

mgr inż., Barbara Batog

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o, Politechnika Opolska

dr hab. inż. Anna Król

Politechnika Opolska

dr inż. Damian Dziuk

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o

dr inż. Maciej Batog

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o

dr inż. Artur Golda

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o

Analiza możliwości zastosowania mieszanin popiołowo – żużlowych ze składowisk do produkcji spoiw budowlanych

Analysis of the potential use of fly ash – bottom ash mixtures from landfills for the production of construction binders

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę możliwości wykorzystania mieszaniny popiołowo–żużlowej jako nowego, nieklinkierowego składnika głównego do produkcji cementu.

Przeprowadzone badania obejmowały analizę chemiczną, mineralogiczną, zawartości metali ciężkich, węgla organicznego, uziarnienia oraz wilgotności. Badania wykazały, że mieszaniny popiołowo-żużłowe charakteryzują się składem chemicznym zbliżonym do popiołu lotnego krzemionkowego. Aby jednak mogły być wykorzystane jako składnik spoiw budowlanych, konieczne jest ich odpowiednie przygotowanie, obejmujące m.in. procesy suszenia, mielenia oraz wyprężania. Realizacja tych procesów technologicznych umożliwia poprawę właściwości pucolanowych oraz zmniejszenie wodożądności materiału. Zastosowanie mieszanin popiołowo-żużlowych może przyczynić się do ograniczenia emisji CO₂ i zmniejszenia powierzchni składowisk odpadów paleniskowych.

Abstract

This paper presents an analysis of the potential use of fly ash–bottom ash mixtures from landfills as a new, non-clinker main component for cement production. The conducted research included chemical and mineralogical analysis, determination of heavy metal content, total organic carbon, particle size distribution and moisture content.

The results showed that fly ash–bottom ash mixtures have a chemical composition similar to that of siliceous fly ash, but require additional processing, such as drying, grinding, and calcination. These treatments improve the pozzolanic properties and reduce the water demand of the material.

The application of fly ash–bottom ash mixtures have the potential to mitigate CO₂ emissions and reduce the spatial footprint of combustion waste disposal sites.

1. Wprowadzenie

Współczesne budownictwo stoi przed ogromnym wyzwaniem, jakim jest pogodzenie dynamicznego rozwoju infrastruktury z koniecznością ochrony środowiska naturalnego. W dobie rosnącej urbanizacji, zwiększonego zapotrzebowania na materiały budowlane oraz wyczerpywania się zasobów naturalnych, coraz większą uwagę przykładą się do koncepcji zrównoważonego rozwoju. Jednym z kluczowych elementów tej koncepcji jest poszukiwanie alternatywnych, ekologicznych i ekonomicznie opłacalnych surowców, które mogłyby zastąpić tradycyjne materiały wykorzystywane w budownictwie. W tym kontekście szczególne znaczenie zyskują odpady przemysłowe deponowane na składowiskach, które dotychczas były traktowane jako problem środowiskowy, a obecnie coraz częściej postrzegane są jako potencjalne źródło cennych surowców wtórnych.

W latach 60. i 70. XX wieku, w bezpośrednim sąsiedztwie elektrowni opalanych węglem kamiennym, budowano składowiska odpadów paleniskowych, na których, metodą hydrauliczną, deponowano mieszaniny popiołowo-żużłowe (kod odpadu 10 01 80). Proces ten polegał na transportowaniu zawiesziny wodno-popiołowej rurociągami do wyznaczonych niecek składowiskowych, gdzie następowało jej sedymentacyjne rozdzielanie. W wyniku tego powstawały rozległe obiekty inżynierskie o powierzchni od kilkudziesięciu do kilkuset hektarów, wyposażone w systemy obwałowań technicznych o wysokości przekraczającej 20 metrów. Rozwój technologii zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla przyczynił się do ich znacznego wykorzystywania jako surowców alternatywnych, głównie jako substytut kruszyw naturalnych w budownictwie drogowym, tj. podbudowy drogowe, nasypy i wzmocnienia skarp [1,2,3].

Cement i beton należą do najczęściej wykorzystywanych materiałów w budownictwie na całym świecie. Wzrost zapotrzebowania na cement jest bezpośrednio związany z postępującą urbanizacją i rozwojem infrastruktury. W 2024 roku globalna produkcja cementu osiągnęła około 4,26 miliarda ton, co stanowi znaczący wzrost w porównaniu do 1,39 miliarda ton w roku 1995. Dane te obrazują dynamiczny rozwój sektora budowlanego na przestrzeni ostatnich dekad [4].

Proces produkcji cementu, a w szczególności jego głównego składnika – klinkieru portlandzkiego – wiąże się z emisją dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla emitowany do atmosfery pochodzi z dwóch podstawowych źródeł: spalania paliw w piecu oborowym, w celu uzyskania temperatury syntezy faz klinkierowych (takich jak alit, belit i krzemian trójwapniowy), wynoszącej ok. 1450°C oraz termicznego rozkładu węglanu wapnia (CaCO_3).

Jednym z kluczowych kierunków ograniczania emisji CO_2 w przemyśle cementowym jest zwiększenie wykorzystania składników nieklinkierowych (SCM - ang. Supplementary Cementitious Materials) [5]. Cementy zawierające składniki nieklinkierowe zyskują coraz większe znaczenie, a zakres ich stosowania obejmuje obecnie niemal wszystkie obszary budownictwa. W ostatnich latach obserwowany jest dynamiczny wzrost wykorzystania cementów ze składnikami nieklinkierowymi, a prognozy wskazują na dalsze umocnienie ich pozycji na rynku w związku z rosnącym globalnym zapotrzebowaniem na cement.

Obecnie najczęściej stosowanymi nieklinkierowymi składnikami głównymi cementu są: granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy, wapień oraz naturalne pucolany. Jednakże, ograniczona dostępność tych materiałów w skali

globalnej wymusza poszukiwanie nowych, alternatywnych źródeł dodatków mineralnych, które będą dostępne w odpowiednich ilościach i jakości. Nowe nieklinkierowe składniki główne cementu powinny zapewniać co najmniej porównywalne właściwości użytkowe wyprodukowanego cementu w stosunku do tradycyjnych rozwiązań [6].

Celem przeprowadzonych badań jest analiza właściwości fizykochemicznych mieszanin popiołowo-żużlowych zdeponowanych na składowiskach oraz ocena możliwości ich modyfikacji w taki sposób, aby spełniały wymagania stawiane materiałom stosowanym jako składniki cementu i/lub betonu, np. popiołowi lotnemu. Działania te mają na celu nie tylko zwiększenie potencjału wykorzystania tych materiałów jako składnika cementu i/lub betonu, ale również ograniczenie powierzchni składowisk odpadów paleniskowych. W przypadku potwierdzenia technicznej wykonalności odzysku mieszanin popiołowo-żużlowych o odpowiednich właściwościach, możliwe będzie ich wykorzystanie jako surowca w przemyśle materiałów budowlanych.

2. Normowe wymagania dla popiołu lotnego krzemionkowego stosowanego jako składnik cementu i betonu

Popiół lotny krzemionkowy stosowany jako dodatek do cementu i betonu musi spełniać wymagania określone w dwóch normach:

- PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności” [7], która określa szczegółowe wymagania dotyczące jego właściwości chemicznych i fizycznych jako dodatku typu II do betonu,
- PN-EN 197-1:2012 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dla cementów powszechnego użytku” [8], zawiera ona szczegółowe wytyczne dotyczące stosowania popiołu lotnego jako składnika cementu.

Należy podkreślić że popioły powstające w procesach innych niż elektrostatyczne lub mechaniczne oddzielanie z gazów odlotowych w elektrowni nie są dopuszczone do stosowania zgodnie z wymaganiami normy. W tabeli 1 zestawiono wymagania odnoszące się do właściwości fizycznych i chemicznych popiołu lotnego zgodnie z normą PN-EN 450-1 [7], natomiast w tabeli 2 przedstawiono kryteria, jakie musi spełniać popiół lotny krzemionkowy wykorzystywany jako składnik cementu, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 197-1 [8].

Tabela 1. Wymagania dotyczące właściwości fizycznych i chemicznych popiołu lotnego wg PN-EN 450-1:2012 [7]

Właściwość	Właściwość	
	Popiół lotny ze spalania pyłu węglowego	Popiół lotny ze współspalania
Strata prażenia		
Kategoria A	$\leq 5,0 \%$	
Kategoria B	$\leq 7,0\%$	
Kategoria C	$\leq 9,0\%$	
Chlorki Cl-	$\leq 0,10 \%$	
Zaw. siarczanów SO ₃	$\leq 3,0 \%$	

Tabela 1. Cd. Wymagania dotyczące właściwości fizycznych i chemicznych popiołu lotnego wg PN-EN 450-1:2012 [7]

Właściwość	Właściwość	
	Popiół lotny ze spalania pyłu węglowego	Popiół lotny ze współspalania
Wolne CaO	$\leq 1,5 \%$	
Reaktywne CaO	$\leq 10,0 \%$	
Reaktywne SiO ₂	$\geq 25,0 \%$	
Suma: SiO ₂ + CaO + MgO	$\geq 70,0 \%$	
MgO	$\leq 4,0 \%$	
Całkowita zawartość alkaliów (Na ₂ Oeq)	$\leq 5,0 \%$	
P ₂ O ₅	$\leq 100 \text{ mg/kg}$	
Miałkość: pozostałość na sicie 45µm kategoria N kategoria S	$\leq 40\%$	
	$\leq 12\%$	
Wskaźnik aktywności po 28 dniach po 90 dniach	$\geq 75\%$	
	$\geq 85\%$	
Stołość objętości	$\leq 10 \text{ mm}$	
Gęstość ziaren	Maksymalne odchylenie $\pm 200 \text{ kg/m}^3$ od deklarowanej wartości	
Początek wiązania	Czas wiązania mieszanki z 25% popiołu i 75% cementu nie może być dłuższy niż dwukrotność czasu wiązania samego cementu	
Wodożądność	$\leq 95 \%$ cementu porównawczego (tylko dla kat. S)	

Tabela 2. Wymagania dla popiołu lotnego krzemionkowego stosowanego w cemencie wg PN-EN 197-1:2012 [8]

Właściwość	Wymaganie
Strata prażenia	a) 0% – 5,0% masy b) 2,0% – 7,0% masy c) 4,0% – 9,0% masy
Minimalna zawartość reaktywnego SiO ₂	$\geq 25,0\%$ masy
Maksymalna zawartość CaO	$< 10,0\%$ masy
Maksymalna zawartość wolnego CaO	$\leq 1,0\%$ masy lub 1,0% – 2,5% masy, pod warunkiem że rozszerzalność $\leq 10 \text{ mm}$ (badana zgodnie z PN-EN 196-3)

3. Charakterystyka badanych materiałów – metodyka badawcza

Mieszanki popiołowo-żużlowe (MPŻ) nie znalazły dotychczas zastosowania w produkcji cementu głównie ze względu na dużą zmienność właściwości chemicznych i fizycznych. Aktualne normy PN-EN 450-1:2012 [7] i PN-EN 197-1 [8], nie przewidują możliwości stosowania mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) jako składnika cementu i/lub betonu, w przeciwieństwie do popiołu lotnego krzemionkowego pochodzącego z bieżącej produkcji w elektrowniach i elektrociepłowniach. Obecność materiałów niereaktywnych oraz zanieczyszczeń w MPŻ może negatywnie wpływać na właściwości cementu i betonu. Dodatkowo, długotrwałe składowanie mieszanin na otwartej przestrzeni prowadzi do ich wtórnej aglomeracji, pod wpływem czynników atmosferycznych, co może ograniczać ich aktywność pucolanową.

W ramach prac terenowych wykonano łącznie 11 otworów badawczych na składowisku MPŻ. Z każdego otworu pobrano próbki materiału na głębokościach 5 m, 10 m, 15 m oraz 20 m poniżej poziomu terenu.

W celu analizy składu chemicznego i mineralogicznego wykorzystano następujące metody badawcze:

- fluorescencję rentgenowską (XRF - próbki w formie stopionej perły) do oznaczenia składu chemicznego,
- metodę dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) do identyfikacji faz mineralnych oraz oznaczenia zawartości fazy amorficznej (m. wzorca wewnętrznego),
- optyczną spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) do oznaczenia zawartości metali ciężkich.

W celu oceny zróżnicowania uziarnienia oraz identyfikacji zanieczyszczeń organicznych wykonano:

- analizę uziarnienia za pomocą analizy sitowej i granulometrii laserowej,
- oznaczenie zawartości węgla organicznego (TOC) metodą katalitycznego utleniania w wysokiej temperaturze w atmosferze tlenowej,
- oznaczenie powierzchni właściwej S_{BET} i porowatości V_T metodą BET - parametry struktury porowatej wyznaczono na podstawie izoterm sorpcji azotu w 77 K zarejestrowanych przy wykorzystaniu sorpcjometru.

Kolejnym istotnym ograniczeniem jest wysoka wilgotność mieszanin, wynikająca z ich sposobu transportowania oraz składowania, w tym zakresie wykonano oznaczenie wilgotności metodą suszarkową.

W celu określenia reaktywności mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ), przeprowadzono oznaczenie wskaźnika aktywności po 28 oraz 90 dniach, zgodnie z procedurą opisaną w normie EN 450-1 [7]. Wskaźnik aktywności jest to stosunek wytrzymałości na ściskanie beleczek ze znormalizowanej zaprawy, wykonanych z użyciem 75% masy cementu porównawczego i 25% masy materiału badanego np. MPŻ, do wytrzymałości na ściskanie ze znormalizowanej zaprawy, będących w tym samym wieku, wykonanych z użyciem 100% cementu porównawczego.

Zastosowanie mieszanin popiołowo-żużlowych wymaga ich wcześniejszego przygotowania. W niniejszych badaniach MPŻ zostały poddane wyprężaniu w różnych temperaturach oraz mechanicznemu rozdrobnieniu.

4. Badania przydatności mieszanek popiołowo-żużlowych jako składnika cementu

4.1 Skład chemiczny i mineralogiczny

Aby ocenić potencjał mieszanin popiołowo-żużlowych, uzyskane wyniki zestawiono z danymi dotyczącymi referencyjnego popiołu lotnego krzemionkowego, który jest powszechnie wykorzystywany jako mineralny dodatek w produkcji cementu i betonu. Popiół ten stanowi punkt odniesienia ze względu na jego dobrze udokumentowane właściwości (np. aktywność, miakkość itp.).

Tabela 3. Średni skład chemiczny mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) z różnych lokalizacji na składowisku i popiołu lotnego krzemionkowego

Próbka	Strata prażenia 950°C	Skład chemiczny MPŻ [%]						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Popiół lotny V	4,18	52,53	29,05	5,31	3,57	2,16	2,38	0,45
MPŻ 1	15,92	48,10	22,90	5,68	2,19	2,08	2,52	0,53
MPŻ 2	21,20	45,30	20,54	6,18	2,24	1,94	2,14	0,45
MPŻ 3	21,69	44,43	20,79	6,08	2,04	2,24	2,35	0,35
MPŻ 4	10,84	52,25	23,58	6,08	2,27	2,16	2,01	0,50

Tabela 4. Średni skład chemiczny mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) z różnych lokalizacji na składowisku i popiołu lotnego krzemionkowego po odliczeniu strat prażenia

Próbka	Skład chemiczny MPŻ [%]						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Popiół lotny V	55,03	30,43	5,56	3,74	2,26	2,49	0,47
MPŻ 1	57,26	27,26	6,76	2,61	2,48	3,00	0,63
MPŻ 2	57,49	26,07	7,84	2,84	2,46	2,72	0,57
MPŻ 3	56,76	26,56	7,77	2,61	2,86	3,00	0,45
MPŻ 4	58,81	26,54	6,84	2,55	2,43	2,26	0,56

W tabelach 3 i 4 przedstawiono porównanie składu chemicznego mieszaniny popiołowo-żużlowej oraz popiołu lotnego krzemionkowego. Ogólna charakterystyka chemiczna MPŻ pozostaje zbliżona do składu popiołu krzemionkowego, co uwiadcza się szczególnie po skorygowaniu wyników o wartość straty prażenia. Wysoka strata prażenia w MPŻ wynika z faktu, że składowisko z którego pochodzi analizowana MPŻ

powstawało od lat 50 XX w., a wtedy proces spalania nie był tak efektywny jak obecnie, wpływ na wielkość straty prażenia mają także zanieczyszczenia, które pojawiły się tam w trakcie składowania. W obu przypadkach dominującym składnikiem jest tlenek krzemu (SiO_2), a istotny udział mają również tlenki glinu (Al_2O_3) i żelaza (Fe_2O_3) [9].

Aktywność pucolanowa MPŻ może być ograniczona przez wyższą stratę prażenia (obecność niespalonego węgla) czy obecność mniej reaktywnych składników mineralnych.

W celu określenia składu mineralnego różnych frakcji ziarnowych, mieszaninę popiołowo-żużłową podzielono na trzy frakcje, których skład następnie zbadano (tabela 5). Udział fazy amorficznej zmniejsza się wraz z redukcją wielkości ziaren, jednak nawet w przypadku frakcji poniżej 0,125 mm pozostaje on na poziomie porównywalnym z wartościami typowymi dla popiołu lotnego krzemionkowego.

Tabela 5. Porównanie składu mineralnego MPŻ w różnych frakcjach ziarnowych z uśrednionym składem popiołu lotnego krzemionkowego

Skład fazowy	MPŻ			Popiół lotny krzemionkowy
	> 1 mm [%]	0,125 mm - 1 mm [%]	< 0,125 mm [%]	[%]
Faza amorficzna	96,5	81,2	68,3	77,5
Mullit	-	10,7	16,8	9,8
Kwarc	0,8	6,6	11,8	8,8
Kalcyt	0,8	0,8	1,6	2,2
Minerały ilaste	1,9	0,7	1,5	-
Hematyt	-	-	-	1,7

Tabela 6 przedstawia porównanie zawartości metali ciężkich w próbkach MPŻ oraz w próbkach typowych popiołów lotnych. Średnie wartości stężeń metali ciężkich w MPŻ mieszczą się w dolnych granicach zakresów podawanych w literaturze [10]. Warto zaznaczyć, że zawartość metali ciężkich w popiołach lotnych może wykazywać bardzo dużą zmienność, co wynika m.in. z rodzaju i jakości spalanego węgla oraz parametrów procesu spalania. Według danych literaturowych [10], najniższe odnotowane stężenia mogą być nawet o kilka rzędów wielkości niższe od wartości maksymalnych.

Tabela 6. Zestawienie wartości stężeń metali ciężkich w MPŻ z literaturą [10]

Pierwiastek	Stężenia w mieszaninie popiołowo-żużlowej [mg/kg]		Średnia zawartość w popiołach [mg/kg]	
	max.	średnie	min.	max.
Arsen	50	16	2,3	1700
Chrom	100	24	11	7400
Cynk	1300	84	14	13000
Kadm	4	0,1	0,1	250
Miedź	880	68	6	1500
Nikiel	64	29	1,8	8000
Ołów	100	21	3,1	1600
Rtęć	7	0,1	0,01	22
Selen	8	0,3	1,2	500
Antymon	8	3,4	0,1	1000
Kobalt	17	9	6	1500
Wanad	120	45	20	1180

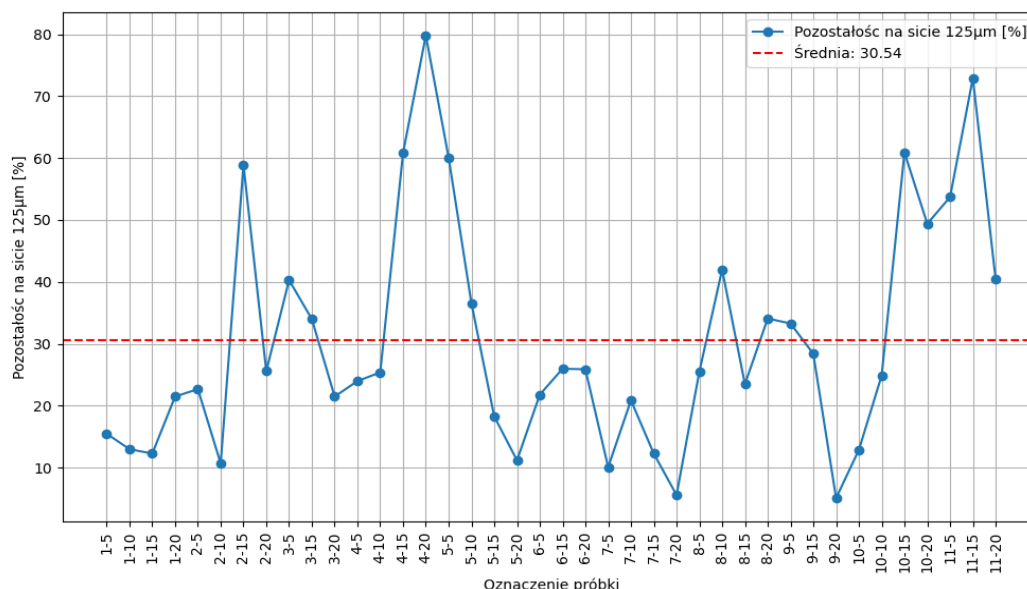
Zawartość całkowitego węgla organicznego (Total Organic Carbon - TOC) w typowym popiele lotnym mieści się zwykle w przedziale 0,5–3,0% i rzadko przekracza 5% [11]. Zawartość całkowitego węgla organicznego w analizowanej mieszaninie popiołowo-żużlowej wyniosła 8,93%, co wskazuje na konieczność dalszej obróbki termicznej by zapewnić jej właściwości wymagane dla składników cementów lub betonów takich jak popioły lotne. Norma PN-EN 450-1 [7] nie podaje wymagań, co do zawartości TOC, ale określa stratę prażenia, która pośrednio odnosi się do zawartości niespalonego węgla (organicznego i nieorganicznego). Dla kategorii A dopuszczalna wartość straty prażenia to $\leq 5,0\%$, dla kategorii B – $\leq 7,0\%$, a dla kategorii C – $\leq 9,0\%$ wg PN-EN 450-1 [7]. Analogicznie do normy PN-EN 450-1 [7] norma PN-EN 197-1 [8] definiuje górne zakresy straty prażenia popiołów lotnych, które należy deklarować przy stosowaniu popiołu lotnego jako głównego składnika cementu.

4.2 Analiza sitowa i skład granulometryczny

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy pozostałości na sicie o boku oczka 0,125 mm. Uzyskane dane wskazują na dużą zmienność pozostałości na sicie od około 5% do niemal 80%. Występowanie zarówno drobnych, jak i grubych ziaren w zróżnicowanych proporcjach potwierdza niejednorodną strukturę morfologiczną analizowanego materiału. W próbkach 4-20, 5-5, 10-15 czy 11-15, gdzie pozostałość na sicie przekracza 60%, dominuje frakcja gruboziarnista. Natomiast w próbkach 7-20, 9-20 oraz 2-10, w których wartości te nie przekraczają 15%, przeważają cząstki drobne. Brak wyraźnego trendu zmian udziału frakcji gruboziarnistej w funkcji

głębokości poboru próbek do badań wskazuje na możliwe zróżnicowanie warunków sedymentacji materiału lub przemieszanie warstw w obrębie badanego profilu.

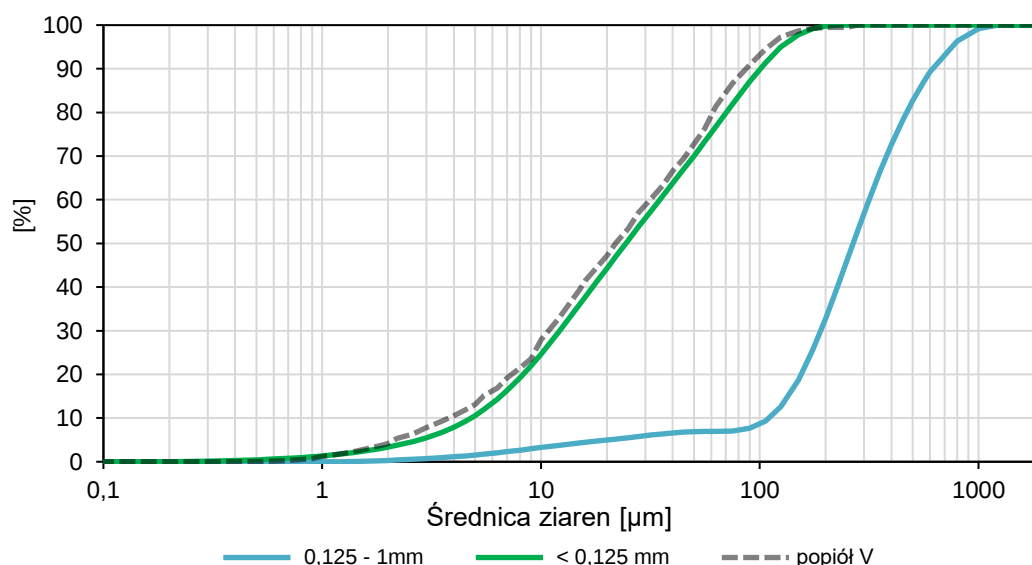
Średnia wartość pozostałości na sicie 0,125 mm wynosi około 30,5%, co oznacza, że przeciętnie około jedna trzecia materiału stanowi frakcję o ziarnach większych niż 0,125 mm.



Rys.1. Analiza granulometryczna MPŻ, pozostałość na sicie o boku oczka 0,125 mm

Analiza granulometryczna została wykonana dla dwóch przedziałów uziarnienia mieszanki popiołowo-żużlowej: poniżej 0,125 mm oraz w przedziale 0,125–1 mm. Dodatkowo, dla porównania, uwzględniono charakterystyczny rozkład ziarnowy popiołu lotnego krzemionkowego oznaczonego jako „popiół V” na rysunku 2.

Uzyskane wyniki wykazały, że frakcja <0,125 mm charakteryzuje się rozkładem ziarnowym zbliżonym do popiołu lotnego, z dominującym udziałem cząstek o średnicy poniżej 0,100 mm.



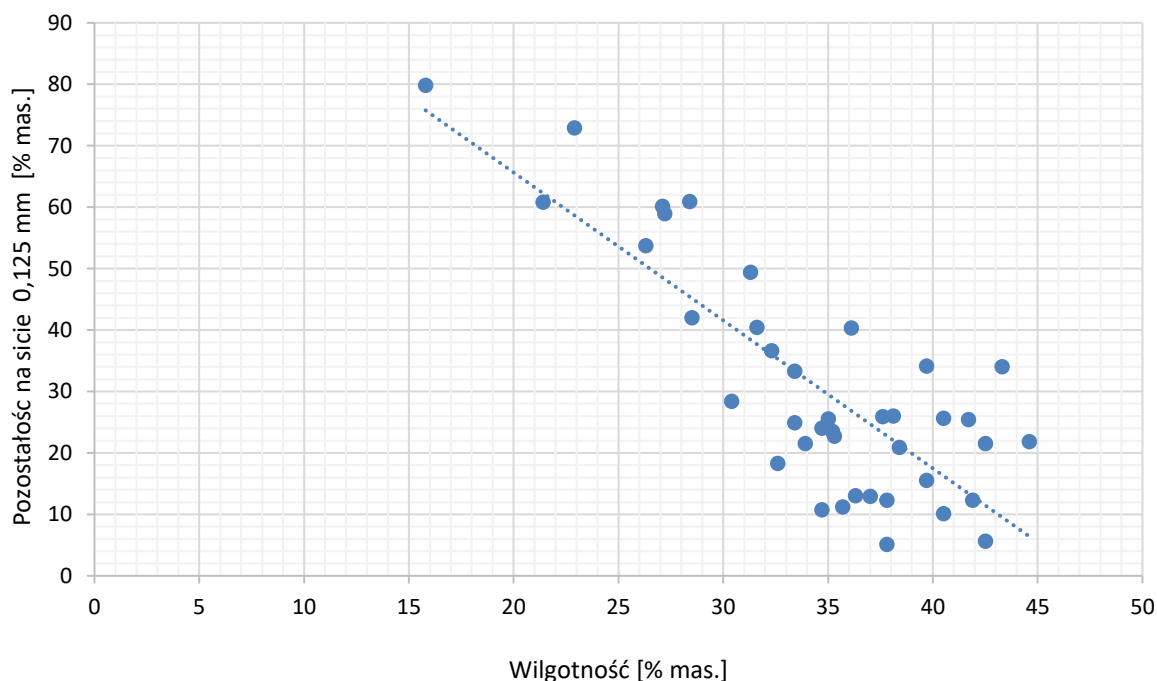
Rys. 2. Krzywa uziarnienia mieszanki popiołowo-żużlowej

W tabeli 7 zestawiono wartości strat prażenia dla poszczególnych frakcji materiału uzyskanego w wyniku przesiewania. We wszystkich analizowanych frakcjach odnotowano duże wartości straty prażenia, szczególnie we frakcjach powyżej 0,250 mm – były one nawet dwukrotnie większe niż w przypadku frakcji drobniejszych.

Tabela 7. Strata prażenia w temp. 950°C różnych frakcji MPŻ

Wielkość ziaren [mm]	Strata prażenia [%]	Średnia [%]
> 1,0	18,1	24,2
0,5 ÷ 1,0	34,4	
0,25 ÷ 0,5	22,3	
0,125 ÷ 0,25	13,0	11,9
0,063 ÷ 0,125	12,3	
< 0,063	11,1	

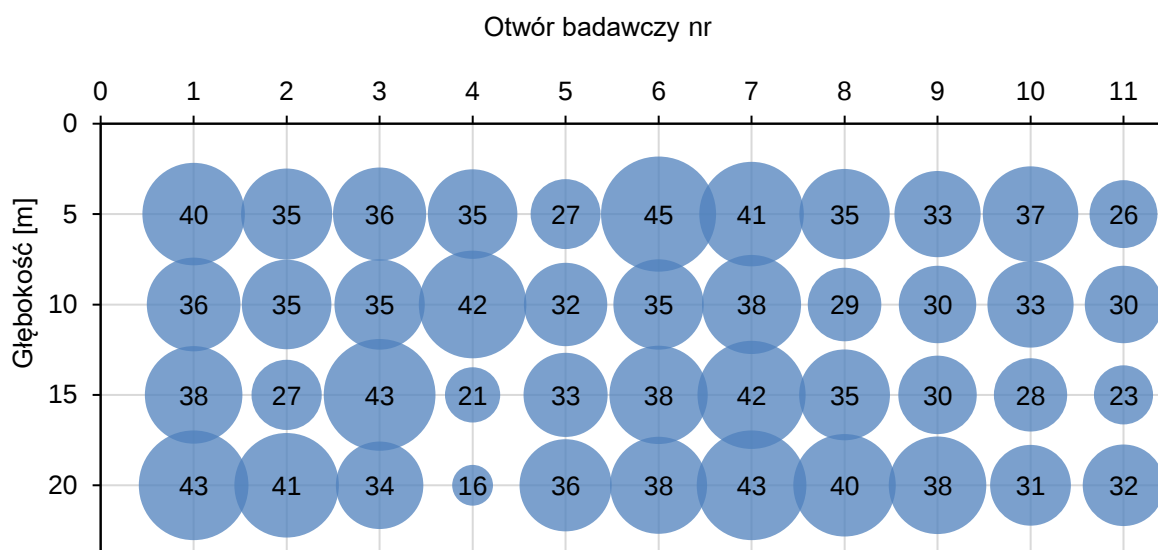
Rysunek 3 ilustruje zależność pomiędzy zawartością wody a uziarnieniem mieszanki popiołowo-żużlowej, przeprowadzona analiza wykazała, że wraz ze spadkiem wielkości ziaren wzrasta ich wilgotność.



Rys. 3. Korelacja między zawartością wody a uziarnieniem MPŻ

4.3 Oznaczenie zawartości wilgoci w próbkach

Rysunek 4 przedstawia wyniki oznaczenia zawartości wody w próbkach, pobranych w różnych lokalizacjach na składowisku. Uzyskane wartości mieściły się w zakresie od 15% do 45%, przy średniej wynoszącej około 35%. Analiza danych nie wykazała jednoznacznej zależności pomiędzy wilgotnością a głębokością poboru próbek. Niemniej jednak zauważalne są lokalne różnice – niektóre obszary składowiska, takie jak otwory badawcze 9–11, charakteryzują się niższą wilgotnością, podczas gdy inne (np. 1, 3, 6, 7) wykazują wyraźnie wyższy poziom zawartości wody.



Rys. 4. Profil wilgotności MPŻ w otworach badawczych

4.4 Wpływ procesu waloryzacji na właściwości mieszaniny popiołowo-żużlowej

Do badań wybrano najdrobniejszą frakcję mieszaniny popiołowo-żużlowej o uziarnieniu poniżej 0,125 mm, która powinna się charakteryzować najwyższą aktywnością. Badania miały na celu ocenę wpływu procesów mielenia oraz prażenia na właściwości MPŻ.

W tabeli 8 przedstawiono wyniki oznaczeń wskaźnika aktywności MPŻ po 28 i 90 dniach dojrzewania, obejmujące zarówno próbki nie poddane prażeniu, jak i prażone w temperaturze 650°C oraz poddane aktywacji mechanicznej poprzez mielenie. Prażenie poprawiło wskaźnik aktywności MPŻ, ale pomimo tego nie spełniał on wymagań normy PN-EN 450-1 [7]. Proces przemiatu MPŻ znacząco zwiększył jej reaktywność, co pozwoliło spełnić wymagania normy PN-EN 450-1 [7] dotyczące wskaźnika aktywności. Mielony MPŻ wykazuje wyraźnie wyższą reaktywność w porównaniu do materiału niemielonego, co potwierdzają wyniki wskaźnika aktywności przekraczające wymagania normy PN-EN 450-1 [7]. Połączenie procesu przemiatu i prażenia MPŻ potęguje efekt zwiększenia wskaźnika aktywności.

Tabela 8. Wskaźnik aktywności pucolanowej MPŻ po 28 i 90 dniach dojrzewania, z uwzględnieniem prażenia i mielenia

Oznaczenie	Wskaźnik aktywności [%]			
	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 28 dniach, prażenie 650°C	Po 90 dniach, prażenie 650°C
Wymaganie wg PN-EN 450-1	75,0	85,0	75,0	85,0
MPŻ 1 <0,125	60,7	72,3	-	-
MPŻ 2 <0,125	64,9	77,3	-	-
MPŻ 3 <0,125	58,4	69,9	-	-
MPŻ skumulowana <0,125	61,3	73,2	71,3	84,9
MPŻ skumulowana <0,125, mielona	79,2	99,1	81,2	104

Tabela 9 ilustruje wpływ obróbki termicznej oraz mielenia na wodożądność MPŻ. Zastosowanie obróbki termicznej okazało się skuteczne, prowadząc do istotnego obniżenia zawartości niespalonego węgla, co przełożyło się na redukcję wodożądności materiału o około 4%. Pomimo tej poprawy, wartość ta nadal przekraczała dopuszczalny poziom określony w normie ASTM C618 [12] tj. 105%. Uzupełnienie procesu o mielenie dodatkowo wpłynęło korzystnie na właściwości fizyczne MPŻ, obniżając wodożądność o kolejne 3,5%, co pozwoliło na spełnienie wymagań normy ASTM C618 [12].

Zastosowanie kombinacji procesów prażenia i mielenia stanowi efektywną metodę waloryzacji mieszaniny, prowadzącą do poprawy właściwości fizykochemicznych oraz umożliwiającą efektywne wykorzystanie tego materiału jako dodatku mineralnego w produkcji cementu i/lub betonu.

Tabela 9. Wpływ mielenia i obróbki termicznej na wodożądność MPŻ

Oznaczenie próbki	Strata prażenia 650°C [%]	Wodożądność [%]	Wodożądność po prażeniu w 650°C [%]	Powierzchnia wł. Blaine [cm ² /g]
Wymaganie wg ASTM C618	-	Max. 105,0	-	-
MPŻ 1 <0,125	-	112,4	-	-
MPŻ 2 <0,125	-	112,9	-	-
MPŻ 3 <0,125	1,30	109,8	-	-
MPŻ skumulowana <0,125	2,85	111,7	108,0	5590
MPŻ skumulowana <0,125, mielona	2,21	105,6	102,2	7910

W tabeli 10 zestawiono wyniki przedstawiające jak mielenie i wyprażanie MPŻ wpływa na jej właściwości w odniesieniu do powierzchni właściwej i porowatości oznaczonej metodą BET. Obróbka termiczna mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) prowadzi do obniżenia powierzchni właściwej (S_{BET}) o około 35%, co wynika głównie ze spalania pozostałości węgla, który wg [9] występuje w formie koksiku o dużej porowatości i dużym rozwinięciu powierzchni właściwej. Mielenie materiału, zarówno przed jak i po prażeniu, powoduje dalszy spadek S_{BET} . W przypadku próbek prażonych, mielenie prowadzi do wzrostu objętości porów (V_T), co może świadczyć o otwarciu porów o większej średnicy i zwiększeniu powierzchni dostępnej do reakcji, co potwierdzają badania wskaźnika aktywności (tabela 8).

Tabela 10. Powierzchnia właściwa S_{BET} i porowatość V_T MPŻ

Oznaczenie próbki	S_{BET} [m ² /g]	V_T [cm ³ /g]
MPŻ w stanie naturalnym	15.9	0.037
MPŻ prażona 650 °C stan naturalny	10.4	0.035
MPŻ mielona	7.8	0.016
MPŻ prażona 650 °C 1h mielona	7.6	0.021

6. Podsumowanie i wnioski

W artykule wskazano, że mimo braku formalnego dopuszczenia MPŻ jako składnika cementu lub betonu w normach PN-EN 450-1 [7] i PN-EN 197-1 [8], to po odpowiednim przygotowaniu mogą one wykazywać właściwości porównywalne do popiołu lotnego krzemionkowego. Aby jednak MPŻ mogły zostać efektywnie i bezpiecznie wykorzystane w produkcji cementu i/lub betonu, konieczne jest ich wcześniejsze przetworzenie. Proces ten obejmuje działania mające na celu przekształcenie MPŻ w pełnowartościowy surowiec, co wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz może przyczynić się do ograniczenia emisji dwutlenku węgla.

Waloryzacja mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) obejmuje kilka kluczowych etapów:

- suszenie, gdyż MPŻ są często silnie zawilgocone ze względu na ich składowanie w warunkach atmosferycznych i konieczne jest usunięcie nadmiaru wody w celu ich dalszej obróbki,
- rozdrobnienie mechaniczne, co pozwala na zmniejszenie wielkości ziaren i poprawia jego aktywność,
- wyprażanie, które może poprawić aktywność MPŻ, usuwając zanieczyszczenia organiczne oraz redukuje stratę prażenia, co wpływa korzystnie na zmniejszenie wodożądności,
- oddzielenie frakcji drobnoziarnistych, które wykazują wyższą aktywność pucolanową, od gruboziarnistych, mniej reaktywnych.

Wykazano, że obniżenie wodożądności MPŻ w wyniku waloryzacji (prażenie + mielenie) umożliwia redukcję wodożądności, co prowadzi do poprawy jej właściwości reologicznych. Spadek powierzchni właściwej (S_{BET}) w wyniku prażenia i mielenia nie ogranicza zastosowania MPŻ, o ile towarzyszy mu wzrost reaktywności materiału.

Zwiększenie wskaźnika aktywności MPŻ, szczególnie po zastosowaniu aktywacji mechanicznej (mielenie) oraz obróbki cieplnej (prażenie), umożliwia jego zastosowanie jako dodatku mineralnego spełniając wymagania normy PN-EN 450-1 [7].

Mieszaniny popiołowo-żużłowe (MPŻ) charakteryzują się składem chemicznym i mineralogicznym zbliżonym do popiołu lotnego krzemionkowego, jednak często przekraczają dopuszczalne wartości straty prażenia. Zawartość metali ciężkich w analizowanych próbkach mieści się w dolnych granicach wartości podawanych w literaturze [10], co wskazuje na stosunkowo niskie ryzyko środowiskowe związane z ich wykorzystaniem w budownictwie.

Wyniki badań opisane w niniejszym artykule uzyskano w ramach realizowanej agencji badawczej projektu współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej na podstawie umowy nr POIR. 02.01.00-00-0058/20-00.

Literatura

- [1] R. Forteza, M. Far, C. Segui, V. Cerda "Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base". Waste Management, doi: 10.1016/j.wasman.2004.07.004
- [2] J. Filipiak " Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako stabilizatora do wzmacniania gruntów organicznych". Rocznik Ochrona Środowiska, 2013, 15(2), 1153–1163.
- [3] G. Łój, P. Stępień " Popioły lotne z kotłów fluidalnych jako podstawowy składnik spoiw drogowych", Dni Betonu 2018
- [4] „Production volume of cement worldwide from 1995 to 2024”. Strona ww: <https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>, Dostęp: 20 maja 2024r.
- [5] A. Król "The role of the silica fly ash in sustainable waste management", E3S Web of Conferences vol.10, 00049 (2016). DOI: 10.1051/e3sconf/20161000049
- [6] K. L. Scrivener, V. M. John, E. M. Gartner, „Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry”, Cement and Concrete Research, t. 114, s. 2–26, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015
- [7] PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności”
- [8] PN-EN 197-1:2012 „Cement. Skład, wymagania i kryteria zgodności”
- [9] Z. Giergiczny, „Popiół lotny w składzie cementu i betonu”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
- [10] J. Hycnar, B. Tora, „Analiza zawartości wybranych metali w węglach i produktach ich spalania,” CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud, nr 2(75), s. 157–168, 2015
- [11] K. Witkowski, P. Nowak, T. Hyla, „Nowe produkty na bazie popiołów lotnych – szanse i ograniczenia”, XXIII Konferencja „Popioły z energetyki”, Zakopane, 2016
- [12] ASTM C618-22 "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete"