

*Łukasz Kotwica
Jan Deja
Waldemar Pichór
Agnieszka Różycka
Łukasz Gołek
Anna Mokrzycka-Nowak*

Zastosowanie produktów ubocznych z termicznego przetwarzania odpadów jako aktywatora hydratacji mielonego granulowanego żuźła wielkopieczowego

USE OF BY-PRODUCTS FORM THERMAL PROCESSING OF INDUSTRIAL
WASTES AS AN ACTIVATOR OF GROUND GRANULATED BLAST FURNACE
SLAG HYDRATION

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu odpadu 190107* pochodzącego z oczyszczania spalin w spalarni odpadów przemysłowych jako aktywatora hydratacji żuźła w warunkach niskoprężnego naparzania oraz autoklawizacji. Ze względu na zawartość wodorotlenku wapnia, odpad 190107* umożliwił podniesienie wytrzymałości zapraw nawet o 800%. Wprowadzenie odpadu do zapraw w ilościach do 20% nie spowodowało znaczących zmian konsystencji, po przekroczeniu tej ilości konsystencja zaczyna spadać. Uzyskane materiały scharakteryzowano pod kątem składu fazowego. Poza fazą C-S-H stwierdzono obecność tobermorytu dla próbek dojrzewających w wysokich temperaturach. Chlorki i siarczany wprowadzone wraz z odpadem skutkowały utworzeniem soli Friedel'a, hydroksychlorku wapnia, ettringitu, gipsu oraz anhydrytu zależnie od temperatury obróbki hydrotermalnej.

Abstract

Paper present results of investigations on the influence of 190107* waste obtained from purification of flue gases in industrial incineration plant as GGBFS hydration activator

*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
dr inż. Agnieszka Różycka – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie
dr inż. Łukasz Gołek – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie
mgr Anna Mokrzycka-Nowak – Mo-BRUK S.A.*

in hydrothermal conditions. Due to calcium hydroxide presence, investigated waste allowed to obtain strength gains up to 800%. Introduction of 190107 waste up to 20% in respect to slag mass results in lack of significant changes in consistency. Above 20% addition it leads to decrease in consistency. Phase composition of obtained materials was determined. Except C-S-H phase tobermorite presence was confirmed in case of samples cured in elevated temperatures. Chloride and sulfate ions introduced with the waste resulted in formation of Friedel's salt, calcium chloride hydrate, ettringite, gypsum as well as anhydrite, depending on the temperature of hydrothermal treatment.

1. Wstęp

Żużel wielkopiecowy to produkt uboczny w procesie produkcji surówki żelaza w wielkim piecu. W procesie wielkopiecowym produkcji surówki żelaza do pieca wprowadza się rudę, koks oraz topniki, przede wszystkim węglanu wapnia oraz pewne ilości węglanu magnezu. Węglan wapnia pod wpływem temperatury rozkłada się do CaO i CO₂ i podczas gdy ten drugi dostaje się do atmosfery, ten pierwszy stanowi ciecz migrującą w wielkim piecu i poprzez rozpuszczanie usuwa substancje zanieczyszczające surówkę, przede wszystkim siarkę i fosfor. Dodatkowo w trakcie procesu wielkopiecowego do żużla przechodzą składniki skały płonnej obecnej w rudzie, jak również zanieczyszczenia obecne w koksie, przede wszystkim: SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO. Skład chemiczny żużla ma wpływ na przebieg procesu wielkopiecowego i jest on kontrolowany przez operatorów pieca. Znaczenie ma na przykład stosunek CaO/SiO₂, który ma wpływ na zdolność żużla do odsiarczania surówki. Efektywność odsiarczania rośnie wraz ze wzrostem stosunku CaO/SiO₂ [1]. Stopiony żużel jako zdecydowanie lżejszy od stopionej surówki znajduje się nad powierzchnią surówki i jest spuszczaony z pieca okresowo przy okazji spustu surówki. Temperatura żużla jest zbliżona do temperatury surówki i wynosi 1400–1600°C [1].

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy to materiał stosowany w różnych gałęziach przemysłu mineralnych materiałów budowlanych. Podstawowym zastosowaniem jest produkcja cementów zawierających żużel wielkopiecowy. Spośród cementów powszechnego użytku stosowanych w budownictwie żużel wielkopiecowy występuje w cementach z grupy CEM II, CEM III i CEM V. Poza zastosowaniem do produkcji cementów powszechnego użytku mielony granulowany żużel wielkopiecowy jest stosowany jako składnik specjalnych spoiw, w tym alkalicznie aktywowanych spoiw żużlowych.

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy to materiał o właściwościach hydraulicznych. Oznacza to, że w obecności wody, lub aktywatora (np. wodorotlenku wapnia, węglanu sodu, alkaliów, siarczanu wapnia) wiąże z utworzeniem fazy C-S-H jako głównego produktu. Możliwe jest również wiązanie bez udziału aktywatora, ale jest to wtedy proces bardzo powolny. Dzięki zdolności do wiązania żużel wielkopiecowy pełni funkcję aktywnego spoiwa hydraulicznego. Faza C-S-H powstająca w trakcie hydratacji żużli wielkopiecowych charakteryzuje się niższym w porównaniu z cementem portlandzkim stosunkiem CaO/SiO₂. Niższy stosunek C/S jest korzystny z punktu widzenia trwałości chemicznej. Dodatkowo taka faza C-S-H ma zwiększoną zdolność do wbudowywania w swoją strukturę jonów glinu, jak również kationów alkalicznych oraz chloru. Są to czynniki zwiększające trwałość fazy C-S-H pochodzącej z hydratacji żużla. Kolejnym czynnikiem wpływającym na trwałość zaczynów cementowych z żużlem jest zawartość wodorotlenku wapnia. Jako najbardziej rozpuszczalna i najmniej trwała faza, portlandyt jest najsłabszym ogniwem z punktu widzenia trwałości zaczynu i to on ulega zwykle korozji jako pierwszy. Jeszcze jednym zjawiskiem mającym korzystny wpływ na trwałość zaczynów wykonanych ze spoiw zawierających żużel wielkopiecowy jest inna, w porównaniu z cementem portlandzkim, struktura porowatości. Porowatość kapilarna w zaczynach zawierających mielony granulowany żużel wielkopiecowy jest zredukowana w porównaniu z zaczynami z cementów portlandzkich. Efekt ten jest szczególnie widoczny w dłuższych okresach, gdyż hydratacja żużla przebiega wolniej w porównaniu z hydratacją cementu portlandzkiego. Wiąże się z tym zagadnienie przepuszczalności zaczynów zawierających mielony granulowany żużel wielkopiecowy. Zdecydowanie mniejsze przepuszczalności zaczynów żużlowych skutkują w mniejszych współczynnikach dyfuzji jonów. Jest to zagadnienie kluczowe z punktu widzenia trwałości stwardniałych zaczy-

nów. Połączenie opisanych właściwości zaczynów wykonanych ze spoiw zawierających mielony granulowany żużel wielkopiecowy powoduje, że stwardniałe zaczyny wykazują bardzo wysoką odporność na korozję chemiczną. Jest to cenna właściwość, szczególnie jeśli chodzi o zaczyny stosowane w cementacjach w warunkach występowania agresywnych wód zawierających znaczne ilości rozpuszczonych soli takich jak siarczany, węglany, czy sole magnezu. Przeprowadzone badania porównawcze trwałości zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego oraz hutniczego wykazały znaczną przewagę cementu CEM III/A jeśli chodzi o korozję zaczynów. Zauważyć można większą odporność zaczynów wykonanych na cemencie hutniczym, zwłaszcza w solance z niską zawartością magnezu, gdzie próbki wykonane z cementu hutniczego nie tylko nie tracą na wytrzymałości, ale zyskują nawet po roku przetrzymywania w środowisku korozyjnym [2–6].

Poza stosowaniem żużli wielkopiecowych jako składników zaczynów opartych na cementach portlandzkich istotnym trendem jest używanie mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego do spoiw żużlowo-alkalicznych. Są to nowoczesne materiały oparte na spoiwach bezzementowych. Jest to obecnie jedna z najszybciej, jeśli nie najszybciej rozwijająca się dziedzina chemii cementu. Pierwsze prace z tej dziedziny sięgają początków XX wieku, gdy w 1930 H. Kühn po raz pierwszy dokonał alkalicznej aktywacji, zaś w 1940 roku O. Purdon przeprowadził szerokie studia nad alkaliczną aktywacją [7]. Temat ten został ponownie otwarty w latach 50. XX wieku przez Głuchowskiego i współpracowników w byłym ZSRR, zaś w Polsce już od lat 70. przez Małolepszego i Deję [8–12]. W ostatnich latach prowadzone są również badania nad zastosowaniem żużlowych spoiw alkalicznie aktywowanych w wiertnictwie i geoinżynierii [13,14]. Doczekały się one udanych aplikacji w warunkach przemysłowych [15]. Cechą szczególnie atrakcyjną z punktu widzenia zastosowań w wiertnictwie i geoinżynierii jest wysoka trwałość takich materiałów, możliwości kontrolowania czasu wiązania i tempa twardnienia takich spoiw. Materiały oparte na alkalicznie aktywowanych spoiwach żużlowych są obecnie jednym z najszerzej badanych materiałów w obszarze chemii cementu i innych spoiw mineralnych. Złożyło się na to kilka czynników. Z jednej strony technicznych – doskonałe właściwości mechaniczne i trwałość, możliwość szerokiego kształtowania ich właściwości. Z drugiej strony zaś są to czynniki ekologiczno – ekonomiczno – polityczne związane z regulacjami ekologicznymi, zwłaszcza w Unii Europejskiej, jak również z faktem, że spoiwa alkalicznie aktywowane bazują w głównej mierze na odpadach bądź produktach ubocznych innych technologii, zwłaszcza energetyki i metalurgii.

Dużym atutem w świetle proponowanego w pracy rozwiązania jest fakt posiadania przez alkalicznie aktywowane spoiwa bardzo dobrych właściwości immobilizacyjnych wobec metali ciężkich [8, 11–12]. Wiąże się to z dużą ilością fazy C-S-H obecną w tego typu materiale, jak również wspomnianą wcześniej wysoką szczelnością matrycy z alkalicznie aktywowanego spoiwa żużlowego.

Istotnym zagadnieniem związanym z zastosowaniem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego jest to, że posiada on w swoim składzie stosunkowo dużo tlenu glinu w postaci aktywnej, co umożliwia krystalizację w hydratyzujących z nim układach uwodnionych glinianów wapniowych. Ważne są tu przede wszystkim heksagonalne uwodnione gliniany wapnia typu AFm ($Al_2O_3 - Fe_2O_3 - mono$), mające zdolność do wbudowywania w swoją strukturę różnych anionów. Fazy AFm to związki powstające, w roztworach o odpowiednim składzie zarówno w temperaturach pokojowych, jak również niektóre z nich mogą powstawać w warunkach hydrotermalnych. Są to struktury o ogólnym wzorze $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot xH_2O$, gdzie X to jednowartościowy anion, lub pół anionu dwuwartościowego. Strukturę AFm można wyprowadzić ze struktury

portlandytu poprzez zamianę jednej trzeciej jonów Ca^{2+} na jony Al^{3+} [16]. 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 występować mogą aniony OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} [16], jak również Cl^- [17, 18]. Z punktu widzenia immobilizacji jonów siarczanowych istotną rolę odgrywać może również ettringit [19].

Celem prezentowanej pracy jest ocena możliwości zastosowania produktów ubocznych z termicznego przetwarzania odpadów pochodzących z oczyszczania gazów odlotowych w spalarni odpadów przemysłowych jako aktywatora hydratacji mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego.

2. Eksperyment

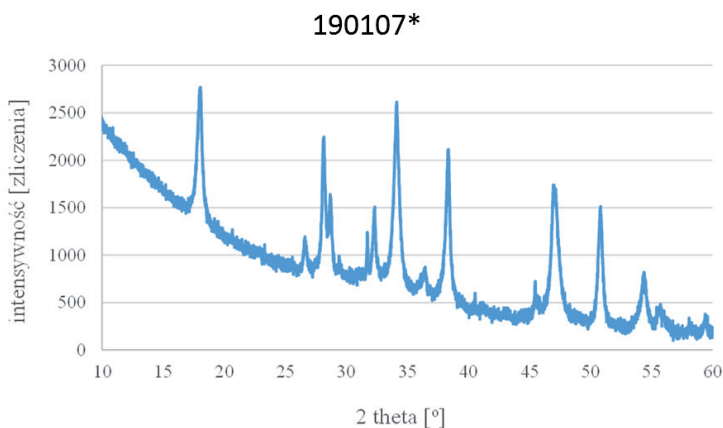
2.1. Surowce

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 Rietvelda 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_2	2,03
Al_2O_3	0,43
Fe_2O_3	0,55
Na_2O	3,15
K_2O	0,75
CaO	67,45
MgO	0,39
TiO_2	0,14
SO_3	5,09
P_2O_5	0,07
Cl	18,43
Br	0,14
F	0,08



Rys. 1. Dyfraktogram odpadu 190107*

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy

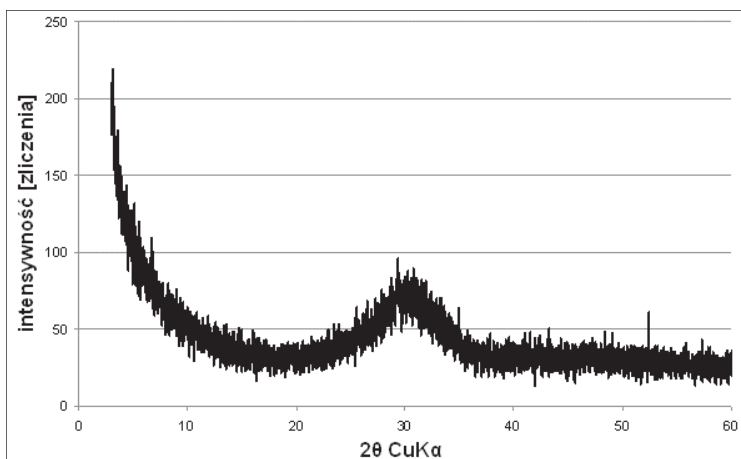
W badaniach użyto mielony granulowany żużel wielkopiecowy pochodzący z huty Arcelor Mittal Poland w Dąbrowie Górniczej. W tabeli 2 przedstawiono skład chemiczny żużla, zaś w tabeli 3 podstawowe właściwości fizyczne. Stosowany żużel wykazuje się wysokim stopniem zeszklenia, co pokazano na dyfraktogramie na rysunku 2.

Tabela 2. Skład chemiczny mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego użytego w badaniach

składnik	zawartość [%]
Na ₂ O	0,85
MgO	5,91
Al ₂ O ₃	8,15
SiO ₂	41,39
P ₂ O ₅	0,01
SO ₃	1,47
Cl	0,05
K ₂ O	0,33
CaO	40,42
TiO ₂	0,27
MnO	0,44
Fe ₂ O ₃	0,57

Tabela 3. Podstawowe właściwości fizyczne żużla używanego w badaniach

parametr	wartość
powierzchnia właściwa	3650 cm ² /g
gęstość	2,85 g/cm ³



Rys. 2. Dyfraktogram mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego stosowanego w badaniach

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. Suche składniki mieszane były w misie przez 60 sekund, następnie dodawano wodę, mieszano 60 sekund, po zatrzymaniu mieszankę wymieszano zgarniakiem, a następnie znów mieszano 60 sekund. W tabeli 4 przedstawiono składy zapraw. Zaprawy różnią się ilością odpadu w zaprawie (odpowiednio 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30% i 40% masy żużla). Ilość wody w zaprawie była stała.

Tabela 4. Składy zapraw

zaprawa	190107*	żużel	190107*	piasek	woda
	[% m. żużla]		[g]		
Z0	0	600	0	1350	300
Z5A	5	600	30	1350	300
Z10A	10	600	60	1350	300
Z15A	15	600	90	1350	300
Z20A	20	600	120	1350	300
Z30A	30	600	180	1350	300
Z40A	40	600	240	1350	300

Próbki dojrzewały w czterech warunkach pielęgnacji: naparzania niskoprężnego w 60°C 80°C oraz w warunkach autoklawizacji w 120°C i 180°C. Próbki po zaformowaniu umieszczane były w komorze hydrotermalnej 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.

W celu określenia składu fazowego hydratyzujących mieszanin mielonego granulowanego żużla wielopieczowego oraz odpadu 190107* wykonano badania składu fazowego stwardniałych zaczynów metodą XRD. W tabeli 5 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 hydrotermalnej. Ilość wody dobrano tak, aby uzyskać plastyczną konsystencję zaczynów.

Tabela 5. Składy zaczynów użytych w badaniach składu fazowego

próbka	190107*	żużel	woda
		[g]	
Z0	0	200	85
Z33	100	200	125
Z50	100	100	125
Z66	100	50	95

Konsystencję zapraw badano według metody normowej PN-EN 1015-3. Gęstość zapraw badano według metody normowej PN-EN 1015-6. Określenie zawartości powietrza w świeżej zaprawie zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 1015-7:2000. 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. 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 suszony do stałej masy w eksykatorze próżniowym w wysokiej próżni. 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.

3. Wyniki

3.1. Właściwości świeżych mieszanek

W tabeli 6 przedstawiono właściwości świeżych zapraw żużlowych aktywowanych dodatkiem odpadu 190107*. Obecność odpadu powoduje nieznaczny wzrost zawartości powietrza skutkujący nieznacznym spadkiem gęstości mieszanki. Wprowadzenie odpadu skutkuje nieznacznym wzrostem rozplýwu dla niskich dozowań (5–10%), po przekroczeniu których rozplýw zaczyna spadać. Obserwowane zjawisko może wynikać z faktu, iż odpad wprowadzony w niewielkich ilościach ulega rozpuczeniu powodując wzrost

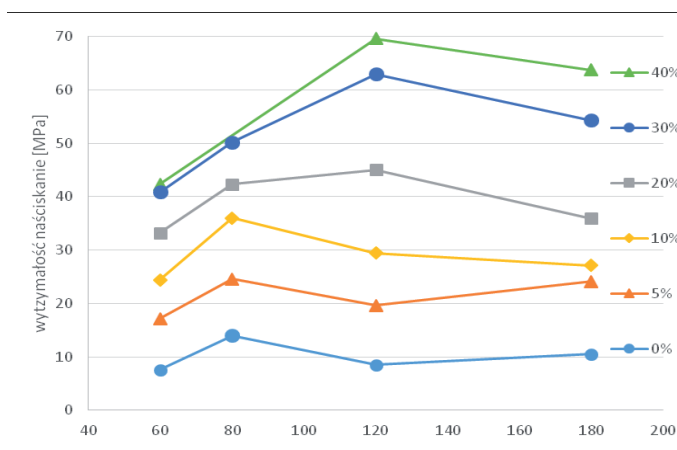
ilości fazy ciekłej, dodatkowo modyfikując jej skład. Po przekroczeniu pewnej zawartości pozostała ilość nie jest w stanie się rozpuścić i ze względu na niewielkie rozmiary ziaren skutkuje wzrostem wodożądności mieszaniny.

Tabela 6. Właściwości zapraw zawierających odpad 190107* jako aktywator

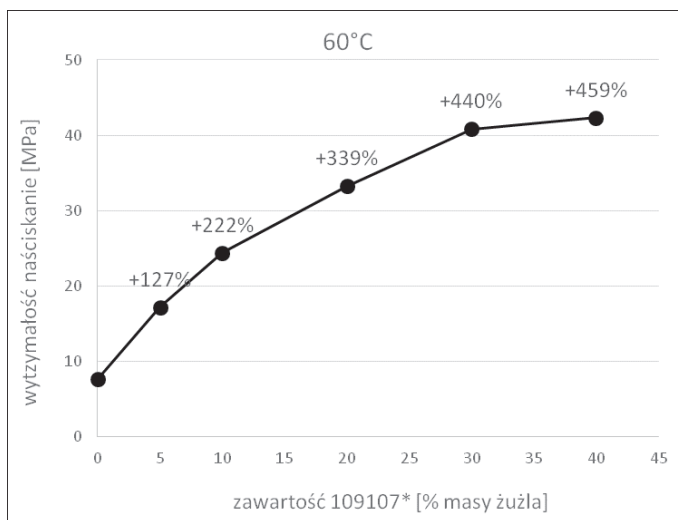
zaprawa	rozpyływ [mm]	gęstość [kg/m ³]	zawartość powietrza [%]
Z0	193	2210	3,3
Z5A	202	2180	4,1
Z10A	202	2170	4,8
Z20A	188	2170	5,0
Z30A	159	2180	4,9
Z40A	127	2200	4,0

3.2. Wytrzymałość zapraw

Na rysunku 3 przedstawiono wytrzymałość zapraw z różnymi zawartościami odpadu 190107* jako aktywatora. Pokazano również jak zmienia się wytrzymałość w zależności od temperatury obróbki materiału. Generalnie stwierdzić można, iż w zakresie do 10% dodatku odpadu 190107* względem masy żużla najlepsze wytrzymałości uzyskuje się w przypadku dojrzewania próbek w temperaturze 80°C. W próbkach o zawartości odpadu w ilości 20% w stosunku do masy żużla i większej, najwyższe wytrzymałości uzyskiwano dla próbek dojrzewających w temperaturze 120°C. W tej temperaturze wprowadzenie odpadu jako aktywatora umożliwia podniesienie wytrzymałości nawet o 800% w porównaniu z zaprawą odniesienia. We wszystkich przypadkach podniesienie temperatury do 180°C skutkowało obniżeniem wytrzymałości (najmniej znaczącym w przypadku 5% dodatku odpadu). Bardzo ciekawe są wyniki uzyskane dla zapraw dojrzewających w 60°C. Zastosowanie odpadu, jako aktywatora skutkowało wzrostem wytrzymałości zapraw nawet do 450% w porównaniu do zaprawy odniesienia.

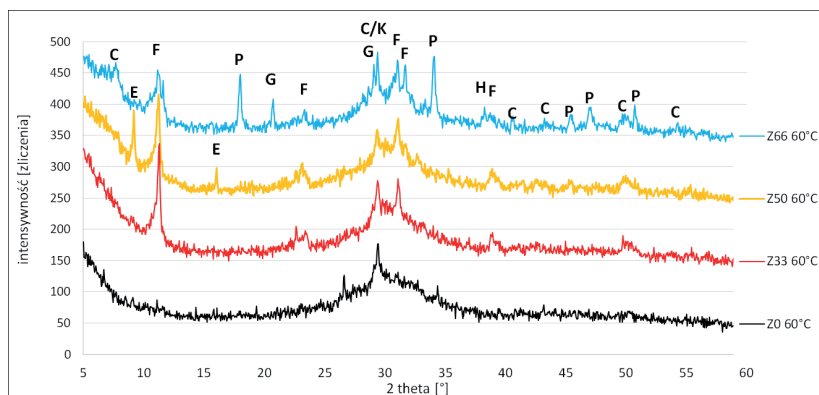


Rys. 3. Wytrzymałość zapraw zawierających różne ilości odpadu 190107* jako aktywatora podanych obróbce w temperaturach 60°C, 80°C, 120°C oraz 180°C



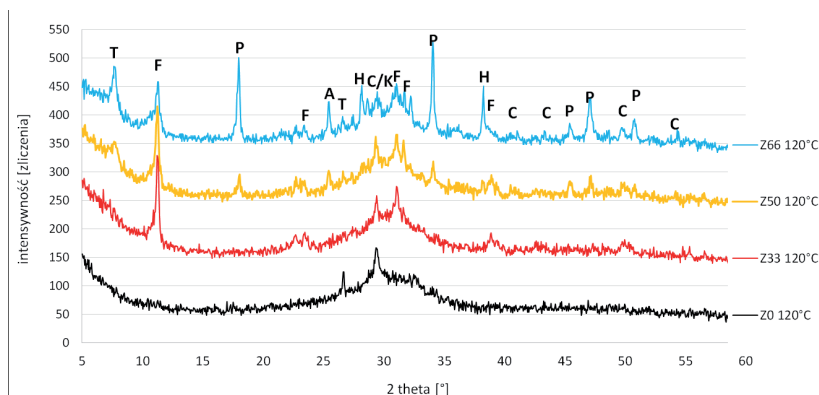
Rys. 4. Wpływ ilości aktywatora w postaci odpadu 190107* na wytrzymałość zapraw poddanych obróbce w temperaturze 60°C

3.3. Skład fazowy zaczynów

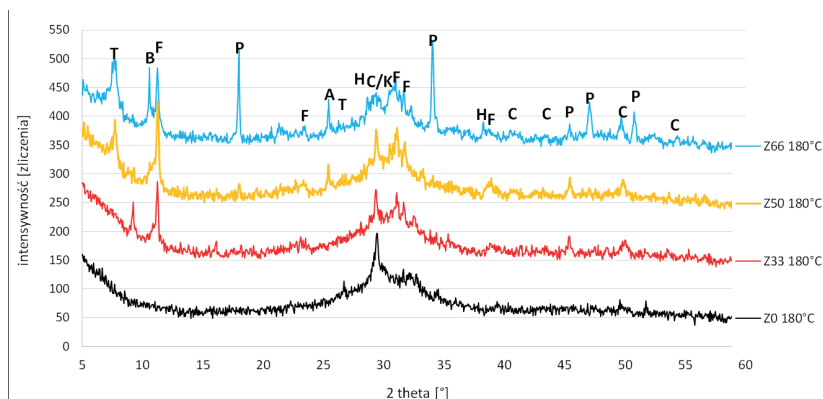


Rys. 5. Difraktogramy zaczynów żużlowych aktywowanych odpadem 190107* dojrzewających w 60°C; C – faza C-S-H; F – sól Friedel’a; P – portlandyt; K – kalcyt; E – ettringit; G – gips; H – hydroksychlorek wapnia

Na rysunkach 5–7 przedstawiono difraktogramy zaczynów dojrzewających w temperaturach 60°C, 120°C oraz 180°C. Analiza wykazała obecność fazy C-S-H jako głównej fazy budującej stwardniałe zaczyny hydratyzujące w 60°C i 120°C. Zaczyny dojrzewające w 180°C, zawierające 50% i 66% odpadu, wykazują występowanie istotnych ilości tobermorytu. Obecność tobermorytu stwierdzono również w zaczynach zawierających 50% i 66% odpadu i dojrzewających w 120°C. W przypadku zaczynów zawierających duże



Rys. 6. Dyfraktogramy zaczynów żuźlowych aktywowanych odpadem 190107* dojrzewających w 120°C; C – faza C-S-H; T – tobermoryt; F – sól Friedel’a; P – portlandyt; K – kalcyt; A – anhydryt; H – hydroksychlorek wapnia



Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów żuźlowych aktywowanych odpadem 190107* dojrzewających w 180°C; C – faza C-S-H; T – tobermoryt; F – sól Friedel’a; P – portlandyt; K – kalcyt; A – anhydryt; H – hydroksychlorek wapnia; B – zeolity

ilości odpadu stwierdza się obecność portlandytu. Analiza dyfraktogramów pokazuje, że w temperaturze 60°C w strukturę produktów wbudowuje się więcej wodorotlenku wapnia w porównaniu z zaczynami poddanymi obróbce w 120°C i 180°C. Wiązać to można między innymi z tworzeniem się uwodnionych glinianów wapnia. Ich obecność w składzie fazowym próbek zaobserwowano w przypadku wszystkich temperatur obróbki. Są to fazy szczególnie istotne z punktu widzenia immobilizacji jonów chlorkowych oraz siarczanowych. Zanotować można tworzenie się soli Friedel’a, która zwiera najprawdopodobniej pewną ilość podstawień siarczanowych. Jest to główny związek immobilizujący jony chlorkowe. Największe jego ilości obserwuje się w przypadku zaczynów zawierających 33% odpadu oraz 50% odpadu. W zaczynach zawierających 66% odpadu chlor tworzy własne fazy, przede wszystkim hydroksychlorek wapnia, obecny również w odpadzie. Ma to miejsce zwłaszcza w wysokich temperaturach, gdzie stabilność

faz typu AFm jest niższa. Analizując występowanie siarczanów w zaczynach dojrzewających w 60°C można zaobserwować, że w przypadku 33% dodatku odpadu obecne są w fazie AFm i prawdopodobnie w fazie C-S-H. W przypadku zaczynu zawierającego 50% odpadu obserwuje się obecność ettringitu, zaś przy 66% dodatku odpadu powstaje gips. Jest to prawidłowość zgodna ze znaną z chemii cementu wiedzą na temat trwałości faz zawierających siarczany. Gips jest stabilny przy najwyższych stężeniach siarczanów, ettringit przy pośrednich, a fazy AFm przy niskich. Podobną prawidłowość obserwuje się w przypadku zaczynów dojrzewających w 120°C, przy czym tu ettringit obserwowany jest już przy 33% dodatku odpadu, zaś przy wyższych obserwuje się anhydryt. W przypadku zaczynów dojrzewających w 180°C obserwuje się występowanie tylko anhydrytu, oraz faz AFm. Analizując wyniki pod względem występowania faz wiążących chlorki i siarczany korzystną wydaje się być obróbka materiału w temperaturze 60°C. Im wyższa temperatura obróbki tym mniej faz AFm, a więcej produktów bardziej rozpuszczalnych typu hydroksychlorek wapnia czy też gips/anhydryt.

4. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu odpadu z oczyszczania spalin w spalarni odpadów przemysłowych zastosowanego jako aktywator hydratacji na właściwości zapraw i zaczynów z mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego. Odpad ze względu na zawartość wodorotlenku wapnia okazał się wartościowym składnikiem zapraw umożliwiającym podniesienie wytrzymałości nawet o 800%. Z drugiej strony, jako że odpad 190115* jest materiałem niebezpiecznym i uciążliwym, proponowane rozwiązanie umożliwia jego częściowe przynajmniej zagospodarowanie. W celu weryfikacji tej hipotezy konieczne jest przeprowadzenie badań wymywalności jonów ze stwardniałych matryc. Analizując jednak uzyskane wyniki zauważono obecność w materiale faz o zdolnościach immobilizacji jonów zwłaszcza chlorkowych i siarczanowych. Dodatkowo sama natura alkalicznie aktywowanych zaczynów żużlowych (niska przepuszczalność, zdolności immobilizacyjne fazy C-S-H) predestynuje je do roli materiału pomocnego w unieszkodliwianiu odpadów zawierających agresywne jony. Zastosowanie odpadu z oczyszczania spalin jako aktywatora pozwala przy doborze odpowiednich warunków obróbki termicznej uzyskiwać materiały o wytrzymałości dochodzącej do 70 MPa, przy zachowaniu bardzo dobrych właściwości reologicznych świeżych mieszanek.

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] Shi, C., Krivienko, P., Roy, D. „Alkali-activated cements and concretes” Taylor & Francis, London, New York, 2006
- [2] Brylicki, W., Stryczek, S., Rzepka, W. „Trwałość zaczynów cementowych sporządzonych z cementu hutniczego CEM III/A oraz cementu wg w warunkach korozji chlorkowej i chlorkowo-magnezowej występujących w głębokich otworach wiertniczych” *Wiertnictwo Nafta Gaz* 22 (2005), s. 89–96
- [3] Deja J. „Odporność korozyjna cementów o wysokiej zawartości granulowanego żużla wielkopiecowego” *Materiały Sympozjum Naukowo – Technicznego pt.: Beton w budownictwie obiektów hydrotechnicznych i oczyszczalni ścieków*. Chorula. Czerwiec 1998.
- [4] Deja, J., Łój, G. „Effect of cations occurring in the chloride solutions on the corrosion resistance of slag cementitious materials” *International conference Infrastructure regeneration and rehabilitation improving the quality of life through better construction.*, Sheffield, 1999
- [5] Małolepszy, J., Brylicki, W., Stryczek, S. „Use of Blast-Furnace Slag Cements in the Boreholes in Salt Beds”, 4th Int. Conf. „Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete”, Istanbul vol. II, 1992, s. 1583–1600
- [6] Małolepszy, J., Deja, J., Andersson, R., Gram E-H. „Alkali-activated slag” *CBI Forskning Research 1*, Stockholm 1988, s. 65–90
- [7] Purdon, A. O. „The action of alkalis on blast-furnace slag” *Journal of the Society of Chemical Industry Transactions and Communications*, 59 (1940) s. 191–202.
- [8] Deja J. „Trwałość zapraw i betonów żużlowo – alkalicznych” *Prace Komisji Nauk Ceramicznych* vol. 83, 2004. Kraków, AGH 2004
- [9] Małolepszy, J. „Hydratacja i własności spoiwa żużlowo – alkalicznego” *Ceramika* 53, Kraków 1989
- [10] Małolepszy, J., Deja, J. „The influence of curing on the Mechanical properties of alkali activated slag binders” *Silicates Industriels* 11/12 (1988), s. 179–186
- [11] Małolepszy, J., Deja, J. „Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials” - WASCON'94 - Environmental Implications of Construction Materials and Technology Developments, Studies in Environmental Science 60, Elsevier, p.519-524, Maastricht 1994
- [12] Małolepszy, J., Deja, J. „Effect of Heavy Metals Immobilization on the Properties of Alkali Activated Slag Mortars” *Fifth International Conference „Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete.*, CANMET/ACI, Milwaukee, USA, 1995 r. t. II. - s. 1087–1095
- [13] Stryczek S., Brylicki W. Wiśniowski R. „Zaczyny uszczelniające nowej generacji o wysokiej trwałości” *Wiertnictwo Nafta Gaz* 23 (2006), s. 451–458
- [14] Stryczek S., Gonet A., Małolepszy J., Brylicki W., Wiśniowski R. i inni: „Zaczyny geopolimerowe o zwiększonej trwałości do prac uszczelniająco-wzmacniających wykonywanych metodą iniekcji otworowej” *Grant KBN 4T 12A 05027*. Kraków 2007
- [15] Brylicki W., Stryczek S., Gonet, A., „Praktyczne aspekty wykorzystania spoiw żużlowo-alkalicznych do prac uszczelniających podłoża pod obiektami hydrotechnicznymi na przykładzie zapory „Wisła-Czarne” X Międzynarodowa konferencja naukowo-techniczna: Nowe metody i technologie w geologii naftowej, wiertnictwie, eksploatacji otworowej i gazownictwie Kraków, 24–25 czerwca 1999. T. 1. / *Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie*, Kraków 1999, s. 125–135
- [16] W. Kurdowski „Chemia cementu”, PWN/Polski Cement, Warszawa, 2014
- [17] 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
- [18] 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
- [19] A. Moore, H.F.W. Taylor „Crystal Structure of Ettringite” *Nature* 218, (1968), s. 1048–1049