



TOMASZ BARAN<sup>1)</sup>  
WOJCIECH DROŹDŹ<sup>2)</sup>

## EVALUATION OF PROPERTIES OF DOMESTIC CALCAREOUS FLY ASH AND ITS PROCESSING METHODS

## OCENA WŁAŚCIWOŚCI KRAJOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH WAPIENNYCH I METOD ICH UZDATNIANIA

**STRESZCZENIE.** W artykule przedstawiono charakterystykę polskich popiołów lotnych wapiennych ze spalania węgla brunatnego. Szczególną uwagę poświęcono popiołom lotnym wapiennym powstającym w Elektrowni Bełchatów. Przedstawiono zmienność składu chemicznego oraz przeciętne parametry składu fazowego i właściwości pucolanowo-hydraulicznych tych popiołów. Dane te odniesiono do wymagań norm krajowych określających możliwość stosowania popiołów lotnych wapiennych jako aktywnego składnika pucolanowego i hydraulicznego do produkcji cementów. W artykule omówiono także wybrane sposoby uzdatniania popiołów.

**SŁOWA KLUCZOWE:** cement powszechnego użytku, cement wieloskładnikowy, popiół lotny wapienny, uzdatnianie.

**ABSTRACT.** Characteristics of domestic calcareous fly ash derived from burning of pulverized lignite are presented in the paper. Special attention is given to calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station. The variation of chemical composition, average phase composition, as well as both pozzolanic and hydraulic properties of these fly ashes are demonstrated. The results are compared to domestic standards which define the possibilities of using calcareous fly ash as a pozzolanic and hydraulic constituent for cement production. Chosen methods of fly ash processing are also discussed in the paper.

**KEYWORDS:** calcareous fly ash, common cement, composite cement, processing of fly ash.

DOI: 10.7409/rabdim.013.001

<sup>1)</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; t.baran@icimb.pl (✉)

<sup>2)</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; w.drozd@icimb.pl

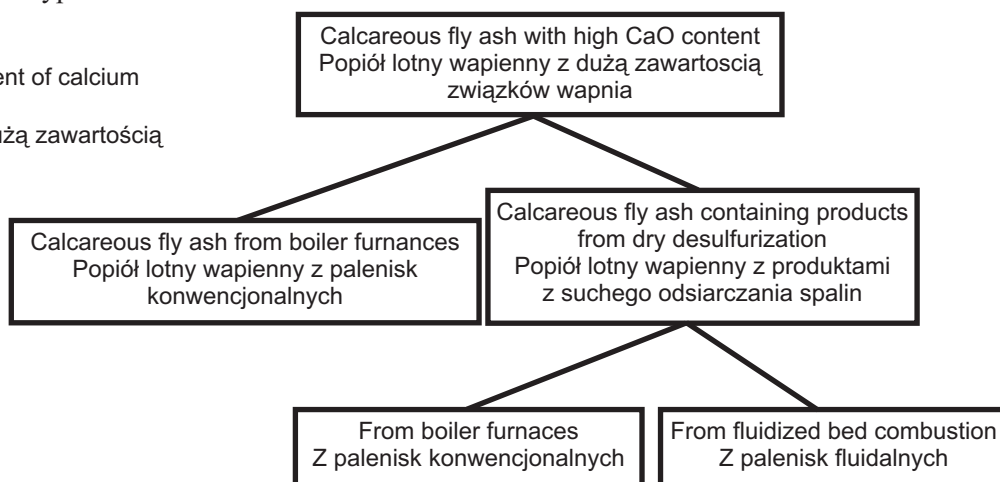
## 1. WPROWADZENIE

Popioły lotne wytrącane są w elektrofiltrach jako pozostałości po spalaniu pyłu węglowego w różnego typu paleniskach elektrowni i elektrociepłowni. Popioły lotne wapienne, czyli popioły lotne z dużą zawartością związków wapnia, powstają podczas spalania węgla brunatnych, a także w procesach suchego odsiarczania spalin w paleniskach konwencjonalnych, w których związki wapnia wprowadzane są jako sorbenty do komór paleniskowych (Rys. 1).

Podstawą klasyfikacji popiołów lotnych wapiennych jako składnika pucolanowo-hydraulicznego cementów i spoiw cementowych jest zawartość reaktywnego tlenku wapnia, która powinna wynosić powyżej 10%. Według normy PN EN 197-1 [1], stosowane mogą być wyłącznie popioły z palenisk konwencjonalnych. Natomiast według normy PN-EN 206-1 [2] popioły lotne wapienne nie są uwzględniane jako aktywny dodatek typu II.

Fig. 1. Types of fly ash with high content of calcium compounds [3]

Rys. 1. Rodzaje popiołów lotnych z dużą zawartością związków wapnia [3]



W Polsce popiół lotny wapienny jest ubocznym produktem spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych, głównie w Elektrowni Bełchatów i zakładach energetyki zawodowej okręgu Pątnów, Adamów i Konin (PAK). Przeciętny skład chemiczny i fazowy popiołów lotnych wapiennych z palenisk konwencjonalnych zestawiono w Tablicach 1 i 2 [3, 4]. W celu porównania, w Tablicy 2 zestawiono skład fazowy popiołu lotnego krzemionkowego V. Dane zestawione w Tablicach 1 i 2 przedstawiają bardzo duże zróżnicowanie krajowych popiołów lotnych wapiennych. Popioły lotne ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów mają charakter glino-krzemianowo-wapniowy. Popioły z elektrowni okręgu PAK charakteryzują się niską zawartością tlenku glinu, wysoką zawartością  $\text{SO}_3$  i tlenku magnezu.

## 1. INTRODUCTION

Fly ashes are precipitated on electrostatic precipitators as residues of burning of pulverised coal in different type of furnaces in power stations and CHP (combined heat and power) plants. Calcareous fly ashes, i.e. fly ashes with high calcium oxide content are by-products of lignite combustion or dry desulfurization of flue gases, where calcium compounds are used as sorbents in conventional furnaces (Fig. 1).

The content of reactive calcium oxide higher than 10% is required for calcareous fly ashes as a both pozzolanic and hydraulic constituent of common cement. According to PN-EN 197-1 standard [1], only fly ashes from boiler furnaces are allowed. However, according to PN-EN 206-1 [2], calcareous fly ashes cannot be used as a type II active addition.

In Poland calcareous fly ashes are by-products of lignite combustion in boiler furnaces of Bełchatów (mainly), as well as Pątnów, Adamów and Konin (PAK region) Power Stations. Average chemical and phase composition of calcareous fly ashes from conventional boilers is presented in Tables 1-2 [3, 4]. For comparison, phase composition of siliceous fly ash is also given in Table 2. The data compiled in Tables 1-2 emphasize a wide diversity of domestic calcareous fly ash. Fly ashes from Bełchatów Power Station have a calcium aluminosilicate character. Fly ashes from PAK region have low aluminum oxide content and high content of  $\text{SO}_3$  and magnesium oxide.

Table 1. Chemical composition of calcareous fly ashes from chosen domestic power stations  
 Tablica 1. Skład chemiczny popiołów lotnych wapiennych z wybranych elektrowni krajowych

Component / Składnik	Calcareous fly ash / Popiół lotny wapienny	
	Bełchatów	Pątnów
	Content / Zawartość [% (m/m)]	
Loss on ignition LOI / Straty prażenia	2.1	2.5
SiO <sub>2</sub>	42.8	50.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.5	3.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.4	5.2
CaO	22.5	28.15
MgO	0.9	4.4
SO <sub>3</sub>	4.3	6.0
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.2
K <sub>2</sub> O	0.2	0.3
CaO <sub>free/wolny</sub>	4.1	5.3

Table 2. Phase composition of chosen fly ashes  
 Tablica 2. Skład fazowy wybranych popiołów lotnych

Calcareous fly ash / Popiół lotny wapienny		Siliceous fly ash / Popiół lotny krzemionkowy
Bełchatów	Pątnów	
Mineral components listed in order of decreasing content / Składniki krystaliczne wymienione w kolejności malejącej zawartości		
Quartz / Kwarc Gehlenite / Gehlenit Anhydrite / Anhydryt Hematite / Hematyt Anorthite / Anortyt Larnite / Larnit C <sub>2</sub> S Ye'elimite / Ye'elemit C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> Ŝ C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> C <sub>3</sub> A Free lime / Wolne wapno Mullite / Mullit	Quartz / Kwarc Anhydrite / Anhydryt Hematite / Hematyt Free lime / Wolne wapno Larnite / Larnit C <sub>2</sub> S Periclase / Peryklaz Gehlenite / Gehlenit Ye'elimite / Ye'elemit C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> Ŝ C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> C <sub>3</sub> A Anorthite / Anortyt	Mullite / Mullit Quartz / Kwarc Hematite / Hematyt Magnetite / Magnezyt
Amorphous phase / Faza amorficzna		
Calcium aluminosilicate glass Szkło glino-krzemianowo-wapniowe	Calcium aluminosilicate glass Szkło glino-krzemianowo-wapniowe	Aluminosilicate glass Szkło glino-krzemianowe

Popioły lotne wapienne charakteryzują się bardziej złożonym składem mineralnym w porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi. Jak przedstawiono w Tablicy 2,

Calcareous fly ashes are distinguished by more complex mineral composition in comparison to siliceous fly ashes. As presented in Table 2, this observation concerns both

to spostrzeżenie dotyczy zarówno fazy szklistej, jak i składników krystalicznych. Podstawowymi składnikami krystalicznymi popiołów wapiennych są: kwarc, gehlenit, anortyt, anhydryt oraz wolny tlenek wapnia. Identyfikuje się również charakterystyczne fazy klinkieru cementowego, tj.  $C_2S$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_4AF$ ,  $C_4A_3\dot{S}$  [3 - 5]. Są to fazy, które kształtują właściwości hydrauliczne popiołów. O właściwościach pucolanowych i hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych decyduje również zawartość fazy amorficznej [3, 6, 7]. W popiołach wapiennych fazę amorficzną stanowi szkło glino-krzemianowo-wapniowe [3, 6 - 9].

Popioły lotne wapienne cechują się stosunkowo dużą zmiennością składu chemicznego i fazowego. Dotyczy to również uziarnienia oraz innych cech kształtujących ich właściwości użytkowe [5, 10, 11].

W niniejszym artykule podjęto zagadnienie zmienności właściwości popiołów lotnych wapiennych z Elektrowni Bełchatów. Przedstawiono część wyników badań uzyskanych w ramach realizacji Projektu Strukturalnego „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”. Przedmiotem analizy były dane zebrane w okresie monitoringu właściwości tych popiołów, prowadzonego w okresie 2010-2012 [5]. Przeanalizowano również możliwości uzdatniania popiołów wapiennych pod kątem ich optymalnego wykorzystania w technologii cementu.

## 2. OCENA ZMIENNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH WAPIENNYCH

Analiza wyników badań dotyczy właściwości próbek popiołów wapiennych z Elektrowni Bełchatów. Przedmiotem monitoringu było kilkaset próbek, w tym jednostkowe i średniodobowe pozyskiwane z elektrofiltrów oraz próbki popiołu ze zbiorników retencyjnych, pobierane do produkcji oraz badań cementów z tym rodzajem popiołu.

Zakres badań i oceny popiołu lotnego wapiennego obejmował wszystkie wymienione w normie cementowej PN-EN 197-1 cechy charakterystyczne składnika pucolanowego i hydraulicznego, tj. skład chemiczny, zawartość reaktywnej krzemionki i reaktywnego wapnia, zawartość wolnego wapnia i niespalonego węgla, uziarnienie, gęstość nasypową, wytrzymałość zaprawy popiołowej oraz cechy dodatkowe, wymagane w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego, tj. wskaźniki aktywności  $K_{28}$  i  $K_{90}$ . Badano również oddziaływania emisyjne, tj. promieniotwórczość naturalną oraz zawartość metali ciężkich i ich wymywalność. Dokumentację zmienności popiołów wapiennych

glassy phase and mineral components. The main mineral components of calcareous fly ash are as follows: quartz, gehlenite, anorthite, anhydrite and calcium oxide. Typical cement clinker phases, i.e.  $C_2S$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_4AF$ ,  $C_4A_3\dot{S}$  are also identified [3 - 5]. These phases determine hydraulic properties of fly ashes. Pozzolanitic and hydraulic properties of calcareous fly ashes are also related to amorphous phase content [3, 6, 7]. In case of calcareous fly ashes, amorphous phase is identified as calcium aluminosilicate glass [3, 6 - 9].

Calcareous fly ashes are characterized by relatively wide variability of chemical and phase composition. It also concerns fineness and other characteristics which influence their performance properties [5, 10, 11].

In the paper the variability of calcareous fly ash properties from Bełchatów Power Station is discussed. A part of the results obtained during realization of a scientific project “Innovative cement binders and concretes with high calcium fly ash addition” is presented. The data collected during the monitoring of the fly ash properties in the period of 2010-2012 constitute the object of the analysis [5]. The possibilities of processing methods of calcareous fly ashes to obtain optimal properties of this material for application in the technology of cement are also analyzed.

## 2. EVALUATION OF CALCAREOUS FLY ASH VARIABILITY

The analysis concerns test results of properties of calcareous fly ash samples from Bełchatów Power Station. Several hundred of ash samples were the object of monitoring, including both spot and average daily samples collected from electrostatic precipitator, as well as from retention tanks, used for production and investigation of cement with this kind of fly ash.

The scope of investigation and evaluation of calcareous fly ash covered characteristic properties of pozzolanitic and hydraulic constituent of cement according to PN-EN 197-1. The following properties were determined: chemical composition, reactive silica and reactive calcium oxide content, free lime and unburnt carbon content, fineness, bulk density, compressive strength of fly ash mortar and additional properties required for siliceous fly ash, i.e.  $K_{28}$  and  $K_{90}$  activity indices. Environmental aspects were also investigated, i.e. natural radioactivity, total and leachable heavy metals concentrations. The documentation of calcareous fly ashes variability in range of mentioned properties is presented in Table 3. Statistical

w zakresie wymienionych właściwości przedstawiono w Tabelicy 3. Analizę statystyczną składu chemicznego i mialkości popiołu zestawiono w Tabelicy 4. Zmienność wybranych właściwości popiołu lotnego wapiennego przedstawiono w postaci histogramów na Rys. 2 - 5.

analysis of chemical composition and fineness of fly ash is demonstrated in Table 4. The variation of chosen calcareous fly ash properties is also illustrated by histograms in Fig. 2 - 5.

Table 3. Properties of calcareous fly ash

Tablica 3. Właściwości popiołu lotnego wapiennego

Component or property / Składnik lub właściwość		Average value / Wartość średnia	Variation range / Zakres zmienności
CaO reactive / reaktywny	[% (m/m)]	21	18 - 28
SiO <sub>2</sub> reactive / reaktywny	[% (m/m)]	31	25 - 35
Unburnt carbon / Niespalony węgiel	[% (m/m)]	1.6	0.8 - 4.0
Chlorides / Chlorki	[% (m/m)]	0.008	up to / do 0.012
Soudness / Stałość objętości	[mm]	2	0 - 5
Bulk density / Gęstość nasypowa	[kg/m <sup>3</sup> ]	920	850 - 1100
Fineness / Miałkość (retained on 0.045 mm sieve pozostałość na sicie 0,045 mm)	[% (m/m)]	51	35 - 65
SO <sub>3</sub> Content / Zawartość	[% (m/m)]	3	2.5 - 4.5
Total content of chromium Całkowita zawartość chromu	[mg/kg (ppm)]	130	110 - 190
Content of chromium Cr <sup>+6</sup> Zawartość chromu Cr <sup>+6</sup>	[mg/kg (ppm)]	0.08	0.05 - 0.12
Activity index according to PN-EN 450-1 Wskaźnik aktywności według PN-EN 450-1			
$K_{28}$ not activated / nieuzdatniony	[%]	77	75 - 91
$K_{90}$ not activated / nieuzdatniony	[%]	81	76 - 96
$K_{28}$ fineness / miałkość 20%	[%]	95	88 - 105
$K_{90}$ fineness / miałkość 20%	[%]	102	98 - 116
Compressive strength of fly ash mortar according to PN-EN 197-1 Wytrzymałość zaprawy popiołowej według PN-EN 197-1	[MPa]	3.5	2.5 - 6.5
Natural radioactivity Promieniotwórczość naturalna			
$f_1$	[-]	0.85	0.8 - 0.9
$f_2$	[Bq/kg]	121	118 - 136

Z danych zawartych w Tabelicy 4 wynika, że przedstawione parametry zmienności popiołów wapiennych odnośnie podstawowych tlenków (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) są zdecydowanie niższe w odniesieniu do danych publikowanych w latach poprzedzających okres monitoringu i są porównywalne z charakterystyką popiołów lotnych krzemionkowych, stosowanych obecnie w przemyśle cementowym i betonowym.

On the basis of the results in Table 4 it can be concluded that presented parameters of calcareous fly ash variability in relation to main oxides (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) are significantly lower comparing to the data published in the years preceding the monitoring period and are comparable to characteristics of siliceous fly ashes, which are currently used in cement and concrete industry.

Table 4. Variability of chemical composition and fineness of fly ash  
 Tablica 4. Zmienność składu chemicznego i mialkości popiołów lotnych

Component or property Składnik lub właściwość	Average Średnia	Median Mediana	Standard deviation Odchylenie standardowe	Coefficient of variation / Współczynnik zmienności	
				Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny	Siliceous fly ash Popiół lotny krzemionkowy
Loss on ignition Strata prażenia	3.7	3.5	1.2	33	21
SiO <sub>2</sub>	43	42	5.5	13	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	18	3.6	19	8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	4.4	1.2	27	18
CaO	24	24	4.9	20	12
MgO	1.4	1.4	0.2	14	12
SO <sub>3</sub>	2.7	2.7	0.9	33	11
K <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.1	63	15
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.1	59	15
TiO <sub>2</sub>	1.3	1.3	0.2	18	15
CaO <sub>free / wolny</sub>	2.1	1.8	1.1	54	–
Fineness / Miałkość	54	53	7.8	14	12

Fig. 2. Histogram of SiO<sub>2</sub> content in calcareous fly ash  
 Rys. 2. Histogram zawartości SiO<sub>2</sub> w popiołach lotnych wapiennych

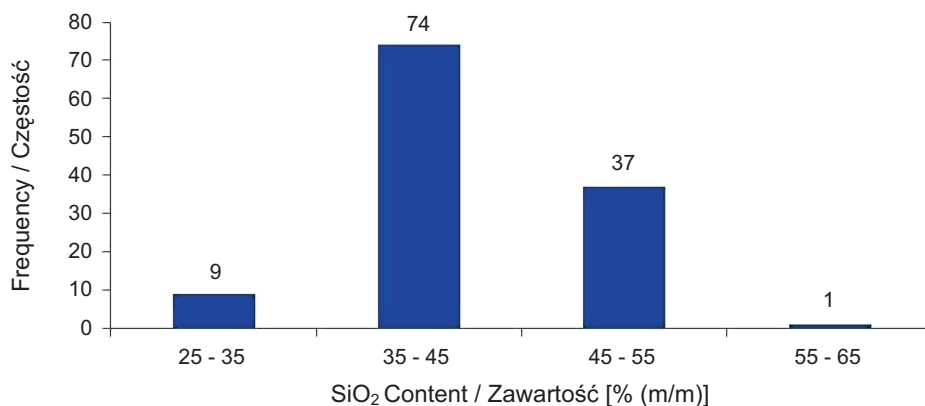


Fig. 3. Histogram of CaO content in calcareous fly ash  
 Rys. 3. Histogram zawartości CaO w popiołach lotnych wapiennych

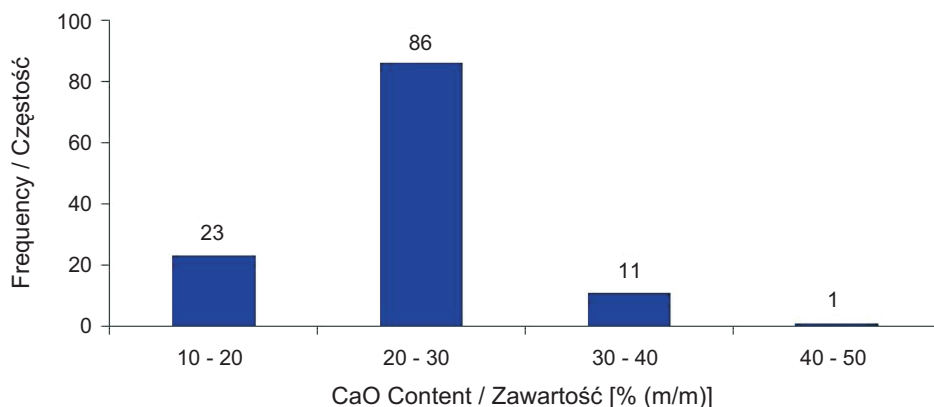


Fig. 4. Histogram of  $Al_2O_3$  content in calcareous fly ash  
Rys. 4. Histogram zawartości  $Al_2O_3$  w popiołach lotnych wapiennych

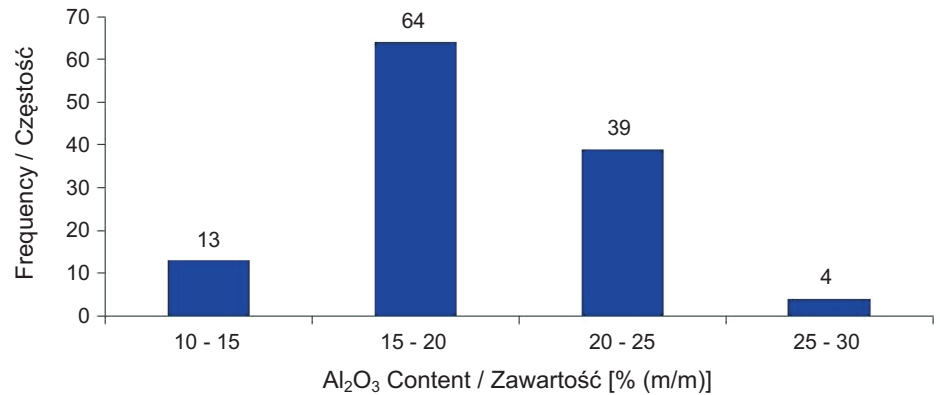
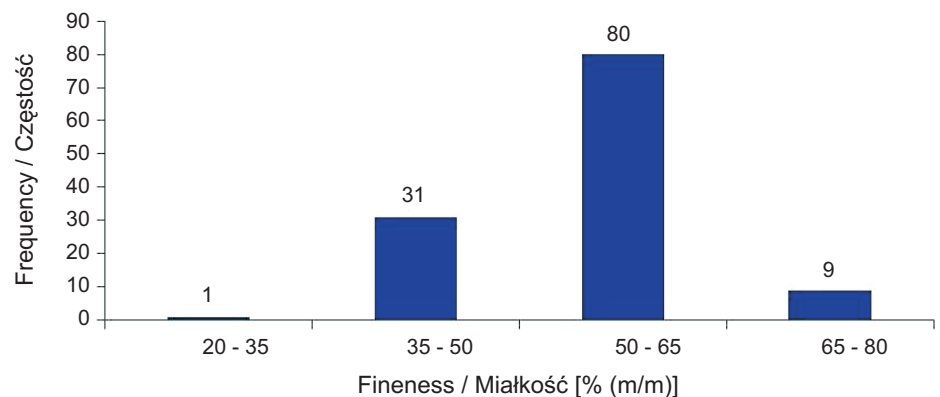


Fig. 5. Histogram of calcareous fly ash fineness  
Rys. 5. Histogram mialkości popiołów lotnych wapiennych



### 3. PRZYDATNOŚĆ POPIOŁÓW WAPIENNYCH W TECHNOLOGII CEMENTU

Norma dotycząca cementów powszechnego użytku PN-EN 197-1 definiuje pojęcie popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego cementu i zezwala na zastosowanie tego materiału w produkcji cementów powszechnego użytku po spełnieniu określonych wymagań, przedstawionych w Tabelicy 5.

Zgodnie z definicją zawartą w wyżej wymienionej normie, popiół lotny jest otrzymywany przez elektrostatyczne lub mechaniczne osadzanie pylistych cząstek spalin z palenisk opalanych pyłem węglowym. Popioły otrzymywane innymi metodami nie mogą być stosowane w cemencie. Według przedstawionej charakterystyki, popiół lotny wapienny z Elektrowni Bełchatów spełnia wszystkie wymagania normy PN-EN 197-1 w stosunku do składnika głównego cementów powszechnego użytku, z wyjątkiem aktywności hydraulicznej. Chociaż aktywność hydrauliczna mierzona wytrzymałością zaprawy popiołowej, badanej zgodnie z normą PN-EN 197-1, potwierdza właściwości hydrauliczne popiołu, popiół lotny z Elektrowni Bełchatów nie spełnia wymaganego minimum 10 MPa po 28 dniach.

### 3. USEFULNESS OF CALCAREOUS FLY ASH IN THE CEMENT TECHNOLOGY

The PN-EN 197-1 standard, concerning common cements, defines calcareous fly ash as the main cement constituent and allows to use it in production of common cements, when particular requirements, presented in Table 5, are met.

According to the mentioned definition, calcareous fly ashes are dust-like particles from furnaces fired with pulverized coal, precipitated electrostatically or mechanically. Fly ashes obtained by other methods cannot be used in cement. In accordance with presented characteristics, calcareous fly ash from Bełchatów Power Station meets all the PN-EN 197-1 requirements for the main constituent of common cements, except for hydraulic activity. Although hydraulic activity defined by strength of fly ash mortar, determined according to PN-EN 197-1 standard, confirms hydraulic properties of calcareous fly ash, the one from Bełchatów Power Station does not meet the requirement of 10 MPa after 28 days. Nevertheless, it should be emphasized that this fly ash fulfils the requirement

Jednakże należy zaznaczyć, że popiół ten spełnia wymagania wskaźnika aktywności  $K_{28}$  i  $K_{90}$ , stawiane w stosunku do popiołu lotnego krzemionkowego. Ponadto popiół lotny wapienny wykazuje wyjątkowo wysokie wartości tych wskaźników, wyższe niż w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego [12].

concerning  $K_{28}$  and  $K_{90}$  activity indices for siliceous fly ash. Moreover, calcareous fly ash is distinguished by really high values of these indices, higher even than those obtained by siliceous fly ash [12].

Table 5. Requirements of PN-EN 197-1 for calcareous fly ash as the main constituent of common cements

Tablica 5. Wymagania normy PN EN 197-1 w stosunku do popiołów lotnych wapiennych jako składnika głównego cementów powszechnego użytku

Property / Właściwość	Requirement / Wymaganie
Definition / Definicja	Dust-like particles from furnaces fired with pulverised coal with pozzolanic and/or latent hydraulic properties Bardzo drobny pył z palenisk węglowych pyłowych o właściwościach hydraulicznych i/lub pucolanowych
Loss on ignition LOI / Straty prażenia (three categories / trzy kategorie)	< 5 % < 7 % < 9 %
Reactive calcium oxide / Reaktywny tlenek wapnia	> 10 %
Reactive silica / Reaktywna krzemionka	> 25 % <sup>*)</sup>
Hydraulic activity – compressive strength of fly ash mortar according to PN-EN 197-1 Aktywność hydrauliczna – wytrzymałość zaprawy popiołowej według PN-EN 197-1	≥ 10 MPa <sup>**)</sup>
Soundness according to PN-EN 196-3 Stalność objętości oznaczana według PN-EN 196-3	≤ 10 mm <sup>***)</sup>
Remarks / Uwagi	
<sup>*)</sup> It is not required when reactive calcium oxide content exceeds 15%. Wymaganie nie obowiązuje, gdy zawartość reaktywnego CaO przekracza 15%.	
<sup>**)</sup> It is required when reactive calcium oxide content exceeds 15%. Compressive strength of standard mortar after 28 days: 3 parts of sand, 1 part of calcareous fly ash. Wymaganie obowiązuje w stosunku do zawartości reaktywnego CaO powyżej 15%. Wytrzymałość zaprawy normowej po 28 dniach: 3 części piasku, 1 część popiołu lotnego wapiennego.	
<sup>***)</sup> Using a mix of 30% of calcareous fly ash and 70% of Portland cement CEM I. Przy zastosowaniu mieszaniny 30% popiołu lotnego wapiennego i 70% cementu portlandzkiego CEM I.	

## 4. METODY UZDATNIANIA

Metody uzdatniania popiołu lotnego, wymienione w normie PN-EN 450-1 [13], są następujące: klasyfikacja, sortowanie, przesiewanie, suszenie, mieszanie, mielenie lub zmniejszanie zawartości węgla. Z wymienionych rozwiązań mielenie, mieszanie oraz aktywację chemiczną można uznać za przydatne metody uzdatniania przedmiotowych popiołów lotnych wapiennych [14]. Proces mielenia jest zalecany i uwzględniany w wytycznych technologicznych produkcji cementów z dodatkiem popiołu wapiennego. W praktyce cement jest produkowany systemem wspólnego przemiału jego składników [15].

## 4. METHODS OF PROCESSING

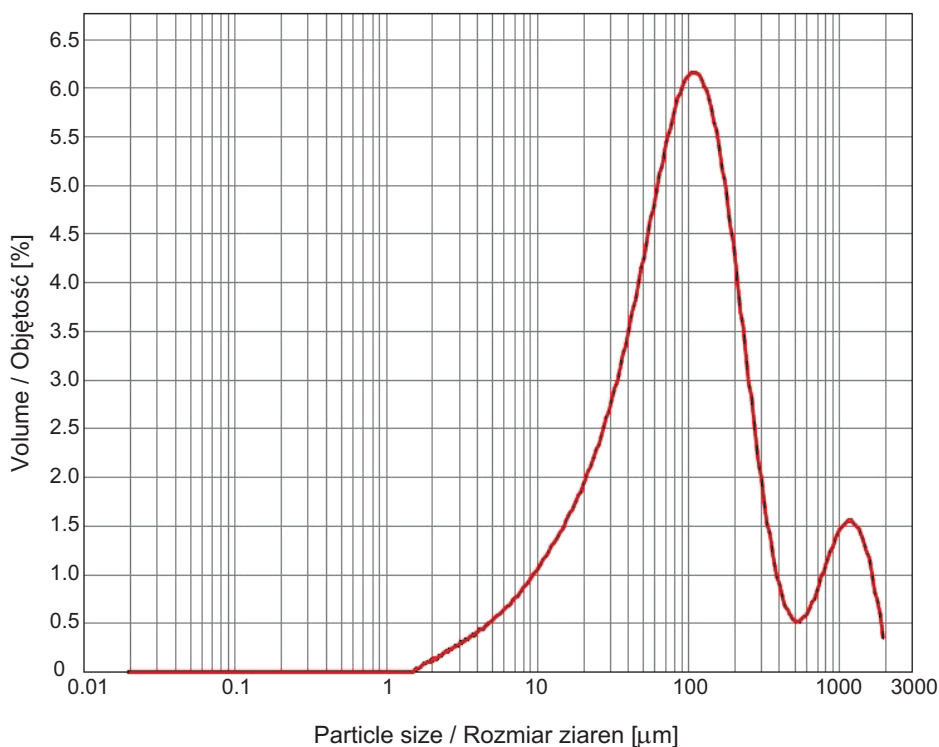
The processing methods of fly ash, included in PN-EN 450-1 standard [13], are as follows: classification, selection, sieving, drying, blending, grinding or carbon reduction. However, grinding, blending and chemical activation are most useful types of calcareous fly ash processing [14]. Grinding process is recommended and included in technological guidelines of calcareous fly ash cement production. In practice, cement is produced by a method of intergrinding its constituents [15]. Production of composite cements containing mix of calcareous W and siliceous fly ashes, granulated blast furnace slag S



Kolejnym sposobem poprawy właściwości cementów z popiołem lotnym wapiennym W jest produkcja cementów wieloskładnikowych zawierających mieszaninę tego popiołu z popiołem lotnym krzemionkowym, granulowanym żużlem wielopieczowym S lub kamieniem wapiennym LL [16, 17]. Wpływ efektu synergii na cechy wytrzymałościowe i właściwości reologiczne udokumentowano także w przypadku popiołów z różnych technologii spalania w spoiwach hydraulicznych [18, 19]. Efektem rozwiązań aktywacji chemicznej popiołu wapiennego było opracowanie bezcementowego spoiwa popiołowego aktywowanego szkłem wodnym z uwzględnieniem niskoprężnej obróbki cieplnej [8, 20]. Innym rozwiązaniem uzdatniania popiołu może być separacja. Przeprowadzone badania separacji sitowej [21] wykazały, że frakcję popiołu powyżej 0,5 mm stanowi niespalony węgiel. Różniczkowa krzywa rozkładu wielkości ziaren popiołu przed separacją wykazuje dwumodalny charakter z udziałem około 2% grubych ziaren niespalonego węgla (Rys. 6). We frakcji poniżej 0,09 mm, stanowiącej około 80% materiału wyjściowego, zawartość niespalonego węgla spada poniżej 0,5% [21].

Zróznicowanie frakcji popiołów po separacji jest bardzo duże w zakresie właściwości purolanowo-hydraulicznych. Jak przedstawiono w Tabelicy 6, wytrzymałość zaprawy popiołowej frakcji poniżej 0,09 mm jest dwukrotnie wyższa niż w przypadku popiołu nieuzdatnionego – wzrasta z 3,8 MPa i 4,1 MPa do odpowiednio 9,7 MPa i 7,3 MPa.

Fig. 6. Distribution of particle size of calcareous fly ash before separation  
Rys. 6. Rozkład wielkości ziaren popiołu wapiennego przed separacją



and limestone LL is another processing method of improving properties of cement with fly ash W [16, 17]. The influence of a synergy effect on strength and rheology properties was also documented for fly ashes from different combustion technologies as constituents of hydraulic binders [18, 19]. The result of calcareous fly ash chemical activation was the elaboration of non-cement fly ash binder activated by water glass and low pressure thermal treatment [8, 20]. Separation can be another type of fly ash processing. Sieve separation tests [21] indicate that unburnt carbon is the main residue on 0.5 mm sieve. Differential particle size distribution curve is bimodal with about 2% of unburnt carbon coarse particles (Fig. 6). The unburnt carbon content in fraction below 0.09 mm, representing around 80% of the sample, decreases below 0.5% [21].

A wide diversity of fractions of fly ashes after separation in the range of their pozzolanic and hydraulic properties is observed. As it is presented in Table 6, the compressive strength of mortar made of fly ash fraction below 0.09 mm is two times higher than the one of not activated fly ash. The strength increased from 3.8 MPa and 4.1 MPa to 9.7 MPa and 7.3 MPa respectively (Table 6).

Table 6. Hydraulic activity of calcareous fly ash  
 Tablica 6. Aktywność hydrauliczna popiołu lotnego wapiennego

Fly ash type Rodzaj popiołu	$R_c^{28d}$ [MPa]*)	
	Not activated fly ash / Nieuzdatniony popiół**)	Fraction of fly ash below / Frakcja popiołu poniżej 0.09 mm
A	3.8	9.7
B	4.1	7.3

Remarks / Uwagi

\*) Compressive strength of standard mortar after 28 days: 3 parts of sand, 1 part of calcareous fly ash, according to PN-EN 197-1  
 Wytrzymałość zaprawy normowej po 28 dniach: 3 części piasku, 1 część popiołu lotnego wapiennego, zgodnie z PN-EN 197-1

\*\*) Not activated fly ash, ground according to requirements of PN-EN 197-1  
 Nieuzdatniony popiół, domielony zgodnie z wymaganiami PN-EN 197-1

## 5. WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawione w artykule informacje o właściwościach krajowych popiołów lotnych wapiennych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Znaczące zasoby krajowych popiołów lotnych wapiennych (Bełchatów, PAK) charakteryzują się dużym zróżnicowaniem składu i właściwości, co wyznacza możliwości ich gospodarczego wykorzystania.
- Spośród przeanalizowanych krajowych popiołów lotnych wapiennych, popioły z Elektrowni Bełchatów charakteryzują się najkorzystniejszymi właściwościami z uwagi na możliwość ich wykorzystania w technologii cementu i spoiw hydraulicznych.
- Popiół lotny wapienny z Elektrowni Bełchatów spełnia wszystkie wymagania normy PN-EN 197-1 w stosunku do składnika głównego cementów powszechnego użytku, z wyjątkiem aktywności hydraulicznej. Należy podkreślić, że popiół ten spełnia natomiast wymaganie względem wskaźnika aktywności  $K_{28}$  i  $K_{90}$ , stawiane popiołowi lotnemu krzemionkowemu. Uzyskuje także wyższe wartości tych wskaźników w porównaniu z popiołem lotnym krzemionkowym.
- Prowadzony w ramach projektu ciągły monitoring właściwości popiołów wapiennych z Elektrowni Bełchatów wykazuje stabilizację parametrów fizykochemicznych w ostatnich latach, co pozwala na ich zastosowanie w technologii cementu bez konieczności uzdatniania, przy założeniu produkcji cementów w systemie wspólnego mielenia.
- Metody uzdatniania popiołu wapiennego umożliwiają poprawę jego właściwości fizykochemicznych, w tym obniżenie mialkości, zawartości niespalonego węgla oraz zwiększenie aktywności pucolanowej i hydraulicznej poprzez domielanie, mieszanie lub separację.

## 5. CONCLUSIONS

The properties of domestic calcareous fly ashes presented in the paper allow to draw the following conclusions:

- Significant resources of domestic calcareous fly ashes (Bełchatów and PAK) are characterized by a wide diversity of composition and properties, what influence their application possibilities.
- The calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station are distinguished from other analyzed domestic fly ashes W by the most useful properties in cement and hydraulic binders technology.
- Calcareous fly ash from Bełchatów Power Station meets all the PN-EN 197-1 requirements for the main constituent of common cements, except for hydraulic activity. However, it should be emphasized that this type of fly ashes displays especially high  $K_{28}$  and  $K_{90}$  activity indices, higher even than these required and obtained of siliceous fly ash.
- The monitoring of calcareous fly ashes from Bełchatów Power Station conducted during the project indicates the stabilization of its physical and chemical parameters in recent years. This fact allows using the calcareous fly ashes in the technology of cement without a necessity of processing, but with the assumption that cements will be produced by intergrinding.
- The methods of calcareous fly ash processing allow improving its physical and chemical properties, including fineness, unburnt carbon content, as well as pozzolanic and hydraulic activity, by grinding, blending or separation.

## INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu POIG.01.01.02-24-005/09.

## BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [2] PN-EN 206-1:2003/A2:2006 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- [3] *Giergiczny Z.*: Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Politechnika Krakowska, Kraków, 2006
- [4] *Garbacik A., Baran T., Pichniarczyk P.*: Charakterystyka krajowych popiołów lotnych wapiennych ze spalania węgla brunatnego, w: *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*. Praca zbiorowa, Wydawnictwo Instytut Śląski, Warszawa-Opole, 2010, 201 - 214
- [5] Raport z zadania 2 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu, Kraków, 2010, [www.smconcrete.polsl.pl](http://www.smconcrete.polsl.pl)
- [6] *Kurdowski W.*: Chemia cementu i betonu. Wydawnictwo Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa - Kraków, 2010
- [7] *Ostrowski M., Gawlicki M.*: Aktywność wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 11, 2012, 66 - 75
- [8] Raport z zadania 3 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Możliwości aktywacji fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych, Gliwice-Kraków, 2011, [www.smconcrete.polsl.pl](http://www.smconcrete.polsl.pl)
- [9] *Ostrowski M.*: Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 8, 2011, 136 - 150
- [10] *Pachowski J.*: Rozwój technologii powstawania ubocznych produktów elektrownianych oraz ich charakterystyka i możliwości zastosowań w technologiach budownictwa drogowego. *Drogi i Mosty*, 1, 1, 2002, 59 - 99

## ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ashes”.

- [11] *Kraszewski C., Dreger M.*: Fly ash according to PN Standards and new PN-EN Standards in road construction – comparative analysis of properties for chosen fly ash in Poland. XIII Międzynarodowa Konferencja „Popioły z energetyki”, Kraków 2006
- [12] *Giergiczny E., Giergiczny Z.*: Wpływ zmiennej jakości popiołów lotnych na właściwości kompozytów cementowo-popiołowych. *Cement Wapno Beton*, 77, 3, 2010, 157 - 163
- [13] PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [14] *Rajczyk K., Szota M.*: Waloryzacja popiołów lotnych w celu szerszego ich wykorzystania do cementu i betonu. *Materiały Budowlane*, 5, 2010, 26 - 29
- [15] Raport z zadania 5 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Produkcja i badania cementów powszechnego użytku zawierających popiół lotny wapienny i określenie właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych (skala półtechniczna), Gliwice-Kraków, 2012, [www.smconcrete.polsl.pl](http://www.smconcrete.polsl.pl)
- [16] *Giergiczny Z., Garbacik A.*: Właściwości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Cement Wapno Beton*, 79, 4, 2012, 217 - 224
- [17] *Drożdż W., Garbacik A., Dziuk D., Giergiczny Z.*: Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M z udziałem popiołu lotnego wapiennego. *Materiały konferencyjne Dni Betonu 2012*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2012, 493 - 502
- [18] Aprobata techniczna ITB AT-15-8548/2010: Krzemionkowo-wapienny popiół lotny do betonu EKOSILCAL ASH
- [19] Aprobata techniczna IBDiM AT/2011-02-2775: Spoiwo hydrauliczne GRUNTAR
- [20] *Garbacik A., Drożdż W.*: Zgłoszenie patentowe: Bezcementowe spoiwo popiołowe, P.397488, 21/12/2011
- [21] *Garbacik A., Baran T., Drożdż W.*: Możliwości waloryzacji popiołów lotnych wapiennych pod kątem zastosowania w technologii cementu. XVIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Zakopane, 2011, 127 - 142