5.48% free lime and 1.3% carbonates] and about 18.1% of calcium sulphate.

The influence of ash processing on strength of standard cement mortars, was examined on standard beams 40x40x160 mm. Following materials were used for beams preparation:

- unprocessed fluidized bed combustion ash [hereinafter called LPF_n]
- obtained in the rotary reactor ash [hereinafter called LPF_p],
- cement CEM I 42.5R from Góraźdże Cement Plant,
- standard sand according to PN-EN 196-1,
- tap water.



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych: wyjściowej [W0], zaprawy cementowej zawierającej nieprzetworzony popiół [LPF_n] w ilości 10%, 20%, 30% [W10, W20, W30] oraz zaprawy cementowej zawierającej przetworzony popiół [LPF_p] w ilości 10%, 20%, 30% [P10, P20, P30] masy cementu po 3, 7, 28 i 90 dniach dojrzewania

Fig. 2. Compressive strength of the reference cement mortar sample [W0], cement mortar containing unprocessed fluidized bed ash [LPF_n] in an amount of 10%, 20% and 30% [W10, W20, W30], cement mortar with processed fluidized bed ash [LPF_p] in an amount of 10%, 20% and 30% [P10, P20, P30] after 3, 7, 28 and 90 days of curing

Wszystkie sporządzone beleczki umieszczono w temperaturze około 25°C i wilgotności przekraczającej 90% i przechowywano je w takich warunkach, aż do dnia badania ich wytrzymałości na ściskanie. Badania te wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-1 (22).

Pomiary wytrzymałości na ściskanie przygotowanych beleczek przeprowadzono po 3, 7, 28 i 90 dniach sezonowania.

3. Wyniki badań

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie beleczek z zapraw cementowych o różnej zawartości popiołu fluidalnego, zarówno przetworzonego jak i nieprzetworzonego w funkcji czasu sezonowania przedstawiono na rys. 2.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że dodatek przetworzonego w wyniku karbonatyzacji lotnego popiołu fluidalnego z resztkową zawartością wolnego wapna [0,2%] wpływa na wytrzymałość badanych próbek zapraw cementowych. Najlepszy wynik otrzymano dla próbki o zawartości 20% LPF_p (52,4 MPa), przy stałej tendencji wzrostowej w ciągu 90 dni twardnienia próbki. Podobna wzrostowa tendencja utrzymuje się gdy zaprawa cementowa zawiera odpowiednio 10% LPF_p oraz 30% LPF_p, przy czym wytrzymałość dla próbki z mniejszą zawartością LPF_p była większa niż dla tej, w której udział procentowy popiołu był największy [odpowiednio: 44,0 MPa i 38,7 MPa]. Dodatek do zaprawy cementowej lotnego popiołu fluidalnego nie przetworzonego (LPF_n) powodował wzrost wytrzymałości tylko do 28 dni, zaś po 90 dniach wystąpił wyraźny spadek wytrzymałości. Najmniejszy spadek stwierdzono

Reference sample (W0) was prepared as standard mortar from cement only.

In the samples containing fly ash cement was replaced with 10%, 20% and 30% of processed fly ash LPF_p [samples P10, P20 and P30 respectively] or unprocessed ash LPF_n [samples W10, W20 and W30 respectively]. Cement replacement with ash was such designed that the sulphur content, calculated as SO₃ in binder, did not exceed 4.0%. Content of SO₃ in cement and ashes is respectively 1.72% by mass and 9.12% by mass. In samples, in which a portion of the cement is replaced by 10%, 20% i 30% of ash, SO₃ content is 2.46%, 3.20% and 3.94% respectively.

All samples were cured at a temperature of about 25°C and humidity above 90% and they were stored under such conditions until the day of testing. These studies were performed according to standard PN-EN 196-1 (22). Compressive strength was determined after 3, 7, 28 and 90 days of curing.

3. Results

The results of compressive strength tests of samples from cement mortars with different content of fluidized bed combustion ash, both processed and unprocessed, are presented in Fig. 2. The study was showed, that the addition of processed [carbonized] fluidized bed combustion ash and with residual content of free lime below 0.2% had the influence on the strength of cement mortars. The best result was obtained for a mortar containing 20% LPF_p (52.4 MPa), with a constant increase throughout 90 days of curing.

przy 10% dodatku LPF_n [18,7 MPa], ale już dla 30% spadek po 90 dniach sezonowania jest znaczący [11,7 MPa].

4. Dyskusja i wnioski

Ponieważ zainteresowanie spalaniem w kotłach fluidalnych, zarówno atmosferycznych cyrkulacyjnych, jak i ciśnieniowych [PCFB], wzrasta ze względu na większą sprawność spalania, a także znacznie mniejszą emisję NO_x i SO₂, a także z uwagi narozwój tej technologii obejmującej również jednostki nadkrytyczne oraz spalanie w tlenie [w celu stworzenia możliwości wychwytywania dwutlenku węgla, a także skuteczniejszego spalania biomasy], należy liczyć się ze wzrostem stosunkowo trudnych do zagospodarowania LPF (1, 2). Biorąc pod uwagę powyższe, jak również wcześniej wspomniane uwarunkowania związane z zagospodarowaniem LPF przeprowadzono badania, których celem było sprawdzenie, czy rekarbonatyzacja LPF przy wykorzystaniu dwutlenku węgla jest możliwa i pozwoli na zmniejszenie wolnego wapna umożliwiając tym samym jego wykorzystanie jako aktywnego składnika do zapraw cementowych, a tym samym do betonów. Oczekiwano, że pozytywny skutek osiągnięty zostanie nie tylko poprzez obniżenie zawartości wolnego wapna, ale również poprzez wzrost zawartości węglanu wapnia, który, jak wskazuje literatura, stanowi wartościowy dodatek do zapraw cementowych (12).

Przeprowadzone, pierwsze w tym zakresie badania wykazały, że proces rekarbonatyzacji w stałej fazie jest możliwy, a uzyskany produkt poprawia wytrzymałość na ściskanie normowych zapraw cementowych. Wytrzymałość zaprawy cementowej zawierającej LPF_p [P20] jest większa niż próbki odniesienia [W0]. Należy zaznaczyć, że są to badania wstępne, a ich kontynuacja powinna wyjaśnić współzależność pomiędzy zawartością siarczanów, które wpływają na opóźnienie czasu wiązania, a węglanami, które z kolei ten proces mogą przyspieszać wpływając również na zwiększenie aktywności jonu CO₃⁻ w fazie AFm (14). W badanym produkcie stosunek SO₃/Al₂O₃ wynosi około 0,43, i zgodnie z cytowaną powyżej literaturą można oczekiwać, że przy zawartości SO₃ w LPF 6%, prawie cała ilość węglanów zawartych w LPF_p ulegnie przereagowaniu. Według Kurdowskiego (15) istnieje bowiem pewien optymalny stosunek jonów siarczanowych do węglanowych w mieszance betonowej, przy którym osiąga się maksymalną wytrzymałość betonu.

Wyniki badań sugerują także, że zbyt duża zawartość wolnego wapna niekorzystnie wpływa na wytrzymałość badanych próbek, co byłoby potwierdzeniem zastrzeżeń określanych we wcześniej wymienionych normach co do dopuszczalnej granicznej zawartości wolnego wapna w dodatkach popiołu do betonów z cementów portlandzkich.

Uzyskane wyniki wykazały, że możliwa jest reakcja dwutlenku węgla z LPF w warunkach kontrolowanych i z udziałem wody jako czynnika zwiększającego efektywność tego procesu.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań sformułować można następujące wnioski:

A similar increasing trend was observed for the cement mortars containing 10% LPF_p and 30% LPF_p, [the strength of the mortar with a lower content of LPF_p was higher than in case of mortar with higher percentage of LPF_p,: 44.0 MPa and 38.7 MPa respectively]. Replacement of cement with unprocessed fluidized bed ash [LPF_n] caused an increase in strength, only during first 28 days of curing. Later, between 28 and 90 days significant decrease in strength was found. The lowest decrease was observed for 10% addition of LPF_n [18.7 MPa], but for the 30% addition decrease after 90 days of hardening is significant [11.7 MPa].

4. Discussion and conclusions

Since the interest of fluidized bed coal combustion, atmospheric circulating as well as pressurized [PCFB], is increasing, due to the more efficient combustion and also significantly lower emissions of NO_x and SO₂. This is also due to the development of the trend including supercritical units and combustion in oxygen, to allow carbon dioxide capturing and more effective biomass combustion. Thus one can expect increasing production of LPF which are relatively difficult to utilize (1, 2). Taking into account the above as well as the previously mentioned factors connected with management of LPF, authors conducted research aimed on checking whether carbonation of LPF using carbon dioxide is possible and enable the reduction of the free lime, thus enabling its use as an active ingredient for the cement mortars and thus to the concrete. It was expected that the positive effect will be achieved not only by reducing the content of free lime, but also by an increase in the content of calcium carbonate which, as indicated in the literature, is a valuable addition to the cement mortars (12).

Presented research, has shown that re-carbonation process in solid phase is possible and its product improves the compressive strength of cement mortars samples. The compressive strength of cement mortar based on LPF_p [P20] is higher than the reference sample (W0). It must be noted, these are preliminary studies and their continuation should explain the correlation between the content of calcium carbonates, which may accelerate this process, will also affect the mortar strength, with suitable sulphates content (14). In the studied processed ash SO₃/Al₂O₃ ratio is about 0.43. According to the literature cited above it can be expected, that with content of SO₃ in LPF approx. 6%, almost the whole amount of carbonate in LPF_p will be consumed. According to Kurdowski (15) there is an optimal ratio of sulphate ions to carbonate ions in concrete mix, which allows to maximize strength of the concrete. The test results also suggest, that too high content of free lime negatively affects the strength of the test samples. It confirms the legitimacy of limitations given by previously mentioned standards, relating to free lime content limit in ashes used as additives to Portland cement concrete.

Obtained results, showed that the reaction of carbon dioxide with LPF is possible, under controlled conditions and involving water as a factor influencing the process.

1. Uzyskane wyniki wskazują, że nieprzetworzone lotne popioły fluidalne, jakkolwiek w początkowym okresie dojrzewania próbek zapraw cementowych wpływają na ich wytrzymałości, to jednak po 90 dniach we wszystkich zauważa się wyraźny jej spadek dla badanej zawartości LPF_n .
2. Badania wykazały, że karbonatyzacja wolnego wapna zawartego w lotnych popiołach fluidalnych korzystnie wpływa na ich własności z punktu widzenia zastosowania jako aktywnego składnika do zapraw cementowych, a tym samym do betonów.
3. Zaprawy zawierające przetworzony popiół fluidalny wykazują większe przyrosty wytrzymałości w okresie pomiędzy 28 a 90 dniem w porównaniu z zaprawą odniesienia. Może to wiązać się z aktywnością pucolanową popiołów jednak nie było to przedmiotem badań.
4. Wydaje się, że resztkowa zawartość wolnego wapna w badanych próbach LPF_p [0,2%] nie miała wpływu na końcową wytrzymałość zapraw.
5. Przeprowadzone badania wykazują, że celowe i korzystne jest przetwarzanie ubocznych produktów spalania z energetyki zawierających zwiększoną zawartość wolnego wapna z wykorzystaniem, w przyszłości, dwutlenku węgla pochodzącego z procesów sekwestracji.

W literaturze przedmiotu nie natrafiono na opisy doświadczeń podobnych lub zbliżonych do zaprezentowanych w niniejszej pracy. Można więc przyjąć, że zaprezentowane badania są pierwszymi, w których podjęto próbę zastosowania przetworzenia lotnego popiołu fluidalnego [na drodze bezpośredniej reakcji z dwutlenkiem węgla] do produktu o cechach aktywnego składnika betonu. Zidentyfikowane dodatkowe wątki badawcze, a nie badane w zaprezentowanym artykule, stanowią interesujące problemy do rozwiązania. Zagadnienia te będą przedmiotem dalszych badań.

5. Literatura

1. Evaluation of Processes for Post Combustion Control of Emissions from Circulating Fluidized-Bed Power Plants. EPRI, Palo Alto, CA: 2003.
2. Developments in Circulating Fluidized-Bed Combustion Technology. EPRI, Palo Alto, CA: 2009.
3. Coal Ash: Characteristics, Management, and Environmental Issues. Technical Results, Program: Coal Combustion Products. EPRI, Palo Alto, CA: 2009.
4. N. Moreno, X. Querol, J.M. Andres, K. Stanton, M. Towler, H. Nugteren, M. Janssen-Jurkovicova, R. Jones "Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes", *Fuel* **84** (2005) 1351-1363.
5. Z. Giergiczny, „Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu własności współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych” Monografia 325, Seria Inżynieria Lądowa, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
6. PN-EN 450-1:2012. Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
7. PN-EN 206:2014-04. Beton - Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.

Analysis of results allowed to draw following conclusions:

1. The results indicate, that unprocessed fluidized bed combustion ash in the early ages increases cement mortars strength, however, after 90 days mortars exhibited decrease of strength for all dosages of LPF_n .
2. Experiments have shown, that conversion of free lime, contained in fluidized bed combustion ash, has a positive effect on their effect on mortar strength, from the viewpoint of their use as active ingredient of cement mortars and thus in the concrete.
3. Mortars containing processed ash exhibited higher strength gains between 28 and 90 days, comparing to reference sample. It can be connected with pozzolanic activity of ashes, but it was not studied in this work.
4. It seems that, the residual free lime content in the tested samples LPF_p (0.2%) had no significant effect on the final strength results of the mortars.
5. Processing of combustion by-product from power plants, containing an increased content of free lime [in the future using carbon dioxide from sequestration processes] is appropriate and advantageous.

In the literature no descriptions of similar experience or approximate to presented in this paper can be found by the authors. It can be assumed, that presented results are first attempt of the use of processing fluidized bed combustion ash, by direct reaction with carbon dioxide, to manufacture the material with the properties of an active component of concrete. Obtained results point that there are still some interesting problems to be solved concerning processing of ashes and their use in cement and concrete technology. These issues will be the subject of further research.

8. PN-EN 197 – 1: 2011 Cement; Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
9. E.J. Anthony, D.L. Granatstein "Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems" *Prog Energ Combust* **27** (2001) 215-236.
10. J. D. Bapat, *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. CRC Press, Boca Raton 2013.
11. E. J. Anthony, L. Jia, Y. Wu, M. Caris, *CFBC Ash Hydratation Studies. International Ash Utilization, Center for Applied Energy Research. University of Kentucky*, 2003.
12. J. Baron, C. Douvare "Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement" *World Cem.* **18** (1987) 100-104.
13. T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser "The AFm phase in Portland cement" *Cem Concr Res* **37** (2007) 118-130.
14. T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, "The role of calcium carbonate in cement hydration" *Cem Concr Res* **37** (2007) 551-558.
15. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*. PWN/Polski Cement, Kraków 2010.
16. T.K. Sherwood, R.L. Pigford, C.R. Wilke, *Mass Transfer*. McGraw-Hill, New York 1975.
17. J.N. Butler, *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications.*, MI: Lewis Publishers, Chelsea 1991.
18. J.M. Łączny, S. Iwaszenko, K. Gogola, A. Bajerski, T. Janoszek, A. Klupa, M. Cempa-Balewicz, „Badanie możliwości przetwarzania ubocznych produktów spalania z kotłów fluidalnych do produktu pozbawionego wolnego tlenku wapnia” submitted to *J. Sust. Min.*
19. M. Stec, A. Tatarczuk, L. Więclaw-Solny, A. Krótki, M. Ściążko, S. Tokarski "Pilot plant results for advanced CO2 capture process using amine scrubbing at the Jaworzno II Power Plant in Poland" *Fuel* **151** (2015) 50-56
20. PN-S-96035:1997. *Drogi samochodowe - Popioły lotne*.
21. K. Bąk, *Rocznik naukowo dydaktyczny. Prace Geograficzne* 14, 131-139 (1992).
22. PN-EN 196-1. *Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*.