

*Łukasz Kotwica  
Jan Deja  
Waldemar Pichór  
Ewa Kapeluszna  
Grażyna Jaśkiewicz  
Anna Mokrzycka-Nowak*

## **Stabilizacja produktów ubocznych z termicznej obróbki odpadów przemysłowych z użyciem metakaolinitu**

STABILIZATION OF BY-PRODUCTS OBTAINED DURING THERMAL UTILIZATION OF INDUSTRIAL WASTES WITH METAKAOLINITE AS BINDING AGENT

### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zestalaniem pyłów z oczyszczania gazów ze spalarni odpadów przemysłowych. Pyły 190107\* zawierające wodorotlenek wapnia zestalano z użyciem metakaolinitu. Zaprawy o różnych proporcjach odpadu i metakaolinitu poddawano obróbce hydrotermalnej w 60°C, 120°C i 180°C. Proponowana metoda zestalania pozwala na przetworzenie pylastego odpadu niespełniającego wymagań stawianych przez składowiska odpadów w materiał stały o wytrzymałości w zakresie kilku do kilkunastu MPa, który może być składowany na składowiskach odpadów inne niż niebezpieczne i obojętne. Korzystne właściwości uzyskanego materiału wynikają z synergicznego działania składników chemicznych metakaolinitu. Krzemionka w reakcji z wapnem z odpadu tworzy uwodnione krzemiany wapnia zapewniające właściwości mechaniczne i immobilizację jonów, tlenek glinu zaś w reakcji z wapnem tworzy uwodnione gliniany wapnia wiążące chlorki i siarczany. W praktyce przemysłowej metakaolinit może być zastąpiony tańszymi i łatwiej dostępnymi glinami, które po przeprażeniu uzyskają odpowiednią aktywność pucolanową.

---

*dr inż. Łukasz Kotwica – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie*

*prof. dr hab. inż. Jan Deja – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie*

*dr inż. Waldemar Pichór – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie*

*mgr inż. Ewa Kapeluszna – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie*

*mgr inż. Grażyna Jaśkiewicz – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie*

*mgr Anna Mokrzycka-Nowak – Mo-BRUK S.A.*

## **Abstract**

Paper presents results of investigation on solidification of dust obtained during flue gases cleaning in incinerating plant. 190107\* dust waste was solidified with the use of metakaolinite. Mortars containing varying proportions of waste dust and metakaolinite were hydrothermally cured at 60°C, 120°C i 180°C. Proposed method of solidification allows to transform hazardous dusty waste which does not fulfill requirements to be stored in storage lots into solid material possessing compressive strength within the range between few and 20 MPa and can be stored in storage lot for materials other than hazardous and neutral wastes. Beneficial properties of material obtained are due to synergistic action of main chemical compounds of metakaolinite. Silica reacts with calcium forming hydrated calcium aluminates ensuring proper mechanical properties and immobilization of ions. Alumina reacts with calcium forming hydrated calcium aluminates which bind chlorides and sulfates. In industrial practice it is possible to replace metakaolinite with cheaper and more available clays, which after calcination poses proper pozzolanic activity

## 1. Wstęp

W ostatnich latach w Polsce dynamicznie rozwija się branża termicznego przetwarzania odpadów. Oprócz istniejących, powstają nowe spalarnie odpadów zarówno komunalnych, jak i przemysłowych. Ten pozytywny trend związany z unieszkodliwianiem odpadów wiąże się jednak z koniecznością zagospodarowywania ubocznych produktów powstających w procesie termicznego unieszkodliwiania odpadów. Powstające odpady można podzielić na kilka grup. Jedną z nich są pyły z oczyszczania gazów spalinowych z pieców spalarni. Pyły te są materiałem niebezpiecznym i trudnym do utylizacji przede wszystkim ze względu na zawartość dużej ilości związków rozpuszczalnych w tym jonów chloru, siarki, jak również alkaliów. Istnieje kilka metod oczyszczania gazów spalinowych w spalarniach odpadów. Jedną z nich jest metoda wapienna. Prowadzi ona do uzyskiwania odpadu, w którym obecne są pewne ilości wodorotlenku wapnia. Jego ilość zależy od sposobu prowadzenia procesu i natury spalanych odpadów.

Zagadnienie unieszkodliwiania materiałów zawierających jony chloru czy siarki nie jest całkowicie nowe. Jest ono choćby obecne w technologiach wiertniczych gdzie zachodzi konieczność utylizacji płuczek zawierających duże ilości chlorków pochodzących z wody zarobowej lub/i górotworu [1]. Zagadnienie to nie jest proste, ze względu na dużą mobilność i małą ilość nierozpuszczalnych związków chloru. W przypadku materiałów wiążących opartych na krzemianach i glinianach istnieje możliwość immobilizacji chloru i siarczanów w uwodnionych krzemianach wapnia (przede wszystkim w fazie C-S-H) oraz uwodnionych glinianach wapnia. W przypadku glinianów wapnia ich specyficzna struktura umożliwia immobilizację szeregu anionów. Struktury uwodnionych glinianów wapnia można podzielić na 3 główne grupy [2–4]:

- a) struktury typu AFm,
- b) struktury typu AFt,
- c) struktury regularne typu katoitu.

Struktury typu AFm ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{mono}$ ) to fazy powstające, w roztworach o odpowiednim składzie zarówno w temperaturach pokojowych, jak również niektóre z nich mogą powstawać w warunkach hydrotermalnych. Są to struktury krystalizujące w formie heksagonalnych płytek. Taylor określa je jako podwójne wodorotlenki [5]. Ogólny wzór struktur typu AFm to  $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , gdzie X to jednowartościowy anion, lub pół anionu dwuwartościowego. Strukturę AFm można wyprowadzić ze struktury portlandytu poprzez zamianę jednej trzeciej jonów  $\text{Ca}^{2+}$  na jony  $\text{Al}^{3+}$  [2]. W ten sposób warstwa zyskuje ładunek dodatni, który musi być neutralizowany ładunkiem ujemnym anionów X lokujących się w przestrzeni międzypakietowej. Budowa pakietowa oraz różnorodność możliwych elementów struktury powodują dużą różnorodność struktur typu AFm. W przypadku układów cementowych jako X występuwać mogą aniony  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  [2], jak również  $\text{Cl}^-$  [6]. W układach cementowych w przypadku podstawień jonów wapniowych w pakietach, oprócz glinu, może wbudowywać się również żelazo [2]. Fazy AFm krystalizują w formie cienkich heksagonalnych płytek [3]. Ze względu na pokrój kryształów powszechnie nazywa się je glinianami heksagonalnymi [7]. Podstawowymi dwoma elementami są uwodnione gliniany  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  oraz  $\text{C}_2\text{AH}_8$  [2].  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  posiada strukturę złożoną z pakietów, pomiędzy którymi lokują się jony kompensujące, którymi są aniony  $\text{OH}^-$  oraz dodatkowe cząsteczki wody. Faza ta ma dwie odmiany politypowe:  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  [5]. Jest ona trwała w środowisku wodnym oraz przy wilgotności względnej otoczenia większej niż 88% [2]. Przy niższych prężnościach pary wodnej następuje dehydratacja i powstają niższe hydraty, przede wszystkim najważniejszy z punktu widzenia chemii

cementu  $C_4AH_{13}$ . Różni się on od hydratu dziewiętnastowodnego utratą części wody międzypakietowej.

Drugim najważniejszym związkiem AFm w układzie  $CaO - Al_2O_3 - H_2O$  jest  $C_2AH_8$ . W tym przypadku w przestrzeni międzypakietowej lokują się jony glinu.  $C_2AH_8$  tworzy trzy odmiany polimorficzne:  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ , które są politypami, oraz  $\beta$ . Tworzenie się poszczególnych związków zależy od stężeń jonów wapnia i glinu w fazie ciekłej [7]. Jak wspomniano wcześniej, rolę jonu kompensującego ładunek pakietów (X) mogą pełnić różne jony. Jednym z nich jest anion węglanowy [8]. Występują dwa podstawowe uwodnione karboglinitany wapnia:  $C_4A\check{C}H_{11}$  oraz  $C_4A\check{C}_{0,5}H_{12}$ . W pierwszym z nich aniony węglanowe zorientowane są równoległe do płaszczyzn pakietów, zaś w drugim, prostopadle [2].

Kolejnym jonem mogącym wchodzić w skład struktur AFm jest jon  $SO_4^{2-}$ . Najważniejszy związek, w którym jon siarczanowy neutralizuje ładunek pakietów, nazywany jest monosiarczanem –  $C_4ASH_{12}$  [7]. Jest to faza niestabilna w temperaturze 25°C względem  $C_3AH_6$  lub ettringitu [9]. Obliczenia wskazują, iż jest on trwały w środowisku pary wodnej o wilgotności względnej 32–66% [10]. Monosiarczan tworzy roztwory stałe z  $C_4AH_x$ , aż do ok. 50% zamiany jonów siarczanowych na jony hydroksylowe w 25°C. Istotną rolę odgrywają stężenia jonów w roztworze, zwłaszcza jonów węglanowych. Dodatkowo stwierdzono, iż jony wodorotlenowe podstawiają łatwiej jony siarczanowe, niż odwrotnie [11]. Wraz ze wzrostem temperatury zdolność do tworzenia roztworów stałych maleje i w 80°C roztwory się nie tworzą [2]. Monosiarczan krystalizuje w postaci heksagonalnych płytek z roztworu lub jest produktem reakcji ettringitu z glinianami heksagonalnymi [6].

Z punktu widzenia zastosowań unieszkodliwiania odpadów zawierających chlor najważniejszym związkiem z grupy AFm jest uwodniony chloroglinian wapnia zwany solą Friedel'a [7]. Posiada on strukturę analogiczną do tej opisanej dla omówionych glinianów, z tym że jonem międzypakietowy, kompensującym ładunki jest anion chlorkowy [12]. Badania Birnin-Yauri i Glassera wykazały, że rozpuszczalność chlorków z soli Friedel'a wynosi ok 5 mmol/dm<sup>3</sup> [13].

Kolejną grupą związków pośród uwodnionych glinianów wapnia są fazy określane jako AFt ( $Al_2O_3 - Fe_2O_3 - tri$ ). Są to związki o ogólnym wzorze  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot xH_2O$ , gdzie X to jon dwuwartościowy lub dwa jony jednowartościowe. Fazy AFt powstają w warunkach podobnych do AFm, tyle że przy wyższych stężeniach jonów X [2]. Najważniejszy związek tej grupy z punktu widzenia wiązania jonów siarczanowych to ettringit  $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ . Jest to naturalnie występujący minerał, który swą nazwę zawdzięcza miejscowości Ettringen w Niemczech. Został odkryty w 1874 roku [13]. Struktura związków typu AFt składa się z kolumn o składzie  $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]^{3+}$ , ułożonych równoległe do osi kryształu. Pomędzy kolumnami lokują się aniony oraz cząsteczki wody. Ettringit krystalizuje w formie heksagonalnych wydłużonych kryształów. Początkowo przypisywano mu heksagonalną komórkę elementarną, lecz późniejsze badania wykazały symetrię trygonalną [14]. Pokrój kryształów, od mniej do bardziej wydłużonych, zależy od warunków krystalizacji [15]. W środowisku zaczynu cementowego zwykle ma postać długich, cienkich igieł. Thaumazyt, posiadający podobną strukturę, z którym ettringit tworzy w ograniczonym zakresie roztwory stałe krystalizuje w układzie heksagonalnym [2].

Jedynym stabilnym termodynamicznie w normalnych temperaturach uwodnionym glinianem wapnia jest skrajny element szeregu hydrogranatów – w pełni uwodniony hydrogranat – katoit –  $C_3AH_6$ . Krystalizuje on w układzie regularnym.  $C_3AH_6$  tworzy roztwory stałe z analogiem bezwodnym – grosularem – bezwodnym granatem. Istnieje również nietrwała odmiana, w której glin podstawiany jest przez żelazo [2].  $C_3AH_6$  nie ma większego znaczenia z punktu widzenia immobilizacji siarczanów oraz chlorków.

## 2. Eksperyment

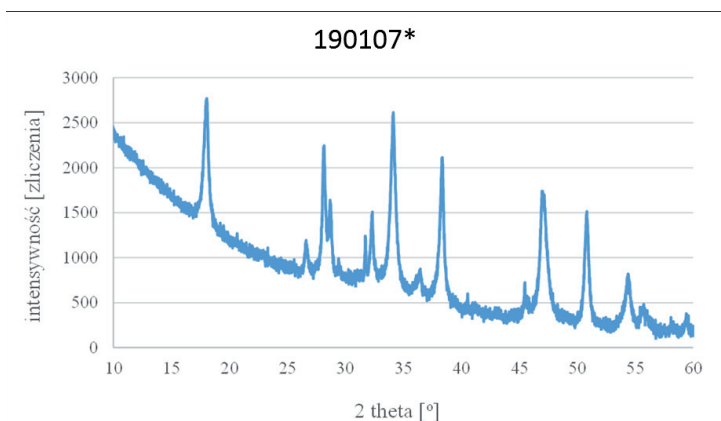
### 2.1. Surowce

Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych 190107\* ze spalarni odpadów przemysłowych.

Odpad użyty w badaniach pochodził z oczyszczania spalin w spalarni odpadów przemysłowych. Ma on postać białego lekkiego, pyłącego proszku. W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny odpadu 190107\*. Badanie wykonano metodą XRF. Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogram odpadu. Analiza dyfraktogramu metodą Rietvela wykazała, iż głównymi fazami obecnymi w odpadzie są portlandyt (60%), hydroksychlorek wapnia (36%) oraz niewielka ilość krzemianów (4%).

Tabela 1. Skład chemiczny odpadu użytego w badaniach

składnik	zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	2,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55
Na <sub>2</sub> O	3,15
K <sub>2</sub> O	0,75
CaO	67,45
MgO	0,39
TiO <sub>2</sub>	0,14
SO <sub>3</sub>	5,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07
Cl	18,43
Br	0,14
F	0,08



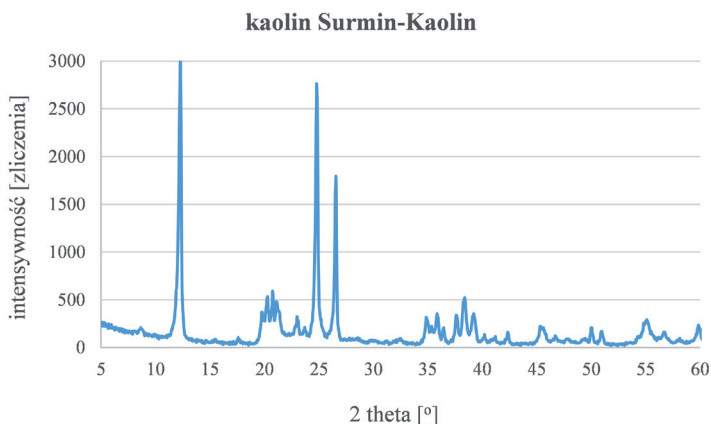
Rys. 1. Dyfraktogram odpadu 190107\*

## Metakaolinit

W badaniach użyto metakaolinitu przygotowanego w laboratorium. Surowcem użytym do wytworzenia metakaolinitu był naturalny kaolin z kopalni Surmin Kaolin. Na rysunku 2 pokazano dyfraktogram kaolinu użytego w badaniach. Analiza dyfraktogramu wykazała obecność kaolinitu  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$  oraz niewielkich ilości illitu  $Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ . W tabeli 2 pokazano skład chemiczny kaolinitu wyznaczony metodą XRF.

Tabela 2. Skład kaolinu użytego do przygotowania metakaolinitu

składnik	zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	59,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,1
K <sub>2</sub> O	0,8
TiO <sub>2</sub>	0,6



Rys. 2. Dyfraktogram kaolinu użytego do przygotowania metakaolinitu

W oparciu o wyniki termicznej analizy różnicowej kaolinitu dobrano temperaturę obróbki termicznej. Kaolinit prażony był przez 3 godziny w temperaturze 750°C. Uzyskany metakaolinit scharakteryzowano z punktu widzenia właściwości fizycznych i składu fazowego. Gęstość właściwa zmierzona metodą piknometryczną wyniosła 2,77 g/cm<sup>3</sup> powierzchnia właściwa zmierzona aparatem Blaine'a – 10100 cm<sup>2</sup>/g. Badanie dyfrakcji rentgenowskiej wykazało obecność podniesienia tła w zakresie 10–30° 2 theta charakterystyczne dla substancji amorficznych, w tym przypadku metakaolinitu. Dodatkowo stwierdzono obecność niewielkich ilości kwarcu i muskowitu.

Piasek kwarcowy

Użyto normowego piasku kwarcowego wg. PN-EN 196-1.

Woda

Użyto wody wodociągowej.

## 2.2. Metody badań

### Przygotowanie próbek

Składniki mieszane były w laboratoryjnej mieszarce zgodnej z PN-EN 196-1. W tabeli 3 przedstawiono składy zapraw. Zaprawy M1, M2 i M3 różnią się ilością odpadu w zaprawie. (odpowiednio 50%, 67% oraz 83% mieszaniny spoiwowej). Ilość wody w zaprawie dobrana była tak, aby uzyskać konsystencję umożliwiającą łatwe zaformowanie próbek. Dodatkowo w celu oceny wpływu stosunku wodno/spoiwowego na właściwości zapraw wykonano próbkę ze zredukowaną ilością wody (M1R). Odpowiada ona składowi próbek M1 ilość wody zredukowano w niej jednak o 25%.

Tabela 3. Składy zapraw; OK – odpad 190107\*, MK – metakaolinit

zaprawa	% K1	OK	MK	piasek	wapno	woda	SP
		[g]					
M1	50	300	300	1350	-	400	-
M2	67	400	200	1350	-	300	-
M3	83	500	100	1350	-	240	-
M4	91	550	50	1350		220	
M1R	50	300	300	1350	-	300	6
M_W	-	-	300	1350	300	-	-

Próbki dojrzewały w trzech warunkach: naparzania niskoprężnego w 60°C oraz w warunkach autoklawizacji w 120°C i 180°C. Próbki po zaformowaniu umieszczane były w komorze hydrotermalnej o temperaturze 60°C na okres 12 godzin. Następnie część próbek umieszczana była w autoklawie i poddawana działaniu pary pod podwyższonym ciśnieniem w temperaturach 120°C oraz 180°C przez 8 godzin.

Dodatkowo przeprowadzono badania wpływu składu i warunków obróbki na składy fazowe produktów hydratacji. W tabeli 4 przedstawiono składy próbek zaczynów użytych w tym badaniu. Zaczyny mieszano w zlewkach laboratoryjnych z użyciem miksera ręcznego. Gotowe zaczyny umieszczano w pojemnikach polietylenowych (obróbka w 60°C) lub przenoszono do pojemników teflonowych (obróbka w 120°C i 180°C) i następnie poddawano procesowi obróbki hydrotermicznej. Ilość wody dobrano tak, aby uzyskać plastyczną konsystencję zaczynów.

Tabela 4. Składy zaczynów; OK – odpad 190107\*, MK – metakaolinit

próbka	OK	MK	woda
	[g]		
MK33	100	200	210
MK50	100	100	140
MK66	100	50	105

### Konsystencja

Konsystencję zapraw badano według metody normowej PN-EN 1015-3.

### Zawartość powietrza

Określenie zawartości powietrza w świeżej zaprawie zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 1015-7:2000.

### Wytrzymałość

Badanie wytrzymałości zostało przeprowadzone według zmodyfikowanej procedury przedstawionej w normie PN-EN 196-1:2006. Modyfikacja polegała na tym, że do badań wykorzystywane zostały próbki o wymiarach 2,5cm x 2,5cm x 10 cm.

### Skład fazowy

Próbki do badań składu fazowego, metodą dyfrakcji rentgenowskiej, pobierano ze stwardniałych próbek zaczynów. Fragment o masie kilku gram pobierany był ze środka próbki, wstępnie rozdrabniany i następnie suszony do stałej masy w eksykatorze próżniowym pod wysoką próżnią. Po wysuszeniu próbka była rozdrabniana w młynku wibracyjnym do momentu aż cała próbka przeszła przez sito o boku oczka 0,063 mm. Uzyskane próbki badane były metodą DSH za pomocą aparatu rentgenowskiego Philips PW 1130. Parametry wiązki: 16mA oraz 35kV, krok 0,05°, czas zliczania 3s. Badania prowadzono w zakresie 5–65° 2 theta.

### Wymywalność jonów ze stwardniałego materiału

Badania wymywalności pod kątem klasyfikacji powstałego materiału wykonano w oparciu o wytyczne zawarte w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 roku (Dz.U. z dnia 1 września 2015 roku, poz. 1277).

Procedurę wymywania wykonano w oparciu o metodę opisaną w normie 12457-4:2006. Stężenie chlorków w przesączach wyznaczono metodą miareczkowania.

## 3. Wyniki

### 3.1. Właściwości świeżych mieszanek

Po zmieszaniu, uzyskane zaprawy poddano badaniu właściwości świeżych mieszanek. Badania wykazały, iż zaprawy posiadały niską, we wszystkich przypadkach zbliżoną do 4% zawartość powietrza. Oznacza to, iż mieszanki dobrze się zagęszczają i umożliwiają uzyskanie materiału o stosunkowo wysokiej i porównywalnej gęstości (tabela 5).

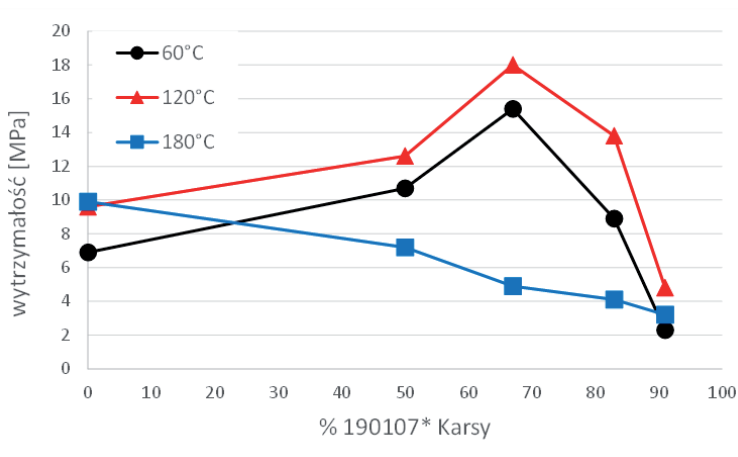
Tabela 5. Właściwości świeżych zapraw

zaprawa	zawartość powietrza [%]	gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]
M1	3,5	1980
M2	4,1	1990
M3	4,2	2040
M4	4,0	2050
M1R	3,8	2010
M_W	4,0	2020



### 3.2. Wytrzymałość na ściskanie

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badania wpływu składu zapraw zawierających odpad na wytrzymałość zapraw na ściskanie. Badano zaprawy zawierające pomiędzy 50% (stosunek odpad:metakaolinit 1:1) a 92% (stosunek odpad:metakaolinit 11:1) odpadu w spoiwie. Dodatkowo wykonano próbkę odniesienia, gdzie zamiast odpadu zastosowano wodorotlenek wapnia (próbka M\_W, zawierająca 0% odpadu).



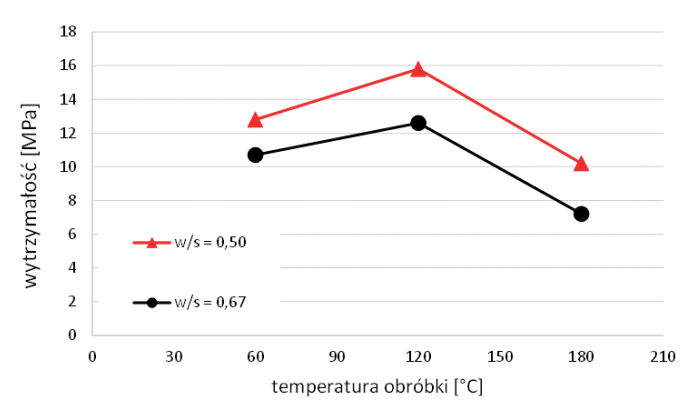
Rys. 3. Wpływ zawartości odpadu 190107\* w spoiwie na wytrzymałość zapraw dojrzewających w różnych warunkach

Uzyskane wyniki pokazują, iż obróbka w temperaturze 60°C daje satysfakcjonujące wyniki. Nawet dla zaprawy o stosunku odpad:metakaolinit 11:1 uzyskano wytrzymałość przekraczającą 2 MPa która to wartość może być uznana za wystarczającą z punktu widzenia przetwarzania i zastosowań jako materiał wypełniający. Najlepsze wyniki jeśli chodzi o wytrzymałość uzyskano dla obróbki hydrotermalnej w 120°C. Wytrzymałości uzyskane w tych warunkach są lepsze niż te dla 60°C i 180°C. Interesującym jest fakt, iż przebieg zależności wytrzymałości od udziału odpadu w spoiwie dla 60°C i 120°C na bardzo zbliżony charakter, z maksimum dla stosunku odpad:metakaolinit 2:1. Różnica wytrzymałości dla próbek dojrzewających w obu tych warunkach mieści się w zakresie 1,9 do 4,9 MPa. Oznacza to, iż zwiększenie temperatury obróbki materiału z 60°C do 120°C skutkuje poprawą jego właściwości. Dalsze podniesienie temperatury obróbki do 180°C (temperatury typowej dla procesów hydrotermalnych w przemyśle materiałów budowlanych, np. beton komórkowy, cegła wapienno-piaskowa) powoduje znaczące obniżenie wytrzymałości zapraw. Co interesujące, spadek wytrzymałości zapraw dojrzewających w 180°C w stosunku do zapraw dojrzewających w 120°C początkowo rośnie a następnie maleje wraz ze wzrostem zawartości odpadu 190107\*. Dla próbki odniesienia, niezawierającej odpadu (wodorotlenek wapnia:metakaolinit 1:1) nie obserwuje się spadku wytrzymałości pomiędzy próbkami dojrzewającymi w 120°C i 180°C. Spadek ten rośnie wraz ze wzrostem udziału odpadu, by potem znów się zmniejszyć.

Analizując wpływ ilości odpadu w spoiwie na wytrzymałość zauważyć można, iż dla stosunku odpad:metakaolinit 2:1 uzyskano najlepsze wyniki. Dzieje się tak zarówno w przypadku 60°C, jak i 120°C. Warte uwagi są wyniki uzyskane dla stosunku odpad:meta-

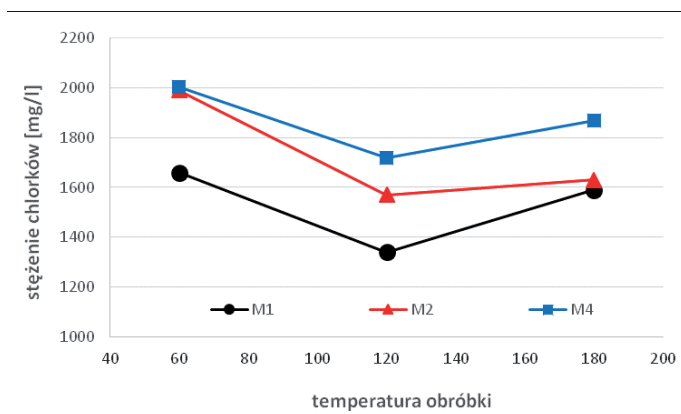
kaolinit 11:1, (na 1 tonę odpadu przypada 83 kg metakaolinitu). Dla 60°C uzyskano wytrzymałość 2,3 MPa, która to jest wystarczająca dla transportu i przetwarzania odpadu, który wyjściowo jest pyłem o niskiej gęstości, dużej tendencji do pylenia, bardzo kłopotliwym w przetwarzaniu. Zastosowanie obróbki w 120°C pozwala na uzyskanie wytrzymałości 4,8 MPa, czyli dwukrotnie lepszą w porównaniu z obróbką w 60°C.

Badano również wpływ stosunku wodno/spoiwowego na wytrzymałość zapraw zawierających odpad 190107\*. Test przeprowadzono na zaprawie M1 oraz zaprawie M1R, w której ilość wody zmniejszona została o 25% w porównaniu z zaprawą M1. W celu redukcji ilości wody zarobowej użyto domieszki upłynniającej na bazie polikarboksylianów. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki uzyskane dla badanych zapraw. Uzyskane wyniki wykazały, iż redukcja stosunku wodno/spoiwowego spowodowała wzrost wytrzymałości zapraw o 2 do 3 MPa.



Rys. 4. Wpływ stosunku wodno/spoiwowego na wytrzymałość zapraw zawierających odpad i metakaolinit w stosunku 1:1

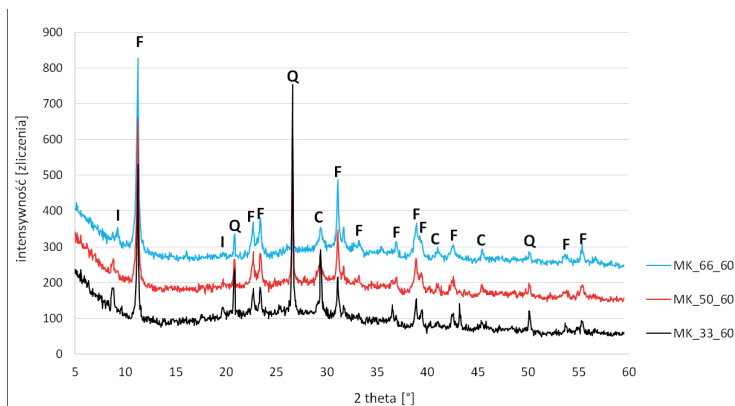
### 3.3. Wymywalność jonów



Rys. 5 Wpływ składu zaprawy i temperatury obróbki na wymywalność jonów chlorkowych z zapraw zawierających odpad 190107\* (stężenie jonów w uzyskanym eluacie)

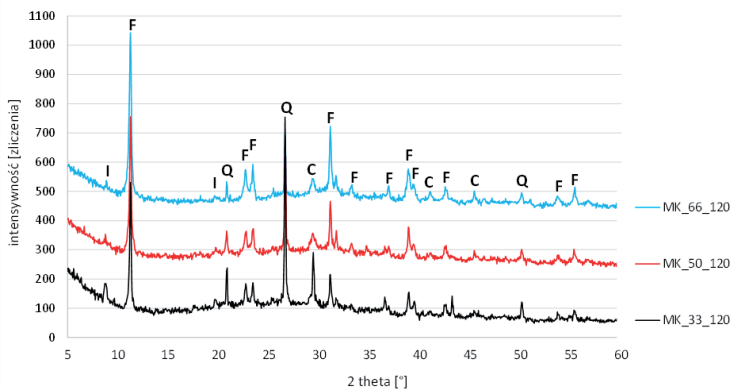
Na rysunku 5 pokazano stężenia jonów w eluatach po wymywaniu jonów ze stwardniałego materiału zgodnie z normą 12457-4:2006. Uzyskane wyniki (łącznie z niepublikowanymi w pracy wynikami wymywania metali ciężkich) pozwalają na zakwalifikowanie uzyskanych materiałów jako odpowiednich do składowania na składowiskach odpadów inne niż niebezpieczne i obojętne.

### 3.4. Skład fazowy stwardniałych zaczynów zawierających odpad 190107\*

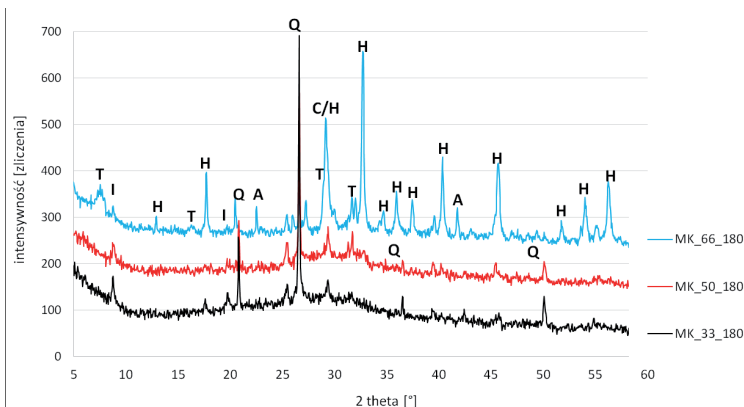


Rys. 6. Skład fazowy zaczynów dojrzewających w 60°C (dyfraktogramy przesunięte względem siebie o 100 zliczeń)

Analizując otrzymane dyfraktogramy można stwierdzić, że zaczyny dojrzewające w 60°C i 120°C zawierają kwarc oraz illit, które pochodzą od stosowanych surowców, w tym wypadku metakaolinitu. Jeśli chodzi o produkty hydratacji zidentyfikowano dwie główne fazy: sól Friedel'a oraz faza C-S-H. Ilość kwarcu oraz illitu maleje wraz ze zmniejszaniem się udziału metakaolinitu w spoiwie. Z kolei jeśli chodzi o produkty, to ich ilość rośnie z we wzrostem udziału odpadu. Wskazuje to na fakt, iż czynnikiem limitującym ich powstawanie jest dostępność wapnia i chloru (w przypadku soli Friedel'a) oraz wapnia (w przypadku fazy C-S-H).



Rys. 7. Skład fazowy zaczynów dojrzewających w 120°C (dyfraktogramy przesunięte względem siebie o 200 zliczeń)



Rys. 8. Skład fazowy zaczynów dojrzewających w 180°C (dyfraktogramy przesunięte względem siebie o 100 zliczeń)

W przypadku zaczynów dojrzewających w temperaturze 180°C skład fazowy przedstawia się inaczej. Jeśli chodzi o illit, to zachowana jest ta sama tendencja, jak w przypadku zaczynów dojrzewających w niższych temperaturach. W przypadku kwarcu zaobserwowano odwrotną prawidłowość, co związane jest najprawdopodobniej z zachodzącą w podwyższonej temperaturze reakcją kwarcu z wapniem z odpadu prowadzącą do powstawania tobermorytu. Poza tobermorytem stwierdzono obecność fazy C-S-H w próbkach o niższej zawartości wapnia. W przypadku zaczynu o najwyższej zawartości odpadu stwierdzono obecność uwodnionych glinianów wapnia z szeregu hibschit/katoit.

## 4. Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki pokazały, że zastosowanie metakaolinitu jako czynnika zestalającego pozwala na uzyskanie korzystnego efektu w postaci przekształcenia odpadu niespełniającego wymagań co do składowania na składowiskach odpadów w odpad spełniający wymagania odpadu innego niż niebezpieczny lub obojętny. Dodatkowo odpad ze stanu drobnego, w większości rozpuszczalnego w wodzie proszku przetworzono w stały materiał o wytrzymałości od kilku do kilkunastu MPa w zależności od zastosowanego stosunku odpad:metakaolinit. Efekt ten uzyskano poddając zaprawy obróbce hydrotermalnej już w 60°C.

Uzyskanie takiego efektu było możliwe dzięki zastosowaniu metakaolinitu jako materiału zestalającego. Korzyści płynące z zastosowania tego materiału wynikają z obecności w metakaolincie tlenków krzemu i tlenku glinu w postaci wysoce aktywnej. Wiąże się to z jednej strony z amorficzną strukturą zdehydroksylowanego minerału ilastego, a z drugiej strony bardzo dużą powierzchnią właściwą wynikającą z bardzo drobnych ziaren metakaolinitu, będących pochodną małych rozmiarów ziaren minerałów ilastych. Obecne w metakaolincie aktywne tlenki pełnią dwojaką rolę: tlenek krzemu w reakcji z wapniem zawartym w odpadzie tworzy uwodnione krzemiany wapnia, przede wszystkim fazę C-S-H, ale również tobermorytu, które to pełnią charakter związków wiążących, zapewniających materiałowi odpowiednie parametry mechaniczne. Z drugiej strony tlenek glinu reagując z wapniem i chlorem obecnym w materiale tworzy uwodniony chloroglinian

wapnia zwany solą Friedel'a, czyli związek, jeden z niewielu, zdolny do trwałego związania jonów chloru. W efekcie tego synergicznego działania składników metakaolinitu możliwe jest z jednej strony związanie, a z drugiej strony immobilizacja jonów w uzyskanej matrycy. Z tego punktu widzenia ważnym elementem poza glinianami jest również faza C-S-H, która ze względu na swoje właściwości strukturalne oraz wysokie pH ma zdolność do immobilizacji przede wszystkim kationów, zwłaszcza metali ciężkich [17].

Wnioski płynące z uzyskanych wyników można uogólnić w kontekście zestalania i unieszkodliwiania produktów ubocznych ze spalania odpadów przemysłowych. Metakaolinit jest materiałem bardzo aktywnym, czystym chemicznie, a przez to stosunkowo kosztownym. Jak pokazały jednak wyniki kluczowym zagadnieniem jest dostarczenie do układu aktywnych tlenków krzemu i glinu, aby mogły reagować ze składnikami odpadów zawierających wodorotlenek wapnia. W tym kontekście warto zauważyć, iż poza metakaolinitem istnieje cały szereg minerałów ilastych występujących w postaci glin, które po przepaźeniu uzyskują nie tak dużą, jak w przypadku metakaolinitu, ale wciąż odpowiednią reaktywność, która umożliwiłaby ich zastosowanie jako środek zestalający w proponowanej technologii. Co więcej niektóre odpady ze spalarni odpadów, np. osadów ściekowych zawierają pewne ilości przepaźonych minerałów ilastych, co czyni je interesującymi składnikami mieszanek. W układach takich możliwe byłoby zestalanie różnych mieszanek odpadów, o ile zapewniony byłby odpowiedni ich skład chemiczny i fazowy.

**Praca zrealizowana w ramach projektu GEKON-I 213240 Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych (Umowa nr GEKON-I/2682/2014).**

## Literatura

- [1] Ł. Kotwica, W. Wons, G. Malata, P. Murzyn, A. Jamrozik, A. Gonet „Utilisation of drilling waste muds from drilling waste dump” AGH Drilling, Oil, Gas 32 (2015), s. 623–636
- [2] H.F.W. Taylor „Cement Chemistry, Thomas Telford, Londyn 1997
- [3] F.E. Jones „Hydration of Calcium Aluminates and Ferrites” Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, National Bureau of Standards Monograph no. 43, Washington 1960, vol. II, s. 204–246
- [4] H.E. Schwiete, U. Ludwig „Crystal Structure and Properties of Cement Hydration Products (Hydrated Calcium Aluminates and Ferrites)” Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, The Cement Association of Japan, Tokyo, 1969, vol. II, s. 37–67
- [5] H.F.W. Taylor „Crystal structures of some double hydroxide minerals” Mineralogical Magazine 39 (1973) s. 377–389
- [6] F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach „Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, sulphate and hydroxide” Cement and Concrete Research, 29 (1999), s. 861–866
- [7] W. Kurdowski „Chemia cementu”, PWN/Polski Cement, Warszawa, 2014
- [8] R. Fischer, H.-J. Kuzel “Reinvestigation of the system  $C_4A \cdot nH_2O - C_4A \cdot CO_2 \cdot nH_2O$ ” Cement and Concrete Research, 12 (1982), s. 517–526
- [9] D. Damidot, F.P. Glasser „Thermodynamic investigation of the  $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$  system At 25°C and the influence of  $Na_2O$ ” Cement and Concrete Research 23 (1993), s. 221–238
- [10] D. Damidot, B. Albert, B. Guy „Influence of water chemical potential on the phase assemblages of the  $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$  system At 25°C”, Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal 2007, dokument elektroniczny

- [11] T. Maschei, B. Tothenbach, F.P. Glasser „The AFm phase in Portland cement” *Cement and Concrete Research* 37 (2007), s. 118–130
- [12] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, F. Barberon „Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder” *Construction and Building Materials* 68 (2014), s. 82–91
- [13] U.A. Birinin-Yauri, F.P. Glasser „Friedel’s salt,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : its solid solutions and their role in chloride binding” *Cement and Concrete Research* 28 (1998), s. 1713–1723
- [14] A. Moore, H.F.W. Taylor „Crystal Structure of Ettringite” *Nature* 218, (1968), s. 1048–1049
- [15] F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, P. Schwesig „Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions” *Cement and Concrete Research* 36 (2006) s. 65–70
- [16] J. Deja „Trwałość zapraw i betonów żuźlowo-alkalicznych” *Ceramika* 83, PTC, Kraków, 2004