

POLITECHNIKA KRAKOWSKA

im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii Lądowej

Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych

Praca doktorska

ZASTOSOWANIE POPIOŁÓW POWSTAŁYCH ZE SPALANIA OSADÓW  
ŚCIEKOWYCH W KOMPOZYTACH CEMENTOWYCH

mgr inż. Marcin Adamczyk

OPIEKUN NAUKOWY: dr hab. inż. Tomasz Zdeb, prof. PK,

Praca powstała częściowo w wyniku realizacji projektu

Projekt POIR.04.01.02-00-0032/17 „*Innowacyjne technologie odzysku i przetwarzania odpadów oraz rewitalizacja terenów zanieczyszczonych w systemie komunalnej gospodarki cyrkulacyjnej*”.

Kraków, listopad 2023



## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP .....	9
1.1 Wprowadzenie .....	9
1.2 Cel i zakres pracy.....	10
1.3 Zawartość i układ pracy .....	10
CZĘŚĆ STUDIALNA .....	11
2. PRZEGLĄD STANU WIEDZY DOTYCZĄCEJ WŁAŚCIWOŚCI ORAZ MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA OSADÓW I POPIOŁÓW W MATERIAŁACH BUDOWLANYCH.....	12
2.1 Proces produkcji osadów ściekowych oraz efekty stosowania stacji termicznej utylizacji osadów STUO.....	12
2.2 Właściwości chemiczne i fizyczne odpadu SSA .....	16
2.3 Podstawowe akty prawne dotyczące składowania popiołu powstałego w wyniku termicznego przekształcenia osadów .....	21
2.4 Możliwości zagospodarowania osadów ściekowych (SS) w materiałach budowlanych.....	22
2.4.1 Osady ściekowe jako surowiec do produkcji spoiw mineralnych .....	22
2.4.2 Osady ściekowe jako dodatek do materiałów cementowych .....	25
2.4.3 Osady ściekowe jako dodatek do produkcji kruszywa lekkiego .....	27
2.4.4 Osady ściekowe jako dodatek w procesie wytwarzania materiałów ceramicznych .....	32
2.5 Możliwości zagospodarowania spopielonych osadów ściekowych (SSA) w kompozytach cementowych i ceramicznych materiałach budowlanych .....	35
2.5.1 Popiół SSA jako dodatek do cementu .....	35
2.5.2 Właściwości zapraw zawierających popiół SSA .....	36
2.5.3 Właściwości betonów zawierających dodatek popiołu SSA .....	39
2.5.4 Popiół SSA jako zamiennik kruszywa w kompozytach cementowych. ....	40
2.5.5 Popiół SSA jako surowiec do produkcji materiałów ceramicznych.....	44
2.6 Mechanizmy immobilizacji metali ciężkich w produktach hydratacji cementu	47
2.6.1 Wymywalność metali ciężkich z zapraw i betonów cementowych zawierających dodatek SSA .....	50
2.7 Podsumowanie doniesień literaturowych .....	51
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA – BADANIA WŁASNE.....	55

3. GENEZA I PODSTAWOWE TEZY LEŻĄCE U PODSTAW PODJĘTYCH BADAŃ.....	56
4. PRZEDMIOT I RAMOWY PROGRAM BADAŃ.....	57
5. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH SKŁADNIKÓW KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH .....	61
5.1 Cementy .....	61
5.2 Popiół SSA.....	62
5.3 Piasek do zapraw .....	63
5.4 Kruszywo do betonu.....	63
5.5 Woda zarobowa.....	64
5.6 Domieszki chemiczne .....	64
6. OPIS METOD ZREALIZOWANYCH BADAŃ .....	65
6.1 Badanie właściwości SSA.....	65
6.1.1 Skład chemiczny SSA .....	65
6.1.2 Zawartość metali ciężkich w popiele oraz ich wymywalność .....	65
6.1.3 Skład fazowy SSA.....	67
6.1.4 Analiza termogravimetryczna .....	67
6.1.5 Rozkład uziarnienia SSA .....	67
6.1.6 Powierzchnia właściwa .....	67
6.1.7 Reaktywność pucolanowa .....	67
6.1.8 Gęstość właściwa popiołu .....	68
6.1.9 Obserwacje mikrostrukturalne popiołu .....	68
6.2 Badania prowadzone na zaczynach cementowych.....	68
6.2.1 Konsystencja normowa, czas wiązania oraz stałość objętości zaczynów ....	68
6.2.2 Oznaczenie ciepła hydratacji.....	69
6.2.3 Wyznaczenie skurczu chemicznego.....	69
6.2.4 Wyznaczenie skurczu autogenicznego.....	70
6.2.5 Ocena aktywności pucolanowej spoiw cementowych z dodatkiem SSA ....	71
6.2.6 Badanie zmiany zabarwienia spoiw mieszanych spowodowanej obecnością dodatku SSA.....	72
6.2.7 Badania mikrostrukturalne zaczynów .....	72
6.3 Badania prowadzone na zaprawach cementowych .....	72
6.3.1 Konsystencja zapraw cementowych.....	72
6.3.2 Badania cech mechanicznych.....	72



6.3.3 Ocena współczynnika aktywności pucolanowej .....	73
6.3.4 Gęstość objętościowa i właściwa zapraw .....	73
6.3.5 Porowatość całkowita i rozkład porów .....	73
6.3.6 Oznaczenie dyfuzji jonów chlorkowych .....	73
6.3.7 Ocena odporności na agresję siarczanową .....	75
6.3.8 Ocena wymywalności metali ciężkich.....	75
6.4 Badanie i analiza właściwości mieszanek betonowych i betonów stwardniałych .....	76
6.4.1 Badania mieszanki betonowej .....	76
6.4.2 Badania betonu stwardniałego .....	76
7. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA .....	80
7.1 Liczebność próbek i analiza statystyczna uzyskanych rezultatów .....	80
7.2 ETAP I – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁU SSA .....	80
7.2.1 Skład chemiczny popiołu SSA i jego stabilność w rocznym cyklu produkcyjnym .....	80
7.2.2 Zawartość i wymywalność metali ciężkich .....	84
7.2.3 Analiza składu fazowego .....	87
7.2.4 Analiza termograwimetryczna.....	88
7.2.5 Rozkład uziarnienia .....	89
7.2.6 Powierzchnia właściwa.....	90
7.2.7 Reaktywność pucolanowa .....	90
7.2.8 Wyznaczenie gęstości właściwej popiołu SSA .....	91
7.2.9 Obserwacje mikrostrukturalne.....	91
7.3 ETAP II – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI SPOIW CEMENTOWYCH Z UDZIAŁEM POPIOŁU SSA .....	93
7.3.1 Konsystencja normowa mieszanych spoiw cementowych .....	93
7.3.2 Czas wiązania .....	95
7.3.3 Stałość objętości .....	95
7.3.4 Badania mikrokalorymetryczne mieszanych spoiw cementowych .....	95
7.3.5 Skurcz chemiczny zaczynów .....	97
7.3.6 Skurcz autogeniczny zaczynów .....	101
7.3.7 Aktywność pucolanowa spoiw z udziałem popiołu SSA .....	102
7.3.8 Zmiana barwy stwardniałych zaczynów cementowych .....	104
7.3.9 Obserwacje mikrostrukturalne zaczynów cementowych SEM i XRD.....	108

7.4 ETAP III – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW CEMENTOWYCH Z UDZIAŁEM POPIOŁU SSA.....	124
7.4.1 Skład i właściwości mieszanek zapraw cementowych .....	124
7.4.2 Wytrzymałość na ściskanie .....	126
7.4.3 Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu .....	129
7.4.4 Wskaźnik aktywności pucolanowej .....	131
7.4.5 Gęstość i porowatość całkowita .....	132
7.4.6 Charakterystyka i rozkład porów zawartych w zaprawach .....	133
7.4.7 Badanie współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych.....	138
7.4.8 Odporność zapraw na działanie korozji siarczanowej .....	144
7.4.9 Wymywalność metali ciężkich z zaprawach cementowych .....	148
7.5 ETAP IV – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW CEMENTOWYCH Z UDZIAŁEM POPIOŁU SSA.....	150
7.5.1 Projektowanie składu mieszanek betonowych.....	150
7.5.2 Właściwości ciekłej mieszanki betonowej.....	152
7.5.3 Wytrzymałość na ściskanie .....	154
7.5.4 Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu: .....	156
7.5.5 Gęstość objętościowa betonów w stanie naturalnym.....	157
7.5.6 Nasiąkliwość wodą.....	158
7.5.7 Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających.....	159
8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ .....	161
9. WNIOSKI.....	165
9.1 Postawione tezy w świetle uzyskanych wyników badań .....	165
9.2 Najistotniejsze wnioski ogólne.....	166
9.3 Ważniejsze wnioski szczegółowe .....	167
9.4 Sugerowane kierunki dalszych prac badawczych .....	169
STRESZCZENIE .....	170
SUMMARY .....	172
BIBLIOGRAFIA.....	175

## SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW

FA – popiół lotny (ang. *fly ash*)

LWA – kruszywo lekkie (ang. *lightweight aggregate*)

m.c. – masa cementu

m.s. – masa spoiwa

MK – metakaolinit

REF – wartość/próbka referencyjna

s.m. – sucha masa

SF – pył krzemionkowy (ang. *silica fume*)

SS – osad ściekowy (ang. *sewage sludge*)

SSA – popiół z termicznej utylizacji osadów (ang. *sewage sludge ash*)

STUO – stacja termicznej utylizacji osadów

WAP – wskaźnik aktywności pucolanowej

WWiORB – warunki wykonania i odbioru robót budowlanych

LOI – straty prażenia (ang. *loss on ignition*)

## SPIS STOSOWANYCH SYMBOLI

$AP_{SSA}$  – aktywność pucolanowa popiołu SSA [mg/g]

$D_{nssm}$  – współczynnik migracji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym [ $\times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s]

d – średnica ziarna [ $\mu$ m]

$f_{cm}$  – średnia wytrzymałość betonu na ściskanie [MPa]

$f_{fm}$  – średnia wytrzymałość betonu na rozciąganie przy zginaniu [MPa]

L(t) – zmiana długości próbki zaczynu cementowego w czasie [mm]

P – porowatość [%]

Q(t) – ciepło hydratacji w funkcji czasu przypadające na 1g spoiwa [J/g]

R – współczynnik korelacji liniowej Pearsona [-]

$R^2$  – współczynnik determinacji [-]

$R_{cm}$  – średnia wytrzymałość zaprawy na ściskanie [MPa]

$R_{fm}$  – średnia wytrzymałość zaprawy na rozciąganie przy zginaniu [MPa]

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa BET [m<sup>2</sup>/g]

$S_c$  – odchylenie standardowe wytrzymałości na ściskanie [MPa]

$S_n$  – masa złuszczonego materiału po n cyklach zamrażania i rozmrażania na jednostkę powierzchni [kg/m<sup>2</sup>]

$V_{CS}$  – skurcz chemiczny [cm<sup>3</sup>/g]

$V_{CS-TOT}$  – całkowity skurcz chemiczny [cm<sup>3</sup>/g]

w/c – wskaźnik wodno – cementowy [-]

w/s – wskaźnik wodno – spoiwowy [-]

$W_n$  – stopień wymywalności metali ciężkich [%]

$x_d$  – średnia głębokość penetracji jonów chlorkowych [mm]

$X_t$  – liniowa ekspansja beleczek z zaprawy cementowej [%]

$\epsilon_{auogenous}$  – odkształcenie skurczowe zaczynu cementowego [ $\mu$ m/m]

$v_c$  – współczynnik zmienności wytrzymałości na ściskanie [%]



# 1. WSTĘP

## 1.1 Wprowadzenie

Problemem towarzyszącym oczyszczaniu ścieków komunalnych i przemysłowych są powstające podczas procesów ich obróbki technologicznej specyficzne odpady w postaci osadów ściekowych (*ang. sewage sludge SS*), które z uwagi na swoje właściwości wymagają odpowiedniego zagospodarowania. Do osadów tych zalicza się te, które pochodzą z komór fermentacyjnych oraz pozostałych części instalacji. Ilość powstających osadów to zaledwie 1-3% objętości oczyszczonych ścieków. Jednak przy zwiększającej się urbanizacji ilość produkowanych odpadów zaczyna stanowić poważny problem. Odpady te zawierają m.in. metale ciężkie i organizmy chorobotwórcze, co może bardzo niekorzystnie wpływać na środowisko naturalne i zdrowie ludzi. Dlatego bardzo ważne jest odpowiednie ich zagospodarowanie i utylizacja. W celu ochrony środowiska i ludzi oraz minimalizacji objętości powstałych osadów poddaje się je obróbce termicznej. O ile popiół powstały podczas spalania osadów (*ang. sewage sludge ash SSA*) nie zawiera żywych organizmów chorobotwórczych, to w dalszym ciągu pozostaje problem obecności metali ciężkich w ich składzie. Z drugiej strony osady te przed obróbką termiczną mogą mieć praktyczne zastosowanie, gdyż zawierają substancje organiczne oraz pierwiastki biogenne. Osady wykorzystywane są do celów rolniczych takich jak nawożenia gleb, gdyż są one głównym źródłem azotu i fosforu. Ilość osadów wykorzystywanych w rolnictwie w 2019 r. wg. GUS to ponad 142 tys. ton. Od 2010 r. obserwuje się wzrost ilości powstających osadów ściekowych. W 2019 r. w polskich oczyszczalniach przemysłowych i komunalnych wytworzono ponad milion ton suchej masy osadów. Ponadto zauważalny jest również wzrost ilości osadów przekształcanych termicznie, co wpisuje się w główne kierunki postępowania z osadami ściekowymi wytyczonymi przez KPGO (Krajowy Plan Gospodarki Odpadami) oraz KPOSK (Krajowy Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych). Ilość odpadów przetworzonych termicznie wg GUS w 2018 r. to ponad 195 tys. ton co stanowi 18,7% wszystkich wytworzonych osadów ściekowych [1]. Wzrost ten jest widoczny już od początku 2010 roku, kiedy to w Polsce zaczęły funkcjonować trzy spalarnie osadów. Wraz z biegiem kolejnych lat ilość spalarni rosła. W 2014 roku w kraju funkcjonowało już jedenaście spalarni osadów, o łącznej wydajności 160,3 tys. ton rocznie. W tym znajdująca się w Krakowie Stacja Termicznej Utylizacji Osadu (STUO) wchodząca w skład Oczyszczalni Ścieków Płaszów. Nominalna wydajność krakowskiej spalarni wynosi 20,3 tys. ton suchej masy rocznie. Jak podaje Krajowy Plan Gospodarki Odpadami nie wszystkie spalarnie wykorzystują całkowitą mocą przerobową, co przekłada się na zmniejszoną wydajność produkcji popiołu. Według danych KPGO w 2014 r. przerobiono tylko 84,2 tys. ton osadów co stanowi około 52% całkowitej wydajności wszystkich spalarni [2]. Rozpatrując problem osadów w samej Unii Europejskiej ich największym producentem są Niemcy z ilością 1,85 miliona ton suchej masy osadów rocznie. Natomiast największym producentem osadów ściekowych w skali światowej są Chiny z ilością 12 mln ton suchej masy rocznie. Jednakże ma to ścisły związek z największą populacją ludności (1,3 mld). Na całym świecie w 2017 roku produkcja osadów ściekowych sięga 45 mln ton suchej masy [3].

## **1.2 Cel i zakres pracy**

Zasadniczym celem niniejszej pracy jest pogłębienie stanu wiedzy dotyczącej możliwości zagospodarowania osadów powstających w wyniku termicznej utylizacji osadów ściekowych. W pracy podjęto próbę zagospodarowania SSA w kompozytach cementowych takich jak zaczyny, zaprawy oraz betony. W tym celu wykonano szereg badań skupiających się na właściwościach popiołu oraz na właściwościach poszczególnych kompozytów cementowych zawierających w swoim składzie dodatek SSA. W zakresie charakterystyki popiołu powstałego w wyniku termicznego przekształcania osadów dokonano rozpoznania właściwości i składu popiołu SSA oraz jego zmienności w rocznym cyklu produkcyjnym. W zakresie oceny właściwości spoiw cementowych określono wpływ udziału popiołu SSA w różnych rodzajach spoiw cementowych na ich właściwości technologiczne, fizyczne, mechaniczne oraz trwałość. Dodatkowo przy maksymalnym dopuszczalnym poziomie udziału popiołu SSA w spoiwach cementowych wyznaczono poziom wymywalności metali ciężkich. W zakresie oceny właściwości betonów zawierających dodatek popiołu SSA określono analogicznie jak w przypadku spoiw, wpływ jego udziału na właściwości technologiczne, fizyczne, mechaniczne, i trwałość kompozytów.

## **1.3 Zawartość i układ pracy**

Praca składa się z 4 części: wprowadzenia do jej tematyki, opracowania przeglądu literatury opisującej stan wiedzy dotyczącej zagospodarowania tego typu odpadów w kompozytach cementowych, części doświadczanej opisującej zrealizowany program badań, stosowane metody i przedstawiającej uzyskane wyniki oraz części zawierającej podsumowanie i wnioski.

W pracy zamieszczono 122 rysunki oraz 45 tabel. Literatura wykorzystana do przedstawienia obecnego stanu wiedzy związanego z tematyką pracy liczy 116 pozycji, z czego znacząca część (89,5%) to publikacje zagraniczne. Z uwagi na narastający problem zagospodarowania komunalnych odpadów ściekowych, towarzyszący intensywnemu rozwojowi aglomeracji miejskich, zwłaszcza w ostatnich dekadach, zainteresowanie naukowców tym zagadnieniem wyraźnie wzrasta w obecnych czasach. W niniejszej rozprawie wykorzystano publikacje wydane w latach od 80-tych poprzedniego wieku aż po zupełnie współczesne. Rozprawa zawiera także odwołania do 35 norm z czego 25 to normy krajowe i ich uzupełnienia oraz 10 to normy zagraniczne. Ponadto w niniejszej dysertacji odwołano się do 7 aktów prawnych. Dodatkowo w pracy skorzystano z 5 źródeł internetowych. Całościowo praca zawiera 165 odwołań.

# CZEŚĆ STUDIALNA

## **2. PRZEGLĄD STANU WIEDZY DOTYCZĄCEJ WŁAŚCIWOŚCI ORAZ MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA OSADÓW I POPIOŁÓW W MATERIAŁACH BUDOWLANYCH**

### **2.1 Proces produkcji osadów ściekowych oraz efekty stosowania stacji termicznej utyliczacji osadów STUO**

Dzięki ścisłej współpracy z firmą Wodociągi Miasta Krakowa S.A. w trakcie realizacji badań w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, możliwe było precyzyjne rozpoznanie procesu termicznej obróbki osadów ściekowych oraz pozyskiwanie reprezentatywnych próbek popiołów fluidalnych po spalaniu osadów w różnych okresach produkcyjnych na przestrzeni całego roku kalendarzowego. Stąd w dalszej części niniejszego rozdziału proces wytwarzania spoielonych osadów ściekowych opisano na przykładzie centralnej oczyszczalni ścieków Krakowa znajdującej się w Płaszowie. Pod względem wielkości jest to największa oczyszczalnia w całej Małopolsce. Obecnie oczyszczalnia wraz z lagunami osadowymi zajmuje obszar około 50 ha. Oczyszczalnia powstała w 1974 r. osiągając projektową przepustowość 132 tys. m<sup>3</sup>/dobę. Proces oczyszczania ścieków w tym czasie ograniczał się wyłącznie do oczyszczania mechanicznego. W połowie lat dziewięćdziesiątych obciążenie oczyszczalni osiągnęło 164 tys. m<sup>3</sup>/dobę co stanowiło 87% całkowitej ilości ścieków doprowadzanych przez kolektor dolotowy do oczyszczalni. W latach 2003–2010 w ramach projektu „Oczyszczalnia Ścieków Płaszów II w Krakowie” zakład przeszedł gruntowną modernizację i rozbudowę. Zakres projektu obejmował nie tylko modernizację i rozbudowę samej oczyszczalni, ale również budowę osobnego bloku stacji termicznej utylizacji osadów (STUO). Ponadto, w projekcie skupiono się na rekultywacji lagun osadowych oraz budowy kolektora Dolnej Terasy Wisły (DTW).

Rozbudowa samej oczyszczalni polegała na zwiększeniu przepustowości istniejącej mechanicznej oczyszczalni ścieków z 132 tys. m<sup>3</sup>/dobę do 657 tys. m<sup>3</sup>/dobę niezbędnych w porze deszczowej. W tym celu powstał kanał dolotowy doprowadzający ścieki, pompownia ścieków, stacja krat, budynek separacji piasku oraz niezbędnego osadnika wstępnego. Dodatkowo dobudowano nowy blok biologicznego oczyszczania ścieków o przepustowości 328 tys. m<sup>3</sup>/d. W skład części biologicznej wchodzi 5 reaktorów biologicznych i 10 osadników wstępnych oraz stacja dmuchaw. Ponadto wybudowano nową nitkę obróbki osadów ściekowych, obejmujących ich zagęszczanie, fermentację metanową, końcowe odwadnianie, oraz produkcję ciepła z biogazu.

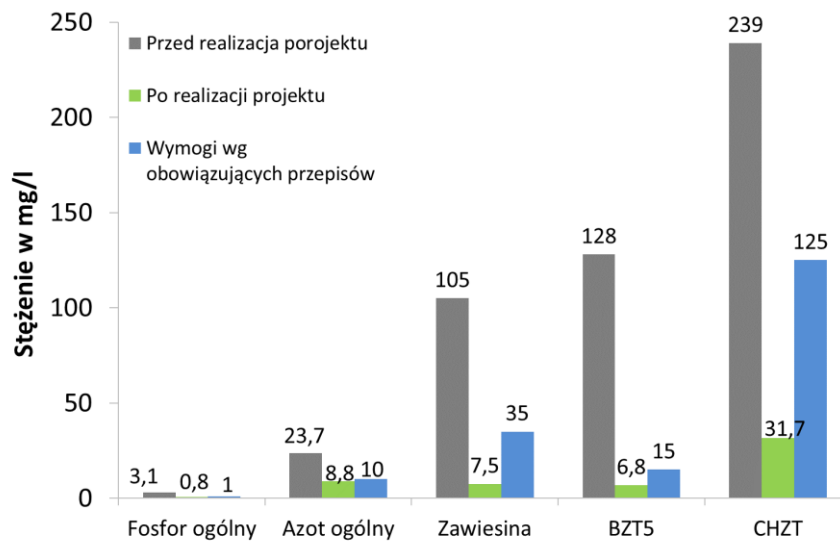
Drugim zadaniem projektu była budowa stacji termicznej utylizacji osadu o przepustowości 64 ton/dobę suchej masy osadu. Spalanie (spoielanie) osadów poprzedzane jest ich wstępnym odwadnianiem i podsuszaniem co zapewnia autotermiczność procesu. Stacja pozwoliła na radykalne zmniejszenie ilości odpadów wprowadzanych do środowiska o około 88% masy. Powstająca w wyniku spalania osadów energia pozwala oczyszczalni być niemalże samowystarczalną. Pozwala ona na podgrzewanie osadów w procesie fermentacji oraz do podsuszania osadów przed procesem spalania. Ponadto pozwala na częściowe zaspokojenie potrzeb socjalnych oczyszczalni takich jak ogrzewanie czy ciepła woda użytkowa.



Kolejny punkt projektu skupiał się na rekultywacji około 18,5 ha lagun osadowych na terenie oczyszczalni poprzez wykonanie właściwych zabiegów technicznych takich jak: ukształtowanie rzeźby terenu, ukształtowanie i regulacja warunków hydrologicznych, ujęcie biogazu, budowa dróg dojazdowych, a także agrotechnicznych: odtworzenie gleb, biologiczna i przeciwerozyjna odbudowa zboczy, zapoczątkowanie procesów glebotwórczych. Pozwoliło to przywrócić wartość użytkową zdewastowanym gruntom, na których w latach 1975–2001 zdeponowano około 300 tys. m<sup>3</sup> osadów. Zadbano o ochronę wód podziemnych oraz powietrza atmosferycznego. Między oczyszczalnią Płaszów a przyległymi terenami przemysłowymi utworzono ochronny pas zieleni w celu oddzielenia tych terenów od osiedli mieszkaniowych.

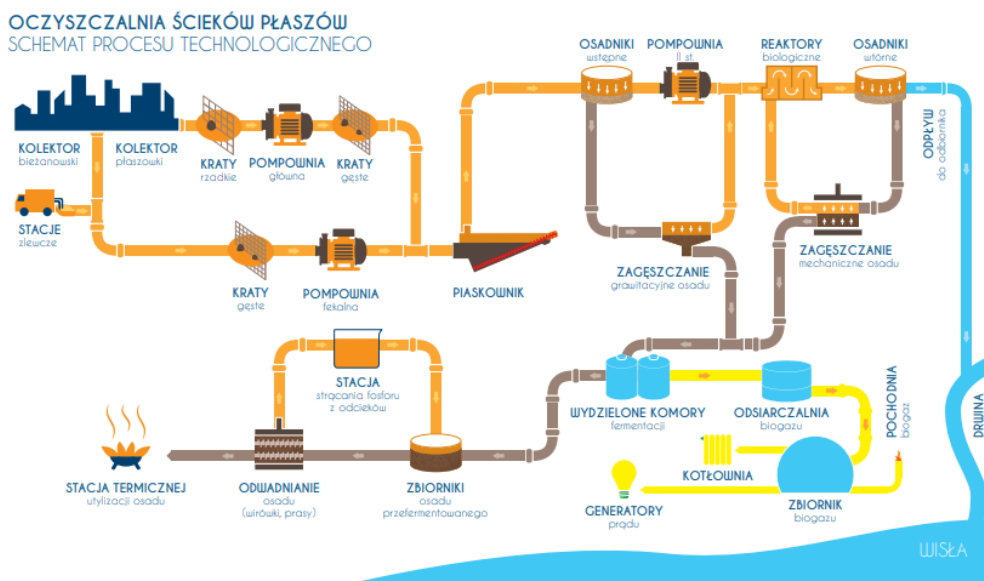
Za sprawą budowy kolektora DTW o przepustowości 0,9 m<sup>3</sup>/s oraz kolektora grawitacyjnego o długości około 6,2 km skanalizowano osiedla położone wzdłuż przebiegu trasy kolektora DTW oraz zapewniono ochronę przed zanieczyszczeniem wód podziemnych [4].

Efektem tak obszernej rozbudowy i modernizacji było zredukowanie znacznych stężeń zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych. Jakość wody wpływającej do odbiornika ścieków oczyszczonych (rzeka Drwina) znacząco się poprawiła. Efekt ekologiczny uzyskany dzięki realizacji projektu został zaprezentowany na Rys. 2.1.



Rys. 2.1 Wpływ modernizacji oczyszczalni na jakość odprowadzanych ścieków [5]

Krakowska oczyszczalnia ścieków w Płaszowie zasadniczo podzielona jest na trzy główne części. Część pierwsza to oczyszczanie mechaniczne ścieków, część druga to oczyszczanie biologiczne. Gospodarka osadowa jest trzecim elementem składowym oczyszczalni ścieków, która dzieli się na dwa etapy. Pierwszy z nich to gospodarowanie powstałym osadem, druga natomiast to gospodarka biogazem powstałym w wyniku fermentacji metanowej osadów. Schemat działania oczyszczalni został przedstawiony na Rys. 2.2.



Rys. 2.2 Schemat procesu technologicznego oczyszczania ścieków [6]

Oczyszczanie mechaniczne to oczyszczanie ścieków, które zachodzi tylko i wyłącznie przy użyciu procesów fizycznych takich jak: rozdrabnianie, cedzenie, filtrowanie, sedimentacja. Jest to tak zwany pierwszy stopień oczyszczania. Oczyszczanie mechaniczne pozwala zredukować ilość zawiesiny od 60 do 70%. Podczas oczyszczania mechanicznego usuwane są pływające ciała stałe oraz zawiesiny. Punktem centralnym każdej oczyszczalni jest dyspozytornia, w której kontrolowany jest przebieg procesu oczyszczania. Znajdują się tu wszystkie systemy bezpieczeństwa oraz podgląd na mniejsze lokalne oczyszczalnie.

Ścieki do oczyszczalni doprowadzane są kolektorem płaszowskim, który doprowadza ścieki z centralnego systemu kanalizacyjnego Krakowa i kolektora bieżanowskiego. Kolektor pozwala na dostarczenie 165 tys. m<sup>3</sup> ścieków na dobę w dni bezdeszczowe oraz do 3-4 razy więcej w dni deszczowe. Ścieki z kolektora trafiają do pompowni pierwszego stopnia a następnie do budynku krat rzadkich. Pompownia to jedno z najważniejszych miejsc w całej oczyszczalni. Pozwala pompować ścieki po całej oczyszczalni dzięki pompom schowanym pod ziemią. Pompownia wyposażona jest w 6 pomp o wydajności 1,2 m<sup>3</sup>/s. Pompy zabezpieczone są kratami o oczku 60 mm, które zatrzymują większe zanieczyszczenia i pozwalają pompować ścieki na wysokość 10 m dzięki czemu w dalszym etapie nie jest konieczne ponowne ich pompowanie. Zanieczyszczenia z krat są płukane, dezynfekowane i wywożone do utylizacji. Kraty gęste to kolejny etap oczyszczania mechanicznego. Tu również ścieki oczyszczane są poprzez cedzenie, różnica polega jedynie na wymiarze oczka krat, które wynosi 6 mm. Dziennie w wyniku działania krat gęstych powstaje ok 3 ton odpadów. Z pompowni ścieki pod wpływem grawitacji przepływają do piaskowników poziomych. Podstawowym działaniem piaskownika jest oddzielenie części mineralnych od organicznych. Innymi słowy oddzielenie piasku od ścieków. Przepływ ścieków w komorze jest ustalony i wynosi 0,3 m/s. Sprzyja to opadaniu piasku na dno piaskownika. Piaskownik jest również napowietrzany w celu wytrącenia tłuszczu ze ścieków. Dziennie od ścieków oddzielane jest ok. 6 t piasku. Ostatnim etapem mechanicznego oczyszczania ścieków są osadniki wstępne. Oczyszczalnia posiada 4 zbiorniki radialne ze zgarniaczem dennym. Zachodzi w nim oddzielenie zanieczyszczeń

poprzez sedymentację (dotyczy to osadu) oraz flotację (dotyczy tłuszczu). W warunkach uspokożenia dochodzi do całkowitego rozdzielenia cieczy od części stałych. Na osadnikach wstępnych kończy się etap oczyszczania ścieków przed modernizacją oczyszczalni.

Następnym etapem oczyszczania ścieków jest oczyszczanie biologiczne. Podczas oczyszczania biologicznego na drodze procesów biochemicznych usuwane są zanieczyszczenia związków węgla, azotu, fosforu i zawiesina. Procesy, które odbywają się w reaktorach biologicznych są procesami całkowicie naturalnymi i odbywają się również w rzekach, lecz przy mniejszym udziale bakterii. W stacji Płaszów jest 5 reaktorów biologicznych o wielkości boiska piłkarskiego o wymiarach 39 m na 99 m i pojemności 27 tys. m<sup>3</sup> każdy. Reaktor jest wyposażony w odpowiednią aparaturę pomiarową pozwalającą monitorować prawidłowy rozwój bakterii. Cała biomasa nosi nazwę osadu czynnego. Kolejnym etapem biologicznego oczyszczania ścieków są osadniki wtórne. Przy każdym reaktorze znajdują się dwa takie osadniki, w których dochodzi do oddzielenia oczyszczonych ścieków od osadu czynnego. Na tym etapie kończy się oczyszczanie ścieków, w którym wykorzystywane są naturalne składniki i nie stosuje się żadnych chemikaliów. Jednakże nie wykluczone jest użycie dodatkowych związków chemicznych w celu lepszej jakości oczyszczonych ścieków. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Drwina. W ciągu doby rzekę Drwinę zasila średnio 120 tys. m<sup>3</sup> oczyszczonych ścieków, których skład chemiczny jest na bieżąco monitorowany. Oczyszczone ścieki sprawdza się pod kątem zawartości azotu i fosforu. Warto tu nadmienić, iż jakość oczyszczonych ścieków jest na tyle dobra, że przyczyniają się one do poprawy jakości wody w rzece.

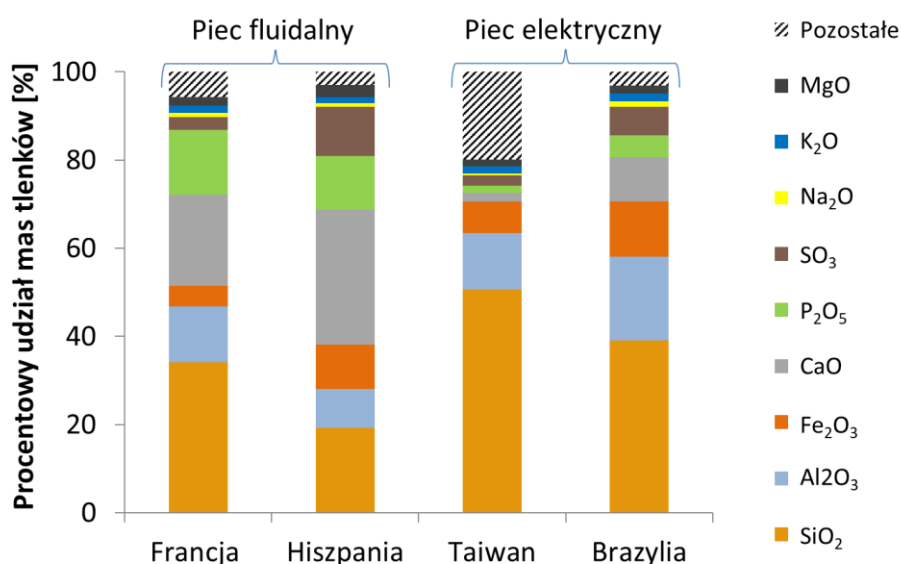
Gospodarka osadami zaczyna się w wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF). Są to zbiorniki, do których pompowany jest osad wstępny oraz nadmierny osad wtórny. Następuje tu proces gnilny oraz fermentacja metanowa, wskutek czego po podgrzaniu osadu do temperatury 37°C i mieszaniu osadu powstaje biogaz. Służy on do napędzania kogeneratorów produkując energię elektryczną dla obiektu oraz do centralnego ogrzewania obiektu. Produkcja biogazu sięga 12 tys. m<sup>3</sup> na dobę. Przefermentowany osad trafia na zagęszczarki mechaniczne, gdzie zostaje odwodniony i wstępnie osuszony. W tym celu wykorzystywane są do tego prasy taśmowe i wirówka. Trafia tu również nadmierny osad z reaktorów biologicznych, który zostaje odwodniony na zagęszczarce taśmowej. Tak przygotowany osad trafia do stacji termicznej utylizacji osadów. Następuje tu spalanie w piecu fluidalnym osadu odwodnionego w temperaturze około 850°C. W wyniku spalania ze 100 ton osadu pozostaje zaledwie 10 ton popiołu. Spaliny emitowane z komina to w większości para wodna. Proces spalania jest w pełni ekologiczny i przyjazny dla środowiska. W Stacji Termicznej Utylizacji Osadów wykorzystywane są sprawdzone rozwiązania i technologie, które gwarantują bezpieczeństwo mieszkańcom i środowisku. Technologia spalania w złożu fluidalnym, powszechnie stosowana na świecie, jest najbardziej skuteczną metodą termicznego przekształcania osadów ściekowych. W Japonii i w Niemczech utylizowana jest w ten sposób ponad połowa masy osadów ściekowych (ok. 55%), w Danii 40%, we Francji, USA po ok. 30% [7].

Ostatnim etapem wchodzącym w skład gospodarowania osadami jest zarządzanie biogazem powstałym w wyniku przetwarzania osadów ściekowych. Jednym ze składników linii zajmującej się gospodarką biogazową są cylindryczne zbiorniki biogazu. Zadaniem

zbiorników jest magazynowanie i retencjonowanie przez 8 h wyprodukowanego biogazu. Gaz wyprodukowany w WKF jest zasiarczony, dlatego przed zmagazynowaniem i użyciem zostaje on oczyszczony w odsiarczalni. Zainstalowana na końcu nitki produkcyjnej pochodnia służy do usunięcia nadmiaru wyprodukowanego biogazu, który nie może być wykorzystany przez oczyszczalnię.

## 2.2 Właściwości chemiczne i fizyczne odpadu SSA

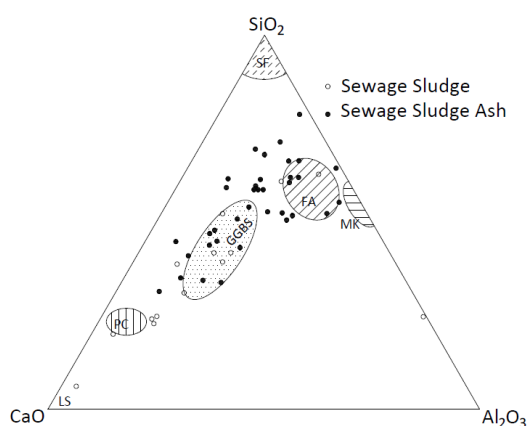
Światowa produkcja popiołu SSA wynosi obecnie 1,7 mln ton w ciągu roku. Pochodzi ona głównie z USA, UE i Japonii, gdzie masowo działają spalarnie osadów ściekowych. W różnych regionach świata skład osadów ściekowych jest odmienny, co jest bezpośrednią przyczyną braku jednorodności składu popiołów SSA. Rys. 2.3 przedstawia porównanie składu chemicznego popiołów z różnych części świata oraz różnego sposobu uzyskania popiołu.



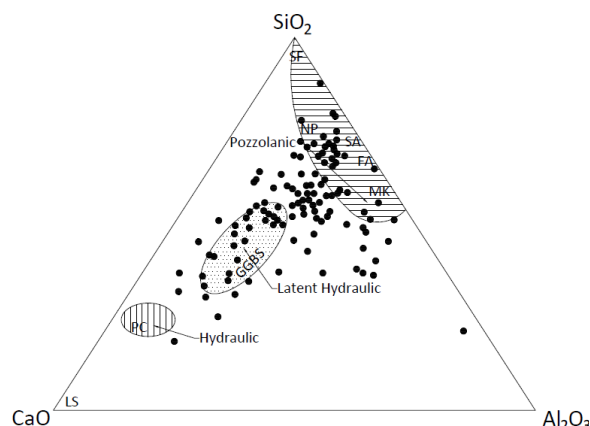
Rys. 2.3 Skład tlenkowy popiołów SSA pochodzących z wybranych regionów świata [8–11]

Autorzy publikacji M. Cyr i współpracownicy [8], porównali składy SSA z ponad 30 różnych regionów opisanych w literaturze. Badacze zauważyli istotne różnice między zawartościami poszczególnych tlenków. Rozbieżność zawartości tlenków wykazana przez badaczy dotyczy każdego z opisywanych tlenków. W przypadku SiO<sub>2</sub> wartości wahają się w granicach od 14 do 65% ze średnią zawartością tlenku krzemu na poziomie 36%. Podobna sytuacja dotyczy również pozostałych tlenków strukturotwórczych. Maksymalne zawartości tlenku glinu sięgają 34%, natomiast najniższe wynoszą zaledwie około 4%. Średnia zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykazana na podstawie analizy literatury osiąga 14%. Dużą rozbieżnością charakteryzuje się również tlenek żelaza, którego udział waha się w granicach od 2% do 30% ze średnią wartością na poziomie 9%. Zawartość tlenku wapnia również osiąga zróżnicowane wartości. Maksymalny udział CaO podawany przez autorów na podstawie analizy literatury to 40%. Minimalna zawartość tego tlenku to zaledwie 1% masy. Rozbieżności te wynikają między innymi ze sposobu oczyszczania ścieków oraz sposobu

pozyskania popiołu. Ponadto dochodzą czynniki takie jak stabilizowanie osadów przed spalaniem w wyniku czego otrzymuje się popioły z dużą zawartością CaO. To duże zróżnicowanie składu chemicznego popiołów SSA przedstawiono na wykresach Rys. 2.4 oraz Rys. 2.5. Okazuje się, że zróżnicowany skład chemiczny popiołów SSA pozwala, aby popioły te wpisywały się w obszary materiałów o utajonych właściwościach hydraulicznych (obszar granulowanego żużla wielkopieczowego GGBS) oraz obszary materiałów pucolanowych (obszar przypisany do popiołu lotnego FA, metakaolinitu MK, pyłu krzemionkowego SF). Ponadto, jak można zauważyć na Rys. 2.4 osad ściekowy SS po obróbce termicznej SSA wykazuje w składzie zwiększoną zawartość SiO<sub>2</sub>. Z kolei generalnie w składzie SS obserwuje się zwiększony udział CaO.



Rys. 2.4 Udział reaktywnych tlenków dla osadu ściekowego SS oraz popiołu SSA



Rys. 2.5 Zestawienie reaktywnych tlenków dla popiołu SSA z uśrednionymi wartościami SiO<sub>2</sub>, CaO oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12]

Zawartość związków wpływających negatywnie na właściwości spoiw zawierających dodatek SSA jest na wysokim poziomie. Należą do nich między innymi fosforany. Przeciętna ilość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zawartych w popiele sięga około 15%, co stanowi 3-krotną większą wartość w stosunku do kryteriów przyjętych względem popiołu lotnego krzemionkowego zapisanych w normie PN-EN 450-1 [13]. Ich znaczący udział intensywnie wpływa na wydłużenie czasu początku i końca wiązania spoiw cementowych. Dzieje się tak, ponieważ jony PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> reagują z jonami Ca<sup>2+</sup> w fazie ciekłej zaczynu. Konsekwencją tego procesu jest strącanie się na powierzchni ziaren cementu trudno rozpuszczalnego fosforanu wapnia Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Przybiera on formę drobnokrystalicznej i słabo przepuszczającej wodę warstwy, której obecność w znacznym stopniu utrudnia proces hydratacji. Proces krystalizacji może zachodzić również w porach zaczynu, przez co jony fosforanowe nie tylko mogą wpływać na czas wiązania jak również na wytrzymałość zaczynu [14]. Według badań zespołów C. Cau Dit Coumes [15] oraz P. Bénard i współautorzy [16] wykazano, że opóźniające działanie jonów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na proces hydratacji cementu występuje wówczas, gdy ich stężenie w zaczynie przekracza 0,2 mol/dm<sup>3</sup>.

W badaniach P. Garcés i współpracownicy [9] SSA pobrano z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w Pinedo w Walencji. Oczyszczalnia ta posiada spalarnię osadu przy wykorzystaniu reaktora ze złożem fluidalnym. Maksymalna temperatura złoża fluidalnego wynosiła 800°C. Uzyskany popiół charakteryzuje się najmniejszą ze wszystkich porównywanych popiołów ilością tlenków nadających właściwości pucolanowe. Ich suma

nie przekracza nawet 40% masy popiołu. Wartości poszczególnych tlenków wynoszą odpowiednio 19,2% -  $\text{SiO}_2$ , 10,% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz 8,9% -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Jednakże popiół ten w porównaniu do pozostałych wykazuje dużą zawartość całkowitego tlenku wapniowego ( $\text{CaO}$ ) na poziomie 30,6%. Zawartość takiej ilości  $\text{CaO}$  w zależności od jego formy (wolny lub reaktywny) może negatywnie wpłynąć na stałość objętości spoiw cementowych oraz ich ciepło hydratacji. Niestety autorzy w dyskusji wyników badań nie podjęli tej tematyki.

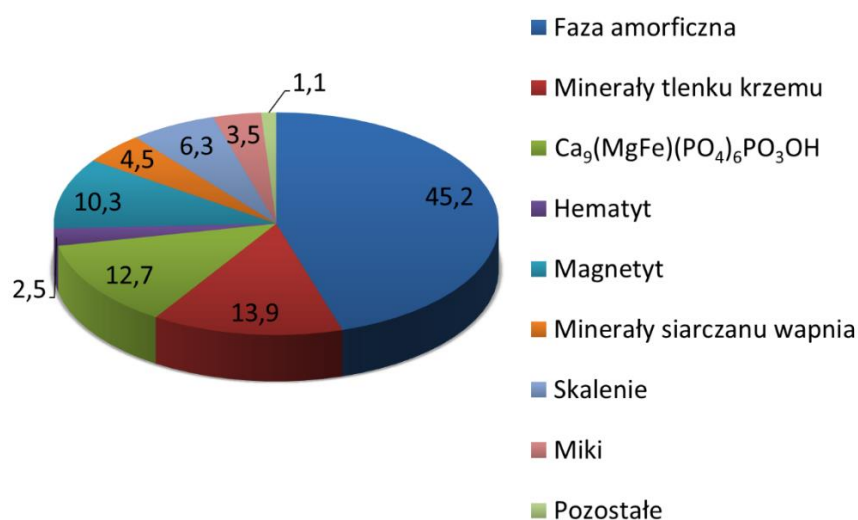
W przypadku badań S. Pan i wsp. [10] badacze podają skład chemiczny w oparciu o osad spalony w warunkach laboratoryjnych w piecu elektrycznym w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez 3 h. Pozostałości wypalonego osadu zostały zmielone w młynie kulowym w celu uzyskania jednorodnego materiału. Materiał opisywany w badaniach w porównaniu do innych popiołów wyróżniał się znacznie większą zawartością  $\text{SiO}_2$  sięgającą nawet ponad 50% masy popiołu. Ponadto, suma tlenków odpowiedzialnych za właściwości pucolanowe osiągnęła poziom powyżej 70%. Na uwagę zasługuje fakt, iż ilość zawartych w osadzie fosforanów nie przekracza 2% masy wszystkich tlenków. Skład tak uzyskanego popiołu wydaje się więc być bardzo obiecującym względem suplementowanych materiałów cementowych tym dodatkiem.

W badaniach nad potencjalnym użyciem SSA jako dodatku do zapraw cementowych i betonów wysoko wartościowych prowadzonych przez zespół badaczy M. Barbosa i współpracownicy [11] użyty został popiół wytworzony w warunkach laboratoryjnych także w piecu elektrycznym. Wykorzystano osad pochodzący z oczyszczalni ścieków Alegria, zlokalizowanej w Rio de Janeiro. Pozyskany osad wypalano w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  przez 3 h, a następnie poddano procesowi mielenia przy użyciu porcelanowego młyna kulowego przez 2 h. Tak przygotowany materiał charakteryzował się zawartością głównych tlenków ( $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) na poziomie ponad 70%. Zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  w badanym osadzie jest znacznie niższa w porównaniu do pozostałych popiołów otrzymanych w drodze spalania osadów w oczyszczalni, jednakże ich zawartość zbliża się do granicznych wartości przyjętych względem popiołu lotnego wg normy PN-EN 450-1 [13] i wynosi 4,9%.

Na podstawie analizy literatury można dojść do wniosku, że podstawowy skład chemiczny popiołu SSA stanowią tlenki krzemu, wapnia, fosforu i glinu. Jednakże w zależności od regionu, stopnia urbanizacji oraz sposobu oczyszczania ścieków ilość tych składników jest znacząco zróżnicowana [8]. Ponadto, porównując popiół uzyskany w wyniku spalania osadów ściekowych w piecu elektrycznym na skalę laboratoryjną (Taiwan, Brazylia) do popiołów lotnych powstałych w skali przemysłowej w wyniku spalania osadów ściekowych w piecach fluidalnych, pochodzących bezpośrednio z oczyszczalni ścieków (Francja, Hiszpania) można zauważyć, że różnią się one między innymi zawartością  $\text{SiO}_2$  oraz pozostałych tlenków o charakterze pucolanowym. Wyższą zawartość tych tlenków wykazują popioły wytworzone w warunkach laboratoryjnych. Także wyraźne różnice obserwowane są w odniesieniu do fosforanów, których mniejsza ilość oznaczona została ponownie w przypadku spalania SS w piecu elektrycznym. Podobna sytuacja dotyczy tlenku wapnia, przy czym należy tutaj wspomnieć, że zwiększona zawartość tego składnika może wynikać z procesu stabilizacji osadu. Warto również zaznaczyć, że skład mineralogiczny w głównej mierze zależy od temperatury spalania osadu. Dlatego pomimo zbliżonego składu popiołu powstałego w warunkach laboratoryjnych w piecu elektrycznym, jego reaktywność może być znacząco zróżnicowana [17].

Dzięki dostępnej literaturze, podobnie jak w przypadku składu chemicznego, możliwa jest podstawowa analiza zawartości metali ciężkich zawartych w popiołach pochodzących ze spalania w piecu elektrycznym na skalę laboratoryjną oraz w piecu fluidalnym na skalę przemysłową. Jak można zauważyć miedź (Cu) oraz cynk (Zn) występują w największej ilości niezależnie od regionu oraz sposobu otrzymania popiołu. Pierwiastkami najczęściej opisywanymi w literaturze są kadm (Cd), chrom (Cr), miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb) oraz cynk (Zn). Zawartość metali ciężkich niezależnie od sposobu pozyskania popiołu jest mocno zróżnicowana, co łatwo można zaobserwować na przykładzie ołowiu, którego zawartość w popiele uzyskanym z pieca fluidalnego o waha się w granicach od 99 mg/kg s.m. (Dania) do 1175 mg/kg s.m. (Wielka Brytania). Natomiast w przypadku pieca elektrycznego wartości te wahają się w granicach od 162 mg/kg s.m. do 180 mg/kg s.m.

W oparciu o źródła literaturowe [8, 18–20], został sporządzony wykres obrazujący uśredniony skład fazowy popiołów SSA (Rys. 2.6). Zestawienie to sporządził polski zespół badaczy Świerczek i współpracownicy [17].



Rys. 2.6 Uśredniony skład fazowy SSA [%][17]

Pomimo stosowania generalnie niskich temperatur w piecach fluidalnych, które wahają się w granicach 800-850°C, zawartość fazy szklistej jest znacząca i stanowi niemalże połowę materiału. Pozostałe istotne fazy to ogólnie krzemiany, fosforany oraz tlenki żelaza Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>.

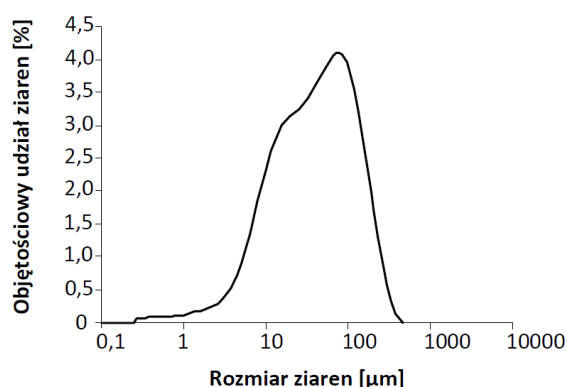
Zawartość metali ciężkich zależy w dużej mierze od rodzaju i jakości dostarczanych do oczyszczalni ścieków. Niestety dostępna literatura w tym zakresie podaje jakościowo zmienny zakres badanych pierwiastków, co utrudnia przeprowadzenie analizy porównawczej. Tabela 2.1 przedstawia najczęściej występujące w doniesieniach literaturowych metale ciężkie wraz z ich ilościami w popiele SSA.



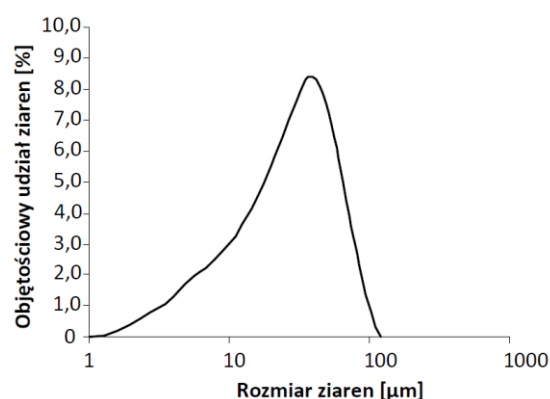
Tabela 2.1 Wykaz zawartych w popiele SSA metali ciężkich

Sposób pozyskania popiołu	Piec fluidalny			Piec elektryczny		
	[mg/kg s.m.]	Francja [8]	Wielka Brytania [21]	Dania [22]	Austria [23]	Taiwan [10]
As		23	29	-	-	23
Ba		1430	-	-	-	-
Cd		14	15	4	3	-
Co		669	19	-	-	-
Cr		2636	172	-	481	564
Cu		2484	1503	615	547	1090
Ni		621	112	51	114	720
Pb		720	1175	99	162	180
Sb		73	35	-	-	-
Sn		283	183	-	-	-
Sr		623	-	-	-	-
Zn		7103	2848	1850	1727	2620

Rozkład uziarnienia popiołów SSA jest dosyć jednorodny. Popiół otrzymany bezpośrednio w jednej ze spalarni osadów ściekowych w Hiszpanii [9] charakteryzuje się uziarnieniem w zakresie od 1-250  $\mu\text{m}$ . Ilość cząstek większych niż 90, 45 i 10  $\mu\text{m}$  wynosi odpowiednio 25,3, 49,1 oraz 86,1%. W badaniach Coutand i wsp. [24] popiół uzyskany również bezpośrednio ze spalarni osadów charakteryzował się nieco mniejszymi ziarnami w zakresie od 1 do 100  $\mu\text{m}$ . Średni wymiar ziarna wyniósł 26  $\mu\text{m}$ , a procentowa objętość cząstek większych niż 90, 45 i 10  $\mu\text{m}$  wynosiła odpowiednio 0,6, 20,7 oraz 81,0%. Przykładowe zestawienie rozkładu uziarnienia zostało przedstawione na rysunkach Rys. 2.7 oraz Rys. 2.8.



Rys. 2.7 Rozkład uziarnienia popiołu SSA wg P. Garcés i wsp. [9]



Rys. 2.8 Rozkład uziarnienia popiołu SSA wg M. Coutand i wsp. [24]

Popioły SSA charakteryzują się ponadto wysoką, lecz zróżnicowaną powierzchnią właściwą. Wartości te wahają się w zależności od metody pozyskania osadu (piec



elektryczny lub fluidalny). W badaniach S. Donatello i współpracownicy [25] porównano powierzchnie właściwe popiołu wytworzonego w piecu fluidalnym wyznaczone metodą BET przed i po mieleniu przy użyciu młynka kulowego. Okazuje się, że popiół SSA jest bardzo podatny na rozdrabnianie, bowiem proces trwający zaledwie 2 min spowodował znaczący wzrost powierzchni właściwej z wyjściowej 6,4 m<sup>2</sup>/g do 19,9 m<sup>2</sup>/g. Z. Wang i współpracownicy [26] również opisują SSA jako materiał o dużej powierzchni właściwej wynoszącej 10,1 m<sup>2</sup>/g. Jednakże materiał ten został przygotowany w warunkach laboratoryjnych bezpośrednio z osadu ściekowego. Został on wysuszony, a następnie spopieleny w piecu elektrycznym w temp 900°C przez 3 h. Po tym czasie zmielono go i przesiano na sicie o oczku 200 μm. Tak duża wartość powierzchni właściwej jest spowodowana dużą nieregularnością ziaren oraz znaczącą porowatością otwartą. Ponadto, domielenie ziaren popiołu SSA potęguje otwieranie się zamkniętych porów i zwiększaniu powierzchni właściwej.

Gęstość właściwa popiołu SSA w nieznacznym stopniu zmienia się w zależności od jego pochodzenia i sposobu przygotowania. Popioły lotne ze stacji termicznej utylizacji charakteryzują się gęstością, która waha się w granicach od 2,64 do 2,62 g/cm<sup>3</sup> [8, 9]. Wyjątkiem są wyniki badań [25], według których gęstość popiołu SSA jest nieco niższa i wynosi 2,43 g/cm<sup>3</sup>. Z kolei popioły otrzymane w warunkach laboratoryjnych wykazują gęstość bardziej zróżnicowaną. W badaniach [27] wynosi ona 2,29 g/cm<sup>3</sup>, natomiast autorzy innych badań [11] relacjonują o wartości 2,68 g/cm<sup>3</sup>.

### **2.3 Podstawowe akty prawne dotyczące składowania popiołu powstałego w wyniku termicznego przekształcenia osadów**

Powstające w procesach oczyszczania ścieków osady są odpadami, które z uwagi na swoje właściwości są poważnym zagrożeniem ekologicznym. Dzieje się tak z uwagi na trudność w ich zagospodarowaniu i unieszkodliwianiu. Przepisy prawne w Polsce coraz ostrzej traktują składowanie osadów. Przepelnione składowiska stają się coraz większym problemem, dlatego w Polsce wprowadzono zakaz składowania odpadów o dużej kaloryczności. Kaloryczność ta zgodnie z Dziennikiem Ustaw z 2010 r. poz. 38 nie może przekraczać 6 MJ/kg s.m. [28]. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [29] zaleca, aby odzysk komunalnych osadów ściekowych znalazł zastosowanie m.in. w uprawie wszystkich płodów rolnych, upraw roślin lub rekultywacji terenów. Ponadto jeden z punktów ustawy mówi, aby stosować ustabilizowane lub odpowiednio przygotowane osady ściekowe zgodnie z ich celem i sposobem stosowania. Stabilizację wprowadza się poprzez obróbkę osadu w sposób termiczny, biologiczny, chemiczny lub poddaje się go też innemu procesowi, który obniża podatność osadów na zagniwanie. Uważa się, iż unieszkodliwianie osadów ściekowych metodą termicznej utylizacji jest w Polsce bezpieczne i uzasadnione ekologicznie. Jednakże nawet przy znacznie zmniejszonej objętości spalonych osadów, nawet do 90%, termiczna utylizacja osadów ściekowych nie jest tak powszechnie stosowana jak spalanie innych odpadów [30].

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. z 2014r., poz. 1923) [31], odpady komunalne w postaci osadów ściekowych należy odpowiednio sklasyfikować. Klasyfikacja ta spoczywa na wytwórcy

odpadów, z uwzględnieniem m.in. źródła ich powstawania, specyfiki procesu produkcyjnego, a także składu chemicznego odpadów. Komunalne osady ściekowe w ramach procesu przetwarzania odpadów niestabilizowanych bądź ustabilizowanych na terenie oczyszczalni lub poza oczyszczalnią ścieków mogą zostać poddane termicznemu przekształceniu. W wyniku termicznego przekształcania powstają odpady o kodzie 19 01 14 [31]. Popiół powstały w wyniku termicznego przekształcania osadów zawiera metale ciężkie. Wymywalność tych pierwiastków wpływa na możliwości składowania tego typu odpadów, które ujęte są w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu [28]. Określa ono kryteria dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku odpadów takich jak odpady obojętne, niebezpieczne i inne niż niebezpieczne i obojętne. Kryteria te bazują na dopuszczalnej wartości granicznej ilości wmywanych metali ciężkich z badanego materiału. Popiół z termicznego przekształcania osadów wg ustawy o odpadach zakwalifikowany jest jako materiał inny niż niebezpieczny i obojętny.

#### **2.4 Możliwości zagospodarowania osadów ściekowych (SS) w materiałach budowlanych**

Osady ściekowe są odpadami o płynnej lub półpłynnej konsystencji. Powstają w wyniku oczyszczania ścieków komunalnych lub przemysłowych w oczyszczalni ścieków. Zawartość wody w osadach waha się w granicach od 55% do 80% masowo. Poza dużą zawartością wody osady zawierają również duże ilości materii organicznej wahającej się w granicach od 60 do 80%, co potwierdzają wysokie wartości strat prażenia [32]. W skład osadów wchodzi również metale ciężkie, których ilość zależna jest przede wszystkim od rodzaju dostarczanych ścieków do oczyszczalni.

W przypadku stosowania osadów ściekowych (SS) w materiałach budowlanych skład mineralny tych odpadów staje się punktem kluczowym wielu badań. Jak podają doniesienia literaturowe głównymi składnikami osadów są tlenki krzemu, wapnia, glinu, żelaza, magnezu i fosforu. Sam osad ściekowy może być stosowany w materiałach budowlanych również z uwagi na zawartość CaO. Dzieje się tak ponieważ wapno używane jest w procesach odwadniania i suszenia osadów w niektórych oczyszczalniach w celach wstępnej dezynfekcji osadów. W rezultacie duża zawartość CaO zawarta w odwodnionych osadach może zostać wykorzystana jako alternatywa dla surowców takich jak wapień przy produkcji cementu [33].

##### **2.4.1 Osady ściekowe jako surowiec do produkcji spoiw mineralnych**

Uważa się, że przemysł cementowy charakteryzuje się nadmiernym zużyciem energii i poważnym zanieczyszczeniem środowiska. Cementownie stały się jednymi z głównych udziałowców zużycia energii i zasobów naturalnych. Produkcja cementu jest, jak wiadomo związana z relatywnie wysoką emisją CO<sub>2</sub> [34]. Obecnie prowadzi się intensywne badania nad produkcją cementów o istotnie zredukowanej zawartości klinkieru portlandzkiego. W licznych ośrodkach trwają prace nad innymi wariantami tzw. eko-cementów jako alternatywą dla zwykłych cementów klinkierowych. Stosowanie osadów ściekowych do

produkcji jednego z takich eko-cementów ma swoje uzasadnienie ze względu na ich skład mineralny i chemiczny, który jest zbliżony do cementu portlandzkiego [35]. Warto podkreślić, że niniejsza rozprawa ma ambicje dołożenia swojego udziału do rozwoju technologii niskoemisyjnych cementów i tworzyw cementowych.

Problem kierunków zagospodarowania osadów ściekowych rozwijany jest od dekad. Badania prowadzone przez J. Tay i K. Show w 1991 roku [36] pokazują potencjał wykorzystania wysuszonego osadu ściekowego do produkcji eko-cementu. Osad wysuszono do stałej masy, a następnie zmielono wraz z dodatkiem węgla wapnia w proporcji 1:1. Tak przygotowaną mieszanę wypalono w temperaturze 1000°C w różnych przedziałach czasowych od 30 min do 6 h w celu uzyskania materiału o właściwościach hydraulicznych. Czas wypalania nie wpłynął znacząco na skład badanego eko-spoiva. Ilość podstawowych tlenków ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mieściła się w założonym przedziale. Wyniki uzyskane w badaniach potwierdzają, że wymieszanie  $\text{CaCO}_3$  z osadem w masowej proporcji 1:1 oraz wypalanie w czasie 4 h pozwala na osiągnięcie spoiva o dosyć niskiej wytrzymałości na ściskanie po 7 i 28 dniach odpowiednio 5,9 MPa oraz 6,3 MPa.

W badaniach prowadzonych przez F. Rezaee i współpracowników [37] określono podstawowe właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne eko-cementu wykonanego z wysuszonego osadu z oczyszczalni ścieków. W tym celu zamieniono podstawowe surowce do wytwarzania cementu w ilościach od 5 do 15%. Okazuje się, że powstałe w ten sposób eko-spoivo posiada zbliżony skład chemiczny do klasycznego cementu portlandzkiego. Zawartość podstawowych tlenków ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) niezależnie od ilości zastąpionych surowców nie różniła się znacząco od siebie. Zmiany wartości poszczególnych tlenków nie przekraczały 1%. Jednakże należy zaznaczyć, że podstawowe właściwości spoiw, takie jak wodożądność uległy wzrostowi, a czas wiązania wydłużył się. Czas początku wiązania wzrósł odpowiednio ze 130 min w przypadku próbki referencyjnej do około 155 min przy zawartości 15% osadu. Koniec wiązania uległ wydłużeniu z 170 min do 185 min. Wodożądność z kolei, wyznaczona zgodnie z ASTM C187-16 [38], nieznacznie wzrosła z 21 do 23% przy maksymalnym udziale osadu. W przypadku tych badań autorzy określili wytrzymałość na ściskanie otrzymanego spoiva. Wykonane zaprawy charakteryzowały się wysoką wytrzymałością na ściskanie. Po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość zapraw pozostawała praktycznie na tym samym poziomie osiągając wartość około 60 MPa. Niemniej jednak, autorzy nie zajęli się kwestią trwałości tych materiałów.

Przełóżając doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania SS jako surowca do produkcji spoiw cementowych można dojść do przekonania, że większość badań, skupia się na podstawowych cechach badanego eko-spoiva. Nie inaczej jest w badaniach prowadzonych przez Y. Lina i współpracowników [39]. W publikacji tej badania dotyczą między innymi rozkładu uziarnienia, przeprowadzeniu analizy chemicznej, badaniu podstawowych cech technologicznych oraz rozwoju wytrzymałości w czasie. Wyniki uzyskane w badaniach są bardzo zbliżone do wyników uzyskanych i opisywanych w poprzednich pracach naukowych. Można zauważyć, że zawartość głównych tlenków wchodzących w skład eko-spoiva również pozostaje na stałym poziomie niezależnie od ilości dozowanego osadu. Czas wiązania badanego spoiva jak w poprzednich badaniach

ulega wydłużeniu. Jednakże wydłużenie to jest znacznie większe w porównaniu do badań poprzednich. Początek czasu wiązania waha się od 136 min dla próbek referencyjnych aż do 200 min, natomiast czas końca wiązania wydłuża się z 185 do 263 min przy 15% udziale osadu ściekowego. W celu określenia podstawowych właściwości wytrzymałościowych eko-spoiw, wykonano serię zapraw cementowych zawierających w składzie od 0 do 15% wysuszonego osadu ściekowego. Wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 28 dniach praktycznie nie ulegają zmianie niezależnie od udziału SS. W przypadku wytrzymałości na zginanie wahają się w granicach od 9,65 do 9,49 MPa. Podobnie sytuacja wygląda względem wytrzymałości na ściskanie, gdzie osiąga największą wartość 64,0 MPa przy 1% udziale osadu oraz najmniejszą 60,5 MPa przy 15% zawartości osadu.

Skład fazowy otrzymanych eko-spoiw nie wykazywał istotnych różnic w porównaniu do tradycyjnego cementu portlandzkiego. Niezależnie od ilości użytych osadów ściekowych, badacze Y. Lin i jego współpracownicy [39] zidentyfikowali charakterystyczne fazy krystaliczne, takie jak  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  i  $C_4AF$ . Jednak proces tworzenia się fazy  $C_2S$  wzrastał wraz ze wzrostem udziału osadów ściekowych w surowym materiale. Zwiększenie to było widoczne dopiero po przekroczeniu 10% zawartości SS. Podobne zależności zostały zaobserwowane przez F. Rezaee i współautorów [37], którzy dokonali ilościowego pomiaru składu fazowego. Dodanie 7,5% osadów ściekowych do produkcji eko-spoiw spowodowało niewielki wzrost fazy belitu z 25,3 do 25,8 %. Kolejne zwiększenie udziału SS do 15% skutkowało wzrostem fazy  $C_2S$  do 26,7%.

Osad ściekowy znajduje swoje zastosowanie nie tylko jako surowiec do produkcji klinkieru, lecz z uwagi na swoją wysoką kaloryczność może być stosowany jako paliwo do produkcji czystego cementu. Wiąże się to głównie z dużą zawartością materii organicznej [40]. C. Valderrama i współautorzy [41] zbadali wpływ osadu jako alternatywnego paliwa na środowisko metodą LCA (ang. *life cycle assessment*). Do badań użyto wstępnie wysuszony osad o wartości opałowej równej 16,7 MJ/kg. Osad pochodził z jednej z hiszpańskiej oczyszczalni ścieków z dedykowanym systemem niskotemperaturowego suszenia osadu. Analiza wykazała, że stosowanie SS jako substytutu paliwa nieznacznie obniża produkcję  $CO_2$  w stosunku do produkcji bazowej. Ilości powstającego dwutlenku węgla to około 898 g  $CO_2$  na kilogram klinkieru. Wartość referencyjna to 906 g  $CO_2$  na kilogram klinkieru. Wykazana różnica nie jest znacząca, jednak biorąc pod uwagę ilość produkowanego cementu nawet te niewielkie, wykazane różnice mogą przyczynić się do poprawy jakości środowiska naturalnego, również poprzez bezpieczne i korzystne z punktu widzenia właściwości spoiw cementowych, zagospodarowanie osadu.

Na podstawie analizy wielu badań można stwierdzić, że możliwe jest wykorzystanie osadów ściekowych jako surowca do produkcji cementu. Jest to uzasadnione, ponieważ wprowadzane z osadem związki chemiczne umożliwiają formowanie się krystalicznych faz klinkierowych podczas wysokotemperaturowych reakcji. Ponadto, wysuszony szlam zawiera dużą ilość materii organicznej, która może służyć jako paliwo ze względu na wysoką wartość opałową. Jednak nadmierny dodatek osadu ściekowego obniża wytrzymałość na ściskanie i zwiększa zapotrzebowanie na wodę oraz wydłuża początek i koniec czasu wiązania eko-cementu. Dlatego zaleca się stosowanie dodatku suchego SS w ilości nie większej niż 15% masy surowca. Stanowi to bezpieczną granicę, przy której możliwe jest wytworzenie eko-cementu klinkierowego o podobnym składzie chemicznym

jak zwykły cement portlandzki, co prowadzi do nieznacznych i akceptowalnych zmian w podstawowych właściwościach uzyskanych spoiw. Warto jednak nadmienić, że w większości badań literaturowych brak jest informacji dotyczącej trwałości kompozytów wytworzonych przy udziale ekologicznego spoiwa.

#### 2.4.2 Osady ściekowe jako dodatek do materiałów cementowych

Utylizacja osadu ściekowego SS w matrycy cementowej została opisana między innymi w publikacji S. Valls i E. Vasquez [42]. W prowadzonych badaniach cement portlandzki został częściowo zastąpiony osadem ściekowym w ilości 25, 35 oraz 50% masowo. Wyniki wykazały brak wyraźnej różnicy w produktach hydratacji między różnymi zaczynami zawierającymi osad ściekowy oraz między zaczynami niezawierającymi tego dodatku. Do badań użyto dwóch rodzajów cementu CEM I 32,5 N oraz CEM I 42,5 R. Głównie w wyniku dużej zawartości materii organicznej czas wiązania w zależności od użytego cementu był zróżnicowany i wykazywał tendencję do istotnego wydłużania się wraz ze wzrostem udziału dodatku SS. Poszczególne czasy wiązania zależne od ilości osadu i użytego cementu przedstawia Tabela 2.2

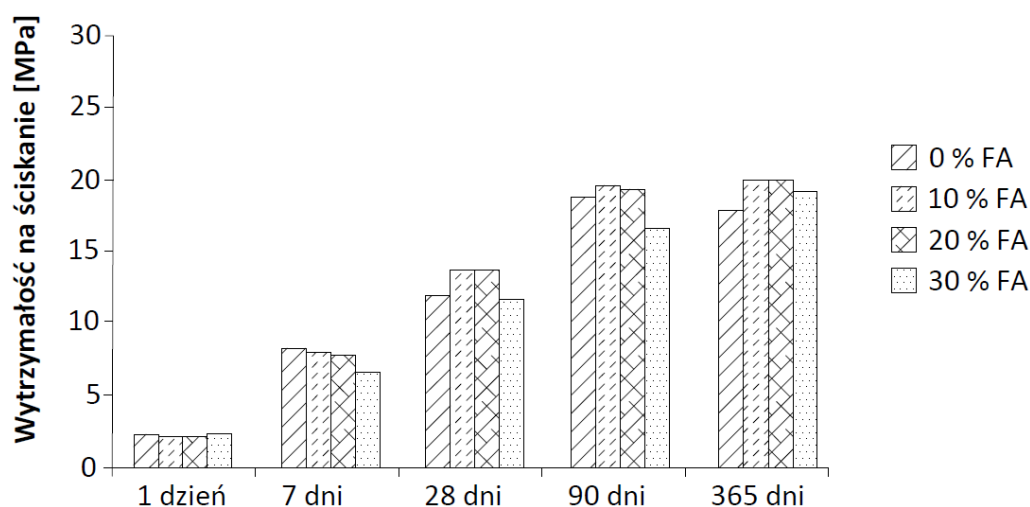
Tabela 2.2 Czasy początku i końca wiązania względem wybranych cementów i ilości zastosowanego osadu [42]

Oznaczenie cementu	Ilość osadu	Czas wiązania	
		Początek	Koniec
	[%]	[h]	
CEM I 32,5 N	0	2	4
	25	24	40
	35	44	53
	50	80	144
CEM I 42,5 R	0	2	3
	25	15	23
	35	20	30
	50	80	144

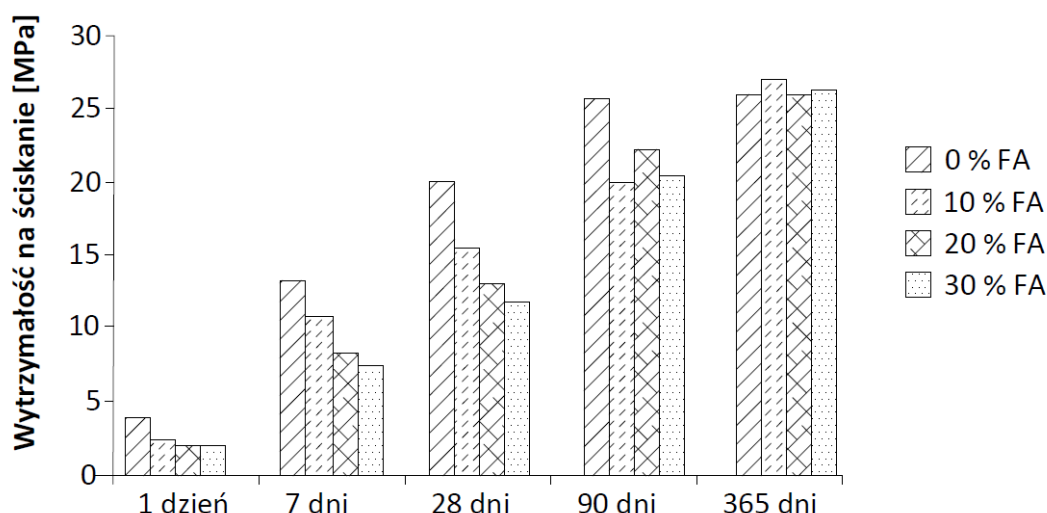
W celu skrócenia czasów wiązania autorzy publikacji dodali do badanych zaczynów chlorek wapnia  $\text{CaCl}_2$ . Domieszka ta spowodowała redukcję czasów wiązania względem obydwu analizowanych cementów. W przypadku cementu CEM I 42,5 R przy 50% udziale osadu zredukowano czas początku wiązania o połowę, natomiast koniec wiązania został zredukowany niemal trzykrotnie. Potwierdzeniem skuteczności działania tej domieszki są badania O. Malliou i współpracowników [43]. Do zaczynów cementowych również dodano związki przyspieszające proces wiązania. W badaniach zastosowano chlorek wapnia  $\text{CaCl}_2$  oraz wodorotlenek wapnia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Jak podaje literatura domieszki te przyspieszają proces wiązania nie tylko z uwagi na tworzenie się dodatkowej fazy uwodnionych krzemianów wapniowych, ale również przyspieszają rozkład materii organicznej co przyczynia się do redukcji czasu wiązania. Ponadto, domieszki te stosowane w określonych proporcjach

(CaCl<sub>2</sub> 3% m.c. oraz Ca(OH)<sub>2</sub> 2% m.c.) pozwalają na nieznaczne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie we wczesnej fazie wiązania. Niestety w badaniach opisywanych w [42] autorzy nie określili wpływu tak dużej zamiany cementu osadem SS (do 50%) na jakiegokolwiek właściwości mechaniczne. Ponadto tak długie czasy wiązania spoiw (144 h=6 dni) wg autora pracy powinny eliminować zastosowanie tak dużych ilości osadu ściekowego.

Z uwagi na wysokie uwodnienie osadów ściekowych ( w zakresie od 55 do 88% masy) przeprowadzono badania, w których wykorzystano je jako zamiennik wody zarobowej. Badania prowadzone przez A. Hamood i współpracowników [44] polegały na analizie dwóch grup próbek, w których spoiwo stanowiło mieszankę cementu portlandzkiego CEM I 42,5 i popiołu lotnego, gdzie dodatek zastępował cement w ilości od 0 do 30%. W tej grupie materiałów uwodniony osad ściekowy (o zawartości cieczy 97,5% masy.) dozowany był poprzez całkowite zastąpienie wody zarobowej, dozowanej w ilości spełniającej warunek  $w/s=0,8$ . W grupie drugiej (referencyjnej) proporcje wszystkich składników pozostały bez zmian, z tą różnicą, że jako wodę zarobową zastosowano wodę wodociągową. Ilość piasku w obydwu grupach była dozowana w stałych proporcjach. Stosunek masowy spoiwa do piasku wynosił 1:4,5. Porównując wytrzymałości na ściskanie zapraw niezawierających popiołu lotnego można zauważyć, że zamiana wody zarobowej na upłynniony osad ściekowy ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne. Po 28 dniach wytrzymałość na ściskanie osiąga wartość około 10 MPa w przypadku zapraw zawierających uwodniony osad ściekowy. W sytuacji zastosowania zwykłej wody zarobowej wytrzymałość ta jest dwukrotnie większa. Jednakże wyniki uzyskane przy zastosowaniu 30% udziału popiołu lotnego są zaskakujące. Po 28 dniach dojrzewania wartość wytrzymałości na ściskanie próbek zawierających osad ściekowy zrównuje się z wartością próbek zawierających zwykłą wodę wodociągową i wynosi około 10 MPa. Rozwój wytrzymałości w czasie materiałów bez oraz ze zmiennym udziałem popiołu lotnego, zawierających uwodniony osad ściekowy oraz zwykłą wodę zarobową przedstawiają Rys. 2.9 oraz Rys. 2.10.



Rys. 2.9 Rozwój wytrzymałości ściskanie zapraw z uwodnionym osadem i zmienną zawartością popiołu lotnego [44]



Rys. 2.10 Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw z wodą wodociągową i zmienną zawartością popiołu lotnego [44]

Surowy osad ściekowy charakteryzuje się dużą zawartością materii organicznej. Cecha ta powoduje opóźnienie tworzenia się podstawowych produktów hydratacji cementu, które mają znaczący wpływ na proces wiązania oraz właściwości mechaniczne spoiw. Dlatego materiał jakim jest surowy osad ściekowy bez żadnej obróbki wstępnej nie jest dobrym zamiennikiem cementu. Jednak, jak pokazują wyniki badań prowadzone przez autorów publikacji [44], stosowanie osadu ściekowego wraz z dodatkami pucolanowymi jak np. popiół lotny otwiera nowe możliwości badań i rozwoju ekologicznych spoiw.

### 2.4.3 Osady ściekowe jako dodatek do produkcji kruszywa lekkiego

Kruszywo lekkie (*ang. lightweight aggregate LWA*) wykorzystywane jest w wielu gałęziach przemysłu budowlanego. Znajduje ono zastosowanie przede wszystkim w produkcji betonu lekkiego, a także materiałów wypełniających i izolacyjnych. Ponadto jest wykorzystywane w realizacji dachów zielonych, ogrodnictwie oraz pracach geotechnicznych. Kruszywo lekkie charakteryzuje się gęstością objętościową nie przekraczającą  $2000 \text{ kg/m}^3$  [45]. Najczęściej pożądane właściwości sztucznych kruszyw lekkich uzyskuje się dzięki wypalaniu glin pęczniejących. Do wytwarzania kruszyw lekkich wykorzystuje się także odpady, takie jak odpady kopalniane i polimerowe [46], odpady granitowe [47], osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków oraz popioły lotne [48], mączka szklana [49], osady rzeczne [50, 51], osady z uzdatniania wody [52, 53], osady ściekowe [54–57] oraz popiół z łusek ryżu [58] itp.

W badaniach K. J. Mun [54], osad ściekowy stanowił dodatek do produkcji kruszywa, które zostało użyte do wytworzenia betonu chudego, a więc betonu o bardzo niskich wymaganiach. Przygotowano kilka mieszanek gliny wraz z osadem w proporcjach masowych od 1:1 do 1:5. Następnie, wypalono je w piecu rotacyjnym. Wytworzone kruszywo poddano testom odporności na ścieranie i rozdrabnianie. Wyniki badań potwierdzają, że bez względu na ilość zastosowanego dodatku w postaci osadu ściekowego, wartości powyższych właściwości nie ulegają znaczącej zmianie. W porównaniu do kruszywa komercyjnego, którego wartość ścieralności i odporności na rozdrabnianie

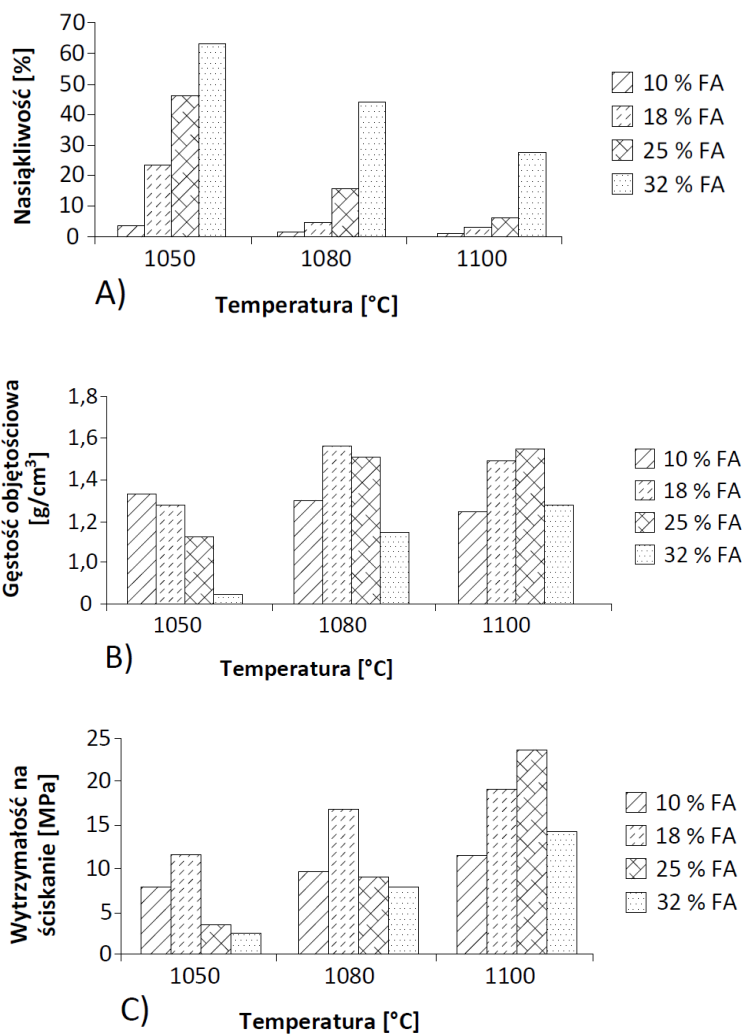
wynosiła odpowiednio 16,6% oraz 35,1%, wyniki wyprodukowanego kruszywa z udziałem osadu nie różnią się znacząco. Wartość ścieralności kruszywa wahała się w granicach od 20,2 do 18,2%, natomiast wartość odporności na rozdrabnianie od 31,3 do 36,6%. W przypadku właściwości betonu lekkiego z udziałem sztucznego kruszywa lekkiego również nie odnotowano znaczących zmian. W przypadku komercyjnego kruszywa, wytrzymałość betonu na ściskanie wyniosła 15,4 MPa, natomiast beton lekki z udziałem kruszywa wykonanego z osadu ściekowego i gliny, charakteryzował się wytrzymałością na ściskanie w granicach od 15,9 do 17,0 MPa. Oznacza to, że w każdym z badanych przypadków betonów z udziałem prototypowego kruszywa wytrzymałość na ściskanie była wyższa niż w przypadku kruszywa komercyjnego. Jednak zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości użytego osadu do produkcji kruszywa, wytrzymałość ta nieznacznie maleje.

Badania przeprowadzone przez P. C. Lau [55] i jego zespół opierają się na wykorzystaniu sztucznego kruszywa lekkiego, do produkcji lekkiego betonu konstrukcyjnego. Wytworzone kruszywo składało się głównie z osadu ściekowego, który zawierał dużą ilość wapna, a jego uzyskanie było możliwe dzięki specyficznemu procesowi oczyszczania ścieków. Zgodnie z normą PN-EN 206: Część 1 [59] beton lekki musi posiadać gęstość objętościową w stanie suchym pomiędzy 800 a 2000 kg/m<sup>3</sup>. W przypadku betonu lekkiego wykonanego na bazie kruszywa z dodatkiem osadu, uzyskana gęstość wyniosła 1981 kg/m<sup>3</sup>, co spełnia wymagania normy. Warto zauważyć, że gęstość ta jest o 15% mniejsza w porównaniu do betonu wykonanego z normalnego kruszywa o tych samych proporcjach mieszanki. Dzięki temu zastosowanie kruszywa lekkiego pozwala na znaczne zmniejszenie ciężaru konstrukcji, przy założeniu, że parametry wytrzymałościowe betonu lekkiego wykonanego z kruszywa z dodatkiem osadu pozostaną na odpowiednim poziomie. W celu zweryfikowania, czy wykonane kruszywo nie ma negatywnego wpływu na środowisko, wszystkie składniki, w tym gotowe kruszywo, zostały poddane badaniom wymywalności metali ciężkich. Okazało się, że ilość wymywanych metali ciężkich nie przekracza górnej granicy wyznaczonej przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA), a część z nich jest poniżej poziomu detekcji. Zgodnie z projektowymi założeniami, wytrzymałość na ściskanie betonów na bazie normalnego kruszywa po 28 dniach dojrzewania powinna wynosić 50 MPa. Wartość referencyjnej wytrzymałości na ściskanie betonu uzyskana przez autorów publikacji wyniosła 51,9 MPa. Dla betonów z kruszywem lekkim, spełniającym wymagania normy ASTM C 330 [60], minimalna wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania powinna wynosić 17 MPa. Autorzy osiągnęli zaskakująco wysoką wartość wytrzymałości na ściskanie na poziomie 50,4 MPa dla betonów z kruszywem lekkim. Średnia 7-dniowa wytrzymałość na ściskanie betonu na bazie kruszywa lekkiego osiągnęła poziom 80% 28-dniowej wytrzymałości, co świadczy o wysokim poziomie rozwoju wytrzymałości w czasie. Podobny rozwój wytrzymałości zaobserwowano w przypadku betonu wykonanego na klasycznym kruszywie. Wytrzymałość na zginanie betonu lekkiego wyniosła około 7 MPa, natomiast w przypadku betonu zwykłego około 8 MPa. Jak więc łatwo zauważyć obydwa betony wykazywały zbliżone wartości wytrzymałościowe.

W publikacji autorstwa X. Wang'a i współautorów [56] omawiany jest również problem wykorzystania osadów ściekowych do produkcji lekkiego kruszywa. W odróżnieniu od wcześniej opisanych artykułów, osad stanowił główny składnik tworzący kruszywo,



natomiast popiół lotny krzemionkowy stanowi dodatek do produkcji kruszywa. W ramach wstępnej obróbki osadu ściekowego, został on wysuszony w temperaturze 105°C przez 24 godziny. Dodatek popiołu był wymagany z uwagi na niską zawartość tlenków reaktywnych w samym osadzie ściekowym. Zawartość SiO<sub>2</sub> na poziomie 24,4% oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na poziomie 8,0% nie spełnia wymagań stawianym surowcom, z których wytwarzane jest kruszywo lekkie. Autorzy wykonali pięć mas ceramicznych o różnej zawartości popiołu, którego udział wahał się od 0 do 32%, natomiast temperatura wypału wahała się w przedziale między 1050 a 1100°C. Wykorzystanie SS do produkcji lekkiego kruszywa wymaga niższej temperatury spiekania niż w przypadku gliny, co pozwala na zmniejszenie zużycia energii podczas produkcji. Jednakże, ze względu na wysoką zawartość substancji organicznych w próbce bez dodatku popiołu, tworzy się wiele dużych porów, które ograniczają parametry wytrzymałościowe gotowego produktu. Z drugiej strony, duża porowatość poprawia właściwości termoizolacyjne kruszywa oraz zmniejsza jego ciężar właściwy. Wraz ze zwiększającym się udziałem popiołu, wielkość porów w kruszywie ulega zmniejszeniu z uwagi na zmniejszającą się ilość wypalanej materii organicznej zawartej w osadzie. Jednak gdy zawartość popiołu przekroczyła wartość 25% masa ceramiczna nie mogła zostać wypalona w sposób prawidłowy w badanym zakresie temperatur, ponieważ na powierzchni produktu pojawiają się liczne defekty, które mają fundamentalny wpływ na parametry fizyczne i wytrzymałościowe gotowego produktu. Warto nadmienić, że autorzy publikacji odwołują się w swoich wynikach do zmiennej zawartości popiołu lotnego w projektowanych mieszankach ceramicznych do produkcji kruszywa lekkiego, a osad ściekowy stanowi składnik główny. Dlatego zwiększająca się ilość popiołu i pojawiające się spadki właściwości wytrzymałościowych lub niekorzystne zmiany we właściwościach fizycznych będą w konsekwencji faworyzowały większy udział osadu ściekowego. Wyniki badań cech fizycznych i mechanicznych zaprezentowano na Rys. 2.11.

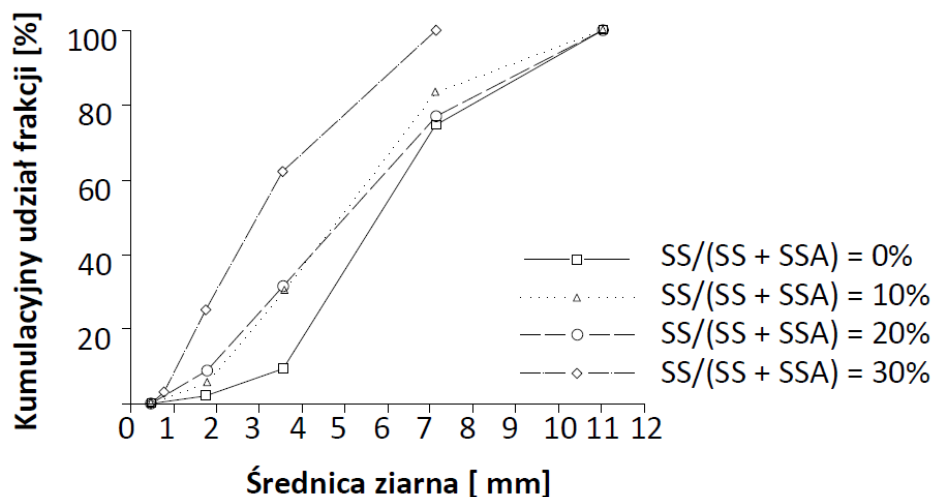


Rys. 2.11 a) Nasiąkliwość kruszywa b) gęstość objętościowa kruszywa c) wytrzymałość kruszywa na ściskanie [56]

Wzrost udziału popiołu lotnego, a w konsekwencji spadek stosowanego osadu ściekowego prowadzi do zwiększenia nasiąkliwości kruszywa, niezależnie od temperatury wypału. Jednakże wzrost temperatury wypału wpływa na ogólny spadek nasiąkliwości badanego kruszywa. Jak przedstawiono na Rys. 2.11a, temperatura wypału 1050°C i 25% udział popiołu, prowadzi do uzyskania kruszywa o nasiąkliwości 45%. Wraz ze wzrostem temperatury wypału, cecha ta ulega redukcji do 25 i 15%, odpowiednio dla 1080 i 1100°C. Badacze, porównując pozostałe parametry fizyczne i wytrzymałościowe, które silnie zależą od ilości zastosowanego dodatku i temperatury wypalania, dochodzą do wniosku, że najlepszą kombinacją do wytwarzania kruszywa o najbardziej korzystnych właściwościach fizycznych i mechanicznych jest zastosowanie dodatku w postaci popiołu lotnego w ilości od 18 do 25%, wymieszanego z osadem ściekowym. Ponadto, wypalenie mieszanki powinno odbywać się w temperaturze 1100°C przez 30 minut. Dzięki zaformowaniu materiału do wytwarzania kruszywa w cylindryczny kształt, oszacowano wytrzymałość na ściskanie otrzymanego kruszywa (Rys. 2.11c). Uzyskane wyniki potwierdzają, że tak przyjęte proporcje składu i warunki wytwarzania pozwalają na uzyskanie kruszywa o wytrzymałości powyżej 20 MPa. Ponadto cylindryczny kształt próbek kruszywa pozwolił

na oszacowanie gęstości objętościowej badanego materiału (Rys. 2.11b). Wartość gęstości objętościowej kruszywa dla najlepszych parametrów wytwarzania wynosi od 1460 do 1510 kg/m<sup>3</sup>.

Pewna część badaczy skupia się na hybrydowym wykorzystaniu osadu ściekowego jako materiału ilastego oraz popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych jako materiału wypełniającego. W badaniach Ing-Jia Chiou i współpracowników [57] wytworzono mieszanki o zawartości SS od 0 do 30% w stosunku do całkowitej masy suchych składników (SS/SS+SSA). Każda mieszanka charakteryzowała się zmienną zawartością wody, wzrastającą wraz ze zwiększającym się udziałem wysuszonego osadu ściekowego. Kruszywo wykonywane było w obrotowej maszynie wytwarzającej kruszywo w postaci granulek o okrągłym kształcie. Wraz ze zwieszającym się udziałem SS możliwość tworzenia bardziej zaglomerowanych cząsteczek osadu i popiołu a w konsekwencji wytworzenie kruszywa o dużych i bardziej sferycznych kształtach znacznie spada. Można zaobserwować to na Rys. 2.12 gdzie przedstawiono kumulacyjną krzywą przesiewu. Wraz ze wzrostem udziału SS krzywa ta przesuwana jest w kierunku mniejszych średnic. Badacze sugerują, że maksymalny poziom dozowania SS nie powinien przekroczyć 20%.



Rys. 2.12 Rozkład uziarnienia kruszywa lekkiego wykonanego na bazie osadu SS oraz popiołu SSA

Powyższe badania pokazują, że lekkie kruszywo wykonane z osadu ściekowego może posiadać odpowiednie właściwości i być wykorzystanym przy wytwarzaniu materiałów budowlanych. W większości przypadków osad ściekowy stanowi dodatek do produkcji lekkiego kruszywa, jednakże w nielicznych przypadkach jest on głównym składnikiem, który powinien zostać wzbogacony niezbędnymi dodatkami takimi jak glina lub inne materiały odpadowe w celu poprawy parametrów fizycznych i wytrzymałościowych gotowego produktu. Literatura bogato opisuje zagadnienie wykorzystania osadów ściekowych do produkcji lekkiego kruszywa co pokazuje, że badania te są istotnym wkładem w rozwój zrównoważonych i ekologicznych materiałów budowlanych.

Należy podkreślić, że w literaturze brak jest szerszych informacji o trwałości kruszyw wytwarzanych z omawianym dodatkiem w kontekście zastosowania ich jako składnika betonów lub zapraw. W wybranych publikacjach autorzy skupiają się głównie na podaniu nasiąkliwości kruszyw oraz otrzymanych z ich udziałem kompozytów. Na podstawie

analizy literatury, w tabeli zebrano podstawowe właściwości jakimi powinno charakteryzować się ekologiczne kruszywo lekkie na tle komercyjnych kruszyw lekkich (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 Właściwości ekologicznego kruszywa lekkiego na tle kruszyw komercyjnych

	<b>Rozmiar ziarna</b>	<b>Kształt ziarna</b>	<b>Gęstość nasykowa</b>	<b>Gęstość właściwa</b>	<b>Nasiąkliwość</b>
Kruszywo ekologiczne	[mm]	[-]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[%]
K.J. Mun [54]	-	Zaokrąglony	700-900	-	6,00-10,00
P.C. Lau [55]	4,75-25,00	Zaokrąglony	1063	1911	4,11
Kruszywo komercyjne	[mm]	[-]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[%]
Leca [61]	6,00 - 15,00	Zaokrąglony	330-735	650-1120	3,24-9,28
Lyttag [62]	-		730	-	18,00
Aardelite [62]	-		720	-	21,20
Liapor [63]	4,75 - 9,50	Zaokrąglony	-	1050-1300	11,60-13,00
Geofil-Bubbles [64]	4,00 - 16,00	Zaokrąglony	260-600	460-1100	0,40-40,00

#### **2.4.4 Osady ściekowe jako dodatek w procesie wytwarzania materiałów ceramicznych**

Jednym z głównych sposobów zagospodarowania osadu ściekowego w materiałach ceramicznych jest zastosowanie go jako dodatku podczas produkcji cegieł. Wykorzystuje się go głównie ze względu na zawartość tlenków SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO oraz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które w głównej mierze pokrywają się z tlenkami zawartymi w tradycyjnych glinach używanych do wytwarzania wyrobów ceramicznych. Jednak jakość ceramicznych materiałów wykonanych z udziałem osadów ściekowych jest silnie uzależniona od zawartości materii organicznej w osadach. Udział tej fazy, zmieniający się orientacyjnie w granicach od 45 do 85% s.m. w zależności od sposobu oczyszczania ścieków, znacząco wpływa na wiele czynników kształtujących właściwości otrzymanych kompozytów. Zmienia się między innymi skurcz powstały w wyniku wypalania, porowatość, gęstość, wodożądność oraz ich wytrzymałość [65]. Z uwagi na duże zróżnicowanie właściwości fizycznych i chemicznych otrzymywanych osadów wytwarzanych w skali globu, ciężko jest ustalić jednoznaczne reguły projektowania mas ceramicznych oraz wyznaczyć maksymalny poziom dozowania takiego dodatku. Wśród badaczy pojawia się dość rozbieżna opinia co do odpowiedniej ilości dodatku SS pozwalającej na uzyskanie satysfakcjonujących parametrów wytrzymałościowych i trwałościowych. Zależnie od prowadzonych badań, mogą to być ilości między 1% a nawet 35% [66–68] Warto zaznaczyć, że przy tak zróżnicowanym poziomie dozowania dodatku właściwości mechaniczne pozostają na akceptowalnym poziomie.

W badaniach T. Zat i wsp. [65] użyto osadu ściekowego pobranego bezpośrednio z oczyszczalni ścieków w Brazylii. Osad charakteryzował się niską wilgotnością wynoszącą 4,8% oraz dużą zawartością materii organicznej. Jako składnika głównego użyto trzech

rodzajów gliny, którą następnie zmieszano ze zmiennym udziałem wysuszonego do stałej masy osadu ściekowego. Ilość dodawanego osadu wahała się w granicach od 2 do 15%. Cegły formowano przy użyciu zautomatyzowanego procesu w skali laboratoryjnej. Następnie cegły wypalane zostały w temperaturze 930°C przez 3 h w piecu elektrycznym. Całkowity proces obróbki termicznej wraz z wychłodzeniem pieca trwał około 8 h. Tak przygotowane cegły zostały poddane między innymi badaniom wytrzymałościowym. Niezależnie od ilości dodatku wytrzymałość na ściskanie gotowych elementów wahała się w granicy 15±2 MPa. W przypadku właściwości fizycznych takich jak porowatość i nasiąkliwość oraz gęstość objętościowa były one silnie uzależnione od ilości osadu ściekowego. Wraz ze zwiększającym się udziałem SS wartość nasiąkliwości wzrastała. Wartość nasiąkliwości dla ceramiki bez dodatku osadu ściekowego wyniosła 9,5%, natomiast w przypadku maksymalnej ilości osadu ściekowego wartość ta wzrasta do 16,3%. Konsekwencją większego udziału SS w masie ceramicznej był znaczny spadek gęstości objętościowej materiału. Gęstość objętościowa wprost uzależniona jest od porowatości materiału, która wraz z dodawaniem osadu ulegała zwiększeniu z uwagi na wypalanie dużej ilości materii organicznej. Gęstość objętościowa zmieniała się od 1749 kg/m<sup>3</sup> bez dodatku do 1487 kg/m<sup>3</sup> z 15% udziałem dodatku SS.

Badania przeprowadzone przez C. Martínez-García i wsp. [66] pokazują, że właściwości wykonanych materiałów wykazują podobne tendencje zmian właściwości jak w przypadku poprzednich badań. Wykonano szereg mas ceramicznych ze zróżnicowanym udziałem osadu ściekowego od 1 do 15%. W odróżnieniu do badań referowanych powyżej, cegły wykonano ręcznie wykorzystując formy o wymiarach 30×60×10 mm, a następnie przy pomocy prasy hydraulicznej obciążano masę ceramiczną siłą 18 kN ( $\sigma=10$  MPa). Tak przygotowane cegły suszono w temperaturze 110°C przez 48 h, a następnie wypalano w piecu elektrycznym. Całkowity czas wypału wynosił 24 h, a maksymalna temperatura obróbki termicznej osiągała wartość 950°C. Gęstość objętościowa badanych materiałów ulegała zmniejszeniu z wartości referencyjnej równej 1615 kg/m<sup>3</sup> do 1340 kg/m<sup>3</sup> przy maksymalnym udziale SS w wyniku wzrostu ilości wypalanej materii organicznej podczas obróbki termicznej ceramiki. Warto zaznaczyć, że wzrost porowatości w ceramice powoduje ogólne obniżenie jej parametrów wytrzymałościowych, jednak z drugiej strony porowatość ceramiki zapewnia jej dobre właściwości termiozolacyjne. Wartość nasiąkliwości badanego materiału również uzależniona jest od udziału dodatku. Wraz z jego wzrostem nasiąkliwość zwiększa się z poziomu 22,7 do 27,9% przy maksymalnym udziale osadu. Wraz ze wzrostem zastosowania SS wytrzymałość ulegała stopniowemu zmniejszaniu z poziomu 40 MPa bez udziału dodatku do około 17 MPa przy 15% udziale osadu ściekowego.

Głównym celem badań Sh. K. Amin i wsp. [67] było określenie możliwości wykorzystania produktu ubocznego podczas oczyszczania ścieków w produkcji płytek ceramicznych. Wysuszony osad został dodany do masy ceramicznej w ilości od 5 do 35%. Następnie masę ceramiczną uformowano w formach o wymiarach 110,4×55,4×8 mm i prasowano siłą 183,5 kN ( $\sigma=30$  MPa). Tak przygotowane próbki zostały poddane suszeniu w temperaturze 110°C przez 24 h. Płytki zostały wstępnie wypalane przez 30 min w temperaturze 750°C, a następnie zostały poddane wygrzewaniu przez 15 min w zróżnicowanej temperaturze w granicach od 1050 do 1150°C. Tak krótki czas wypalania

miał na celu zasymulować warunki jakie panują podczas masowej produkcji w skali technicznej. Wartość nasiąkliwości płytek ceramicznych uzależniona jest od ilości zastosowanego dodatku oraz temperatury wypału badanego materiału. Ogólny wzrost temperatury wypału płytek ceramicznych skutkuje zmniejszeniem nasiąkliwości, natomiast niezależnie od temperatury wypału wzrost udziału osadu ściekowego w materiale skutkuje przyrostem nasiąkliwości. Jak podają autorzy, aby spełnić standardy ISO 13006:2018 [69] i nie przekroczyć maksymalnej dopuszczalnej wartości nasiąkliwości wynoszącej 10% warto stosować nie więcej niż 15% osadu oraz temperatura wypału ceramiki powinna być wyższa niż 1050°C

Ważnym aspektem wykorzystania osadów ściekowych w ceramice jest wymywalność metali ciężkich do środowiska naturalnego z gotowych produktów. Osad ściekowy zawiera w swoim składzie dużą ilość metali ciężkich oraz toksycznych związków, które przy ekspozycji materiału na czynniki zewnętrzne może zostać wyługowany do środowiska. Badania J. Cusidó i L. Cremades [68] pokazują, że użycie osadów ściekowych w produkcji cegieł z dodatkiem osadów nie zwiększało znacząco wypłukiwania metali ciężkich w porównaniu z tradycyjnymi cegłami z gliny. Ponadto cegły produkowane z osadów ściekowych nie wykazywały żadnej zwiększonej toksyczności dla organizmów żywych. Autorzy publikacji uważają, że użycie osadów ściekowych w produkcji cegieł jest proekologicznym sposobem zagospodarowania odpadów w przemyśle materiałów budowlanych i wpisuje się w system zrównoważonego rozwoju w budownictwie.

Podsumowując opisaną część literatury dotyczącą wykorzystania osadów ściekowych do produkcji materiałów ceramicznych, można dojść do przekonania, że jest to nie tylko możliwe, ale również stanowi znaczący krok w rozwoju ekologicznych i zrównoważonych technologii. Dodanie osadów ściekowych do surowców jawnie wpływa na właściwości produktów końcowych. Widać znaczną redukcję w wytrzymałości materiału oraz wzrost nasiąkliwości badanej ceramiki. Jednakże wzrost porowatości i spadek gęstości objętościowej wraz ze wzrostem zastosowanego odpadu, klasyfikuje ten materiał jako lekki i dobrze izolujący ciepło. Jednakże w powyżej opisanych badaniach trudno się doszukać informacji dotyczących bezpiecznego wykorzystania dodatku SS w produkcji materiałów ceramicznych. Innymi słowy problem wymywalności metali ciężkich podejmowany jest przez autorów publikacji sporadycznie. Przedstawione powyżej badania pozwalają stwierdzić, że wykorzystanie osadów ściekowych w produkcji ceramicznych materiałów budowlanych ma potencjał do zrównoważonego wykorzystania zasobów i zarządzania odpadami.

## 2.5 Możliwości zagospodarowania spopielonych osadów ściekowych (SSA) w kompozytach cementowych i ceramicznych materiałach budowlanych

### 2.5.1 Popiół SSA jako dodatek do cementu

Popiół SSA jest produktem ubocznym powstającym podczas spalania wysuszonych osadów ściekowych w spalarni. Jego głównymi składnikami są tlenki takie jak  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  oraz  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Skład ten pozwala, aby popiół z powodzeniem mógł być stosowany przy produkcji cementu. Istnieją dwa sposoby wprowadzania SSA do cementu. Po pierwsze SSA można zastosować jako surowiec do produkcji klinkieru oraz jako jeden z dodatków dozowanych podczas mielenia cementu. Jednakże należy zwrócić szczególną uwagę na ilość produkowanego popiołu w porównaniu z produkcją cementu, która stoi na bardzo niskim poziomie. Produkcja cementu na świecie sięga niemal 3,6 miliarda ton natomiast produkcja SSA jest niemal 2000 razy mniejsza i wynosi około 1,7 miliona ton [70, 71].

Stosowanie SSA przy wytwarzaniu cementu jako surowca do produkcji klinkieru portlandzkiego została przeanalizowana w przeglądowej pracy C. Lynn i współpracowników [12]. W publikacji tej na podstawie wielu doniesień literaturowych opisano możliwości wykorzystania SSA do produkcji cementu w ilości od 1 do 11%. Badania głównie skupiają się na składzie fazowym spoiwa. Określona została między innymi zawartość dwóch głównych faz cementu tj. alitu ( $\text{C}_3\text{S}$ ) oraz belitu ( $\text{C}_2\text{S}$ ). W przypadku zawartości SSA w ilości do 6% odnotowuje się oczywiste ograniczenie zawartości tych dwóch głównych faz. Jednakże wpływ obecności dodatku jest minimalny w kontekście wytrzymałości wczesnej, a w dłuższym okresie dojrzewania jest wręcz porównywalny z wartościami referencyjnymi. Takie zachowanie badanych cementów daje nadzieje na realne wykorzystanie SSA w produkcji eko-cementu z udziałem tego materiału odpadowego. Przy wyższych zawartościach SSA, do 11%, zawartość metali ciężkich, siarczanów, a zwłaszcza fosforu, staje się nadmiernie wysoka. Powoduje to wydłużenie czasu wiązania oraz zahamowanie przyrostu wytrzymałości w czasie. Jedną z możliwości wzrostu udziału SSA jest jego oczyszczenie z związków fosforu. Wyekstrahowany fosfor z popiołu może okazać się cennym składnikiem wykorzystywanym do celów rolniczych. Jednak zawartość związków fosforu jest zróżnicowana. Zależy ona głównie od sposobu oczyszczania ścieków, poziomu urbanizacji miast oraz sposobu produkcji popiołu SSA (patrz rozdział 2.2). W powyżej opisywanych badaniach zawartość fosforu wahała się w granicach od 7 do 9%, co w porównaniu do przeciętnego udziału stanowi jego dolną granicę.

Badania stosowania popiołu SSA jako surowca do produkcji klinkieru są w literaturze mniej rozpoznane. Jednak jak pokazują doniesienia literaturowe [72–74] takie rozwiązania są czasem praktykowane. Częściej w literaturze można się spotkać z wykorzystaniem osadu SS z uwagi na jego wysoką kaloryczność, która wykorzystywana jest w procesie klinkieryzacji. Dodatkowo takie podejście umożliwia utylizację odpadów ściekowych z dowolnych stacji oczyszczania ścieków, także tych, które nie są wyposażone w spalarnie.

## 2.5.2 Właściwości zapraw zawierających popiół SSA

W literaturze dotyczącej wpływu różnych dodatków na właściwości kompozytów cementowych najczęściej obiektem badań są zaprawy i na ich temat jest najwięcej informacji.

Najczęściej opisywanym sposobem wprowadzania popiołu SSA do kompozytów cementowych, jest zastępowanie spoiwa cementowego dodatkiem SSA podczas wytwarzania zapraw. Ilość prac naukowych podejmujących to zagadnienie pokazuje, jak bardzo istotna oraz złożona jest specyfika tego problemu. Autorzy publikacji S. Donatello i wsp. [71] opisują dwa kierunki badań dotyczących efektów wprowadzania dodatku do zapraw. Jeden z nich polega na zwiększaniu zawartości surowego SSA zastępując udział cementu, co powoduje obniżenie cech mechanicznych zapraw. Drugi kierunek natomiast polega na zmieleniu SSA, co z kolei prowadzi do poprawy wytrzymałości zapraw przy ustalonym udziale dodatku. W dostępnej literaturze pojawiają się zarówno badania efektów wprowadzania do składu zapraw cementowych popiołów SSA wytwarzanych zarówno w warunkach laboratoryjnych tj. piece elektryczne oraz w warunkach technicznych w piecach fluidalnych [10, 25, 71, 75, 76].

Materiał odpadowy jakim jest popiół lotny SSA wykorzystany jest w zaprawach cementowych z uwagi na swój skład, który może świadczyć o jego zdolności do wykazywania reaktywności pucolanowej tj. do reagowania w obecności wilgoci ze słabym pod względem mechanicznym i łatwo rozpuszczalnym w wodzie wodorotlenkiem wapniowym tworząc dodatkową ilość mocnej i trudno rozpuszczalnej fazy C-S-H. Literatura obszernie opisuje potencjał pucolanowy tego dodatku. Aktywność ta często nawiązuje do normy PN-EN 450-1, która dotyczy lotnych popiołów krzemionkowych, a została zaadoptowana do badań popiołu powstającego w wyniku spalania osadów ściekowych. Autorzy przeglądowej publikacji C. Lynn i współautorzy [12], prześledzili kilkanaście innych doniesień w tym zakresie. Wykazali oni, że w większości przypadków normowa substytucja cementu popiołem SSA spełnia kryteria stawiane względem wskaźnika aktywności pucolanowej (WAP). W badaniach tych, wartość WAP wahała się w granicach od 75 do 85% wartości referencyjnej po 28 dniach dojrzewania.

J. Monzó i wsp. [77] opisali wpływ 15 i 30% udziału popiołu SSA wytworzonego w skali technicznej na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Jako spoiwo referencyjne wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5. W wyniku przeprowadzonych badań nie zaobserwowano znaczących zmian w wartościach wytrzymałości na ściskanie przy 15% udziale popiołu. Ponadto, przyrost wytrzymałości w czasie był niemal identyczny jak dla zapraw kontrolnych. Natomiast przy zastąpieniu cementu w ilości 30% następuje znacząca redukcja wytrzymałości we wczesnym okresie dojrzewania (3 i 7 dni). Jednakże w perspektywie dłuższego czasu dojrzewania przyrost wytrzymałości zrównuje się z wartościami kontrolnymi. Dla 14 dni dojrzewania wartość wytrzymałości kształtuje się na niemal tym samym poziomie i wynosi około 47 MPa. Po 90 dniach hydratacji wartość wytrzymałości na ściskanie nieznacznie wzrasta do około 52 MPa w przypadku wszystkich badanych zapraw. Badacze tłumaczą ten fenomen postępującą w czasie reakcją pucolanową popiołu SSA w badanych zaprawach. Jednakże skład chemiczny popiołu SSA wykorzystywany przez autorów publikacji mocno odbiega od typowych i powszechnie



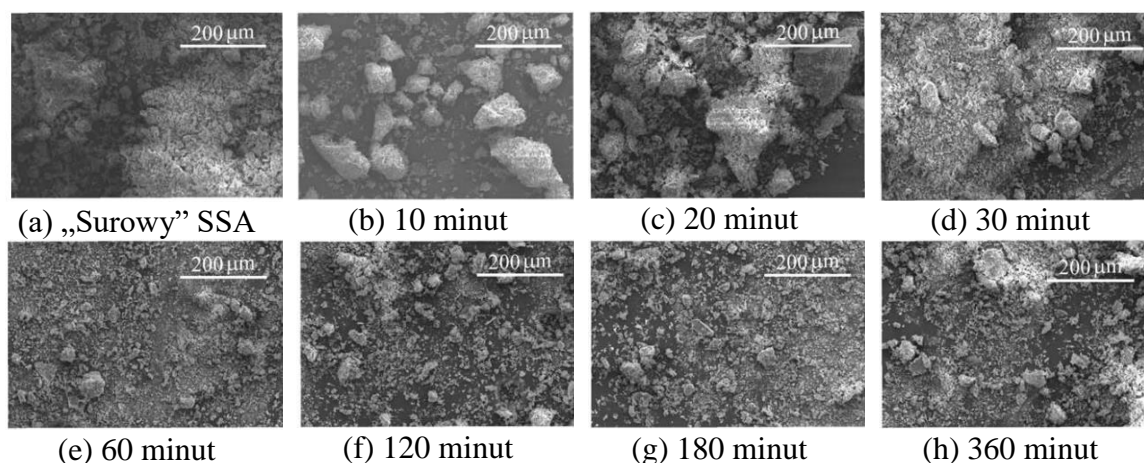
stosowanych dodatków pucolanowych. Ponadto suma reaktywnych tlenków ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nie przekracza w przypadku analizowanego popiołu 45%, co wg autora pracy nie daje podstaw do rozpatrywania potencjału do reagowania SSA z wolnym wodorotlenkiem wapnia.

Zespół badaczy S. Naamane i wsp. [78] badał wpływ zawartości SSA od 5 do 20% m.c. w zaprawach cementowych na ich właściwości mechaniczne. W tym przypadku popiół uzyskany został w skali laboratoryjnej w piecu elektrycznym. Badacze analizowali wpływ temperatury wypału osadu na właściwości spoiw m.in. stopień hydratacji, wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu oraz skład chemiczny. Biorąc pod uwagę temperaturę  $800^\circ\text{C}$  tj. zbliżoną do warunków technicznych (piec fluidalny), badacze wykazali, że po 28 dniach dojrzewania przy zastąpieniu cementu przez SSA w ilości już 5% odnotowali niewielką redukcję wytrzymałości na ściskanie. Z kolei po 90 dniach dojrzewania wytrzymałość ta wzrosła względem spoiw referencyjnych nawet przy zastąpieniu cementu popiołem w ilości 15%. Zaobserwowano także wzrost stopnia hydratacji spoiwa przy udziale popiołu SSA w ilości do 15% po 90 dniach dojrzewania, co może tłumaczyć zwiększenie wytrzymałości spoiw zawierających SSA w dłuższym okresie dojrzewania.

W badaniach P. Garcés i wsp. [9] do wykonania zapraw użyto cementów CEM I 52,5R, CEM I 42,5 R, CEM II/B-M (V-LL) 42,5 R i CEM II/B-L 32,5 N. Badane spoiwa zostały wytworzone przez zastąpienie kolejnych cementów w ilości 10, 20 i 30% masowo przy zachowaniu stałej wartości wskaźnika wodno-spoiwowego  $w/s=0,5$ . Próbkę poddano badaniom cech mechanicznych po 2, 7, 28 i 120 dniach dojrzewania. Dla wszystkich zapraw niezawierających popiołu wartości wytrzymałości na ściskanie rosły wraz z postępującym czasem hydratacji. Przy zwiększającym się udziale SSA w zaprawach, niezależnie od czasu dojrzewania, wartości te były zawsze niższe niż w odpowiednich zaprawach kontrolnych. We wszystkich badanych typach cementów, zaprawy wytworzone z 10% dodatkiem SSA spełniają wymagania normy EN 197-1 w zakresie wczesnej i normowej wytrzymałości na ściskanie. W przypadku zapraw wykonanych z cementu CEM I 52,5 R z domieszką SSA na poziomie 10 i 20% m.c. wytrzymałość na ściskanie była bardzo podobna po 28 i 120 dniach w porównaniu do zapraw kontrolnych. Zaprawy wytworzone z CEM I 42,5 R z 10% dodatkiem SSA dały praktycznie takie same wartości wytrzymałości na ściskanie jak zaprawa kontrolna po 7, 28 i 120 dniowym okresie dojrzewania. Ponadto zaobserwowano pozytywne właściwości zapraw cementowych wykonanych z CEM II/B-M (V-LL) 42,5 R zawierających w składzie SSA. Okazuje się, że po 120 dniach dojrzewania, wykazują wartości wytrzymałości na ściskanie zbliżone do zapraw wykonanych z cementu CEM I 52,5R zawierających odpowiednio 10 i 20% SSA.

S. Pan i wsp. [10] zbadali wpływ stopnia rozdrobnienia SSA na podstawowe właściwości mechaniczne i fizyczne zapraw cementowych. Pobrany materiał wypalono w piecu elektrycznym w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ . Surowy materiał charakteryzował się uziarnieniem z reguły przekraczającym  $200\ \mu\text{m}$ . Każdy wariant badanej zaprawy zawierał SSA w ilości 20% m.c. lecz o różnym stopniu rozwinięcia powierzchni. Wartości te oznaczono metodą Blaine'a. W zależności od czasu mielenia parametry te ulegały znacznemu zróżnicowaniu. Ponadto na zdjęciu wykonanym w technologii SEM (patrz Rys. 2.13). wg autorów publikacji można zaobserwować zmiany morfologii ziaren

SSA. Rozwinięcie powierzchni właściwej dodatku w zależności od czasu mielenia przedstawia Tabela 2.4.



Rys. 2.13 Obraz SEM ziaren SSA po różnym czasie mielenia [10]

Tabela 2.4 Rozwinięcie powierzchni mielonego popiołu SSA [10]

Właściwości	Czas mielenia popiołu SSA						
	[min]						
	10	20	30	60	120	180	360
metoda Blaine'a [m <sup>2</sup> /kg]	496	780	846	975	979	993	872

Co raczej zrozumiałe wytrzymałość na ściskanie wraz z wydłużającym się czasem dojrzewania rosła niezależnie od badanego wariantu zaprawy. Ponadto zaobserwowano, że wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających SSA wzrastała wraz ze wzrostem rozwinięcia powierzchni dodatku.

Zastępowanie cementu dodatkiem popiołu SSA wpływa także na kilka innych ważnych cech zapraw cementowych takich jak ich urabialność czy proces wiązania. W badaniach prowadzonych przez J. Monzó i wsp. [79] zaprawy cementowe wytworzone z cementu CEM II/A-L 32,5, zawierały w składzie odpowiednio 0, 7,5, 15, 22,5 oraz 30% dodatku SSA. W badaniach zastosowano dwie wartości stosunku w/s wynoszące 0,50 oraz 0,44. W obydwu przypadkach przy zwiększającej się ilości SSA następuje znaczące pogorszenie urabialności wywołane nieregularnym kształtem ziaren popiołu oraz jego stosunkowo dużą powierzchnią właściwą. Przy stosunku w/s=0,50 i braku zastosowanego SSA rozplływ zmierzony przy pomocy stolika rozplływowego wynosił 136 mm. Zastosowanie 30% SSA spowodował spadek urabialności i ograniczenie rozplwywu do 109 mm. Przy niższym stosunku w/s rozplływ był znacząco niższy i wyniósł 114 i 102 mm względem odpowiednio 0 i 30-to procentowej obecności SSA. Ponadto, superplastyfikator w ilości 1% znacząco poprawił urabialność badanych zapraw, bowiem w obecności 30% SSA przy stosunku w/s=0,50 badany rozplływ zwiększył się od 109 do 131 mm, natomiast przy w/s=0,44 od 102 do 110 mm.

W badaniach P. Garcés i wsp. [9] określono także wpływ SSA na czas wiązania badanych zaczynów wytworzonych z cementu CEM I 52,5 R. Okazało się, że dodatek 10% SSA nie wpłynął znacząco na czas wiązania zaczynów cementowych. Początek wiązania

nie uległ praktycznie zmianie, jedynie koniec wiązania nieznacznie się wydłużył z 250 do 275 min przy 10% udziale SSA. Z kolei wyniki badań urabialności zapraw pokazują, że przy stosunku w/s wynoszącym 0,5, dziesięcioprocentowe zastąpienie cementu przez SSA zmniejsza urabialność ze względu na zwiększone zapotrzebowanie na wodę w mieszance, analogicznie jak w przypadku badań J. Monzó i wsp. [79]. Zaprawa wytworzona bez dodatku SSA wykazała rozptyw wynoszący 150 mm, podczas gdy zaprawa zawierająca 10% dodatku charakteryzowała się rozptywem o 9,5% mniejszym, wynoszącym 137 mm.

W przypadku powyższych badań zwiększająca się ilość SSA wpływa negatywnie na urabialność zapraw. Jednakże S. Pan i wsp. [10] wykazali pozytywny wpływ czasu mielenia SSA na urabialność zapraw. Badania realizowane były na zaprawach z udziałem czystego cementu portlandzkiego, przy zastąpieniu cementu dodatkiem w ilości 20%. Wartość wskaźnika w/s wynosiła 0,60. Autorzy wykazali, że wraz z wydłużającym się czasem mielenia, skutkującym zwiększeniem powierzchni właściwej (metoda Blaine'a) od 500 do 1000 m<sup>2</sup>/kg, badany rozptyw został zwiększony z 64 do 89% względem wartości referencyjnej. Fenomen ten tłumaczą dwoma zjawiskami. Pierwszy z nich to obecność zaadsorbowanej wody na powierzchni ziaren materiału. Badacze uważają, iż mielenie nie powoduje zwiększenia porów co prowadzi do pozostawania wody na powierzchni cząstek. Drugi efekt to tzw. „efekt smarny” (ang. *lubricant effect*). Mielenie SSA pozwala na ujednoczenie kształtu ziaren SSA z nieregularnych i ostrych do kształtu bardziej sferycznego, co wg autorów można zaobserwować na Rys. 2.13. Następuje efekt upłynnienia poprzez brak wzajemnego ocierania i blokowania się cząstek.

### 2.5.3 Właściwości betonów zawierających dodatek popiołu SSA

W badaniach M. Barbosa i wsp. [11] badano wpływ dodatku SSA na właściwości mechaniczne oraz fizyczne betonów o wysokiej wytrzymałości. Wykonano trzy mieszanki betonowe z częściowym zastąpieniem cementu popiołem SSA w ilości od 5 do 10% m.c. W badaniach wykorzystano popiół powstały w wyniku spalania osadu ściekowego w piecu elektrycznym w temp. 550°C przez 3 h oraz cement portlandzki o klasie wytrzymałości 35,5 MPa. Projekt mieszanki betonowej zakładał osiągnięcie 50 MPa wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania. Ilość zastosowanego cementu w mieszance referencyjnej wynosił 444 kg/m<sup>3</sup>. W każdym z trzech przypadków ilość wody pozostawała na tym samym poziomie, tj. wartość wskaźnika w/s była stała i wynosiła 0,39. Ponadto w celu upłynnienia mieszanki betonowej stosowano superplastyfikator w ilości 0,45% masy cementu. Wyniki wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach nie różniły się znacząco od siebie. W każdym z trzech przypadków wartości wahały się w granicach od 51 MPa do 53 MPa z nieznaczną przewagą na korzyść betonu z dodatkiem 5% SSA. Wpływ zastąpienia cementu popiołem SSA nie został również zaobserwowany w właściwościach fizycznych takich jak porowatość. Cecha ta pozostaje na poziomie normalnej zmienności tej cechy i waha się w przedziale od 5,1 do 5,4% dla odpowiednio 0, 5 i 10% udziału SSA.

W przypadku badań J. Halliday i wsp. [20] popiół SSA pozyskany został bezpośrednio ze stacji spalania osadów ściekowych. Podczas badań wykonano zestaw próbek betonowych o zmiennym udziale SSA od 0 do 30% m.c. Dodatkowo zastosowano zmienny stosunek w/s wynoszący odpowiednio 0,45, 0,51, 0,60 oraz 0,72. Tym sposobem uzyskano

12 różnych zestawów mieszanek betonowych. Do każdej mieszanki betonowej w celu uzyskania jednorodnej konsystencji na poziomie S2 zastosowano superplastyfikator w ilości od 0,08 do 0,9% m.c. W przypadku zastosowania 10% SSA wytrzymałość nieznacznie uległa zredukowaniu i mieściła się w przedziale od 4% do maksymalnie 8% po 28 dniach dojrzewania, stosownie do wzrastającej wartości w/s. Jednakże po 56 dniach dojrzewania przy 10% udziale SSA maksymalny spadek wartości wytrzymałości na ściskanie, niezależnie od w/s, wynosił zaledwie 6%, co może świadczyć o konsekwentnym postępie hydratacji w dłuższym czasie dojrzewania. Większy udział SSA w ilościach odpowiednio 20 i 30% powoduje zwiększoną redukcję wytrzymałości. Sięga ona maksymalnie 29% względem wartości referencyjnej przy 20% udziale SSA oraz maksymalnie 55% przy 30% obecności SSA w spoiwie.

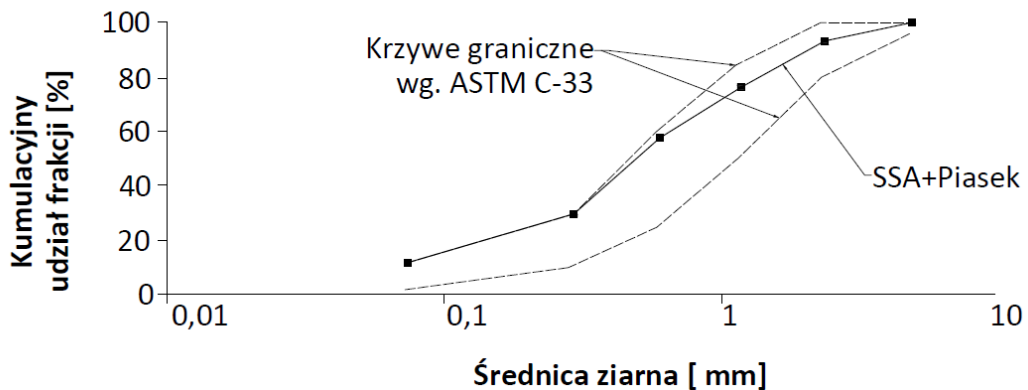
W badaniach M. Chen i wsp. [80] do wykonania próbek betonowych wykorzystano cement CEM II /A-LL 42,5 R. Popiół SSA użyty do zastępowania części cementu oraz piasku został pozyskany bezpośrednio ze spalarni osadu w piecu fluidalnym na terenie oczyszczalni ścieków we Francji. Badania zakładały jeden poziom zastępowania cementu popiołem w ilości 10% oraz piasku w ilości 2% masowo. Próbkę do badań wytrzymałościowych wykonano w formach o średnicy 11 cm i wysokości 22 cm. Próbkę badano w trzech okresach dojrzewania 7, 28 oraz 90 dni. Do wykonania betonów referencyjnych użyto  $300 \text{ kg/m}^3$  cementu oraz wody w ilości  $165 \text{ kg/m}^3$ . Przy zastosowaniu 10% SSA niezbędne do uzyskania odpowiedniej konsystencji było użycie superplastyfikatora w ilości 0,6% masy spoiwa. W przypadku wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania wykazano nieznaczny wzrost wytrzymałości względem próbki referencyjnej, jednakże wzrost ten sięga zaledwie 5% i waha w granicach naturalnej zmienności tej cechy. Podobne wartości dotyczą 7 i 90 dniowej wytrzymałości, gdzie w tym przypadku wytrzymałość referencyjna jest z kolei nieznacznie większa od próbek z udziałem SSA. Wartość względnej wytrzymałości na ściskanie próbek zawierających SSA osiąga odpowiednio 98% oraz 90% dla 7 i 90 dni dojrzewania.

#### **2.5.4 Popiół SSA jako zamiennik kruszywa w kompozytach cementowych.**

Charakterystyka SSA, a w szczególności jego drobne uziarnienie sugeruje, że materiał ten może być z powodzeniem stosowany w betonie jako częściowy zamiennik kruszywa drobnego. Doniesienia literaturowe dotyczące wykorzystania SSA jako zamiennika kruszywa przy produkcji materiałów cementowych jest bardzo obszerna. Popiół ten można wykorzystać głównie jako zamiennik kruszywa drobnego przy produkcji zapraw i betonów [3, 12, 81–83]. W zależności od sposobu obróbki gotowego popiołu [84–86] oraz sposobu wypalania osadu [87], może być on użyty jako zamiennik kruszywa lekkiego. Ponadto literatura opisuje sposoby wykorzystania SSA jako wypełniacza przy wytwarzaniu materiałów bitumicznych [88].

Próby zastąpienia kruszywa drobnego dodatkiem SSA zostały podjęte już w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. W 1995 roku R. Khanbilvardi i S. Afshari [81] przeprowadzili badania, w których zastosowali popiół powstały w wyniku spalania osadów ściekowych jako zamiennik piasku w mieszance betonowej w ilości od 0 do 30%. Popiół uzyskano bezpośrednio z oczyszczalni ścieków Bergen Point Wastewater Treatment Plant

na Long Island N.Y. Ze względu na ograniczenia normy ASTM C-33 [89] popiół ten nie może zastąpić całego kruszywa drobnego, ponieważ jego frakcja jest zbyt drobna – ponad 40% masy SSA przechodzi przez sito o oczku 75  $\mu\text{m}$ . Z tego powodu badacze próbowali zastąpić tylko część kruszywa drobnego, aby wzbogacić piasek o drobniejszą frakcję i spełnić założenia normy, wpisując się w krzywe graniczne uziarnienia. Okazało się, że graniczną zamianę piasku na SSA stanowi wartość 30%, ponieważ przy większym udziale górna krzywa uziarnienia zostaje przekroczona (Rys. 2.14).



Rys. 2.14 Rozkład uziarnienia mieszanki piasku i SSA przy 30% udziale popiołu [81]

Wykonany beton został zaprojektowany na wytrzymałość 20 MPa oraz konsystencję S2 (opad stożka 50-90 mm). Przygotowano 4 mieszanki betonowe o stałym wskaźniku  $w/c=0,5$  i stałym udziale cementu wynoszącym  $280 \text{ kg/m}^3$ . Szczegółowe proporcje mieszanek przedstawia Tabela 2.5.

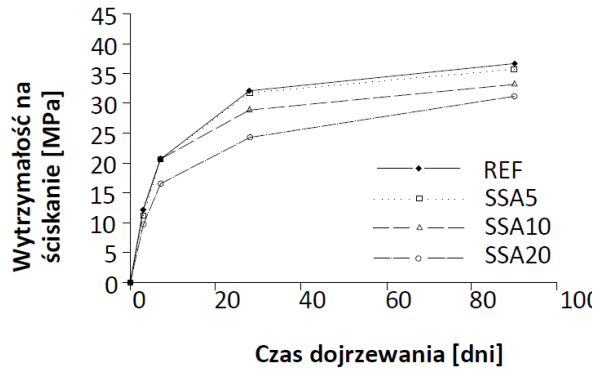
Tabela 2.5 Zestawienie wykonanych mieszanek betonowych [81]

SSA [%]	Woda	Cement	Kruszywo drobne [ $\text{kg/m}^3$ ]	SSA	Kruszywo grube
0	140	280	790	0	1090
10	140	280	710	80	1090
20	140	280	630	160	1090
30	140	280	550	240	1090

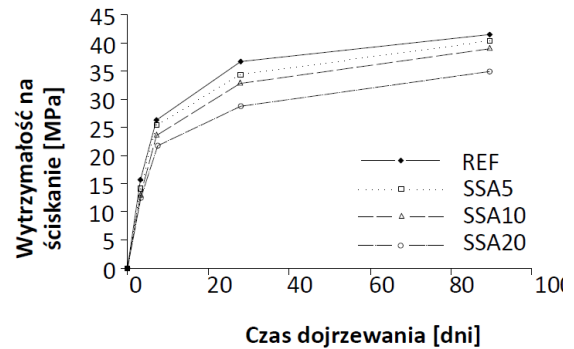
W każdym z przypadków od 0 do 30% 28-dniowa wytrzymałość na ściskanie przekraczała zakładaną wytrzymałość. Próbkę kontrolną osiągnęły średnią wytrzymałość 28,5 MPa. Zamiana 10% kruszywa drobnego popiołem spowodowała spadek wytrzymałości o 15% uzyskując wartość 24,3 MPa. Wraz ze zwiększającym się udziałem SSA wartość wytrzymałości na ściskanie ulegała dalszemu spadkowi, osiągając wartości 21,9 MPa oraz 22,6 MPa odpowiednio dla 20 i 30% udziału SSA. Warto zaznaczyć, że przy zwiększeniu ilości popiołu z 10 do 30% dalszy spadek wytrzymałości nie był już tak gwałtowny i wyniósł zaledwie 7%. Według opinii autorów [81] drobna frakcja popiołu odgrywa rolę dopełnienia stosu okruszowego, wypełniając wolne przestrzenie pomiędzy kruszywem, co skutkuje lepszymi wartościami wytrzymałościowymi.

W badaniach F. Baeza-Brotons i wsp. [83] skupiono się głównie na zastosowaniu SSA jako dodatku do zapraw i betonów. Popiół pełnił rolę wypełniacza i dopełniał stos okruszowy kruszywa drobnego w obydwu przypadkach. Jednakże część badań dotyczy również zamiany kruszywa drobnego popiołem uzyskanym w wyniku termicznej utylizacji osadów. W przygotowanej zaprawie 10% piasku zostało zastąpione SSA, a otrzymane w ten sposób próbki zostały poddane identycznym testom trwałościowym i wytrzymałościowym. Wartość gęstości objętościowej w stanie suchym zapraw wyniosła  $1923 \text{ kg/m}^3$  i była mniejsza od gęstości referencyjnej o 8,2%. Dużym minusem zastosowania SSA jako zamiennika piasku w zaprawie był wzrost nasiąkliwości zaprawy z 8,3 do 13,2%. Po dziewięćdziesięciu dniach dojrzewania zaprawy bez dodatku charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie 41,1 MPa, a na zginanie 8,3 MPa. Po zastąpieniu 10% piasku popiołem, wartość wytrzymałości na ściskanie nieznacznie spadła do 36,3 MPa. W przypadku wytrzymałości na zginanie również zanotowano niewielki spadek wartości, do 7,0 MPa. W przeciwieństwie do zapraw cementowych, zamiana 10% kruszywa drobnego w mieszance betonowej spowodowała wzrost gęstości objętościowej w stanie suchym oraz spadek nasiąkliwości gotowych bloczków betonowych. Gęstość objętościowa betonów z udziałem SSA była o 7,1% większa od wartości referencyjnej i wynosiła  $2204 \text{ kg/m}^3$ , natomiast wartość nasiąkliwości spadła z 8,7 do 6,0%. Przygotowany beton, ze względu na niską zawartość cementu, charakteryzował się niską wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 7,0 MPa. Jednak zastosowanie popiołu zastępującego kruszywo drobne znacząco poprawiło parametry wytrzymałościowe wykonanych bloczków, zwiększając wartość wytrzymałości ponad dwukrotnie, osiągając wartość 14,4 MPa.

Tematyka zastosowania SSA jako zamiennika kruszywa drobnego w kompozytach cementowych jest w literaturze bardzo szeroko opisywana. Przykładem mogą być kolejne badania przeprowadzone przez zespół badaczy M. Jamshidi i wsp. [82]. W przypadku tych badań również wzięto pod uwagę zamianę części piasku dodatkiem SSA w ilości od 5 do 20% masy cementu. Mieszanki charakteryzowały się zmiennym stosunkiem w/c wynoszącym 0,55 oraz 0,45. Niezależnie od zadanego stosunku w/c wraz ze wzrostem udziału SSA gęstość mieszanki betonowej spadała, finalnie osiągając wartość około  $2150 \text{ kg/m}^3$  dla w/c=0,45 oraz około  $2100 \text{ kg/m}^3$  przy w/c=0,55, co stanowi 94% wartości referencyjnej w obu przypadkach. Niezależnie od ilości zastosowanego SSA oraz założonego wskaźnika w/c wartość wytrzymałości na ściskanie betonu po 3 dniach dojrzewania nie uległa zmianie. Ponadto zastąpienie piasku popiołem w ilości do 5% w przypadku w/c=0,55 powoduje, że wartość wytrzymałości pozostaje na niezmiennym poziomie, aż do 90 dnia dojrzewania. Jednakże przy większym udziale SSA od 10 do 20% widać niewielką redukcję w wytrzymałości w każdym z omawianych okresów dojrzewania. Trend ten obserwowany jest niezależnie od zastosowanego w/c co przedstawiają rysunki Rys. 2.15 oraz Rys. 2.16. Ponadto w badaniach tych brak jest jednoznacznej opinii autorów w kontekście urabialności takich betonów. Zastąpienie części piasku wodozadnym popiołem na pewno spowoduje obniżenie urabialności mieszanek. Autorzy opisują potrzebę zastosowania superplastyfikatora na poziomie 1% m.c w każdym analizowanym przypadku co może okazać się niewystarczające w przypadku stosowania SSA powyżej 20%.



Rys. 2.15 Wytrzymałość na ściskanie betonów ze zmienionym udziałem piasku o w/c=0,55 [82]



Rys. 2.16 Wytrzymałość na ściskanie betonów ze zmienionym udziałem piasku o w/c=0,45 [82]

W wyniku spalania osadów w piecach inne niż fluidalne osad charakteryzuje się większym uziarnieniem, co pozwala na wykorzystanie go bezpośrednio po spaleniu w kompozytach cementowych. W badaniach M. Kosior-Kazberuk [87] uzyskany na skalę techniczną popiół został spalony w przemysłowym piecu rusztowym. Taka obróbka osadów pozwala na wykorzystanie SSA jako zamiennika kruszywa drobnego jak i części frakcji grubszej tj. kruszywa 2/4 mm, gdyż uzyskany popiół charakteryzował się uziarnieniem do 4 mm. Tak przetworzone osady tworzą kruszywo o niskiej gęstości nasypowej wynoszącej 500 kg/m<sup>3</sup>, natomiast gęstość właściwa wynosiła 2520 kg/m<sup>3</sup>. W przeprowadzonych przez autorów badaniach w celu weryfikacji przydatności tego rodzaju kruszywa wykonano szereg mieszanek betonowych, w których w przeciwieństwie do poprzednich badań piasek oraz kruszywo drobne (2/4 mm) było zastępowane objętościowo w ilości od 0 do 100%. Wykonany beton referencyjny charakteryzował się niską nasiąkliwością wynoszącą 4,4% oraz gęstością objętościową na poziomie 2277 kg/m<sup>3</sup>. Objętościowa zamiana kruszywa w ilości 10 i 25% praktycznie nie spowodowała zmian we właściwościach fizycznych badanego betonu. Gęstość objętościowa betonu spadła względem wartości referencyjnej o odpowiednio 2,7 oraz 4,3% i wyniosła 2216 kg/m<sup>3</sup> oraz 2179 kg/m<sup>3</sup>. Duże spadki gęstości objętościowej pojawiają się w momencie zastąpienia kruszywa popiołem w ilości 50 i 100%. Gęstość obniżyła się odpowiednio do 1900 kg/m<sup>3</sup> oraz do 1652 kg/m<sup>3</sup>. Nasiąkliwość betonu wzrasta wraz ze zwiększającym się udziałem SSA. Przy 10 i 25% zawartości popiołu wzrost ten jest niewielki i wynosi odpowiednio 4,7 i 5,4%. W przypadku zawartości popiołu na poziomie 50 i 100% wzrost nasiąkliwości jest znaczący tj. odpowiednio niemal dwu i czterokrotny. Właściwości mechaniczne, również silnie zależą od ilości zastosowanego SSA. W przypadku obecności dodatku na poziomie do 25% nie zaobserwowano negatywnych skutków we właściwościach mechanicznych badanych betonów. Co więcej charakteryzowały się one nieznacznym wzrostem wytrzymałości na ściskanie w przypadku zamiany 10 % kruszywa w okresie 90 i 180 dni dojrzewania. Natomiast zamiana kruszywa na poziomie 25% pozwalała uzyskać wytrzymałość równą wartości referencyjnej po 90 i 180 dniach hydratacji spoiwa. Wytrzymałość 28 dniowa w obu przypadkach charakteryzowała się niemal stałą wartością wahająca się w przedziale od 35 do 40 MPa. Zastępowanie kruszywa popiołem SSA w ilości od 50 do 100% negatywnie wpłynęła na wytrzymałość betonu. Wartości wytrzymałości na ściskanie uległy wyraźnej redukcji nawet

o 75% w przypadku wytrzymałości 28-dniowej i zamianie kruszywa na poziomie 50%. Po dłuższym, 180 dniowym okresie dojrzewania spadek ten wyniósł nieco mniej tj. 40%.

Opis literaturowy zagadnienia zamiany części kruszywa popiełem SSA jest bardzo obszerny, a niektóre artykuły sięgają lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Wyniki uzyskane przez autorów publikacji pokazują, że możliwe jest zagospodarowanie tego typu odpadów poprzez zamianę części kruszywa w maksymalnej ilości 30%, przy jednoczesnym akceptowalnym poziomie redukcji właściwości betonu. Jednakże najkorzystniejsze właściwości wytrzymałościowe trwałość uzyskiwana była przy 10% udziale SSA jako zamiennika kruszywa. W zależności od sposobu obróbki termicznej odwodnionych osadów ściekowych, popiół SSA charakteryzuje się zmiennym uziarnieniem. Spalenie osadów w piecach innych niż fluidalne, np. w piecach rusztowych, pozwala na uzyskanie popiołów o niskiej gęstości objętościowej i uziarnieniu nawet do 4 mm. Tak uzyskany popiół można z powodzeniem wykorzystywać jako kruszywo lekkie nie tracąc na poziomie właściwości wytrzymałościowych.

### **2.5.5 Popiół SSA jako surowiec do produkcji materiałów ceramicznych**

Odpowiednie właściwości SSA umożliwiają zastosowanie go jako dodatek podczas wytwarzania kruszywa lekkiego powstającego w procesie spiekania. Kruszywo to powstaje głównie w wyniku połączenia popiołu z innymi dodatkami ilastymi [21, 90].

W badaniach C. R. Cheeseman wraz z G. S. Viridi [21] jako głównego składnika do produkcji kruszywa lekkiego użyto SSA, natomiast glina w ilości od 1 do 16% stanowiła jedyny dodatek. W badaniach autorzy skupili się na opisie trwałości otrzymanego produktu oraz określeniu optymalnych warunków potrzebnych do uzyskania dobrej jakości kruszywa. W celu określenia najkorzystniejszej temperatury wypału kruszywo zostało poddane wypalaniu w temperaturze od 1020 do 1080°C. Wyniki badań potwierdziły, że mały procentowy dodatek gliny ma niewielki wpływ na właściwości kruszywa lekkiego. Jego właściwości są uzależnione głównie od temperatury wypału masy ceramicznej, z której wyprodukowane zostało kruszywo. W celu porównania właściwości uzyskanego produktu, autorzy jako referencji użyli komercyjnego kruszywa o handlowej nazwie Lytag, które powstaje w wyniku spiekania popiołów lotnych powstających przy spalaniu węgla. Wypalenie surowej mieszanki z dodatkiem SSA w temperaturze 1060°C pozwoliło na otrzymanie optymalnej gęstości właściwej badanego kruszywa na poziomie 1,35 g/cm<sup>3</sup>. Jest to zasługa dobrze uformowanej, zbitej i porowatej struktury wewnętrznej wypalonego tworzywa. W strukturze tej dominują pory o średnicy od 1 do 10 μm, jednakże zauważalne są też pory o znacznie większych rozmiarach. Nasiąkliwość kruszywa lekkiego wypalonego w tej temperaturze osiąga wartość około 8%. Porównując sztucznie wytworzone kruszywo do komercyjnego kruszywa lekkiego okazuje się, że ich parametry są bardzo podobne. Gęstość właściwa komercyjnego kruszywa wynosi 1,43 g/cm<sup>3</sup>, a kruszywo komercyjne charakteryzuje się większą nasiąkliwością wynoszącą około 13%.

Wiele publikacji opisuje wykorzystanie SSA w postaci sprasowanego granulatu. Powstaje on w wyniku skompromowania ilastych cząsteczek zawartych w popiele, wymieszanych z niewielką ilością wody, pod wysokim ciśnieniem. Dodatkowo innym sposobem wytworzenia tego typu kruszywa jest umieszczenie popiołu o odpowiedniej



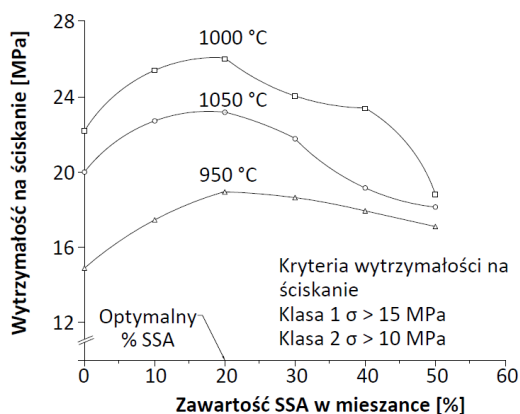
wilgotności w specjalnej maszynie, w której w wyniku tarcia dochodzi do aglomeracji czasek popiołu w większe ziarna. Po wytworzeniu granulek o określonych wymiarach, poddaje się je wypalaniu w piecu w określonej temperaturze. Zakres temperatury wypału takiego materiału waha się, w zależności od źródła literaturowego, od 1000 do 1100°C [84–86]. Proces wytwarzania takiego kruszywa jest znany już od lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Badania J. Bhattya oraz K. J. Reidt [84] dotyczyły kruszywa wykonanego z popiołu z osadów ściekowych uzyskanego bezpośrednio z oczyszczalni ścieków. Kruszywo wypalano w zakresie od 1060 do 1100°C. Różna temperatura oraz czas wypału znacząco wpływały na gęstość właściwą badanego kruszywa, która malała wraz ze wzrostem temperatury i czasu wypału. Dla temperatury 1100°C oraz 30 minut wypalania gęstość właściwa kruszywa lekkiego wynosiła zaledwie 520 kg/m<sup>3</sup>.

Wykorzystanie popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych w procesie wytwarzania materiałów ceramicznych stanowi kolejną gałąź szerokiego zastosowania SSA w przemyśle budowlanym. W pracach poglądowych, które opisują główne gałęzie zastosowania SSA w przemyśle ceramicznym, autorzy skupiają się na trzech kierunkach zastosowania. Pierwszym, a zarazem najbardziej popularnym kierunkiem zastosowania jest produkcja cegieł. Drugim kierunkiem są wyroby wymagające wyższej temperatury spiekania, na przykład płytki ceramiczne. Ostatnią gałęzią przemysłu ceramicznego, wykorzystującą SSA, jest produkcja ceramiki szkliwionej, która nie jest szeroko opisywana w literaturze [71, 91–93]. W swoim artykule J. Gálvez-Martos [91] stwierdził, że dotychczasowe wyniki badań wykazały niską plastyczność SSA, co przekłada się na wyższe siły wymagane do zagęszczania i prasowania materiałów wytworzonych z samego popiołu. Dlatego SSA jest najczęściej używany jako materiał częściowo zastępujący glinę lub jako materiał wypełniający. Zawartość takich tlenków jak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO oraz P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pozytywnie wpływa na właściwości gotowych wyrobów ceramicznych. Jak uważają autorzy publikacji C. J. Lynn i wsp [92] obecność tych tlenków i ich właściwości topnikowe pozwalają na łatwiejsze połączenie się składników, obniżając tym samym temperaturę wypału. W przypadku wytwarzania cegieł, dużą rolę w wytrzymałości gotowych produktów odgrywa udział SSA w masie ceramicznej. Duża zawartość SSA (> 30%) powoduje znaczny wzrost porowatości, a w konsekwencji spadek wytrzymałości na ściskanie. Dodatkowo, duża porowatość przyczynia się do wzrostu nasiąkliwości gotowych wyrobów.

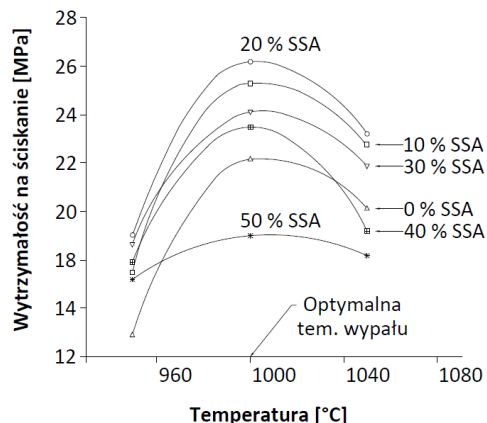
Zastosowanie SSA przy produkcji cegieł jest w literaturze najszerzej opisywane [94–97]. Autorzy skupiają się przede wszystkim na podstawowych właściwościach cegieł, takich jak wytrzymałość na ściskanie, gęstość, porowatość, nasiąkliwość oraz skurecz podczas wypalania. Podobnie jak w przypadku poprzednich zastosowań SSA, jego wykorzystanie przy produkcji materiałów ceramicznych jest znane już od ubiegłego wieku. W 1996 roku M. Anderson i wsp. [94] przeprowadzili szereg badań na próbkach ceramicznych wykonanych z udziałem popiołu powstałego w wyniku spalania osadów w piecu fluidalnym. Fabryka cegieł, z którą współpracowali badacze, specjalizuje się w produkcji cegły licowej. Dostarczony przez wytwórnię skład został zmodyfikowany do badań. W tym celu 8% piasku, który był częścią składową mieszanki przygotowywanej w wytwórni, zastąpiono dodatkiem SSA. Właściwości wypalonych elementów zostały podzielone w zależności od temperatury wypału danego elementu. Zakres temperaturowy wypalanych elementów wynosił od 1040 do 1085°C. Niezależnie od temperatury wypału,

cegły z udziałem SSA charakteryzowały się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz cechami opisującymi trwałość materiałów. Największy przyrost wytrzymałości zaobserwowano dla mieszanek wypalanych w temperaturze 1055°C, który wynosił aż 65,8% w stosunku do wartości referencyjnej. Każda z próbek charakteryzowała się nieznacznym wzrostem liniowego skurczu wynikającego z wypalania mieszanki ceramicznej. Udział SSA pozwolił na ograniczenie nasiąkliwości badanych wyrobów ceramicznych. Nasiąkliwość wraz ze wzrostem temperatury wypału sukcesywnie malała, osiągając wartość na poziomie 0,4% przy najwyższej temperaturze wypału.

D. F. Lin oraz C. H. Weng [95] zaprezentowali szerszy program badawczy dotyczący zastosowania SSA w materiałach ceramicznych. Skupili się oni na zastępowaniu części gliny dodatkiem SSA w ilości od 0 do 50% masowo. Przygotowane próbki poddali procesowi wypalania w różnych temperaturach, od 950 do 1050°C. Celem badań było ustalenie maksymalnego poziomu dozowania dodatku SSA oraz optymalnej temperatury wypału. Pierwszą cechą, którą badacze poddali weryfikacji była nasiąkliwość. Okazało się, że wypał materiału w temperaturze 1000°C z 20% udziałem SSA pozwoliło uzyskać cegłę o nasiąkliwości < 15%, co pozwoliło na sklasyfikowanie wyrobu jako cegły klasy pierwszej wg CNS382-R2002 [98]. Zaobserwowano również, że zwiększenie udziału SSA powoduje wzrost nasiąkliwości gotowego produktu. Zastąpienie gliny dodatkiem SSA do maksymalnej wartości 40% pozwala na uzyskanie produktów o nasiąkliwości mniejszej niż 19%, co pozwala na zakwalifikowanie tego materiału do produktów drugiej klasy wg chińskich norm. Udział SSA na poziomie 50% niezależnie od temperatury wypału powoduje przekroczenie dopuszczalnej nasiąkliwości wg przyjętych przez autorów kryteriów. Weryfikacji poddano również wpływ ilości SSA na skurcz podczas wypalania. Cegły bez udziału SSA charakteryzowały się skurczem na poziomie około 14%, przy czym przyjęty bezpieczny poziom skurczu wynosił  $\leq 8\%$ . Wartość tę udało się uzyskać już przy 20% udziale SSA w temperaturze wypalania 1000°C. Wraz ze zwiększającym się udziałem SSA skurcz od wypalania sukcesywnie malał, osiągając wartości poniżej 6% przy zastosowaniu 50% SSA pomimo zastosowania maksymalnej temperatury wypału tj. 1050°C. Wartości wytrzymałości na ściskanie w zależności od ilości zastosowanego SSA oraz przyjętej temperatury wypału zaprezentowano na rysunkach Rys. 2.17 oraz Rys. 2.18.



Rys. 2.17 Wpływ ilości popiołu SSA na wytrzymałość na ściskanie cegły [95]



Rys. 2.18 Wpływ temperatury wypalania na wytrzymałość cegły z dodatkiem SSA na ściskanie [95]

Z przedstawionych wykresów wypływają wprost wnioski wyciągnięte przez autorów, którzy wzięli pod uwagę także inne cechy, że optymalna ilość zastąpionej przez SSA gliny powinna wynosić 20%, a temperatura wypału nie powinna przekraczać 1000°C.

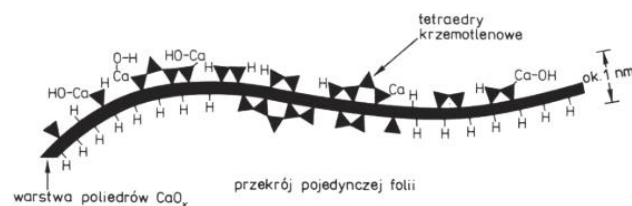
Podsumowując, zastosowanie SSA w materiałach ceramicznych w roli częściowego zamiennika gliny w przypadku wytwarzania cegieł możliwe jest uzyskanie wyrobów spełniających kryteria normowe. Popiół SSA pełniący rolę topnika w masie ceramicznej korzystnie wpływa na jej zachowanie w trakcie wypału obniżając temperaturę spiekania, co prowadzi do zmniejszenia zapotrzebowania na energię. Jednakże, ze względu na niższą plastyczność i większą porowatość, wymagana jest większa ilość wody potrzebna do uzyskania odpowiedniej plastyczności masy ceramicznej. Według opinii badaczy tego zagadnienia, głównie temperatura wypalania, a nie zawartość SSA wydaje się mieć największy wpływ na ogólne właściwości gotowych elementów ceramicznych.

## 2.6 Mechanizmy immobilizacji metali ciężkich w produktach hydratacji cementu

Metale ciężkie są szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym. Występują one zarówno jako pierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu, w postaci tzw. mikroelementów, głównie Cu, Ni, Cr, lecz z drugiej strony pojawiają się metale zbędne dla procesów życiowych człowieka o wyłącznie szkodliwym działaniu, tj. Hg, Pb, Au. Do metali ciężkich charakteryzujących się najwyższym stopniem potencjalnego zagrożenia dla zdrowia i życia człowieka zalicza się między innymi: Cd, Hg, Pb, Cr, Ag, Zn, Au, Sb. Jednym z najprostszych i jednocześnie najbardziej intensywnych sposobów wnikania metali ciężkich do organizmu jest ich obecność w łańcuchu pokarmowym. Należy także podkreślić ich tendencję do trudno odwracalnej akumulacji w organizmie. Ich charakterystyczną cechą jest silna dysocjacja, która sprawia, iż bez problemu przenikają one do błon śluzowych i narządów wewnętrznych człowieka. Pierwiastki te ze względu na bardzo wysoki poziom toksyczności powinny być w różnych procesach produkcyjnych w umiejętny sposób stabilizowane i utylizowane. Jednym ze sposobów jest immobilizacja metali ciężkich, która polega na zainicjowaniu procesów zarówno fizycznych jak i chemicznych prowadzących do ich stałego dezaktywowania i

unieszkodliwienia. Jak pokazują doniesienia literaturowe materiały budowlane mogą spełniać znakomitą rolę „matrycy” wykazującej zdolność do immobilizacji jonów metali ciężkich. Do takich materiałów można zaliczyć przede wszystkim szkło, spoiwa żużlowo-alkaliczne, materiały bitumiczne, ceramikę czerwoną, a także zaczyn cementowy [99].

Duże znaczenie w procesie immobilizacji ma faza C-S-H (Rys. 2.19). Zasadniczym elementem fazy C-S-H jest podsieć kationowa stanowiąca warstwę złożoną z oktaedrów  $\text{CaO}_6$ , do której przyłączają się z obu stron tetraedry  $\text{SiO}_4^{4-}$  [100]. Faza ta stanowi główny składnik zhydratyzowanej matrycy cementowej i jej zawartość w zaczynie wynosi około 60-65% objętości [101].



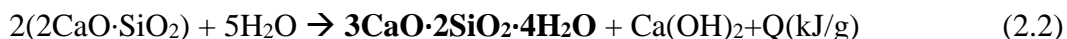
Rys. 2.19 Model budowy folii fazy C-S-H według modelu Feldmana i Seredy [101]

Faza uwodnionych krzemianów wapniowych powstaje w wyniku reakcji podstawowych składników cementu tj. alitu i belitu z wodą. Reakcję hydratacji tych składników można zapisać w postaci dwóch równań chemicznych:

Alit:



Belit:



Jedną z najważniejszych zalet fazy C-S-H jest zdolność do zatrzymywania i wymiany w swej strukturze obcych jonów. Jest to możliwe dzięki jej zaburzonej strukturze i stechiometrii. Ponadto, właściwości immobilizacyjne związane są z małą przepuszczalnością fazy C-S-H, co utrudnia migrację zaabsorbowanych lub związanych wcześniej substancji. Wpływ na tak małą przepuszczalność ma struktura porowatości uwodnionych krzemianów wapniowych, w których przewaga porów o średnicy  $< 100$  nm decyduje o migracji roztworu zawierającego metale ciężkie, a w konsekwencji o zdolności immobilizacyjnej matrycy. Duża powierzchnia właściwa fazy C-S-H pozwala w pełni wykorzystać jej potencjał sorpcyjny. Dodatkowo obecność w porach cieczy o pH około 12 sprzyja wytrącaniu wodorotlenków i innych związków metali. Działanie wyżej wymienionych czynników jest w znacznym stopniu synergiczne, co prowadzi do ograniczenia wymywalności pierwiastków takich jak ołów, cynk, kadm, rtęć, uran, lantan, neodym i innych wprowadzonych w sposób celowy lub nieświadomy do betonu [100, 102].

Mechanizmy immobilizacji metali ciężkich możemy podzielić na: sorpcję, inkorporację chemiczną, do której można zaliczyć kompleksowanie powierzchni, wytrącanie się nowych związków chemicznych i współstrącanie. Ponadto, do mechanizmów immobilizacji można zaliczyć także makro-inkapsulację tj. fizyczne unieruchomienie związków metali ciężkich przez fazę C-S-H [100, 103].

Sorpcja metali ciężkich na produktach hydratacji cementu obejmuje adsorpcję fizyczną i adsorpcję chemiczną. Zjawisko adsorpcji fizycznej występuje, gdy zanieczyszczenia w roztworze są przyciągane do powierzchni cząstek z powodu oddziaływania międzycząsteczkowego jakimi są siły Van der Waalsa. Adsorpcja chemiczna odnosi się do specyficznej adsorpcji, która na ogół zachodzi poprzez wiązanie kowalencyjne. Dochodzi do tworzenia silnych wiązań chemicznych między adsorbentem (substancja pochłaniająca – ciało o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej np. faza C-S-H) i adsorbentem (substancja pochłaniania). Podczas wytrącania się produktów hydratacji cementu jony metali ciężkich mogą być adsorbowane na ich powierzchniach, a następnie przedostawać się do sieci, tworząc stały roztwór, zmieniając ich strukturę (uporządkowanie) i w konsekwencji rozpuszczalność.

W większości przypadków kompozytów z matrycą cementową dominującym mechanizmem immobilizacji metali ciężkich jest chemiczne wytrącanie związków o niskiej rozpuszczalności. Są to między innymi wodorotlenki, węglany, siarczany i krzemiany. Wytrącanie wodorotlenków występuje, gdy pH roztworu rozpuszczonych jonów metali zostanie podniesione do pewnego optymalnego poziomu dla określonego metalu. Optymalne pH jest zmienne dla każdego metalu, a także zróżnicowane względem stopnia utlenienia pojedynczego metalu. Generalnie wytrącanie węglanów pojawia się zanim dojdzie do krystalizacji wodorotlenków (zazwyczaj węglany metali ciężkich wykazują mniejszą rozpuszczalność niż odpowiadające im wodorotlenki). W celu identyfikacji związków metali ciężkich autorzy publikacji [104] dokonali analizy zawiesiny krzemianu trójwapieniowego  $C_3S$  wraz z domieszkami metali ciężkich. Za pomocą analizy XRD wykazano zawartość faz krystalicznych w postaci podwójnych wodorotlenków wapnia takich jak  $Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$ ,  $Ca_2(OH)_4 \cdot Cu(OH)_2 \cdot mH_2O$  oraz  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ . Dodatkowo w zaczynach alitowych  $C_3S$  obecne były również amorficzne formy związków zawierających metale ciężkie.

Potwierdzeniem powstawania trudno rozpuszczalnych związków metali ciężkich w produktach hydratacji cementu i tym samym ich zdolność do immobilizacji są badania Z. Giergicznego i współpracowników [105]. Autorzy wykazali, że te niebezpieczne dla zdrowia człowieka pierwiastki wprowadzone w postaci soli do zapraw cementowych w ilości aż 1% m.c. zostały zimmobilizowane do poziomu ponad 99% przy badaniu ich wymywalności do wody. Wyjątek stanowił chrom, którego poziom immobilizacji był zdecydowanie najniższy i wynosił 91,4% po 90 dniach dojrzewania. Poziom immobilizacji jest związany ze składem spoiwa oraz czasem hydratacji. Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w przypadku spoiw cementowych zawierających żużel wielkopiecowy w ilości 85% po 90 dniach dojrzewania. Wyniki badań immobilizacji oznaczone na spoiwie CEM I przedstawia Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Wymywalność i stopień immobilizacji metali ciężkich [105]

Rodzaj metalu ciężkiego	Wymywalność metali ciężkich oraz stopień immobilizacji			
	28 dni		90 dni	
	mg/kg	%	mg/kg	%
Ołów	0,96	99,96	0,75	99,97
Chrom	225,34	89,85	190,99	91,40
Kadm	0,05	99,99	0,05	99,99
Miedź	0,99	99,96	0,76	99,97
Mangan	0,09	99,99	0,07	99,99

W procesie immobilizacji metali ciężkich w hydratách nie można także pominąć roli uwodnionych glinokrzemianów wapnia oraz sodu. Ich budowa chemiczna, różniąca się zdecydowanie od budowy uwodnionych krzemianów wapnia umożliwia przyłączanie jedno i dwuwartościowych jonów metali ciężkich. W ostatnim dziesięcioleciu wzrosło zainteresowanie fazami typu C-A-S-H i N-A-S-H w procesie immobilizacji. Matryce geopolimerowe stanowią atrakcyjny materiał do unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, jednakże jest on jeszcze słabo poznany [100].

### 2.6.1 Wymywalność metali ciężkich z zapraw i betonów cementowych zawierających dodatek SSA

Problem wymywalności metali ciężkich z zapraw cementowych podejmowali liczni badacze, między innymi M. Cyr i wsp. [8]. Grupa ta badała różnice w wymywalności metali ciężkich z monolitycznych i pokruszonych zapraw cementowych zawierających w składzie 0, 25, oraz 50% dodatku SSA. W przypadku próbek monolitycznych wzrost udziału SSA powodował naturalne zwiększenie ilości wyługowanych metali ciężkich. Względem próbek monolitycznych suma wymywalności wszystkich, oznaczonych metali ciężkich (Ti, Pb, Sb, Sn, Cd, As, Zn, Cu, Ni, Cr, V) wynosi: 115,7, 177,2 oraz 243,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dla odpowiednio 0, 25 oraz 50% udziału SSA. W wyniku rozkruszenia próbek całkowita ilość wyługowanych metali ciężkich była od 3 do 6 razy większa. Ilość metali ciężkich pozyskanych z rozkruszonej zaprawy normowej zawierającej 10% SSA osiągnęła wartość 608,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Względem 25 i 50% udziału SSA wartości te były odpowiednio większe i wynosiły 642,5 oraz 919,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Zwiększenie wymywalności w przypadku rozkruszonych zapraw wynika bezpośrednio ze wzrostu powierzchni wymywania oraz otwarcia zamkniętych struktur (porów) wewnątrz monolitycznej zaprawy.

Warto także nadmienić, iż w przypadku poziomu wymywalności metali ciężkich z zapraw cementowych zawierających popiół SSA w ilości 25% m.c., autorzy publikacji [24] wykazali, że stężenie Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb oraz Pb w eluencie spełnia wymagania dla wody pitnej stawiane przez Światową Organizację Zdrowia.

Warto także wspomnieć, że autorzy publikacji [102] twierdzą, że duża zawartość metali ciężkich może mieć wpływ na czas wiązania oraz zmniejszenie wytrzymałości we wczesnych etapach hydratacji cementu. Dotyczy to głównie obecności kationów ołowiu. Działanie opóźniające autorzy publikacji tłumaczą reakcją tych jonów w środowisku silnie alkalicznym, gdzie w wyniku reakcji na powierzchni ziaren cementu tworzą się praktycznie nierozpuszczalne otoczki wodorotlenków. Otoczki te są praktycznie nieprzepuszczalne dla

wody, co powoduje brak rozpuszczania się minerałów cementowych i w konsekwencji ograniczenie powstawania produktów hydratacji.

Badania wymywalności metali ciężkich z betonu są prowadzone zdecydowanie rzadziej w porównaniu do zapraw cementowych. Jednakże jest to również istotny element możliwości zastosowania SSA w tych kompozytach. Badania przeprowadzone przez polski zespół G. Rutkowska i wsp. [106] wykazały, że poziom wymywalności do wody metali ciężkich jest zaledwie na poziomie detekcji. Stwierdzono, że stosowanie SSA jako zamiennika cementu w betonach cementowych jest bezpieczne dla środowiska. Potwierdzono to badaniami ługowania metali ciężkich z betonu zawierającego do 25% SSA. Suma wyługowanych szkodliwych pierwiastków wyniosła mniej niż 1,512 mg/l przy czym wg autorów maksymalna dopuszczalna wartość nie powinna przekroczyć 10 mg/l. Ponadto stwierdzono, że stężenia metali w eluacie nie przekraczały dopuszczalnych wartości dla odpadów obojętnych. Na podstawie uzyskanych wyników badań dotyczących sumy stężeń wszystkich metali ciężkich jak i ich selektywnie oznaczonych stężeń w eluacie stwierdzono, że beton zawierający SSA w przedziale od 5 do 25% jest bezpieczny dla środowiska.

## **2.7 Podsumowanie doniesień literaturowych**

Analiza dostępnej literatury pozwala przypuszczać, że możliwe jest bezpieczne wykorzystanie osadu ściekowego SS jako odpadowego surowca do produkcji cementu wykorzystywanego na etapie procesu klinkieryzacji. Wynika to głównie ze składu chemicznego osadu oraz z jego wysokiej kaloryczności. Możliwe jest wyprodukowanie eko-cementu o obniżonym śladzie węglowym ze względu na ograniczone wydobycie surowców naturalnych oraz na obniżenie zużycia paliw podstawowych.

Ilasty charakter osadu ściekowego pozwala na wykorzystanie go przy produkcji materiałów ceramicznych oraz do produkcji kruszywa lekkiego. Zawartość materii organicznej w SS przyczynia się do powstawania dużej ilości porów co poprawia parametry termoizolacyjne oraz pozwala na uzyskiwanie niskich gęstości objętościowych co w przypadku kruszyw lekkich jest cechą pożądaną. Zawartość reaktywnych tlenków w osadzie klasyfikuje go jako potencjalny zamiennik tradycyjnych surowców do produkcji ceramiki.

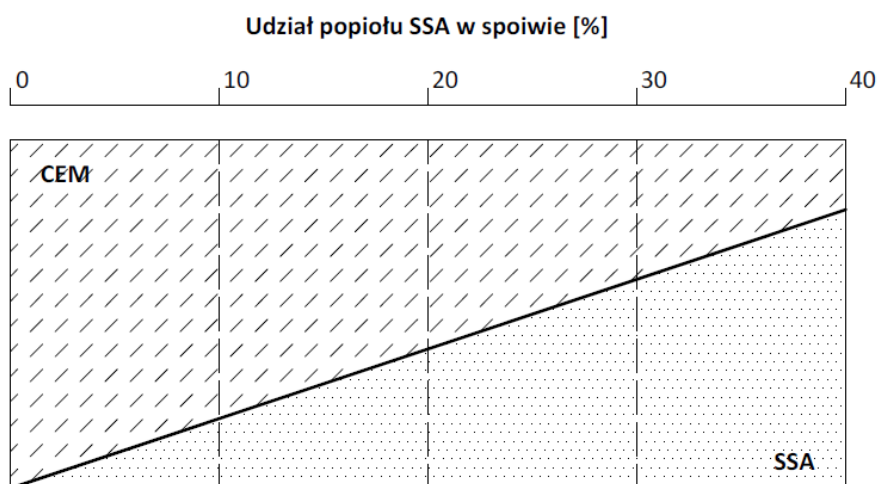
Z kolei spopielony osad ściekowy SSA powstający w oczyszczalniach ścieków wyposażonych w odpowiednie piece fluidalne, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne może stać się potencjalnym i wartościowym dodatkiem mineralnym do wytwarzania zarówno kompozytów cementowych jak i wyrobów ceramicznych. Jednakże głównie z uwagi na dużą zawartość związków fosforanowych oraz zawartość metali ciężkich, poziom dozowania popiołu SSA do spoiwa cementowego wymaga dalszych badań pod kątem przebiegu hydratacji spoiw, ich składu fazowego, a także właściwości technologicznych, mechanicznych oraz trwałościowych.

Zastosowanie SSA jako zamiennika kruszywa wydaje się być bardzo sensownym rozwiązaniem. Literatura bardzo szeroko opisuje jego zastosowanie w roli zamiennika kruszywa drobnego. Z uwagi na drobne uziarnienie może on dopełniać stos okruszowy i poprawić gęstość upakowania mieszanek kruszywowych. Z uwagi na swoje rozwinięcie powierzchni nieznacznie pogarsza on urabialność mieszanek betonowych i zapraw, jednak

zastosowanie odpowiednich plastyfikatorów umożliwia wytwarzanie mieszanek betonowych o żądanej konsystencji. Wpływ udziału SSA na wybrane właściwości kompozytów cementowych przedstawia Rys. 2.20 [3, 8, 12]. Grubą linią zaznaczono średnie wartości uzyskiwane w badaniach. Linią przerywaną, z uwagi na brak dokładniejszych danych z literatury, zaznaczono orientacyjne interpolowane wartości wybranych właściwości. Obszar kropkowany zaznaczony na wykresach ilustruje rozrzut uzyskiwanych przez autorów publikacji rezultatów.

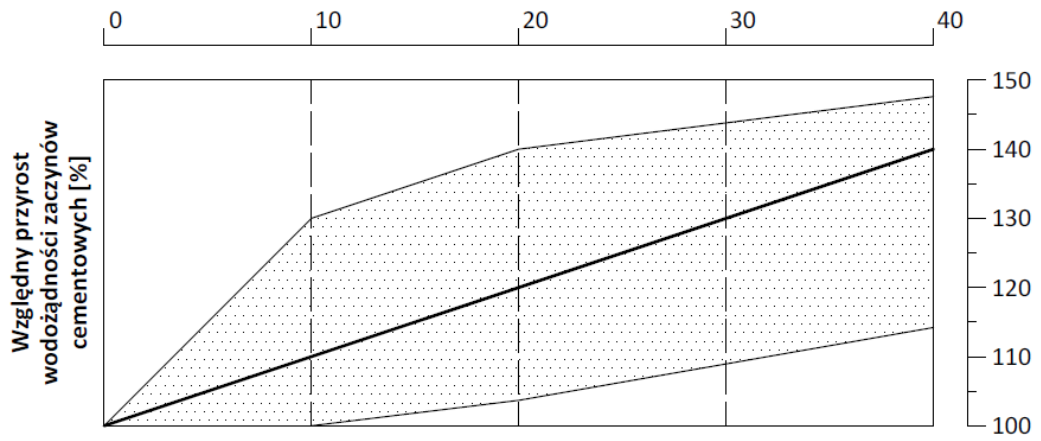
Wykorzystanie SSA jako kruszywa lekkiego w betonie jest często spotykane w literaturze. W zależności od sposobu przetworzenia SSA może być on użyty jako zamiennik kruszywa lekkiego w postaci zaglomerowanych cząsteczek. Tak przygotowane kruszywo może z powodzeniem zastąpić komercyjne kruszywo lekkie, niejednokrotnie poprawiając wartości parametrów wytrzymałościowych kompozytów cementowych. Zastosowanie SSA jako kruszywa do produkcji betonów lekkich również spełnia swoje zadanie. Pozwala na zredukowanie ciężaru własnego konstrukcji nie tracąc na właściwościach mechanicznych w zależności od ilości zastępowanego kruszywa. Całkowita zamiana kruszywa ekologicznym kruszywem lekkim może spowodować całkowitą utratę właściwości mechanicznych oraz negatywnie wpłynąć na trwałość kompozytów.

Stosowanie SSA jako częściowego zamiennika gliny w produkcji materiałów ceramicznych, korzystnie wpływa na właściwości mas ceramicznych umożliwiając obniżenie temperatury wypału czerepu, a tym samym obniżając ślad węglowy wytwarzanych wyrobów. Jednakże, ze względu na mniejszą plastyczność i większą porowatość ziaren SSA, wymagana jest większa ilość wody do uzyskania odpowiedniej plastyczności masy ceramicznej, co może zwiększyć skurcz wytwarzanych wyrobów przy wysychaniu.

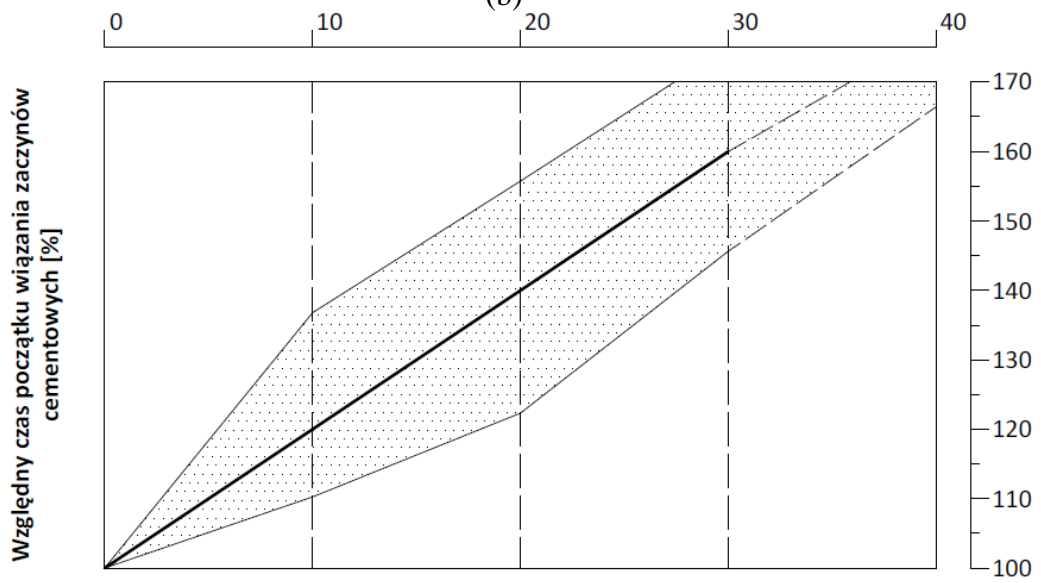


(a)

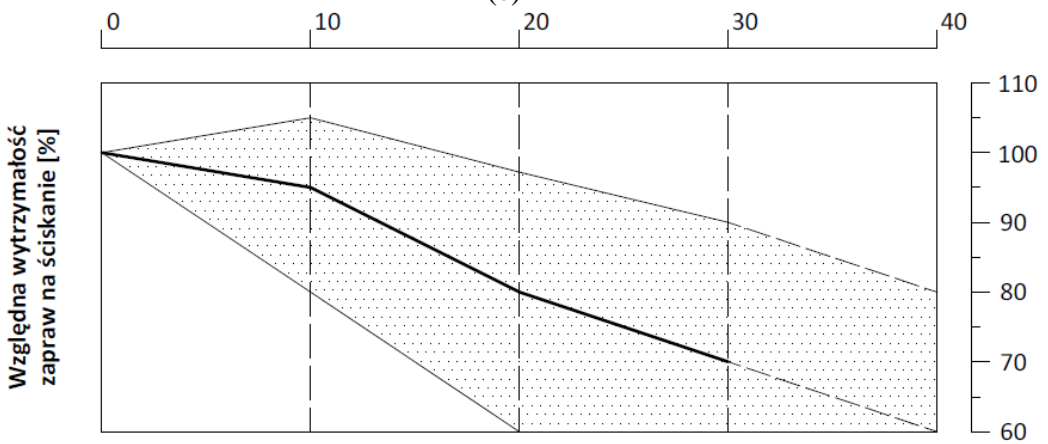




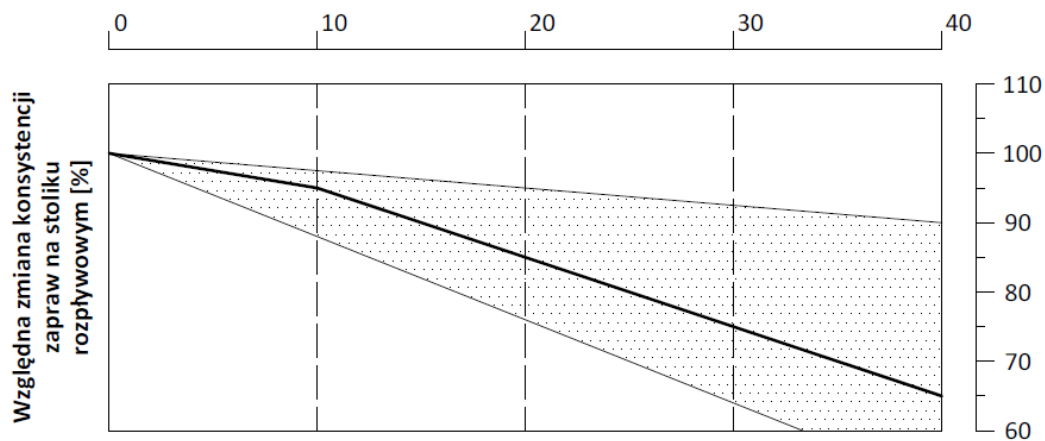
(b)



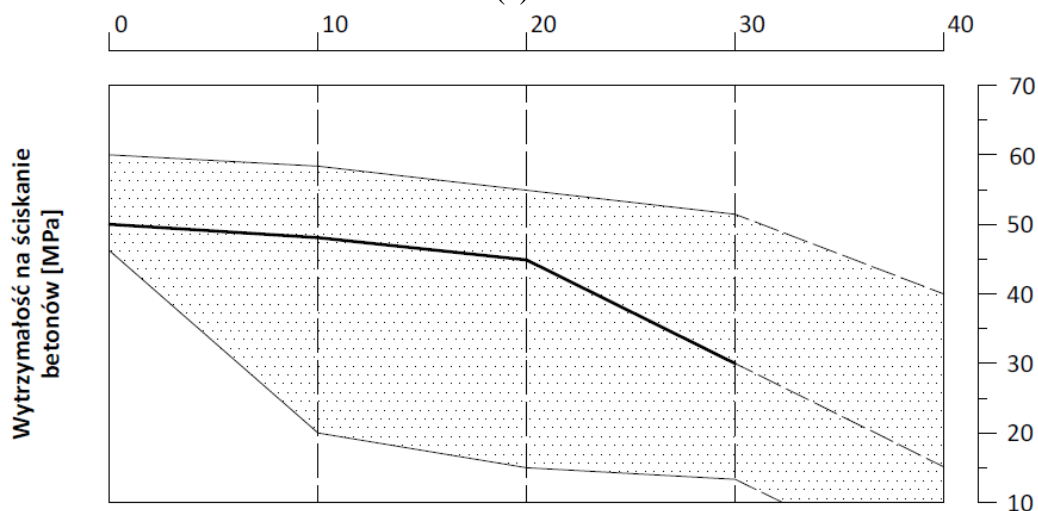
(c)



(d)



(e)



(f)

Rys. 2.20 Tendencje wpływu ilości dodatku popiołu SSA [% m.c.] na wybrane właściwości kompozytów cementowych (opracowano na podstawie informacji zaczerpniętych z publikacji cytowanych w części studialnej rozprawy)

Dokonana w tej części rozprawy ocena stanu obecnej wiedzy na temat osadów ściekowych SS i wykonanych z nich popiołów SSA stanowiła podstawę do ustalenia programu badań własnych. W tym celu dokonano przeglądu tych problemów, które dotychczas nie doczekały się bardziej pogłębionych badań i z tego względu zasługiwały zdaniem autora niniejszej pracy na zainteresowanie. Postawione problemy, mogące rozszerzyć wiedzę z zakresu inżynierii materiałów budowlanych, przedstawiono i omówiono szczegółowo w kolejnych rozdziałach doświadczalnej części rozprawy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA – BADANIA  
WŁASNE

### **3. GENEZA I PODSTAWOWE TEZY LEŻĄCE U PODSTAW PODJĘTYCH BADAŃ**

Według regulacji Unii Europejskiej dotyczących składowania i utylizacji odpadów przemysłowych odpady powstające podczas oczyszczania ścieków komunalnych powinny być zagospodarowane w sposób przyjazny dla środowiska naturalnego. W celu redukcji zagrożenia dla środowiska oraz minimalizacji ich objętości, poddaje się je obróbce termicznej. Powstający w ten sposób popiół zawiera składniki toksyczne, dlatego niezbędne jest jego odpowiednie zagospodarowanie. Ponieważ znane są potencjalne zdolności immobilizacyjne metali ciężkich przez produkty hydratacji cementu, poddano weryfikacji możliwość utylizacji tego typu odpadu w kompozytach cementowych co stanowi główny motyw przewodni niniejszej pracy doktorskiej. Każdy pozytywny wpływ zamiany cementu popiołem SSA na uzyskiwane właściwości kompozytów stanowić będzie punkt przełomowy w przeprowadzonych badaniach.

Z przeglądu dotychczasowej literatury można wywnioskować, że skład chemiczny SSA może być bardzo różny. Zależy on od regionu świata, sposobu oczyszczania ścieków oraz metod spalania. Jednak sposób pozyskiwania osadów i metoda spopielenia jest jednakowa i stała przez cały rok dla danej oczyszczalni, co w konsekwencji powinno skutkować stałym składem chemicznym konkretnego badanego popiołu. Z drugiej jednak strony zmiany funkcjonowania gospodarstw domowych w ciągu kolejnych pór roku mogą wpłynąć na skład chemiczny osadów ściekowych, a w konsekwencji na skład popiołu SSA pomimo stałych warunków pracy zarówno samej oczyszczalni jak i systemu termicznej utylizacji odpadów. To skłoniło autora pracy do sformułowania pierwszej tezy niniejszej dysertacji:

#### **Teza 1**

Zmienność składu chemicznego popiołów SSA w rocznym cyklu produkcyjnym jest na tyle niewielka, że nie wpłynie istotnie na ich właściwości, a także na właściwości kompozytów cementowych, do których SSA może być potencjalnie użyte jako dodatek.

Po przeprowadzeniu wstępnych badań rozpoznawczych zauważono, że w określonych okolicznościach kompozyty cementowe wykazywały zwiększoną wytrzymałość oraz trwałość, jednakże obecność dodatku SSA powodowała wydłużenie czasu wiązania takich spoiw. To skłoniło autora pracy do postawienia dodatkowych dwóch tez:

#### **Teza 2**

Istnieje taki poziom dozowania popiołu lotnego SSA powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych w składzie spoiw cementowych, który spowoduje wzrost ich szczelności i wytrzymałości ze względu na jego potencjalne właściwości pucolanowe.

#### **Teza 3**

Dodatek popiołu lotnego SSA powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych może spowodować wydłużenie procesów wiązania spoiw cementowych oraz ograniczy ich ciepło hydratacji.

Analiza dostępnej literatury i szeroki opis możliwości immobilizacji metali ciężkich przez matrycę cementową pozwala na sformułowanie ostatniej tezy w niniejszej rozprawie doktorskiej:

#### **Teza 4**

Możliwe jest bezpieczne zagospodarowanie popiołu lotnego powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych w zaprawach i betonach cementowych ze względu na wysoki poziom immobilizacji metali ciężkich w matrycy tych kompozytów.

### **4. PRZEDMIOT I RAMOWY PROGRAM BADAŃ**

Szeroko zakrojony plan badawczy ma charakter poznawczy i dotyczy wpływu dodatku na potencjalne zmiany poszczególnych właściwości fizycznych, chemicznych oraz mechanicznych badanych kompozytów. Przyjęty program badań składał się z czterech etapów, które miały na celu ocenę przydatności popiołu SSA jako częściowego zamiennika cementu w produkcji kompozytów cementowych. W zależności od analizowanej właściwości badania prowadzono na zaczynach, zaprawach i betonach wykonanych z trzech podstawowych rodzajów cementów ze zmiennym udziałem popiołu SSA.

W pierwszym etapie przeprowadzono **badania i analizę właściwości popiołu** powstałego z procesu spalania osadów ściekowych. Początkowo został oznaczony skład chemiczny popiołów pobranych w różnych okresach produkcyjnych (wiosna, lato, jesień, zima) oraz została ustalona jego zmienność. Dodatkowa analiza chemiczna miała na celu określenie zawartości metali ciężkich w popiele, co jest istotne dla dalszego wyznaczania ich wymywalności w kolejnych etapach badań. Kolejno określono skład fazowy popiołu. W ramach pierwszego etapu oznaczono właściwości fizyczne SSA. Wykorzystując metodę adsorpcji azotu BET, ustalono powierzchnię właściwą popiołu oraz dokonano analizy rozkładu uziarnienia. Wstępne badania wykazały, że badany popiół charakteryzuje się uziarnieniem zbliżonym do cementu, a jego skład chemiczny sugeruje potencjalne właściwości pucolanowe. Aby dokładniej zweryfikować zdolność SSA do reakcji z wolnym wodorotlenkiem wapnia, przeprowadzono oznaczenia reaktywności pucolanowej zarówno za pomocą metod chemicznych, jak i metodą opartą na porównaniu cech mechanicznych zapraw zgodną z PN-EN 450-1 [13]. Ponadto, oznaczono jego gęstość właściwą za pomocą piknometru helowego oraz dokonano obserwacji mikrostrukturalnych z zastosowaniem mikroskopii skaningowej.

Drugi etap obejmował **charakterystykę zaczynów cementowych** zawierających materiał odpadowy. Badania polegały na określeniu podstawowych cech technologicznych powstałych zaczynów, przy użyciu trzech powszechnie dostępnych rodzajów cementu: CEM I, CEM II i CEM III. W ramach tych badań, analizowano konsystencję normową, czasy wiązania oraz stałość objętości, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 196-3 [107]. Ze względu na skład chemiczny i znaczną zawartość fosforanów w popiele SSA, wyznaczoną w pierwszym etapie badań, można było przypuszczać, że te czynniki mogą mieć istotny wpływ nie tylko na czas wiązania, ale również na okres indukcji badanego spoiwa. W tym celu przeprowadzono badania mikrokalorymetryczne wytworzonych spoiw mieszanych. Uzupełnieniem obrazu zachowania się spoiw w początkowym okresie

hydratacji były badania skurczu zarówno chemicznego jak i autogenicznego. Z uwagi na silnie barwiący wpływ SSA, wynikający głównie z obecności hematytu w popiele, dokonano analizy zmiany barwy zaczynów wraz ze zwiększającym się udziałem tego dodatku. Ostatecznie, badania zaczynów cementowych zakończono obserwacjami mikrostrukturalnymi oraz analizą XRD zaczynów z utworzonych mieszanych spoiw cementowych.

W trzecim etapie badań skupiono się na przeprowadzeniu **badania i analizie różnych właściwości zapraw cementowych zawierających dodatek popiołu SSA**, w tym właściwości technologicznych, fizycznych, mechanicznych oraz związanych z ich trwałością. Po przygotowaniu mieszanek oznaczono ich konsystencję a następnie zaformowano. Zaprawy dojrzewały przez okres 14, 28 i 90 dni. Dojrzałe próbki służyły do wyznaczenia wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu, gęstości objętościowej i właściwej, co w efekcie pozwoliło na określenie porowatości całkowitej zapraw cementowych. Badania porozymetrii rtęciowej MIP zostały wykorzystane do opisu rozkładu wielkości porów w stwardniałych zaprawach. Charakterystykę cech związanych z trwałością rozpoczęto od wyznaczenia współczynnika migracji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym. Następnie przeanalizowano odporność zapraw na działanie jonów siarczanowych. Ostatecznie przeprowadzono analizę bezpieczeństwa stosowania zapraw cementowych z udziałem popiołu SSA przez określenie wymywalności z nich metali ciężkich i odniesienie otrzymanych wyników do rozporządzeń ministerialnych dotyczących odpadów obojętnych, odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne oraz odpadów niebezpiecznych Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015 [108]. Ponadto otrzymane wyniki wymywalności porównano z maksymalnymi dopuszczalnymi wartościami zawartymi w rozporządzeniach dotyczących różnego rodzaju wód takich jak woda ściekowa Dz.U. RP Poz. 984 Nr. 137/2006 [109], wody powierzchniowe o kategorii A<sub>3</sub> Dz.U. RP Poz. 1747/29.08.2019 [110] oraz woda pitna Dz.U. RP Poz. 2294/7.12.2017 [111].

Ostatni, czwarty etap badań dotyczył **charakterystyki betonów zawierających popiół SSA jako zamiennik cementu**. Etap ten został podzielony na dwie części. Pierwsza część koncentrowała się na właściwościach mieszanki betonowej, podczas gdy druga dotyczyła właściwości stwardniałych betonów. W ramach badań mieszanki betonowej określono jej konsystencję oraz napowietrzenie, jednocześnie dbając, przez zastosowanie domieszek chemicznych, aby jej stopień zachował odpowiednią wartość, dostosowaną do przewidzianego zastosowania gotowych betonów. W drugiej części badań skupiono się na właściwościach stwardniałego betonu. Oznaczono tutaj podstawowe cechy betonu takie jak: wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu oraz gęstość objętościową betonu w stanie naturalnym. W ramach badań związanych z trwałością uzyskanych kompozytów oznaczono ich nasiąkliwość oraz odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających.

W celu jasnego zobrazowania planu badawczego jego zarys przedstawiono w formie tabeli (Tabela 4.1):

Tabela 4.1 Ramowy program badań pracy doktorskiej

<b>ETAP 1</b>	<b>Badanie i analiza właściwości popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych</b>
<b>Zakres badań</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oznaczenie składu chemicznego popiołów pobranych w różnych okresach produkcyjnych</li> <li>• Określenie całkowitej zawartości metali ciężkich oraz poziomu ich wymywalności</li> <li>• Określenie składu fazowego XRD</li> <li>• Analiza termogravimetryczna TG/DTA</li> <li>• Wyznaczenie powierzchni właściwej metodą adsorpcji azotu (BET)</li> <li>• Określenie rozkładu uziarnienia metodą dyfrakcji laserowej</li> <li>• Oznaczenie aktywności pucolanowej metodą chemiczną (test Chapelle)</li> <li>• Określenie gęstości właściwej metodą piknometrii helowej</li> <li>• Obserwacje mikrostrukturalne SEM</li> </ul>
<b>ETAP 2</b>	<b>Badanie i analiza właściwości zaczynów cementowych zawierających dodatek popiołu SSA</b>
<b>Zakres badań</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wyznaczenie podstawowych cech technologicznych zaczynów cementowych wytworzonych z cementów CEM I, CEM II oraz CEM III, takich jak: <ul style="list-style-type: none"> <li>– konsystencja normowa</li> <li>– czasy wiązania</li> <li>– ocena stałości objętości</li> </ul> </li> <li>• Badania mikrokalorymetryczne zaczynów cementowych</li> <li>• Określenie skurczu chemicznego i autogenicznego</li> <li>• Określenie pucolanowości spoiw cementowych zawierających dodatek SSA</li> <li>• Określenie zmiany barwy</li> <li>• Obserwacje mikrostrukturalne SEM oraz analiza składu fazowego XRD stwardniałych zaczynów cementowych</li> </ul>

<b>ETAP 3</b>	<b>Badanie i analiza właściwości technologicznych, fizycznych, mechanicznych oraz trwałości zapraw cementowych zawierających dodatek popiołu SSA</b>
<b>Zakres badań</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Określenie konsystencji zapraw</li> <li>• Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu po 14, 28, 90 dniach dojrzewania</li> <li>• Oznaczenie wartości wskaźnika aktywności pucolanowej WAP</li> <li>• Wyznaczenie gęstości właściwej (helowej), objętościowej i obliczenie porowatości całkowitej</li> <li>• Wyznaczenie rozkładu porowatości metodą MIP</li> <li>• Wyznaczenie wskaźnika dyfuzji jonów chlorkowych wg NT BUILD 492</li> <li>• Określenie odporności na działanie jonów <math>SO_4^{2-}</math></li> <li>• Oznaczenie wymywalności metali ciężkich oraz analiza ich wpływu na środowisko naturalne</li> </ul>
<b>ETAP 4</b>	<b>Badanie i analiza właściwości technologicznych, fizycznych, mechanicznych i trwałości betonów zawierających dodatek popiołu SSA</b>
<b>Zakres badań</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Określenie właściwości mieszanki betonowej <ul style="list-style-type: none"> <li>– konsystencja</li> <li>– zawartości powietrza</li> </ul> </li> <li>• Określenie właściwości betonów stwardniałych <ul style="list-style-type: none"> <li>– wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu po 28, 90 dniach dojrzewania</li> <li>– gęstość objętościowa</li> <li>– nasiąkliwość</li> <li>– odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odładzających</li> </ul> </li> </ul>



## 5. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH SKŁADNIKÓW KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

### 5.1 Cementy

Do badań wybrano trzy rodzaje cementów o takiej samej klasie wytrzymałości 42,5 i jednocześnie zróżnicowanej zawartości klinkieru portlandzkiego. Jako referencyjny wybrano cement portlandzki CEM I 42,5 R pochodzący z cementowni Nowiny. W celu weryfikacji wpływu obecności innych podstawowych dodatków pucolanowych i hydraulicznych na właściwości użytkowe spoiw z udziałem popiołu SSA wybrano cement popiołowy CEM II B-V 42,5 R, oraz cement hutniczy CEM III A 42,5 N. Jak podaje [105] cementy te charakteryzują się także zróżnicowanym potencjałem do immobilizowania metali ciężkich. W dalszej części pracy cementy te opisywane będą w sposób skrótowy CEM I, CEM II oraz CEM III. Zawartość klinkieru w tych cementach wynosić może odpowiednio 65-79% oraz 35-64% masy. Podstawowe właściwości, skład chemiczny oraz fazowy wybranych spoiw przedstawia Tabela 5.1 oraz Tabela 5.2.

Tabela 5.1 Właściwości użytkowe stosowanych cementów

Symbol	CEM I 42,5 R	CEM II/B-V 42,5 R – HSR	CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA
Producent	Dyckerhoff Polska Sp. z o.o., cementownia Nowiny	Lafarge Cement S.A., cementownia Małogoszcz	Górażdże Cement S.A., cementownia Górażdże
Początek wiązania [min]	238	283	223
Koniec wiązania [min]	302	371	335
Wytrzymałość wczesna po 2 dniach [MPa]	29,90	25,90	15,00
Wytrzymałość normowa po 28 dniach [MPa]	55,80	55,1	56,90
Gęstość właściwa [g/cm <sup>3</sup> ]	3,10	2,82	3,00
Stąłość objętości [mm]	0,75	0,90	0,30
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm <sup>2</sup> /g]	3566	4481	4904
Straty prażenia [%]	2,95	-	1,42
Pozostałość nierozpuszczalna [%]	0,66	-	0,29
Zawartość siarczanów [%]	3,04	2,70	2,06
Zawartość chlorków [%]	0,07	0,07	0,05
Zawartość alkaliów [%]	0,92	1,37	0,71

Tabela 5.2 Skład chemiczny i fazowy cementów wybranych do badań

Symbol	CEM I 42,5 R	CEM II/B-V42,5 R – HSR	CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA
Skład chemiczny [% m.]			
SiO <sub>2</sub>	19,9	23,0	30,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	10,7	6,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	5,2	2,5
CaO	64,6	52,8	52,6
MgO	1,0	1,6	4,4
K <sub>2</sub> O	-	1,3	0,6
Na <sub>2</sub> O	-	0,7	0,3
Na <sub>2</sub> Oe	0,48	-	0,7
SO <sub>3</sub>	2,9	3,1	2,0
Cl <sup>-</sup>	0,02	0,15	0,07
Skład fazowy [% m.]			
C <sub>3</sub> S	65,7	58,9	30,6
C <sub>2</sub> S	6,4	6,9	3,5
C <sub>3</sub> A	8,4	8,9	2,6
C <sub>4</sub> AF	8,2	7,3	5,4

## 5.2 Popiół SSA

Jako materiał do badań użyto popiół pozyskany po procesie spalania osadów ściekowych wytwarzanych w oczyszczalni ścieków Płaszów, należącej do Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodno-Kanalizacyjnego w Krakowie. Oczyszczalnia posiada własną stację termicznej utylizacji osadu charakteryzującą się przepustowością około 64 ton suchej masy na dobę. Popiół powstaje w wyniku spalania w piecu fluidalnym w temperaturze około 850°C wcześniej podsuszonych i odwirowanych osadów ściekowych. Proces produkcji popiołu SSA przedstawiono w rozdziale 2.1. Jego szczegółową charakterystykę określoną doświadczalnie zaprezentowano w rozdziale 7.2 w części pokazującej wyniki badań. Na Rys. 5.1 przedstawiono zdjęcie makroskopowe stosowanego w badaniach popiołu.



Rys. 5.1 Popiół powstały w wyniku spalania osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków Płaszów WMK S.A.

### 5.3 Piasek do zapraw

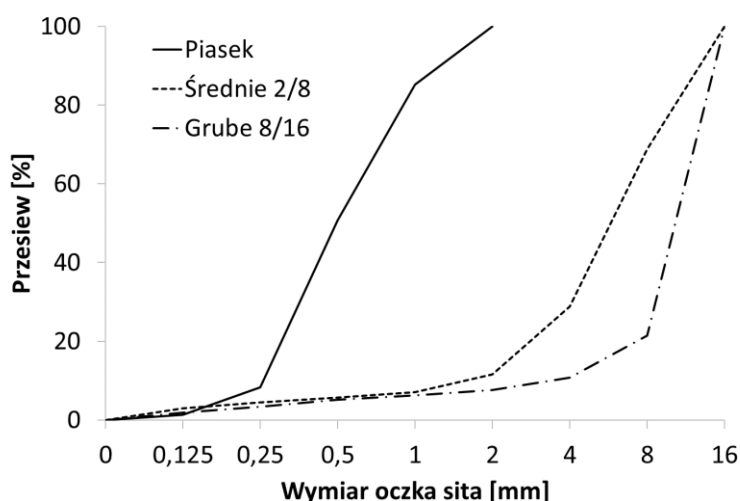
Do produkcji zapraw normowych użyto piasku firmy KWARCMIX spełniającego wymagania normy PN-EN 196-1 [112]. Piasek normowy o średnicy maksymalnej  $d_{max}=2$  mm przedstawiono na Rys. 5.2.



Rys. 5.2 Piasek normowy 0/2 mm

### 5.4 Kruszywo do betonu

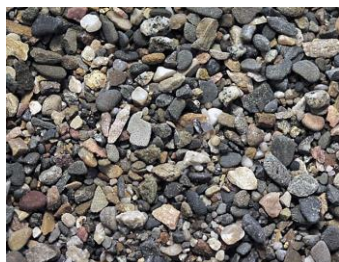
Do produkcji betonów użyto kruszywa pochodzącego z Zakładu Eksploatacji Kruszywa DWUDNIAKI. Jako kruszywa drobnego użyto piasku zwykłego 0/2 mm, natomiast wykorzystane kruszywo średnie to grys 2/8 mm. Uzupełnieniem stosu okruszowego było kruszywo grube o nazwie grys 8/16 mm. Wszystkie kruszywa spełniały założenia normy PN-EN 12620 [113]. W celu wyznaczenia krzywej uziarnienia niezbędnej do zaprojektowania mieszanki betonowej wykonano analizę sitową poszczególnych kruszyw, a ich rozkład granulometryczny przedstawiono na Rys. 5.3. Na rysunkach (Rys. 5.4 - Rys. 5.6) przedstawiono zdjęcia poszczególnych kruszyw.



Rys. 5.3 Rozkład uziarnienia kruszyw do betonu



Rys. 5.4 Piasek zwykły  
0/2 mm



Rys. 5.5 Grys 2/8 mm



Rys. 5.6 Grys 8/16 mm

### 5.5 Woda zarobowa

Do wykonywania mieszanek betonowych stosowano wodę wodociągową, spełniającą wymagania sprecyzowane w normie PN-EN 1008 [114].

### 5.6 Domieszki chemiczne

Z uwagi na dużą wodożądność spoiw zawierających popiół SSA, wykazaną podczas badań wstępnych, w celu uzyskania zbliżonej konsystencji mieszanek zapraw do ich składu dodawano następujące domieszki chemiczne: plastyfikator – BASF Pozzolit 18BVC oraz superplastyfikator – BASF Rheobuilt 1021. Dodatkowo z uwagi na przewidywane zastosowanie betonów jako warstwa nawierzchni drogowej zastosowano domieszkę napowietrzającą ADMITEX BUZER wraz z superplastyfikatorem ADMITEX SPR. Wybór domieszek chemicznych wykorzystanych przy wykonywaniu mieszanek betonowych był podyktowany rekomendacją przemysłowej wytwórni betonu towarowego, która została zaangażowana w realizację w skali technicznej pilotażowego fragmentu drogi. Szczegółową charakterystykę stosowanych domieszek prezentuje Tabela 5.3 oraz Tabela 5.4

Tabela 5.3 Właściwości fizyko-chemiczne domieszek BASF

Właściwości	Rodzaj domieszki	
	Pozzolit 18 BVC (Plastyfikator)	Rheobuild 1021(superplastyfikator)
Surowiec podstawowy	Lignosulfoaniny	Polikondensaty sulfonowanego naftalenu i melaminy
Forma	Ciecz	Ciecz
Kolor	Ciemnobrązowy	Ciemnobrązowy
Gęstość (w 20°C)	1,10±0,02 g/cm <sup>3</sup>	1,14±0,02 g/cm <sup>3</sup>
pH	5,2±1,0	9,0±2,0
Zawartość chlorków	≤ 0,1% masy	≤ 0,1% masy
Zawartość alkaliów	≤ 3,0% masy	≤ 5,0% masy
Zalecane dozowanie	0,1 – 1,0% masy spoiwa	0,1 – 2,3% masy spoiwa

Tabela 5.4 Właściwości fizyko-chemiczne domieszek ADMITEX

Właściwości	Rodzaj domieszki	
	SPR (superplastyfikator)	BUZZER (domieszka napowietrzająca)
Surowiec podstawowy	-	surfaktany
Forma	Ciecz	Ciecz
Kolor	Brązowy	Żółty
Gęstość (w 20°C)	1,18±0,02 g/cm <sup>3</sup>	1,005±0,02 g/cm <sup>3</sup>
pH	5,0±1,0	6,5 - 8,5
Zawartość chlorków	< 0,1% masy	-
Zawartość alkaliów	-	-
Zalecane dozowanie	0,4 do 2,5% masy spoiwa	0,05 do 0,5 % masy spoiwa

## 6. OPIS METOD ZREALIZOWANYCH BADAŃ

### 6.1 Badanie właściwości SSA

#### 6.1.1 Skład chemiczny SSA

Ocena składu chemicznego została przeprowadzona metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF. Pozostałe właściwości chemiczne wykonane zostały zgodnie z klasycznymi metodami „na mokro” według kolejnych norm: PN-EN 197-1 *Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku* [115]; PN-EN 196-2 *Metody badania cementu - Część 2: Analiza chemiczna cementu* [116]; PN-EN 451-1 *Metoda badania popiołu lotnego - Część 1: Oznaczanie zawartości wolnego tlenku wapnia* [116]. W odniesieniu do składu chemicznego popiołu lotnego SSA dokonano analizy porównawczej względem kryteriów przyjętych dla popiołu lotnego krzemionkowego na podstawie normy PN-EN 450-1 *Popiół lotny do betonu Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności* [13].

#### 6.1.2 Zawartość metali ciężkich w popiele oraz ich wymywalność

Badania całkowitej zawartości metali ciężkich przeprowadzone zostały we współpracy z Miejskim Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji w Krakowie w ramach realizacji projektu POIR.04.01.02-00-0032/17 „Innowacyjne technologie odzysku i przetwarzania odpadów oraz rewitalizacja terenów zanieczyszczonych w systemie komunalnej gospodarki cyrkulacyjnej”. W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich w popiele SSA próbka została poddana procesowi mineralizacji wodą królewską w proporcjach: 3 ml HCl+1 ml HNO<sub>3</sub>+0,5 g SSA. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w zamkniętym piecu mikrofalowym na 45 min w temperaturze 180°C. Proces realizowany był w oparciu o następującą normę PN-EN 13346: *Charakterystyka osadów ściekowych, Oznaczenie pierwiastków śladowych i fosforu, Metody ekstrakcji wodą królewską* [117]. Jednakże metoda ta nie pozwala na określenie takich metali ciężkich jak Sb, As, oraz Se. W tym celu wykonano badanie zawartości metali ciężkich metodą ICP (ang. inductively coupled

plasma) zgodnie z normą PN-EN ISO 11885 *Jakość wody – Oznaczenie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)* [118]. Do określenia zawartości chromu wykorzystano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA (ang. AAS – Atomic Absorption Spectrometry) zgodnie z normą PN-EN 1233 *Jakość wody – Oznaczenie chromu* [119], w pozostałych przypadkach metali ciężkich badania wykonano zgodnie z PN-ISO 8288 *Jakość wody - Oznaczenie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu - Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu* [120].

Zakres zrealizowanych badań obejmował również ocenę wymywalności metali ciężkich z kompozytów cementowych. Oznaczenie tej cechy wykonano na próbkach zapraw po 28 dniach dojrzewania. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12457-4 *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności dotyczące wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów – Część 4: Jednostopniowe badanie statyczne przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg dla materiałów z wielkością cząstek poniżej 10 mm* [121]. Zaprawy pokruszono, zmielono i odsiano do frakcji 4/10 mm. Wszystkie próbki do momentu przeprowadzenia badań były zabezpieczone folią w celu ograniczenia wymiany wilgoci z otoczeniem. Uzyskane rezultaty odniesiono do kryteriów zawartych w kolejnych aktach prawnych:

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach - Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015 [108],
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego - Dz.U. RP Poz. 984 Nr. 137/2006 [109],
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi - Dz.U. RP Poz. 1747/29.08.2019 [110],
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi - Dz.U. RP Poz. 2294/7.12.2017 [111].

Po określeniu wymywalności metali ciężkich z kompozytów cementowych oraz określeniu całkowitej zawartości metali ciężkich w popiele SSA i materiałach podstawowych dokonano obliczenia stopnia wymywalności metali ciężkich  $W_n$  wg wzoru 6.1:

$$W_n = \frac{m_{n,e}}{m_{n,z}} \times 100 [\%] \quad (6.1)$$

gdzie:

- $m_{n,e}$  – masa jonów metalu ciężkiego w elulacie odniesiona do kg suchej masy materiału [mg/kg s.m.]
- $m_{n,z}$  – całkowita zawartość metalu ciężkiego w materiale odpadowymi lub materiałach surowcowych [mg/kg s.m.]

### **6.1.3 Skład fazowy SSA**

W celu określenia składu fazowego badanego materiału odpadowego posłużono się metodą dyfraktometryczną – XRD za pomocą aparatury Philips PW1830. Badania realizowano z zastosowaniem lampy Cu-K $\alpha$  w zakresie kątowym  $2\Theta$  10-60° o kroku 0,05. Podczas badania próbkę umieszczono w dyfraktometrze i schładzano za pomocą oparów ciekłego azotu do temperatury rzędu 100 K w celu zmniejszenia niedokładności wynikającej z termicznych drgań atomów.

### **6.1.4 Analiza termograwimetryczna**

Badania termograwimetryczne popiołu prowadzone były za pomocą aparatu pomiarowego Exstar TG/DTA 7300. Próbkę w trakcie badań były ogrzewane w atmosferze syntetycznego powietrza, a przyrost temperatury był stały i wynosił 20 K/min. Zastosowana technika pozwala wnioskować o wielkości przemiany termicznej oraz o temperaturze w jakiej ta przemiana zachodzi. Ponadto, pozwala ona także w wielu przypadkach, przy znanym jakościowym składzie fazowym badanego materiału, na określenie ilościowej zawartości wybranych faz.

### **6.1.5 Rozkład uziarnienia SSA**

Z uwagi na drobne uziarnienie popiołu i możliwości aglomeracji cząstek rozkład uziarnienia został przeprowadzony na mokro przy użyciu analizatora wielkości cząstek metodą małowielkościowej dyfrakcji laserowej w urządzeniu Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments.

### **6.1.6 Powierzchnia właściwa**

Za pomocą aparatu Nova 1000e Surface Area & Pore Size Analyzer firmy Quantachrome Instrumnts dokonano pomiaru powierzchni właściwej metodą BET. Urządzenie pozwala na określenie powierzchni ciał stałych za pomocą analizy izoterm adsorpcji przy użyciu izotermi BET (izoterma Brunauera-Emmetta-Tellera). Wartość powierzchni właściwej jest definiowana jako stosunek całkowitej powierzchni materiału do całkowitej masy badanego materiału.

### **6.1.7 Reaktywność pucolanowa**

Badanie reaktywności pucolanowej SSA oraz pucolanowości spoiw cementowych zawierających dodatek SSA dokonano na drodze testów chemicznych oraz porównania właściwości mechanicznych zapraw. Do określenia reaktywności pucolanowej w sposób chemiczny posłużono się dwoma metodami. Metodą testu Chapelle oraz metodą Frattiniego (patrz rozdział 6.2.5). Dodatkowo wykonano test wskaźnika aktywności pucolanowej (WAP) zgodnego z PN-EN 450-1 [13] (patrz rozdział 6.3.3).

Pierwszą metodą chemiczną była metoda Chappelle'a [122] opisana między innymi przez E. Tkaczewską [123]. Metoda ta polega na określeniu ilości skonsumowanego  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w roztworze przez reaktywną krzemionkę znajdującą się w badanym materiale. Do  $250 \text{ cm}^3$  wody destylowanej pozbawionej  $\text{CO}_2$ , wprowadzono 2 g  $\text{CaO}$  oraz 1 g materiału testowanego. Reakcja, która odbywa się w inertnym naczyniu trwa 16 godzin w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu reakcji dokonano ekstrakcji niezwiązanego wodorotlenku wapniowego 0,7 M roztworem sacharozy w ilości  $250 \text{ cm}^3$ . Kolejno z zawiesiny odsączono i pobrano próbkę roztworu o objętości  $25 \text{ cm}^3$ , którą poddano miareczkowaniu kwasem solnym o stężeniu 0,1 M w obecności kilku kropeł fenoloftaleiny. Reaktywność pucolanową określa się na podstawie zależności 6.2 [124]:

$$AP_{SSA} = \frac{2 \cdot (V_1 - V_2)}{V_1} \cdot \frac{74}{56} \cdot 1000 \text{ [mg/g]} \quad (6.2)$$

gdzie:

- $AP_{SSA}$  – aktywność pucolanowa SSA wyrażona w mg związanego  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przez 1 g SSA
- $V_1$  – objętość 0,1 N HCl w  $\text{cm}^3$  zużytego do miareczkowania próby ślepej (bez udziału SSA)
- $V_2$  – objętość 0,1 N HCl w  $\text{cm}^3$  zużytego do miareczkowania próby zawierającej 1 g SSA

### 6.1.8 Gęstość właściwa popiołu

W celu określenia gęstości właściwej posłużono się metodą piknometrii helowej a pomiary dokonano za pomocą aparatury Quantachrome Ultrapycnometer 1200e. W trakcie pomiaru cząsteczki helu wypełniają najdrobniejsze pory otwarte występujące w badanym materiale o średnicy nawet 0,25 nm. Urządzenie umożliwia wyznaczenie gęstości szkieletu badanego materiału z dokładnością do  $0,0001 \text{ g/cm}^3$ .

### 6.1.9 Obserwacje mikrostrukturalne popiołu

Badania mikrostrukturalne wraz z jakościową analizą chemiczną powierzchni ziaren popiołu (mapping) wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego EVO MA 10 firmy Zeiss, wyposażonego w detektor EDS XFLASH 6/30 firmy Bruker. Obserwacje i analizy prowadzono w zmiennej próżni, przy ciśnieniu w komorze wynoszącym około 100 Pa z wykorzystaniem detektora BSD dającego kontrast fazowy. Obserwacje badanego materiału prowadzono zarówno na wcześniej przygotowanych zglądach, jak i materiałach w postaci sypkiej.

## 6.2 Badania prowadzone na zaczynach cementowych

### 6.2.1 Konsystencja normowa, czas wiązania oraz stałość objętości zaczynów

W celu określenia podstawowych właściwości zaczynów cementowych takich jak konsystencja normowa, czasy wiązania oraz ocena stałości objętości wykonano badania zgodnie z normą PN-EN 196-3 *Metody badania cementu - Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości* [107].



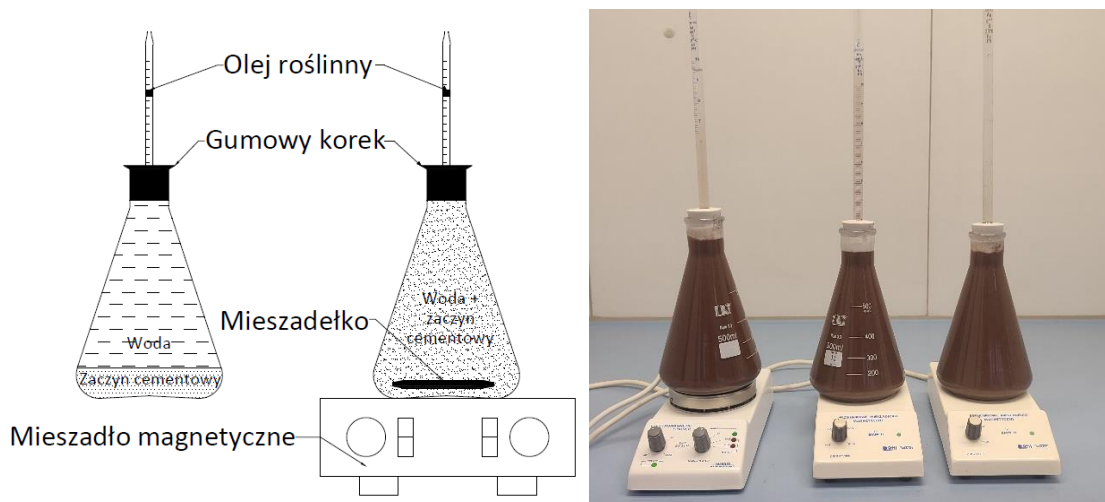
### 6.2.2 Oznaczenie ciepła hydratacji

Występowanie w popiele SSA znacząco podniesionej zawartości fosforanów nie tylko może wpływać na czas początku i końca wiązania spoiw cementowych, ale także na wydłużenie okresu indukcji spoiwa oraz całkowite ciepło ich hydratacji. W tym celu przeprowadzono oznaczenia mikrokalorymetryczne pozwalające ocenić wpływ obecności dodatku SSA na przebieg hydratacji składników klinkieru portlandzkiego. Badania wykonano na zaczynach cementowych o stałym wskaźniku wodno-spoiwowym wynoszącym 0,5, przy udziale SSA w ilości 10 i 30% zastępujących masowo referencyjne spoiwo cementowe CEM I 42,5 R. Obserwacje szybkości postępu hydratacji oraz ilości ciepła wydzielanego podczas wiązania spoiw cementowych prowadzono stosując nieizotermiczno-nieadiabatyczny mikrokalorymetr różnicowy.

### 6.2.3 Wyznaczenie skurczu chemicznego

Badanie skurczu wykonano według zmodyfikowanej metodyki opisanej w amerykańskiej normie ASTM C 1608 *Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste* [125]. Zmian w metodyce badania skurczu chemicznego dokonano w oparciu o wyniki opisane w publikacji [126]. Modyfikacja polegała na zastosowaniu mieszadeł magnetycznych w celu przeprowadzenia skurczu chemicznego w całej objętości kolby poprzez wyeliminowanie problemu sedymentacji ziaren cementowych. Jak uważają autorzy publikacji zabieg ten pozwala na wyeliminowanie zmiennej grubości zaczynu cementowego na dnie kolby, która wraz ze wzrostem utrudniała penetrację wody w głąb zaczynu, obniżając tym samym wartość skurczu chemicznego. Dodatkowo pozwala to na wyeliminowanie zmiennej wartości wskaźnika w/s na wysokości próbki, co wg autorów publikacji odgrywa zasadniczą rolę w procesie hydratacji i wartości skurczu chemicznego. Warto również zaznaczyć, że autorzy publikacji [126] potwierdzili brak wpływu prędkości obrotowej mieszadła magnetycznego na wartość skurczu chemicznego. Reasumując, zabieg ciągłej homogenizacji badanej zawiesiny pozwala na uzyskanie bardziej jednorodnych wyników badań.

Zestaw pomiarowy składał się z kolby stożkowej o pojemności 500 ml, którą ustawiono na mieszadle magnetycznym. Schematyczny rysunek wraz ze zdjęciem zestawu pomiarowego przedstawiono na Rys. 6.1



Rys. 6.1 Zestaw do pomiaru skurczu chemicznego

Do kolby stożkowej umieszczono mieszadło magnetyczne oraz wsypano 100 g spoiwa. Całość zalano wodą destylowaną uprzednio pozbywając się z niej pęcherzyków powietrza. Użyto do tego komory próżniowej, w której panowało ciśnienie 40 mbar, a czas w jakim następowało próżnowanie wody to 15 minut. Całość postawiono na mieszadle magnetycznym nieustannie mieszając zawiesinę. Następnie kolbę zatknięto szczelnie gumowym korkiem wraz z pipetą o pojemności 10 ml o dokładności 0,1 ml. Pipetę zalano olejem w celu uniknięcia strat wody z układu pomiarowego wynikającego z jej odparowania. Proces mieszania trwał przez cały okres prowadzenia pomiarów tj. 7 dni, a prędkość z jaką mieszano zawiesinę wynosiła 750 obrotów na minutę. Badanie przeprowadzono na cemencie CEM I. Zawartość cementu w spoiwie stopniowo zastępowano dodatkiem SSA w ilości 10, 20 i 30% masowo. Zmiany objętości cieczy w kapilarze były rejestrowane co 30 min przez cały okres prowadzenia badań. Ponadto cały zestaw umieszczony został w dygestorium w celu utrzymania stałych warunków badania.

#### 6.2.4 Wyznaczenie skurczu autogenicznego

Skurcz autogeniczny spoiw cementowych z dodatkiem SSA został wykonany zgodnie z amerykańską normą ASTM C 1698 – *Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar* [127]. Stanowisko do badań przedstawiono na Rys. 6.2



Rys. 6.2 Zestaw do pomiaru skurczu autogenicznego zgodny z ASTM C 1698 [127]

Pomiarów skurczu autogenicznego dokonano na tym samym spoiwie referencyjnym co skurcz chemiczny tj. na cemencie portlandzkim CEM I 42,5 R. Z uwagi na wysoką wodożądność zaczynów zastosowano wysoki wskaźnik w/s=0,5. W ten sposób uniknięto stosowania domieszek chemicznych, które mogłyby wpłynąć na czas wiązania oraz skurcz badanych zaczynów. Przygotowany zaczyn wiano do karbowanych rur wykonanych z polietylenu o niskiej gęstości i zatkało odpowiednio dopasowanymi korkami. Na urządzeniu do pomiaru skurczu ustawiono trzy rurki oraz uruchomiono program do odczytu danych z czujników ustawionych po obu stronach każdej formy. Pomiar skurczu autogenicznego przeprowadzony został w początkowym okresie dojrzewania zaczynów cementowych (7 dni) co 15 min. Pomiar skurczu odbywał się od momentu umieszczenia próbek na stanowisko pomiarowe. Jednakże powołując się na badania [128, 129] oraz normę ASTM C 1698 [127] skurcz autogeniczny wyznaczania się dopiero po okresie przypisanym końcowi wiązania spoiwa, aby nie doprowadzić do przeszacowania wyznaczonej wartości. Długość próbki zaczynu cementowego określono na podstawie zależności 6.3:

$$L(t) = L_{ref} + R(t) - 2L_{plug} \text{ [mm]} \quad (6.3)$$

gdzie:

- $L_{ref}$  – długość referencyjna próbki [mm]
- $R(t)$  – odczyt z miernika po czasie  $t$  [mm]
- $L_{plug}$  – średnia długość korka [mm]

Odształcenia skurczowe próbki w czasie  $t$  wyrażone w  $\mu\text{m/m}$  obliczone zostały według formuły 6.4:

$$\varepsilon_{autogenous} = \frac{L(t) - L(t_{fs})}{L(t_{fs})} \times 10^6 = \frac{R(t) - R(t_{fs})}{L(t_{fs})} \times 10^6 \text{ [\mu m/m]} \quad (6.4)$$

gdzie:

- $t_{fs}$  – czas końca wiązania

### 6.2.5 Ocena aktywności pucolanowej spoiw cementowych z dodatkiem SSA

Przeprowadzone badania wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-5 *Metody badania cementu - Część 5: Badanie pucolanowości cementów pucolanowych*. [130]. Zasada metody polega na pomiarze konsumpcji jonów wapniowych z zawiesiny wytworzonej z cementu oraz dodatku SSA w wyniku reakcji pucolanowej. Obniżenie stężenia tych jonów poniżej granicznej wartości nasycenia roztworu przy ustalonej zasadowości przyjmuje się jako spełnienie kryterium pucolanowości spoiwa. Badania aktywności pucolanowej przeprowadzono z 70% udziałem cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, natomiast pozostałe 30% stanowił popiół SSA. Jako spoiwa referencyjne zastosowano cement portlandzki bez dodatku, cement portlandzki z dodatkiem 30% pyłu krzemionkowego oraz cement CEM II/B-V 42,5 R. Z kolei kryteria jakie przyjęto do oceny właściwości pucolanowych powstałego spoiwa odnoszą się zasadniczo do cementów CEM IV, w których udział pucolanowy w grupie cementów A może wahać się w zakresie od 11 do 35% wg normy PN-EN 197-1 [115].

### **6.2.6 Badanie zmiany zabarwienia spoiw mieszanych spowodowanej obecnością dodatku SSA**

Z uwagi na silny wpływ dodatku SSA na zabarwienie zaczynów poddano analizie ich zmianę zabarwienia. Badania prowadzono w sposób porównawczy przy ustalonych, jednakowych parametrach intensywności i barwy oświetlenia próbek. Zmiany zabarwienia określano na powierzchni świeżo wykonanych zgładów zaczynów cementowych, które bezzwłocznie po obróbce mechanicznej skanowano za pomocą skanera płaskiego o rozdzielczości 1200 DPI. Wymiary powstałych skanów były równe 9888×13703 pikseli. Skład poddanych skanowaniu próbek charakteryzował się zawartością SSA od 0 do 40% zastępując masowo wybrany cement. Z próbki wybrano reprezentatywny wycinek o wymiarach 570×570 pikseli. Kolejno, obraz powierzchni materiału został poddany obróbce graficznej, polegającej na usunięciu rys i porów w celu ujednoczenia barwy badanego materiału. Dla tak przygotowanego obrazu wygenerowano histogramy względem każdej barwy w zakresie kolorów RGB. Z histogramów odczytano modę danego kanału RGB, a następnie przy użyciu tych trzech wyznaczonych wartości stworzono uśredniony kolor. Całą analizę i obróbkę graficzną prowadzono przy użyciu ogólnie dostępnego programu GIMP 2 [131].

### **6.2.7 Badania mikrostrukturalne zaczynów**

Badania składu fazowego jak i obserwacje mikrostrukturalne stwardniałych zaczynów przeprowadzono analogicznie jak opisano w rozdziałach 6.1.3 i 6.1.9.

## **6.3 Badania prowadzone na zaprawach cementowych**

### **6.3.1 Konsystencja zapraw cementowych**

Konsystencję zapraw wyznaczono zgodnie z normą PN-EN 1015-3 *Metody badań zapraw do murów - Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu)* [132].

### **6.3.2 Badania cech mechanicznych**

Zaprawy cementowe z udziałem SSA wykonano i zbadano zgodnie z normą PN-EN 196-1 *Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości* [112]. Wartości wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu określono po 14, 28 oraz 90 dniach dojrzewania. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie wykonano na 6 próbkach otrzymanych z przełamów powstałych w wyniku badania wytrzymałości na zginanie trzech beleczek prostopadłościennych o wymiarach 40×40×160 mm.

### 6.3.3 Ocena współczynnika aktywności pucolanowej

Aktywność pucolanowa była wyznaczona metodą mechaniczną zgodnie z PN-EN 450-1 [13] i polegała na wytworzeniu zaprawy normowej zawierającej spoiwo składające się z cementu referencyjnego CEM I 42,5 R w ilości 75% oraz dodatku SSA w ilości 25% masowo. Według zaleceń normy wartość wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach (tj. współczynnika aktywności pucolanowej WAP), powinna być wyższa niż 75% względem wartości referencyjnej tj. wytrzymałości zaprawy bez dodatku. Z kolei wartość tego współczynnika po 90 dniach dojrzewania powinna być nie mniejsza niż 85% względem wartości referencyjnej. Badania wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania wykonano zgodnie z metodyką zawartą w rozdziale 6.3.2.

### 6.3.4 Gęstość objętościowa i właściwa zapraw

Stwardniałe zaprawy cementowe zostały poddane badaniu gęstości objętościowej metodą bezpośrednią wg PN-EN 1015-10 [133]. Gęstość właściwa została określona przy użyciu piknometru helowego Ultrapyc1200e firmy Quantachrome Instruments.

### 6.3.5 Porowatość całkowita i rozkład porów

Charakterystykę trwałości rozpoczęto od określania porowatości całkowitej zapraw zawierających dodatek popiołu SSA. Porowatość zapraw została wyznaczona na podstawie dwóch określonych wcześniej gęstości wg wzoru 6.5:

$$P = \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{true}} \times 100 \% \quad (6.5)$$

gdzie:

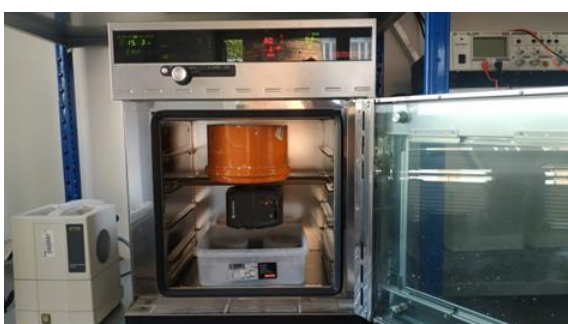
- P – porowatość [%]
- $\rho_{bulk}$  – gęstość objętościowa [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
- $\rho_{true}$  – gęstość właściwa [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

Dodatkowo w celu określenia ogólnej charakterystyki porów wykonano rozkład porowatości metodą poryzometrii rtęciowej MIP (ang. *mercury intrusion porosimetr*). W tym celu wykorzystano poryzometr PoreMaster<sup>®</sup> firmy Quantachrome Instruments. Oznaczono parametry takie jak: porowatość całkowita („rtęciowa”) jako maksymalna wartość skumulowanej objętości porów wyrażoną w procentach, krytyczną wielkość porów tj. najczęściej powtarzająca się średnica porów będącą modą wykresu  $dV/\log D$  oraz sklasyfikowano pory w zakresie mezoporów (< 50 nm), średnich porów kapilarnych (50 – 100 nm) oraz dużych porów kapilarnych (> 100 nm) wg [134, 135].

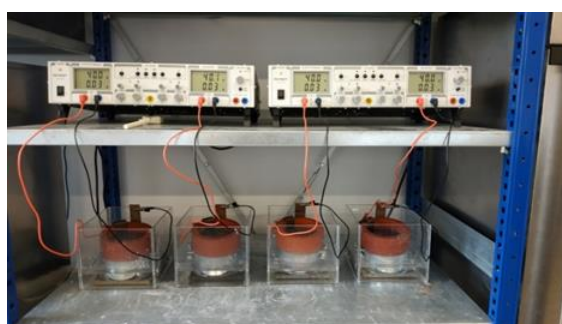
### 6.3.6 Oznaczenie dyfuzji jonów chlorkowych

Na podstawie normy NT BUILD 492 *Concrete, mortars and cement based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiment* [136], wyznaczono współczynnik migracji chlorków w stanie nieustalonym. Metoda wymaga zastosowania 3 cylindrycznych próbek o średnicy 100 mm i wysokości 50 mm. Przygotowane próbki walcowe umieszcza się w komorze próżniowej na okres 3 h przy

ciśnieniu 40 mbar w celu wypełnienia struktury porów badanego materiału roztworem wodorotlenku wapnia (ograniczenie ługowania kryształów portlandytu i innych łatwo rozpuszczalnych faz). Po 1 h od zalania próbek roztworem następowało wyrównanie ciśnienia oraz wyciągnięcie próbek z komory. Po kolejnych  $18 \pm 2$  h przetrzymywania próbek w roztworze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  można było przystąpić do badania współczynnika migracji jonów chlorkowych. Zasada działania metody polega na przyłożeniu zewnętrznego potencjału elektrycznego prostopadle do powierzchni podstawy walca tak, aby wymusić migrację  $\text{Cl}^-$  do wnętrza próbki. Po określonym w normie czasie działania zewnętrznego potencjału próbka jest rozłupywana osiowo. Na jedną część nanoszony jest roztwór azotanu (V) srebra. Głębokość penetracji określa się na podstawie wysokości widocznej białej warstwy wytrąconego chlorku srebra. Zestaw pomiarowy wraz z próbkami przedstawiono na rysunkach Rys. 6.3 Rys. 6.4.

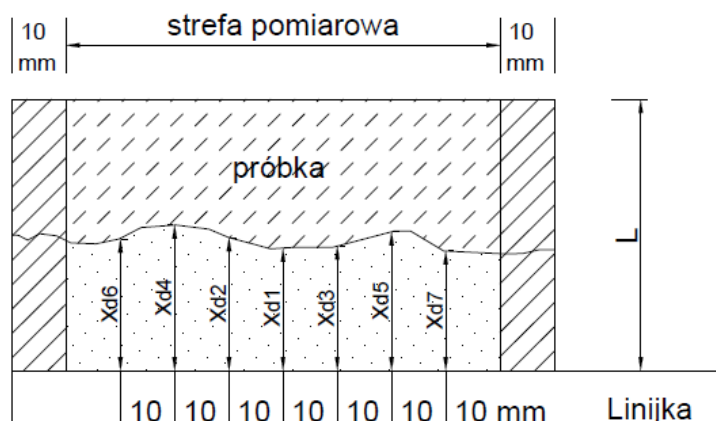


Rys. 6.3 Zestaw badawczy wykorzystywany do próżniowego zalewania próbek roztworem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Rys. 6.4 Zestaw badawczy wykorzystywany do wyznaczenia współczynnika migracji jonów chlorkowych

Głębokość penetracji  $\text{Cl}^-$  określa się na podstawie 7 pomiarów oddalonych od siebie o 10 mm. Zasadę pomiarów zobrazowano na Rys. 6.5



Rys. 6.5 Pomiar głębokości i profil penetracji jonów chlorkowych zgodny z NT BUILD 492 [136]

Po wyznaczeniu wszystkich niezbędnych wartości współczynnik migracji jonów chlorkowych określa się za pomocą zależności 6.6:

$$D_{nssm} = \frac{0,0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \times \left( x_d - 0,238 \sqrt{\frac{(273 + T)L \times x_d}{U - 2}} \right) \quad (6.6)$$

gdzie:

- $D_{nssm}$  – współczynnik migracji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym [ $\times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s]
- T – temperatura [°C]
- L – grubość próbki [mm]
- U – napięcie prądu stałego [V]
- t – czas trwania testu [h]
- $x_d$  – średnia głębokość penetracji Cl<sup>-</sup> określona po reakcji z AgNO<sub>3</sub> [mm]

### 6.3.7 Ocena odporności na agresję siarczanową

Badania odporności na agresję siarczanową były prowadzone zgodnie z polską normą PN-B 19707 *Cement - Cement specjalny - Skład, wymagania i kryteria zgodności* [137]. W tym celu wykorzystano beleczki wykonane z zaprawy normowej o wymiarach 20×20×160 mm. Badanie rozpoczęto po 28 dniach dojrzewania. Określano wartość ekspansji  $X_t$  po 52 tygodniach z częstotliwością co 4 tygodnie próbek przechowywanych w roztworze siarczanu sodu o stężeniu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (16,0±0,5 g/l) w odniesieniu do próbek kontrolnych tj. przechowywanych w wodzie destylowanej. Wartość ekspansji  $X_t$  obliczono z zależności 6.7:

$$X_t = \Delta l_t(Na_2SO_4) - \Delta l_t(H_2O) \quad (6.7)$$

gdzie:

- $X_t$  – wartość ekspansji [%]
- $\Delta l_t(Na_2SO_4)$  – średnia arytmetyczna zmian długości beleczek w roztworze siarczanu sodu [%]
- $\Delta l_t(H_2O)$  – średnia arytmetyczna zmian długości beleczek w wodzie destylowanej [%]

### 6.3.8 Ocena wymywalności metali ciężkich

Próbki do badań jak i metodykę zastosowano analogicznie jak w przypadku dodatku SSA (patrz rozdział 6.1.2). Wszystkie wyniki odniesiono do kryteriów zawartych w kolejnych aktach prawnych przytoczonych w tym samym rozdziale.

## **6.4 Badanie i analiza właściwości mieszanek betonowych i betonów stwardniałych**

### **6.4.1 Badania mieszanki betonowej**

Badanie konsystencji mieszanki betonowej przeprowadzono wg normy PN-EN 12350 - 2 *Badania mieszanki betonowej – Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka* [138].

Z uwagi na zakładane docelowo zastosowanie betonów do wykonania nawierzchni drogowej i związaną z tym faktem ekspozycję na działanie środowiska zewnętrznego, niezbędne było określenie zawartości powietrza w mieszance. Napowietrzenie mieszanki betonowej określono wg normy PN-EN 12350-7 – *Badania mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza – Metody ciśnieniowe* [139].

### **6.4.2 Badania betonu stwardniałego**

#### **Właściwości mechaniczne**

Próbki do badań wytrzymałościowych wykonano zgodnie z normą PN-EN 12390-2 *Badania betonu Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych* [140]. W celu wyznaczenia wytrzymałości na ściskanie wykonano każdorazowo 3 próbki sześciennie o wymiarach 150×150×150 mm. Badania realizowano wg normy PN-EN 12390-3 *Badania betonu Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań* [141]. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu oznaczono każdorazowo na 3 próbkach prostopadłościennych o wymiarach 100×100×500 mm wg normy PN-EN 12390-5:2019-08 *Badania betonu - Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań* [142]. Badania wytrzymałości na zginanie przeprowadzono w oparciu o czteropunktowy schemat zginania. Badania cech mechanicznych betonów wykonano na maszynie wytrzymałościowej CONTROLS Automax®

#### **Gęstość objętościowa**

Pomiar gęstości objętościowej w stanie naturalnym został wykonany po 28 dniach dojrzewania na trzech próbkach sześciennych o długości boku 150 mm wg normy PN-EN 12390-7 *Badania betonu - Część 7: Gęstość betonu* [143].

#### **Nasiąkliwość wodą**

Badanie nasiąkliwości przeprowadzono zgodnie z normą PN-B88/06250 [144] na trzech kostkach sześciennych o długości boku 100 mm. Probki były stopniowo zanurzane w wodzie tj. przez pierwsze 24 h próbki zanurzone były do połowy swojej wysokości. Następnie po 24 h próbki zalane zostały wodą około 1 cm ponad najwyższą krawędź. Okres nasycania próbek wodą prowadzony był do momentu ustalenia się stałej masy. Następnie próbki suszono w temperaturze 105°C również do stałej masy.



## Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających

W celu określenia odporności betonu na działanie cyklicznego zamrażania/rozmrażania konieczne jest skorzystanie z zapisów krajowych norm i specyfikacji technicznych. Zakłada się, że zaprojektowane betony z udziałem popiołu SSA będą mogły posłużyć jako pilotażowe materiały do wytworzenia nawierzchni drogowej po wcześniejszej weryfikacji właściwości najkorzystniejszego składu mieszanki i stwardniałego betonu. Z tego powodu do oznaczenia mrozoodporności posłużono się dokumentem D-05.03.04v02 *Nawierzchnia z betonu cementowego – Warunki Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych* [145] wydanym przez GDKKiA, w którym określone są wymagania oraz metody badawcze dla tego typu konstrukcji. Odporność na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających powinna być badana wg metodologii określonej w specyfikacji technicznej PKN-CEN/TS EN 12390-9 *Badania betonu - Część 9: Oznaczanie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających - Złuszczenie* [146], natomiast kryteria oceny mrozoodporności (patrz Tabela 6.1) zawiera norma PN-EN 13877-2 *Nawierzchnie betonowe - Część 2: Wymagania funkcjonalne dla nawierzchni betonowych* [147].

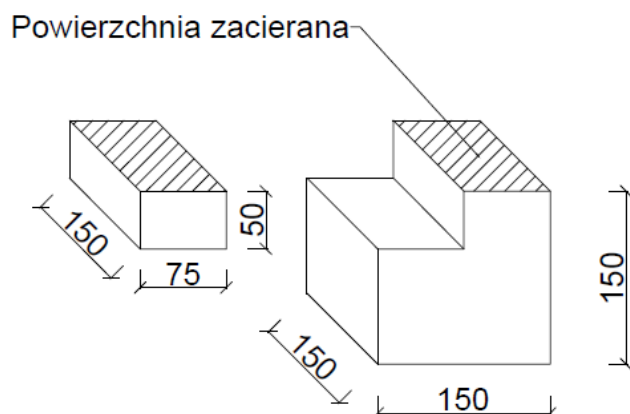
Tabela 6.1 Kryteria odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie-odmrażanie w obecności soli odladzających

Kategoria	Ubytek masy po 28 cyklach ( $m_{28}$ )	Ubytek masy po 56 cyklach ( $m_{56}$ )	Stopień ubytku $m_{56}/m_{28}$
FT0	Brak wymagań	Brak wymagań	Brak wymagań
FT1	Wartość średnia $\leq 1,0 \text{ kg/m}^2$ , przy czym żaden pojedynczy wynik $> 1,5 \text{ kg/m}^2$	Brak wymagań	Brak wymagań
FT2	Średnia $\leq 0,5 \text{ kg/m}^2$	Wartość średnia $\leq 1,0 \text{ kg/m}^2$ , przy czym żaden pojedynczy wynik $> 1,5 \text{ kg/m}^2$	$\leq 2$

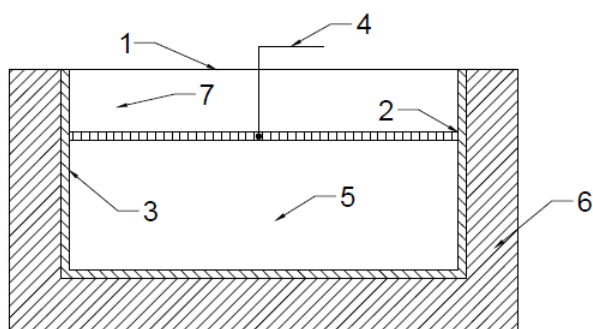
Przygotowanie próbek do badań wg PKN-CEN/TS EN 12390-9 [146] wymaga wycięcie z próbki sześcienniej o boku 150 mm próbki o wymiarach 150×150×50 mm z wewnętrznej części próbki równolegle do powierzchni zacieranej próbki.

Jednakże w pracy badanie mrozoodporności zmodyfikowano o kształt i rodzaj wyciętej próbki. Gotową mieszankę betonową zacierano i szcztokowano w formie by uzyskać warunki najbardziej zbliżone do tych stosowanych w skali technicznej. Wykonano po trzy próbki sześciennie o boku 150 mm z każdej mieszanki betonowej zawierającej różny poziom zastąpienia cementu popiołem SSA. Następnie z gotowych kostek wycięto próbkę o wymiarach 150×75×50 mm wg schematu przedstawionego na Rys. 6.6. Według autora pracy tak przygotowana próbka poddana badaniu mrozoodporności najbardziej

odzwierciedli pracę i charakter rzeczywistej nawierzchni drogowej. Dodatkowo na Rys. 6.7 przedstawiono schemat próbki przygotowanej do badania.



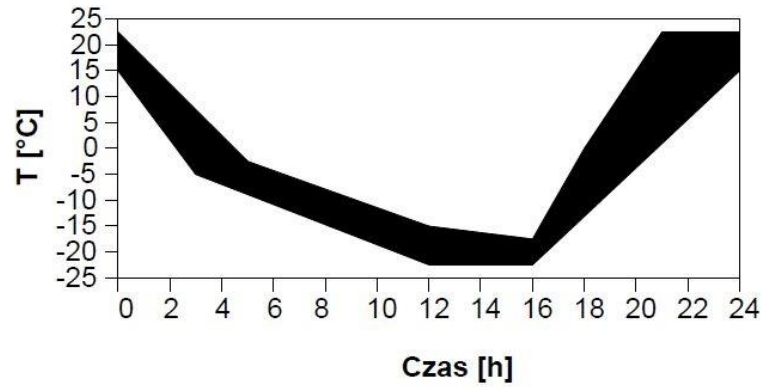
Rys. 6.6 Schemat pobierania próbki do badania mrozoodporności z kostki sześcienniej 150×150×150 mm



- |                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| 1. folia polietylenowa | 5. próbka             |
| 2. uszczelnienie       | 6. izolacja termiczna |
| 3. izolacja gumowa     | 7. 3 % roztwór NaCl   |
| 4. czujnik temperatury |                       |

Rys. 6.7 Przygotowanie próbki do badań wg PKN-CEN/TS EN 12390-9 [146]

Badanie mrozoodporności przeprowadzono na próbkach dojrzewających w warunkach laboratoryjnych przez 90 dni. Cykl zamrażania/odmrażania przebiegał zgodnie z wykresem przedstawionym na Rys. 6.8.



Rys. 6.8 Reżim zmienności temperatury w funkcji czasu w jednym cyklu zamrażania/rozmarzania wg PKN-CEN/TS EN 12390-9 [146]

Po 28 cyklach dokonano pomiaru masy materiału złuszczonego z badanej powierzchni. Skumulowaną ilość złuszczonego materiału na jednostkę powierzchni po  $n$  cyklach –  $S_n$  wyznacza się wg zależności 6.8:

$$S_n = \frac{m_{s,n}}{A} \times 10^3 \text{ [kg/m}^2\text{]} \quad (6.8)$$

gdzie:

- $S_n$  – ilość złuszczonego materiału po  $n$  cyklach [kg/m<sup>2</sup>]
- $m_{s,n}$  – łączna masa wysuszonego złuszczonego materiału po  $n$  cyklach zamrażania i rozmrażania [kg]
- $A$  – pole powierzchni poddanej badaniu wyliczone z pomiaru długości przed wykonaniem uszczelnienia, po zaokrągleniu do 100 mm<sup>2</sup>

## 7. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

### 7.1 Liczebność próbek i analiza statystyczna uzyskanych rezultatów

Większość badań przeprowadzona została w seriach składających się z trzech próbek. Wartością charakteryzującą daną właściwość była średnia arytmetyczna. W przypadku gdy uzyskany wynik jednej z prób odbiegał od wartości średniej więcej niż o  $\pm 10\%$  wynik odrzucano, a badanie powtarzano do momentu uzyskania jednorodnych rezultatów tj. kiedy ich rozrzut nie był większy niż 10% w odniesieniu do wartości średniej. Podejście to zostało zastosowane w przypadku większości badań cech samego popiołu SSA jak i betonów z jego udziałem. Wyjątek stanowiła wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych, gdzie zgodnie z normą stosowano 6 próbek uzyskanych po przełamaniu trzech beleczek. W celu wyznaczenia wytrzymałości na ściskanie obliczono wartość średnią, natomiast jeżeli któryś z wyników odbiegał od wartości średniej arytmetycznej o  $\pm 10\%$  wynik odrzucano i liczone ponownie średnią arytmetyczną z pozostałych 5 wyników. Podejście to zastosowano również w przypadku określenia wartości współczynnika aktywności pucolanowej WAP oznaczonej na podstawie wytrzymałości próbek zapraw. W przypadku cech, w których liczebność próbek była większa bądź równa 6 obliczono także odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności charakteryzujący wyniki takich zbiorów.

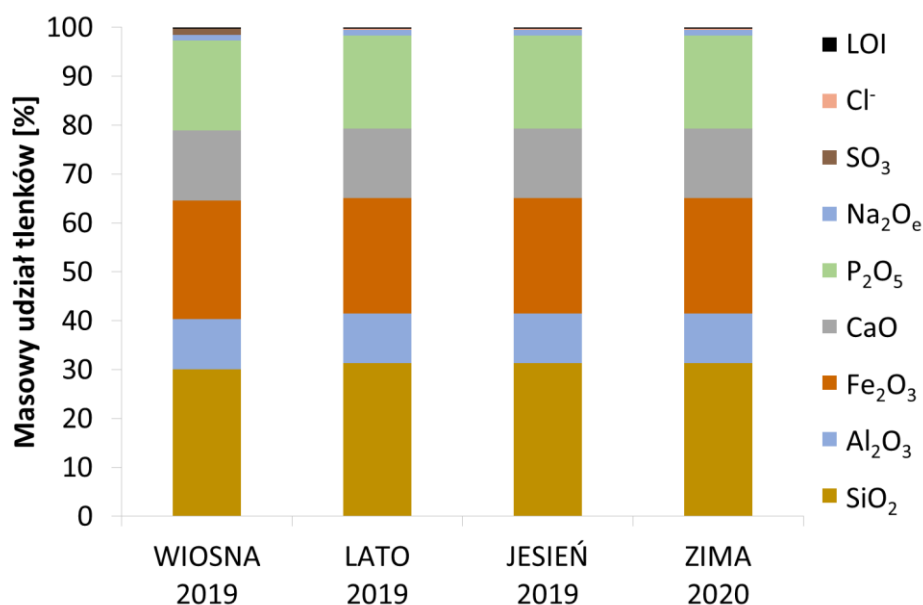
### 7.2 ETAP I – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁU SSA

#### 7.2.1 Skład chemiczny popiołu SSA i jego stabilność w rocznym cyklu produkcyjnym

Zmienne funkcjonowanie gospodarstw domowych w kolejnych porach roku może przyczyniać się do zmian w składzie chemicznym osadów i w konsekwencji popiołu SSA. Dlatego niezbędne było wyznaczenie zmienności składu chemicznego w rocznym cyklu produkcyjnym. Skład chemiczny wyznaczony metodą XRF w poszczególnych porach roku przedstawia Tabela 7.1 oraz Rys. 7.1

Tabela 7.1 Zmienność składu chemicznego SSA ze względu na pory roku [% m.]

Składnik	Pora roku				Różnica
	Wiosna 2019	Lato 2019	Jesień 2019	Zima 2020	$\Delta$ (Max - Min)
SiO <sub>2</sub>	30,01	31,33	31,33	31,33	1,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40	10,15	10,15	10,15	0,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,20	23,64	23,64	23,64	0,56
CaO	14,33	14,21	14,21	14,21	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,44	18,95	18,95	18,95	0,51
Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub>	1,13	1,14	1,14	1,14	0,01
SO <sub>3</sub>	1,20	0,10	0,10	0,10	1,10
Cl <sup>-</sup>	0,00	0,16	0,16	0,16	0,16
LOI	0,30	0,30	0,30	0,30	0,00



Rys. 7.1 Zmienność składu chemicznego popiołu SSA ze względu na pory roku

W przypadku popiołu SSA skład chemiczny popiołu w ciągu roku praktycznie nie ulega zmianie. Uzyskane wyniki dotyczące lata, jesieni i zimy są identyczne. Z jakichś powodów wiosną zachodzą niewielkie zmiany w składzie tlenkowym SSA. Dlatego też skład popiołu SSA produkowanego w rocznym cyklu można uznać za wysoce jednorodny. Dotyczy to zarówno składników drugorzędnych tj. Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, LOI oraz głównych tj. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Uzyskane wyniki badań jednoznacznie potwierdzają, że z punktu widzenia stabilności składu tego materiału odpadowego może on zostać wykorzystany do dalszych badań kompozytów cementowych zawierających dodatek SSA niezależnie od pory roku jego pozyskiwania.

Uśredniony skład chemiczny popiołu w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 450-1 przedstawia Tabela 7.2. Zawartość jonów chlorkowych, siarczanowych, a także udział wolnego tlenku wapniowego CaO<sub>w</sub> oraz rozpuszczalnego P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oznaczonych metodami klasycznymi „na mokro” przedstawia Tabela 7.3

Tabela 7.2 Skład chemiczny SSA oznaczony metodą XRF wraz z kryteriami ujętymi w PN-EN 450-1

Składnik	SSA	PN-EN 450-1
[-]	[% m.]	[% m.]
SiO <sub>2</sub>	31,0	$\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \geq 70,0$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,8	
CaO	<b>14,2</b>	<b>≤ 10,0</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5,całk</sub>	<b>18,8</b>	<b>≤ 5,0</b>
Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub>	1,14	≤ 5,0
		A ≤ 5,0
LOI	0,30	B ≤ 7,0
		C ≤ 9,0

Tabela 7.3 Skład chemiczny SSA oznaczony metodami klasycznymi wraz z kryteriami ujętymi w PN-EN 450-1

Nazwa składnika	SSA	PN-EN 450-1
[-]	[% m.]	[% m.]
SO <sub>3</sub>	2,1	≤ 3,0
Cl <sup>-</sup>	0,01	≤ 0,1
CaO <sub>w</sub>	0,04	≤ 1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5,rozp</sub> [mg/kg]	21,4	≤ 100,0

Według kryteriów zawartych w normie PN-EN 450-1 dotyczącej krzemionkowych popiołów lotnych popioły wykazują reaktywność pucolanową w przypadku, gdy suma reaktywnych tlenków tj. tlenku krzemu SiO<sub>2</sub>, tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i tlenku żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przekracza 70% masy materiału. Wykazany w badaniach skład chemiczny popiołu SSA to w głównej mierze wymienione, strukturotwórcze tlenki, co pozwala przypuszczać, że materiał ten może posiadać potencjał do reagowania z wodorotlenkiem wapnia, a więc do wykazywania właściwości pucolanowych. Suma mas tych tlenków (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) niezależnie od sezonu wytwarzanych osadów ściekowych przekracza bowiem 60%.

Odnosząc wyniki uśrednionego składu z całego roku produkcyjnego popiołu SSA do informacji dostępnych w literaturze, M. Cyr i wsp. [8], gdzie autorzy dokonali przeglądu składu chemicznego SSA z ponad trzydziestu regionów świata, można dojść do przekonania, że skład chemiczny badanego popiołu nie odbiega znacząco od średniej wartości wyznaczonej przez autorów publikacji. Jedynym odstępstwem od uzyskanych wyników jest niższa zawartość żelaza wyrażona jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz niższa zawartość fosforanów wyrażonych jako P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (patrz Tabela 7.4)

Tabela 7.4 Skład chemiczny SSA w odniesieniu do literatury

Składnik	SSA	SSA (Cyr i wsp. 2007) [8]	
		min – max	Średnia
Ilość [% m.]			
SiO <sub>2</sub>	31,0	14,4-65,0	36,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	4,4-34,2	14,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,8	2,1-30,0	9,2
CaO	14,2	1,1-40,1	14,8
Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub>	1,1	0,01-6,8	0,9
SO <sub>3</sub>	2,3	0,01-12,4	2,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,8	0,3-26,7	11,6
Cl <sup>-</sup>	0,01	-	-
LOI	0,3	0,2-41,8	6,1

Badanie zawartości całkowitego CaO w SSA wykazało przekroczenie dopuszczalnej zawartości stawianej względem wolnego tlenku wapniowego CaO<sub>w</sub> oraz tlenku wapniowego reaktywnego CaO<sub>r</sub>. Wg PN-EN 450-1 dopuszczalne wartości względem CaO<sub>w</sub> to 1,5% masy popiołu, natomiast zawartość reaktywnego tlenku wapniowego CaO<sub>r</sub> nie powinna przekraczać 10% masy. W przypadku całkowitego CaO jego zawartość osiąga

wartość 14,2% masy popiołu SSA. Udział wolnego tlenu wapniowego odpowiedzialny jest za ekspansję spoiwa podczas jego hydratacji. Przeprowadzone dodatkowe badania na obecność tego składnika wykazały, że jego ilość nie przekracza 0,05%. Ze względu na jednak znaczący udział całkowitego CaO w badanym popiele zweryfikowano zachowanie się spoiwa cementowego zawierającego SSA pod kątem stałości objętości wg normy PN-EN 196-3 za pomocą pierścienia Le Chateliera. Badanie to wykonano w oparciu o zaczyn cementowy referencyjny (wyłącznie CEM I 42,5 R) oraz zaczyn, w którym zastąpiono cement w ilości 30% masy badanym popiołem SSA. Wyniki potwierdziły, że stosowanie SSA w spoiwie cementowym pod tym kątem jest bezpieczne. Przyrost odległości między końcami igieł pierścienia nie przekroczył dopuszczanej wartości wynoszącej 10 mm.

W przypadku kryteriów stawianych przez normę PN-EN 450-1 [13] względem zawartości fosforanów w badanym materiale odpadowym, ich zawartość jest znacząco przekroczona. Zawartość fosforanów wykazanych w składzie chemicznym SSA przekracza niemal 4 krotnie wartość graniczną osiągając poziom 18,8% całkowitej masy popiołu. Fakt ten jest o tyle istotny, że obecność  $P_2O_5$  może znacząco wpływać na czas wiązania oraz twardnienia spoiw cementowych. Także i w tym przypadku wykonano dodatkowe badania w celu uzyskania informacji na temat ilości rozpuszczalnych fosforanów. Okazuje się, że ilość rozpuszczalnych  $P_2O_5$  jest na zaskakująco niskim poziomie. Wartość ta osiąga 1/5 dopuszczalnej wartości i wynosi około 20 mg/kg. Pozwala to przypuszczać, że obecność popiołu SSA w spoiwie cementowym nie będzie powodowała krytycznych zmian w jego postępie hydratacji.

Graniczna wartość alkaliów zawartych w krzemionkowym popiele lotnym nie powinna przekraczać 5% masy. Zawartość alkaliów w SSA wyrażona jako  $Na_2O_e$  nie przekracza założonej przez normę granicy i osiąga wartość 1,1%. Zatem stosowanie tego typu materiału nie powinno skutkować agresją wynikającą z ekspansywnej reakcji alkalia-krzemionka.

Jak wynika z przeprowadzonych analiz problem strat prażenia warunkujący poprawną współpracę stosowanych domieszek upłynniających w mieszankach betonów lub zapraw, w przypadku obecności badanego popiołu SSA, nie będzie stanowić istotnego zagrożenia. Straty prażenia w badanym popiele nie przekraczają wartości 0,3% masy popiołu, co spełnia kryteria przyjęte dla klasy A dla popiołu lotnego wg PN-EN 450-1 [13].

W przypadku badania zawartości ilości siarczanów wyrażonych jako  $SO_3$ , popiół SSA wykazał ich zawartość na poziomie 2,1% masy popiołu. Oznaczona ilość nie przekracza zatem granicznej wartości 3,0%, co eliminuje zaistnienie wewnętrznej korozji siarczanowej.

Z kolei zawartość jonów chlorkowych  $Cl^-$  zgodnie z założeniami normy nie powinna przekraczać wartości 0,1% masy popiołu. Badany popiół wykazywał udział rozpuszczalnych jonów chlorkowych na poziomie o rząd wielkości niższym. Zatem i w tym przypadku nie należy się spodziewać korozji chlorkowej oraz negatywnego oddziaływania na stal zbrojeniową.

### **7.2.2 Zawartość i wymywalność metali ciężkich**

Tabela 7.5 przedstawia całkowitą zawartość metali ciężkich zawartych w popiele SSA oraz w wykorzystanych w dalszej części bań cementach po procesie mineralizacji w wodzie królewskiej. Z kolei wymywalność metali ciężkich ze wspomnianych materiałów wraz z kryteriami ministerialnymi stawianymi odpadom, wodom powierzchniowym oraz wodzie pitnej, zawarte w rozporządzeniach Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015 [108], Dz.U. RP Poz. 984 Nr. 137/2006 [109], Dz.U. RP Poz. 1747/29.08.2019 [110], Dz.U. RP Poz. 2294/7.12.2017 [111] przedstawia Tabela 7.6. Ze względu na brak kryteriów dotyczących wymywalności metali ciężkich bezpośrednio z materiałów budowlanych, uzyskane wyniki badań wymywalności odniesiono do kryteriów zawartych w wyżej wymienionych dokumentach. Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników badań całkowitej zawartości metali ciężkich jak i ich wymywalności, obliczono procentowy stopień wymywalności poszczególnych metali, który zobrazowano na wykresie (Rys. 7.2). Słupki transparentne oznaczają wartości poniżej poziomu detekcji.



Tabela 7.5 Całkowita zawartość metali ciężkich w analizowanych spoiwach cementowych oraz w popiele SSA

<b>Metal</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>	<b>Sn</b>
Jednostka	[mg/kg s.m.]									
CEM I	9	7,8	<40	926	<8	125	<40	53	0,102	3
CEM II	8,9	3,9	41	471	<8	113	<40	<40	0,07	3,3
CEM III	6	<2	<40	168	<8	35	<40	47	0,068	4,2
SSA	14	9,3	446	3532	<8	668	156	124	0,371	<2

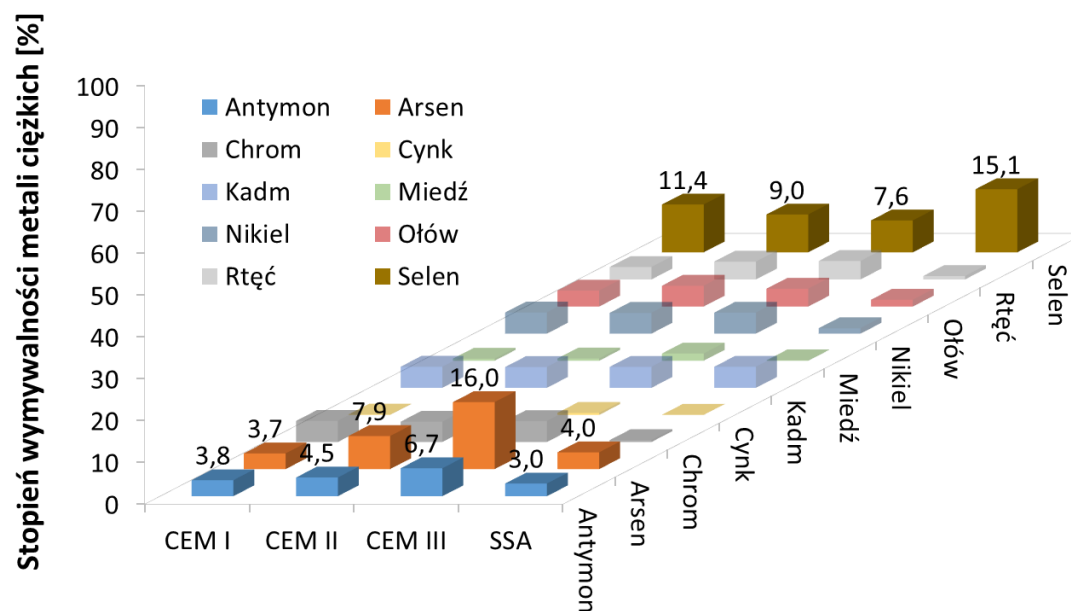
Tabela 7.6 Wymywalność metali ciężkich z analizowanych spoiw cementowych oraz popiołu SSA wraz z kryteriami zawartymi w ustawach

<b>Metal</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>	<b>Sn</b>	<b>Chlorki</b>	<b>Siarczany</b>
Jednostka	[mg/l]											
CEM I	0,034	0,029	< 0,2	< 0,08	< 0,04	< 0,06	< 0,2	< 0,2	< 0,0003	0,034	-	-
CEM II	0,04	0,031	< 0,2	< 0,08	< 0,04	< 0,06	< 0,2	< 0,2	< 0,0003	0,03	-	-
CEM III	0,04	0,032	< 0,2	< 0,08	< 0,04	< 0,06	< 0,2	< 0,2	< 0,0003	0,032	-	-
SSA	0,042	0,037	< 0,2	< 0,08	< 0,04	< 0,06	< 0,2	< 0,2	< 0,0003	0,03	20	788
Odpady obojętne*	< 0,06	< 0,5	< 0,5	< 4	< 0,04	< 2	< 0,4	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 800	< 1000
Odpady inne niż niebezpieczne i obojętne*	< 0,7	< 2	< 10	< 50	< 1	< 50	< 10	< 10	< 0,2	< 0,5	< 15000	< 20000
Odpady niebezpieczne*	< 5	< 25	< 70	< 200	< 5	< 100	< 40	< 50	< 2	< 7	< 25000	< 50000
Woda ściekowa**	< 0,3	< 0,1	< 0,5	< 2	< 0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,03	< 1	< 1000	< <b>500</b>
Wody pow. kategoria A <sub>3</sub> ***	-	< 0,05	< 0,05	< 5	< 0,005	< 0,5	< 0,2	< 0,05	< 0,001	< <b>0,01</b>	< 250	< <b>250</b>
Woda pitna****	< <b>0,005</b>	< <b>0,01</b>	< 0,05	-	< 0,005	< 2	< 0,02	< 0,01	< 0,001	< <b>0,01</b>	< 250	< <b>250</b>

\*Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015, \*\*Dz.U. RP Poz. 984 Nr. 137/2006, \*\*\*Dz.U. RP Poz. 1747/29.08.2019, \*\*\*\*Dz.U. RP Poz. 2294/7.12.2017

Tabela 7.7 Stopień wymywalności metali ciężkich ze spoiw cementowych i popiołu SSA

Metal	Sb	As	Cr	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	Sn
Jednostka	[% m.]									
CEM I	3,81	3,75	<5,04	<0,09	<5,04	<0,48	<5,04	<3,80	<2,96	11,42
CEM II	4,47	7,90	<4,85	<0,17	<4,97	<0,53	<4,97	<4,97	<4,26	9,03
CEM III	6,67	16,00	<5,00	<0,48	<5,00	<1,71	<5,00	<4,26	<4,41	7,62
SSA	3,02	4,00	<0,45	<0,02	<5,03	<0,09	<1,29	<1,62	<0,81	15,08



Rys. 7.2 Stopień wymywalność metali ciężkich odniesiona do ich całkowitej zawartości

Zawartość metali ciężkich w cementach użytych do badań generalnie nie przekracza wartości uzyskiwanych przez różnych autorów publikacji. Jedynie zawartość cynku oraz miedzi są nieco wyższe w porównaniu do danych literaturowych [105, 148]. W przypadku zawartości metali ciężkich w popiele SSA wyniki uzyskanych badań znajdują odzwierciedlenie w doniesieniach literaturowych komentowanych w rozdziale 2.2 (Tabela 2.1). Największą zawartością metali ciężkich w suchej masie popiołu charakteryzowały się pierwiastki chromu, cynku i miedzi. Ich ilość w suchej masie popiołu była na poziomie odpowiednio 446, 3532 oraz 668 mg/kg.

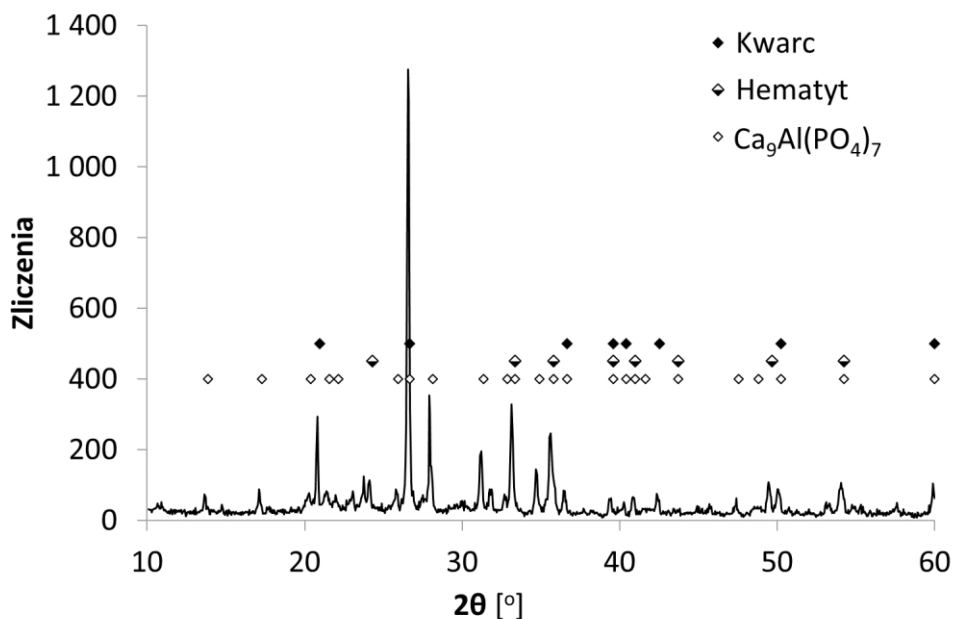
Wymywalność metali ciężkich w większości przypadków jest poniżej poziomu detekcji. Dotyczy to zarówno cementów użytych do badań jak i materiału odpadowego. Pierwiastki, których zawartość była poniżej poziomu detekcji to chrom, cynk, kadm, miedź, nikiel, ołów i rtęć. W związku z powyższym wymywalność tych metali w badanych materiałach jest na poziomie, który nie stanowi zagrożenia dla środowiska naturalnego. Spełnione zostają kryteria stawiane względem odpadów obojętnych, odpadów ściekowych, a także wymagania stawiane wodom powierzchniowym w kategorii A<sub>3</sub>.

W przypadku wymywalności metali ciężkich z badanych cementów oraz popiołu, w których udało się zidentyfikować antymon, arsen i selen, ich ilość okazała się na tyle niewielka, że spełnione zostały wszystkie kryteria, które zawiera Tabela 7.6. Wyjątek stanowiły kryteria związane z wodą pitną. Zawartość pierwiastków szkodliwych przekraczała zalecane granice tj. 0,005 mg/l w przypadku antymonu oraz 0,01 mg/l w przypadku arsenu. Dodatkowo kryterium dotyczące wód powierzchniowych w kategorii A<sub>3</sub> nie zostało spełnione w przypadku selenu. Dotyczy to zarówno spoiw jak i samego popiołu. Zawartość siarczanów w samym popiele powoduje niespełnienie warunków kryterium dotyczącego wód ściekowych. Pomimo tych warunków na podstawie przeanalizowanych cech, każdy z wymienionych materiałów spełnia kryteria dotyczące składowania ich na składowisku odpadów obojętnych.

### 7.2.3 Analiza składu fazowego

W celu określenia jakościowego składu faz krystalicznych SSA przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Badania rentgenowskie popiołu, powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych wskazują, że główne fazy występujące w materiale to  $\beta$ -kwarc, który pozostaje w formie krystalicznej wskutek stosunkowo niskiej obróbki termicznej w piecu fluidalnym oraz niewielkiej zawartości alkaliów w porównaniu do innych popiołów SSA [8]. Takie właściwości powodują, że krzemionka zawarta w materiale utrzymuje się w formie krystalicznej, charakteryzującej się niską reaktywnością. Wyższa zawartość alkaliów w popiołach mogłaby prowadzić do tworzenia lokalnych eutektyk i tym samym przejście kwarcu w postać amorficzną zwiększając jego reaktywność. Inne fazy krystaliczne zawarte w popiele SSA to tlenek żelaza, który przeważnie występuje na trzecim stopniu utlenienia, tworząc hematyt. Żelazo jest obecne również jako wtrącenia w minerałach fosforanowych. Dodatkowo, ze względu na wysoką zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w osadach ściekowych, pojawia się krystaliczna forma soli fosforanu wapnia i glinu o wzorze sumarycznym Ca<sub>9</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>. Powstaje ona podczas spalania osadu w piecu fluidalnym w temperaturze około 800°C. Źródłem dużego stężenia jonów fosforanowych jest znaczący

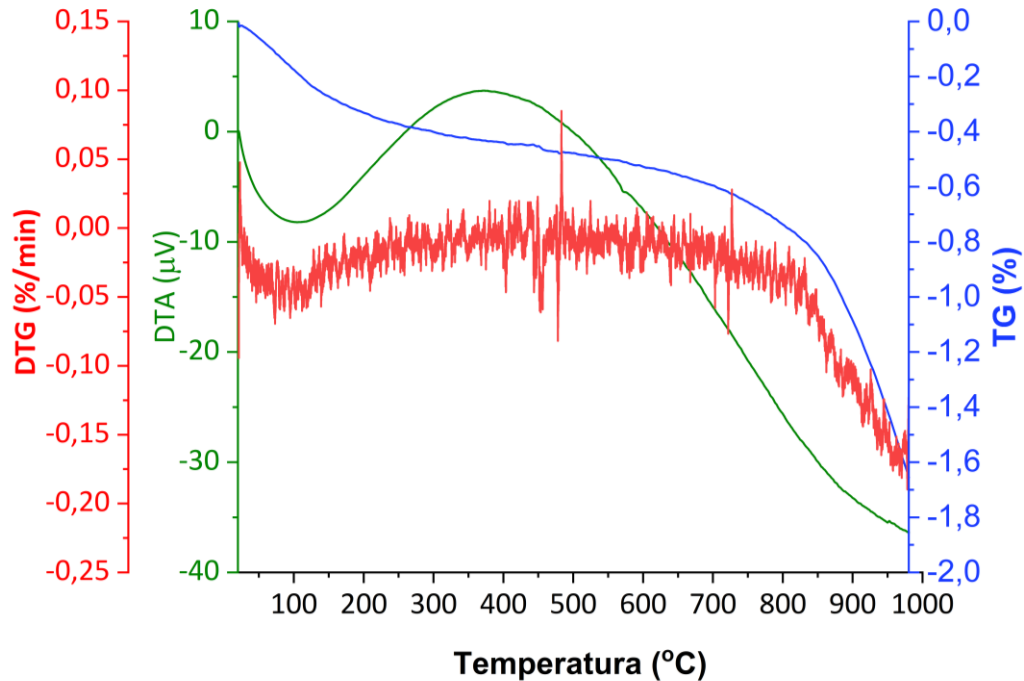
udział detergentów w ściekach komunalnych. Dyfraktogram z pikami poszczególnych faz, uzyskany podczas badania, został przedstawiony na Rys. 7.3



Rys. 7.3 Dyfraktogram ze wskazanymi fazami krystalicznymi występującymi w badanym popiele SSA

#### 7.2.4 Analiza termograwimetryczna

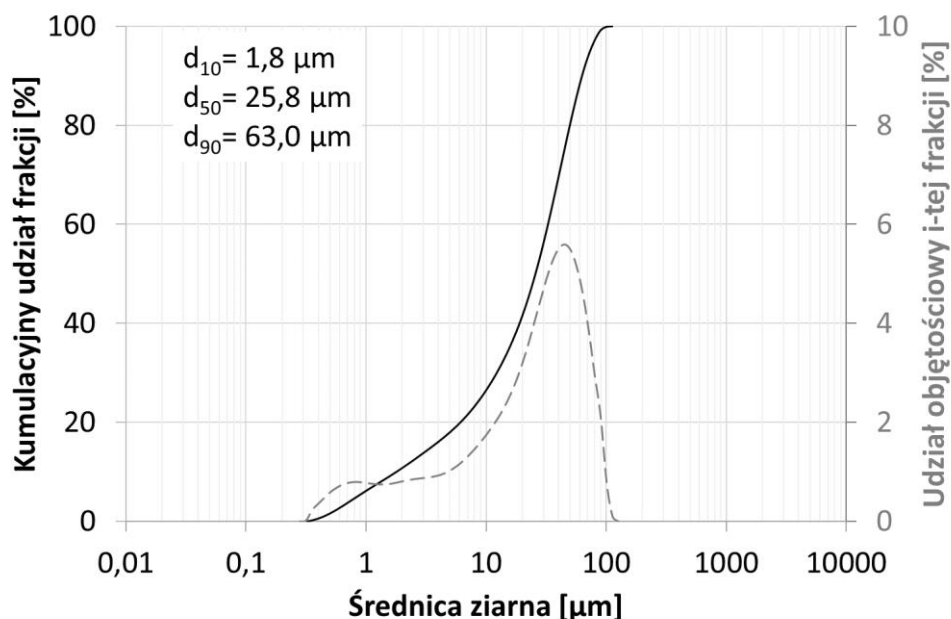
Popiół wykazał bardzo mały ubytek masy, który w przedziale temperatur od 20 do 1000°C wyniósł zaledwie 1,6%. Tę niewielką wartość potwierdzają również wykonane badania strat prażenia, które wyniosły zaledwie 0,3% (patrz Tabela 7.2). Rozpatrując charakterystyczne przedziały temperaturowe można zauważyć, że w zakresie do 250°C następuje niewielki spadek masy do około 0,4%. Spadek ten wynika bezpośrednio z dehydratacji (usuwania wody zaadsorbowanej) lub dehydroksylacji (usuwania wody związanej – odłączanie grup OH). Ponadto do temperatury 800°C ubytek masy wyniósł zaledwie około 0,8%, natomiast w zakresie 800-1000°C notujemy spadek stanowiący 50% całkowitego ubytku masy, a wynikający z rozkładu pozostałości soli tlenowych, węglanowych, siarczanowych czy też fosforanowych, niewyeliminowanych podczas procesu spalania w piecu fluidalnym tj. w temperaturze do około 800°C. Z przebiegu krzywej DTA trudno wnioskować o zachodzących ewentualnie przemianach fazowych w badanym popiele. Przebieg krzywych TG, DTG oraz DTA przedstawiono na rysunku (Rys. 7.4).



Rys. 7.4 Przebieg krzywej TG, DTG oraz DTA badanego popiołu SSA

### 7.2.5 Rozkład uziarnienia

Rozkład uziarnienia popiołu SSA zaprezentowano na Rys. 7.5. Jak można zauważyć charakteryzuje się on przebiegiem jednomodalnym z wyraźnym pikiem przy średnicy ziaren w zakresie między 40 a 50  $\mu\text{m}$ . Zakres uziarnienia od  $d_{\text{min}}$  do  $d_{\text{max}}$  waha się w granicach od około 0,3  $\mu\text{m}$  do około 100  $\mu\text{m}$ . Z kolei typowa wielkość ziaren  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  wynosi odpowiednio 1,8, 25,8 i 63,0  $\mu\text{m}$ . Cement portlandzki CEM I 42,5 R charakteryzuje się typową wielkością ziaren na poziomie odpowiednio  $d_{10}=1,5 \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=14,8 \mu\text{m}$  oraz  $d_{90}=44,6 \mu\text{m}$  [149]. Jak wiadomo małe ziarna cementu (od 15 do 20  $\mu\text{m}$ ) ulegają całkowitej hydratacji w okresie do 7-14 dni [150]. Pozostałe niezhydratyzowane ziarna pozostają w postaci tak zwanych relików uzupełniając wolne przestrzenie w matrycy uwodnionych krzemianów wapniowych. Można zatem założyć, że uszczelnienie kompozytów cementowych zawierających popiół SSA może wynikać nie tylko z jego potencjału do reakcji pucolanowej, ale również ze względu na jego uziarnienie zwłaszcza w drobnych frakcjach poniżej 25 $\mu\text{m}$ , które w przypadku cementu ulegną „rozpuszczeniu”.



Rys. 7.5 Rozkład uziarnienia SSA

### 7.2.6 Powierzchnia właściwa

Badania rozwinięcia powierzchni zostały wykonane między innymi w celu właściwej interpretacji badań ilości wody właściwej zaczynów cementowych z dodatkiem popiołu SSA. Istnieje bowiem silna zależność pomiędzy powierzchnią właściwą składników spoiwa a konsystencją zaczynów cementowych. Ponadto cecha ta w przypadku materiałów pucolanowych będzie odgrywała znaczącą rolę w ich reaktywności. Wraz z jej wzrostem należy się spodziewać również zwiększonej konsumpcji jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . W przypadku standardowych dodatków do betonu takich jak pył krzemionkowy lub popiół lotny wartości powierzchni właściwej wahają się w granicach odpowiednio od 13 do 30  $\text{m}^2/\text{g}$  [151, 152] oraz od 8,8 do 16,5  $\text{m}^2/\text{g}$  [153]. Uzyskane wartości powierzchni właściwej popiołu SSA wahają się w granicach od 3,8 do 4,1  $\text{m}^2/\text{g}$ . Porównując ją zatem do wartości standardowych dodatków pucolanowych można stwierdzić, że jest ona na relatywnie niskim poziomie.

### 7.2.7 Reaktywność pucolanowa

Metodą chemiczną umożliwiającą oznaczenie bezpośrednio reaktywności popiołu SSA względem wodorotlenku wapnia jest metoda Chapelle'a opisana w rozdziale 6.1.7. Mając na uwadze wyniki badań składu chemicznego i fazowego (patrz rozdziały 7.2.1 i 7.2.3), można dojść do przekonania, że mimo dużego udziału reaktywnych tlenków w składzie chemicznym  $\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) > 60\%$  popiół ten charakteryzuje się niską reaktywnością pucolanową. Wynika to bezpośrednio ze składu fazowego, który głównie stanowi krystaliczna i niestety inerta krzemionka. Dodatkowo stosunkowo niska powierzchnia właściwa tego materiału (patrz rozdział 7.2.6) nie pozwala na osiąganie wysokich wartości konsumpcji jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Wyniki potwierdzające wcześniejsze obserwacje przedstawia Tabela 7.8, w której dodatkowo wyniki reaktywności pucolanowej SSA porównano z innymi typowymi dodatkami do betonu. Wartości uzyskano na drodze

badania własnych (pył krzemionkowy) oraz posłużono się źródłami literaturowymi (popiół lotny, metakaolinit).

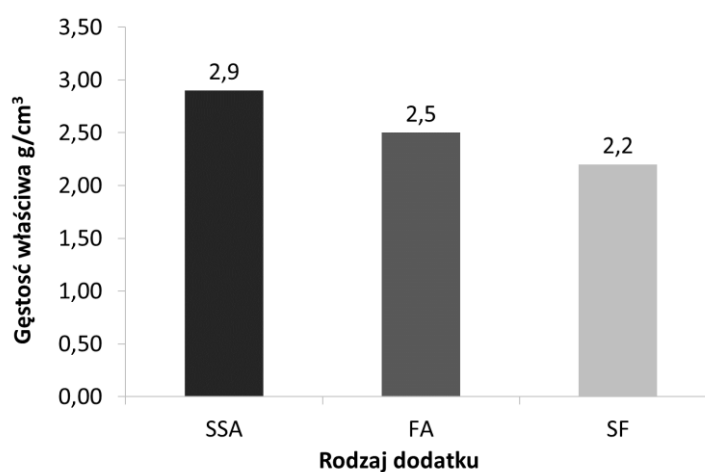
Tabela 7.8 Reaktywność SSA na tle innych dodatków pucolanowych

Rodzaj pucolany	Reaktywność pucolanowa
[-]	[mg/g]
Popiół z osadów ściekowych SSA	193
Pył krzemionkowy SF	1751
Popiół lotny FA	768 [154]
Metakaolinit MK	910-1560 [124, 155]

Jak można zauważyć, reaktywność pucolanowa SSA stanowi jedynie 11% reaktywności pyłu krzemionkowego, który charakteryzuje się największą zdolnością do reagowania z jonami  $Ca^{2+}$  spośród wszystkich prezentowanych dodatków pucolanowych. W przypadku równie popularnego popiołu lotnego, wartość reaktywności pucolanowej SSA jest o 75% niższa niż reaktywność FA, co wyraźnie ilustruje wprawdzie ograniczoną, ale jednak dostrzegalną zdolność SSA do oddziaływania z wolnym wodorotlenkiem wapnia. Analogiczna sytuacja ma miejsce w kontekście porównania reaktywności SSA z reaktywnością metakaolinitu. W zależności od źródła literaturowego, stosunek reaktywności SSA do MK mieści się w zakresie od 12% do 22%.

### 7.2.8 Wyznaczenie gęstości właściwej popiołu SSA

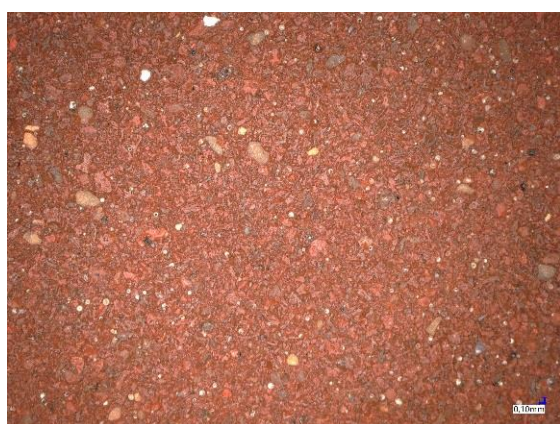
Mając na uwadze projektowanie składów mieszanek betonowych kolejno wyznaczono gęstość właściwą badanego materiału. Jej wartość w porównaniu do wartości opisywanych w literaturze jest dość wysoka (patrz rodz. 2.2). Oznaczona za pomocą piknometru helowego średnia gęstość wyniosła bowiem  $2,90 \text{ g/cm}^3$ . Wartość otrzymanej gęstości właściwej na tle innych dodatków do betonu w postaci pyłu krzemionkowego (SF) i krzemionkowego popiołu lotnego (FA) [156, 157] przedstawiono na Rys. 7.6



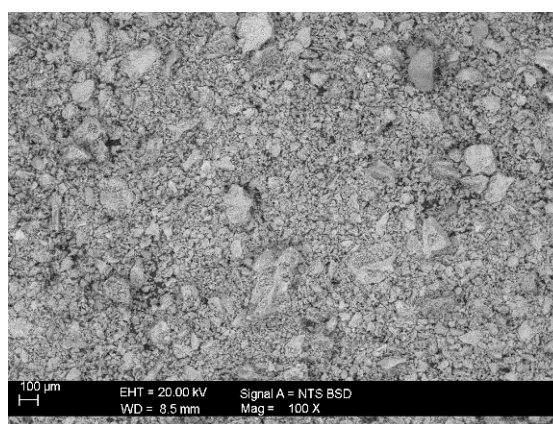
Rys. 7.6 Gęstość właściwa SSA na tle klasycznych dodatków pucolanowych

### 7.2.9 Obserwacje mikrostrukturalne

Ostatnim punktem etapu pierwszego przeprowadzonych dotąd badań opisujących właściwości popiołu z termicznego przekształcania osadów są obserwacje mikroskopowe. Badaniom poddano zarówno materiał sypki jak i zglądy wykonane po zatopieniu ziaren w matrycy z żywicy epoksydowej. Analiza zglądów została wzbogacona dodatkowo o analizę chemiczną EDS w formie mappingu. Już przy powiększeniu zaledwie 100x na próbce materiału sypkiego można zauważyć, że ziarna SSA charakteryzują się nieregularnym kształtem i tym samym dużym rozwinięciem powierzchni. Ziarna materiału w powiększeniu przypominają łamane kruszywo. Ich wielkość jest silnie zróżnicowana i mieści się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ , co potwierdzają badania składu granulometrycznego. Na rysunkach Rys. 7.7 oraz Rys. 7.8 przedstawiono zdjęcie zglądu w powiększeniu 30x wykonane za pomocą mikroskopu optycznego oraz obraz SEM materiału sypkiego o powiększeniu 100x.



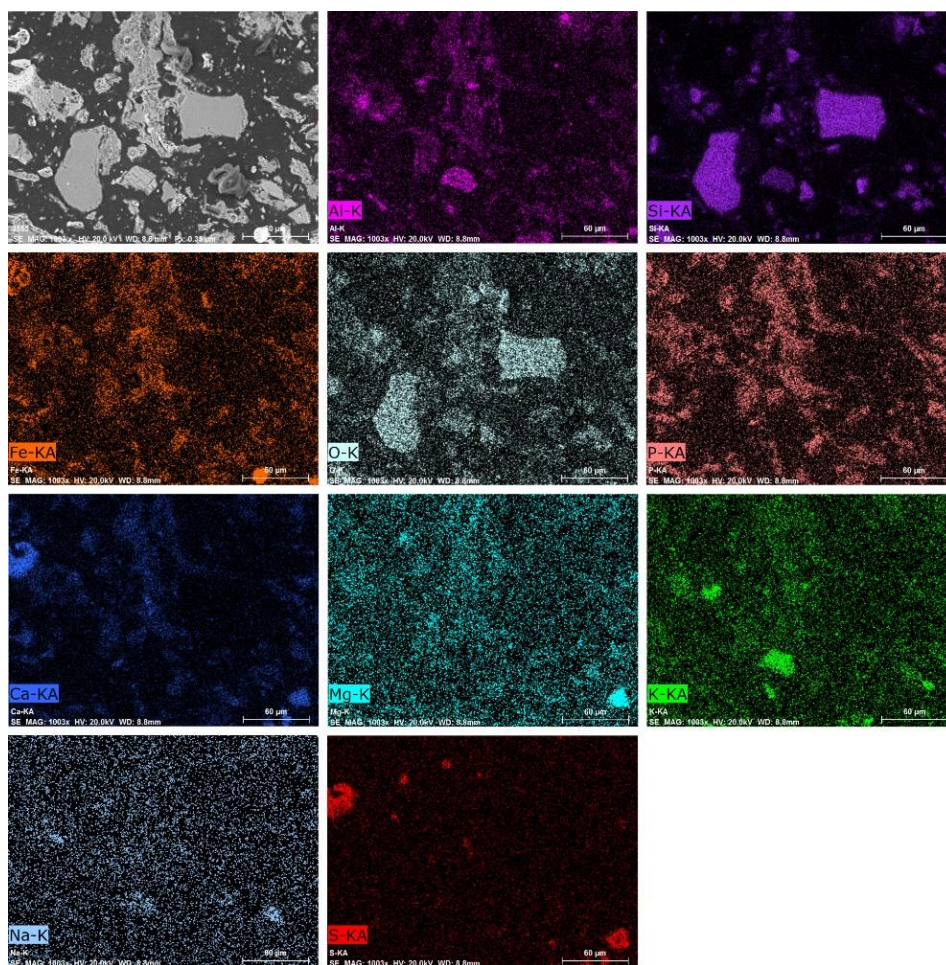
Rys. 7.7 Zdjęcie zglądu SSA w powiększeniu 30x



Rys. 7.8 Obraz SEM materiału sypkiego, pow. 100x.

Obserwacja i analiza chemiczna wykazały, że w skład tego materiału wchodzi ziarna nie tylko o zróżnicowanym kształcie, ale również o zróżnicowanym składzie chemicznym i różnej morfologii. Mapowanie rozkładu pierwiastków na powierzchni wypolerowanego przekroju umożliwia wykrycie poszczególnych faz zidentyfikowanych przez XRD. Na pierwszym planie widoczne są dwa solidne ziarna kwarcu charakteryzujące się nieregularnymi krawędziami. Drugą fazą widoczną na dyfraktogramie rentgenowskim (Rys. 7.9) jest hematyt. Typowe przejawy obecności  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to kryształy o kształcie sferoidalnym, których przykład można znaleźć w lewym dolnym rogu obrazu (patrz Fe-KA Rys. 7.9). Najbardziej nieregularne ziarna o porowatej strukturze zawierają minerały pochodzące z fosforanów wapnia i glinu, które stanowią znaczną część badanego SSA. Oprócz głównych faz wymienionych powyżej, analizowany skład chemiczny poszczególnych ziaren daje podstawy do założenia, że obecne są również inne minerały, takie jak skalenie alkaliczne, anhydryt lub perkowit. Obraz SEM wraz z mappingiem pierwiastków przy powiększeniu 500x przedstawiono na Rys. 7.9





Rys. 7.9 Obraz SEM zglądu SSA, pow.500x wraz z mappingiem pierwiastków

## 7.3 ETAP II – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI SPOIW CEMENTOWYCH Z UDZIAŁEM POPIOŁU SSA

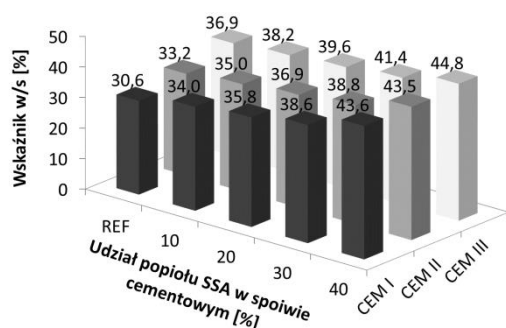
### 7.3.1 Konsystencja normowa mieszanych spoiw cementowych

W ramach oznaczania cech podstawowych zaczynów cementowych zawierających popiół SSA, w pierwszej kolejności wyznaczono ilość wody niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej. Badania realizowane były z udziałem wybranych rodzajów cementów tj. CEM I 42,5 R, CEM II B/V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 N. Mieszane spoiwa cementowe sporządzono przez podstawienie cementów dodatkiem SSA dozowanym w ilości 0, 10, 20, 30 i 40%. Składy zaczynów cementowych przedstawia Tabela 7.9.

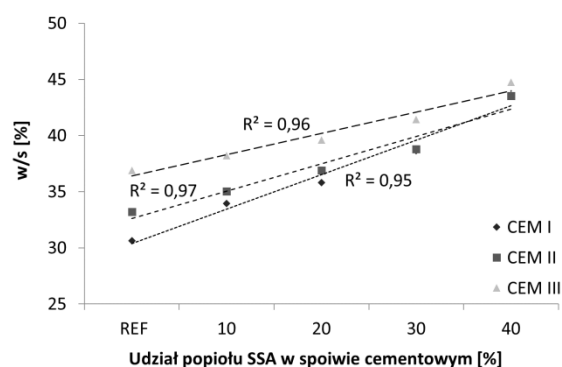
Tabela 7.9 Skład badanych zaczynów cementowych zawierających SSA

L.p.	Oznaczenie próbki	Masa cementu	Masa dodatku
Materiały referencyjne			
	[-]		[g]
1	REF (CEM I, CEM II, CEM III)	500	0
Zaczyny zawierające popiół po spalaniu osadów ściekowych			
	[-]		[g]
2	SSA10	450	50
3	SSA20	400	100
4	SSA30	350	150
5	SSA40	300	200

Wzrost udziału SSA powodował znaczne zmiany w wodożądności tak skomponowanych spoiw. Niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu wzrost udziału SSA wpływał niemalże liniowo na tę cechę. Wartości współczynników determinacji  $R^2$  nie były niższe niż 93%. Największy wpływ dodatku SSA można było zaobserwować na przykładzie spoiw wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I, charakteryzującego się najniższą wodożądnością. O ile w przypadkach cementów CEM II i CEM III wzrost udziału popiołu o 10% generował średni wzrost wartości wskaźnika w/s o odpowiednio 2,4 i 1,9%, to w przypadku CEM I o wartość 3,0%. Wyniki badań wodożądności przedstawiono na wykresach Rys. 7.10 oraz Rys. 7.11.



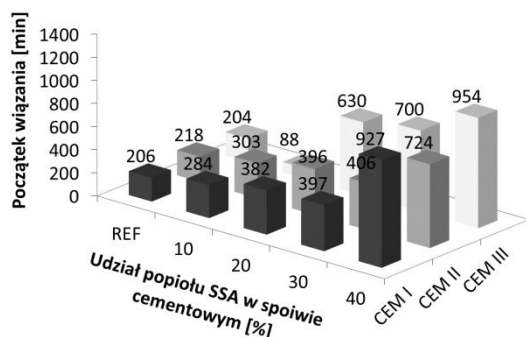
Rys. 7.10 Stosunek w/s przy konsystencji normowej spoiw zawierających dodatek SSA



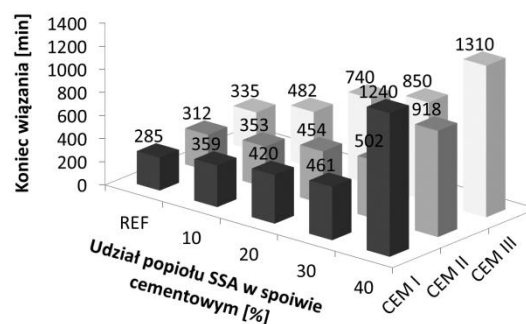
Rys. 7.11 Liniowa zależność wartości wskaźnika w/s względem ilości dodatku SSA

### 7.3.2 Czas wiązania

Zestawienie poszczególnych czasów wiązania w zależności od użytego cementu i ilości zastosowanego SSA przedstawiono za pośrednictwem wykresów Rys. 7.12 oraz Rys. 7.13



Rys. 7.12 Początek czasu wiązania mieszanych spoiw cementowych



Rys. 7.13 Koniec wiązania mieszanych spoiw cementowych

Zawartość dużej ilości fosforanów w popiele SSA powoduje znaczne wydłużenie czasów wiązania spoiw zawierających ten dodatek. Udział SSA w ilości do 30% masy spoiwa powoduje praktycznie ciągły przyrost zarówno czasu początku jak i końca wiązania bez względu na rodzaj stosowanego cementu. W przypadku początku wiązania wydłużenie to jest niemalże dwukrotne, natomiast koniec wiązania wydłużony jest średnio o około 75%. Zauważyć także można stosunkowo niewielkie, kilkuprocentowe różnice zarówno w przypadku początku jak i końca wiązania spoiw zawierających 20 i 30% popiołu SSA we wszystkich rodzajach cementu. Czterdziestoprocentowy udział popiołu w spoiwie gwałtownie zmienia wartości omawianych parametrów. Wydłuża bowiem czas początku i końca wiązania ponad czterokrotnie, co powoduje, że proces ten trwa aż do 21 godzin. W związku z tym w dalszej części badań zaczynów zrezygnowano z udziału SSA w ilości 40% masy spoiwa.

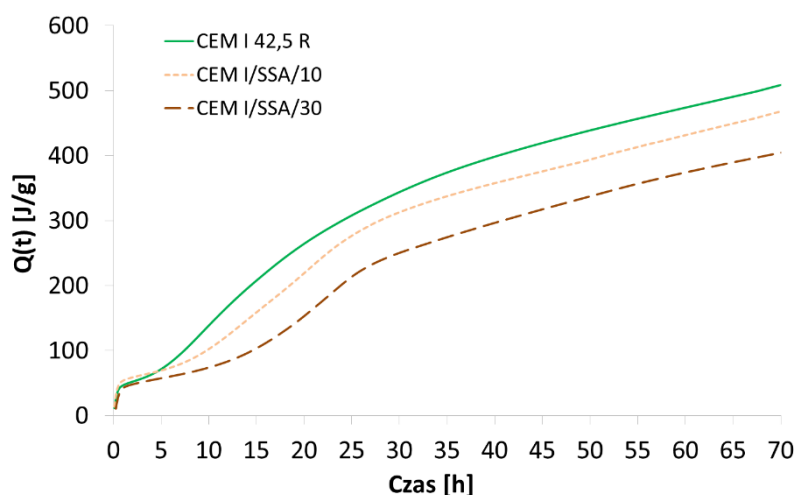
### 7.3.3 Stałość objętości

Wyniki badań stałości objętości zestawiono w rozdziale 7.2.1 dotyczącym składu chemicznego SSA przy okazji omawiania zawartości CaO w jego składzie. W żadnym z badanych przypadków spoiw nie stwierdzono niepokojącego wzrostu ich objętości.

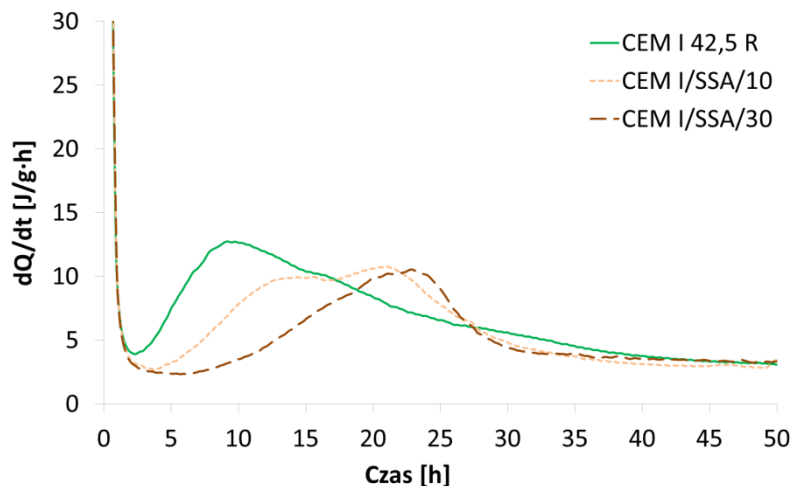
### 7.3.4 Badania mikrokalorymetryczne mieszanych spoiw cementowych

Wydłużone czasy wiązania zaczynów z udziałem dodatku SSA znajdują swoje odzwierciedlenie w zmienionej kinetyce hydratacji, którą oznaczono za pomocą pomiarów mikrokalorymetrycznych. Jako spoiwa referencyjnego do badań użyto wyłącznie cementu CEM I 42,5 R oraz zastosowano maksymalny i minimalny udział SSA w zaczynie cementowym. Obecność popiołu SSA, a tym samym wysoka zawartość fosforanów mogła znacząco wpłynąć, a de facto obniżyć, ilość wydzielanego ciepła podczas reakcji z wodą. Stąd wyniki badań odniesiono do kryteriów stawianym cementom o niskim cieple hydratacji LH. Co oczywiste, spoiwo referencyjne nie spełnia tych wymagań

LH ( $Q(41) > 270$ ). Ten sam warunek także nie jest spełniony we wszystkich pozostałych przypadkach. O ile hydratacja cementu CEM I 42,5 R w czasie 41 godzin spowodowała uwolnienie ciepła w ilości 400 J/g, to dodatek popiołu SSA obniżył tę wartość do 360 i 300 J/g odpowiednio przy zastąpieniu masy cementu w ilości 10 i 30%. Całkowita ilość wydzielonego ciepła mierzona do 72 godziny procesu hydratacji w przypadku cementu bez dodatku popiołu wyniosła 516 J/g. Obecność SSA spowodowała obniżenie tej wartości o około 10 i 20% przy wzrastającej ilości tego dodatku. Uśrednione krzywe kalorymetryczne przedstawiono na Rys. 7.14 oraz Rys. 7.15



Rys. 7.14 Sumaryczna ilość wydzielonego ciepła mieszanego spoiwa cementowego z CEM I 42,5 R i dodatku popiołu SSA



Rys. 7.15 Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu mieszanego spoiwa cementowego z CEM I 42,5 R i dodatku popiołu SSA

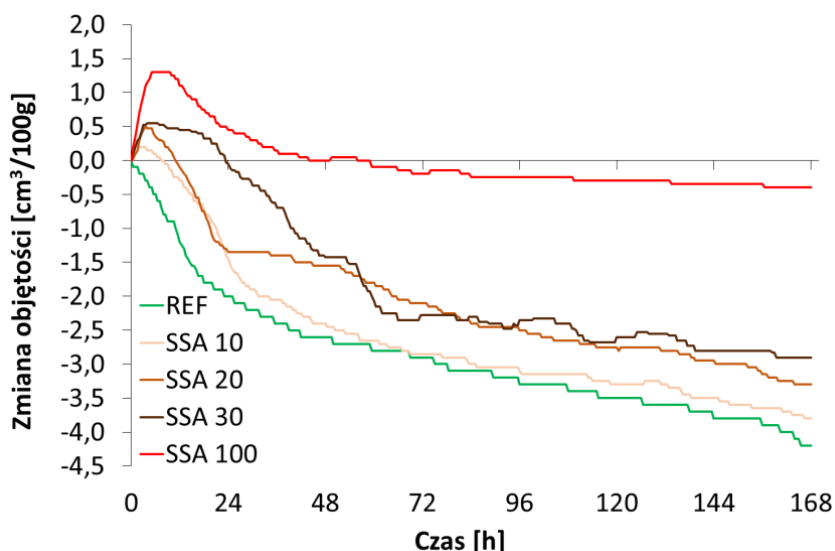
Prezentowane krzywe jasno obrazują wydłużenie okresu indukcji spoiw zawierających omawiany popiół. O ile spoiwo referencyjne wykazuje liniowy wzrost szybkości reakcji już po 3 godzinach, to dodatek popiołów w ilości 10% powoduje opóźnienie tego etapu do około 5 godzin. Z kolei 30% zastąpienie cementu opóźnia ten proces jeszcze intensywniej, nawet do 8 godzin. Wystąpienie zjawiska indukcji w spoiwach cementowych przypisuje się między innymi zarodkowi uwodnionych krzemianów wapniowych na powierzchni ziaren cementu, co tworzy mało przepuszczalną warstwę dla wody. W przypadku obecności

zwiększonej ilości jonów fosforanowych powstająca warstwa fosforanu trójwapniowego wydaje się być jeszcze bardziej szczelna, co potwierdza szybkość wydzielania ciepła w okresie poindukcyjnym zobrażowana kątem nachylenia krzywej  $dQ/dt$ . Okres indukcji i jego przesunięcie w czasie oraz czas wiązania badanych spoiw są ze sobą ściśle związane. Pomimo, że jony fosforanowe są w wodzie słabo rozpuszczalne, co potwierdzono w badanych opisanych w rozdziale 7.2.1, to jednak ich zwiększająca się ilość w spoiwie wynikająca ze zwiększenia udziału SSA znacząco wpływa na zmianę zachowania się zaczynów cementowych podczas procesu hydratacji.

### **7.3.5 Skurcz chemiczny zaczynów**

Wyróżnia się dwie główne grupy przyczyn skurczu całkowitego zaczynu cementowego. Pierwsza grupa obejmuje te, które wynikają z procesów zachodzących w samym zaczynie (skurcz chemiczny i autogeniczny), z jego naturalnymi własnościami jak sedimentacja oraz z powstawanie gradientów temperatury. Druga grupa czynników, które wpływają na zmiany objętości zaczynów cementowych, to czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura, wilgotność powietrza, nasłonecznienie i siła wiatru. Najistotniej wpływającym czynnikiem zewnętrznym na zmianę objętości zaczynów jest obniżanie ich wilgotności, czyli proces suszenia.

Reakcja cementu z wodą powoduje zmniejszenie objętości zawiesiny względem sumy objętości składników wyjściowych. Zmniejszenie to można obliczyć na podstawie gęstości substratów i produktów hydratacji cementu. Te zmiany objętości stanowią skurcz chemiczny lub inaczej zwanym kontrakcją [150]. Intensywność tego zjawiska zależy od mineralnego składu cementu, oraz właściwości fizycznych cementu. Wraz ze wzrostem ilości faz  $C_3A$  i  $C_3S$  oraz wzrostem rozdrobnienia cementu, a tym samym jego powierzchni właściwej, poziom kontrakcji wzrasta [158]. Zatem zmiana składu mineralicznego spoiwa poprzez zamianę części cementu popiołem SSA może powodować zmianę wartości skurczu chemicznego. Do badań wg metodyki opisanej w rozdziale 6.2.3 wytypowano 5 materiałów tj. wyłącznie cement CEM I 42,5 R jako materiał referencyjny oraz spoiwa, w których cement zastąpiono popiołem SSA w ilości 10, 20 oraz 30% masowo. Dodatkowo wykonano badanie zmian objętości samego dodatku SSA w obecności wody, zachowując proporcje masowe wody do suchej masy badanego materiału takie same jak w przypadku spoiw. Pozwoliło to na przedstawienie uśrednionego przebiegu skurczu chemicznego w funkcji czasu (Rys. 7.16).



Rys. 7.16 Uśredniony przebieg skurczu chemicznego zaczynów ze spoiw zawierających cement CEM I 42,5 R i różny ilościowo dodatek popiołu SSA

Cement CEM I 42,5 R wykazał wzrost skurczu chemicznego podczas całego okresu hydratacji. Zmiana objętości wyniosła  $4,2 \text{ cm}^3/100\text{g}$  spoiwa po 168 h hydratacji (7 dni). W przypadku próbek zawierających dodatek SSA obserwuje się nieznaczną ekspansję w początkowym okresie hydratacji. Wartość tej ekspansji wzrasta wraz ze zwiększającą się ilością zastosowanego dodatku i osiąga największą wartość  $0,55 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$  przy 30% udziale SSA. Zaczyny zawierające dodatek SSA ulegają ekspansji w początkowej fazie hydratacji tj. do 6 godzin. Prawdopodobnie na to zjawisko wpływają dwa mechanizmy zachodzące jednocześnie. Z jednej strony obecność jonów fosforanowych powoduje krystalizację trudno rozpuszczalnych soli wapniowych na powierzchni ziaren klinkieru, co pociąga za sobą ograniczenie postępu hydratacji i jednocześnie zjawiska kontrakcji. Równolegle natomiast, może dochodzić do uwodnienia hematytu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) stanowiącego składnik dodatku SSA. Przy kontakcie z wodą na jego powierzchni mogą pojawiać się produkty hydratacji [159], które według autorów publikacji [160] stanowią fazę getytu ( $\text{FeOOH}$ ). Objętość molowa getytu jest niemal 1,5 razy większa niż jego nieuwodniona forma tj. hematytu. Warto również dodać, że wraz ze zwiększającym się stopniem uwodnienia hematytu np. do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  objętość molowa wzrasta ponad 2 krotnie [161, 162]. W kolejnej fazie hydratacji spoiw z dodatkiem SSA dominującym efektem staje się skurcz badanych spoiw. Jego przebieg uzależniony jest od zawartości dodatku SSA. Zwiększająca się ilość dodatku zastępującego cement powoduje obniżenie skurczu chemicznego względem spoiwa referencyjnego o 9,5, 21,4 oraz 31,0% przy udziale odpowiednio 10, 20 i 30% SSA w spoiwie.

Dodatkowo w ramach analizy skurczu chemicznego w oparciu o źródła literaturowe [163] dokonano obliczeń zmian objętości podstawowych faz klinkieru portlandzkiego. Uzyskane wyniki porównano z wartościami uzyskanymi w badaniu i wyciągnięto odpowiednie wnioski.

Jak podaje E. Holt [163], dzięki znajomości przedstawionych poniżej podstawowych równań hydratacji (7.1–7.4) oraz gęstości właściwej faz klinkierowych można orientacyjnie



wyznaczyć wartość skurczu chemicznego konkretnej fazy klinkierowej. Przykładowe obliczenia względem fazy C<sub>3</sub>S przedstawia Tabela 7.10

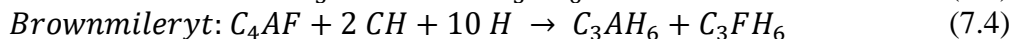
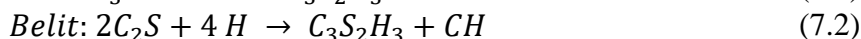
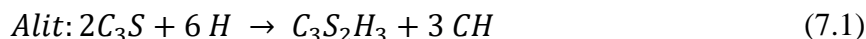


Tabela 7.10 Zmiana objętości molowej fazy C<sub>3</sub>S podczas jej hydratacji

	Masa molowa	Gęstość właściwa	Objętość molowa
[-]	[g/mol]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> /mol]
2 C <sub>3</sub> S	456,63	3,13	145,884
6 H	108,089	0,998	108,284
<b>Substraty</b>	<b>564,719</b>		<b>254,17</b>
C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	342,443	2,63	130,207
3 CH	222,275	2,3	99,675
<b>Produkty</b>	<b>564,718</b>		<b>229,88</b>
			24,29

V<sub>s</sub>

Wartość skurczu chemicznego w odniesieniu do całkowitej zawartości fazy C<sub>3</sub>S przedstawia równanie 7.5:

$$V_{cs} = \frac{V_s}{M} = \frac{24,290}{456,63} = 0,0532 \text{ cm}^3/g \quad (7.5)$$

gdzie:

V<sub>cs</sub> – skurcz chemiczny danej fazy [cm<sup>3</sup>/g]

V<sub>s</sub> – Różnica objętości molowych substratów i produktów [cm<sup>3</sup>/mol]

M – masa molowa danej fazy [g/mol]

Analogicznie jak w przypadku alitu obliczenia można przeprowadzić dla pozostałych faz klinkierowych uzyskując wyniki, które przedstawia Tabela 7.11

Tabela 7.11 Wartości skurczu chemicznego dla poszczególnych faz klinkieru wg E. Holt [163]

Skurcz chemiczny	
	[cm <sup>3</sup> /g]
C <sub>3</sub> S	0,0532
C <sub>2</sub> S	0,0400
C <sub>4</sub> AF	0,1113
C <sub>3</sub> A	0,1785

W celu wyznaczenia skurczu całkowitego niezbędne jest określenie składu fazowego badanego cementu. W tym celu posłużono się wzorami R. H. Bogue'a [164]. W metodzie tej zawartość poszczególnych faz wyznacza się na podstawie składu tlenkowego. Ilość poszczególnych faz oblicza się z równań (7.6 – 7.11) [165] a otrzymane wartości przedstawia Tabela 7.12.

$$S = SiO_2 - SiO_2_{nierozpuszczalne} \quad (7.6)$$

$$C = CaO - CaO_{wolne} - 0,7SO_3 \quad (7.7)$$

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 1,43F - 6,72A \quad (7.8)$$

$$C_2S = 2,878S - 0,75C_3S \quad (7.9)$$

$$C_3A = 2,65A - 1,69F \quad (7.10)$$

$$C_4AF = 3,04F \quad (7.11)$$

Tabela 7.12 Skład fazowy CEM I 42,5 R wyznaczony na podstawie równań R. H. Bogue'a [164]

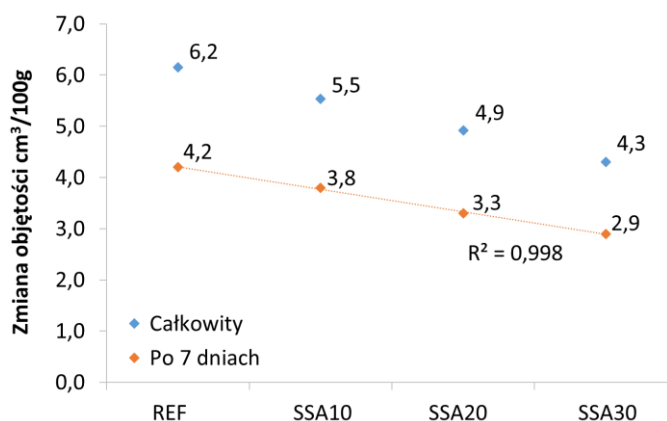
Skład fazowy	
	[%]
C <sub>3</sub> S	65,7
C <sub>2</sub> S	6,4
C <sub>4</sub> AF	8,2
C <sub>3</sub> A	8,4

Znając wartości skurczu poszczególnych faz oraz ich procentowy udział w składzie fazowym cementu można wyznaczyć całkowity skurcz chemiczny cementu CEM I 42,5 R z zależności 7.12 [163].

$$V_{CS-TOT} = 0,0532 [C_3S] + 0,04 [C_2S] + 0,1113 [C_4AF] + 0,1785 [C_3A] \quad (7.12)$$

$$V_{CS-TOT} = 6,154 \text{ cm}^3/100g$$

Zakładając inertny charakter popiołu SSA, wyznaczono całkowity skurcz chemiczny spoiwa, w którym zastąpiono cement popiołem SSA w ilości 10, 20 i 30%. Otrzymane wyniki porównano ze skurczem uzyskanym w badaniu po 7 dniach hydratacji. Porównanie wartości obliczeniowych z wartościami uzyskanymi w badaniu przedstawiono na Rys. 7.17



Rys. 7.17 Porównanie obliczonego całkowitego skurczu chemicznego z wartościami oznaczonymi po 7 dniach hydratacji

Udział dodatku SSA w spoiwie cementowym intensywnie determinuje zmianę objętości produktów hydratacji. Każda zamiana cementu popiołem SSA o kolejne 10% powoduje zmniejszenie zbadanego 7-dniowego skurczu chemicznego o około 0,4 cm³/100 g tj. praktycznie o dokładnie również 10%. Można zatem wnioskować że obecność popiołu SSA nie wpływa zasadniczo na zmianę skurczu chemicznego samego klinkieru tj. wykazuje



inertny charakter. Co również interesujące to stosunek skurczu chemicznego po 7 dniach do obliczonego skurczu całkowitego niezależnie od ilości zastąpionego cementu popiołem wykazuje taką samą wartość około 68%. Potwierdza to jednakowy poziom hydratacji faz klinkierowych w każdym badanym spoiwie i jednocześnie możliwość monitorowania kinetyki hydratacji spoiw cementowych za pomocą pomiaru skurczu chemicznego.

### 7.3.6 Skurcz autogeniczny zaczynów

Skurcz autogeniczny zaczynu cementowego to widoczna zmiana objętości, która zachodzi bez przenoszenia wilgoci na zewnątrz otoczenia. Wynika on nie tylko z reakcji chemicznej pomiędzy ziarnami cementu, ale również ze zjawiskami zachodzącymi w strukturze uwodnionego zaczynu tj. głównie z procesem samoosuszenia. [150].

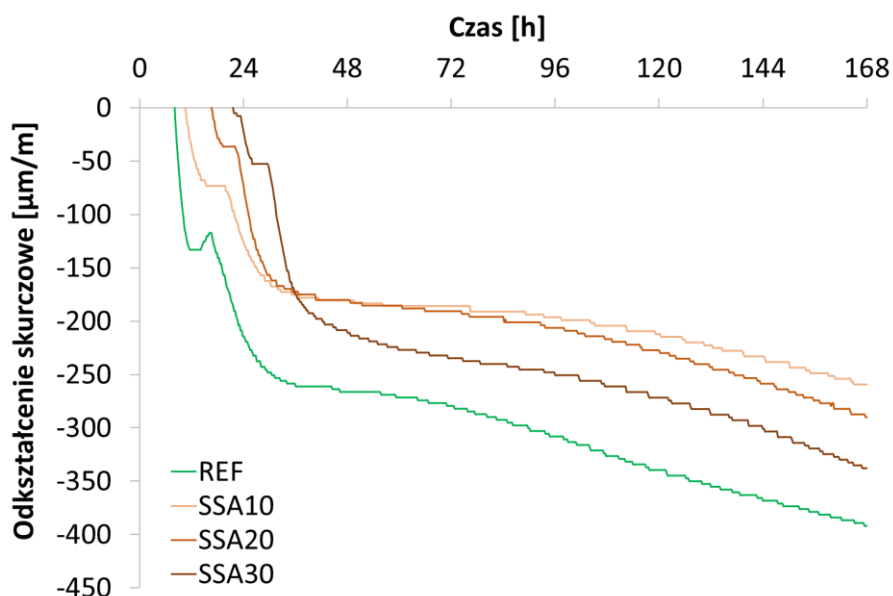
Do wyznaczenia wartości skurczu autogenicznego zgodnie z metodyką zawartą w rozdziale 6.2.4 niezbędne było określenie czasów wiązania spoiw cementowych o wyższym wskaźniku  $w/s=0,5$ , które przedstawia Tabela 7.13.

Tabela 7.13 Czas wiązania mieszanych spoiw cementowych z cementu CEM I i dodatku popiołu SSA o wskaźniku  $w/s=0,5$

Oznaczenie	Czas wiązania	
	Początek	Koniec
[-]	[min]	
REF	380	480
SSA10	480	630
SSA20	840	990
SSA30	960	1290

Co oczywiste, wraz ze zmianą wskaźnika  $w/s$  czas wiązania ulega wydłużeniu. W porównaniu do zaczynów o konsystencji normowej czas końca wiązania uległ zwiększeniu odpowiednio o 68, 175, 236, 280% względem zaczynów o oznaczeniu REF, SSA10, SSA20 oraz SSA30.

Uzyskane wyniki badań skurczu autogenicznego potwierdzają, że udział popiołu SSA ma znaczący wpływ na wartość skurczu autogenicznego zaczynów cementowych. Warunki zewnętrzne mają także istotny wpływ na rejestrowane liniowe odkształcenia skurczowe badanych zaczynów. Z tego powodu próbki utrzymywano we względnie stałych warunkach atmosferycznych tj. w stałej temperaturze otoczenia wynoszącej  $21\pm 1^{\circ}\text{C}$  oraz stałej wilgotności powietrza wynoszącej  $75\pm 5$ . Wyniki badań zaczynu referencyjnego i zaczynów zawierających odpowiednio 10, 20, 30% SSA przedstawiono na wykresie Rys. 7.18.



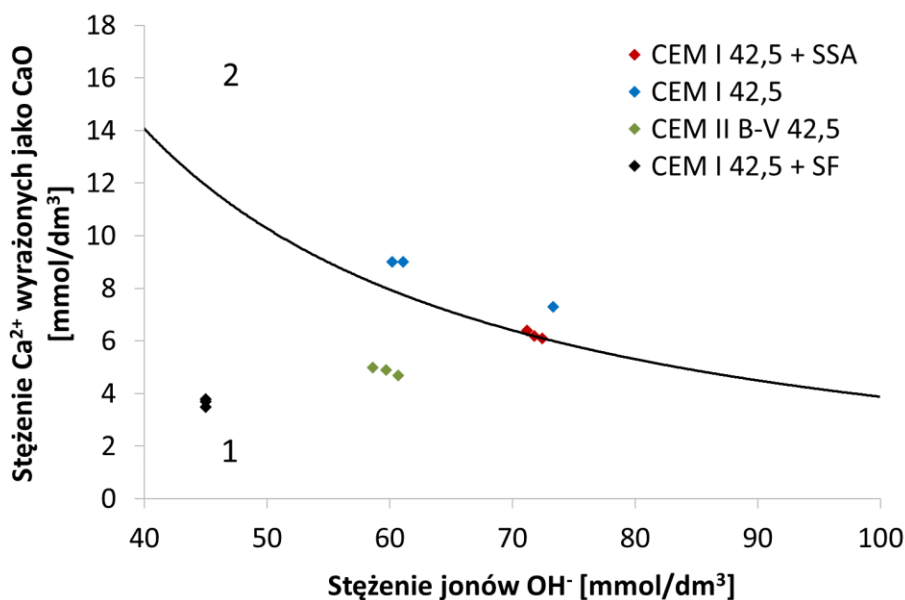
Rys. 7.18 Uśredniony skurcz autogeniczny zaczynów z mieszanych spoiw cementowych z cementu CEM I i dodatku popiołu SSA

Udział SSA w zaczynie cementowym powoduje redukcję skurczu autogenicznego. Zmiana odkształceń skurczowych w wyniku zamiany cementu popiołem SSA wiąże się przede wszystkim ze zmniejszonym udziałem faz klinkierowych w zaczynie cementowym oraz względną zmianą wskaźnika w/c. Jednak na uwagę zasługuje fakt, że wraz ze zwiększającym się udziałem popiołu istotnym efektem staje się proces samoosuszania zaczynu cementowego. Silnie wodożądny popiół SSA konsumuje wodę z porów kapilarnych i tym samym zwiększa skurcz autogeniczny badanych zaczynów. Jednakże efekt ten nie jest na tyle silny by zniwelować efekt redukcji ilości faz klinkierowych w spoiwie. Udział SSA na poziomie 10% redukuje skurcz autogeniczny aż o 34%. Redukcja ta ulega zmniejszeniu o 26 i 14% odpowiednio dla zaczynów o oznaczeniu SSA20 oraz SSA30. Warto również zauważyć, że zwiększający się udział SSA w zaczynie cementowym prowadzi do zniwelowania ekspansji zaczynu wynikającej z intensywnego wydzielania ciepła w okresie poindukcyjnym. Udział popiołu, jak wykazały badania opisane w rozdziale 7.3.4, powoduje obniżenie ciepła hydratacji i wydłużenie okresu indukcji spoiwa. Efekt ten jest również widoczny na prezentowanym wykresie Rys.7.18 jako redukcja lokalnego ekstremum w materiale referencyjnym do plateau w zaczynach zawierających SSA przesuwających się w czasie wraz ze zwiększającym się udziałem popiołu.

### 7.3.7 Aktywność pucolanowa spoiw z udziałem popiołu SSA

Niską reaktywność pucolanową popiołu SSA oznaczoną metodą bezpośrednią Chapelle'a, potwierdza również badanie przeprowadzone metodą Frattiniego na zaczynie cementowym. Zasada metody polega na pomiarze konsumpcji jonów wapniowych uwalnianych w reakcji klinkieru z wodą przez dodatek w wyniku reakcji pucolanowej. Obniżenie stężenia tych jonów poniżej granicznej wartości nasycenia roztworu przy ustalonej zasadowości przyjmuje się jako spełnienie kryterium pucolanowości spoiwa (patrz Rys. 7.19 obszar oznaczony jako 1.). Metodę tę wykorzystano zasadniczo, aby

wyznaczyć pucolanowość spoiwa cementowego z udziałem popiołu SSA, jednak dla celów porównawczych wykonano również badania analogiczne względem spoiw zawierających inne dodatki pucolanowe tj. popiół lotny oraz pył krzemionkowy. W badaniach zastosowano cement CEM I 42,5 R, który zastępowano 30% masowo dodatkiem SSA oraz pyłem krzemionkowym SF. Do badań włączono również spoiwo CEM II/B-V 42,5. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 7.19.



Rys. 7.19 Charakterystyka aktywności pucolanowej spoiw cementowych zawierających SSA po 8 dniach reakcji

Wszystkie analizowane konfiguracje spoiw zawierające dodatki spełniały wymagania względem ich udziału w cemencie pucolanowym CEM IV/A tj. w zakresie od 11 do 35 % masy. Analizę wyników badań przeprowadzono po 8 dniach reakcji. Cement wytwarzany w skali technicznej z udziałem dodatku pucolanowego w postaci popiołu lotnego (CEM II/B-V) z łatwością spełnił kryteria pucolanowości. Z kolei w przypadku cementu CEM I wykazana proporcja  $Ca^{2+}/OH^-$  potwierdziła spodziewany brak właściwości pucolanowych tego spoiwa. Dodatek 30% SF spowodował znaczące obniżenie stężenia zarówno kationów wapniowych jak i grup  $OH^-$ . Świadczyć to może o nukleacyjnych właściwościach amorficznej nanokrzemionki, której obecność prowadzi do wiązania tych jonów w postaci uwodnionych krzemianów wapniowych. Proporcja pozostałych jonów  $Ca^{2+}$  i  $OH^-$  w roztworze świadczy o dużym powinowactwie pyłu krzemionkowego względem wapnia, co jednocześnie potwierdza właściwości pucolanowego tego spoiwa. W przypadku cementu portlandzkiego z 30% udziałem popiołu SSA można stwierdzić, że wartość proporcji  $Ca^{2+}/OH^-$  jest graniczna. Trudno uznać właściwości pucolanowe tak skomponowanego spoiwa, nawet po dodatkowych 7 dniach reakcji. Wyniki badań po 15 dniach hydratacji potwierdziły jedynie nieznaczne przesunięcie omawianej proporcji w stronę obszaru oznaczonego jako (1) tj. właściwości pucolanowych.

### 7.3.8 Zmiana barwy stwardniałych zaczynów cementowych

Zmianę barwy w zaczynach cementowych przeprowadzono z uwagi na intensywny czerwony kolor popiołu. W przypadku zastosowania spoiw do produkcji elementów betonowych o odsłoniętej powierzchni, konieczna jest weryfikacja zmiany finalnego koloru kompozytu. Do badań włączono wszystkie rodzaje cementów CEM I 42,5 R, CEM II B-V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 N. We wszystkich przypadkach cementów ilość dodatku SSA zmieniała się od 0 do 40% ze zmiennością co 10%. Wyniki zmiany barwy poszczególnych cementów wraz z analizą ilościową parametrów RGB, przedstawia Tabela 7.14, Tabela 7.15 oraz Tabela 7.16.

Każdy parametr RGB posiada konkretną wartość od 0 do 255. Pozwala to na uzyskanie ponad 16 milionów różnych kolorów. Uzyskanie przez wszystkie parametry R, G oraz B wartości granicznych prowadzi do uzyskania całkowitej czerni lub całkowitej bieli. Przy parametrach  $R=0$ ,  $G=0$  oraz  $B=0$  uzyskuje się czernią i analogicznie przy  $R=G=B=255$  biel.

Analiza barwy w przypadku referencyjnych zaczynów cementowych nie wykazała konkretnego dominującego koloru. Cement CEM I charakteryzował najciemniejszym odcieniem koloru spośród wszystkich zaczynów referencyjnych. Dodanie do cementów innych składników głównych w postaci popiołu lotnego lub żużła wielkopieczowego powodowało rozjaśnianie odcieni zeskanowanych zgładów, co odzwierciedla wzrost wartości parametrów RGB. Zamiana części cementu popiołem SSA o dużej zawartości hematytu prowadzi do intensyfikacji koloru czerwonego w przypadku każdego rodzaju spoiwa.

W przypadku cementu CEM I wraz ze wzrostem udziału popiołu SSA wszystkie parametry RGB ulegają zmniejszeniu, co prowadzi do uzyskania ciemniejszych odcieni kolorów. Stosunkowo najmniejszą redukcją charakteryzował parametr R, co w efekcie, przy maksymalnym udziale popiołu prowadzi do jego dominacji i uwidocznienia barwy czerwonej w analizowanych zgładach.

Zaczyny cementowe wykonane z udziałem cementu CEM II wykazują podobne tendencje. Jednakże z uwagi na jaśniejszy kolor cementu popiołowego zmiany w kolorze zgładów obserwujemy już przy 10% udziale SSA. Nieznaczne spadki parametru R przy intensywnym obniżaniu się wartości pozostałych kanałów G oraz B ponownie prowadzi do dominacji koloru czerwonego w zgładach zawierających popiół na poziomie od 20% do 40%. Pozwala to na uzyskanie ciemniejszych odcieni koloru czerwonego.

Cement CEM III/A z uwagi na jasny kolor wywołany obecnością żużła charakteryzował się najbardziej widocznymi zmianami parametrów RGB. Zamiana jasnego cementu popiołem powodował najintensywniejszy spadek wszystkich parametrów G, B, ale również R. Skutkiem tego było uzyskanie najciemniejszych odcieni czerwieni zgładów przy maksymalnym udziale SSA. Parametr R, jak w przypadku pozostałych cementów pozostał nadal dominującym.

Tabela 7.14 Zmiana barwy zaczynów cementowych wykonanych z mieszanych spoiw składających się z cementu CEM I 42,5 R i dodatku SSA


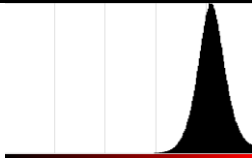
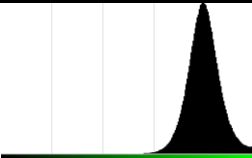
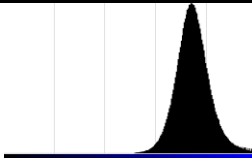


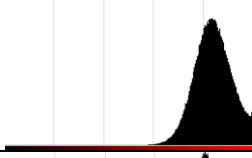
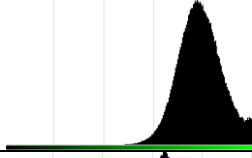
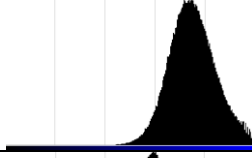


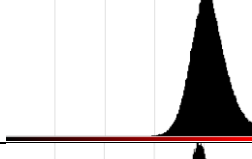
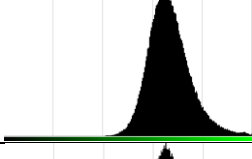
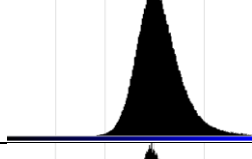


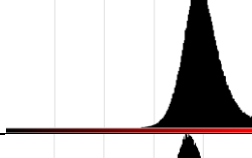
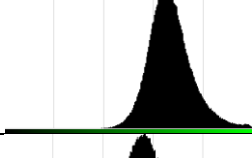
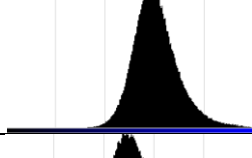


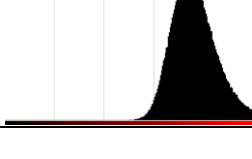
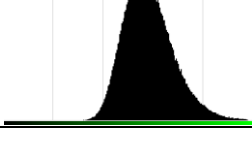
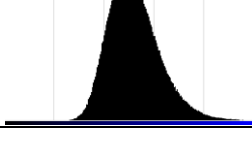

Oznaczenie	Obraz rzeczywisty	Parametry RGB						Uśredniony kolor
		R		G		B		
		Moda	Histogram	Moda	Histogram	Moda	Histogram	
CEM I REF		210		203		191		
CEM I SSA10		215		201		192		
CEM I SSA20		210		170		157		
CEM I SSA30		203		171		155		
CEM I SSA40		195		149		133		

Tabela 7.15 Zmiana barwy zaczynów cementowych wykonanych z mieszanych spoiw składających się z cementu CEM II B-V 42,5 R i dodatku SSA


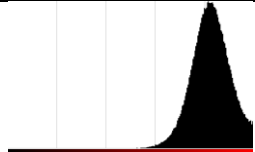
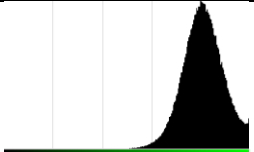
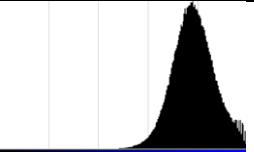


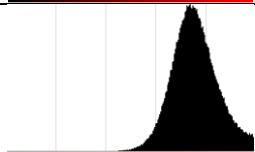
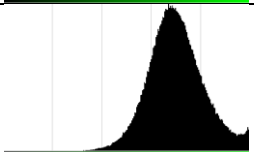
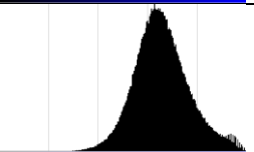

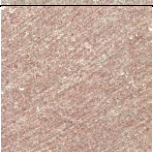
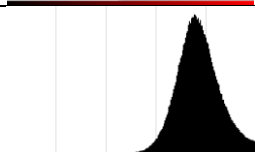
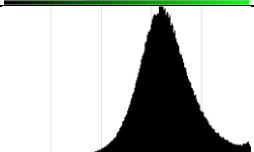
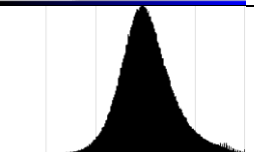


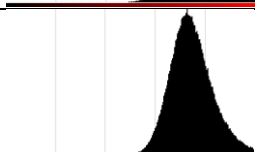
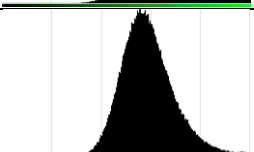
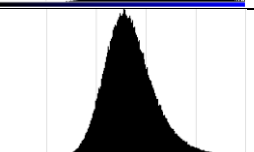

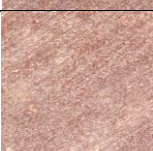
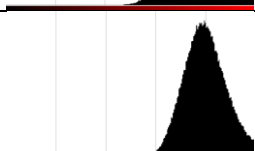
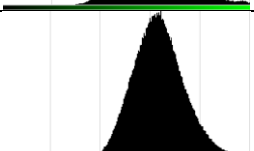




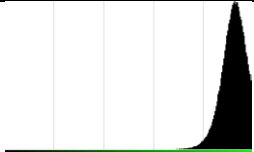
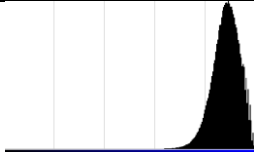
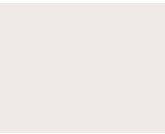


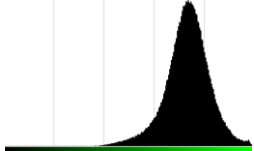
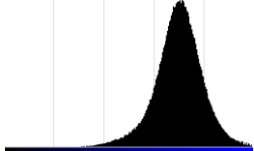


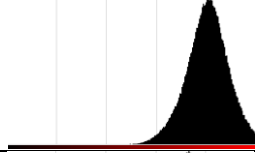
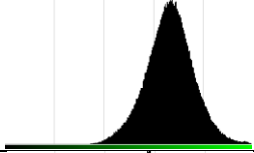
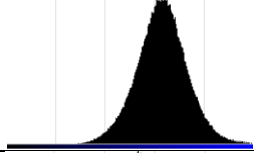


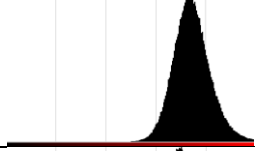
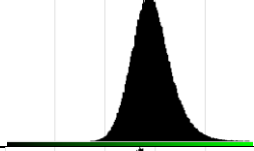
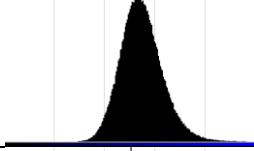


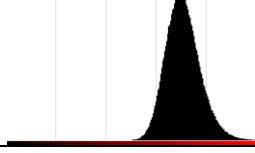
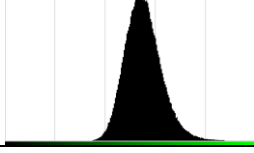
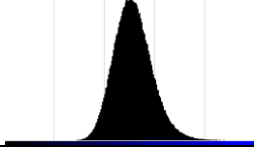

Oznaczenie	Obraz rzeczywisty	Parametry RGB						Uśredniony kolor
		R		G		B		
		Moda	Histogram	Moda	Histogram	Moda	Moda	
CEM II REF		211		206		202		
CEM II SSA10		194		179		168		
CEM II SSA20		198		169		155		
CEM II SSA30		191		158		137		
CEM II SSA40		204		162		150		

Tabela 7.16 Zmiana barwy zaczynów cementowych wykonanych z mieszanych spoiw składających się z cementu CEM III/A 42,5 N i dodatku SSA

Oznaczenie	Obraz rzeczywisty	Parametry RGB						Uśredniony kolor
		R		G		B		
		Moda	Histogram	Moda	Histogram	Moda	Moda	
CEM III REF		239		235		226		
CEM III SSA10		215		187		178		
CEM III SSA20		206		170		161		
CEM III SSA30		190		150		140		
CEM III SSA40		181		141		131		

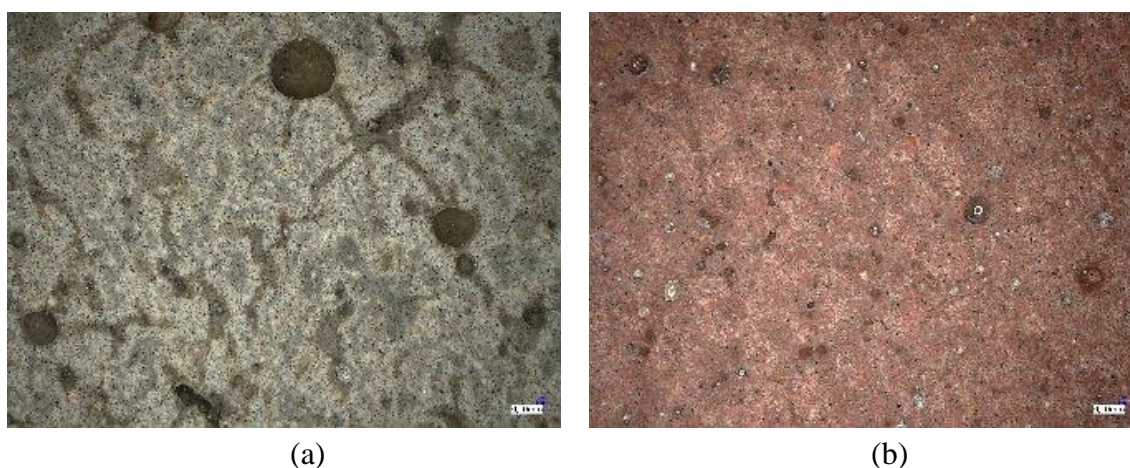


### 7.3.9 Obserwacje mikrostrukturalne zaczynów cementowych SEM i XRD

Obserwacje i analizę mikrostruktury zaczynów cementowych wytworzonych z cementów CEM I 42,5 R, CEM II B-V 42,5 R oraz CEM III A 42,5 N, nazywanych w dalszej części skrótowo CEM I, CEM II oraz CEM III, wykonano na przygotowanych wcześniej zgładach. Do badań włączono spoiwa referencyjne oraz spoiwa zawierające maksymalną ilość SSA wynoszącą 30%. Ilość wody zarobowej w każdym przypadku została dodana w taki sposób, aby uzyskać konsystencję normową obserwowanych zaczynów (patrz rozdział 7.3.1).

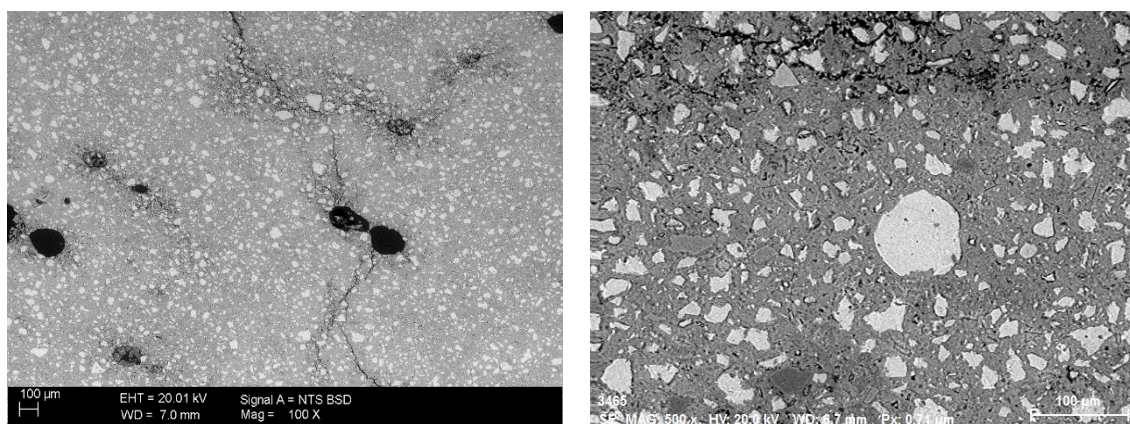
#### Cement CEM I 42,5 R

W pierwszej kolejności dokonano analizy mikrostrukturalnej zaczynów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Zdjęcie zgładów w powiększeniu 30x, wykonane za pomocą mikroskopu optycznego, przedstawiono na rysunku (Rys. 7.20)



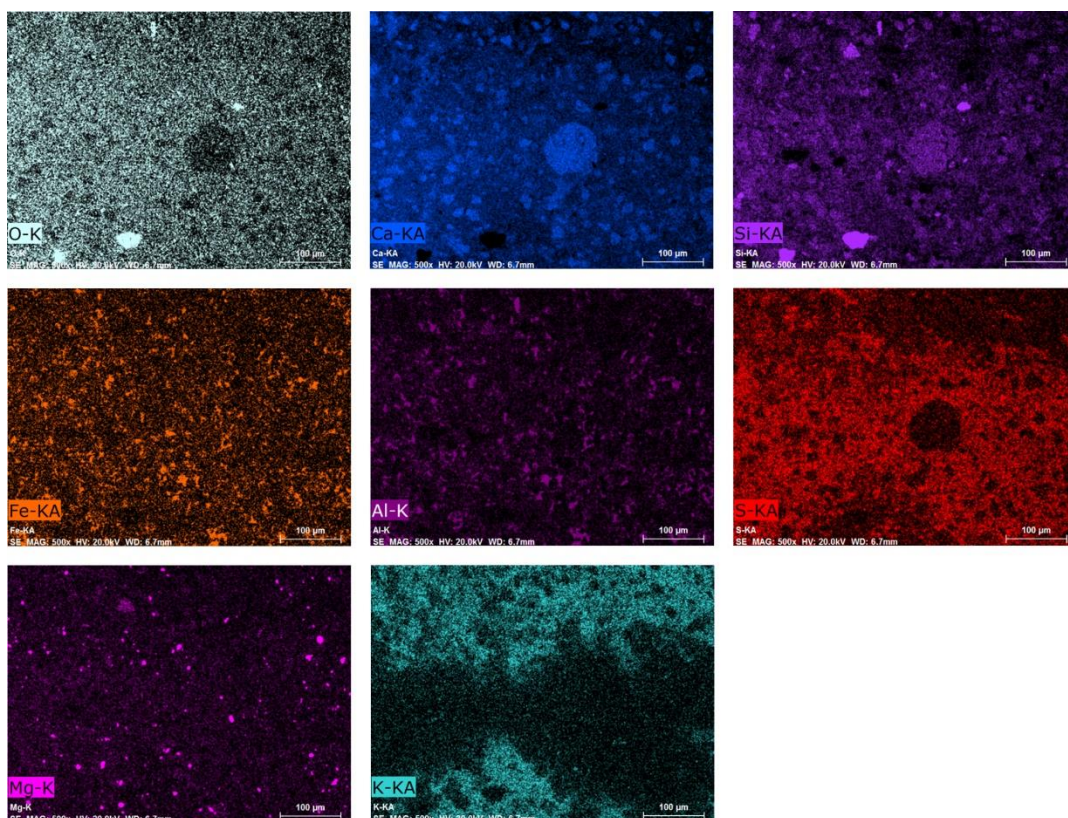
Rys. 7.20 Zgład zaczynu referencyjnego CEM I (a) oraz CEM I+SSA30 (b), pow. 30x

Wyniki obserwacji wraz z analizą EDS zaczynu referencyjnego CEM I przedstawiono na rysunkach (Rys. 7.21 - Rys. 7.23).

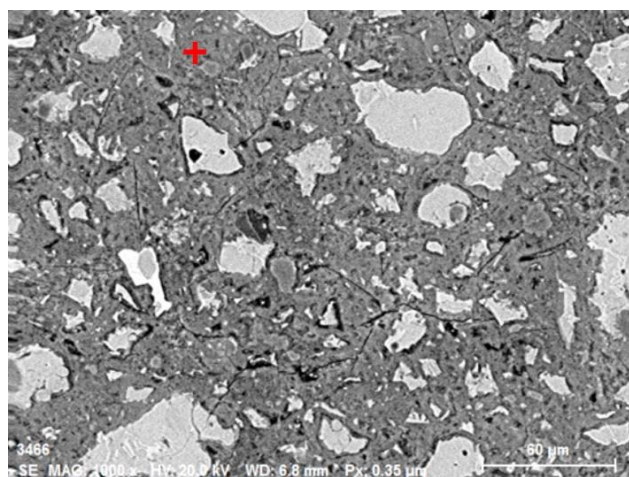


Rys. 7.21 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu referencyjnego CEM I, od lewej pow. 100x, 500x





Rys. 7.22 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zgładzie zaczynu referencyjnego CEM I, pow. 500x

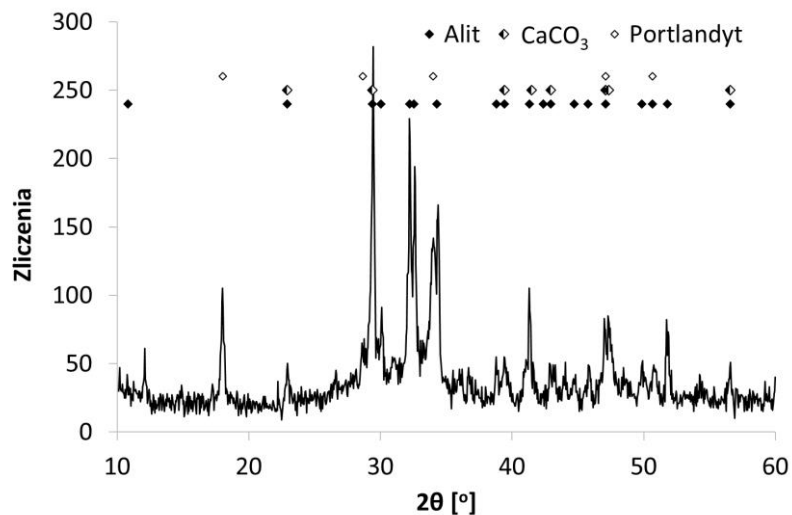


Pierwiastek	Udział masowy	Udział atomowy
[-]	[%]	
Tlen	44,45	64,95
Wapno	40,05	23,36
Krzem	7,18	5,97
Żelazo	2,46	1,03
Glin	1,94	1,68
Siarka	2,01	1,47
Magnez	1,09	1,05
Potas	0,45	0,27
Chlor	0,24	0,16
Tytan	0,13	0,06

Rys. 7.23 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu referencyjnego CEM I, pow. 1000x

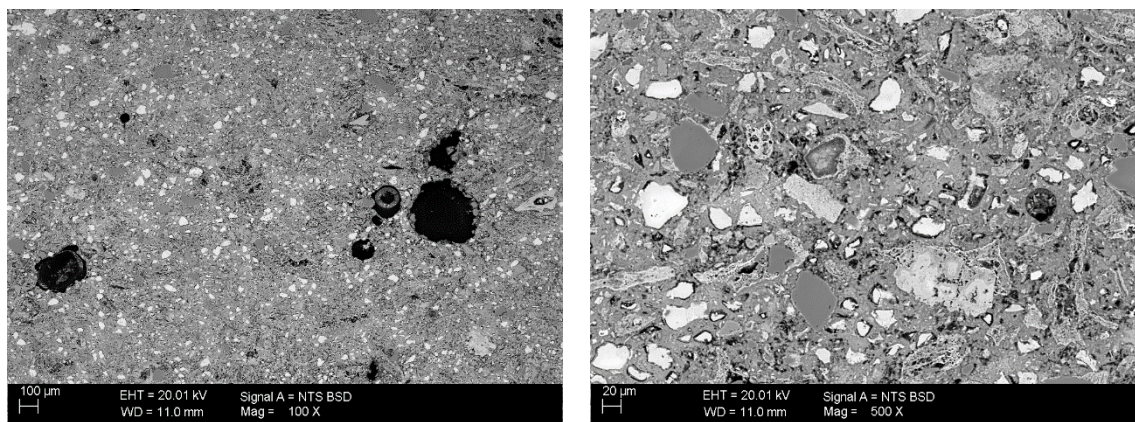
Zaczyn referencyjny charakteryzuje się zwartą i jednorodną mikrostrukturą. Zaobserwowano nieliczne rysy skurczowe oraz naturalną porowatość spoiwa. Wykazano obecność licznych reliktów ziaren cementu (jasne ziarna). Analiza składu chemicznego produktów hydratacji wykonana metodą EDS w miejscu reprezentatywnym wskazuje na wysoką zawartość portlandytu.

Wyniki badań referencyjnego zaczynu cementowego potwierdzają badania wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Skład chemiczny wyznaczony metodą EDS jak i badania rentgenowskie są zgodne co do obecności portlandytu. Spośród faz krystalicznych w zaczynie referencyjnym można także wyodrębnić węglan wapnia krystalizujący w formie kalcytu. Rentgenogram przedstawiono na Rys. 7.24.



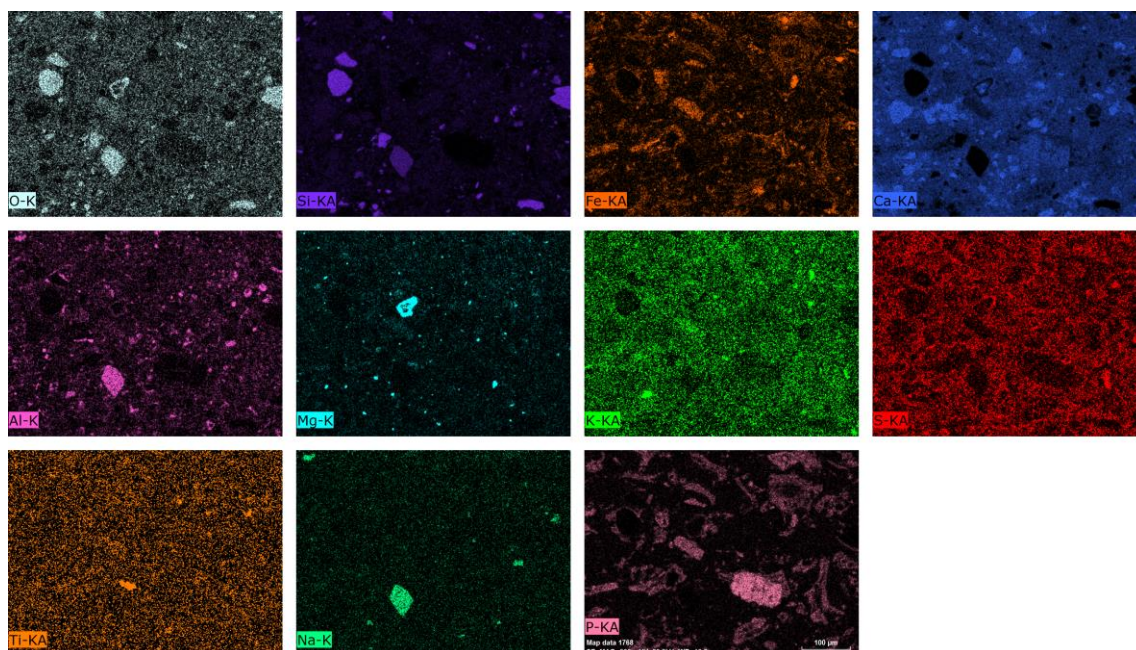
Rys. 7.24 Rentgenogram zaczynu referencyjnego CEM I

Wyniki obserwacji wraz z analizą EDS zaczynu CEM I+SSA30 przedstawiono na rysunkach (Rys. 7.25 – Rys. 7.27)

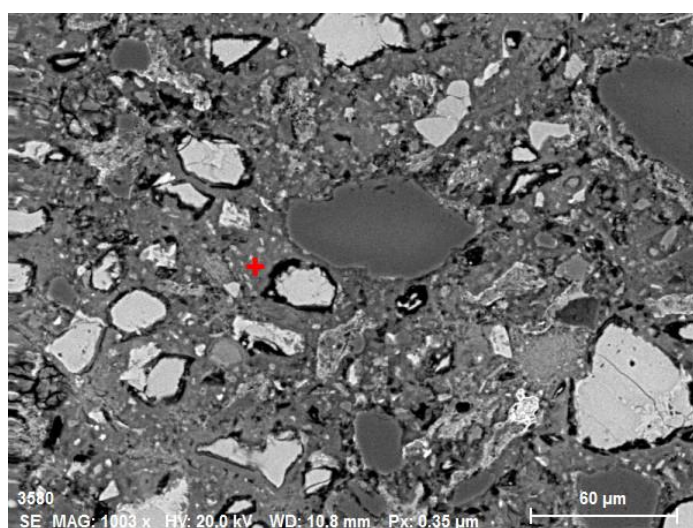


Rys. 7.25 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu CEM I+SSA30, od lewej pow. 100x, 500x





Rys. 7.26 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zgładzie zaczynu CEM I+SSA30, pow. 500x



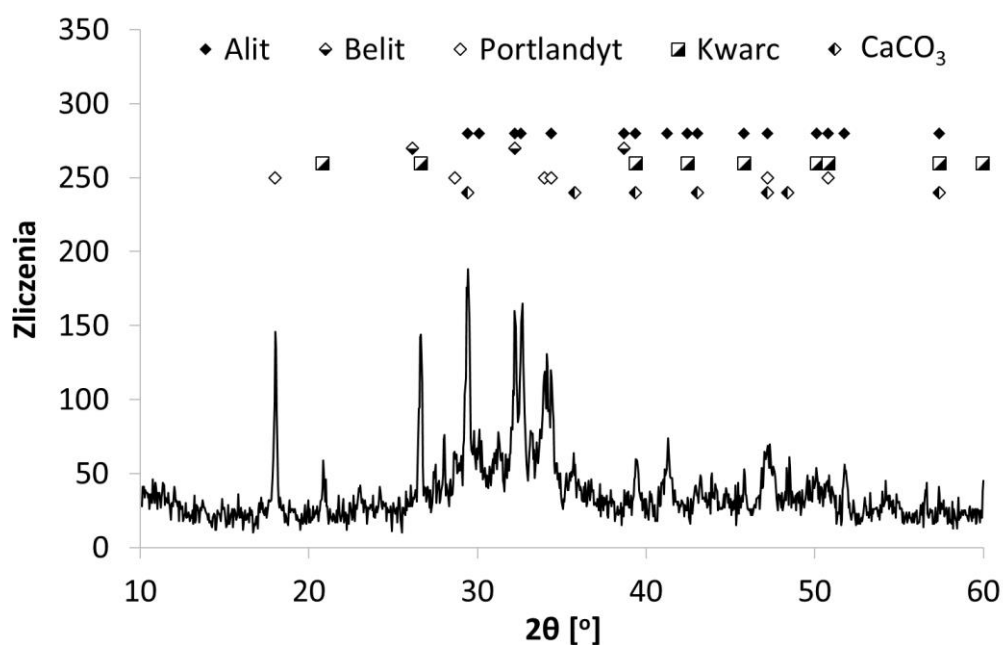
Pierwiastek	Udział masowy	Udział atomowy
[-]	[%]	[%]
Tlen	47,20	62,67
Wapno	33,09	17,54
Krzem	9,30	7,04
Węgiel	5,38	9,51
Żelazo	1,26	0,48
Glin	1,80	1,41
Siarka	1,29	0,85
Potas	0,26	0,14
Magnez	0,33	0,29
Fosfor	0,08	0,05

Rys. 7.27 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu CEM I+SSA30, pow. 1000x

Mikrostruktura zaczynu CEM I+SSA30 również jest jednorodna i zwarta w obserwowanych mikroobszarach. Charakteryzuje się niewielką ilością porów i drobnych rys (Rys. 7.25). Widoczne są bardzo drobne ziarna kwarcu, glinokrzemianów, nieprzereagowane ziarna cementu oraz nieregularne ziarna popiołu z wyraźnie zwiększoną zawartością fosforanów (Rys. 7.26 P-Ka). Co charakterystyczne dla tego spoiwa, to pojawiające się odspojenia wokół relików ziaren cementu. Prawdopodobnie można to przypisać zjawisku opóźnionego wiązania wywołanego działaniem fosforanów, które tworzą z jonami wapniowymi na powierzchni ziaren cementu szczelną warstwę względem wody. Postęp hydratacji odbywa się więc głównie przed dyfuzję, co wzmacnia efekt odspojenia ziaren cementowych. Problem ten dyskutowany był szerzej we wcześniejszych częściach niniejszej rozprawy. Skład chemiczny spoiwa w masie oznaczony metodą EDS

nieco odbiega od składu zaczynu referencyjnego. Dotyczy to podwyższonej zawartości fosforanów oraz proporcji Ca/Si, która w obecności 30% SSA znacząco, bo niemalże o połowę została zredukowana. Jednak nie koniecznie świadczy to o redukcji portlandytu w mikrostrukturze zaczynu w wyniku jego reakcji ze składnikami popiołu SSA. Fakt ten potwierdza również intensywność pików przypisanych  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przedstawionych na poniższym rentgenogramie.

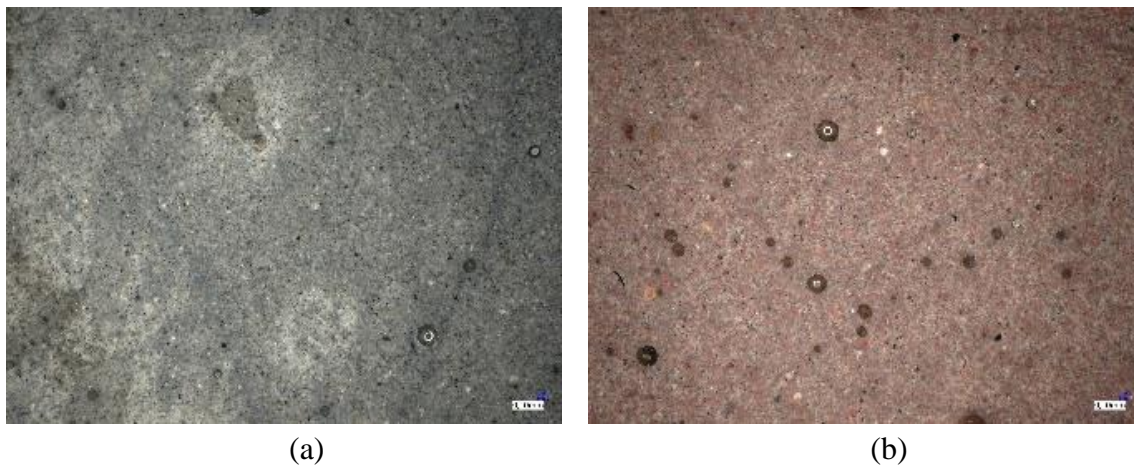
Analiza XRD pozwala również zauważyć fazy odpowiadające nieprzereagowanym ziarnom cementu. Dodatkowo pojawiają się piki charakterystyczne dla zawartego w popiele SSA kwarcu, który nie uległ hydratacji, co potwierdza jego niską reaktywność pucolanową. Zaobserwować można również ślady węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), co świadczyć może o postępującej karbonatacji zaczynu po 28 dniach hydratacji. Pomimo znacznej ilości  $\text{P}_2\text{O}_5$  w składzie popiołu lotnego, nie wykryto krystalicznych form hydratów zawierających jony fosforanowe. Rentgenogram zaczynu CEM I+SSA30 przedstawiono na Rys. 7.28.



Rys. 7.28 Rentgenogram zaczynu CEM I+SSA30

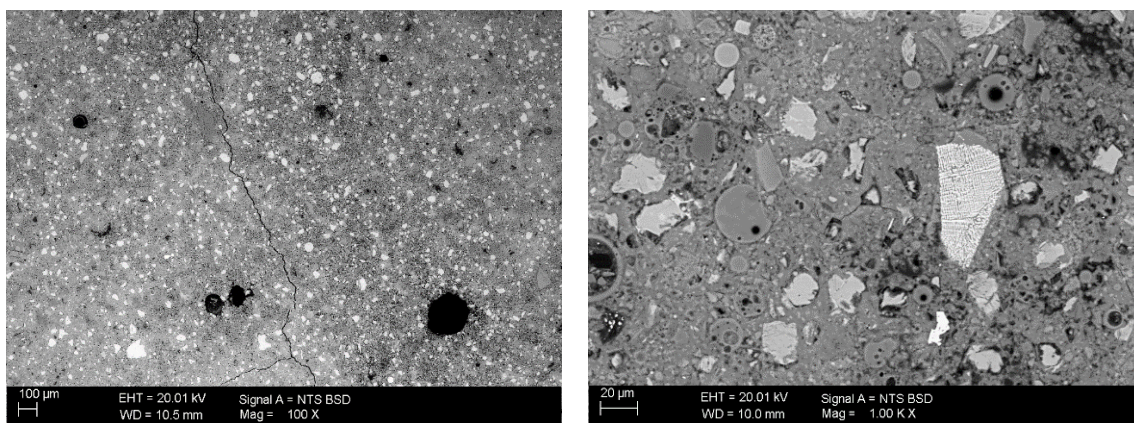
## Cement CEM II/B-V 42,5 R

W drugiej kolejności poddano analizie zaczyny cementowe wykonane z udziałem cementu popiołowego CEM II. Obraz zglądów spoiwa referencyjnego oraz spoiwa CEM II+SSA30 przedstawiono na Rys. 7.29.



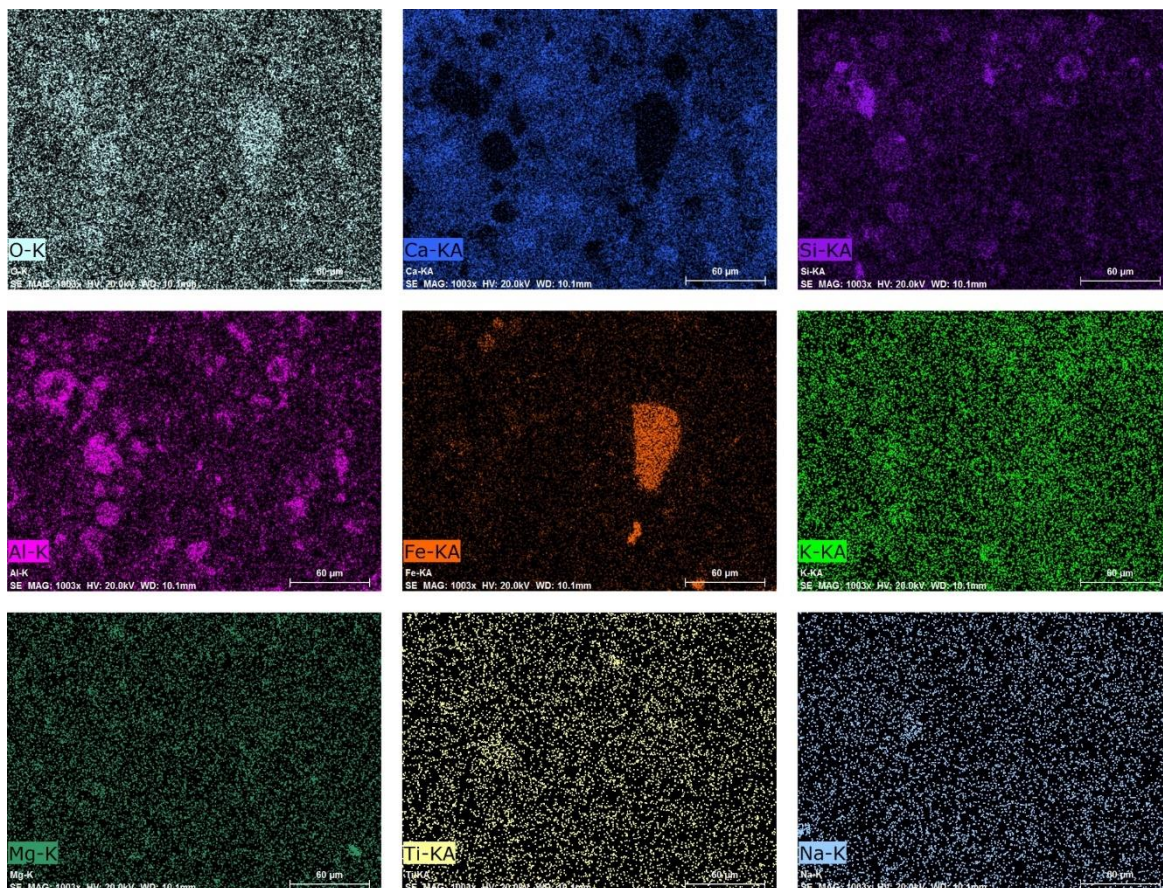
Rys. 7.29 Zgląd zaczynu referencyjnego CEM II (a) oraz CEM II+SSA30 (b), pow. 30x

Wyniki obserwacji wraz z analizą EDS zaczynu referencyjnego przedstawiono na rysunkach (Rys. 7.30 - Rys. 7.32).

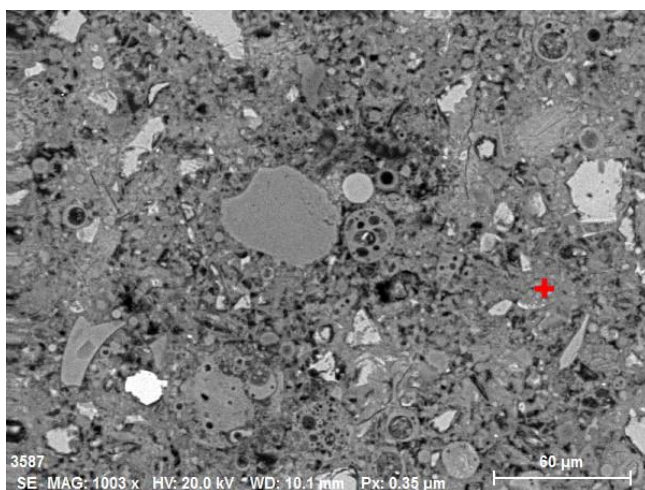


Rys. 7.30 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu referencyjnego CEM II, od lewej pow. 100x, 1000x





Rys. 7.31 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zgładzie zaczynu referencyjnego CEM II, pow. 1000x



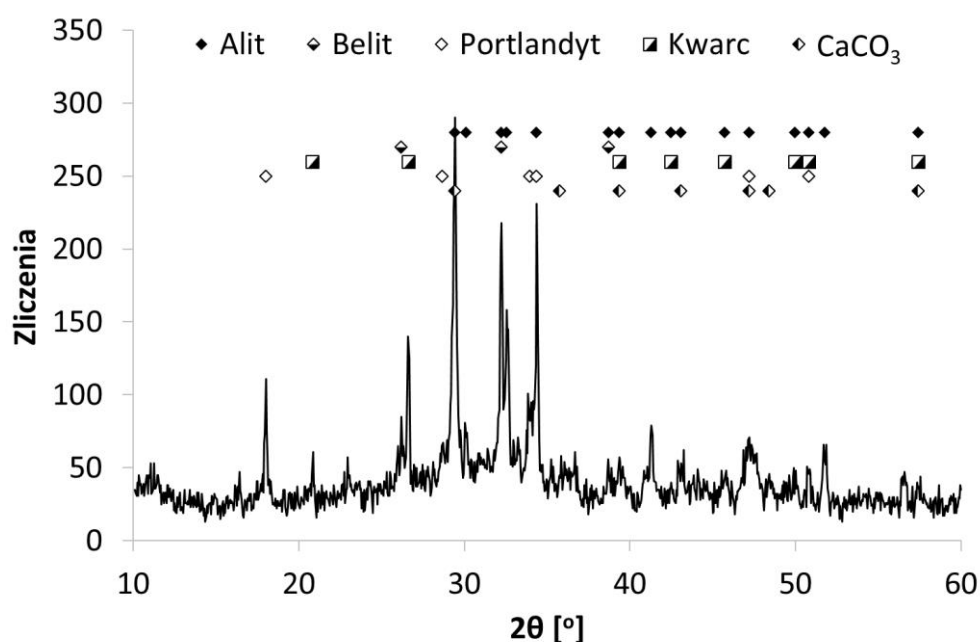
Pierwiastek	Udział masowy	Udział atomowy
[-]	[%]	[%]
Tlen	47,69	66,88
Wapno	33,08	18,52
Krzem	9,59	7,66
Glin	4,97	4,13
Żelazo	1,60	0,64
Siarka	1,16	0,81
Potas	0,81	0,46
Magnez	0,57	0,53
Tytan	0,29	0,14
Sód	0,24	0,24

Rys. 7.32 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu referencyjnego, pow. 1000x

Zaczyn referencyjny wytworzony z cementu CEM II charakteryzuje się zwartą i jednorodną w obserwowanych mikroobszarach strukturą. Zaobserwowano pojedyncze rysy i niewielkie pory powietrzne (Rys. 7.30). Tak samo jak w przypadku cementu CEM I wykazano obecność licznych nieprzereagowanych ziaren cementu tj. głównie krzemianów wapnia (jasne ziarna widoczne na obrazach SEM). Punktowa analiza składu chemicznego

spoiwa wykonana metodą EDS w miejscu reprezentatywnym wskazuje na bardzo wysoką zawartość wapnia, jednak nieco niższą niż w przypadku zaczynu z CEM I. Wynika to ze znaczącej obecności dodatku pucolanowego, w wyniku którego pewna część jonów wapniowych została skonsumowana przez pucolanę i zamieniona na fazę uwodnionych krzemianów wapniowych. Widoczne są także liczne sfery glinokrzemianowe pochodzące z popiołu lotnego obecnego w cemencie (Rys. 7.32)

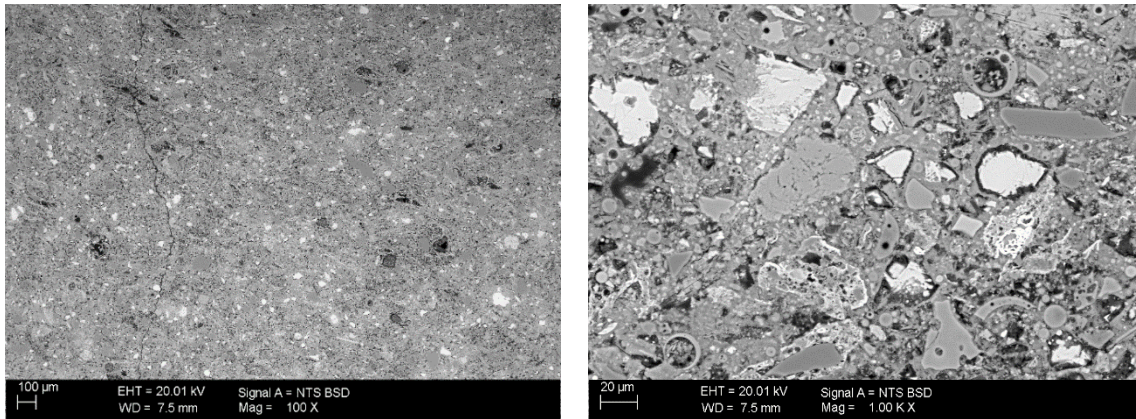
Nieprzereagowane ziarna cementu widoczne są również na rentgenogramie zaczynu referencyjnego (Rys. 7.33). Stanowią one główne piki widoczne na wykresie odpowiadające fazom alitu i belitu. W odniesieniu do zaczynu referencyjnego wytworzonego z CEM I obserwuje się osłabienie intensywności pików przypisanych do portlandytu oraz obecność pików świadczących o obecności kwarcu. Obraz ten można przypisać obecności krzemionkowego popiołu lotnego w spoiwie CEM II o potwierdzonych właściwościach pucolanowych. Ponadto, po 28 dniach dojrzewania w badanym spoiwie obecne są ślady postępu procesu karbonatyzacji.



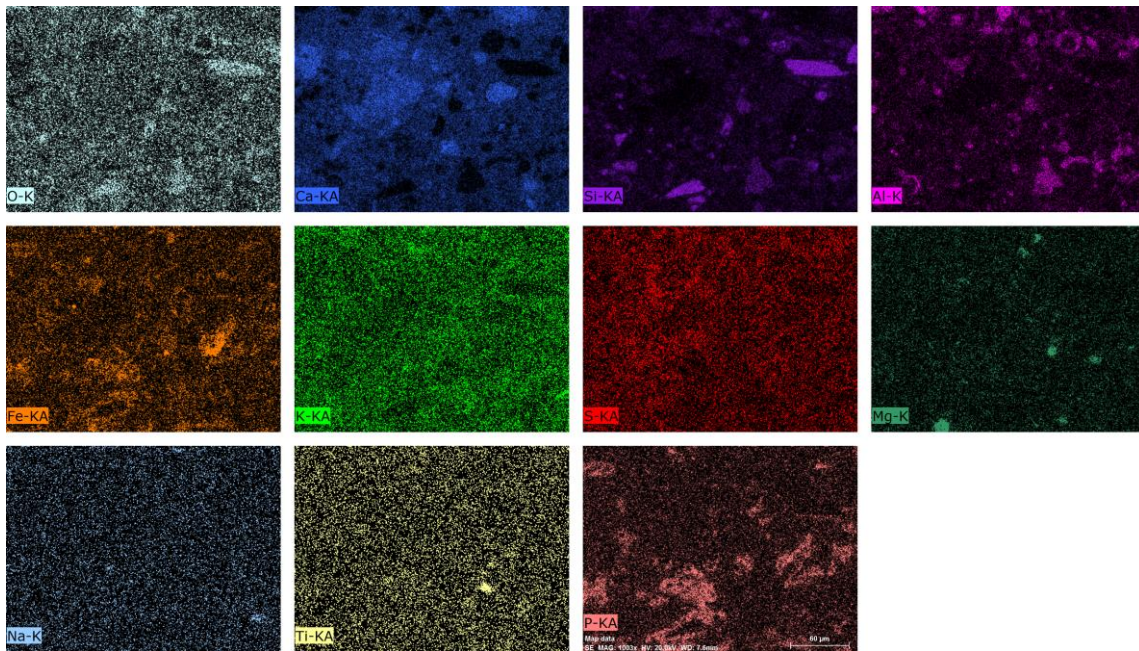
Rys. 7.33 Rentgenogram zaczynu referencyjnego CEM II



Wyniki obserwacji SEM zaczynu CEM II+SSA30 zostały zaprezentowane na rysunkach (Rys. 7.34 – Rys. 7.36)

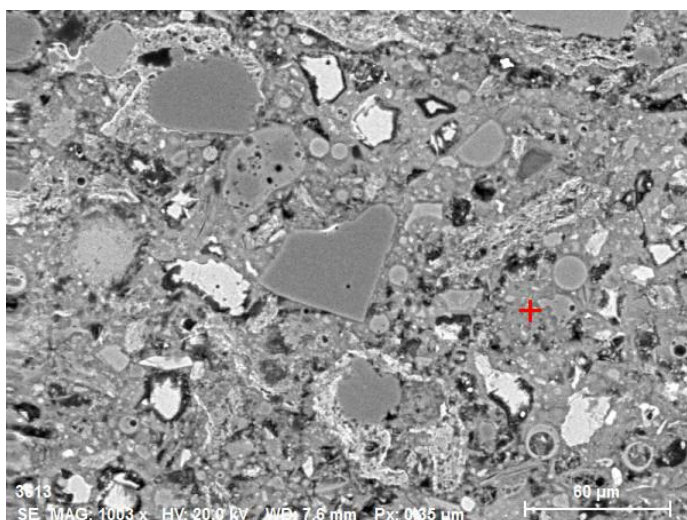


Rys. 7.34 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu CEM II+SSA30, od lewej pow. 100x, 1000x



Rys. 7.35 26 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zgładzie zaczynu CEM II+SSA30, pow. 1000x



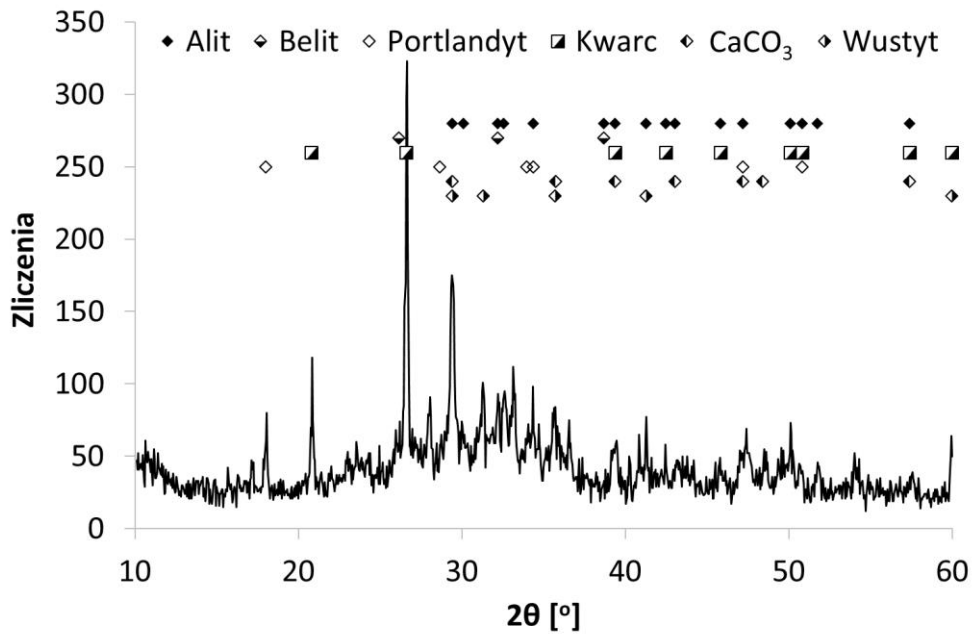


Pierwiastek	Udział masowy	Udział atomowy
[-]	[%]	[%]
Tlen	45,00	63,98
Wapno	28,35	16,09
Krzem	11,55	9,35
Glin	6,02	5,07
Żelazo	3,41	1,39
Potas	1,79	1,04
Fosfor	1,20	0,88
Siarka	0,72	0,51
Magnez	0,80	0,75
Sód	0,71	0,7
Tytan	0,32	0,15
Chlor	0,12	0,08

Rys. 7.36 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu CEM II+SSA30, pow. 1000x - skład pierwiastkowy z hydratyzowanego spoiwa w masie

Mikrostruktura zaczynu oznaczonego jako CEM II+SSA30 jest jednorodna i zwarta w obserwowanych mikroobszarach jak w przypadku wcześniej analizowanych spoiw. Stwardniałe spoiwo charakteryzuje się niewielką ilością porów i drobnymi rysami (Rys. 7.34). Widoczne są bardzo drobne ziarna kwarcu, nieprzereagowane ziarna cementu oraz nieregularne ziarna fosforanowe, często o wydłużonym kształcie. Te ostatnie podobnie jak w przypadku zaczynu CEM I z udziałem 30% SSA wydają się być często wypełnione uwodnionymi krzemianami wapniowymi, tworząc jednorodną matrycę spoiwową. Dodatkowo ziarna fosforanowe ze względu na swoją wydłużoną formę, stanowią otoczkę drobnych ziaren kwarcowych (Rys. 2.39). Dodatkowo z uwagi na skład mineralogiczny cementu CEM II widoczne są liczne okrągłe ziarna popiołu krzemionkowego. Skład spoiwa oznaczony metodą EDS wskazuje na obniżoną zawartość  $Ca^{2+}$  w spoiwie w porównaniu do zaczynu referencyjnego ( $Ca/Si \approx 1,7$ ), jednocześnie charakteryzuje się nieznaczną zawartością fosforanów.

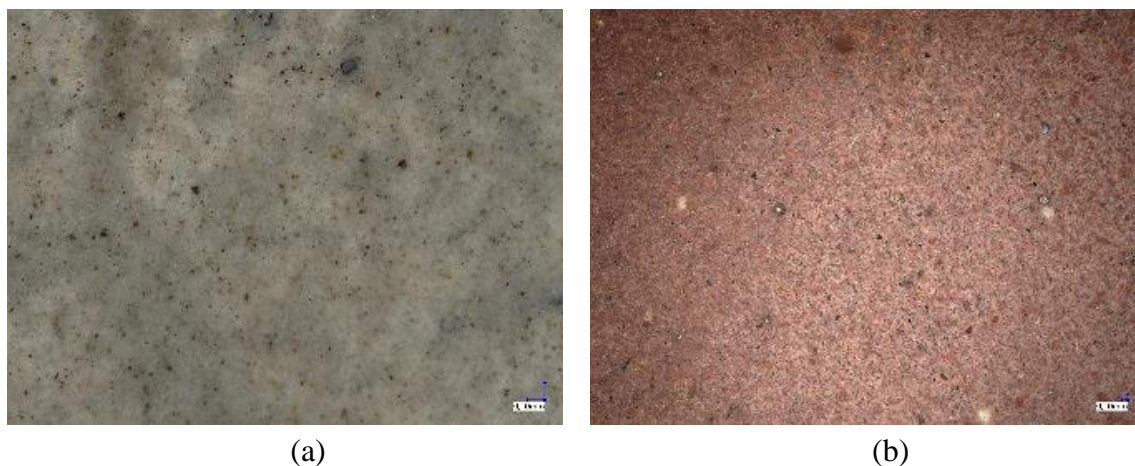
Analiza składu fazowego otrzymanego spoiwa z udziałem 30% SSA różni się od prezentowanych wyżej wyników. Okazuje się, że dodatek popiołu SSA do cementu CEM II, oprócz obecności drobnych ziaren kwarcowych potwierdzonych w obserwacjach SEM, spowodował wprowadzenie do struktury spoiwa krystalicznych form tlenków żelaza. O ile w samym popiele SSA w badaniach XRD oznaczono obecność hematytu, o tyle rentgenogram zaczynu cementowego (Rys. 7.37) potwierdza występowanie kryształów wustytu. Podobnie jak w przypadku zaczynu wytworzonego z CEM I oraz popiołu SSA nie wykryto krystalicznych form hydratów zawierających jony fosforanowe.



Rys. 7.37 Rentgenogram zaczynu CEM II+SSA30

**Cement CEM III/A 42,5 N**

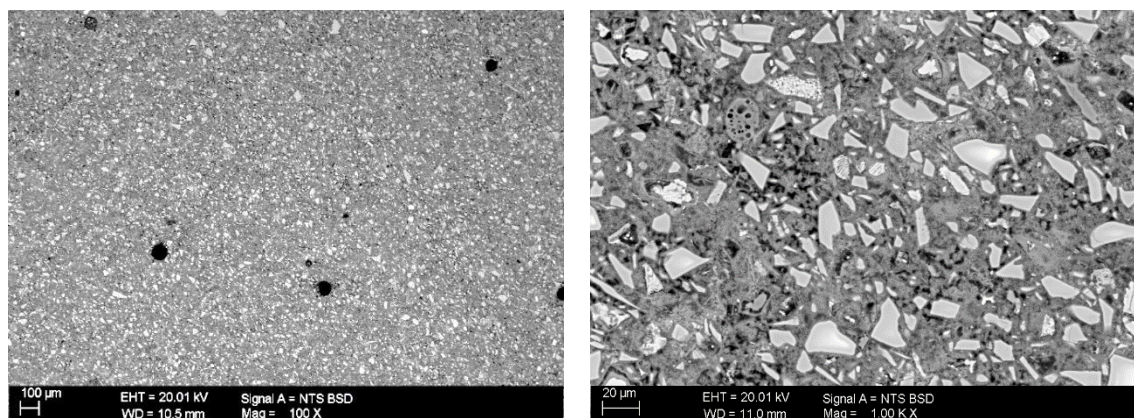
W trzeciej kolejności wykonano analizę mikrostrukturalną zaczynów wykonanych z cementu żużlowego CEM III. Próbki zgładów spoiwa referencyjnego oraz spoiwa CEM III+SSA30 przedstawiono na rysunku (Rys. 7.38)



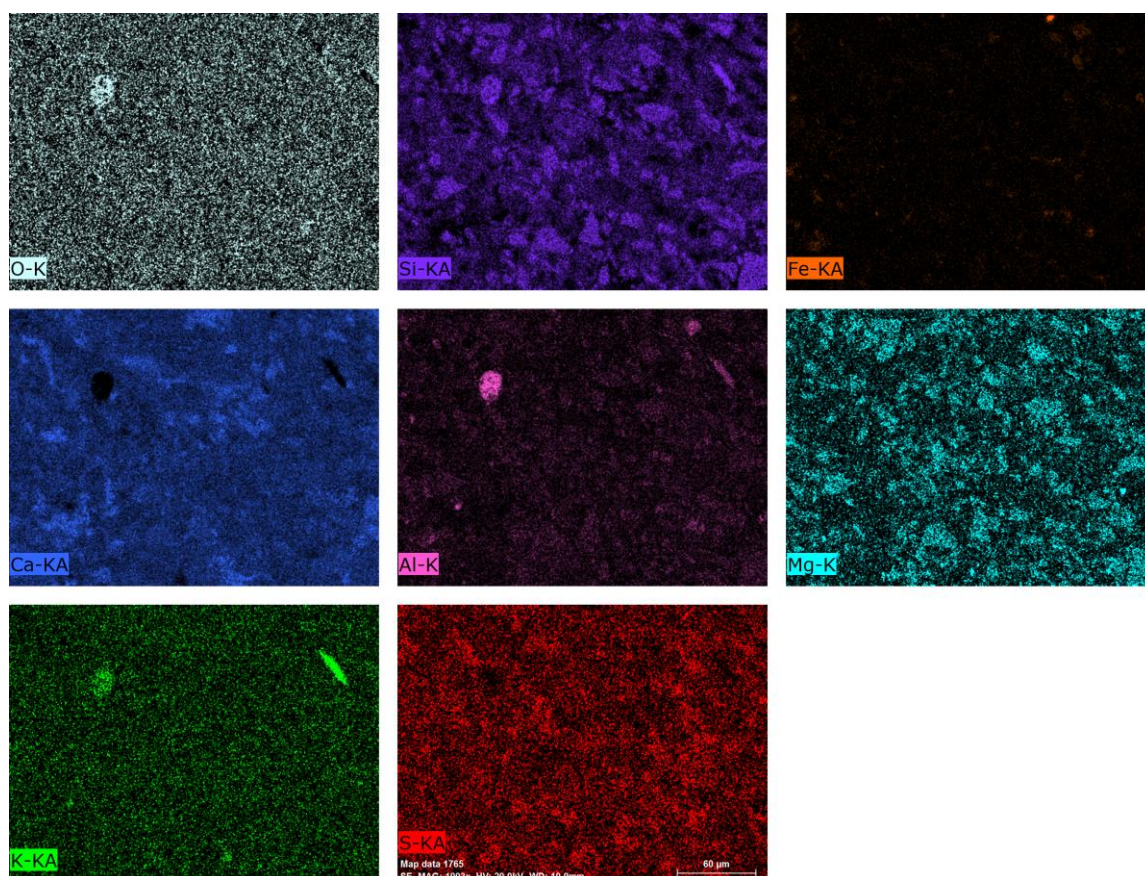
Rys. 7.38 Zgląd zaczynu referencyjnego CEM III (a) oraz CEM III+SSA30 (b), pow. 30x



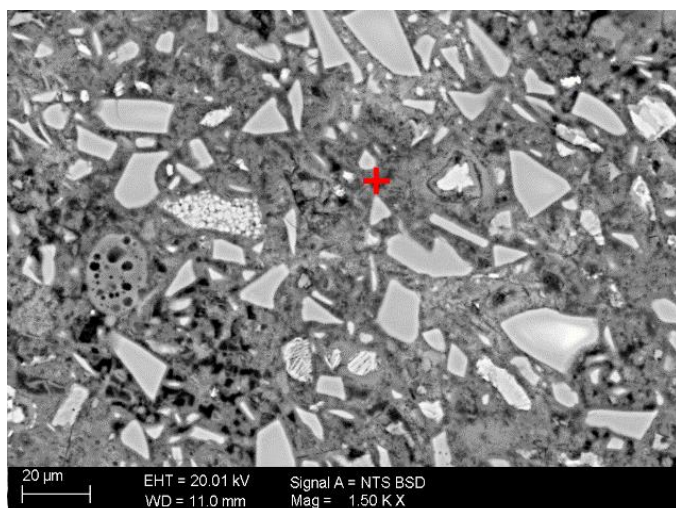
Wyniki obserwacji wraz z analizą EDS zaczynu referencyjnego przedstawiono na rysunkach Rys. 7.39 – Rys. 7.41.



Rys. 7.39 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu referencyjnego, od lewej pow. 100x, 1000x



Rys. 7.40 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zgładzie zaczynu referencyjnego, pow. 1000x



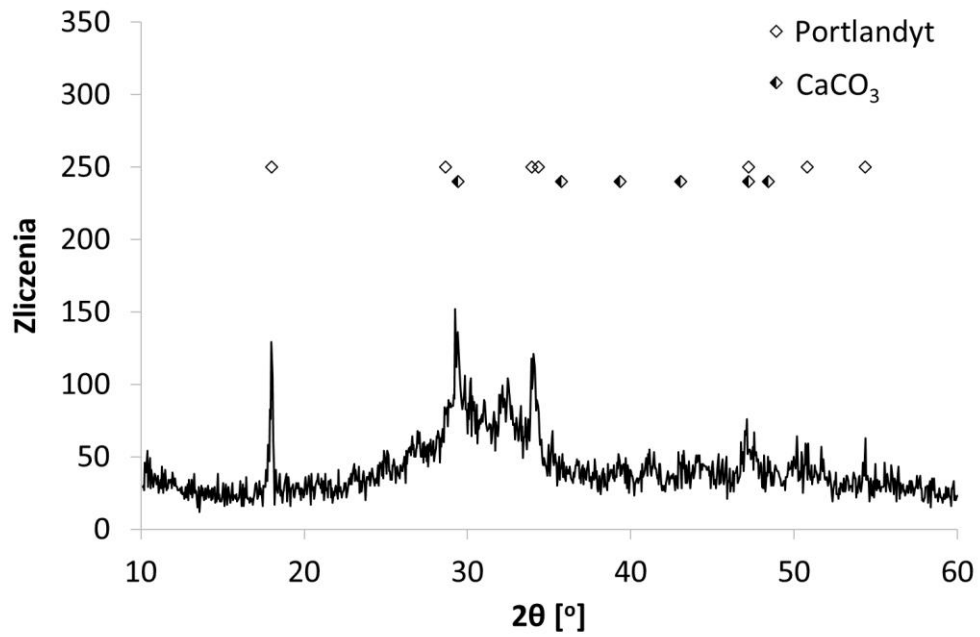
Pierwiastek	Udział masowy	Udział atomowy
[-]	[%]	
Tlen	50,26	68,1
Wapno	26,64	14,41
Krzem	15,01	11,59
Glin	3,52	2,83
Siarka	1,76	1,19
Magnez	1,04	0,93
Potas	0,51	0,28
Sód	0,33	0,31
Żelazo	0,92	0,36

Rys. 7.41 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu referencyjnego, pow. 1500x

Zaczyn referencyjny wytworzony z cementu CEM III, tak jak wszystkie wcześniejsze spoiwa referencyjne, charakteryzuje się zwartą i jednorodną mikrostrukturą. Zaobserwowano pojedyncze rysy i nieliczne okrągłe pory powietrzne. Stwierdzono obecność nieprzereagowanych ziaren cementu (żuźła) w zdecydowanie większej ilości w odniesieniu do ziaren cementu w zaczynach wytworzonych odpowiednio z CEM I oraz CEM II. Zaobserwowano ponadto więcej faz siarczanowych niż w pozostałych zaczynach wytworzonych z CEM I i CEM II. Analiza składu chemicznego spoiwa wykonana metodą EDS w miejscu reprezentatywnym wykazała najniższy stosunek Ca/Si spośród wszystkich spoiw referencyjnych na poziomie około 1,2.

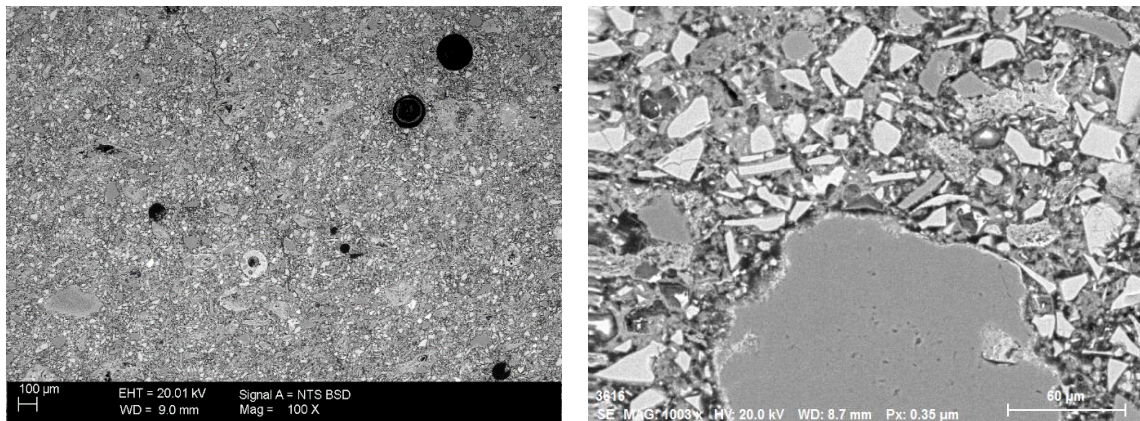
Spoiwo wytworzone z cementu żuźlowego wykazuje najbardziej amorficzny charakter. Trudno jest zaobserwować krystaliczne formy faz występujących w cemencie CEM III po jego 28 dniowej hydratacji. Obserwowana w mikroskopie skaningowym mikrostruktura referencyjnego zaczynu potwierdza liczną obecność reliktyw ziaren cementu, która składa się głównie z amorficznego, nieprzereagowanego żuźła wielkopieczowego. Pozostałości ziaren klinkieru w referencyjnym zaczynie w badaniach XRD nie stwierdzono. Jedyne wyraźnie wykrystalizowane formy pojawiają się w wyniku hydratacji spoiwa (krystalizacja  $\text{Ca(OH)}_2$ ) oraz jego karbonatyzacji ( $\text{CaCO}_3$ ).



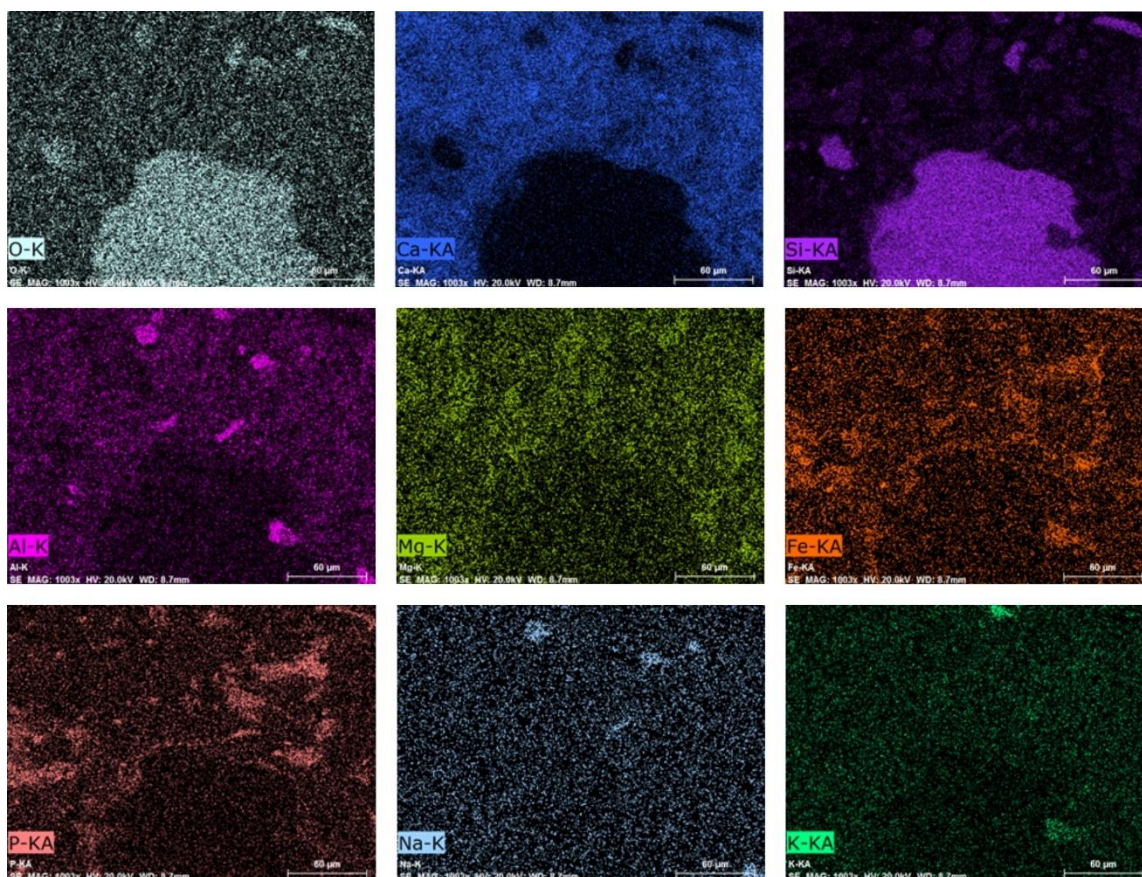


Rys. 7.42 Rentgenogram zaczynu referencyjnego CEM III

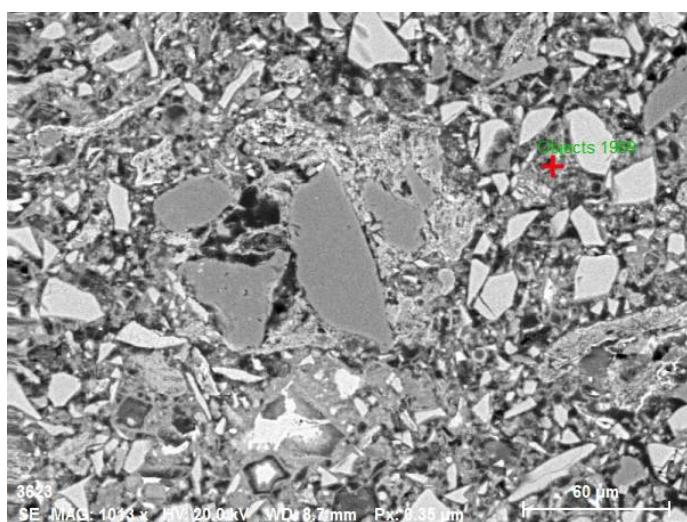
Wyniki obserwacji wraz z analizą EDS zaczynu wykonanego z cementu CEM III oraz popiołu powstałego z wyniku spalania osadu ściekowego przedstawiono na rysunkach (Rys. 7.43 - Rys. 7.45)



Rys. 7.43 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu CEM III+SSA30, od lewej pow. 100x, 1000x



Rys. 7.44 Rozkład powierzchniowy pierwiastków zaczynu SSA 30, pow. 1000x



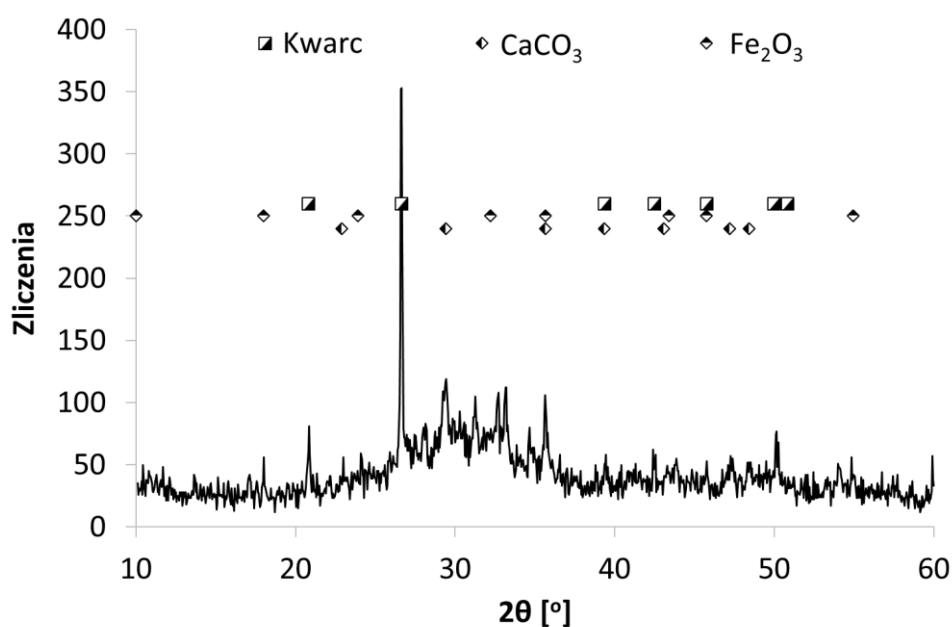
Pierwiastek	Udział masowy	Udział atomowy
[-]	[%]	[%]
Tlen	49,93	69,15
Wapno	32,47	17,95
Krzem	7,33	5,78
Glin	2,77	2,28
Magnez	1,89	1,72
Żelazo	2,52	1,00
Siarka	0,95	0,66
Fosfor	0,75	0,53
Sód	0,28	0,27
Potas	0,68	0,38
Chlor	0,44	0,28

Rys. 7.45 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu CEM III+SSA30, pow. 1000x

Mikrostruktura zaczynu CEM III+SSA30 jest jednorodna i zwarta w obserwowanych mikroobszarach (Rys. 7.43). Charakteryzuje się niewielką ilością porów o zróżnicowanej średnicy i obecnością drobnych rys przebiegających głównie w stwardniałym spoiwie. Widoczne są bardzo drobne ziarna kwarcu, nieprzereagowane ziarna cementu oraz

nieregularne ziarna fosforanowe. Podobnie jak w przypadku analogicznych zaczynów wytworzonych z CEM I i CEM II ziarna fosforanowe wydają się być otulone produktami hydratacji spoiwa, tworząc ciągłą wzajemnie przerastającą się fazę. Jednakże mapping wykazuje odmienność składu spoiwa i ziaren fosforanowych (Rys. 7.44). Ponadto ziarna fosforanowe ze względu na swoją wydłużoną formę często otaczają drobne ziarna kwarcowe (Rys. 7.43 Rys. 7.44). Strefa stykowa spoiwo-ziarno kwarcowe jest szczelna i zwarta. Skład chemiczny spoiwa wykonany metodą EDS potwierdza podwyższoną zawartość fosforanów, jednak w tym przypadku nie zaobserwowano obniżenia proporcji Ca/Si w wyniku obecności popiołu SSA w spoiwie.

W skład krystalicznych faz zaczynu zawierającego popiół SSA wchodzi:  $\beta$ -kwarc – pochodzący z dodatku, kalcyt – pojawiający się w wyniku postępu karbonatyzacji spoiwa oraz hematyt wprowadzony wraz z dodatkiem popiołu SSA. Podobnie jak w poprzednich przypadkach cementów CEM I i CEM II, nie wykryto krystalicznych form hydratów zawierających jony fosforanowe.



Rys. 7.46 Rentgenogram zaczynu CEM III+SSA30



## 7.4 ETAP III – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW CEMENTOWYCH Z UDZIAŁEM POIOŁU SSA

### 7.4.1 Skład i właściwości mieszanek zapraw cementowych

Normowy skład zapraw modyfikowany był zmiennym udziałem popiołu SSA jako częściowego zamiennika cementu w zaprawie. Wykonane pilotażowe badania na zaczynach dotyczące określenia wody właściwej i czasów wiązania, pozwoliły ustalić maksymalny z tych względów udział dodatków w zaprawach cementowych na poziomie 40%. Na tej podstawie przyjęto stosowanie tej samej ilości dodatku SSA w zaprawach cementowych, który zmieniał się od 0 do maksimum ze zmiennością co 10%. Z uwagi na dużą wodożądność popiołu SSA wykazaną podczas wyznaczania wody właściwej, w celu uzyskania podobnych konsystencji zapraw przy każdej ilości dodawanego do cementu popiołu SSA dodano do ich składu następujące domieszki chemiczne: plastyfikator – BASF Pozzolit 18BVC oraz superplastyfikator – BASF Rheobuilt 1021, których szczegółową charakterystykę przedstawiono w rozdziale 5.6. Zgodnie z oczekiwaniami obecność popiołu SSA intensywnie ograniczała rozptył badanych mieszanek. Już przy 10% zastąpieniu cementu popiołem SSA niezbędne było zastosowanie plastyfikatora w ilości 1% m.s. w każdym przypadku stosowanego cementu. Zwiększanie ilości popiołu SSA wymagało stosowania dodatkowej porcji superplastyfikatora w ilości średnio 0,5 oraz 2% m.s. przy odpowiednio 20 i 30% udziale popiołu SSA. Natomiast przy 40% SSA, pomimo zastosowania maksymalnych dopuszczalnych przez producenta ilości plastyfikatora i superplastyfikatora, we wszystkich rodzajach cementów nie było możliwe uzyskanie pożądanej konsystencji mieszanek. Wyjątek stanowi cement popiołowy CEM II B-V 42,5 R, w którym zawarte kuliste ziarna popiołu sprzyjają upłynnieniu zaczynu. Typowy rozptył zapraw z udziałem cementu CEM I 42,5 R przedstawia Tabela 7.17, natomiast składy zapraw prezentuje Tabela 7.18.

Tabela 7.17 Rozptył zapraw wykonanych z cementu CEM I z różnym udziałem dodatku SSA





SSA10	SSA20	SSA30	SSA40
			
16,50 mm	15,75 mm	15,00 mm	brak urabialności



Tabela 7.18 Zestawienie składów zapraw cementowych wraz z ich rozplywem

<b>Zestawienie składów zapraw wykonanych z cementu CEM I zawierających SSA</b>								
<b>Oznaczenie</b>	<b>Piasek</b>	<b>Cement</b>	<b>Woda</b>	<b>Dodatek</b>	<b>Plastyfikator</b>	<b>Superplastyfikator</b>	<b>w/s</b>	<b>Rozplyw</b>
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]	[cm]
REF		450		0	-	-		16,75
SSA10		405		45		-		16,50
SSA20	1350	360	225	90	4,50 (1% m.s.)	2,25 (0,5% m.s.)	0,5	15,75
SSA30		315		135		9,00 (2% m.s.)		15,00
SSA40		270		180		10,3 (2,3% m.s.)		brak urabialności
<b>Zestawienie składów zapraw wykonanych z cementu CEM II zawierających SSA</b>								
<b>Oznaczenie</b>	<b>Piasek</b>	<b>Cement</b>	<b>Woda</b>	<b>Dodatek</b>	<b>Plastyfikator</b>	<b>Superplastyfikator</b>	<b>w/s</b>	<b>Rozplyw</b>
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]	[cm]
REF		450		0	-	-		16,00
SSA10		405		45	-	-		14,00
SSA20	1350	360	225	90		-	0,5	15,00
SSA30		315		135	4,50 (1% m.s.)	4,5 (1% m.s.)		15,50
SSA40		270		180		10,3 (2,3% m.s.)		12,75
<b>Zestawienie składów zapraw wykonanych z cementu CEM III zawierających SSA</b>								
<b>Oznaczenie</b>	<b>Piasek</b>	<b>Cement</b>	<b>Woda</b>	<b>Dodatek</b>	<b>Plastyfikator</b>	<b>Superplastyfikator</b>	<b>w/s</b>	<b>Rozplyw</b>
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]	[cm]
REF	1350	450	225	0	-	-	0,5	12,25
SSA10		405		45		-		19,50
SSA20	1350	360	225	90	4,5 (1% m.s.)	-	0,5	15,25
SSA30		315		135		6,75 (1,5% m.s.)		16,75
SSA40		270		180		10,3 (2,3% m.s.)		brak urabialności

#### 7.4.2 Wytrzymałość na ściskanie

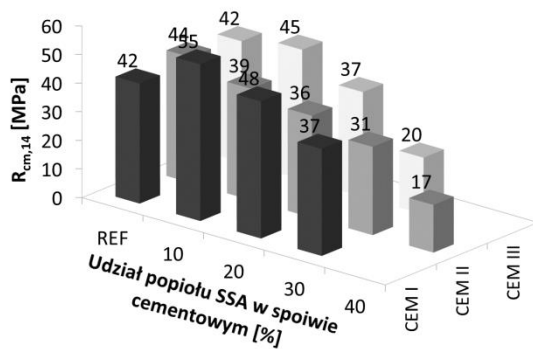
Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zapraw cementowych badano po 14, 28 i 90 dniach dojrzewania. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach (Rys. 7.47 – Rys. 7.52). Dodatkowo w tabelach (Tabela 7.19 – Tabela 7.21) zebrano wartości wytrzymałości na ściskanie zapraw wraz z odchyleniami standardowymi i współczynnikami zmienności w celu zobrazowania jednorodności uzyskanych wyników.

Względem każdego rodzaju cementu do najważniejszych obserwacji można zaliczyć fakt, że niezależnie od ilości podstawionego cementu przez dodatek SSA wraz z wydłużającym się okresem dojrzewania nie zaobserwowano spadku wytrzymałości, a wręcz jej umiarkowany przyrost do 90 dni.

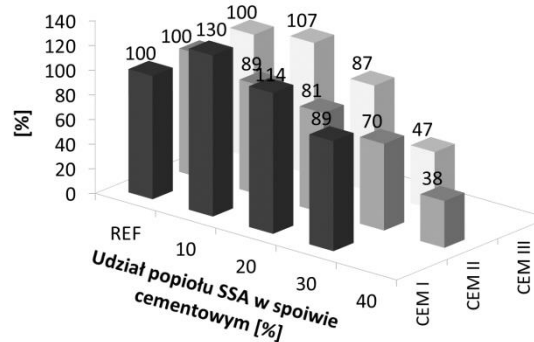
W przypadku cementu CEM I można stwierdzić, że obecność 10% SSA w spoiwie przynosi pozytywne skutki obserwowane jako przyrost wytrzymałości na ściskanie. W zależności od czasu dojrzewania przyrost ten wyniósł 30, 6 i 9% względem zapraw referencyjnych (bez dodatku) odpowiednio po 14, 28 i 90 dniach dojrzewania. Efekt ten może wynikać z lokalnego obniżenia w/s przez akumulowanie wody w porowatych ziarnach SSA.

W przypadku cementu CEM II udział popiołu SSA w żaden sposób nie wpływa na właściwości zapraw cementowych niezależnie od ilości zamienionego cementu. Notujemy powolny i konsekwentny spadek tej wartości wraz ze wzrostem udziału SSA. Redukcja wytrzymałości na ściskanie przy 40% udziale SSA do 51% po 28 dniach dojrzewania względem wytrzymałości referencyjnej pozwoliła wykluczyć takie spoiwo w dalszych badaniach betonów cementowych.

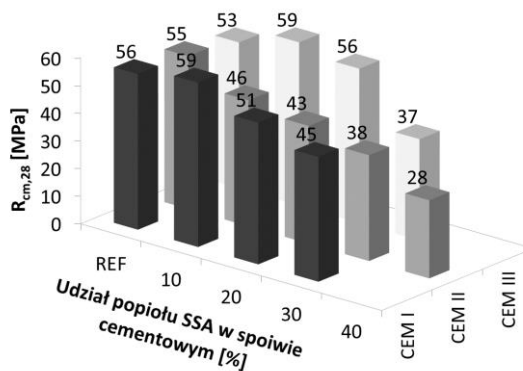
W przypadku stosowania cementu CEM III obserwowany jest najkorzystniejszy efekt współpracy żużla z SSA. O ile w początkowej fazie dojrzewania zaprawy tj. po 14 dniach, widoczna jest znacząca redukcja wytrzymałości do poziomu 47% wartości referencyjnej przy 30% udziale SSA, to po dłuższym 90-cio dniowym okresie zaobserwowano, że niezależnie od ilości zastępującego cement dodatku wytrzymałość na ściskanie przekraczała wartość referencyjną. Ponadto, podobnie jak w przypadku cementu CEM I, stosowanie 10% SSA najintensywniej zwiększa wytrzymałość na ściskanie. Wraz z wydłużającym się okresem dojrzewania wzrost tej cechy coraz bardziej się uwydatnia. Po 14, 28 i 90 dniach wytrzymałość na ściskanie była większa o odpowiednio 7, 12 i 41% względem zaprawy referencyjnej.



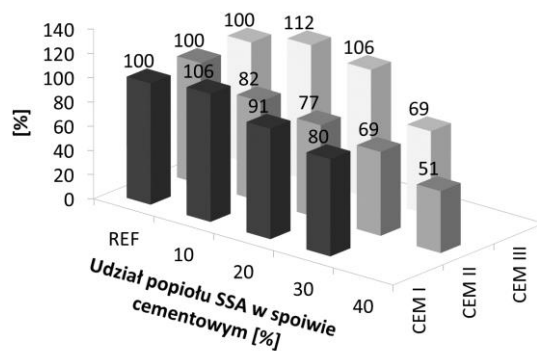
Rys. 7.47 Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 14 dniach hydratacji



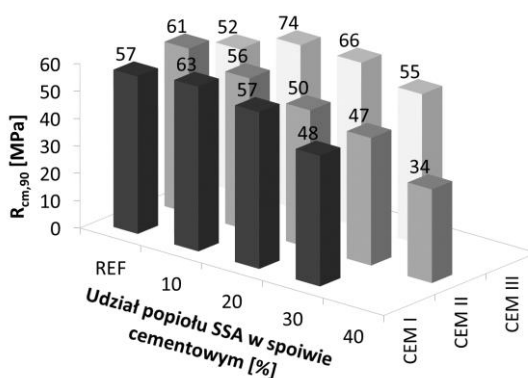
Rys. 7.48 Względna wytrzymałość na ściskanie zapraw po 14 dniach hydratacji



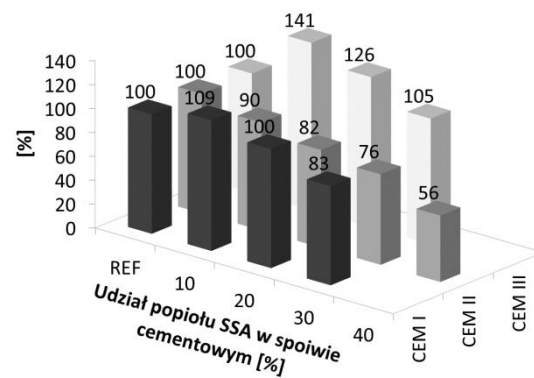
Rys. 7.49 Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach hydratacji



Rys. 7.50 Względna wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach hydratacji



Rys. 7.51 Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 90 dniach hydratacji



Rys. 7.52 Względna wytrzymałość na ściskanie zapraw po 90 dniach hydratacji

Tabela 7.19 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM I 42,5 R bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA po różnym czasie dojrzewania (wartość średnia  $R_{cm}$ , odchylenie standardowe  $S_c$ , współczynnik zmienności  $v_c$ )

Oznaczenie	Czas dojrzewania	$R_{cm}$	$S_c$	$v_c$
	[dni]	[MPa]	[MPa]	[%]
REF	14	41,9	1,7	4,1%
	28	56,3	1,5	2,6%
	90	57,4	1,9	3,4%
SSA10	14	54,7	1,7	3,2%
	28	59,4	0,9	1,5%
	90	62,8	0,7	1,1%
SSA20	14	47,8	0,7	1,4%
	28	51,2	2,6	4,2%
	90	57,1	1,5	2,5%
SSA30	14	37,3	0,7	2,0%
	28	45,1	0,4	0,8%
	90	47,6	1,5	3,1%

Tabela 7.20 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM II B/V 42,5 R bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA po różnym czasie dojrzewania (wartość średnia  $R_{cm}$ , odchylenie standardowe  $S_c$ , współczynnik zmienności  $v_c$ )

Oznaczenie	Czas dojrzewania	$R_{cm}$	$S_c$	$v_c$
	[dni]	[MPa]	[MPa]	[%]
REF	14	43,8	1,0	2,4%
	28	55,3	2,3	4,2%
	90	61,5	1,6	2,7%
SSA10	14	38,9	0,4	1,1%
	28	45,6	0,9	2,1%
	90	55,5	1,7	3,2%
SSA20	14	35,6	0,5	1,3%
	28	42,6	2,4	4,7%
	90	50,2	1,4	2,8%
SSA30	14	30,8	1,0	3,2%
	28	38,3	1,0	2,5%
	90	46,5	0,7	1,6%

Tabela 7.21 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM III/A 42,5 N bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA po różnym czasie dojrzewania (wartość średnia  $R_{cm}$ , odchylenie standardowe  $S_c$ , współczynnik zmienności  $v_c$ )

Oznaczenie	Czas dojrzewania	$R_{cm}$	$S_c$	$v_c$
	[dni]	[MPa]	[MPa]	[%]
REF	14	42,2	1,0	2,5%
	28	52,8	2,9	4,5%
	90	52,2	2,0	3,8%
SSA10	14	45,3	0,9	2,0%
	28	55,8	1,3	2,3%
	90	73,6	2,0	2,8%
SSA20	14	36,6	0,9	2,4%
	28	55,8	1,3	2,3%
	90	65,7	2,0	3,0%
SSA30	14	19,8	0,5	2,6%
	28	36,6	1,2	3,2%
	90	54,9	1,3	2,4%

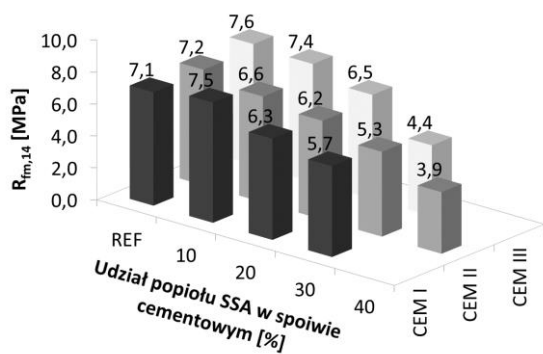
Wszystkie serie uzyskanych wyników charakteryzowały się niskim współczynnikiem zmienności, a więc dużą jednorodnością.

### 7.4.3 Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu

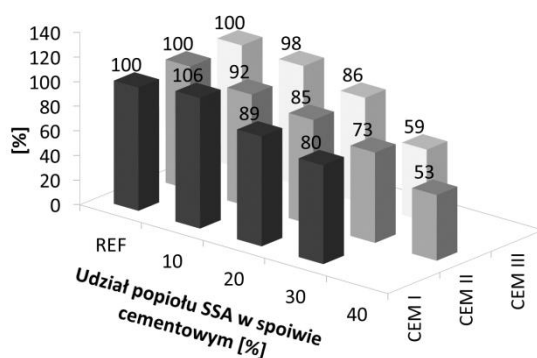
Rezultaty badań wytrzymałości na zginanie przedstawiono na Rys. 7.53 – Rys. 7.58. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, niezależnie od udziału SSA we wszystkich rodzajach spoiw, wraz z wydłużającym się okresem dojrzewania nie zaobserwowano spadku wytrzymałości, a wręcz jej umiarkowany przyrost do 90 dni. Już po 14 dniach hydratacji w przypadku 10% udziału popiołu SSA notujemy pozytywny wpływ tego dodatku. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zapraw z cementu CEM I przewyższa wartość referencyjną o 6%. Z kolei w przypadku cementów CEM II oraz CEM III wartość wytrzymałości jest niewiele mniejsza od wartości referencyjnej i wynosi odpowiednio 92 oraz 98%. Po 28 dniach dojrzewania przy 10-cio procentowym udziale SSA wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu nadal oscyluje wokół wartości referencyjnych niezależnie od rodzaju cementu. Dopiero po 90 dniach najwyraźniej uwydatnia się pozytywny wpływ dodatku SSA na omawianą cechę, przy czym intensywność ta zasadniczo zróżnicowana jest pod względem rozważanego spoiwa. O ile w przypadku CEM I przyrost ten jest niewielki i wynosi zaledwie 4%, o tyle przy CEM II już 17%, natomiast w spoiwie CEM III jest on najwyższy i osiągnął wartość aż 53%.

Co również warte podkreślenia, to fakt, że po dłuższym, 90-cio dniowym okresie dojrzewania obecność SSA w składzie spoiw niezależnie od rodzaju spoiwa i ilości dodatku spowodował dalszy wzrost wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Wyjątek stanowi jedynie przypadek spoiwa CEM I+SSA30, gdzie odnotowano 8% spadek wytrzymałości względem materiału referencyjnego. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie rezultat 40 procentowego zastąpienia CEM II popiołem SSA był na tyle niski, że

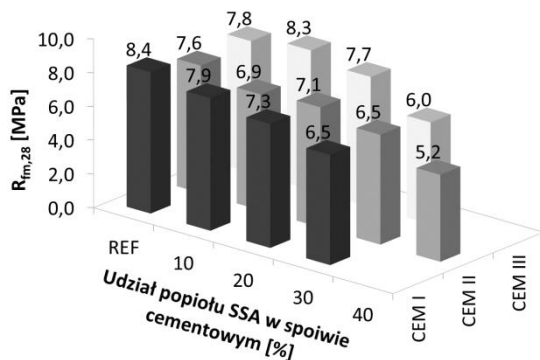
pozwoił umocnić decyzję autora o wyeliminowaniu tego spoiwa z dalszych badań na kolejnym etapie projektowania i wykonywania mieszanek betonowych.



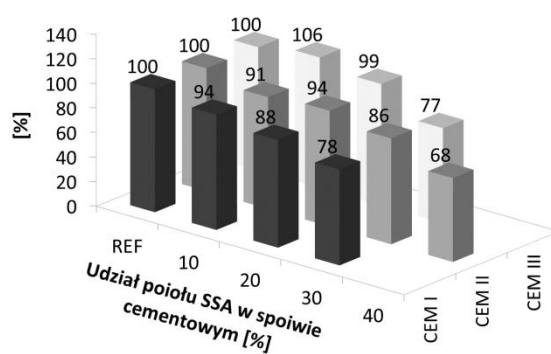
Rys. 7.53 Wytrzymałość na zginanie zapraw po 14 dniach hydratacji



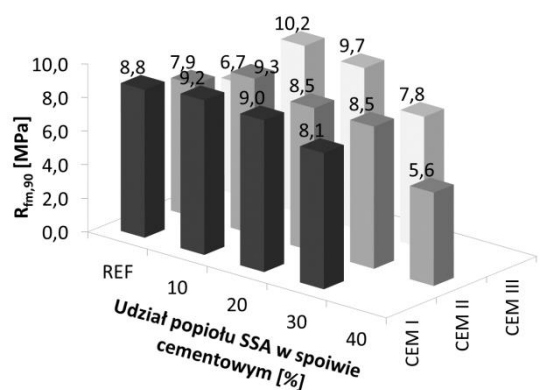
Rys. 7.54 Względna wytrzymałość na zginanie zapraw po 14 dniach hydratacji



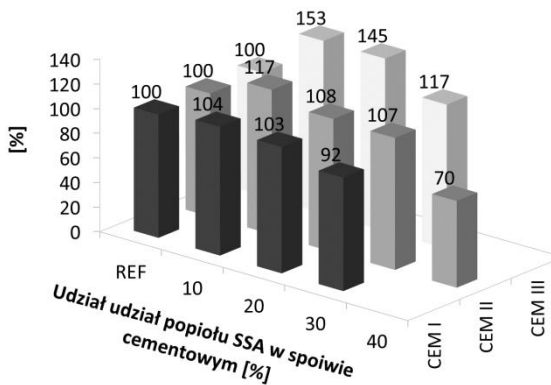
Rys. 7.55 Wytrzymałość na zginanie zapraw po 28 dniach hydratacji



Rys. 7.56 Względna wytrzymałość na zginanie zapraw po 28 dniach hydratacji



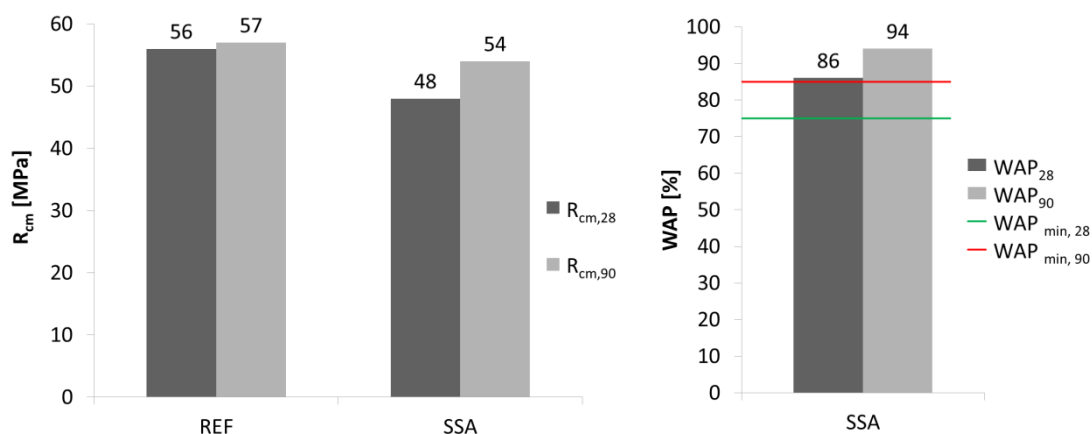
Rys. 7.57 Wytrzymałość na zginanie zapraw po 90 dniach hydratacji



Rys. 7.58 Względna wytrzymałość na zginanie zapraw po 90 dniach hydratacji

#### 7.4.4 Wskaźnik aktywności pucolanowej

Na Rys. 7.59 oraz Rys. 7.60 przedstawiono kolejny wariant oceny wartości wskaźnika aktywności pucolanowej WAP spoiwa cementowego składającego się z cementu CEM I 42,5 R w ilości 75% oraz popiołu SSA w ilości 25% masowo. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN 450-1 [13]. Dodatkowo Tabela 7.22 przedstawia średnie wartości wytrzymałości badanej zaprawy na ściskanie uzyskane po 28 i 90 dniach wraz z odchyleniami standardowymi i współczynnikami zmienności. Wartość tych ostatnich niezależnie od materiału i czasu dojrzewania nie przekroczyła 4%.



Rys. 7.59 Wytrzymałość na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania zapraw

Rys. 7.60 Wartość WAP z odniesieniem do kryteriów i wymagań dla krzemionkowego popiołu lotnego wg PN-EN-450-1 [13]

Tabela 7.22 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM I 42,5 R bez i z 25% dodatkiem popiołu SSA po 28 i 90 dniach dojrzewania (wartość średnia  $R_{cm}$ , odchylenie standardowe  $S_c$ , współczynnik zmienności  $v_c$ )

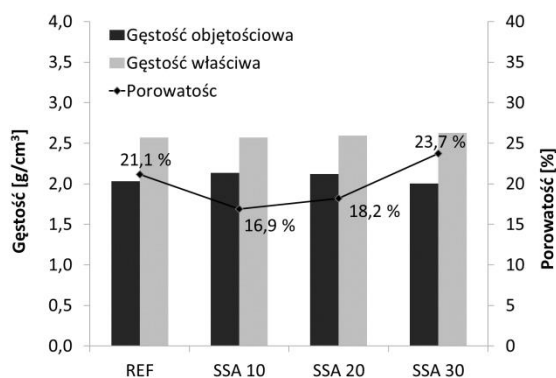
Oznaczenie	Czas dojrzewania	$R_{cm}$	$S_c$	$v_c$
	[dni]	[MPa]	[MPa]	[%]
REF	28	56,3	1,5	2,6%
	90	57,4	1,9	3,4%
SSA25	28	48,1	0,3	0,6%
	90	54,4	0,6	1,2%

W kontekście uprzednio opisywanych wyników badań właściwości pucolanowych SSA oraz spoiw zawierających ten dodatek, uzyskane wyniki badań są dość zaskakujące. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach stanowi aż 86% wartości referencyjnej. Z kolei po 90 dniach dojrzewania wartość wskaźnika WAP wyniosła 94%. Kryteria stawiane krzemionkowym popiołom lotnym zostały zatem spełnione. Ponieważ opisywana metoda oceny aktywności pucolanowej uwzględnia zarówno zjawisko potencjalnej reaktywności pucolanowej dodatku jak i jego mechaniczne oddziaływanie wynikające z jego drobnego uziarnienia i tym samym z uszczelnienia struktury kompozytu, można dojść do przekonania, że pozytywnie spełnione kryteria wartości WAP wynikają z strictly fizycznego

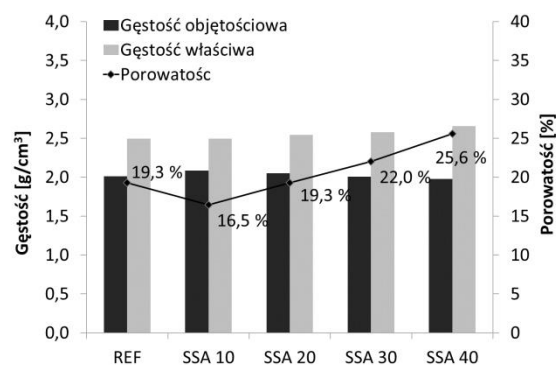
odziaływania popiołu SSA na strukturę kompozytów cementowych. Spostrzeżenie to potwierdzają również przeprowadzone wcześniej badania pucolanowości wykonane metodami chemicznymi.

### 7.4.5 Gęstość i porowatość całkowita

Wyniki badań gęstości poszczególnych zapraw cementowych wraz z ich porowatością całkowitą zostały przedstawione na rysunkach Rys. 7.61 - Rys. 7.63. W przypadku cementu CEM I 42,5 R można zauważyć, że przy udziale 10 i 20% popiołu występuje obniżenie porowatości względem próbek referencyjnych. Zastąpienie cementu popiołem w ilości 10% skutkuje zmniejszeniem porowatości o 4,2 punkty procentowe, natomiast przy 20% udziale popiołu porowatość również jest niższa jednak tylko o 2,9 punktu procentowego. Dalsze zwiększanie udziału SSA w zaczynie cementowym prowadzi do wzrostu porowatości zapraw. Podobne zmiany porowatości obserwuje się w przypadku pozostałych cementów. Jednakże, zmniejszenie porowatości jest zauważalne jedynie w przypadku zapraw zawierających 10% SSA. W przypadku cementów CEM II oraz CEM III powyżej 10% udziału popiołu wraz z jego wzrostem porowatość rośnie i jest nie mniejsza niż referencyjna. W przypadku cementu CEM II wzrost porowatości jest niemal liniowy (patrz Rys. 7.62). Dla maksymalnego udziału popiołu SSA, który w przypadku tego cementu osiąga wartość 40% porowatość jest o 6,3 punktu procentowego większa niż wartość referencyjna. Zaprawy wykonane z cementu CEM III charakteryzują się najniższą porowatością przy 10% udziale SSA porowatość osiąga najniższą wartość z pośród wszystkich cementów i wynosi 13,1%. Dalszy wzrost udziału SSA zwiększa porowatość zapraw, stabilizując się na poziomie 20% już przy 20% udziale SSA.

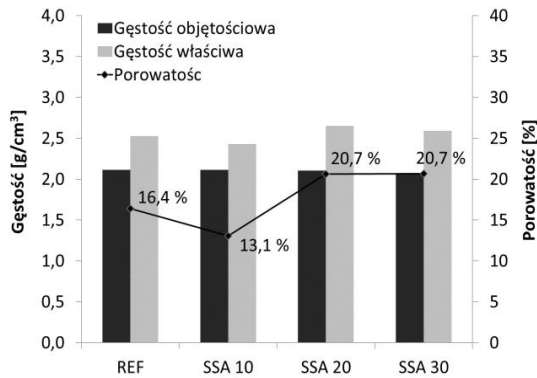


Rys. 7.61 Gęstość objętościowa, właściwa i porowatość całkowita zapraw z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA



Rys. 7.62 Gęstość objętościowa, właściwa i porowatość całkowita zapraw CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA





Rys. 7.63 Gęstość objętościowa, właściwa i porowatość całkowita zapraw CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

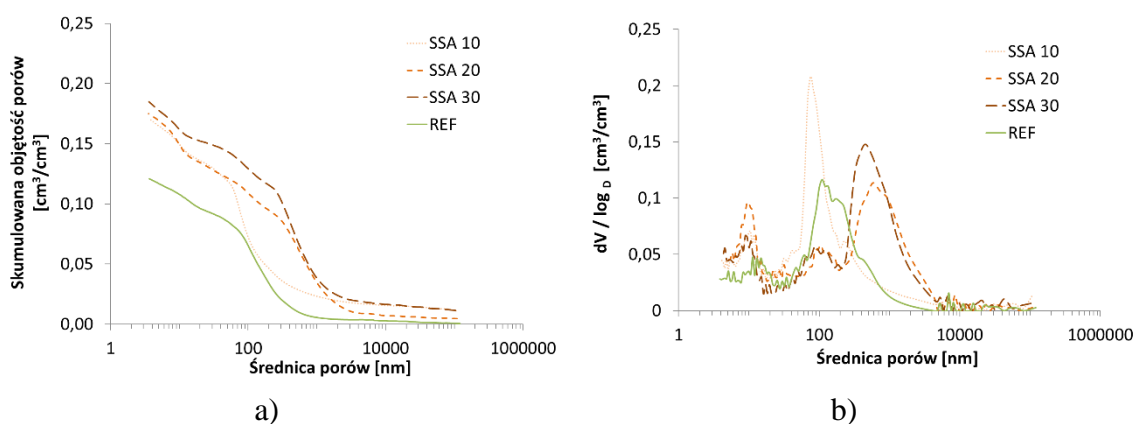
Zmiany w porowatości zapraw znajdują odzwierciedlenie w ich wytrzymałości. Wszystkie zaprawy, w których zaobserwowano zmniejszenie porowatości całkowitej charakteryzowały się zwiększoną wytrzymałością na ściskanie.

#### 7.4.6 Charakterystyka i rozkład porów zawartych w zaprawach

Charakterystykę porowatości zapraw cementowych z dodatkiem SSA przeprowadzono metodą poryzometrii rtęciowej (MIP). Dokonano analizy rozkładu oraz kategoryzacji porów po 28 dniach dojrzewania zapraw. Analizie poddano wszystkie zaprawy wykonane przy użyciu każdego rodzaju cementu. W sumie obejmuje to 12 wariantów zapraw.

##### Wyniki badań dla cementu CEM I 42,5 R

W pierwszej kolejności analizie poddano zaprawy cementowe wykonane na bazie cementu portlandzkiego CEM I. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach Rys. 7.64 oraz Rys. 7.65. Dodatkowo Tabela 7.23 prezentuje podstawowe parametry porowatości tej grupy zapraw.



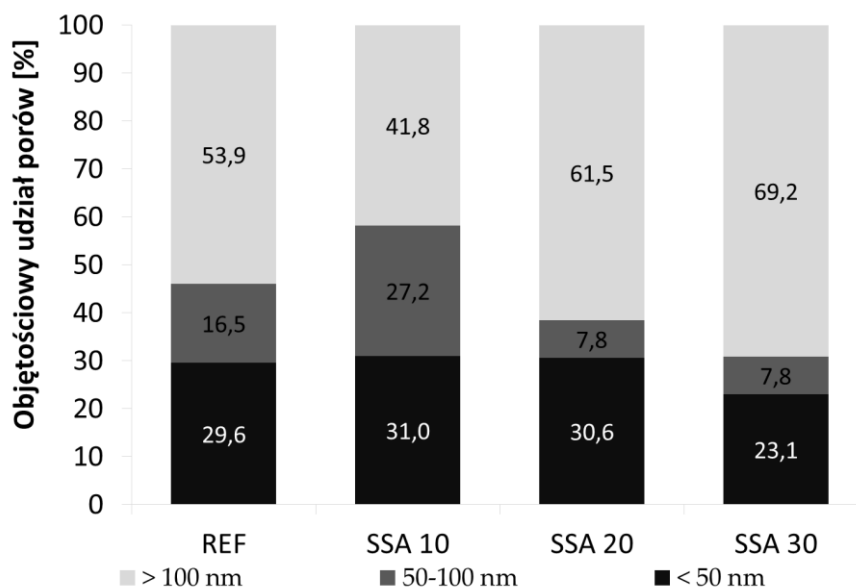
Rys. 7.64 Kumulacyjny (a) i różnicowy (b) rozkład wielkości porów w zaprawach z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Tabela 7.23 Podstawowe parametry porowatości zapraw cementowych z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA wyznaczonych metodą MIP

Próbka [-]	REF	SSA10	SSA20	SSA30
Porowatość całkowita „rtęciowa” [%]	12,1	17,0	17,5	18,5
Krytyczna średnica porów [nm]	110	76	584	457

Porowatość całkowita, ulega zwiększaniu wraz ze wzrostem udziału SSA w zaprawach. Maksymalna wartość porowatości to 18,5% w przypadku 30% udziału SSA w spoiwie CEM I. Tendencja ta nie stanowi odzwierciedlenia zależności określonej metodą porównania gęstości. Jednak z uwagi na odmienną metodologię i graniczne wartości średnic analizowanych porów trudno jest bezpośrednio porównywać wartości tej cechy. Charakterystyczny rozkład wielkości porów dla cementu referencyjnego przypomina w uogólnieniu krzywą jednomodalną tzw. krzywą dzwonową. W wyniku zastąpienia cementu popiołem SSA obserwujemy zmianę wykresu z jednomodalnego na dwumodalny z wyraźnym pikem porów krytycznych w okolicach średnicy 10 nm. Analiza rozkładu porów pokazuje, że dla zapraw z udziałem SSA na poziomie 20 i 30% obserwujemy przesunięcie się wartości krytycznej porów w stronę większych średnic. W przypadku cementu referencyjnego wynosi ona 110 nm, natomiast dla CEM I+SSA20 i CEM I+SSA30 wartość krytycznej średnicy porów wynosi odpowiednio 584 i 457 nm. Co ciekawe zaprawa z 10% udziałem SSA wykazała przesunięcie wartości krytycznej średnicy porów w stronę mniejszej średnicy względem wartości referencyjnej i wyniosła 76 nm. Spodziewanym efektem zaistniałej sytuacji jest obniżenie zdolności tego materiału do transportu masy, a więc, między innymi odporność na dyfuzję jonów chlorkowych.

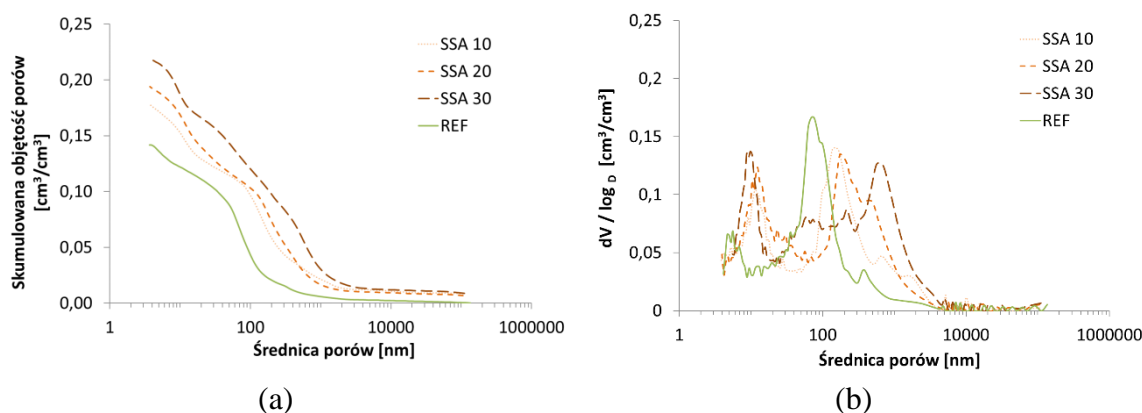
Na rysunku (Rys. 7.65) przedstawiono rozkład porowatości zapraw z CEM I według rozmiarów porów zgodnie z zaproponowanymi przez autorów publikacji [134, 135]. Udział mezoporów (< 50 nm) we wszystkich badanych materiałach jest na podobnym poziomie i wynosi około 30%. W przypadku zaprawy CEM I+SSA30 udział ten jest nieco mniejszy i stanowi 23% całkowitej porowatości. Przesunięcie średnicy porów krytycznych w zaprawie CEM I+SSA10 w odniesieniu do zaprawy referencyjnej w stronę mniejszych średnic jest również widoczne w zmniejszonym udziale dużych porów kapilarnych, które stanowią zaledwie 42%. Zwiększenie udziału popiołu SSA powyżej 10% prowadzi do zwiększenia udziału dużych porów kapilarnych do poziomu około 60-70%, co z dużym prawdopodobieństwem będzie skutkowało wzrostem zdolności materiału do transportu masy, co uwidoczniło się w badaniu dyfuzji jonów chlorkowych.



Rys. 7.65 Udział objętościowy mezoporów, średnich i dużych porów kapilarnych w zaprawach cementowych z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

### Wyniki badań dla cementu CEM II/B-V 42,5 R

W drugiej kolejności zbadano zaprawy wykonane przy użyciu cementu popiołowego. Wyniki analiz przedstawiono na wykresach Rys. 7.66 oraz Rys. 7.67. Ponadto Tabela 7.24 prezentuje podstawowe parametry porowatości tej grupy zapraw.



Rys. 7.66 Kumulacyjny (a) i różnicowy (b) rozkład wielkości porów w zaprawach z CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

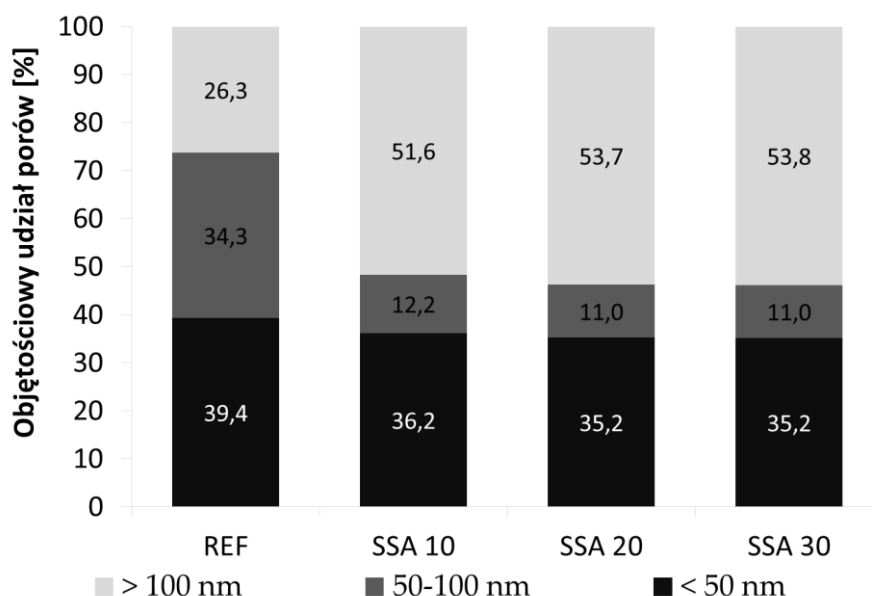
Tabela 7.24 Podstawowe parametry porowatości wyznaczonych metodą MIP zapraw cementowych z CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Próbka	REF	SSA10	SSA20	SSA30
Porowatość całkowita „rtęciowa” [%]	14,2	17,9	19,3	21,9
Krytyczna średnica porów [nm]	69	150	173	565

Tak jak w przypadku zapraw z cementem CEM I wartości porowatości całkowitej rosną wraz ze zwiększającym się udziałem SSA. W przypadku zaprawy referencyjnej porowatość wynosi 14,2%, natomiast maksymalna wartość tj. 21,9% przypisana jest do zaprawy CEM II+SSA30. Charakterystyczny rozkład wielkości porów w zaprawach referencyjnych z czystego cementu CEM II przypomina krzywą dwumodalną z wyraźnymi

pikami w okolicach średnic krytycznych równych 6 nm oraz 69 nm. Ten charakter jest jeszcze bardziej widoczny w przypadku obecności dodatku w zaprawach. Wraz ze zwiększającym się udziałem SSA obserwujemy przesunięcie wartości porów krytycznych w kierunku większych średnic. W przypadku zaprawy CEM II+SSA10 wynosi ona 150 nm. Wzrost udziału popiołu do 20% spowodował wzrost tej średnicy do 173 nm, natomiast w zaprawie CEM II+SSA30 przesunięcie jest najbardziej widoczne, gdyż średnica pora krytycznego wynosi aż 565 nm.

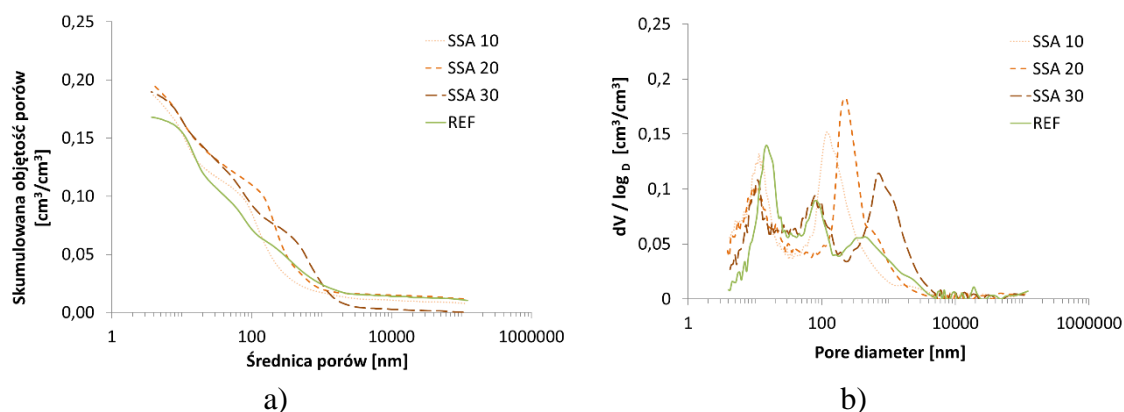
W przypadku zaprawy CEM II REF udział mezoporów jest na najwyższym poziomie i sięga niemalże 40%. Wynika to z obecności popiołu lotnego w cemencie, którego wysoka reaktywność względem jonów  $Ca^{2+}$  prowadzi do wytworzenia dodatkowej ilości fazy C-S-H. W pozostałych przypadkach zapraw niezależnie od ilości dozowanego SSA proporcje wszystkich kategorii porów jest bardzo zbliżony. Udział mezoporów został zredukowany do około 35%, natomiast duże pory kapilarne stanowią ponad połowę całkowitej porowatości zapraw (Rys. 7.67).



Rys. 7.67 Udział objętościowy mezoporów, średnich i dużych porów kapilarnych w zaprawach cementowych CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

## Wyniki badań dla cementu CEM III/A 42,5 N

Ostatnim etapem badań charakterystyki porowatości zapraw była analiza wyników otrzymanych z użyciem cementu żuźlowego. Wyniki przedstawiono na wykresach (Rys. 7.68, Rys. 7.69) oraz w tabeli (Tabela 7.25)



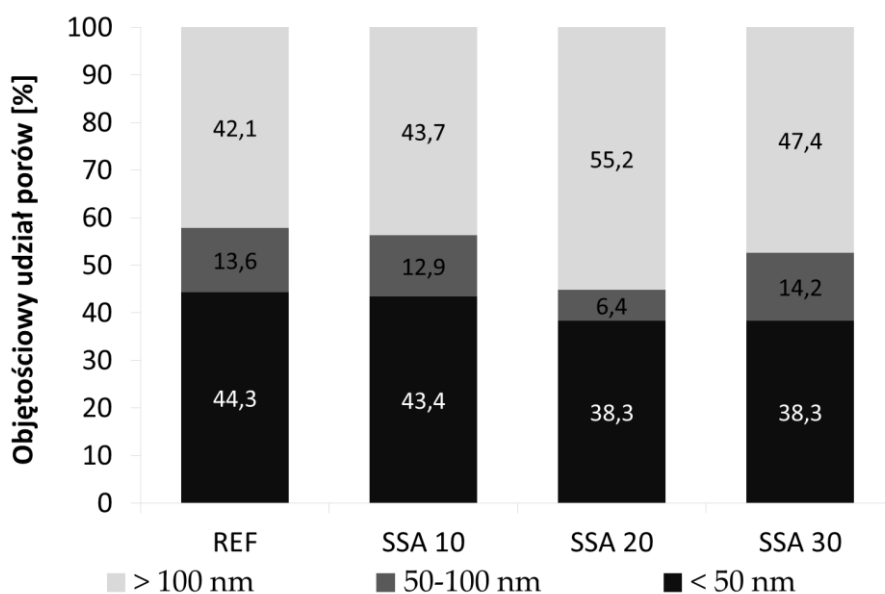
Rys. 7.68 Kumulacyjny (a) i różnicowy (b) rozkład wielkości porów w zaprawach z CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Tabela 7.25 Podstawowe parametry porowatości wyznaczonych metodą MIP zapraw cementowych z CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Próbka	REF	SSA10	SSA20	SSA30
Porowatość całkowita „rtęciowa” [%]	16,8	18,8	19,7	19,0
Krytyczna średnica porów [nm]	15	117	233	684

W przypadku tego rodzaju cementu wartości porowatości całkowitej są najbardziej do siebie zbliżone. Przy czym nadal zaprawa referencyjna wykazała wartość porowatości najmniejszą tj. 16,8%, natomiast największą porowatością całkowitą charakteryzuje się zaprawa o oznaczeniu SSA20, dla której wartość porowatości wynosi 19,7%. Analogicznie jak w przypadku cementu CEM II, krzywe rozkładu porów mają charakter dwumodalny, a wraz ze wzrostem udziału SSA wartości pików charakterystycznych w obszarze dużych porów kapilarnych przesuwają się w stronę większych średnic. Zaprawa referencyjna posiada charakterystyczny pik przy średnicy krytycznej równej 15 nm. Z kolei w zaprawie CEM III+SSA10 wartość średnicy krytycznej rośnie o rząd wielkości do wartości 117 nm. Zaprawa CEM III+SSA20 charakteryzuje się niemal podwojoną wartością średnicy krytycznej w porównaniu do poprzedniej zaprawy, natomiast największa średnica krytyczna porów występuje w zaprawie CEM III+SSA30 i wynosi 683 nm.

W przypadku zapraw wytworzonych z cementu CEM III ze względu na obecność żuźła wielkopieczowego zawartość mezoporów jest najwyższa spośród wszystkich pozostałych badanych spoiw i mieści się w zakresie od 38 do 43%. Generalnie wraz ze zwiększającą się zawartością popiołu SSA w zaprawach udział porów kapilarnych wzrasta przekraczając wartość 60% w przypadku zapraw CEM III+SSA20 oraz CEM III+SSA30. Udział objętościowy porów dla zapraw wykonanych na bazie cementu żuźlowego przedstawiono na rysunku (Rys. 7.69)



Rys. 7.69 Udział objętościowy mezoporów, średnich i dużych porów kapilarnych w zaprawach cementowych z CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

#### 7.4.7 Badanie współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych

Zmiana szczelności materiału wynikająca z obecności SSA w różnych proporcjach powinna również znaleźć odzwierciedlenie w zdolności materiału do transportu jonów chlorkowych. W celu oznaczenia tej właściwości przygotowano cylindryczne próbki o wymiarach  $\phi=100$  mm i  $L=50$  mm, które nasyciono roztworem wodorotlenku wapnia zgodnie z metodologią opisaną w rozdziale 6.3.6. Każda próbka była testowana przez 24 godziny przy stałym napięciu wynoszącym 20, 35 oraz 60 V odpowiednio dla cementów CEM I, CEM II oraz CEM III. Wyniki zebrano w tabelach (Tabela 7.26 - Tabela 7.31). Wartości uśrednione dla każdego rodzaju mieszanej spoiwa przedstawia Rys. 7.70

#### Wyniki badań dyfuzji $\text{Cl}^-$ zapraw z CEM I 42,5 R

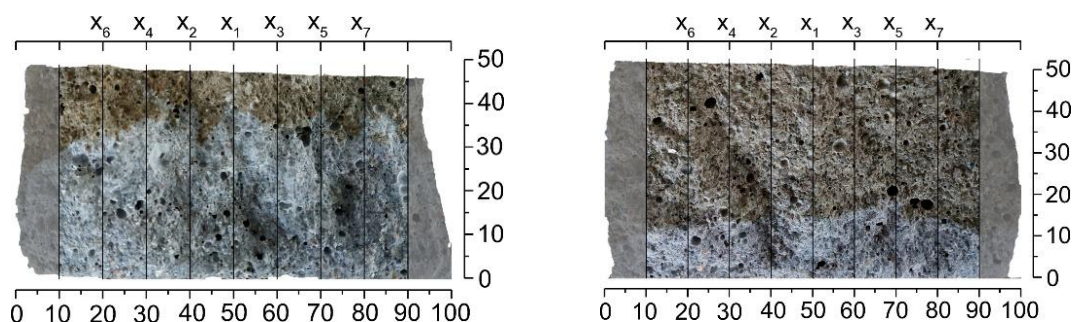
Tabela 7.26 Zestawienie wyników badań dyfuzji jonów chlorkowych zapraw z cementu CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Oznaczenie	$X_{d,max}$	$X_{d,min}$	$X_d$	$D_{nssm,max}$	$D_{nssm,min}$	$D_{nssm}$
	[mm]			[ $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s]		
REF	36,6	36,2	36,4	26,974	26,644	26,828
SSA10	15,3	14,9	15,1	10,520	10,191	10,329
SSA20	33,0	28,2	30,8	24,230	20,456	22,488
SSA30	39,8	37,1	38,3	29,533	27,417	28,376

Tabela 7.27 Wybrane wysokości strefy migracji chlorków wraz ze zdjęciami dla zapraw z cementu CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Wysokość strefy migracji [mm]													
REF							SSA10						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
39,2	39,2	34,4	36,9	38,2	33,9	34,4	14,8	14,6	15,9	13,0	18,7	13,0	14,2

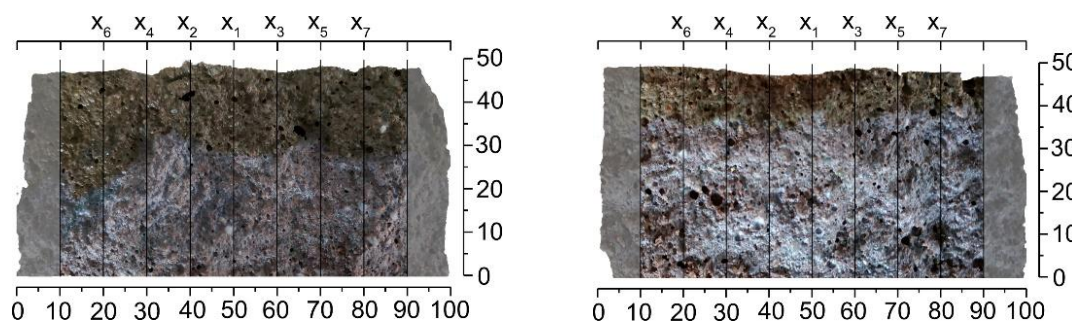
Przełom próbki wraz z widoczną strefą migracji jonów chlorkowych (linijki w mm)



Wysokość strefy migracji [mm]

SSA20							SSA30						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
28,5	31,6	27,7	28,8	31,8	21,2	28,0	38,7	35,6	36,4	36,8	38,8	35,8	37,9

Przełom próbki wraz z widoczną strefą migracji jonów chlorkowych (linijki w mm)



Cement CEM I, z uwagi na skład chemiczny i mineralogiczny charakteryzował się największym współczynnikiem dyfuzji jonów chlorkowych. Wartość współczynnika  $D_{nssm}$  dla zaprawy referencyjnej wyniosła  $26,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , co pomijając próbkę SSA30 dla tego samego cementu jest najwyższą uzyskaną wartością w całym zestawieniu (uwzględniając wszystkie badane cementy). Jednakże wykazane w poprzednich badaniach obniżenie porowatości, a zarazem wzrost szczelności materiału przy udziale 10 i 20% dodatku powoduje obniżenie wartości współczynnika dyfuzji. W przypadku zaprawy z 10% udziałem SSA w spoiwie wartość współczynnika jest o 61,6% mniejsza i wynosi  $10,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dotyczy to również 20% udziału SSA, jednak zmiana ta jest tu znacznie mniej widoczna i wynosi zaledwie 16,0%. Wartość współczynnika  $D_{nssm}$  jest równa  $22,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Nieznaczny wzrost porowatości materiału przy 30% udziale SSA



przekłada się na wzrost wartości współczynnika dyfuzji powyżej odnotowanego w zaprawie referencyjnej, jednak zaledwie o 6,0%.

### Wyniki badań dyfuzji Cl<sup>-</sup> zapraw z CEM II/B-V 42,5 R

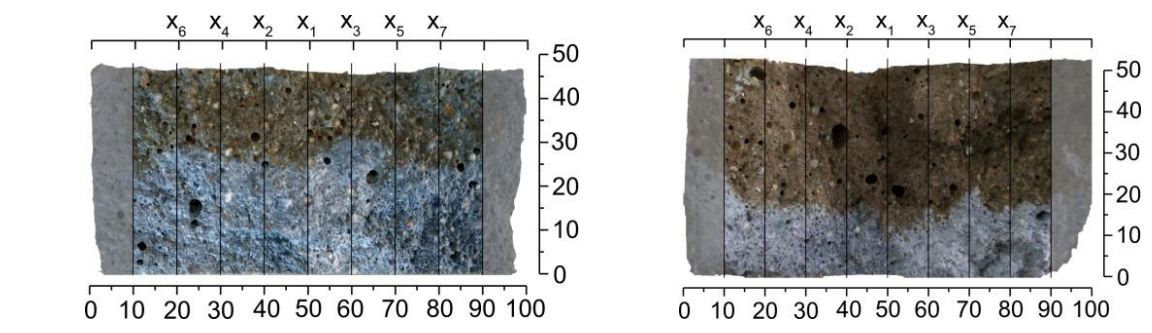
Tabela 7.28 Zestawienie wyników badań dyfuzji jonów chlorkowych zapraw z cementu CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Oznaczenie	X <sub>d.max</sub>	X <sub>d.min</sub>	X <sub>d</sub>	D <sub>nssm.max</sub>	D <sub>nssm.min</sub>	D <sub>nssm</sub>
	[mm]			[×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s]		
REF	26,5	22,8	24,1	10,932	9,339	9,896
SSA10	16,4	15,9	16,1	6,523	6,318	6,399
SSA20	26,8	21,2	24,6	10,904	8,532	9,982
SSA30	35,5	30,2	32,9	14,745	12,498	13,655

Tabela 7.29 Wybrane wysokości strefy migracji chlorków wraz ze zdjęciami dla zapraw z cementu CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Wysokość strefy migracji [mm]													
REF							SSA10						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
24,7	26,6	31,1	27,1	24,0	28,3	24,0	11,7	15,0	16,6	15,8	20,2	16,1	16,7

Przełom próbki wraz z widoczną strefą migracji jonów chlorkowych (linijki w mm)

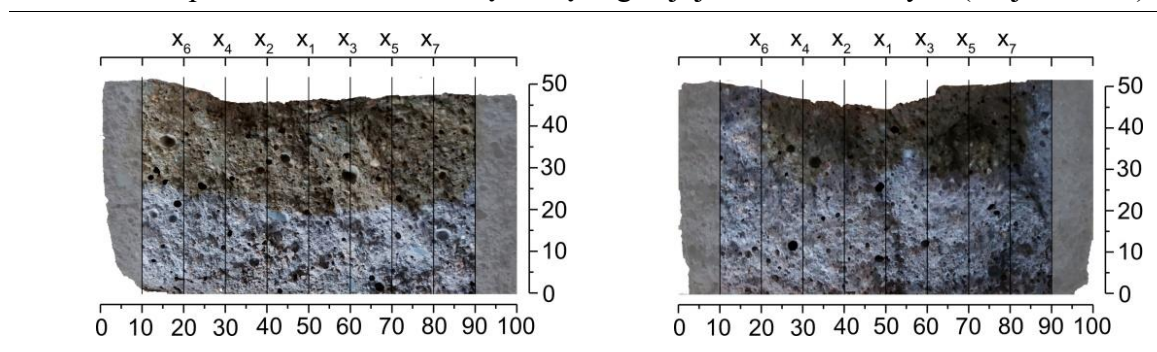




### Wysokość strefy migracji [mm]

SSA20							SSA30						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
18,7	20,5	19,8	23,1	21,3	23,9	21,0	29,8	31,9	29,3	26,9	28,5	34,4	30,5

Przełom próbki wraz z widoczną strefą migracji jonów chlorkowych (linijki w mm)



Podwyższoną odporność na wnikanie jonów chlorkowych wykazały zaprawy z udziałem cementu popiołowego CEM II. Wartość współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych spadła praktycznie o połowę względem odnotowanych w zaprawach wytworzonych z udziałem CEM I. Zawarty w cemencie popiół lotny krzemionkowy powoduje zwiększenie szczelności matrycy cementowej, co skutkuje obniżeniem wartości współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych już po 28 dniu dojrzewania. Zamiana części cementu dodatkiem SSA tak jak w przypadku cementu portlandzkiego również dodatkowo redukuje wartość współczynnika. Zawartość SSA na poziomie 10% nie oddziałuje już tak skutecznie jak w przypadku cementu CEM I. Wartość współczynnika dyfuzji obniża się z 9,9 do  $6,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , co wywołuje jego redukcję o 35,3%. Zamiana cementu w ilości 20% popiołem SSA nie wpływa na wartość dyfuzji i pozostawia ją na poziomie zaprawy referencyjnej, co wpisuje się w obraz porowatości całkowitej zaprawy SSA20 w względem referencyjnej, wyznaczonej w porównaniu gęstości. Dalsze zwiększanie udziału popiołu do 30% masy spoiwa powoduje wzrost współczynnika  $D_{\text{nssm}}$ , co związane jest bezpośrednio ze wzrostem porowatości zaprawy. Wartość współczynnika migracji jonów chlorkowych wzrasta o 38% względem próbki referencyjnej i wynosi  $13,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

#### Wyniki badań dyfuzji Cl<sup>-</sup> zapraw z CEM III/A 42,5 N

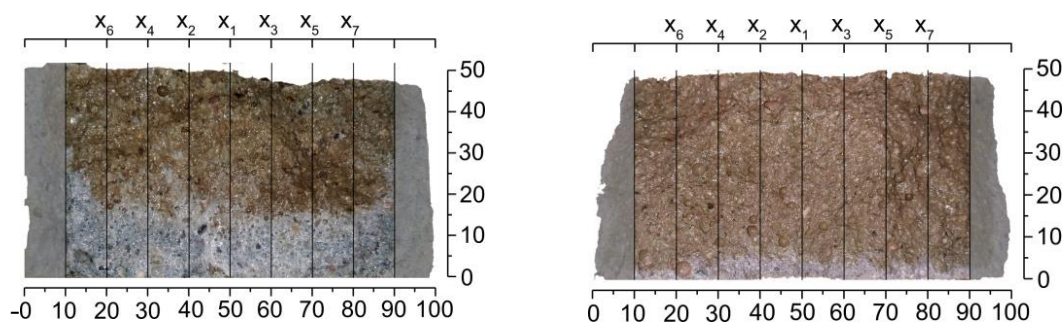
Tabela 7.30 Zestawienie wyników badań dyfuzji jonów chlorkowych zapraw z cementu CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Oznaczenie	X <sub>d,max</sub>	X <sub>d,min</sub>	X <sub>d</sub>	D <sub>nssm,max</sub>	D <sub>nssm,min</sub>	D <sub>nssm</sub>
	[mm]					
REF	16,5	15,1	15,7	3,879	3,535	3,689
SSA10	5,5	4,1	4,8	1,191	0,857	1,033
SSA20	10,5	8,5	9,6	2,396	1,905	2,175
SSA30	11,0	9,6	10,5	2,529	2,174	2,394

Tabela 7.31 Wybrane wysokości strefy migracji chlorków wraz ze zdjęciami dla zapraw z cementu CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Wysokość strefy migracji [mm]													
REF							SSA10						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
16,1	19,3	14,4	17,9	15,6	16,9	15,3	4,5	6,1	3,5	4,6	2,9	2,2	4,9

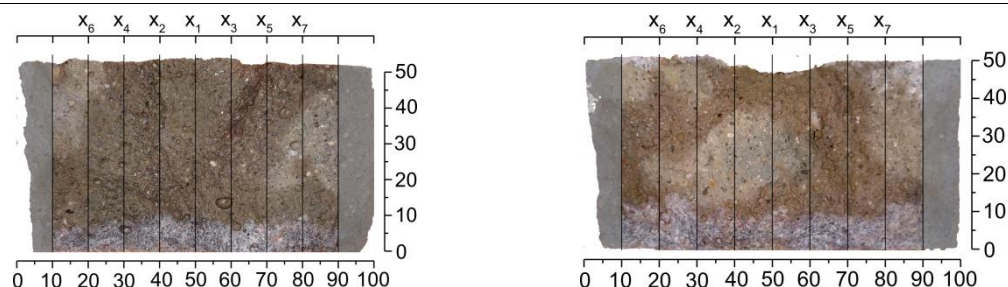
Przełom próbki wraz z widoczną strefa migracji jonów chlorkowych (linijki w mm)



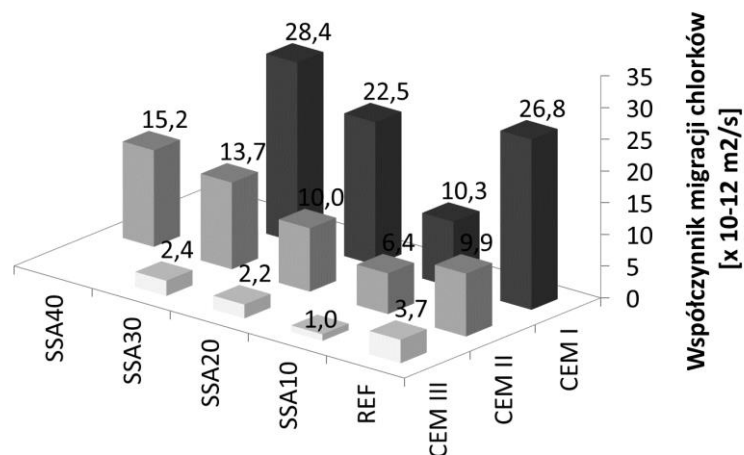
Wysokość strefy migracji [mm]

SSA20							SSA30						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
9,9	10,3	7,1	9,4	7,6	6,7	8,2	10,3	10,2	9,9	7,9	9,2	10,0	9,6

Przełom próbki wraz z widoczną strefa migracji jonów chlorkowych (linijki w mm)

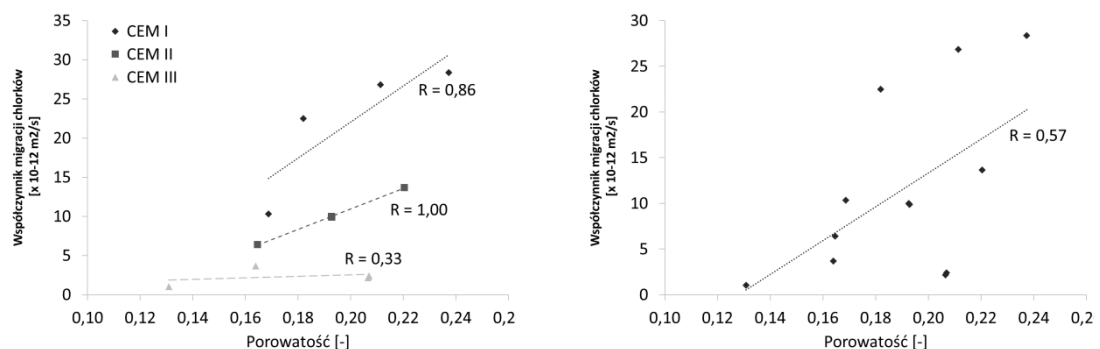


W przypadku zapraw wykonanych z cementu CEM III odnotowano najniższe wartości współczynnika migracji jonów chlorkowych. Struktura otrzymanych zapraw charakteryzuje się najniższą porowatością, co bezpośrednio znajduje swoje odzwierciedlenie w otrzymanych rezultatach transportu jonów chlorkowych. Wartość referencyjna współczynnika  $D_{nssm}$  dla zaprawy pozbawionej dodatku wyniosła zaledwie  $3,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . W przypadku cementu CEM III każda z badanych zapraw zawierająca popiół SSA osiągała wartość współczynnika migracji mniejszy niż wyznaczona wartość referencyjna. W przypadku zaprawy oznaczonej jako SSA10 wartość  $D_{nssm}$  jest najniższa w całym zestawieniu i wynosi jedynie  $1,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Z kolei odnosząc się do zapraw CEM III+SSA20 oraz CEM III+SSA30, wartości współczynnika są na zbliżonym do siebie poziomie i wynoszą odpowiednio 2,2 oraz  $2,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Wyniki jasno pokazują, że porowatość całkowita zapraw wpływa na wielkość dyfuzji  $\text{Cl}^-$ .



Rys. 7.70 Uśredniona wartość współczynnika migracji jonów chlorkowych w zaprawach cementowych z różnymi cementami bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Pomimo świadomości o niewielkiej liczbie i zakresie przeprowadzonych badań podjęto próbę skorelowania średnich wartości współczynnika  $D_{nssm}$  z porowatością całkowitą zapraw obliczoną z porównania gęstości (patrz Rys. 7.71).



Rys. 7.71 Zależność współczynnika migracji jonów  $Cl^-$  od porowatości całkowitej zapraw z naniesionymi wartościami współczynnika korelacji liniowej Pearsona – R

Określony dla poszczególnych zapraw współczynnik korelacji liniowej Pearsona – R charakteryzował się dużym zróżnicowaniem w zależności od użytego cementu. W przypadku wyników uzyskanych na zaprawach z udziałem popiołu SSA wykonanych z cementu CEM I charakteryzują się dość silną zależnością liniową ( $R=0,86$ ) między porowatością wyznaczoną metodą porównania gęstości, a współczynnikiem  $D_{nssm}$ . Zaprawy z udziałem popiołu SSA wykonane z cementu popiołowego CEM II wykazują liniową zależność między porowatością a współczynnikiem migracji jonów chlorkowych. Wzrost porowatości o 1% powoduje wzrost współczynnika  $D_{nssm}$  o  $1,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . W przypadku cementu CEM III współczynnik R wyniósł zaledwie 0,33, co daje słabą korelację liniową.

Korelacja pomiędzy porowatością a współczynnikiem migracji jonów  $Cl^-$ , gdzie do analizy włączono wszystkie rodzaje zapraw niezależnie od rodzaju cementu była na

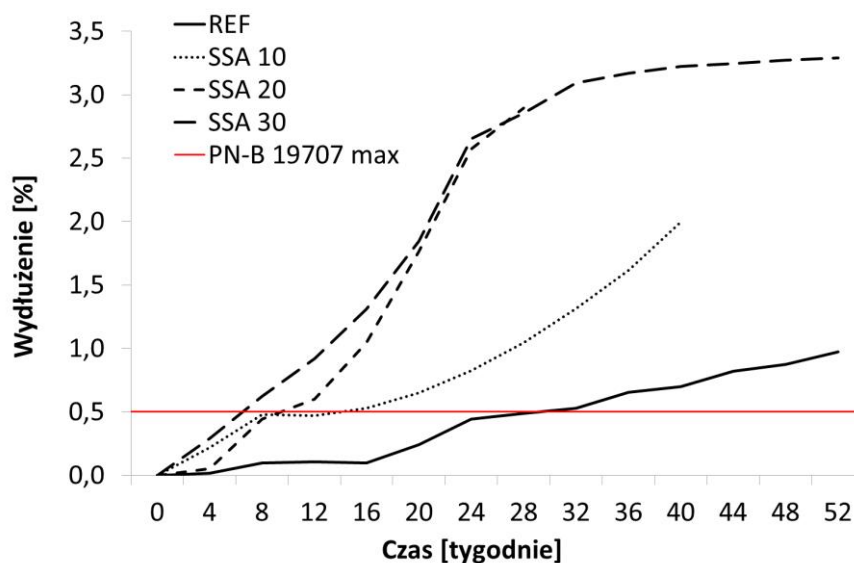
poziomie  $R=0,57$  co można zakwalifikować jako umiarkowaną zależność badanych zmiennych.

#### 7.4.8 Odporność zapraw na działanie korozji siarczanowej

W dalszej kolejności na wykresach (Rys. 7.72, Rys. 7.74, Rys. 7.76) przedstawiono uśrednione wartości ekspansji względem poszczególnych cementów i ilości zastosowanego popiołu.

##### Wyniki badań zapraw wytworzonych z CEM I 42,5 R

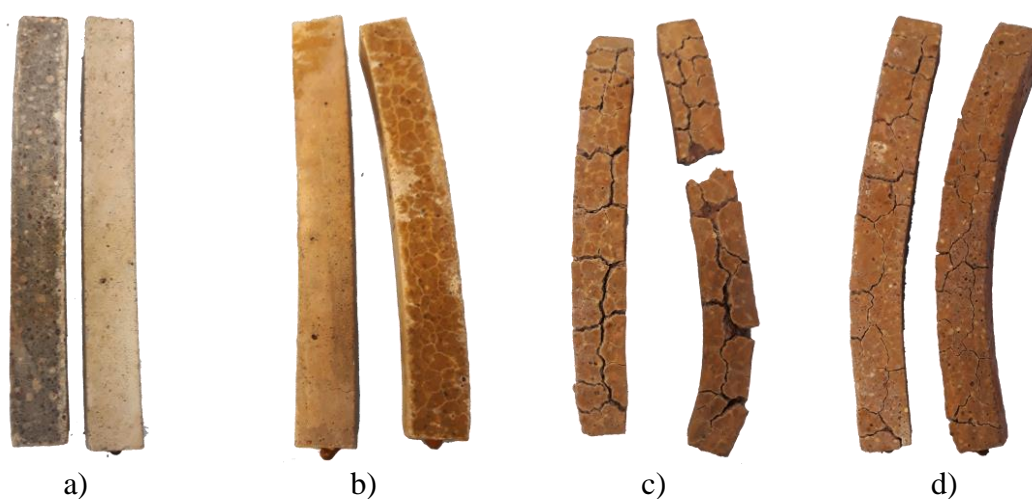
Odporność na korozję siarczanową zależy głównie od rodzaju cementu, a dokładniej od zawartości fazy  $C_3A$ . Cementy odporne na jony siarczanowe (SR i HSR) to głównie te, które zawierają znacznie zmniejszoną ilość klinkieru portlandzkiego i należą głównie do grupy cementów CEM III. Zastosowany w badaniu między innymi cement CEM I nie posiada zdolności do ograniczenia ekspansji w obecności jonów siarczanowych, ponieważ zawiera 8,4% fazy glinianu trójwapniowego. Zaobserwowany wzrost szczelności materiału oraz spadek zawartości fazy  $C_3A$  w spoiwie zawierającym SSA były sygnałami do podjęcia próby weryfikacji tej cechy. Wyniki przeprowadzonych badań ekspansji zapraw wytworzonych z CEM I przedstawiono na Rys. 7.72



Rys. 7.72 Odporność na działanie jonów siarczanowych zapraw wykonanych z cementu CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA

Jak wykazały przeprowadzone badania, zastosowanie SSA jako zamiennika cementu wyraźnie spowodowało pogorszenie odporności zaprawy na działanie jonów siarczanowych niezależnie od ilości użytego popiołu. Zaprawa referencyjna osiągnęła graniczną wartość ekspansji 0,5% po 28 tygodniach przechowywania w roztworze  $Na_2SO_4$ . Materiały zawierające popiół, niezależnie od jego ilości, osiągnęły ten limit mniej więcej w podobnym czasie tj. po 8 tygodniach ekspozycji na działanie  $SO_4^{2-}$ . Dalsza ekspansja zróżnicowana była w zależności od rodzaju materiału. Im więcej cementu zastąpiono SSA, tym większą obserwowano wartość ekspansji. W przypadku próbek zawierających 10% i 20% popiołu próbki uległy zniszczeniu odpowiednio po 40 i 28 tygodniach, podczas gdy

próbki referencyjne i próbki zawierające 30% popiołu dotrwały do końca badania. Jest powszechnie wiadome, że cementy zawierające domieszki pucolanowe, w tym z grupy CEM II lub CEM IV, wykazują zwiększoną odporność na działanie siarczanów między innymi z uwagi na wytwarzającą się wraz z postępem hydratacji dodatkową ilość fazy C-S-H. Jednak w przypadku dodatku SSA, jak wykazały badania reaktywności (patrz rozdział 7.2.7), szansa na utworzenie dodatkowej, uszczelniającej struktury C-S-H jest raczej niewielka. Ponadto testy szczelności zapraw zawierających 20 i 30% SSA (patrz rozdział 7.4.7) potwierdzają wzrost potencjalnej migracji jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  do kompozytu i reakcję z uwodnionymi glinianami wapnia. Obraz próbek po badaniu przedstawiono na rysunku (Rys. 7.73)

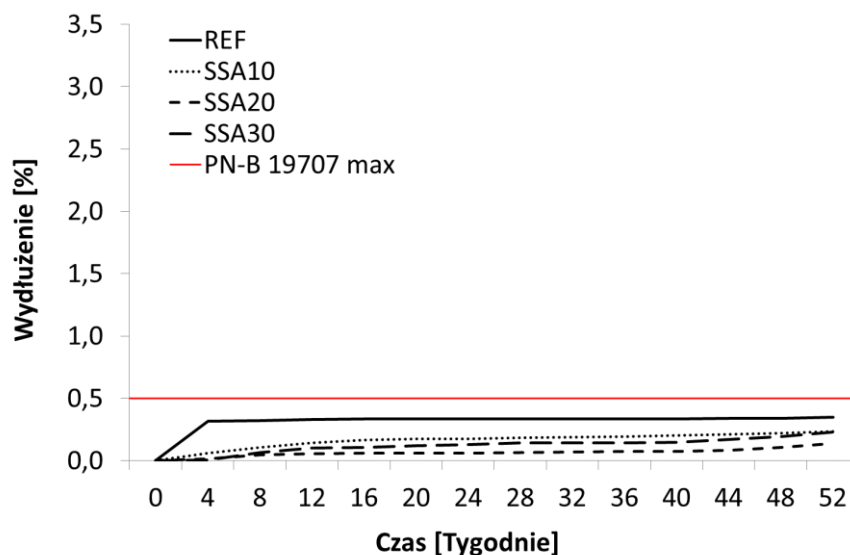


Rys. 7.73 Obraz beleczek po badaniu odporności na działanie jonów siarczanowych (a): CEM I REF, (b): SSA 10, (c): SSA20, (d): SSA30

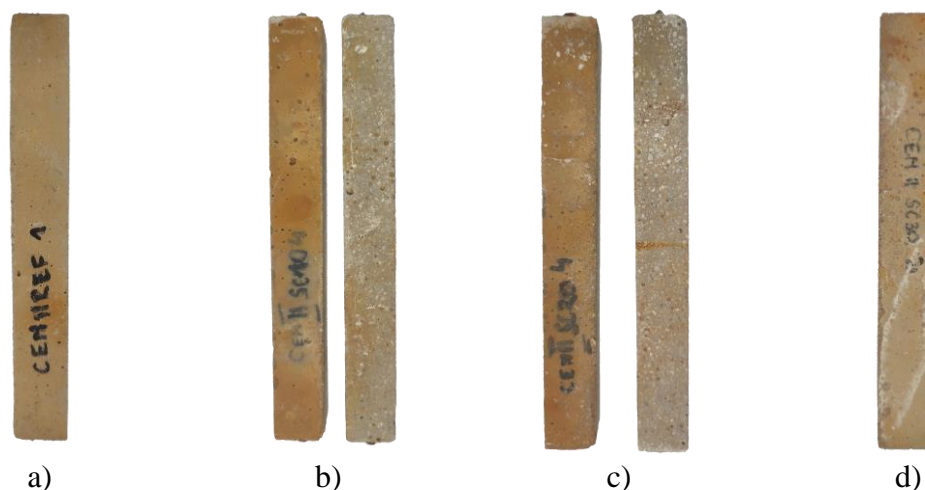
#### **Wyniki badań zapraw wytworzonych z CEM II/B-V 42,5 R**

Zastosowanie cementu CEM II pokazuje jak duży wpływ na wartość ekspansji ma rodzaj zastosowanego cementu. Obecność dodatku pucolanowego w postaci popiołu lotnego wyraźnie redukuje ekspansję badanych zapraw. Niezależnie od ilości zastosowanego SSA wartość ekspansji nie przekroczyła dopuszczalnej wartości granicznej 0,5%. Wartości uzyskanych wyników są do siebie mocno zbliżone, jednakże widać tendencję wzrostu odporności korozyjnej wraz ze wzrostem udziału popiołu SSA. Zaprawa z 10% udziałem popiołu SSA wykazuje ograniczenie ekspansji beleczek o 32%, natomiast wzrost udziału SSA do 20% powoduje jej dalsze obniżenie aż o 61%. W przypadku zaprawy CEM II+SSA30 również zaobserwowano redukcję ekspansji względem materiału referencyjnego, jednak wartość końcowa zbliżona była do kompozytu CEM II+SSA10. Wykresy zmian długości próbek przedstawiono na rysunku (Rys. 7.74). Zdjęcia beleczek po badaniu przedstawia rysunek (Rys. 7.75)





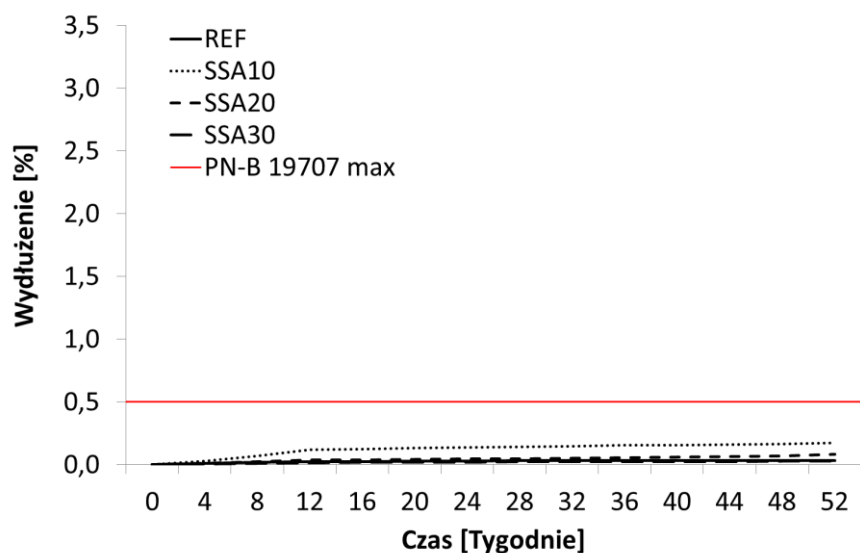
Rys. 7.74 Odporność na działanie jonów siarczanowych zapraw wykonanych z cementu CEM II/B-V 42,5 R bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA



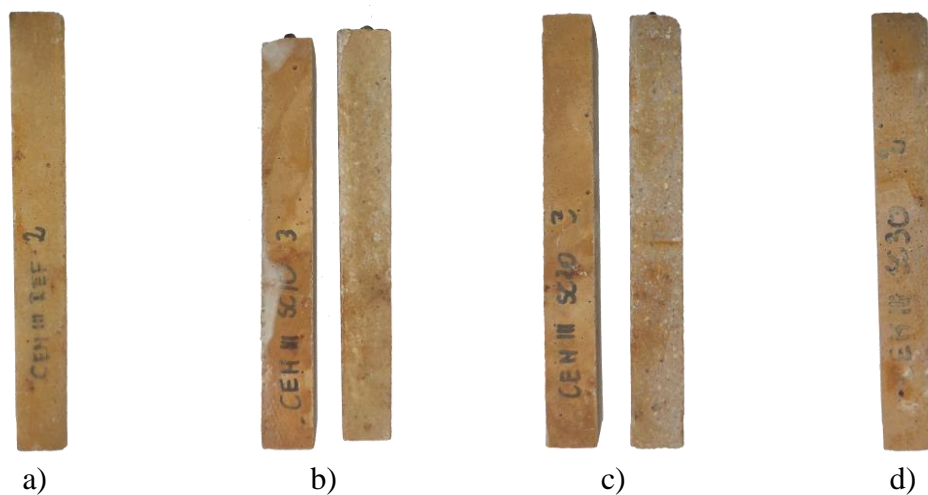
Rys. 7.75 Obraz beleczek po badaniu odporności na działanie jonów siarczanowych (a): CEM II REF, (b): SSA10, (c): SSA20, (d): SSA30

### Wyniki badań zapraw wytworzonych z CEM III/A 42,5 N

Cement CEM III/A 42,5 N z uwagi na najmniejszą zawartość fazy glinianu trójwapniowego charakteryzuje się największą odpornością na korozyjne działanie  $\text{SO}_4^{2-}$ . Analogicznie jak w przypadku cementu CEM II/B-V 42,5 R próbki zawierające dodatek popiołu powstałego w wyniku termicznej obróbki osadów nie przekraczają dopuszczalnej wartości wydłużenia. Zastosowanie popiołów SSA praktycznie nie wpływa na wartość wydłużenia beleczek. Wyjątek stanowi zastosowanie 10% udziału popiołu SSA w spoiwie. Próbki te charakteryzują się nieznacznie zwiększoną ekspansywnością, przekraczając wartość przypisaną zaprawie referencyjnej już po 4 tygodniach. Jednak przez cały okres badania wartość ekspansji w każdym z przypadków utrzymuje się na bardzo niskim poziomie i nie przekracza 0,2%. Wykresy zmian długości próbek przedstawiono na wykresach (Rys. 7.76). Wygląd beleczek po badaniu przedstawiono na rysunku (Rys. 7.77)



Rys. 7.76 Odporność na działanie jonów siarczanowych zapraw wykonanych z cementu CEM III/A 42,5 N bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA



Rys. 7.77 Obraz beleczek po badaniu odporności na działanie jonów siarczanowych (a): CEM III REF, (b): SSA10, (c): SSA20, (d): SSA30



#### 7.4.9 Wymywalność metali ciężkich z zaprawach cementowych

Badania wymywalności metali ciężkich zrealizowano na zaprawach wykonanych z omawianych cementów CEM I, CEM II oraz CEM III oraz zapraw wytworzonych z maksymalnym udziałem dodatku SSA zastępującego cement tj. w ilości 30% masowo. We wszystkich przypadkach wyżej wymienionych zapraw poddano oznaczeniu wymywalność metali ciężkich do wody celem określenia ich stopnia dostępności względem środowiska naturalnego i tym samym poziomu zagrożenia jakie niesie za sobą ich stosowanie. Wszystkie uzyskane rezultaty odniesiono do kryteriów zawartych w aktach prawnych przedstawionych w metodologii w rozdziale 6.1.2.

Wymywalność metali ciężkich z zapraw referencyjnych oraz zapraw zawierających materiał odpadowy w postaci popiołu SSA prezentuje Tabela 7.32. Zmieszczono tam również kryteria, zawarte w ustawach stawiane poszczególnym rodzajom odpadów oraz różnym rodzajom wód. Można zauważyć, że wymywalność większości metali ciężkich jest poniżej poziomu detekcji. Dotyczy to chromu, cynku, kadmu, miedzi, niklu, ołowiu i rtęci. W związku z powyższym, ich dostępność nie stanowi zagrożenia dla środowiska naturalnego. Pierwiastki, których ilość udało się określić, to antymon, arsen oraz selen. Jednakże, ich ilość jest na tyle niewielka, że spełnione są założenia wszystkich rozporządzeń dotyczących odpadów. W odniesieniu do wody powierzchniowej w kategorii A<sub>3</sub> jedynie wymywalność selenu przekroczyła zakładaną granicę 0,01 mg/l osiągając wartość około 0,03 mg/l we wszystkich badanych zaprawach zawierających popiół SSA. Zgodnie z oczekiwaniami, niezależnie od rozpatrywanej zaprawy z udziałem SSA, zawartość metali ciężkich, których stężenie w eluencie było powyżej poziomu detekcji, nie pozwoliła spełnić kryteriów stawianych wodzie pitnej. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że przeprowadzona analiza wyników zapraw zawierających maksymalną tj. 30% popiołu SSA jest praktycznie identyczna względem zapraw referencyjnych. Innymi słowy wymywalność metali ciężkich niezależnie od udziału SSA w składzie spoiwa jest praktycznie na jednakowym poziomie.

Należy również zwrócić uwagę, że poziom wymywalności metali ciężkich pozwala sklasyfikować powstałe odpady po eksploatacji tego rodzaju materiałów jako obojętne, spełniając kryteria zawarte w Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015 [108]. To z kolei pozwala na znaczące obniżenie kosztów ich składowania i czyni je bardziej przyjazne dla środowiska.

Również warto w tym miejscu zaznaczyć, że w IV części badań dotyczącej betonów z udziałem popiołu SSA, nie kontynuowano oznaczania wymywalności metali ciężkich, ze względu na zmniejszoną zawartość spoiwa w jednostce objętości materiału. Uznano bowiem, że z tego właśnie powodu eksploatacja betonów w środowisku naturalnym będzie bardziej bezpieczna niż zapraw.

Tabela 7.32 Wymywalność metali ciężkich z analizowanych zapraw cementowych wraz z kryteriami zawartymi w ustawach

<b>Metal</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>	<b>Sn</b>	<b>Chlorki</b>	<b>Siarczany</b>
Jednostka	[mg/l]											
CEM I	0,04	0,03	<0,2	<0,08	<0,04	<0,06	<0,2	<0,2	<0,0003	0,03	20	52,2
CEM II	0,04	0,03	<0,2	<0,08	<0,04	<0,06	<0,2	<0,2	<0,0003	0,03	30	47,7
CEM III	0,04	0,03	<0,2	<0,08	<0,04	<0,06	<0,2	<0,2	<0,0003	0,03	60	188
CEM I+SSA30	0,038	0,03	<0,2	<0,08	<0,04	<0,06	<0,2	<0,2	<0,0003	0,034	30	246
CEM II+SSA30	0,039	0,03	<0,2	<0,08	<0,04	<0,06	<0,2	<0,2	<0,0003	0,032	30	307
CEM III+SSA30	0,041	0,03	<0,2	<0,08	<0,04	<0,06	<0,2	<0,2	<0,0003	0,032	40	163
Odpady obojętne*	< 0,06	< 0,5	< 0,5	< 4	< 0,04	< 2	< 0,4	< 0,5	< 0,01	< 0,1	< 800	< 1000
Odpady inne niż obojętne*	<0,7	<2	<10	<50	<1	<50	<10	<10	<0,2	<0,5	<15000	<20000
Odpady niebezpieczne*	<5	<25	<70	<200	<5	<100	<40	<50	<2	<7	<25000	<50000
Woda ściekowa**	<0,3	<0,1	<0,5	<2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,03	<1	<1000	<500
Wody pow. kategoria A <sub>3</sub> ***	-	<0,05	<0,05	<5	<0,005	<0,5	<0,2	<0,05	<0,001	<0,01	<250	<250
Woda pitna****	<0,005	<0,01	<0,05	-	<0,005	<2	<0,02	<0,01	<0,001	<0,01	<250	<250

\*Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015, \*\*Dz.U. RP Poz. 984 Nr. 137/2006, \*\*\*Dz.U. RP Poz. 1747/29.08.2019, \*\*\*\*Dz.U. RP Poz. 2294/7.12.2017

## 7.5 ETAP IV – WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW CEMENTOWYCH Z UDZIAŁEM POPIOŁU SSA

### 7.5.1 Projektowanie składu mieszanek betonowych

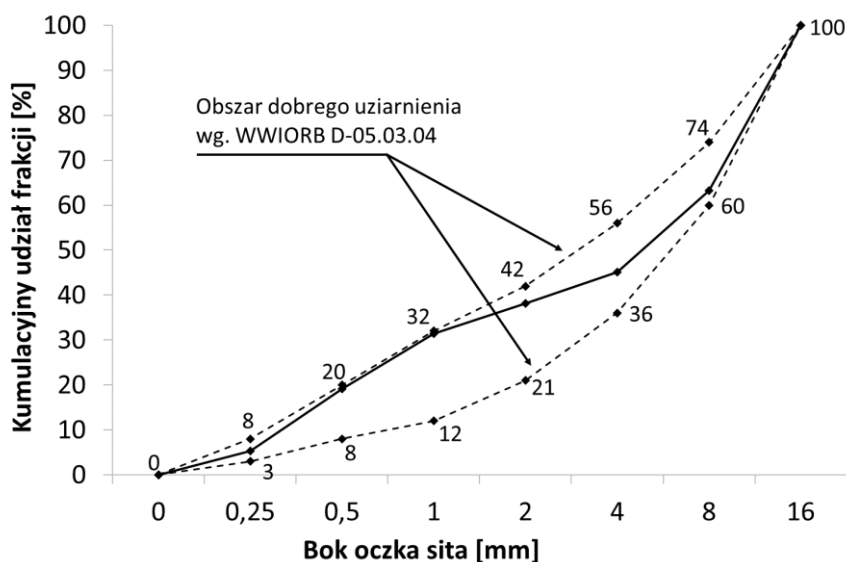
Z uwagi na fakt, że praca powstała częściowo w wyniku realizacji projektu, którego plan zakładał wykonanie fragmentu nawierzchni drogowej z betonu cementowego z udziałem omawianego popiołu, wykonane mieszanki betonowe były tak zaprojektowane by spełniać stawiane im wymagania przez Generalną Dyрекcję Dróg Krajowych i Autostrad [145]. Wydany przez GDDKiA dokument szczegółowo określa warunki wykonania i odbioru robót budowlanych. W zależności od projektowanej kategorii ruchu mieszanka betonowa oraz stwardniały beton powinny spełniać wymagania zawarte w tym dokumencie. Założenia projektowe wykonanych mieszanek betonowych zestawiono w tabeli poniżej:

Tabela 7.33 Założenia projektowe dla betonu nawierzchniowego wg GDDKiA [145]

Właściwości betonu nawierzchniowego	Wymagania
Konsystencja mieszanki betonowej	S3 (opad stożka 100-150 mm)
Zawartość powietrza w mieszance betonowej	4-6% obj.
Klasa wytrzymałości na ściskanie w 28 dniu wg PN – EN 206, nie niższa niż: (dla kategorii ruchu KR1 – KR4)	C30/37
Wytrzymałość na zginanie w 28 dniu (dla kategorii ruchu KR1 – KR4)	≥ 4,5 MPa
Kategoria mrozoodporności w 28 dniu wg: PN-EN 13877-2 - <i>Nawierzchnie betonowe - Część 2:</i> <i>Wymagania funkcjonalne dla nawierzchni betonowych</i> [147] nie niższa niż: (dla betonów w klasie ekspozycji XF4 dla nawierzchni z innym rodzajem uszorstnienia niż kruszywo odkryte)	FT2 (średnia masa złuszczeń ≤ 0,5 kg/m <sup>2</sup> )

W celu poprawnego zaprojektowania składu betonu rozpoczęto od doboru takich proporcji kruszywa, które pozwolą na uzyskanie stosu okruchowego wpisującego się w obszar dobrego uziarnienia dla betonów z przeznaczeniem na nawierzchnie drogowe wg GDDKiA: *Warunki Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych (WWIORB) D-05.03.04* [145]. Krzywe graniczne wraz z krzywą dobrego uziarnienia przedstawiono na rysunku (Rys. 7.78). Proporcje pozostałych składników zostały dobrane w taki sposób, aby spełnić zakładane kryteria względem konsystencji mieszanek niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu oraz ilości stosowanego dodatku SSA. Objętość zastosowanego zaczynu (cementu, popiołu i wody) oraz zaprawy była stała bez względu na skład spoiwa i wynosiła odpowiednio około 330 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> oraz około 585 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Pozwoliło to na prowadzenie analiz porównawczych uzyskanych kompozytów. Dodatkowo, w celu zapewnienia podobnej konsystencji, dla każdej projektowanej mieszanki niezbędne było stosowanie odmiennych ilości domieszek chemicznych. Na podstawie uzyskanych

wyników badań zaczynów oraz zapraw cementowych (etap II oraz III) uznano, że spoiwa badanych betonów będą wytworzone z trzech rodzajów cementów: CEM I 42,5 R, CEM II/B-V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 N, natomiast tym razem zastępowane one będą w dwóch wariantach tj. w ilości 15 i 30% masowo.



Rys. 7.78 Krzywa uziarnienia wraz z krzywymi granicznymi wg WWIORB [145]

Szczegółową charakterystykę komponentów przedstawiono w rozdziale 5, a ich masowy udział w 1 m<sup>3</sup> betonu prezentuje Tabela 7.34.

Tabela 7.34 Składy zaprojektowanych mieszanek

		Jedn.	BK-I/REF	BK-I/SSA/15	BK-I/SSA/30	BK-II/REF	BK-II/SSA/15	BK-II/SSA/30	BK-III/REF	BK-III/SSA/15	BK-III/SSA/30
<b>Cement:</b>											
CEM I 42,5 R	kg/m <sup>3</sup>	400	340	280	-	-	-	-	-	-	-
CEM II/B-V 42,5 R	kg/m <sup>3</sup>	-	-	-	400	340	280	-	-	-	-
CEM III/A 42,5 N	kg/m <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	400	340	280	-
<b>Dodatek:</b>											
popiół SSA	kg/m <sup>3</sup>	-	60	120	-	60	120	-	60	120	-
Woda	dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	200									
stosunek w/c (w/s)	-	0,5									
<b>Kruszywo „Dwudniaki”:</b>											
piasek 0-2 mm	kg/m <sup>3</sup>	585	584	583	585	584	583	585	584	583	585
żwir 2-8 mm	kg/m <sup>3</sup>	496	495	495	496	495	496	496	496	495	496
żwir 8-16 mm	kg/m <sup>3</sup>	692	690	689	692	690	689	692	690	689	692
<b>Domieszki:</b>											
Admitex SPR	% m.s.	0,35	1,85	2,5	0,75	2,1	2,5	0,75	2,1	2,5	0,75
Admitex BUZER	% m.s.	0,15	0,25	0,15	0,4	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5

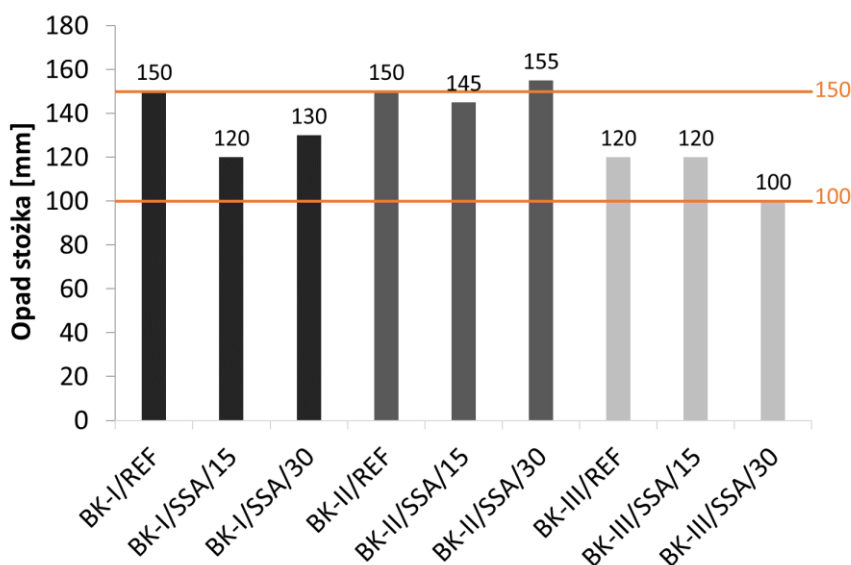
Zawartość:

zaczyn cementowy	dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	329	330	332	329	330	332	329	330	332
zaprawa	dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	583	584	585	583	584	585	583	584	585

## 7.5.2 Właściwości ciekłej mieszanki betonowej

### Pomiar konsystencji normowej

Konsystencję mieszanki betonowej mierzono metodą opadu stożka. Założenia projektowe [145] zakładają konsystencję S3, czyli opad stożka Abramsa w zakresie od 100 do 150 mm. Wykres prezentujący otrzymane dla wszystkich wariantów składu betonów został przedstawiony na rysunku (Rys. 7.79).



Rys. 7.79 Opad stożka mieszanki betonowej dla każdego rodzaju cementu

Wodożądność mieszanek betonowych z uwagi na wzrastający udział popiołu SSA była bardzo zróżnicowana i wzrastała wraz ze zwiększającym się udziałem popiołu SSA. By zniwelować to zróżnicowanie i utrzymać zakładaną konsystencję posłużono się domieszką chemiczną. Ilość zastosowanego superplastyfikatora wahała się w granicach od 0,35 do 2,5% m.s. (patrz Tabela 7.34). W większości przypadków konsystencja mieszanki betonowej spełniała przyjęte założenia. Wyjątek stanowił beton konstrukcyjny o oznaczeniu BK-II/SSA/30, który nieznacznie przekroczył górną granicę opadu stożka.

W przypadku cementu CEM I wraz ze wzrostem udziału SSA urabialność betonów spada. W celu polepszenia urabialności mieszanki betonowej do każdej dodano określoną ilość superplastyfikatora. Mieszanka o oznaczeniu BK-I/SSA/30 wymagała zastosowania maksymalnej ilości domieszki w ilości 2,5% masy spoiwa, co pozwoliło na uzyskanie 130 mm opadu stożka.

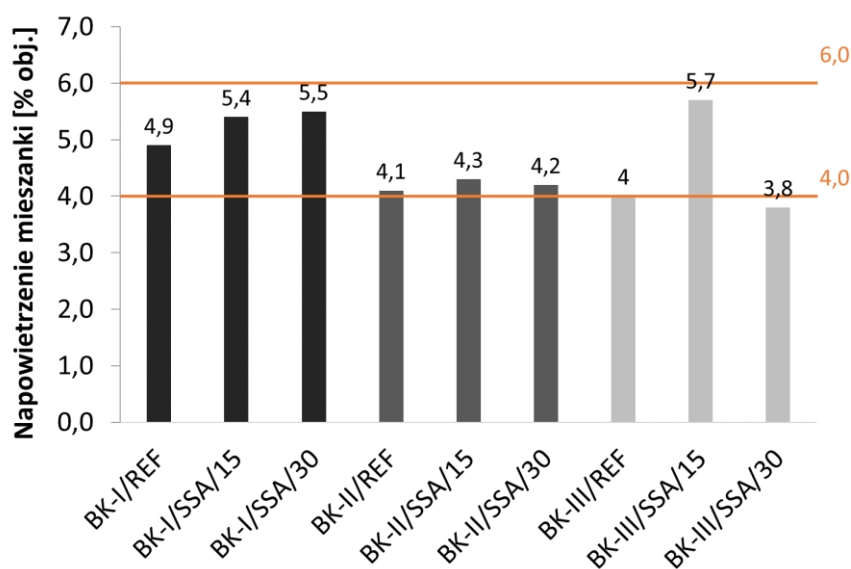
W przypadku cementu CEM II udało się uzyskać względnie stałą konsystencję. W każdym przypadku opad stożka był zbliżony do siebie i osiągał zakładaną górną granicę wynoszącą 150 mm. Zmiana wodożądności mieszanek betonowych odzwierciedlona jest przez wzrastający udział superplastyfikatora w mieszankach betonowych (patrz Tabela

7.34). Maksymalną ilość domieszki zastosowano przy zamianie 30% cementu popiołem SSA.

Najniższą wartością opadu stożka charakteryzowały się mieszanki betonowe wykonane przy użyciu cementu hutniczego. Maksymalny udział superplastyfikatora przy maksymalnym możliwym udziale popiołu spowodował, że opad stożka osiągnął dolną projektowaną granicę opadu stożka równą 100 mm.

### **Pomiar zawartości powietrza**

Napowietrzenie mieszanki betonowej mierzono metodą ciśnieniową. Według opisanych wyżej kryteriów GDDKiA, napowietrzenie mieszanek powinno zawierać się w przedziale od 4 do 6%, aby docelowo spełnić warunek mrozoodporności na poziomie FT2 wg PN-EN 1387-2 [147]. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku (Rys. 7.80)



Rys. 7.80 Wyniki badania napowietrzenia mieszanek betonowych

Najwyższe wartość napowietrzenia mieszanek rejestrowano w mieszankach wykonanych przy użyciu cementu portlandzkiego CEM I. Referencyjna mieszanka betonowa charakteryzowała się napowietrzeniem na poziomie 4,9%. Taka zawartość powietrza w mieszance betonowej została uzyskana w wyniku dodania do betonu 0,15% domieszki napowietrzającej. Taka sama ilość domieszki została zastosowana przy maksymalnym udziale popiołu SSA, co pozwoliło na uzyskanie napowietrzenia na poziomie 5,5%. Jednakże w tym przypadku ilość zastosowanego superplastyfikatora w ilości 2,5% przyczyniła się do lepszego napowietrzenia mieszanki betonowej.

Betony o najlepszej urabialności wykonane z cementu popiołowego charakteryzowały się jednocześnie najniższym poziomem napowietrzenia. Mogło to być spowodowane zwiększoną ciekłością mieszanki, co pozwalało na uwolnienia pęcherzy powietrza z całej objętości mieszanki betonowej. Warto zaznaczyć, że w przypadku betonów BK-II/SSA/15 oraz BK-II/SSA/30 zastosowano maksymalną ilość domieszki napowietrzającej wynoszącą 0,5%. Pozwoliło to na uzyskanie napowietrzenia mieszanki na poziomie odpowiednio 4,3 oraz 4,2%, co nieznacznie przekracza dolną dopuszczalną granicę zawartości powietrza w mieszance betonowej.

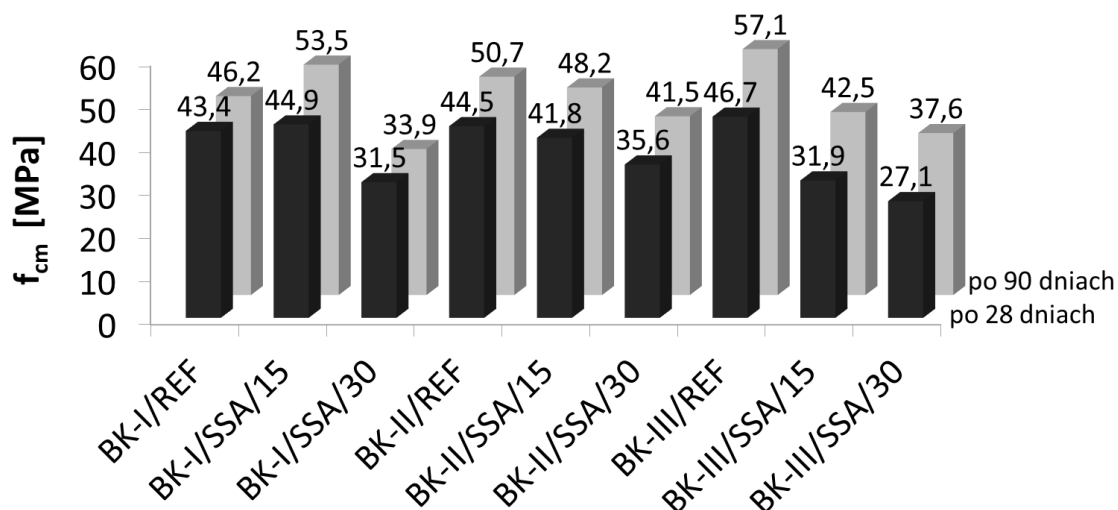
Mieszanka betonowa, wykonana z użyciem cementu hutniczego, cechowała się niestabilnym poziomem napowietrzenia. Mieszanka referencyjna osiągnęła minimalne zakładane napowietrzenie przy zastosowaniu 0,2% domieszki napowietrzającej oraz 0,75% superplastyfikatora. Jednak po zastąpieniu cementu 15% SSA, poziom napowietrzenia wzrósł do 5,7% przy zachowanej urabialności. Warto zauważyć, że ilość superplastyfikatora wzrosła prawie trzykrotnie, sięgając 2,1%, a ilość domieszki napowietrzającej zwiększyła się ponad dwukrotnie, osiągając wartość 0,5%. Niska urabialność mieszanki oznaczonej jako BK-III/SSA/30 przekłada się na niski poziom zawartości powietrza. Dzięki zastosowaniu maksymalnych ilości domieszek chemicznych, udało się osiągnąć napowietrzenie mieszanki betonowej na poziomie 3,8%, co stanowi wartość nieco poniżej projektowanych założeń.

Uzyskanie odpowiedniej konsystencji przy jednoczesnym utrzymaniu odpowiedniego napowietrzenia w praktyce jest bardzo trudnym zadaniem. Niewielka zmiana w dozowaniu superplastyfikatora przy stałym udziale domieszki napowietrzającej potrafi zmienić zawartość powietrza w mieszance betonowej. Utrudnia to ustalenie jednoznacznej zależności pomiędzy konsystencją mieszanki betonowej, a jej napowietrzeniem.

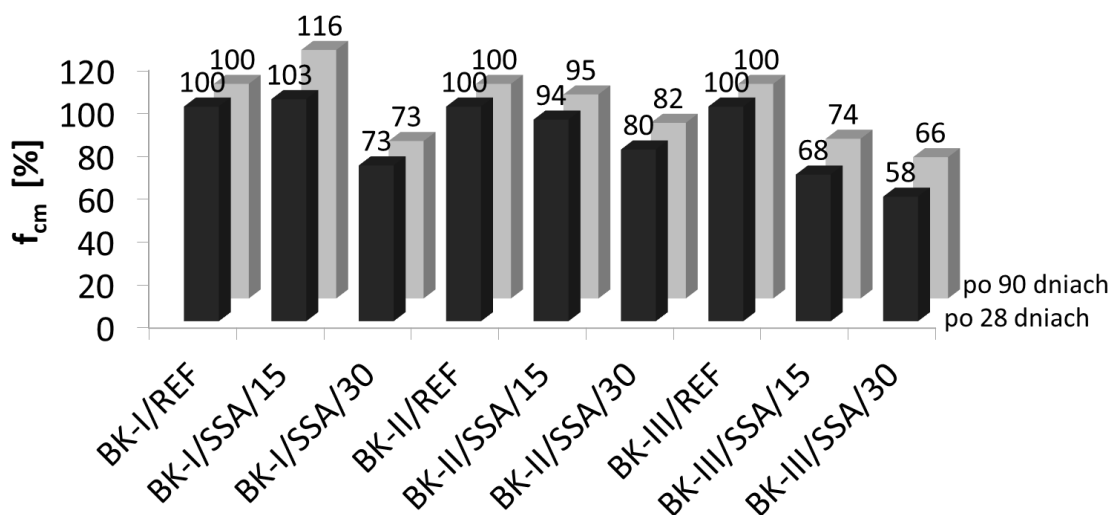
### **7.5.3 Wytrzymałość na ściskanie**

Badanie wytrzymałości na ściskanie zostało wykonane zgodnie metodyką przedstawioną w rozdziale 6.4.2. Po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych pięć spośród dziewięciu badanych składów betonów spełniła wymagania dla klasy wytrzymałości C30/37. Do betonów tych zaliczają się wszystkie trzy betony referencyjne oraz betony zawierające do 15% SSA wykonane z cementów CEM I oraz CEM II. W przypadku betonów BK-II/SSA30 oraz BK-III/SSA15 spełniają one wymagania stawiane przez GDDKiA dopiero po 90 dniach dojrzewania. Dwa spośród dziewięciu betonów nie spełniają wymagań klasy C30/37 nawet po 90 dniach. Dotyczy to betonów o oznaczeniu BK-I/SSA/30 oraz BK-III/SSA/30. Zbiorcze zestawienie uzyskanych średnich wartości wytrzymałości przedstawiono na wykresie Rys. 7.81. Względne zmiany wytrzymałości odniesione do betonów referencyjnych zobrazowano na wykresie Rys. 7.82.





Rys. 7.81 Zestawienie wytrzymałości na ściskanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania



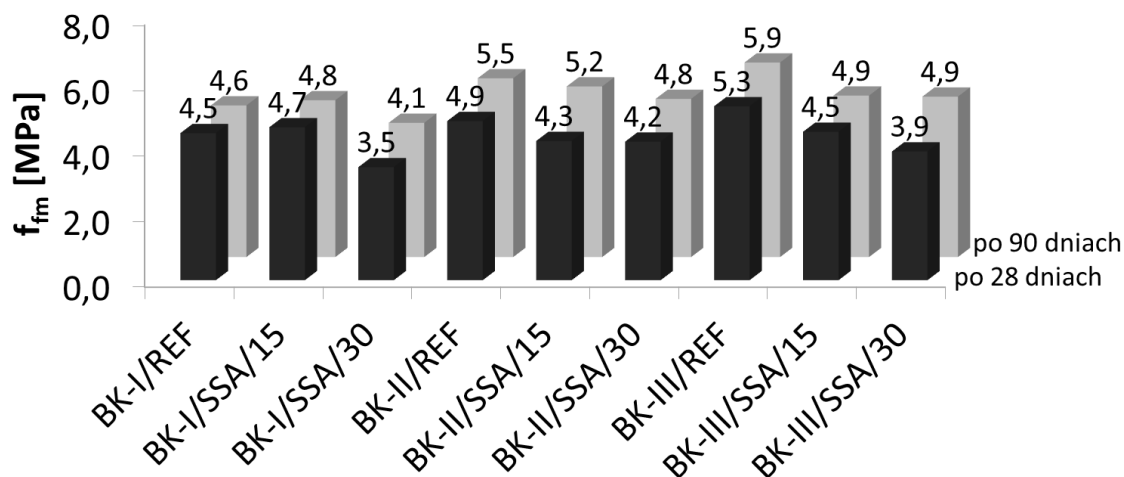
Rys. 7.82 Zestawienie względnej wytrzymałości na ściskanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania

Wraz ze wzrostem udziału popiołu SSA w większości przypadków obserwujemy spadek wytrzymałości na ściskanie. Jednakże spadek ten w dłuższej perspektywie czasu nie jest wysoki i z reguły nie przekracza 35%. Wyjątek stanowi beton o oznaczeniu BK-I/SSA/15, w którym względna wytrzymałość na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania jest wyższa od wartości referencyjnej o odpowiednio 3 i 16%. Wydaje się więc, że ze względu na nie tylko wartość napowietrzenia i uzyskanej konsystencji, ale również na cechy mechaniczne, skład ten jest najbardziej obiecujący w odniesieniu do zastosowania go w praktyce.

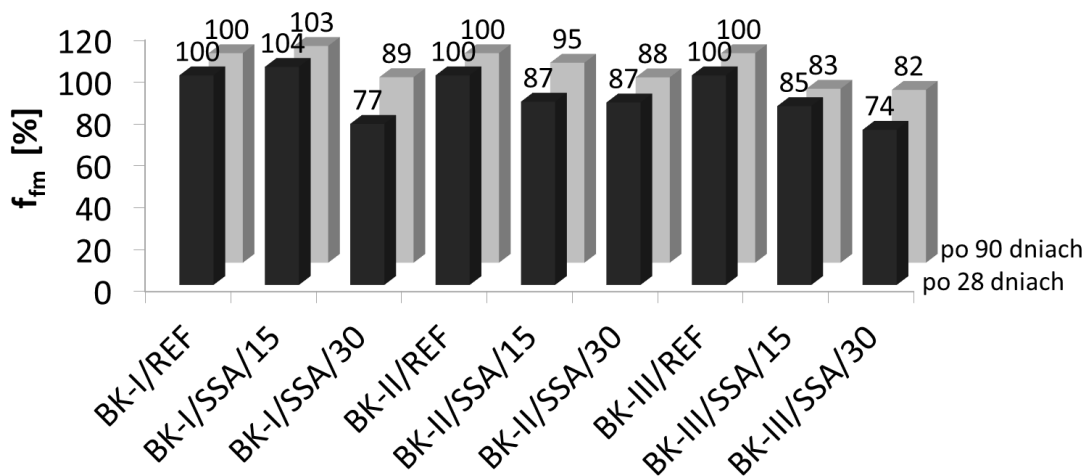
Należy jednak zaznaczyć, że odnotowany spadek parametrów wytrzymałościowych w pozostałych przypadkach betonów nie wyklucza ich z możliwości aplikacyjnych, nawet przy 30% udziale odpadu SSA.

### 7.5.4 Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu:

Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono metodą czteropunktowego zginania wg metodyki przedstawionej w rozdziale 6.4.2. Wyniki średnich wytrzymałości przedstawiono na wykresie Rys. 7.83. Również w przypadku tej cechy pojedyncze rezultaty nie różniły się od wartości średniej o więcej niż  $\pm 10\%$ . Względne zmiany wytrzymałości odniesione do betonów referencyjnych zobrazowano na Rys. 7.84.



Rys. 7.83 Zestawienie wytrzymałości na zginanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania



Rys. 7.84 Zestawienie względnej wytrzymałości na zginanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania

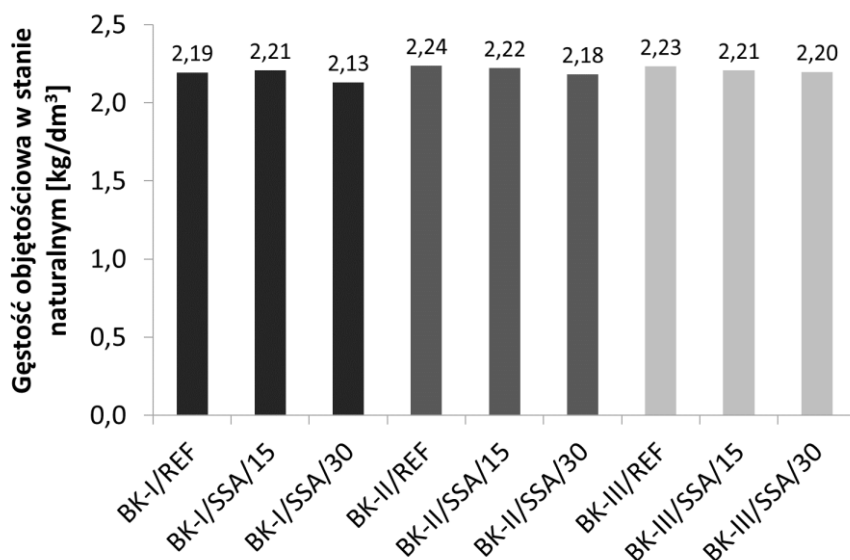
Analogicznie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie obserwuje się spadek wytrzymałości na zginanie wraz ze wzrostem udziału SSA w spoiwie. Wyjątek stanowi beton wytworzony z cementu CEM I z 15% udziałem popiołu. Badany materiał wykazuje wzrost wytrzymałości po 28 i 90 dniach dojrzewania. Wzrost ten jest jednak niewielki i wynosi odpowiednio 4 i 3% w stosunku do materiału referencyjnego. W pozostałych przypadkach spadek wytrzymałości nie jest znaczący i w większość przypadków, podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, nie przekracza 35%. Jednakże przyjęte założenia zostały spełnione tylko przez 5 betonów. Są to ponownie betony referencyjne

oraz betony zawierające 15% SSA wykonane tym razem z cementu CEM I oraz CEM III. W pozostałych przypadkach wartości wytrzymałości na zginanie są nieznacznie mniejsze od zakładanej wytrzymałości. Wyjątek stanowią betony zawierające 30% SSA wykonane z cementu CEM I oraz z cementu CEM III, w których spadek wytrzymałości względem materiału referencyjnego jest bardziej zauważalny. Wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu dla tych betonów wynoszą odpowiednio 3,5 oraz 3,9 MPa. W dłuższej perspektywie czasu wytrzymałość ta ulega zwiększeniu głównie w betonach wykonanych z cementów, które charakteryzują się ciągłym wzrostem wytrzymałości w dłuższych okresach czasu (CEM II, CEM III). Po 90 dniach hydratacji tylko jeden beton uzyskał wytrzymałość poniżej zakładanej wartości 4,5 MPa tj. BK-I/SSA/30, którego wytrzymałość na zginanie wyniosła 4,1 MPa.

Warto dodać, że obecność dodatku popiołu SSA w spoiwie nie powoduje istotniejszych zmian w relacji między wytrzymałością na rozciąganie i wytrzymałością na ściskanie badanych betonów.

### 7.5.5 Gęstość objętościowa betonów w stanie naturalnym

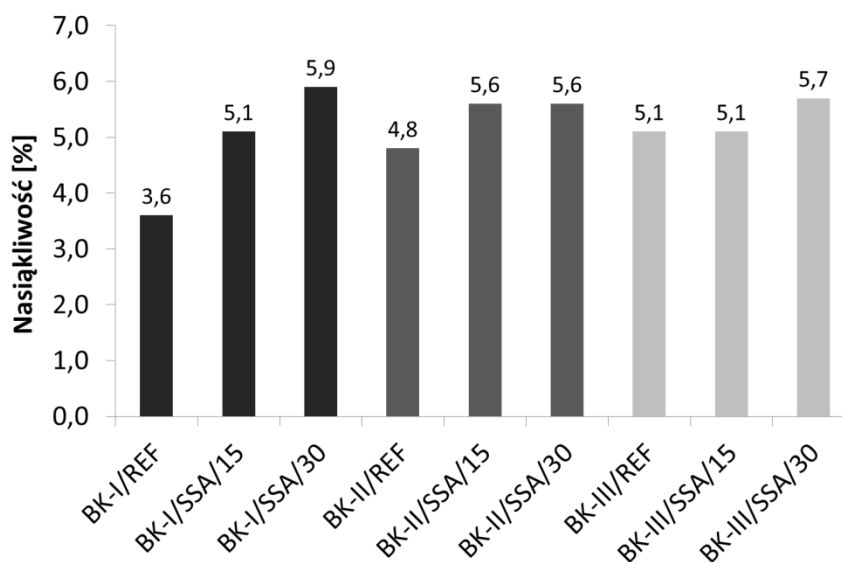
Wartości gęstości objętościowej w stanie naturalnym tj. na próbkach przechowywanych w warunkach laboratoryjnych wykazały się bardzo dużą jednorodnością, niezależnie od rodzaju cementu, ilości dozowanego popiołu SSA oraz poziomu napowietrzenia. Ekstremalne wartości zróżnicowane są zaledwie o 5%. Można jednak doszukać się pewnej zależności obniżenia gęstości objętościowej wraz ze zwiększającym się udziałem odpadu SSA. Tę niewyraźną tendencję można przypisać mniejszej gęstości właściwej popiołu względem cementów. Wyniki badań zaprezentowano na Rys. 7.85.



Rys. 7.85 Gęstość objętościowa w stanie naturalnym analizowanych betonów po 90 dniach dojrzewania

### 7.5.6 Nasiąkliwość wodą

Kolejnym etapem badań było określenie nasiąkliwości stwardniałych betonów. W badaniach tych wykorzystano próbki betonowe o wymiarach 100×100×100 mm po 90 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych. Uśrednione wyniki nasiąkliwości przedstawia Rys. 7.86.



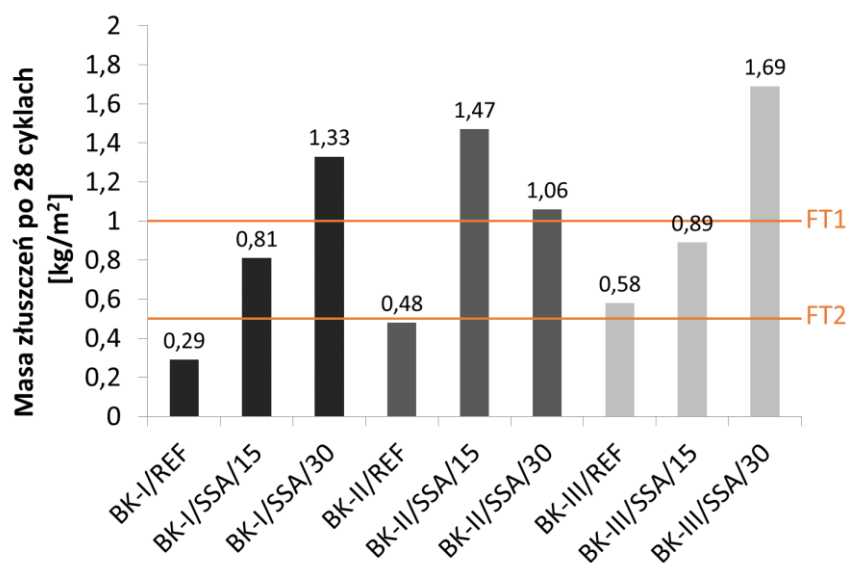
Rys. 7.86 Nasiąkliwość analizowanych betonów po 90 dniach hydratacji

Łatwo można zaobserwować tendencję do wzrostu nasiąkliwości betonów wraz ze wzrastającym udziałem dodatku SSA. Zależność ta jest najbardziej widoczna w przypadku betonów wykonanych z cementu CEM I. Największą nasiąkliwością charakteryzował się beton z 30% dodatkiem popiołu SSA osiągając wartość 5,9%. W przypadku pozostałych betonów, do wytworzenia których użyto pozostałe rodzaje cementów, odnotowany wzrost nasiąkliwości był już mniej wyraźny. Betony z cementem popiołowym charakteryzowały się taką samą nasiąkliwością wynoszącą 5,6% przy użyciu 15 i 30% SSA, z kolei w przypadku betonów z udziałem cementu żuźlowego wzrost nasiąkliwości zaobserwowano dopiero przy użyciu 30% SSA.

W przypadku analizowanych betonów wzrost nasiąkliwości może spowodowany być głównie przez zmianę porowatości matrycy kompozytu w wyniku zróżnicowanego udziału popiołu SSA. Problem ten został przedyskutowany w rozdziale 7.4.5, gdzie zwrócono uwagę na wzrost porowatości zapraw powyżej 10% udziału SSA. Na uwagę zasługuje również fakt, że zmiana udziału zawartości poszczególnego rodzaju porów (średnie i duże pory kapilarne) może mieć wpływ na nasiąkliwość betonów podobnie jak w przypadku zwiększenia dyfuzji jonów chlorkowych w zaprawach (patrz rozdział 7.4.7). Należy również zwrócić uwagę, że efekt związany z lokalnym obniżeniem rzeczywistej wartości wskaźnika  $w/s$  w betonie, wynikający z obecności silnie wodozadnego popiołu SSA, o ile może przynosić korzyści związane ze wzrostem właściwości mechanicznych, to nie znajduje już odzwierciedlenia w nasiąkliwości analizowanych kompozytów.

### 7.5.7 Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających

Ostatnim punktem badań cech związanych z trwałością betonów wykonanych z mieszanego spoiwa cementowo-popiołowego SSA było określenie masy złuszczeń otrzymanych po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu w środkach odladzających próbek betonowych dojrzewających 90 dni. Badania przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 6.4.2. Masy złuszczenia materiału po 28 cyklach wraz przedziałem klas mrozoodporności przedstawiono na wykresie Rys. 7.87.



Rys. 7.87 Średnia masa złuszczeń analizowanych betonów poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli odladzających

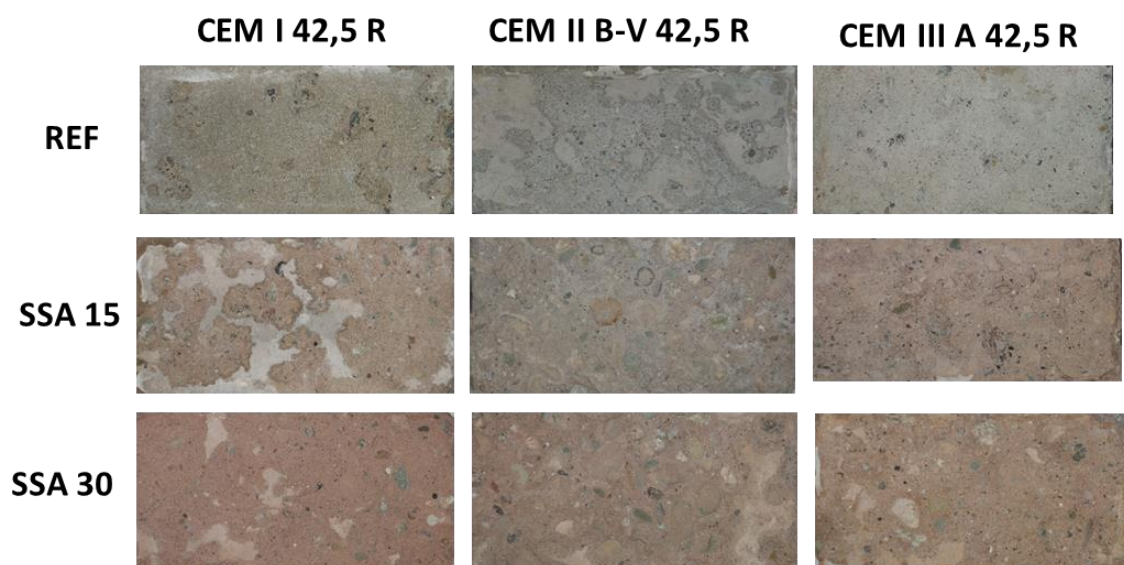
Na wykresie zaznaczono dwie kategorie mrozoodporności wg PN-EN 13877-2 [147] zakładaną kategorię FT2 oraz kategorię FT1, która dopuszcza masę złuszczeń do 1 kg/m<sup>2</sup> powierzchni. Zakładana mrozoodporność FT2 spełniona jest jedynie w przypadku dwóch betonów referencyjnych o oznaczeniu BK-I/REF oraz BK-II/REF. Masa złuszczeń betonu referencyjnego wytworzonego z cementu portlandzkiego wynosi 0,29 kg/m<sup>2</sup>, natomiast w przypadku betonu wykonanego z cementu popiołowego wartość ta jest równa 0,48 kg/m<sup>2</sup>.

Mrozoodporność betonów wytworzonych z cementu CEM I i zawierających w składzie popiół SSA jest na dużo niższym poziomie niż beton referencyjny, pomimo że pomiar napowietrzenia mieszanki betonowej wykazywał wzrost zawartości powietrza przy jednoczesnym wzroście zawartości odpadu SSA. Zastąpienie cementu popiołem w ilości 15% nie pozwala na spełnienie kategorii FT2, natomiast osiągnięta na poziomie 0,81 kg/m<sup>2</sup> wartość złuszczenia pozwala na spełnienie kategorii FT1. Udział 30% SSA w spoiwie cementowym nie pozwala na spełnienie żadnej z podanych kategorii, poziom złuszczeń przekracza bowiem 1 kg/m<sup>2</sup> osiągając wartość 1,33 kg/m<sup>2</sup>.

Wszystkie betony wykonane z cementu CEM II charakteryzowały się bardzo zbliżonym poziomem napowietrzenia mieszanki betonowej mieszczącym się w granicach od 4,1 do 4,3%. Mimo to ilość złuszczonego materiału jest bardzo zróżnicowana i waha się od 0,48 do 1,47 kg/m<sup>2</sup>. Dowodzi to jednocześnie, że mrozoodporność betonu nie zależy

wyłącznie od poziomu napowietrzenia mieszanki betonowej, ale również od jakości wytworzonych porów w stwardniałym materiale. Z uwagi na objętość pracy autor nie zdecydował się na określenia jakościowego składu porów w materiale, co jednak z pewnością będzie przedmiotem dalszych badań prowadzonych w nieodległej przyszłości. Podsumowując, betony wytworzone z CEM II i zawierające popiół SSA w ilości 15 i 30% nie spełnią kryteriów przypisanych kategoriom mrozoodporności FT1 i FT2 wg PN-EN 13877-2 [147]. Ilość złuszczonego materiału w obydwu przypadkach przekracza bowiem  $1 \text{ kg/m}^2$  osiągając wartości odpowiednio 1,47 oraz  $1,06 \text{ kg/m}^2$ .

W przypadku trzeciej serii betonów wykonanych z udziałem spoiw bazujących na cemencie żużlowym, analogicznie jak w przypadku betonów wykonanych z cementu portlandzkiego wykazała wzrost ilości złuszczonego materiału wraz ze zwiększającą się zawartością SSA. Potwierdza to negatywny wpływ obecności materiału odpadowego na mrozoodporność badanych betonów. Niestety w tym przypadku żaden beton nie spełnił zakładanej mrozoodporności opisanej klasą FT2. Jedynie betony BK-III/REF oraz BK-III/SSA/15, osiągając poziom złuszczeń poniżej  $1 \text{ kg/m}^2$ , spełniły wymagania stawiane w kategorii mrozoodporności FT1. W przypadku betonu BK-III/SSA/30, okazał się on być najmniej odpornym na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających, osiągając ilość złuszczeń na poziomie  $1,69 \text{ kg/m}^2$ . Zbiorcze zdjęcie próbek betonowych po badaniu przedstawiono na rysunku (Rys. 7.88)



Rys. 7.88 Próbki po badaniu mrozoodporności w obecności środków odladzających

## 8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Prowadzone w czterech etapach prace badawcze skupiające się kolejno na właściwościach popiołu SSA, właściwościach zaczynów, zapraw i betonów, pozwoliły na określenie przydatności popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych jako składnika kompozytów cementowych. Poniżej przedstawiono podsumowanie najważniejszych rezultatów z przeprowadzonych badań.

**W pierwszym etapie** dokonano kompleksowej charakterystyki popiołu SSA. W pierwszej kolejności określono jego skład chemiczny i fazowy. Analiza chemiczna wykazała, że materiał ten składa się głównie z tlenków krzemu, żelaza i glinu. Dodatkowo materiał ten zawiera znaczną ilość fosforanów, co skutkuje wydłużeniem czasów wiązania badanych ekologicznych spoiw.

Z kolei analiza składu fazowego wykazała, że materiał ten w głównej mierze składa się z niereaktywnej krzemionki występującej głównie w postaci krystalicznej formy kwarcu o polimorficznej odmianie  $\beta$ .

Precyzyjna analiza składu chemicznego pozwoliła określić całkowitą zawartość metali ciężkich, a także ich wymywalność. Wymywalność ta z surowcowych materiałów wchodzących w skład spoiwa tj. cementów CEM I, CEM II, CEM III i popiołu nie wykazała znaczącego zagrożenia dla środowiska. Większość wyługowanych metali ciężkich pozostawała poniżej poziomu detekcji. Jedyną wątpliwość budziły pierwiastki takie jak antymon, arsen oraz selen. Jednakże ich poziom był na tyle niski, że spełnione zostały kryteria zawarte w ustawach odnoszące się do wszystkich kategorii odpadów.

W postaci surowej, bezpośrednio po wypaleniu i ostygnięciu, popiół SSA jest materiałem o drobnym uziarnieniu, którego maksymalny rozmiar ziarna nie przekracza 100  $\mu\text{m}$ . Morfologia ziaren, stosunkowo niewielka powierzchnia właściwa oraz wykazany wcześniej krystaliczny charakter popiołu powodują, że reaktywność pucolanowa tego materiału jest na niskim poziomie, co potwierdziły wyniki badań reaktywności metodami chemicznymi. W przypadku metody mechanicznej (WAP), przeprowadzonej w drugim etapie badań, pucolanowość została zweryfikowana pozytywnie. W celu wyjaśnienia zaistniałego fenomenu przeprowadzono dalsze szczegółowe badania w kolejnych etapach. Szeroko rozpoznane właściwości popiołu SSA umożliwiły wnioskowanie zachodzących zjawisk nie tylko w spoiwach cementowych zawierających przedmiotowy materiał odpadowy, ale także na etapie jego implementowania w zaprawach i betonach.

**Etap drugi** skupiał się na charakterystyce zaczynów cementowych wykonanych z trzech rodzajów cementów (CEM I 42,5 R, CEM II B/V 42,5 R, CEM III/A 42,5 N) oraz generalnie trzech poziomów dozowania popiołu zastępując cement masowo w ilości 10, 20 i 30%. Oznaczone podstawowe właściwości zaczynów takie jak ilość wody właściwej i czasy wiązania, potwierdziły przypuszczenia względem wpływu obecności popiołu SSA na oznaczone cechy. Zwiększający się udział odpadu spowodował wzrost wodożądności oraz wydłużenie czasu wiązania z powodu dużej zawartości fosforanów w składzie chemicznym. Dodatkowo, w wyniku obecności  $\text{P}_2\text{O}_5$  zaobserwowano przesunięcie i wydłużenie okresu indukcji spoiw z 3 do 8 h przy maksymalnym poziomie zastąpienia cementu materiałem odpadowym. Szybkość wydzielanego ciepła zobrażowana mniejszym



kątem nachylenia krzywej  $dQ/dt$ , również została zmniejszona. Efekty te przypisuje się krystalizacji trudno rozpuszczalnej soli fosforanu wapnia, która wytrącając się na powierzchni ziaren klinkieru utrudnia proces hydratacji.

Znacząca ingerencja w proces hydratacji spowodowana obecnością SSA jest również widoczna w wynikach pomiaru skurczu chemicznego badanych zaczynów cementowych. W przypadku tej właściwości widoczne są dwa mechanizmy zachodzące jednocześnie. W pierwszej kolejności z powodu spowolnionej hydratacji dochodzi do uwodnienia hematytu, co w konsekwencji przyczynia się do niewielkiej ekspansji materiału. Zjawisko to wynika z większej względnej objętości molowej getytu odniesionej do nieuwodnionej formy  $Fe_2O_3$ . W drugiej kolejności dochodzi do kontrakcji zaczynu, która po początkowym okresie ekspansji zaczyna odgrywać przeważającą rolę, a której poziom okazał się być uzależniony od ilości zastosowanego popiołu SSA. Wzrost ilości dodatku, a tym samym zmniejszenie ilości cementu powoduje ograniczenie skurczu chemicznego. Ponadto przeprowadzona analiza całkowitego skurczu chemicznego pozwoliła również potwierdzić inertny charakter badanego popiołu. Zwiększający się udział popiołu nie wpływa na stopień hydratacji badanego spoiwa, osiągając w każdym z przypadków wartość 68%. Zastąpienie cementu popiołem skutkuje obniżeniem skurczu autogenicznego, jednakże efekt ten jest mniejszy przy wyższym udziale SSA w spoiwie. Jest to wynikiem wysokiej wodożądności popiołu i samoosuszenia zaczynu podczas twardnienia. Dodatkowo, udział SSA ma wpływ na ekspansję zaczynu związaną z odkształcalnością termiczną, a jego dodatek zmniejsza tę cechę poprzez obniżenie ciepła hydratacji.

Obserwacja mikrostruktury zaczynów cementowych wykonanych z różnych rodzajów cementów potwierdza obecność dużej ilości reliktywów niezhydratyzowanego cementu. W przypadku spoiwa CEM I daje się zauważyć fizyczne oddziaływanie jonów fosforanowych, wprowadzonych do spoiwa w wyniku dozowania popiołu SSA, polegające na tworzeniu trudno przepuszczalnej warstwy fosforanów wapniowych na powierzchni ziaren cementowych. Sól ta utrudnia rozpuszczanie minerałów klinkierowych, przez co proces hydratacji zachodzi w mechanizmie dyfuzji, co z kolei prowadzi do odspajania reliktywów ziaren cementowych od matrycy uwodnionych krzemianów wapniowych. Ponadto, zaobserwowano ziarna popiołu SSA w zaczynach wypełnionych fazą C-S-H. Potwierdza to silnie porowatą strukturę ziaren SSA, która w kompozycie cementowym może odgrywać rolę składnika obniżającego lokalnie wartość wskaźnika  $w/s$  oraz przyspieszającego nukleację uwodnionych krzemianów wapniowych. Mechanizmy te mogą być przyczyną zaobserwowanego wzrostu właściwości mechanicznych badanych kompozytów. Niezmieniony pokrój ziaren SSA wskazuje na ich niską reaktywność w środowisku zaczynu cementowego. Przeprowadzona analiza XRD wykazała obecność faz naturalnie występujących w zaczynach cementowych oraz tych, które zostały wprowadzone przez popiół SSA. Nie zaobserwowano żadnych dodatkowych krystalicznych faz wynikających z reakcji zaczynu cementowego ze składnikami wprowadzonego odpadu.

**W etapie trzecim** dokonano obszernej i kompleksowej analizy różnych właściwości zapraw cementowych wytworzonych z trzech rodzajów cementu CEM I 42,5 R,

CEM II B/V 42,5 R, CEM III/A 42,5 N oraz popiołu zastępującego te cementy w ilości od 0 do 40% ze zmiennością co 10%.

Już na etapie wytwarzania mieszanek badanych zapraw okazało się, że zastąpienie cementu w ilości 40% staje się niemożliwe w przypadku cementów CEM I oraz CEM III, gdzie pomimo zastosowanych maksymalnych ilości plastyfikatora oraz superplastyfikatora, nie udało się uzyskać akceptowalnej urabialności. Przeprowadzone badania cech mechanicznych zapraw w różnych okresach czasu tj. po 14, 28 i 90 dniach dojrzewania, pozwoliły stwierdzić, że niezależnie od ich składu, wszystkie zaprawy wykazywały ciągły wzrost wytrzymałości w badanym czasie. W przypadku cementów CEM I oraz CEM III obserwujemy pozytywny wpływ zamiany cementu popiołem w ilości 10% we wszystkich badanych okresach dojrzewania. Z kolei po 90 dniach dojrzewania w przypadku spoiw wytworzonych z CEM III, odnotowano wzrost wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu względem zaprawy referencyjnej, nawet przy maksymalnym, 30-to procentowym zastąpieniu cementu popiołem.

Określono także gęstość objętościową i właściwą stwardniałych zapraw cementowych, co pozwoliło na wyznaczenie porowatości całkowitej badanego materiału. Porowatość ta była znacząco uzależniona od ilości zastąpionego cementu odpadem. Udział 10% SSA w masie spoiwa powodował obniżenie porowatości badanych zapraw niezależnie od rodzaju użytego cementu. W przypadku cementu CEM I zastąpienie cementu w ilości 20% również skutkowało zmniejszeniem porowatości całkowitej. W pozostałych przypadkach wraz ze wzrostem udziału SSA w spoiwie porowatość ta ulegała zwiększeniu.

W przypadku analizy rozkładu porowatości MIP stwierdzono ciągły wzrost porowatości całkowitej wraz ze wzrostem ilości dodatku SSA, niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu. Rozrzut pomiędzy tą metodą a porowatością całkowitą oznaczoną za pomocą porównania gęstości można przypisać ograniczeniom porozymetrii rtęciowej wynikającą z jej metodyki pomiaru (ograniczony zakres średnicy porów, niszczenie struktury materiałów w trakcie badania). Warto również zwrócić uwagę, że krytyczna wielkość porów generalnie wzrasta wraz ze wzrostem ilości SSA. Wyjątek stanowi spoiwo wytworzone z cementu CEM I z dodatkiem 10% popiołu.

Poziom dyfuzji jonów chlorkowych w badanych zaprawach dobrze koresponduje ze szczelnością badanych materiałów. Poziom korelacji porowatości całkowitej oznaczonej za pomocą porównania gęstości, a wartością współczynnika dyfuzji  $D_{nssm}$  z punktu widzenia statystycznego można określić jako dość lub bardzo silny. Wyjątek stanowią wyniki badań zapraw z cementu CEM III, gdzie zależność oznaczono jako słabą. Co jednak najistotniejsze to fakt, że niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu, 10% udział popiołu SSA powoduje ograniczenie możliwości transportu jonów  $Cl^-$  przez strukturę matrycy cementowej, a więc zapraw jak i prawdopodobnie betonów wytworzonych z tego rodzaju spoiwa.

Badania odporności zapraw na działanie jonów siarczanowych dowiodły, że głównym czynnikiem determinującym tę cechę jest rodzaj zastosowanego spoiwa podstawowego. W przypadku cementu CEM I wzrost ilości dodatku SSA, pomimo jednoczesnej redukcji ilości  $C_3A$  w spoiwie, nie skutkował poprawą odporności zaprawy na działanie  $SO_4^{2-}$ . Z kolei w przypadku cementów CEM II oraz CEM III posiadających pierwotnie zdolności do

zapobiegania ekspansji siarczanowej, niezależnie od udziału SSA w spoiwie, nie wykazywały one praktycznie różnic w zarejestrowanej końcowej wartości ekspansji.

Ostatnim zagadnieniem analizy właściwości zapraw cementowych zawierających przedmiotowy popiół było określenie poziomu wymywalności metali ciężkich. Zaprawy zawierające maksymalny, 30% udział popiołu SSA charakteryzowały się znikomym stężeniem jonów metali ciężkich w eluencie w wielu przypadkach nawet poniżej poziomu detekcji. Odnosząc się do stężeń pozostałych metali można stwierdzić, że są one poniżej wartości ujętych w ministerialnych kryteriach stawianych względem nawet obojętnych materiałów odpadowych.

**Ostatni, czwarty etap badań** dotyczył właściwości betonów zawierających w składzie 15 i 30% popiołu SSA zastępujący masowo cement. Zaprojektowane mieszanki i uzyskane wyniki badań właściwości użytkowych miały na celu wskazanie najkorzystniejszego składu kompozytu możliwego do zastosowania w skali technicznej. Mieszanki zaprojektowano w taki sposób, aby spełniały założenia stawiane nawierzchniom drogowym wykonanych z betonu cementowego wg Warunków Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych (WWIORB) D-05.03.04 [145] wydanych przez GDDKiA. W pierwszej kolejności przeprowadzono badania mieszanki betonowej pod kątem jej konsystencji oraz zawartości powietrza. Praktycznie wszystkie projektowane mieszanki spełniły zakładaną konsystencję S3, z wyjątkiem mieszanki zawierającej 30% SSA i wykonanej z cementu CEM II. Zakładany poziom napowietrzenia w granicach od 4 do 6% również spełniły wszystkie zaprojektowane mieszanki z jednym wyjątkiem tj. BK-III/SSA/30.

W odniesieniu do cech wytrzymałościowych badanych betonów, można generalnie stwierdzić, że wraz ze zwiększającą się ilością odpadu SSA właściwości mechaniczne ulegają obniżeniu. Przyjęte założenie dotyczące wytrzymałości na ściskanie (minimalna klasa C30/37) spełniło 5 na 9 betonów po 28 dniach dojrzewania. Były to betony referencyjne oraz zawierające 15 % SSA w spoiwie CEM I oraz CEM II Po 90 dniach dojrzewania niemalże wszystkie betony spełniły warunki zakładanej klasy wytrzymałości. Co oczywiste, sytuacja przedstawia się analogicznie w odniesieniu do wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. O ile po 28 dniach dojrzewania również 5 betonów spełnia przyjęte wymaganie  $f_{tm} \geq 4,5$  MPa tj. betony referencyjne oraz BK-I/SSA/15 i BK-III/SSA/15, o tyle już po 90 dniach wymaganie to spełniają praktycznie wszystkie pozostałe.

Wpływ ilości popiołu SSA oraz poziom napowietrzenia mieszanek betonowych nie miały znaczącego wpływu na wartości gęstości objętościowej badanej w stanie naturalnym. Można było jedynie zauważyć nieznaczną, nieprzekraczającą 3% redukcję wartości tej cechy w przypadku betonów z udziałem 30% SSA.

Nasiąkliwość betonów badana po 90 dniach dojrzewania wahała się w granicach od 3,6 do 5,9%, przy czym te ekstremalne wartości zarejestrowano w betonach wytworzonych z CEM I tj. odpowiednio w BK-I/REF oraz BK-I/SSA/30. Nasiąkliwość pozostałych betonów oscylowała wokół 5%.

Odporność betonów na działanie mrozu w warunkach działania soli odladzających była ostatnim etapem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej. Tylko dwa betony spełniły założenia projektowe dotyczące mrozoodporności osiągając kategorię FT2. Były

to betony referencyjne wykonane na cementach portlandzkim i popiołowym. Wzrost udziału odpadu SSA w przypadku betonów z użyciem cementów portlandzkiego i żużlowego wywoływał wzrost masy złuszczeń, co doprowadziło do obniżenia kategorii mrozoodporności do FT1 lub przypadkach granicznych tj. przy użyciu 30% SSA do nie spełnienia żadnej z podanych kategorii. Cement CEM II pomimo stałego poziomu napowietrzenia mieszanki betonowej wykazywał zmienny charakter złuszczenia materiału w zależności od udziału SSA w składzie betonu.

## 9. WNIOSKI

### 9.1 Postawione tezy w świetle uzyskanych wyników badań

Przeprowadzone wyniki badań w pełni potwierdzają tezę pierwszą. W rocznym cyklu produkcyjnym skład chemiczny popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych jest praktycznie niezmienny. Maksymalne roczne zmiany w składzie chemicznym wynoszą zaledwie 1,32% i dotyczą ilości SiO<sub>2</sub>. Zmienność pozostałych tlenków praktycznie nie przekracza 1%, co pozwala założyć, że określony w pracy wpływ udziału materiału odpadowego SSA na właściwości spoiw, zapraw czy betonów, nie będzie uzależniony od okresu produkcyjnego popiołu.

W przypadku tezy drugiej przeprowadzone badania potwierdzają ją jedynie częściowo. Niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu spośród CEM I 42,5 R, CEM II B/V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 N, 10% zamiana cementu popiołem SSA powoduje wzrost szczelności spoiw oznaczonych na zaprawach. Jednakże wzrost ich wytrzymałości względem cementowych zapraw referencyjnych (bez dodatku SSA) można obserwować zwłaszcza w dłuższym okresie dojrzewania tj. po 90 dniach i jedynie w przypadkach zapraw wykonanych z cementów portlandzkiego CEM I i hutniczego CEM III. Pozytywny wpływ obecności materiału odpadowego SSA na wytrzymałość zarówno na ściskanie jak i rozciąganie przy zginaniu jest widoczny w szerszym zakresie stosowania popiołu tj. przy 10 i 20% zastąpieniu cementu dodatkiem.

Właściwości pucolanowe popiołu SSA nie zostały jednoznacznie potwierdzone. O ile wartość współczynnika WAP spełniła kryteria stawiane w normie PN-EN 450-1, o tyle pucolanowość spoiwa cementowego oznaczona metodą Frattiniego była graniczna i nie pozwoliła na wyciągnięcie jednoznacznego wniosku. Ponadto wyniki badań testu Chapelle'a wykazały na znikomą konsumpcję jonów wapniowych w badanej zawieszynie, co raczej sugeruje inertny charakter tego dodatku.

Przeprowadzone analizy chemiczne popiołu SSA wykazały znaczący udział związków fosforanowych w jego składzie, co skutkuje znacząco wydłużonym czasem wiązania spoiw zawierających ten dodatek. Ponadto obecność popiołu SSA w spoiwach cementowych spowodowała wydłużenie okresu indukcji oraz znaczące zmniejszenie całkowitej ilości wydzielonego ciepła podczas ich hydratacji, potwierdzając tym samym tezę trzecią niniejszej dysertacji.

Teza czwarta została w pełni potwierdzona dla każdego rodzaju badanego spoiwa wytworzonego z cementów CEM I 42,5 R, CEM II B/V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 N.

Wymywalność metali ciężkich z zapraw zawierających maksymalny, 30-to procentowy udział popiołu SSA, została ograniczona do poziomu materiałów referencyjnych pozbawionych materiału odpadowego, pozwalając spełnić wymagania wymywalności dla odpadów obojętnych.

## 9.2 Najistotniejsze wnioski ogólne

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań i ich analizy poniżej sformułowano wnioski posiadające zdaniem autora ogólny charakter. Warto nadmienić, że sformułowane poniżej wnioski odnoszą się wyłącznie do wybranych kompozytów cementowych, w których zastosowano popiół lotny powstały w wyniku spalania osadów ściekowych w krakowskiej oczyszczalni ścieków Płaszów.

1. Ciągły proces produkcyjny osadów ściekowych oraz ich bieżące spalanie w Stacji Termicznej Utylizacji Odpadów STUO mieszczącej się w krakowskiej oczyszczalni ścieków Płaszów, pozwalała na uzyskanie popiołu lotnego o praktycznie stałym składzie chemicznym niezależnie od pory roku, w jakiej został on wytworzony. Pozwala to na przewidywalne w skutkach jego zastosowanie w wybranych kompozytach cementowych.
2. Pomimo znaczących zmian jakie dodatek popiołu SSA powoduje przede wszystkim w czasie wiązania spoiwa cementowego, do którego jest dodawany, wydaje się, że może być on stosowany do produkcji niektórych kompozytów cementowych.
3. Dodatek popiołu SSA do spoiwa cementowego zwiększa zapotrzebowanie całości na wodę i znacznie wydłuża jego czas wiązania. Trzydziestoprocentowy udział SSA podwaja początkowy czas wiązania i wydłuża końcowy czas wiązania o około 60%. Dotyczy to wszystkich zastosowanych rodzajów cementów.
4. Jak wskazują wyniki badań właściwości technologicznych spoiw, nie zaleca się stosowania popiołu SSA w większych ilościach niż 30% ze względu na nieakceptowalny wzrost ich wodożądności i konieczność stosowania do zapraw/betonów wysokich dawek domieszek uplastyczniających.
5. Przeprowadzone badania mikrostrukturalne zaczynów cementowych pozwalają stwierdzić, że charakter popiołu SSA w środowisku zaczynu cementowego jest raczej inertny. Wykazano niskie powinowactwo względem jonów  $Ca^{2+}$ , natomiast analiza składu fazowego nie ujawniła żadnych nowo wykrystalizowanych składników matrycy. Potwierdzono z kolei, że pomimo dużej zawartości związków fosforanowych w materiale odpadowym rozpuszczalność  $PO_4^{3-}$  jest niewielka, jednak wystarczająca aby zaburzyć proces hydratacji spoiwa.
6. Niezależnie od składu badanej zaprawy, wymywalność metali ciężkich była bardzo podobna i w większości przypadków poniżej poziomu detekcji. Zaprawy z 30% dodatkiem SSA spełniają wymagania dotyczące wymywalności stawiane odpadom obojętnym, a zatem ich wpływ na środowisko jest znikomy. Ponadto, pomimo nie zrealizowanych badań wymywalności metali ciężkich z betonów można sądzić, że w przypadku tych kompozytów sytuacja jest analogiczna, a nawet bardziej komfortowa pod względem bezpieczeństwa ich stosowania ze względu zmniejszoną zawartość spoiwa w jednostce objętości w porównaniu do zapraw.

7. Niezależnie od rodzaju zastosowanego spoiwa bazowego (CEM I, CEM II, CEM III), 10% udział popiołu SSA pozytywnie wpływa na trwałość zapraw ze względu nie tylko na ich redukcję porowatości całkowitej, ale w konsekwencji tego również na ograniczoną migrację jonów chlorkowych przez ich strukturę. Z kolei biorąc pod uwagę odporność na korozyjne oddziaływanie jonów siarczanowych w zakresie przeanalizowanych zapraw, można ogólnie stwierdzić, że zasadniczym czynnikiem wpływającym na tę cechę jest skład spoiwa bazowego. Obecność popiołu SSA w zakresie od 10 do 30% masy spoiwa nie zmienia zasadniczo zachowania zapraw w środowisku jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ .

8. Pomimo zachowania właściwego napowietrzenia mieszanek betonowych w zakresie od 4 do 6%, nie udało się uzyskać zakładanego poziomu mrozoodporności zaprojektowanych betonów z udziałem materiału odpadowego SSA. Obiecujące rezultaty wykazały jedynie betony wytworzone z cementów CEM I oraz CEM III przy udziale 15% SSA, które wykazały mrozoodporność na poziomie klasy FT1.

9. Niezależnie od rodzaju zastosowanego spoiwa cementowego dodatek popiołu SSA do betonu w badanym zakresie 15 i 30% m.s., powoduje redukcję jego właściwości mechanicznych. Wyjątek stanowi beton wytworzony z CEM I, gdzie przy zastąpieniu cementu popiołem SSA w ilości 15% odnotowano niewielki przyrost zarówno wytrzymałości na ściskanie jak i rozciąganie przy zginaniu po 28 i 90 dniach dojrzewania.

### 9.3 Ważniejsze wnioski szczegółowe

Wnioski te przedstawiono poniżej w powiązaniu z kolejnymi etapami badań własnych, których wyniki stanowiły podstawę ich sformułowania.

#### ETAP I

1. Analiza składu fazowego badanego popiołu wykazała, że popiół w głównej mierze składa się z krystalicznej krzemionki o odmianie polimorficznej  $\beta$ -kwarcu, która charakteryzuje się niską reaktywnością wobec jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Ponadto, rozkład uziarnienia, kształt ziaren oraz ich stosunkowo niska powierzchnia właściwa również przyczyniają się do potwierdzonej niskiej reaktywności pucolanowej przedmiotowego popiołu lotnego.

2. Uzyskane wyniki oceny reaktywności pucolanowej w przypadku wszystkich stosowanych metod świadczą, że materiał ten posiada charakter inertnego wypełniacza. Potwierdzają to wyniki uzyskane zarówno w testach chemicznych (test Chapelle oraz metoda Frattiniego) jak i w teście mechanicznym, w którym uwidacznia się zwiększenie gęstości upakowania stosu okrucowego zapraw. Pozwala to na spełnianie warunków wytrzymałościowych zgodnych z PN-EN 450-1 wskazując na pseudo reaktywny charakter badanego popiołu.

## ETAP II

3. Opóźnienie czasu wiązania badanych spoiw miało swoje odzwierciedlenie w wynikach badań mikrokalorymetrycznych. Zmiany spowodowane krystalizacją trudno rozpuszczalnych soli fosforanowych na powierzchni ziaren klinkieru skutkują przesunięciem i wydłużeniem okresu indukcji badanych spoiw.
4. Wyniki badań skurczu chemicznego potwierdziły, że dodatek SSA wpływa pozytywnie na tę cechę ograniczając jej wartość nawet o około 30%. Spowodowane jest to głównie ograniczeniem ilości faz klinkierowych w spoiwie odpowiedzialnych za efekt kontrakcji, oraz jego inertnym charakterem w środowisku zaczynu cementowego. Ponadto, jak wykazała analiza składu fazowego popiołu, zawartość w jego składzie hematytu przyczynić się mogła do powstawania ekspansywnej fazy getytu. Efekt ten został zarejestrowany w początkowej fazie hydratacji przy jednoczesnym wyhamowaniu procesu w wyniku działania jonów fosforanowych.
5. Zastąpienie cementu popiołem SSA powoduje obniżenie skurczu autogenicznego. Jednakże wraz ze wzrostem udziału SSA w spoiwie redukcja ta jest mniejsza. Jest to wynikiem wysokiej wodożądności popiołu i samoosuszaniem zaczynu w trakcie twardnienia. Ponadto zauważalny jest wpływ SSA na ekspansję zaczynu wywołaną odkształcalnością termiczną. Dodatek SSA powoduje zniwelowanie ekspansji w wyniku obniżenia ciepła hydratacji.
6. Intensywny czerwony kolor popiołu SSA wpływa bezpośrednio na zabarwienie zaczynów cementowych. W przypadku cementów CEM I oraz CEM II udział parametru R pozostawał na podobnym poziomie natomiast pozostałe parametry G oraz B ulegały zmniejszeniu, co skutkowało ciemniejszymi odcieniami czerwieni. Dla cementu CEM III z uwagi na jego jasną barwę zmiany te były najbardziej widoczne. Każdy z parametrów RGB ulegał zmniejszeniu wraz ze wzrostem udziału popiołu, co w konsekwencji charakteryzuje cement CEM III jako najbardziej podatny na zmianę zabarwienia.

## ETAP III

7. W przypadku zastosowania cementu CEM I 42,5 R dodatek popiołu lotnego powstały ze spalania osadów ściekowych na poziomie 10% masy cementu, wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Obserwuje się wzrost wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu niezależnie od postępu hydratacji spoiwa oznaczonego w czasie od 14 do 90 dni.
8. Dodatek popiołu SSA w przypadku zapraw wykonanych z cementu CEM II B/V 42,5 R powoduje obniżenie wytrzymałości w każdym z badanych okresów dojrzewania. Jednakże spadek ten w przypadku wytrzymałości na ściskanie nie przekracza 35%, co nie wyklucza możliwości stosowania popiołu w tego rodzaju spoiwach. Dodatkowym atutem jest pozytywny wpływ dodatku na wytrzymałość na zginanie, w przypadku której po 90 dniach dojrzewania odnotowano nieznaczny wzrost względem wartości referencyjnych.
9. Zastąpienie cementu CEM III/A 42,5 N dodatkiem SSA w ilości 10% wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne badanych zapraw niezależnie od czasu hydratacji. Obserwuje się wzrost wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu w okresie od



14 do 90 dni. Dodatkowo wraz z postępowaniem hydratacji obserwuje się wzrost parametrów wytrzymałościowych przy 20 i 30% udziale popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych.

**10.** Odnosząc się do właściwości opisujących trwałość badanych zapraw, potwierdzono istotną zależność pomiędzy porowatością całkowitą zapraw cementowych oznaczoną metodą porównania gęstości objętościowej i właściwej, zawierających zmienne ilości domieszki SSA oraz ich zdolnością do transportu jonów chlorkowych. Zaobserwowany poziom korelacji tych cech jest dość lub bardzo silny za wyjątkiem zapraw wykonanych z cementu CEM III/A 42,5 N, gdzie zależność tę określono jako słabą.

#### ETAP IV

**11.** Niezależnie od rodzaju zastosowanego spoiwa bazowego, obecność popiołu SSA w składzie betonu nie wpływa w znaczący sposób na gęstość objętościową kompozytu.

**12.** Wzrost zawartości popiołu SSA we wszystkich wariantach składu analizowanych betonów prowadzi do jednoczesnego wzrostu ich nasiąkliwości. Najsilniej efekt ten obserwuje się w przypadku betonu wytworzonego z cementu CEM I 42,5 R.

**13.** Zauważono tendencję, iż wzrost zawartości popiołu SSA we wszystkich rodzajach analizowanych betonów skutkuje obniżeniem ich odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie z udziałem środków odladzających.

#### **9.4 Sugerowane kierunki dalszych prac badawczych**

Wyniki przeprowadzonych badań i ich analiza oraz studia literaturowe pozwoliły na dostrzeżenie co najmniej kilku kierunków, w których zdaniem autora pracy należałoby rozwijać badania dotyczące poruszanej problematyki. Najważniejsze z nich przedstawiono poniżej.

**1.** W kontekście uzyskanych wyników niskiej odporności na działanie mrozu betonów z udziałem SSA wskazane byłoby wykonanie szczegółowej analizy cech opisujących trwałość otrzymanych betonów tj. rozkład porów i określenie wskaźnika ich rozmieszczenia.

**2.** Badanie stałości konsystencji mieszanek betonowych w dłuższym okresie czasu, tak, w celu weryfikacji możliwości ich transportu w warunkach rzeczywistych.

**3.** Przeprowadzenie badań zarówno właściwości mieszanek betonowych jak i stwardniałego betonu wytwarzanych w warunkach technicznych w celu weryfikacji wartości oznaczonych cech w kontekście efektu skali.

**4.** Badanie przydatności popiołu SSA jako zamiennika cementu w innych kompozytach takich jak gruntobeton czy betony chude z uwzględnieniem bezpieczeństwa stosowania tego odpadu pod kątem wymywalności metali ciężkich.

## STRESZCZENIE

Niniejsza praca składa się z części prezentującej obecny stan wiedzy dotyczącej możliwości zagospodarowania popiołów powstałych w wyniku spalania osadów ściekowych oraz z części, w której zawarto wyniki badań własnych poszerzające i uzupełniające informacje zawarte w dotychczasowych publikacjach.

W części studialnej skupiono się na analizie dostępnych publikacji dotyczących wykorzystania popiołów powstałych w wyniku spalania osadów ściekowych. Przedstawiono również proces produkcji tych popiołów oraz mechanizmy immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowych.

Analiza dostępnej literatury dotyczącej zagospodarowania i ponownego wykorzystania popiołów w kompozytach cementowych pozwoliła na sformułowanie czterech tez podanych w rozdziale 3.

W celu potwierdzenia lub obalenia tych tez a przede wszystkim w celu poznania właściwości zapraw i betonów przeprowadzono szeroko zakrojony program badań składający się z czterech etapów. Badania te miały na celu scharakteryzowanie popiołów SSA oraz określenie ich przydatności jako częściowego substytutu cementu w spoiwach mieszanych do kompozytów cementowych.

**Pierwszy etap** badań skupiał się na szerokiej charakterystyce popiołu pod względem właściwości chemicznych i fizycznych. Analiza chemiczna miała na celu zidentyfikowanie potencjalnych właściwości pucolanowych popiołu oraz ocenę zawartości metali ciężkich. Analiza właściwości fizycznych obejmowała rozkład uziarnienia, powierzchnię i gęstość właściwą. Na zakończenie przeprowadzono obserwacje mikrostrukturalne przedmiotowego popiołu.

Wyniki badań wykazały, że badany popiół, pomimo wysokiej zawartości strukturotwórczych tlenków, charakteryzuje się niską reaktywnością pucolanową. Jest to głównie spowodowane obecnością krystalicznej formy krzemionki w odmianie polimorficznej  $\beta$ -kwarcu. Dodatkowo, niska powierzchnia właściwa i nieregularny kształt ziaren wpływają na obniżenie reaktywności odpadu. Analiza chemiczna wykazała także obecność znaczącej ilości fosforanów, które mogą wpływać głównie na właściwości technologiczne otrzymywanych spoiw.

Celem **drugiego etapu** badań było przeanalizowanie wpływu obecności popiołu SSA na właściwości zaczynów cementowych wykonanych z trzech podstawowych cementów CEM I 42,5 R, CEM II B-V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 N. Wykonano szereg badań obejmujących podstawowe właściwości zaczynów takie jak konsystencja normowa, czas wiązania oraz stałość objętości badanych spoiw. Dodatkowo analizie poddano skurcz chemiczny i autogeniczny badanych proekologicznych spoiw. Z uwagi na silnie czerwoną barwę popiołu, wynikającą z zawartości hematytu, poddano opisowi zmianę zabarwienia zaczynów cementowych wraz ze zwiększającym się udziałem popiołu SSA. Ostatnim punktem badań była analiza mikrostrukturalna otrzymanych zaczynów.

Wyniki analiz potwierdziły, że uziarnienie i kształt ziaren popiołu spowodowały zwiększenie ilości wody potrzebnej do osiągnięcia normowej konsystencji spoiw. Dodatkowo, zawartość fosforanów wydłużyła czas wiązania spoiw, co również znalazło

swoje odzwierciedlenie w przeprowadzonych badaniach mikrokalorymetrycznych, gdzie stwierdzono ograniczenie ilości wydzielanego ciepła hydratacji i wydłużający okres indukcji. Zastąpienie części cementu popiołem zmniejszyło skurcz chemiczny i autogeniczny spoiw ze względu na ograniczenie ilości faz klinkierowych w spoiwie i praktycznie inertny charakter popiołu. W przypadku skurczu autogenicznego w wyniku samoosuszania i dużej wodożądności popiołu dochodzi do większej redukcji skurczu wraz z malejącą ilością SSA w spoiwie cementowym. Obserwacje mikrostrukturalne wykazały, że niezależnie od rodzaju spoiwa bazowego, stwardniały zaczyn charakteryzuje się zwartą i jednorodną strukturą. Jednak w przypadku spoiwa CEM I, można dostrzec odspojenia wokół reliktywów ziaren cementu, co prawdopodobnie można przypisać obecności fosforanów, które tworzą z jonami wapniowymi na powierzchni ziaren cementu szczelną warstwę względem wody. W związku z czym dosyć szybko postęp hydratacji cementu odbywają się w mechanizmie dyfuzji, co prowadzi do wspomnianego efektu odspojenia. Badania XRD zaczynów cementowych potwierdzają występowanie typowych faz dla odpowiednich rodzajów spoiw bazowych oraz faz wynikających z obecności materiału odpadowego SSA. W żadnym z badanych przypadków spoiw nie odnotowano obecności w zauważalnej ilości nowopowstałych minerałów wynikających z reakcji popiołu SSA ze składnikami badanych cementów.

**Trzeci etap** przeprowadzonych badań skupiał się na charakterystyce zapraw cementowych z dodatkiem SSA. Badania obejmowały ocenę właściwości mechanicznych i ich trwałości. Zakres właściwości mechanicznych obejmował wytrzymałość na ścislenie i wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu. Badania dotyczące trwałości obejmowały gęstość, porowatość całkowitą jak i rozkład porów. Dodatkowo, analizowano odporność zapraw na dyfuzję jonów chlorkowych, a także na oddziaływanie jonów siarczanowych. Ostatnim elementem badania było określenie wymywalności metali ciężkich z zapraw w celu oceny ich wpływu na środowisko.

Zauważono, że dodatek SSA w ilości 10% pozwala na zwiększenie szczelności badanych zapraw, co prowadzi jednocześnie do wzrostu wytrzymałości na ścislenie i rozciąganie otrzymanych kompozytów. Ta ilość popiołu SSA dodatkowo pozytywnie wpływa na cechy opisujące trwałość badanych zapraw. Zastosowanie tego rodzaju odpadu jako zamiennika cementu ma z kolei negatywny wpływ na plastyczność mieszanek badanych zapraw. Maksymalny poziom dodatku odpadu, przy akceptowalnym poziomie redukcji wytrzymałości wynosi 30%.

**Ostatnim etapem** rozległego programu badawczego była analiza właściwości betonów z dodatkiem SSA. Założeniem przyjętym na etapie projektowania mieszanek betonowych było ich potencjalne zastosowanie do wykonania nawierzchni drogowych z betonu cementowego, które jednocześnie miały spełnić wymagania stawiane przez GDDKiA. Ten etap podzielono na dwie części, gdzie analizowano po pierwsze właściwości mieszanek betonowych tj. konsystencję i poziom napowietrzenia i po drugie wykonano badania betonów stwardniałych pod kątem ich właściwości mechanicznych i trwałości. Badania wytrzymałościowe obejmowały typowe parametry, takie jak wytrzymałość na ścislenie i wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu. W kontekście trwałości analizowano

nasiąkliwość betonów oraz odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających.

Otrzymane wyniki wykazały, że możliwe jest wykorzystanie popiołu SSA jako substytutu cementu w ilości do 30%. Większość zaprojektowanych betonów spełniała założenia wynikające z kryteriów przyjętych w WWiORB [145]. Zaobserwowanym znaczącym problemem okazała się być trwałość kompozytów w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania w środkach odladzających. Mimo właściwej konsystencji i napowietrzenia nie udało się osiągnąć wymaganego poziomu mrozoodporności FT2 dla wszystkich betonów, w składzie których występował popiół SSA. Należy jednak wziąć pod uwagę również fakt, że wyniki uzyskane w warunkach laboratoryjnych mogą różnić się od uzyskanych w warunkach operacyjnych. Niniejsze badania właściwości betonów skoncentrowane były na konkretne ich zastosowanie, jednak biorąc pod uwagę dosyć optymistyczne rezultaty względem możliwości dozowania odpadu SSA w znaczących ilościach do mieszanki betonowej, uzyskując jej poprawne właściwości reologiczne oraz akceptowalną redukcję właściwości mechanicznych badanych betonów, nieprzekraczającą 35% przy 30% udziale popiołu SSA w spoiwie, można mieć nadzieję, że te proekologiczne spoiwa wykorzystywane do wytwarzania kompozytów cementowych znajdą swoje zastosowanie w innych aplikacjach jak choćby nawet w prefabrykacji, technologii betonów chudych czy gruntobetonach. Zagadnienie to może stanowić przedmiot dalszych badań naukowych autora niniejszej pracy.

## SUMMARY

This work consists of a part presenting the current state of knowledge regarding the possibilities of managing ashes resulting from the incineration of sewage sludge and a part containing the results of own research extending and supplementing the information contained in previous publications.

The study part focused on the analysis of available publications regarding the use of ashes resulting from the incineration of sewage sludge. The process of producing these ashes and the mechanisms of immobilization of heavy metals in cement composites were also presented.

The analysis of the available literature on the management and reuse of ashes in cement composites allowed the formulation of four theses given in Chapter 3.

In order to confirm or refute these theses and, above all, to learn about the properties of mortars and concretes, an extensive research program was carried out, consisting of four stages. These studies were aimed at characterizing SSAs and determining their suitability as a partial substitute for cement in mixed binders for cement composites.

**The first stage** of the research focused on a broad characterization of ash in terms of chemical and physical properties. The chemical analysis was aimed at identifying the potential pozzolanic properties of the ash and assessing the content of heavy metals. The analysis of physical properties included grain size distribution, surface area and specific density. Finally, microstructural observations of the ash in question were carried out.

The test results showed that the tested ash, despite the high content of structure-forming oxides, is characterized by low pozzolanic reactivity. This is mainly due to the presence of

a crystalline form of silica in the polymorphic form of  $\beta$ -quartz. Additionally, the low specific surface area and irregular shape of the grains reduce the reactivity of the waste. Chemical analysis also showed the presence of a significant amount of phosphates, which may mainly affect the technological properties of the obtained binders.

The aim of **the second stage** of the research was to analyze the impact of the presence of SSA on the properties of cement pastes made of three basic cements: CEM I 42.5 R, CEM II BV 42.5 R and CEM III/A 42.5 N. A number of tests were carried out covering the basic properties of the pastes, such as standard consistency, setting time and volume stability of the tested binders. Additionally, the chemical and autogenous shrinkage of the tested pro-ecological binders were analyzed. Due to the strongly red color of the ash resulting from the hematite content, the change in color of cement pastes with an increasing share of SSA ash was described. The last point of the research was the microstructural analysis of the obtained pastes.

The analysis results confirmed that the grain size and shape of the ash grains increased the amount of water needed to achieve the standard consistency of the binders. Additionally, the phosphate content extended the setting time of the binders, which was also reflected in the microcalorimetric tests carried out, which showed a reduction in the amount of hydration heat released and an extended induction period. Replacing part of the cement with ash reduced the chemical and autogenous shrinkage of the binders due to the limited number of clinker phases in the binder and the practically inert nature of the ash. In the case of autogenous shrinkage, due to self-drying and high water demand of ash, there is a greater reduction in shrinkage with a decreasing amount of SSA in the cement binder. Microstructural observations showed that regardless of the type of base binder, the hardened paste is characterized by a compact and homogeneous structure. However, in the case of the CEM I binder, debonding can be seen around the relics of cement grains, which can probably be attributed to the presence of phosphates, which together with calcium ions on the surface of the cement grains form a water-tight layer. Therefore, cement hydration progresses quite quickly by diffusion, which leads to the above-mentioned detachment effect. XRD tests of cement pastes confirm the presence of typical phases for the appropriate types of base binders and phases resulting from the presence of SSA waste material. In none of the examined binder cases, the presence of any noticeable amount of newly formed minerals resulting from the reaction of SSA with the components of the tested cements was recorded.

**The third stage** of the research focused on the characteristics of cement mortars with the addition of SSA. The tests included the assessment of mechanical properties and their durability. The range of mechanical properties included compressive strength and flexural tensile strength. Durability tests included density, total porosity and pore distribution. Additionally, the mortars' resistance to the diffusion of chloride ions and the impact of sulfate ions was analyzed. The last element of the study was to determine the leachability of heavy metals from mortars in order to assess their impact on the environment.

It was noticed that the addition of SSA in the amount of 10% allows for increasing the tightness of the tested mortars, which at the same time leads to an increase in the compressive and tensile strength of the obtained composites. This amount of SSA

additionally positively affects the properties describing the durability of the tested mortars. The use of this type of waste as a cement substitute has, in turn, a negative impact on the plasticity of the tested mortar mixtures. The maximum level of waste addition with an acceptable level of strength reduction is 30%.

**The last stage of** the extensive research program was the analysis of the properties of concrete with the addition of SSA. The assumption adopted at the design stage of concrete mixtures was their potential use for the construction of cement concrete road surfaces, which were also to meet the requirements set by GDDKiA. This stage was divided into two parts, where, firstly, the properties of concrete mixtures were analyzed, i.e. consistency and level of air entrainment, and secondly, tests of hardened concrete were carried out in terms of their mechanical properties and durability. Strength tests included typical parameters such as compressive strength and flexural tensile strength. In the context of durability, the absorbability of concretes and resistance to cyclic freezing and thawing in the presence of de-icing agents were analyzed.

The obtained results showed that it is possible to use SSA as a substitute for cement in an amount of up to 30%. Most of the designed concretes met the assumptions resulting from the criteria adopted in WWiORB [145]. The observed significant problem turned out to be the durability of the composites in conditions of cyclic freezing and thawing in deicing agents. Despite proper consistency and aeration, it was not possible to achieve the required level of frost resistance FT2 for all concretes containing SSA. However, it should also be taken into account that the results obtained in laboratory conditions may differ from those obtained in operational conditions. These tests of the properties of concretes were focused on their specific application, however, taking into account the quite optimistic results regarding the possibility of dosing SSA waste in significant amounts to the concrete mixture, obtaining its correct rheological properties and an acceptable reduction in the mechanical properties of the tested concretes, not exceeding 35% with a 30% share SSA in the binder, one can hope that these ecological binders used to produce cement composites will find their use in other applications, such as prefabrication, lean concrete technology or soil concrete. This issue may be the subject of further scientific research by the author of this work.

## BIBLIOGRAFIA

1. Domańska Wiesława, *Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych i Środowiska, Ochrona Środowiska 2019*. Polska, 2020.
2. M.P. 2016 poz. 784, *Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022*. 2022, 1–259.
3. Chang, Z., Long, G., Zhou, J. L., and Ma, C., “Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, **2020**, *154*, December 2019, 104606 <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104606>.
4. Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji S.A., “Projekt ‘Oczyszczalnia Ścieków Płaszów II w Krakowie.’” [Online]. Available: <https://wodociagi.krakow.pl/o-firmie/projekty-unijne/oczyszczalnia-sciekow-plaszow-ii-w-krakowie.html>.
5. Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji S.A., “Projekt ‘Oczyszczalnia Ścieków Płaszów II w Krakowie’ - folder.” [Online]. Available: <https://wodociagi.krakow.pl/o-firmie/projekty-unijne/oczyszczalnia-sciekow-plaszow-ii-w-krakowie.html#book/>.
6. “Zakład Oczyszczania Ścieków Płaszów.” [Online]. Available: <https://www.wodociagi.krakow.pl/o-firmie/nasze-zaklady/oczyszczalnia-plaszow.html>.
7. “<https://www.mpwik.com.pl/view/termiczne-przekształcanie-osadow>,” **2023**. .
8. Cyr, M., Coutand, M., and Clastres, P., “Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials,” *Cem. Concr. Res.*, **2007**, *37*, 8, 1278–1289 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.003>.
9. Garcés, P., Pérez Carrión, M., García-Alcocel, E., et al., “Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash,” *Waste Manag.*, **2008**, *28*, 12, 2495–2502 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.019>.
10. Pan, S. C., Tseng, D. H., Lee, C. C. C. C., and Lee, C. C. C. C., “Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties,” *Cem. Concr. Res.*, **2003**, *33*, 11, 1749–1754 [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00165-0).
11. Barbosa, M. C. and Filho, R. D. T., “Potentiality of Sewage Sludge Ash As Mineral Additive in Cement Mortar and High Performance Concrete,” *Int. RILEM Conf. Use Recycl. Mater. Build. Struct.*, **2004**, *2*, 797–806.
12. Lynn, C. J., Dhir, R. K., Ghataora, G. S., and West, R. P., “Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete,” *Constr. Build. Mater.*, **2015**, *98*, 767–779 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122>.
13. PN-EN 450-1, *Popiół lotny do betonu Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności*. 2009.
14. Tkaczewska, E., “Wpływ jonów fosforanowych PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na proces hydratacji cementu,” *Cem. Wapno Bet.*, **2012**, *17/79*, 6, 401–408.
15. Cau Dit Coumes, C. and Courtois, S., “Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry - Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology,” *Cem. Concr. Res.*, **2003**, *33*, 3, 305–316 <https://doi.org/10.1016/S0008->



8846(02)00943-2.

16. Bénard, P., Garrault, S., Nonat, A., and Cau-Dit-Coumes, C., “Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**, 25, 11, 1877–1883 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.017>.
17. Świerczek, L., Cieślik, B. M., and Konieczka, P., “Challenges and opportunities related to the use of sewage sludge ash in cement-based building materials – A review,” *J. Clean. Prod.*, **2020**, xxxx <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125054>.
18. Chen, Z. and Poon, C. S., “Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars,” *Constr. Build. Mater.*, **2017**, 154, 791–803 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.003>.
19. Záleská, M., Pavlík, Z., Pavlíková, M., et al., “Biomass ash-based mineral admixture prepared from municipal sewage sludge and its application in cement composites,” *Clean Technol. Environ. Policy*, **2018**, 20, 1, 159–171 <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1465-3>.
20. Halliday, J. E., Jones, M. R., Dyer, T. D., and Ravindra, K. D., “Potential use of UK sewage sludge ash in cement-based concrete,” *Proc. Inst. Civ. Eng. Waste Resour. Manag.*, **2012**, 165, 2, 57–66 <https://doi.org/10.1680/warm.2012.165.2.57>.
21. Cheeseman, C. R. and Viridi, G. S., “Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash,” *Resour. Conserv. Recycl.*, **2005**, 45, 1, 18–30 <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.12.006>.
22. Ottosen, L. M., Jensen, P. E., and Kirkelund, G. M., “Electrodialytic Separation of Phosphorus and Heavy Metals from Two Types of Sewage Sludge Ash,” *Sep. Sci. Technol.*, **2014**, 49, 12, 1910–1920 <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.904347>.
23. Fraissler, G., Jöller, M., Mattenberger, H., Brunner, T., and Obernberger, I., “Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **2009**, 48, 1, 152–164 <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.03.009>.
24. Coutand, M., Cyr, M., and Clastres, P., “Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars,” **2006**, November, 153–162 <https://doi.org/10.1680/coma.2006.159.4.153>.
25. Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C. R., et al., “Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash,” *Cem. Concr. Compos.*, **2010**, 32, 1, 54–61 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.09.002>.
26. Wang, K. S., Tseng, C. J., Chiou, I. J., and Shih, M. H., “The thermal conductivity mechanism of sewage sludge ash lightweight materials,” *Cem. Concr. Res.*, **2005**, 35, 4, 803–809 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.027>.
27. Wang, K., Chiou, I., Chen, C., and Wang, D., “Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash,” **2005**, 19, 627–633 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.002>.
28. Dz.U. RP 2013 poz. 38, *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu*. 2013, 1–10.
29. Dz.U. RP 2013 poz. 21, *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach*, 1069. Polska, 2013, 1–107.

30. Magdziarz, A., Wilk, M., Gajek, M., et al., "Properties of ash generated during sewage sludge combustion: A multifaceted analysis," *Energy*, **2016**, *113*, x, 85–94 <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.029>.
31. Dz.U. RP 2014 poz. 1923, *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów*. 2014, 1–47.
32. Belhaj, D., Jerbi, B., Medhioub, M., et al., "Impact of treated urban wastewater for reuse in agriculture on crop response and soil ecotoxicity," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2016**, *23*, 16, 15877–15887 <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5672-3>.
33. Xu, W., Xu, J., Liu, J., et al., "The utilization of lime-dried sludge as resource for producing cement," *J. Clean. Prod.*, **2014**, *83*, 286–293 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.070>.
34. Aprianti, E., Shafiqh, P., Bahri, S., and Farahani, J. N., "Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - A review," *Construction and Building Materials*, *74*. Elsevier Ltd, 176–187, **15-Jan-2015** <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010>.
35. Tay, J. H. and Show, K. Y., "Resource recovery of sludge as a building and construction material - A future trend in sludge management," *Water Sci. Technol.*, **1997**, *36*, 11, 259–266 [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00692-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00692-6).
36. Tay, J. H. and Show, K. Y., "Properties of cement made from sludge.," **1991**, *117*, 2, 236–246.
37. Rezaee, F., Danesh, S., Tavakkolizadeh, M., and Mohammadi-Khatami, M., "Investigating chemical, physical and mechanical properties of eco-cement produced using dry sewage sludge and traditional raw materials," *J. Clean. Prod.*, **2019**, *214*, 749–757 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.153>.
38. ASTM C187-16, *Standard Test Method for Amount of Water Required for Normal Consistency of Hydraulic Cement Paste*. 2016, 3 <https://doi.org/10.1520/C0187-16>.
39. Lin, Y. Y. Y., Zhou, S., Li, F., and Lin, Y. Y. Y., "Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement," *J. Hazard. Mater.*, **2012**, *213–214*, 457–465 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.020>.
40. Zabaniotou, A. and Theofilou, C., "Green energy at cement kiln in Cyprus-Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *12*, 2. Pergamon, 531–541, **01-Feb-2008** <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.017>.
41. Valderrama, C., Granados, R., Cortina, J. L., et al., "Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production," *J. Clean. Prod.*, **2013**, *51*, 2013, 205–213 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.01.026>.
42. Valls, S. and Vázquez, E., "Stabilization and solidification of sewage sludges with Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, **2000**, *30*, 10, 1671–1678 [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00363-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00363-X).
43. Malliou, O., Katsioti, M., Georgiadis, A., and Katsiri, A., "Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge," *Cem. Concr. Compos.*, **2007**, *29*, 1, 55–61 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.08.005>.
44. Hamood, A., Khatib, J. M., and Williams, C., "The effectiveness of using Raw Sewage Sludge (RSS) as a water replacement in cement mortar mixes containing

- Unprocessed Fly Ash (u-FA),” *Constr. Build. Mater.*, **2017**, *147*, 27–34 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.159>.
45. Souza, M. M., Anjos, M. A. S., Sá, M. V. V. A., and Souza, N. S. L., “Developing and classifying lightweight aggregates from sewage sludge and rice husk ash,” *Case Stud. Constr. Mater.*, **2020**, *12*, e00340 <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2020.E00340>.
  46. Moreno-Maroto, J. M., González-Corrochano, B., Alonso-Azcárate, J., and Martínez García, C., “A study on the valorization of a metallic ore mining tailing and its combination with polymeric wastes for lightweight aggregates production,” *J. Clean. Prod.*, **2019**, *212*, 997–1007 <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.12.057>.
  47. Soltan, A. M. M., Kahl, W. A., El-Raouf, F. A., et al., “Lightweight aggregates from mixtures of granite wastes with clay,” *J. Clean. Prod.*, **2016**, *117*, 139–149 <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.01.017>.
  48. Huang, S. C., Chang, F. C., Lo, S. L., et al., “Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash,” *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *144*, 1–2, 52–58 <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.09.094>.
  49. Tuan, B. L. A., Hwang, C. L., Lin, K. L., Chen, Y. Y., and Young, M. P., “Development of lightweight aggregate from sewage sludge and waste glass powder for concrete,” *Constr. Build. Mater.*, **2013**, *47*, 334–339 <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.05.039>.
  50. Liu, M., Xu, G., and Li, G., “Effect of the ratio of components on the characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment,” *Process Saf. Environ. Prot.*, **2017**, *105*, 109–116 <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.10.018>.
  51. Liu, M., Liu, X., Wang, W., et al., “Effect of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment,” *Ceram. Int.*, **2018**, *44*, 4, 4313–4319 <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.12.022>.
  52. Huang, C. H. and Wang, S. Y., “Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate,” *Constr. Build. Mater.*, **2013**, *43*, 174–183 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.016>.
  53. Ahmad, T., Ahmad, K., and Alam, M., “Sustainable management of water treatment sludge through 3’R’ concept,” *J. Clean. Prod.*, **2016**, *124*, 1–13 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.073>.
  54. Mun, K. J., “Development and tests of lightweight aggregate using sewage sludge for nonstructural concrete,” *Constr. Build. Mater.*, **2007**, *21*, 7, 1583–1588 <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2005.09.009>.
  55. Lau, P. C., Teo, D. C. L., and Mannan, M. A., “Mechanical, durability and microstructure properties of lightweight concrete using aggregate made from lime-treated sewage sludge and palm oil fuel ash,” *Constr. Build. Mater.*, **2018**, *176*, 24–34 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.179>.
  56. Wang, X., Jin, Y., Wang, Z., et al., “Development of lightweight aggregate from dry sewage sludge and coal ash,” *Waste Manag.*, **2009**, *29*, 4, 1330–1335 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.006>.
  57. Chiou, I. J., Wang, K. S., Chen, C. H., and Lin, Y. T., “Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash,” *Waste Manag.*, **2006**, *26*, 12, 1453–1461

- <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2005.11.024>.
58. Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., and Rattanasak, U., “Influence of fineness of rice husk ash and additives on the properties of lightweight aggregate,” *Fuel*, **2009**, 88, 1, 158–162 <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.07.024>.
  59. PN-EN 206, *Beton - Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*. 2014, 1–96.
  60. ASTM C330-05, *Standard Specification for Lightweight Aggregates for Structural Concrete*. 2012.
  61. Kou, S. C., Lee, G., Poon, C. S., and Lai, W. L., “Properties of lightweight aggregate concrete prepared with PVC granules derived from scraped PVC pipes,” *Waste Manag.*, **2009**, 29, 2, 621–628 <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2008.06.014>.
  62. Gunning, P. J., Hills, C. D., and Carey, P. J., “Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide,” *Waste Manag.*, **2009**, 29, 10, 2722–2728 <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2009.05.021>.
  63. Liu, X., Chia, K. S., and Zhang, M. H., “Water absorption, permeability, and resistance to chloride-ion penetration of lightweight aggregate concrete,” *Constr. Build. Mater.*, **2011**, 25, 1, 335–343 <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.06.020>.
  64. Józsa, Z. and Nemes, R., “Recycled glass aggregate for lightweight concrete,” *J. Concr. Struct.*, **2002**, 3, 41–46.
  65. Zat, T., Bandieira, M., Sattler, N., et al., “Potential re-use of sewage sludge as a raw material in the production of eco-friendly bricks,” *J. Environ. Manage.*, **2021**, 297, 113238 <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.113238>.
  66. Martínez-García, C., Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F. J., and Corpas-Iglesias, F. A., “Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry,” *J. Environ. Manage.*, **2012**, 95, SUPPL., S343–S348 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.016>.
  67. Amin, S. K., Abdel Hamid, E. M., El-Sherbiny, S. A., Sibak, H. A., and Abadir, M. F., “The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles,” *HBRC J.*, **2018**, 14, 3, 309–315 <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2017.02.002>.
  68. Cusidó, J. A. and Cremades, L. V., “Environmental effects of using clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies,” *Waste Manag.*, **2012**, 32, 6, 1202–1208 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.024>.
  69. ISO 13006:2018, “Ceramic tiles — Definitions, classification, characteristics and marking,” *Int. Organ. Stand.*, **2018**, 5.
  70. Smol, M., Kulczycka, J., Henclik, A., Gorazda, K., and Wzorek, Z., “The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy,” *J. Clean. Prod.*, **2015**, 95, 45–54 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.051>.
  71. Donatello, S. and Cheeseman, C. R., “Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review,” *Waste Manag.*, **2013**, 33, 11, 2328–2340 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>.
  72. Lin, K. L., Chiang, K. Y., and Lin, C. Y., “Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers,” *Cem. Concr. Res.*, **2005**, 35, 6, 1074–1081 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.014>.

73. Lin, K. L., Lin, D. F., and Luo, H. L., "Influence of phosphate of the waste sludge on the hydration characteristics of eco-cement," *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *168*, 2–3, 1105–1110 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.149>.
74. King Lam, C. H., Barford, J. P., and McKay, G., "Utilization of incineration waste ash residues in Portland cement clinker," *Chem. Eng. Trans.*, **2010**, *21*, 757–762 <https://doi.org/10.3303/CET1021127>.
75. Lisk, D. J., "Compressive strength of cement containing ash from municipal refuse or sewage sludge incinerators," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1989**, *42*, 4, 540–543 <https://doi.org/10.1007/BF01700234>.
76. Tay, J. H., "Potential use of sludge ash as construction material," *Resour. Conserv.*, **1986**, *13*, 1, 53–58 [https://doi.org/10.1016/0166-3097\(86\)90006-4](https://doi.org/10.1016/0166-3097(86)90006-4).
77. J.Monzó, J.Payá, M.V.Borrachero, et al., "Some Strategies for Reusing Residues From Waste Water Treatment Plants : Preparation of Binding Materials," *Int. RILEM Conf. Use Recycl. Mater. Build. Struct.*, **2004**, *1*, 814–823.
78. Naamane, S., Rais, Z., and Taleb, M., "The effectiveness of the incineration of sewage sludge on the evolution of physicochemical and mechanical properties of Portland cement," *Constr. Build. Mater.*, **2016**, *112*, 783–789 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.121>.
79. Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M. V., and Girbés, I., "Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: The effect of SSA on the workability of cement mortars," *Waste Manag.*, **2003**, *23*, 4, 373–381 [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00034-5).
80. Chen, M., Blanc, D., Gautier, M., Mehu, J., and Gourdon, R., "Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction," *Waste Manag.*, **2013**, *33*, 5, 1268–1275 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.004>.
81. Khanbilvardi, R. and Afshari, S., "Sludge Ash as Fine Aggregate for Concrete Mix," *J. Environ. Eng.*, **1995**, *121*, 9, 633–638 [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(1995\)121:9\(633\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(1995)121:9(633)).
82. Jamshidi, M., Jamshidi, A., Mehrdadi, N., and Pacheco-Torgal, F., "Mechanical performance and capillary water absorption of sewage sludge ash concrete (SSAC)," *Int. J. Sustain. Eng.*, **2012**, *5*, 3, 228–234 <https://doi.org/10.1080/19397038.2011.642020>.
83. Baeza-Brotons, F., Garcés, P., Payá, J., and Saval, J. M., "Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks," *J. Clean. Prod.*, **2014**, *82*, 112–124 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.072>.
84. Bhattu, J. I. and Reid, K. J., "Moderate strength concrete from lightweight sludge ash aggregates," *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.*, **1989**, *11*, 3, 179–187 [https://doi.org/10.1016/0262-5075\(89\)90091-2](https://doi.org/10.1016/0262-5075(89)90091-2).
85. Tay, J. and Yip, W., "Sludge Ash as Lightweight Concrete Material," *J. Environ. Eng.*, **1989**, *115*, 1, 56–64 [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1989\)115:1\(56\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1989)115:1(56)).
86. Lin, K. L., "Mineralogy and microstructures of sintered sewage sludge ash as lightweight aggregates," *J. Ind. Eng. Chem.*, **2006**, *12*, 3, 425–429.

87. Kosior-Kazberuk, M., “Application of SSA as partial replacement of aggregate in concrete,” *Polish J. Environ. Stud.*, **2011**, 20, 2, 365–370.
88. Chesner, W. H., Collins, R. J., MacKay, M. H., and Emery, J., *User Guidelines for Waste and By-product Materials in Pavement Construction (No. FHWA-RD-97-148, Guideline Manual, Rept No. 480017)*, 152697. 2002.
89. ASTM C33/C33M-18, *Standard Specification for Concrete Aggregates*. 2018 [https://doi.org/10.1520/C0033\\_C0033M-18](https://doi.org/10.1520/C0033_C0033M-18).
90. Hu, S.-H., Hu, S.-C., and Fu, Y.-P., “Recycling technology—Artificial lightweight aggregates synthesized from sewage sludge and its ash at lowered melting temperature,” *Environ. Prog. & Sustain. Energy*, **2013**, 32, 3, 740–748 <https://doi.org/10.1002/ep.11661>.
91. Gálvez-Martos, J. L., “Sewage sludge ashes as additives for the cement and ceramics industries,” *Wastewater Treat. Residues as Resour. Biorefinery Prod. Biofuels*, **2019**, 49–66 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816204-0.00003-5>.
92. Lynn, C. J., Dhir, R. K., and Ghataora, G. S., “Sewage sludge ash characteristics and potential for use in bricks, tiles and glass ceramics,” *Water Sci. Technol.*, **2016**, 74, 1, 17–29 <https://doi.org/10.2166/WST.2016.040>.
93. Dhir, R. K., Ghataora, G. S., and Lynn, C. J., “Ceramic Applications,” *Sustain. Constr. Mater.*, **2017**, 159–183 <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100987-1.00006-8>.
94. Anderson, M., Skerratt, R. G., Thomas, J. P., and Clay, S. D., “Case study involving using fluidised bed incinerator sludge ash as a partial clay substitute in brick manufacture,” *Water Sci. Technol.*, **1996**, 34, 3–4, 507–515 <https://doi.org/10.2166/WST.1996.0470>.
95. Lin, D.-F. and Weng, C.-H., “Use of Sewage Sludge Ash as Brick Material,” *J. Environ. Eng.*, **2001**, 127, 10, 922–927 [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2001\)127:10\(922\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2001)127:10(922)).
96. Anderson, M., Elliott, M., and Hickson, C., “Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, 77, 3, 345–351 <https://doi.org/10.1002/jctb.593>.
97. Merino, I., Arévalo, L. F., and Romero, F., “Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives,” *Waste Manag.*, **2007**, 27, 12, 1829–1844 <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2006.10.008>.
98. CNS 382:2020, *Chinese National Standard - Common bricks*. 2020.
99. Deja, J. and Żak, R., “Immobilizacja metali ciężkich przez matrycę C-S-H.”
100. Żak, R. and Deja, J., “Właściwości immobilizacyjne produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkieł glinokrzemianowych - streszczenie rozprawy doktorskiej,” **2014**.
101. Kurdowski, W., “Faza C-S-H – stan zagadnienia. Część 1; C-S-H – state of art. Part 1,” *Cem. Wapno Bet.*, **2008**, 4, 216–222.
102. Nocuń-Wczelik, W. and Łój, G., “Badania mechanizmu oddziaływania związków ołowiu na proces wiązania cementu.”

103. Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D., Yang, X. M., and Carey, P., "Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review," *Waste Manag.*, **2009**, 29, 1, 390–403 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.01.019>.
104. Chen, Q. Y., Hills, C. D., Tyrer, M., et al., "Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals.," *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 147, 3, 817–25 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.136>.
105. Giergiczny, Z. and Król, A., "Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites," *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 160, 2–3, 247–255 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.007>.
106. Rutkowska, G., Wichowski, P., Franus, M., Mendryk, M., and Fronczyk, J., "Modification of ordinary concrete using fly ash from combustion of municipal sewage sludge," *Materials (Basel)*, **2020**, 13, 2 <https://doi.org/10.3390/ma13020487>.
107. PN-EN 196-3, *Metody badania cementu, Część 3. Oznaczanie czasów wiązania stałości objętości*. 2006.
108. Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015, "Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach," *Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol.*, **2015**, 239, 12.
109. Dz.U. RP Poz. 984 Nr. 137/2006, "Rozporządzenie ministra środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego," *Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol.*, **2006**, 137, 9787–9820.
110. Dz.U. RP Poz. 1747/29.08.2019, "Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi," *Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol.*, **2019**, 1.
111. Dz.U. RP Poz. 2294/7.12.2017, "Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi," *Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol.*, **2017**, 2294, 1–10.
112. PN-EN 196-1, *Metody badania cementu, Część 1. Oznaczanie wytrzymałości*. 2006.
113. PN-EN 12620, *Kruszywa do betonu*. 2010, 1–56.
114. PN-EN 1008, *Woda zarobowa do betonu - Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu*. 2004, 1–19.
115. PN-EN 197-1, *Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*. 2012, 1–40.
116. PN-EN 196-2, *Metody badania cementu - Część 2: Analiza chemiczna cementu*. 2013, 1–72.
117. PN-EN 13346, *Charakterystyka osadów ściekowych - Oznaczanie pierwiastków śladowych i fosforu -- Metody ekstrakcji wodą królewską*. 2002, 1–30.
118. PN-EN ISO 11885, *Jakość wody - Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. 2009, 1–31.
119. PN-EN 1233, *Jakość wody – Oznaczenie chromu*. 2000, 1–12.



120. PN ISO 8288, *Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu - Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. 2002, 1–19.
121. PN-EN 12457-4, *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności dotyczące wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów – Część 4: Jednostopniowe badanie statyczne przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg dla materiałów z wielkością cząstek poniżej 10*. 2006, 1–30.
122. NF P18-513, *Addition for concrete - Metakaolin - Specifications and conformity criteria*. 2012, 1519.
123. Tkaczewska, E., “Metody badań aktywności pucolanowej dodatków mineralnych,” *Mater. Ceram.*, **2011**, 63, 3, 536–541.
124. Ferraz, E., Andrejkovičová, S., Hajjaji, W., et al., “Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology,” *Acta Geodyn. Geomater.*, **2015**, 12, 3, 289–298 <https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0026>.
125. ASTM C 1608, *Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste*. 2012, 1–4.
126. Zhang, T., Gao, P., Luo, R., et al., “Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method,” *Constr. Build. Mater.*, **2013**, 48, 662–669 <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.07.086>.
127. ASTM C1698-09, *Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar*. 2014.
128. Filho, J. R. T., de Araújo, M. A. P. G., Snoeck, D., and De Belie, N., “Discussing different approaches for the time-zero as start for autogenous shrinkage in cement pastes containing superabsorbent polymers,” *Materials (Basel)*, **2019**, 12, 18 <https://doi.org/10.3390/ma12182962>.
129. Jiang, D., Li, X., Lv, Y., et al., “Early-age hydration process and autogenous shrinkage evolution of high performance cement pastes,” *J. Build. Eng.*, **2022**, 45 <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2021.103436>.
130. PN-EN 196-5, *Metody badania cementu - Część 5: Badanie pucolanowości cementów pucolanowych*. 2011, 1–14.
131. “GNU Image Manipulation Program (GIMP),” **2023**. [Online]. Available: <https://www.gimp.org/>.
132. PN-EN 1015-3, *Metody badań zapraw do murów - Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozpływu)*. 2000.
133. PN-EN 1015-10, *Metody badań zapraw do murów - Część 10: Określenie gęstości wysuszonej stwardniałej zaprawy*. 2001, 1–8.
134. Chen, X., Wu, S., and Zhou, J., “Experimental study and analytical model for pore structure of hydrated cement paste,” *Appl. Clay Sci.*, **2014**, 101, 159–167 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.031>.
135. Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T., and Dangla, P., “Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash,” *Cem. Concr. Res.*, **2012**, 42, 1, 194–204 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.012>.

136. NT BUILD 492, *Concrete, mortars and cement based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiment*. 1999, 1–8.
137. PN-B-19707, *Cement - Cement specjalny - Skład, wymagania i kryteria zgodności*. 2023, 1–26.
138. PN-EN 12350-2, *Badania mieszanki betonowej - Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka*. 2019, 1–12.
139. PN-EN 12350-7, *Badania mieszanki betonowej - Część 7: Zawartość powietrza - Metody ciśnieniowe*. 2019, 1–27.
140. PN-EN 12390-2, *Badania betonu - Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych*. 2019, 1–12.
141. PN-EN 12390-3, *Badania betonu - Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań*. 2019, 1–22.
142. PN-EN 12390-5, *Badania betonu - Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań*. 2019, 1–14.
143. PN-EN 12390-7, *Badania betonu - Część 7: Gęstość betonu*. 2019, 1–14.
144. PN-B-06250, *Beton zwykły*. 1988, 1–16.
145. Generalna Dyrekcja Dróg Krajowych i Autostrad, *Warunki wykonania i odbioru robót budowlanych. D-05.03.04 Nawierzchnia z betonu cementowego*. 2019, 34–58.
146. PKN-CEN/TS 12390-9, *Badania betonu - Część 9: Oznaczanie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających - Złuszczenie*. 2017, 1–34.
147. PN-EN 13877-2, *Nawierzchnie betonowe - Część 2: Wymagania funkcjonalne dla nawierzchni betonowych*. 2013, 1–18.
148. Marion, A. M., De Lanève, M., and De Grauw, A., “Study of the leaching behaviour of paving concretes: Quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water,” *Cem. Concr. Res.*, **2005**, 35, 5, 951–957 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.014>.
149. Lu, Z. C., Haist, M., Ivanov, D., et al., “Characterization data of reference cement CEM I 42.5 R used for priority program DFG SPP 2005 ‘Opus Fluidum Futurum – Rheology of reactive, multiscale, multiphase construction materials,’” *Data Br.*, **2019**, 27 <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104699>.
150. Kurdowski, W., *Chemia cementu i betonu*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
151. Billong, N., Oti, J., and Kinuthia, J., “Using silica fume based activator in sustainable geopolymer binder for building application,” *Constr. Build. Mater.*, **2021**, 275, 122177 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122177>.
152. Committee, A. C. I., “Guide for the Use of Silica Fume in Concrete,” *Concrete*, **1996**, 1–51.
153. Wang, T., Ishida, T., and Gu, R., “A comparison of the specific surface area of fly ash measured by image analysis with conventional methods,” *Constr. Build. Mater.*, **2018**, 190, 1163–1172 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.131>.
154. Záleská, M., Pavlíková, M., Pavlík, Z., et al., “Physical and chemical characterization of technogenic pozzolans for the application in blended cements,” *Constr. Build. Mater.*, **2018**, 160, 106–116

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.021>.
155. McCarter, W. J. and Tran, D., "Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide," *Constr. Build. Mater.*, **1996**, *10*, 3, 179–184  
[https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00089-5](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00089-5).
  156. Giergiczny, Z., "Fly ash and slag," *Cem. Concr. Res.*, **2019**, *124*, February, 105826  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>.
  157. Nocuń-Wczelik, W., *Pył krzemionkowy: właściwości i zastosowanie w betonie*. Polski Cement, 2005.
  158. Yodsudjai, W. and Wang, K., "Chemical shrinkage behavior of pastes made with different types of cements," *Constr. Build. Mater.*, **2013**, *40*, 854–862  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.11.053>.
  159. Jang, J. H., Dempsey, B. A., and Burgos, W. D., "Solubility of hematite revisited: Effects of hydration," *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*, 21, 7303–7308  
<https://doi.org/10.1021/es070535t>.
  160. Langmuir, D., "Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water; correction," *American Journal of Science*, *272*, 10. 972–0, **1972**  
<https://doi.org/10.2475/ajs.272.10.972>.
  161. Czarnecki, L. and Emmons, P. H., *Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych*. Polski Cement, 2007.
  162. Mancini, A., Lothenbach, B., Geng, G., et al., "Iron speciation in blast furnace slag cements," *Cem. Concr. Res.*, **2021**, *140*, June 2020  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106287>.
  163. Holt, E. E., "Early age autogenous shrinkage of concrete," *VTT Publ.*, **2001**, 446, 2–184.
  164. Bogue R.H., *The Chemistry of Portland Cement*. New York: Reinhold Publishing Corporation. Cytowany w [165], 1955.
  165. Kurdowski, W., *Poradnik technologa przemysłu cementowego*. Warszawa: Arkady, 1981.

## SPIS RYSUNKÓW

Rys. 2.1 Wpływ modernizacji oczyszczalni na jakość odprowadzanych ścieków [5] .....	13
Rys. 2.2 Schemat procesu technologicznego oczyszczania ścieków [6] .....	14
Rys. 2.3 Skład tlenkowy popiołów SSA pochodzących z wybranych regionów świata [8–11] .....	16
Rys. 2.4 Udział reaktywnych tlenków dla osadu ściekowego SS oraz popiołu SSA .....	17
Rys. 2.5 Zestawienie reaktywnych tlenków dla popiołu SSA z uśrednionymi wartościami SiO <sub>2</sub> CaO oraz Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [12] .....	17
Rys. 2.6 Uśredniony skład fazowy SSA [%][17] .....	19
Rys. 2.7 Rozkład uziarnienia popiołu SSA wg P. Garecés i wsp. [9] .....	20
Rys. 2.8 Rozkład uziarnienia popiołu SSA wg M. Coutand i wsp. [24] .....	20
Rys. 2.9 Rozwój wytrzymałości ściskanie zapraw z uwodnionym osadem i zmienną zawartością popiołu lotnego [44] .....	26
Rys. 2.10 Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw z wodą wodociągową i zmienną zawartością popiołu lotnego [44] .....	27
Rys. 2.11 a) Nasiąkliwość kruszywa b) gęstość objętościowa kruszywa c) wytrzymałość kruszywa na ściskanie [56] .....	30
Rys. 2.12 Rozkład uziarnienia kruszywa lekkiego wykonanego na bazie osadu SS oraz popiołu SSA .	31
Rys. 2.13 Obraz SEM ziaren SSA po różnym czasie mielenia [10] .....	38
Rys. 2.14 Rozkład uziarnienia mieszanki piasku i SSA przy 30% udziale popiołu [81] .....	41
Rys. 2.15 Wytrzymałość na ściskanie betonów ze zmienionym udziałem piasku o w/c=0,55 [82] .....	43
Rys. 2.16 Wytrzymałość na ściskanie betonów ze zmienionym udziałem piasku o w/c=0,45 [82] .....	43
Rys. 2.17 Wpływ ilości popiołu SSA na wytrzymałość na ściskanie cegły [95] .....	47
Rys. 2.18 Wpływ temperatury wypalania na wytrzymałość cegły z dodatkiem SSA na ściskanie [95]	47
Rys. 2.19 Model budowy folii fazy C-S-H według modelu Feldmana i Seredy [101] .....	48
Rys. 2.20 Tendencje wpływu ilości dodatku popiołu SSA [% m.c.] na wybrane właściwości kompozytów cementowych (opracowano na podstawie informacji zaczerpniętych z publikacji cytowanych w części studialnej rozprawy) .....	54
Rys. 5.1 Popiół powstały w wyniku spalania osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków Płaszów WMK S.A. ....	62
Rys. 5.2 Piasek normowy 0/2 mm .....	63
Rys. 5.3 Rozkład uziarnienia kruszyw do betonu .....	63
Rys. 5.4 Piasek zwykły 0/2 mm .....	64
Rys. 5.5 Gryś 2/8 mm .....	64
Rys. 5.6 Gryś 8/16 mm .....	64
Rys. 6.1 Zestaw do pomiaru skurczu chemicznego .....	70
Rys. 6.2 Zestaw do pomiaru skurczu autogenicznego zgodny z ASTM C 1698 [127] .....	70
Rys. 6.3 Zestaw badawczy wykorzystywany do próżniowego zalewania próbek roztworem Ca(OH) <sub>2</sub>	74
Rys. 6.4 Zestaw badawczy wykorzystywany do wyznaczenia współczynnika migracji jonów chlorkowych .....	74
Rys. 6.5 Pomiar głębokości i profil penetracji jonów chlorkowych zgodny z NT BUILD 492 [136] ...	74
Rys. 6.6 Schemat pobierania próbki do badania mrozoodporności z kostki sześcienniej 150×150×150 mm .....	78
Rys. 6.7 Przygotowanie próbki do badań wg PKN-CEN/TS EN 12390-9 [146] .....	78
Rys. 6.8 Reżim zmienności temperatury w funkcji czasu w jednym cyklu zamrażania/rozmarzania wg PKN-CEN/TS EN 12390-9 [146] .....	79
Rys. 7.1 Zmienność składu chemicznego popiołu SSA ze względu na pory roku .....	81
Rys. 7.2 Stopień wymywalność metali ciężkich odniesiona do ich całkowitej zawartości .....	86
Rys. 7.3 Dyfraktogram ze wskazanymi fazami krystalicznymi występującymi w badanym popiele SSA .....	88
Rys. 7.4 Przebieg krzywej TG, DTG oraz DTA badanego popiołu SSA .....	89
Rys. 7.5 Rozkład uziarnienia SSA .....	90
Rys. 7.6 Gęstość właściwa SSA na tle klasycznych dodatków pucolanowych .....	91

Rys. 7.7 Zdjęcie zglądu SSA w powiększeniu 30x .....	92
Rys. 7.8 Obraz SEM materiału sypkiego, pow. 100x.....	92
Rys. 7.9 Obraz SEM zglądu SSA, pow.500x wraz z mappingiem pierwiastków.....	93
Rys. 7.10 Stosunek w/s przy konsystencji normowej spoiw zawierających dodatek SSA.....	94
Rys. 7.11 Liniowa zależność wartości wskaźnika w/s względem ilości dodatku SSA.....	94
Rys. 7.12 Początek czasu wiązania mieszanych spoiw cementowych .....	95
Rys. 7.13 Koniec wiązania mieszanych spoiw cementowych .....	95
Rys. 7.14 Sumaryczna ilość wydzielonego ciepła mieszanego spoiwa cementowego z CEM I 42,5 R i dodatku popiołu SSA.....	96
Rys. 7.15 Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu mieszanego spoiwa cementowego z CEM I 42,5 R i dodatku popiołu SSA .....	96
Rys. 7.16 Uśredniony przebieg skurczu chemicznego zaczynów ze spoiw zawierających cement CEM I 42,5 R i różny ilościowo dodatek popiołu SSA.....	98
Rys. 7.17 Porównanie obliczonego całkowitego skurczu chemicznego z wartościami oznaczonymi po 7 dniach hydratacji.....	100
Rys. 7.18 Uśredniony skurcz autogeniczny zaczynów z mieszanych spoiw cementowych z cementu CEM I i dodatku popiołu SSA.....	102
Rys. 7.19 Charakterystyka aktywności pucolanowej spoiw cementowych zawierających SSA po 8 dniach reakcji .....	103
Rys. 7.20 Zgląd zaczynu referencyjnego CEM I (a) oraz CEM I+SSA30 (b), pow. 30x.....	108
Rys. 7.21 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu referencyjnego CEM I, od lewej pow. 100x, 500x ....	108
Rys. 7.22 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zglądzie zaczynu referencyjnego CEM I, pow. 500x .....	109
Rys. 7.23 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu referencyjnego CEM I, pow. 1000x	109
Rys. 7.24 Rentgenogram zaczynu referencyjnego CEM I.....	110
Rys. 7.25 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu CEM I+SSA30, od lewej pow. 100x, 500x.....	110
Rys. 7.26 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zglądzie zaczynu CEM I+SSA30, pow. 500x..	111
Rys. 7.27 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu CEM I+SSA30, pow. 1000x.....	111
Rys. 7.28 Rentgenogram zaczynu CEM I+SSA30 .....	112
Rys. 7.29 Zgląd zaczynu referencyjnego CEM II (a) oraz CEM II+SSA30 (b), pow. 30x .....	113
Rys. 7.30 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu referencyjnego CEM II, od lewej pow. 100x, 1000x ..	113
Rys. 7.31 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zglądzie zaczynu referencyjnego CEM II, pow. 1000x .....	114
Rys. 7.32 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu referencyjnego, pow. 1000x .....	114
Rys. 7.33 Rentgenogram zaczynu referencyjnego CEM II .....	115
Rys. 7.34 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu CEM II+SSA30, od lewej pow. 100x, 1000x .....	116
Rys. 7.35 26 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zglądzie zaczynu CEM II+SSA30, pow. 1000x .....	116
Rys. 7.36 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu CEM II+SSA30, pow. 1000x - skład pierwiastkowy z hydratyzowanego spoiwa w masie .....	117
Rys. 7.37 Rentgenogram zaczynu CEM II+SSA30.....	118
Rys. 7.38 Zgląd zaczynu referencyjnego CEM III (a) oraz CEM III+SSA30 (b), pow. 30x.....	118
Rys. 7.39 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu referencyjnego, od lewej pow. 100x, 1000x .....	119
Rys. 7.40 Rozkład powierzchniowy pierwiastków na zglądzie zaczynu referencyjnego, pow. 1000x	119
Rys. 7.41 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu referencyjnego, pow. 1500x .....	120
Rys. 7.42 Rentgenogram zaczynu referencyjnego CEM III .....	121
Rys. 7.43 Obraz SEM mikrostruktury zaczynu CEM III+SSA30, od lewej pow. 100x, 1000x .....	121
Rys. 7.44 Rozkład powierzchniowy pierwiastków zaczynu SSA 30, pow. 1000x.....	122
Rys. 7.45 Punktowa analiza EDS składu chemicznego zaczynu CEM III+SSA30, pow. 1000x .....	122
Rys. 7.46 Rentgenogram zaczynu CEM III+SSA30 .....	123
Rys. 7.47 Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 14 dniach hydratacji.....	127
Rys. 7.48 Względna wytrzymałość na ściskanie zapraw po 14 dniach hydratacji .....	127

Rys. 7.49 Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach hydratacji .....	127
Rys. 7.50 Względna wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach hydratacji .....	127
Rys. 7.51 Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 90 dniach hydratacji .....	127
Rys. 7.52 Względna wytrzymałość na ściskanie zapraw po 90 dniach hydratacji .....	127
Rys. 7.53 Wytrzymałość na zginanie zapraw po 14 dniach hydratacji .....	130
Rys. 7.54 Względna wytrzymałość na zginanie zapraw po 14 dniach hydratacji .....	130
Rys. 7.55 Wytrzymałość na zginanie zapraw po 28 dniach hydratacji .....	130
Rys. 7.56 Względna wytrzymałość na zginanie zapraw po 28 dniach hydratacji .....	130
Rys. 7.57 Wytrzymałość na zginanie zapraw po 90 dniach hydratacji .....	130
Rys. 7.58 Względna wytrzymałość na zginanie zapraw po 90 dniach hydratacji .....	130
Rys. 7.59 Wytrzymałość na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania zapraw .....	131
Rys. 7.60 Wartość WAP z odniesieniem do kryteriów i wymagań dla krzemionkowego popiołu lotnego wg PN-EN-450-1 [13] .....	131
Rys. 7.61 Gęstość objętościowa, właściwa i porowatość całkowita zapraw z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	132
Rys. 7.62 Gęstość objętościowa, właściwa i porowatość całkowita zapraw CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	132
Rys. 7.63 Gęstość objętościowa, właściwa i porowatość całkowita zapraw CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	133
Rys. 7.64 Kumulacyjny (a) i różnicowy (b) rozkład wielkości porów w zaprawach z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	133
Rys. 7.65 Udział objętościowy mezoporów, średnich i dużych porów kapilarnych w zaprawach cementowych z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	135
Rys. 7.66 Kumulacyjny (a) i różnicowy (b) rozkład wielkości porów w zaprawach z CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	135
Rys. 7.67 Udział objętościowy mezoporów, średnich i dużych porów kapilarnych w zaprawach cementowych CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	136
Rys. 7.68 Kumulacyjny (a) i różnicowy (b) rozkład wielkości porów w zaprawach z CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	137
Rys. 7.69 Udział objętościowy mezoporów, średnich i dużych porów kapilarnych w zaprawach cementowych z CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	138
Rys. 7.70 Uśredniona wartość współczynnika migracji jonów chlorkowych w zaprawach cementowych z różnych cementów bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	143
Rys. 7.71 Zależność współczynnika migracji jonów Cl <sup>-</sup> od porowatości całkowitej zapraw z naniesionymi wartościami współczynnika korelacji liniowej Pearsona – R .....	143
Rys. 7.72 Odporność na działanie jonów siarczanowych zapraw wykonanych z cementu CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	144
Rys. 7.73 Obraz beleczek po badaniu odporności na działanie jonów siarczanowych (a): CEM I REF, (b): SSA 10, (c): SSA20, (d): SSA30 .....	145
Rys. 7.74 Odporność na działanie jonów siarczanowych zapraw wykonanych z cementu CEM II/B-V 42,5 R bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	146
Rys. 7.75 Obraz beleczek po badaniu odporności na działanie jonów siarczanowych (a): CEM II REF, (b): SSA10, (c): SSA20, (d): SSA30 .....	146
Rys. 7.76 Odporność na działanie jonów siarczanowych zapraw wykonanych z cementu CEM III/A 42,5 N bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	147
Rys. 7.77 Obraz beleczek po badaniu odporności na działanie jonów siarczanowych (a): CEM III REF, (b): SSA10, (c): SSA20, (d): SSA30 .....	147
Rys. 7.78 Krzywa uziarnienia wraz z krzywymi granicznymi wg WWiORB [145] .....	151
Rys. 7.79 Opad stożka mieszanki betonowej dla każdego rodzaju cementu .....	152
Rys. 7.80 Wyniki badania napowietrzenia mieszanek betonowych .....	153
Rys. 7.81 Zestawienie wytrzymałości na ściskanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania .....	155

Rys. 7.82 Zestawienie względnej wytrzymałości na ściskanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania.....	155
Rys. 7.83 Zestawienie wytrzymałości na zginanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania .....	156
Rys. 7.84 Zestawienie względnej wytrzymałości na zginanie analizowanych betonów po 28 i 90 dniach dojrzewania.....	156
Rys. 7.85 Gęstość objętościowa w stanie naturalnym analizowanych betonów po 90 dniach dojrzewania .....	157
Rys. 7.86 Nasiąkliwość analizowanych betonów po 90 dniach hydratacji.....	158
Rys. 7.87 Średnia masa złuszczeń analizowanych betonów poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli odładzających .....	159
Rys. 7.88 Próbkę po badaniu mrozoodporności w obecności środków odładzających .....	160

## SPIS TABEL

Tabela 2.1 Wykaz zawartych w popiele SSA metali ciężkich.....	20
Tabela 2.2 Czasy początku i końca wiązania względem wybranych cementów i ilości zastosowanego osadu [42] .....	25
Tabela 2.3 Właściwości ekologicznego kruszywa lekkiego na tle kruszyw komercyjnych .....	32
Tabela 2.4 Rozwinięcie powierzchni mielonego popiołu SSA [10].....	38
Tabela 2.5 Zestawienie wykonanych mieszanek betonowych [81].....	41
Tabela 2.6 Wymywalność i stopień immobilizacji metali ciężkich [105] .....	50
Tabela 4.1 Ramowy program badań pracy doktorskiej .....	59
Tabela 5.1 Właściwości użytkowe stosowanych cementów.....	61
Tabela 5.2 Skład chemiczny i fazowy cementów wybranych do badań.....	62
Tabela 5.3 Właściwości fizyko-chemiczne domieszek BASF.....	64
Tabela 5.4 Właściwości fizyko-chemiczne domieszek ADMITEX .....	65
Tabela 6.1 Kryteria odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie-odmrażanie w obecności soli odładzających .....	77
Tabela 7.1 Zmienność składu chemicznego SSA ze względu na pory roku [% m.].....	80
Tabela 7.2 Skład chemiczny SSA oznaczony metodą XRF wraz z kryteriami ujętymi w PN-EN 450-1 .....	81
Tabela 7.3 Skład chemiczny SSA oznaczony metodami klasycznymi wraz z kryteriami ujętymi w PN-EN 450-1 .....	82
Tabela 7.4 Skład chemiczny SSA w odniesieniu do literatury .....	82
Tabela 7.5 Całkowita zawartość metali ciężkich w analizowanych spoiwach cementowych oraz w popiele SSA .....	85
Tabela 7.6 Wymywalność metali ciężkich z analizowanych spoiw cementowych oraz popiołu SSA wraz z kryteriami zawartymi w ustawach .....	85
Tabela 7.7 Stopień wymywalności metali ciężkich ze spoiw cementowych i popiołu SSA .....	86
Tabela 7.8 Reaktywność SSA na tle innych dodatków pucolanowych .....	91
Tabela 7.9 Skład badanych zaczynów cementowych zawierających SSA .....	94
Tabela 7.10 Zmiana objętości molowej fazy C <sub>3</sub> S podczas jej hydratacji .....	99
Tabela 7.11 Wartości skurczu chemicznego dla poszczególnych faz klinkieru wg E. Holt [163] .....	99
Tabela 7.12 Skład fazowy CEM I 42,5 R wyznaczony na podstawie równań R. H. Bogue'a [164]....	100
Tabela 7.13 Czas wiązania mieszanych spoiw cementowych z cementu CEM I i dodatku popiołu SSA o wskaźniku w/s=0,5 .....	101
Tabela 7.14 Zmiana barwy zaczynów cementowych wykonanych z mieszanych spoiw składających się z cementu CEM I 42,5 R i dodatku SSA .....	105
Tabela 7.15 Zmiana barwy zaczynów cementowych wykonanych z mieszanych spoiw składających się z cementu CEM II B-V 42,5 R i dodatku SSA .....	106

Tabela 7.16 Zmiana barwy zaczynów cementowych wykonanych z mieszanych spoiw składających się z cementu CEM III/A 42,5 N i dodatku SSA .....	107
Tabela 7.17 Rozpływ zapraw wykonanych z cementu CEM I z różnym udziałem dodatku SSA .....	124
Tabela 7.18 Zestawienie składów zapraw cementowych wraz z ich rozplywem .....	125
Tabela 7.19 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM I 42,5 R bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA po różnym czasie dojrzewania (wartość średnia $R_{cm}$ , odchylenie standardowe $S_c$ , współczynnik zmienności $v_c$ ).....	128
Tabela 7.20 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM II B/V 42,5 R bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA po różnym czasie dojrzewania (wartość średnia $R_{cm}$ , odchylenie standardowe $S_c$ , współczynnik zmienności $v_c$ ) .....	128
Tabela 7.21 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM III/A 42,5 N bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA po różnym czasie dojrzewania (wartość średnia $R_{cm}$ , odchylenie standardowe $S_c$ , współczynnik zmienności $v_c$ ) .....	129
Tabela 7.22 Wytrzymałość na ściskanie zapraw z CEM I 42,5 R bez i z 25% dodatkiem popiołu SSA po 28 i 90 dniach dojrzewania (wartość średnia $R_{cm}$ , odchylenie standardowe $S_c$ , współczynnik zmienności $v_c$ ) .....	131
Tabela 7.23 Podstawowe parametry porowatości zapraw cementowych z CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA wyznaczonych metodą MIP .....	134
Tabela 7.24 Podstawowe parametry porowatości wyznaczonych metodą MIP zapraw cementowych z CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	135
Tabela 7.25 Podstawowe parametry porowatości wyznaczonych metodą MIP zapraw cementowych z CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA.....	137
Tabela 7.26 Zestawienie wyników badań dyfuzji jonów chlorkowych zapraw z cementu CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA.....	138
Tabela 7.27 Wybrane wysokości strefy migracji chlorków wraz ze zdjęciami dla zapraw z cementu CEM I bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	139
Tabela 7.28 Zestawienie wyników badań dyfuzji jonów chlorkowych zapraw z cementu CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA.....	140
Tabela 7.29 Wybrane wysokości strefy migracji chlorków wraz ze zdjęciami dla zapraw z cementu CEM II bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA .....	140
Tabela 7.30 Zestawienie wyników badań dyfuzji jonów chlorkowych zapraw z cementu CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA.....	141
Tabela 7.31 Wybrane wysokości strefy migracji chlorków wraz ze zdjęciami dla zapraw z cementu CEM III bez i z różnym dodatkiem popiołu SSA.....	142
Tabela 7.32 Wymywalność metali ciężkich z analizowanych zapraw cementowych wraz z kryteriami zawartymi w ustawach .....	149
Tabela 7.33 Założenia projektowe dla betonu nawierzchniowego wg GDDKiA [145] .....	150
Tabela 7.34 Składy zaprojektowanych mieszanek .....	151