

*Łukasz Gołek  
Ewa Kapelusznna  
Karol Rzepa  
Agnieszka Różycka  
Łukasz Kotwica*

## **Wpływ CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i alkaliów na aktywność fazy szklistej występującej w odpadach ze spalarni komunalnych i specjalnych**

INFLUENCE OF CAO, AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND ALKALIS ON THE ACTIVITY OF GLASSY PHASE IN MUNICIPAL AND SPECIAL INCINERATING PLANTS WASTES

### **Streszczenie**

Przedstawione w artykule badania dotyczą zagadnienia zagospodarowania odpadów, powstających w spalarniach odpadów komunalnych, jak i specjalnych, do wytwarzania spoiw, które aktywowane związkami sodu mogą służyć do produkcji betonów. Dzięki stosowaniu takich aktywatorów uzyskano uwodnione krzemiany wapnia, bez użycia cementu portlandzkiego. Takie materiały mają właściwości zbliżone do tradycyjnych betonów i zapraw cementowych, a w literaturze naukowej nazywane są geopolimerami. Wykazano, że szkło występujące w odpadach powstających w spalarniach jest aktywne chemicznie w warunkach aktywacji związkami sodu. Wykazano również zależność aktywności chemicznej od zawartości glinu i alkaliów w szklach.

### **Abstract**

The research presented in the article deals with the issue of waste management, arising in municipal and special waste incineration plants, for the production of binders that, activated with sodium compounds, can be used for the production of concretes. Due to the use of such activators, hydrated calcium silicates were obtained without the use of Portland cement. Such materials have properties similar to traditional concretes and cement mortars, and in the scientific literature are called geopolymers. It has been shown that the

---

*Łukasz Gołek – AGH w Krakowie, WIMiC, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych*

*Ewa Kapelusznna – AGH w Krakowie, WIMiC, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych*

*Karol Rzepa – AGH w Krakowie, WIMiC, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych*

*Agnieszka Różycka – AGH w Krakowie, WIMiC, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych*

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

---

glassy phase, which present in waste generated in incinerators is chemically active under conditions of activation with sodium activators. The dependence of chemical activity on the content of aluminum and alkali in glasses was also shown.

## 1. Wprowadzenie

Pozostałości ze spalarni odpadów bardzo często zawierają znaczne ilości chlorków, metali ciężkich oraz innych toksycznych substancji, które uniemożliwiają bezpieczne ich składowanie, a tym bardziej zagospodarowanie jako surowce wtórne. Równocześnie powstają duże ilości tych odpadów, a proces ten ma tendencję wyraźnie wzrostową. Ich hańdowanie na składowiskach odpadów niebezpiecznych lub innych niż niebezpieczne nie rozwiązuje problemu, gdyż jest to tylko zabieg przesuwały w czasie to, co wcześniej czy później i tak jest musi nastąpić, czyli unieszkodliwianie i zagospodarowanie odpadów. Przemysł materiałów budowlanych zużywa ogromne masy różnych surowców mineralnych, w tym również odpadowych. Beton to po wodzie drugi w największej ilości stosowany przez człowieka materiał. Roczna produkcja cementu w Polsce w ostatnich latach, wynosi od 15 do 18 mln ton, a światowa sięga około 3 mld ton [2]. Stwarza to perspektywy zagospodarowania w przemyśle materiałów budowlanych przynajmniej części spośród wciąż rosnącej ilości odpadów. Ilość odpadów wytwarzanych obecnie, tylko w sześciu niedawno uruchomionych spalarniach w Polsce, szacowana jest na około 1 mln ton rocznie [Kraków – 220 000 t/rok, Poznań – 210 000 t/rok, Bydgoszcz – 180 000 t/rok, Szczecin – 150 000 t/rok, Białystok – 120 000 t/rok, Konin – 95 000 t/rok] [3].

W aktywacji reakcji z wodą odpadów związkami sodu szczególne znaczenie ma ich reaktywność chemiczna. Dlatego tak dużą wagę przykładają się do badań szkieł, które z natury są bardziej reaktywne od materiałów krystalicznych. Wynika to z wewnętrznej budowy szkła [4–6]. Szklą są metatrwałe i mają znacznie większą energię swobodną w porównaniu z fazami krystalicznymi, o tym samym składzie [4, 5]. Jednym z pierwszych materiałów użytych jako dodatek do cementu był mielony granulowany żużel wielkopiecowy, który składa się głównie ze szkła [7]. Nieco później Kühl [8] wykazał, że może on reagować z wodą gdy zawiera dodatek NaOH. Granulowany żużel wielkopiecowy jest surowcem powszechnie stosowanym w produkcji cementu i w związku z tym jego dostępność jest stosunkowo ograniczona. Rozwój branży przetwarzania i unieszkodliwiania odpadów, a zwłaszcza spalarni spowodował, że na rynku materiałów odpadowych pojawiło się wiele nowych surowców mogących zawierać fazę szklistą. Ich skład chemiczny oraz fazowy zmienia się w bardzo szerokich zakresach. Pojawia się więc zagadnienie oceny ich przydatności jako składnika materiałów wiążących.

Wpływ składu chemicznego szkła na jego aktywność chemiczną jest badany już od wielu lat. Badania te zapoczątkowali Kühl [8] i Purdon [9], a kontynuował je Głuchowski [1]. Ze względu na rosnące koszty energii i Dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie ograniczenia emisji  $\text{CO}_2$  [10] zagadnienie wpływu składu chemicznego na aktywność chemiczną szkieł pozostaje bardzo ważne również obecnie [10–27]. Dotychczas większość badań aktywności szkieł [7–20] prowadzone było pod kątem ich właściwości puculanowych lub ich aktywacji wodorotlenkiem wapnia. Wiązało się to z dominującym zastosowaniem ich jako dodatku mineralnego do cementów. W takich układach największą aktywność szkła w żużlu hutniczym wykazują przy stosunku  $A/S=1$ . Locher [20] wykazał, że najlepszą wytrzymałość wykazały szklą żużlowe o składzie 50%  $\text{CaO}$ , 31%  $\text{SiO}_2$  oraz 19%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które były aktywowane anhydrytem i klinkierem w ilości 2%. Z kolei zawartość jonów wapnia w szklach determinuje możliwość powstawania fazy C-S-H w trakcie ich hydratacji. Przeważa przekonanie, że aktywność chemiczna hydrauliczna materiału zależy od zawartości szkła, jednak można ją zwiększyć przez dodatek aktywatorów. Solacolu [15, 16] wykazał, że aktywność szkła rośnie, jeśli zawiera ono zarodki krystalizacji. Solacolu [15], podobnie jak Locher [20] stwierdzili, najwyższą aktywnością

w przypadku aktywacji wapnem mają szkła, których składy leżą na polach pierwotnej krystalizacji roztworów stałych gehlenitu-akermanitu oraz merwinitu. Podstawowym jonem szkłotwórczym w większości szkieł glinokrzemianowych, jest krzem występujący w koordynacji tetraedrycznej. Stopień kondensacji anionów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  w szkłe żużlowym związany jest z zawartością jonów modyfikatorów  $[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+]$ , które lokując się w lukach w jego więźbie tworzą wiązania jonowe nieukierunkowane, zmieniając w ten sposób właściwości szkła [4–5]. Właściwości hydrauliczne szkieł łączą się z ich składem chemicznym, który decyduje o budowie wewnętrznej szkła [5]. Znaczący wpływ na właściwości szkła wykazuje jon glinowy, który podstawiając krzem może również pełnić funkcję szkłotwórczą [5]. Ze względu na różnicę w ładunku i promieniu jonowym glinu i krzemu zastępowanie jonów  $\text{Si}^{4+}$  glinem w szkle żużlowych prowadzi do deformacji czworościanów oraz wymaga kompensacji ładunku [5]. Jeżeli jony  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  występują w szkłe w koordynacji oktaedrycznej pełnią wówczas rolę modyfikatorów, a lokując się w lukach tetraedrycznych sieci (Al, Si)–O odgrywają rolę szkłotwórczą [4]. Udział jonów glinu i magnezu w koordynacji 4 i 6 w szkłe żużlowym zależy nie tylko od składu chemicznego, ale, jak wykazują badania, również od warunków chłodzenia [11, 21, 22].

Ponieważ wiązanie glinu lub magnezu z tlenem jest słabsze w koordynacji oktaedrycznej niż w tetraedrycznej, można założyć, że aktywność szkieł będzie rosła wraz ze zwiększeniem w nich zawartości glinu lub magnezu o liczbie koordynacyjnej 6, gdyż będzie to osłabiało więźbę szkła. Z drugiej strony, wraz ze wzrostem udziału jonów w koordynacji tetraedrycznej musi też rosnąć udział jonów modyfikatorów w szkłe, kompensujących mniejszy od krzemu ładunek glinu lub magnezu. Badania zmian aktywności hydraulicznej w zależności od stosunku molowego jonów występujących w koordynacjach tetraedrycznych i oktaedrycznych  $[\text{MeO}_6/\text{MeO}_4]$  prowadzone przez Satarina [28] pokazały, że największą aktywność wykazują szkła żużłowe, w których ten stosunek wynosi 0,35.

Obecnie coraz większe zainteresowanie budzi aktywacja surowców glinokrzemianowych za pomocą związków sodu. Przeprowadzone poprzednio badania [15–21] wykazały, że szczególnie ważne dla aktywacji związkami sodu są zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i CaO w szkłe oraz wzajemny stosunek tych dwóch tlenków, gdyż wpływa to na osłabienie więzby szkła. Z wcześniejszych prac [15, 20, 23, 29, 30] wynika, że aktywność szkieł o składach leżących w układzie CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rośnie ze wzrostem stosunku  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , gdy stosunek ten jest w zakresie od 0 do 1. Powyżej 1 aktywność szkieł ponownie maleje.

Odpady dostarczane do spalarni to materiały zawierające w swoim składzie głównie węgiel, siarkę, azot, glin, krzem, wapń, chlor oraz alkalia. Pozostałości po spalaniu takich odpadów mogą zawierać znaczne ilości glinokrzemianów. Proces spalania ma w wielu przypadkach tak wysoką temperaturę, że powstaje stop powodujący w trakcie chłodzenia powstanie szkła glinokrzemianowego. Stwarza to perspektywy zastosowania takich produktów spalania jako składników spoiw, które można aktywować [31]. Jednak ważne znaczenie ma skład chemiczny, od którego w głównej mierze zależy aktywność szkła, postęp procesu hydratacji oraz właściwości produktów hydratacji, czyli to co ma największe znaczenie w produkcji spoiw. Skład chemiczny fazy szklistej występującej w materiałach wiążących przypada głównie w układzie trójskładnikowym CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 2). Odpady zawierają także Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> i innych tlenki, również metali ciężkich. W efekcie odpady mają bardzo różne właściwości, których ocena na podstawie składu chemicznego czy fazowego jest trudna. Stanowi to z pewnością jeden z głównych problemów związanych z zagospodarowaniem produktów ubocznych ze spalarni. Z tego punktu widzenia cenną informacją byłaby znajomość wpływu składu chemicznego szkła zawartego w odpadach ze spalarni na ich aktywność hydrauliczną.

W tak skomplikowanym układzie chemicznym, jaki stanowią pozostałości ze spalarni odpadów dobrą metodą na znalezienie zależności aktywności hydraulicznej od składu odpadów jest synteza układów modelowych o ograniczonym składzie chemicznym. Informacje uzyskane w trakcie badania takich szkieł pozwalają na ocenę potencjalnej aktywności szkieł występujących w rzeczywistych odpadach ze spalarni.

## 2. Cel pracy

W pracy podjęto próbę oceny aktywności hydraulicznej szkieł występujących w odpadach ze spalarni. Przeprowadzono analizy składu chemicznego i fazowego wybranych odpadów z różnych spalarni oraz oszacowano zawartość i skład chemiczny szkieł w odpadach. Znajomość składu szkieł zawartych w odpadach pozwoliło na syntezę szkieł modelowych o ustalonych i zdefiniowanych składach chemicznych. Wyniki badań aktywności szkieł modelowych zostały porównane z aktywnością szkieł gehlenitowego, anortytowego oraz szkła występującego w żużlu wielkopieczowym, które są materiałami o znanych i opisanych w literaturze właściwościach.

Plan badań zakładał syntezę, a następnie przeprowadzenie badań właściwości modelowych szkieł stanowiącej jeden ze składników odpadów ze spalarni.

Opracowano następujący program badań:

- Wykonanie szczegółowej charakterystyki szesnastu odpadów z różnych spalarni, na podstawie której wybrano cztery, których skład chemiczny bądź fazowy wskazywał na występowanie szkła lub substancji bezpostaciowej w materiale.
- Określenie ilości i składu chemicznego fazy szklistej zawartej w wybranych odpadach.
- Synteza szkieł modelowych o składzie chemicznym odpowiadającym składowi fazy szklistej zawartej w wytypowanych odpadach.
- Synteza szkieł wzorcowych – gehlenitowego i anortytowego, odpowiednio najbardziej i najmniej aktywnych szkieł w układzie  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Wykonanie zaczynów z wytopionych szkieł oraz przeprowadzenie badań wytrzymałości oraz składu fazowego stwardniałych zaczynów.

## 3. Charakterystyka odpadów

W oparciu o zbadany skład chemiczny, do dalszych badań wytypowano 4 odpady. Składy chemiczne wybranych odpadów pokazano w tabeli 1. Próbkę A i B to żużle paleniskowe, C i D to popioły lotne. Wytypowano odpady z dużą zawartością krzemionki, tlenku glinu, tlenku wapnia oraz sodu i potasu.

Tabela 1. Skład chemiczny wybranych odpadów

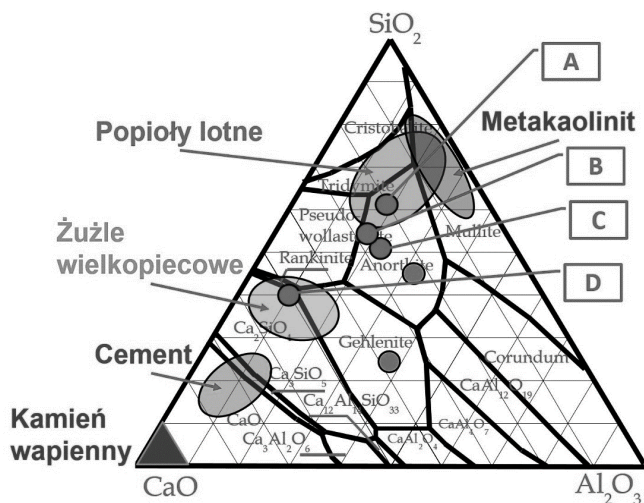
Tlenek Oxide	„A”	„B”	„C”	„D”
SiO <sub>2</sub>	38,02	36,8	20,55	10,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5	8,99	25,48	7,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,25	16,54	5,28	1,08
Na <sub>2</sub> O	4,84	11,15	1,04	5,75
K <sub>2</sub> O	0,51	0,61	1,14	2,34
CaO	15,39	14,3	16,5	44,25
MgO	1,49	1,80	2,91	1,93
TiO <sub>2</sub>	2,02	3,30	0,73	1,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,69	1,16	22,25	1,17
Cl <sup>-</sup>	1,84	1,2	0,03	7,29

### 3.1. Szkła modelowe

W celu obliczenia składu syntetycznych szkieł stanowiących modele odpadów przyjęto następujące założenia:

- Po zsumowaniu udziałów faz krystalicznych dopełnienie do 100% w analizie składu fazowego stanowi faza szklista.
- Chlor występuje w próbkach w postaci chlorku sodu i nie wchodzi w skład szkła.
- Brom, fosfor i siarka są w całości związane w fazach krystalicznych i nie wchodzą w skład szkła.

Udział poszczególnych faz krystalicznych oznaczono metodą Rietvelda. Odejmując od zawartości danego tlenku w całym materiale, to co znalazło się w fazach krystalicznych otrzymano skład fazy szklistej.



Rys. 1. Układ trójskładnikowy CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z zaznaczonymi składami szkieł wzorcowych i modelowych; gehlenit, anortyt oraz żużel wielkopieczowy stanowią szkła wzorcowe

Na rysunku 1 pokazano trójskładnikowy układ  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  z zaznaczonymi składami badanych szkieł. Składy szkieł „A”, „B” i „C” leżą w obszarze szkieł mało aktywnych, natomiast skład szkła „D” leży w obszarze, w którym znajduje się powszechnie stosowany w technologii cementu, żużel wielkopiecowy. Pozwala to przypuszczać, że szkło takie będzie wykazywało dużą aktywność hydrauliczną.

### 3.2. Szklą wzorcowe

Oprócz szkieł modelujących odpady ze spalarni, wytopiono również szklą wzorcowe, które stanowiły punkt odniesienia dla oceny aktywności szkieł modelowych. W nawiązaniu do badań MacDowella [32], wytopiono szkło o składzie chemicznym gehlenitu [ $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ] jako najbardziej aktywne oraz szkło o składzie anortytu [ $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ] jako najmniej aktywne w badanym układzie [15, 20, 32]. Jako szkło odniesienia wykorzystano również granulowany żużel wielkopiecowy, jako powszechnie stosowany dodatek mineralny, o bardzo dobrych właściwościach.

### 3.3. Wytop szkieł

Do przygotowania szkieł zastosowano odczynniki cz.d.a.: wodorotlenek glinu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , węglan wapnia  $\text{CaCO}_3$ , węglan sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Avantor Performance Materials Poland S.A.) oraz piasek szklarski 0 – 0,3 mm [Osiecznica, Polska].  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wyprażono w  $600^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę.  $\text{CaCO}_3$  prażono 1 godzinę w  $1000^\circ\text{C}$ . W oparciu o straty prażenia pozostałych surowców przygotowano zestawy surowcowe (tabela 2). Gotowe zestawy uśredniano przez 24 godziny w mieszalniku rolkowym z kulami gumowymi.

Proces wytopu przeprowadzono w, wykonanym specjalnie do tego celu, tyglowym piecu indukcyjnym o mocy 50kW (Termetal, Piekary Śląskie, Polska). Próbkę znajdowały się w tyglach grafitowych. Temperatura wytopu zawierała się w przedziale od  $1400^\circ\text{C}$  do  $1800^\circ\text{C}$  i zależała od składu chemicznego stopianego szkła. Po stwierdzeniu, że stop jest jednorodny wylewano go do stalowej wanny wypełnionej mieszaniną wody i lodu. Wodę w wannie intensywnie mieszano za pomocą mieszadła elektrycznego. Po ochłodzeniu, szkła wysuszone w temperaturze  $105^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Szklą zmielono do powierzchni około  $400\text{ m}^2/\text{kg}$  [Blaine]. W tabeli 2 podano skład chemiczny, a na rysunku 3 dyfraktogramy uzyskanych szkieł.

## 4. Metody badań

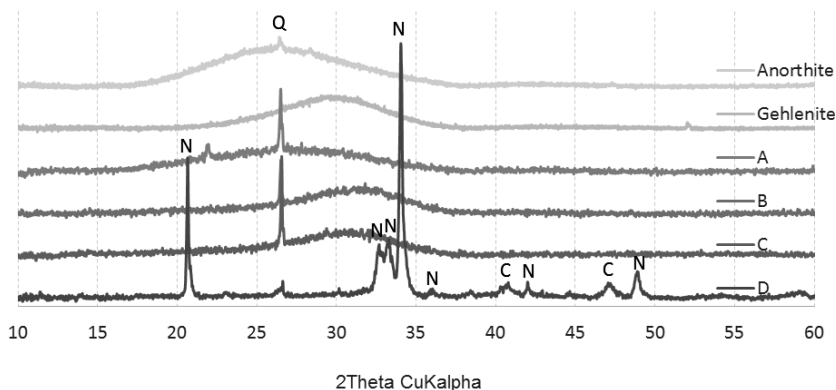
Badania wytrzymałości przeprowadzono na próbkach zaczynów o wymiarach  $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 20\text{mm}$ . Próbkę formowano w dwóch warstwach, które zagęszczano na stoliku vibracyjnym o małej amplitudzie drgań, tak aby zapewnić odpowietrzenie zaczynu, lecz nie wywołać segregacji. Przygotowano zaczyny dwoma aktywatorami –  $\text{NaOH}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o dwóch stężeniach 10% i 20% w stosunku do masy szkła. Dodatek  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dostosowano do  $\text{NaOH}$  w celu wprowadzenia tej samej ilości sodu. Stosunek roztworu do składników suchych [w/s] wynosił 0,5. Stężenie roztworów do aktywacji było tak dobrane, żeby przy stosunku w/s=0,5 wprowadzić założoną ilość alkaliów [10 i 20%]. Węglan sodu dodawano w postaci stałej do szkła, taką mieszaninę uśredniano, po czym dodawano odpowiednią ilość wody aby stosunek woda/szkło wynosił 0,5. Wodorotlenek sodu podawano w roztworze o stężeniu 20% i 40% masowych, co przy stosunku woda/szkło równym 0,5 dawało odpowiednio 10% i 20%  $\text{NaOH}$  w stosunku do masy szkła. Próbkę dojrzewały przez 2, 7 i 28 dni w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  w szczelnie zamkniętych pojemnikach

nad lustrem wody. Po tym czasie badano wytrzymałość na ściskanie, a pozostałości próbek wysuszono w eksykatorze próżniowym, nad rozpuszczalnym anhydrytem, w celu wykonania badań ich składu fazowego.

## 5. Wyniki badań

Tabela 2. Składy chemiczne szkieł

Rodzaj szkła	SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	CaO [%]	Na <sub>2</sub> O [%]	K <sub>2</sub> O [%]	MgO [%]
Anorthite	42,2	36,6	20,6	-	-	-
Gehlenite	22,4	36,8	39,1	-	-	-
A	56,1	15,1	18,5	7,1	2,0	1,9
B	42,5	11,3	19,5	20,6	1,8	3,8
C	41,3	16,9	21,4	12,4	3,8	3,1
D	30,9	7,9	38,7	12,5	2,2	7,30



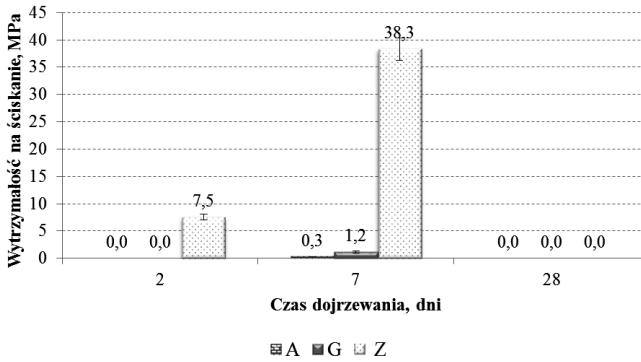
Rys. 2. Dyfraktogramy szkieł; Q – kwarc; N – Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>, krzemian sodowo wapniowy; C – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, krzemian dwuwapniowy

Tabela 2 zawiera składy wytopionych szkieł. Analiza składu fazowego (rysunek 2) wykazała, że na dyfraktogramach wszystkich szkieł z wyjątkiem D są podniesione tła w zakresie kątowym od 20° do 35° 2θ. Świadczy to o występowaniu fazy szklistej. Jednym z surowców do wytopu szkieł był piasek kwarcowy i jego pozostałości są widoczne na rentgenogramach wszystkich szkieł poza gehlenitowym. Dodatkowo w szkło „D” stwierdzono występowanie znacznych ilości krzemianu sodowo wapniowego oraz stwierdzono obecność krzemianu dwuwapniowego.

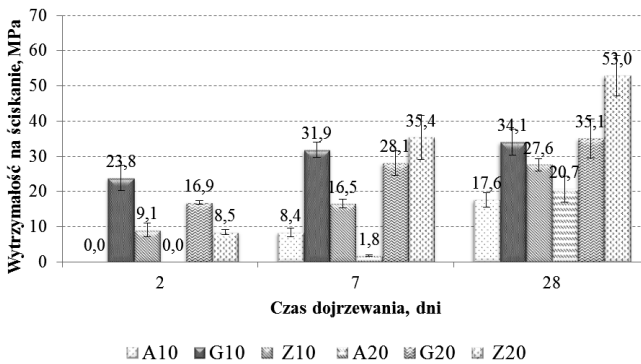
Zaczyny ze szkła gehlenitowego oraz anortytowego aktywowane węglanem sodu (rysunek 3) po 2 i 7 dniach dojrzewania nie miały wytrzymałości na ściskanie. Żużel wielkopieczowy aktywowany węglanem sodu po 2 dniach miał wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 7,5 MPa, natomiast po 7 dniach 38,3 MPa. Doświadczenia wykazały małą skuteczność węgla sodu jako aktywatora szkieł wzorcowych. Podobne wyniki uzyskano



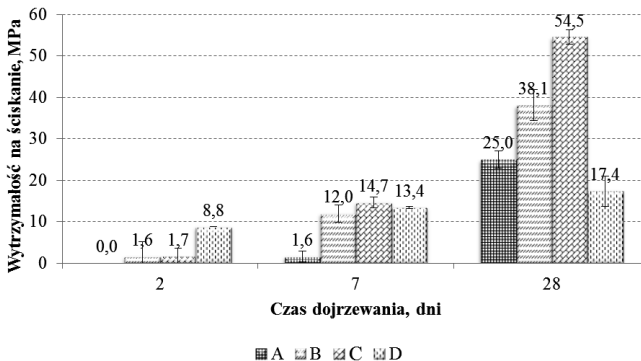
dla szkieł modelowych. Z tego względu zdecydowano o użyciu w dalszych badaniach jako aktywatora tylko wodorotlenku sodu.



Rys. 3. Wytrzymałości na ściskanie zaczynów ze szkła anortytowego [A], gehlenitowego [G] i żuźlowego [Z] aktywowanych Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Rys. 4. Wytrzymałości na ściskanie zaczynów ze szkła anortytowego, gehlenitowego i żuźlowego aktywowanych 10% i 20% NaOH



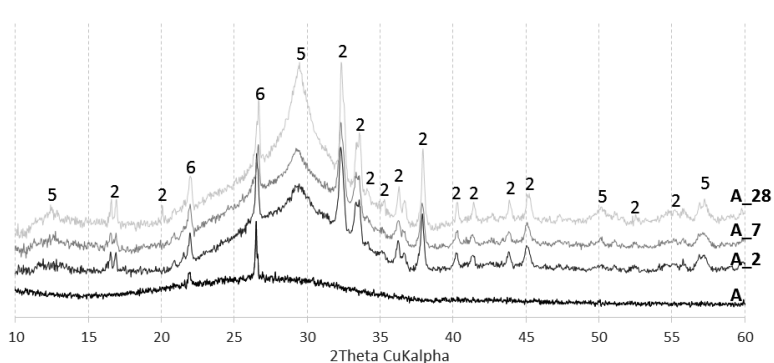
Rys. 5. Wytrzymałości na ściskanie zaczynów ze szkła „A”, „B”, „C” i „D” aktywowanych 10% NaOH

Wytrzymałość zaczynów ze szkieł gehlenitowego i anortytowego aktywowanych 20% NaOH po 2 i 7 dniach (rysunek 4) była mniejsza niż zaczynów aktywowanych 10% NaOH. Po 28 dniach wytrzymałość w przypadku obu dodatków NaOH była zbliżona, a w przypadku szkła anortytowego zaczyn aktywowany 20% NaOH miał wytrzymałość nawet nieco większą niż ten aktywowany 10% NaOH.

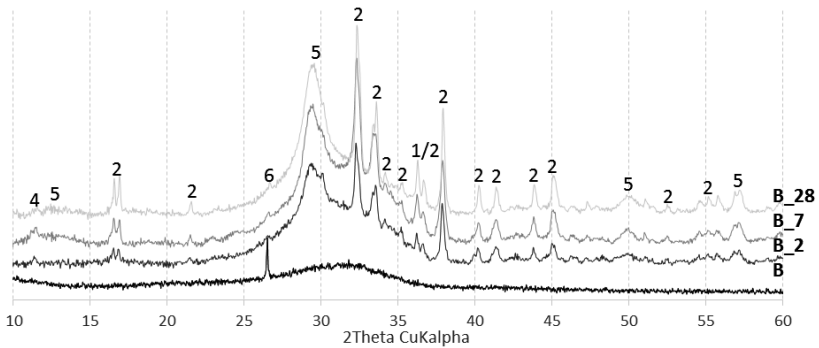
W przypadku żużla wielkopiecowego po 2 dniach, przy obu dodatkach NaOH, wytrzymałość na ściskanie wynosiła około 9 MPa. Po dłuższym czasie wytrzymałość zaczynów aktywowanych 20% NaOH była niemal dwukrotnie większa niż wytrzymałość w przypadku 10% NaOH. Jednak w związku z tym, że zaczyny z syntetycznych szkieł z 20% dodatkami aktywatora w zasadzie nie miały wytrzymałości po 2 dniach, zrezygnowano ze stosowania 20% dodatku aktywatora.

Porównując wyniki uzyskane dla szkieł gehlenitowego i anortytowego widać zdecydowanie lepsze właściwości hydrauliczne tego pierwszego. Szkło gehlenitowe wykazało największą wytrzymałość zarówno po 2, 7 jak i 28 dniach dojrzewania. Jednak wytrzymałość zaczynów z żużla wielkopiecowego pokazała, że wprowadzenie do szkła z układu CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dodatkowych tlenków może znacznie zwiększyć wytrzymałość.

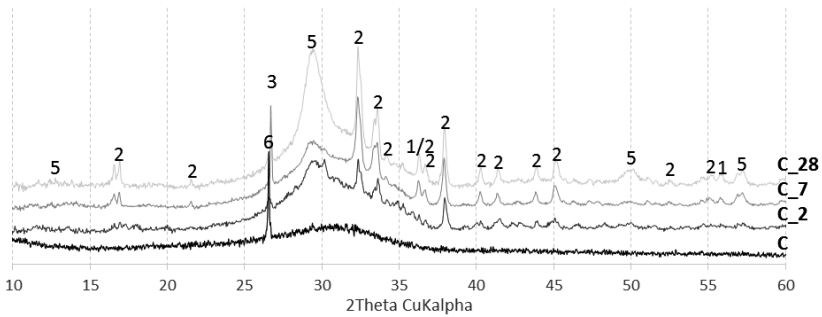
Najlepszą wytrzymałość wczesną wykazało szkło „D”, a najwyższą wytrzymałość po 28 dniach hydratacji wykazały zaczyny ze szkła „C” (rysunek 5). Wynika z tego, że czynnikami wpływającymi także na reaktywność szkieł aktywowanych wodorotlenkiem sodu jest zawartość wapnia i alkaliów. Wyniki uzyskane dla badanych szkieł wykazały zależności wpływu wapnia i krzemionki na wytrzymałość wczesną. W zależności od wzajemnych stosunków CaO/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> oraz CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zmienia się aktywność chemiczna szkieł. Szkło „D” zawierało około dwukrotnie więcej wapnia niż szkła „A”, „B” i „C”. Wytrzymałość zaczynów ze szkła „D” po dwóch dniach była ponad czterokrotnie wyższa niż w pozostałych przypadkach, natomiast w późniejszych terminach proces przyrastania wytrzymałości wyraźnie zwolnił. Kolejnym interesującym wynikiem jest duża wytrzymałość szkła „C” po 28 dniach, szczególnie w odniesieniu do szkła „A”. Należy zwrócić uwagę, że szkła „A” i „C” zawierały bardzo podobne ilości glinu i wapnia, jednak szkło „C” zawierało prawie dwukrotnie więcej alkaliów. Można więc wyciągnąć wniosek, że alkalia w znacznym stopniu wpływają na działanie glinu w procesie hydratacji, przede wszystkim za sprawą wpływu na budowę szkła. Zagadnienie to będzie przedmiotem kolejnych prac.



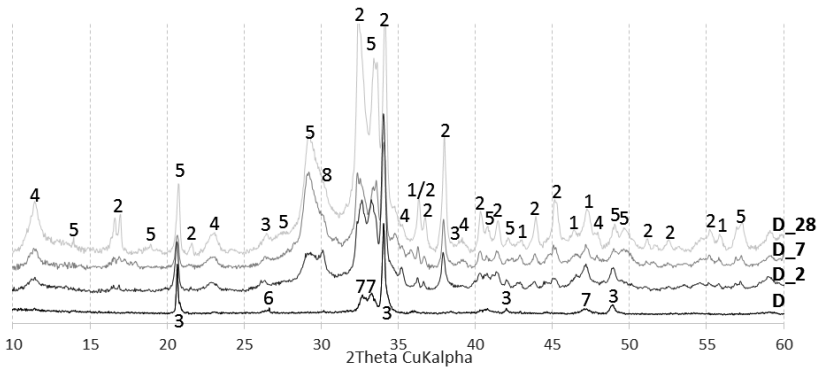
Rys. 6. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „A” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji



Rys. 7. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „B” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji



Rys. 8. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „C” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji



Rys. 9. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „D” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji  
 1 – kalcyt, 2 – termonatryt, 3 – uwodniony krzemian sodowo-wapniowy, 4 – hydrotalcyt/gizmondyt, 5 – faza C-A-S-H, 6 – kwarc, 7 – uwodniony krzemian sodowo-wapniowo-magnezowy, 8 – faza C-M-S-H

Na rysunkach 6–9 przedstawiono rentgenogramy wytopionych szkieł zestawione z rentgenogramami zaczynów hydratyzujących przez 2, 7 i 28 dni. Szkła „A”, „B” i „C” zawierały w swoim składzie niewielkie ilości kwarcu [6], który daje bardzo intensywne refleksy i jest widoczny również na dyfraktogramach hydratyzujących zaczynów. Szczec-

gólnie trudne w interpretacji są zaczyny ze szkła „D”, które wydaje się być najbardziej aktywne chemicznie i zawiera też najwięcej faz krystalicznych. Szkło „D” zawierało krystaliczny krzemian sodowo-wapniowy [3], który może być również obecny w hydratyzujących zaczynach, jednak zachodzi koincydencja z innymi hydratami. Podniesienie tła w zakresie od około 25 do 35°2θ świadczy o tym, że stwardniałe zaczyny zawierały fazy amorficzne lub skrytokrystaliczne, jak np. C-A-S-H, M-A-S-H lub C-S-H [5]. Wyraźnie widoczny jest wzrost intensywności refleksów w tym obszarze w miarę upływu czasu, co świadczy o zwiększającej się ilości hydratów w czasie hydratacji, czyli o ciągłym postępie hydratacji badanych szkieł. W badanych zaczynach pojawiają się również uwodnione krzemiany magnezowo-wapniowe, oznaczone jako faza C-M-S-H [8]. Jednak w tym samym obszarze, jak i w obszarze charakterystycznym dla fazy C-A-S-H występują również refleksy charakterystyczne dla gizmondytu. Chociaż powszechnie przeważa pogląd, że zeolity nie powstają w niskich temperaturach, to jednak wcześniejsze prace [29] wykazały, że w warunkach alkalicznej aktywacji mogą powstawać drobnokrystaliczne zeolity sodowe, które w podwyższonych temperaturach przechodziły w duże formy krystaliczne [29]. Wszystkie zaczyny były aktywowane NaOH i dojrzewały w warunkach laboratoryjnych, w zamkniętych pojemnikach nad powierzchnią wody. Nie udało się jednak całkowicie uniknąć karbonatyzacji próbek, czego wynikiem jest występowanie w zaczynach uwodnionego węglanu sodu (termonatrytu, 2). W próbkach zawierających szkło „B” i „D” zidentyfikowano hydrotalcyt  $[Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)]$ , 4]. Wytopione szkła „A”, „B”, „C” i „D” zawierały odpowiednio około 2%, 4%, 3% i 8% magnezu. W zaczynach ze szkła „A” i „C” nie stwierdzono występowania hydrotalcytu. W zaczynach ze szkła „D”, zawierającego najwięcej magnezu, ilość hydrotalcytu rosła z postępowaniem hydratacji. Uwagę zwracają jednak próbki ze szkła „B”, w których refleks hydrotalcytu widoczny jest po 2 i 7 dniach, a następnie zanika po 28 dniach hydratacji. Wskazuje to na fakt, że hydrotalcyt nie jest stabilną fazą w tych warunkach i przy małej dostępności magnezu przechodzi najprawdopodobniej w fazę C-M-S-H.

## 6. Podsumowanie

W niniejszej pracy po raz pierwszy podjęto próbę charakterystyki fazy szklistej obecnej w pozostałościach powstających w różnego typu spalarniach odpadów. Wyniki wskazują, że fazy te pod wpływem alkaliów mogą wykazywać aktywność chemiczną pozwalającą na zastosowanie ich jako składnika spoiw.

Podsumowując przeprowadzone badania potwierdzono istotny wpływ składu chemicznego fazy szklistej na jej reaktywność oraz na właściwości hydratów, jak i na przebieg hydratacji. Zakładając, że przyrost wytrzymałości jest odzwierciedleniem postępu hydratacji, poszczególnie składniki nie tylko wpływają na przebieg hydratacji, ale dodatkowo wpływ ten jest różny w różnych jej okresach. Dla przykładu szkło bogatsze w wapń (szkło „D”) uzyskuje wyższe przyrosty wytrzymałości w pierwszych dwóch dniach hydratacji, a następnie postęp zdecydowanie maleje. W przypadku szkieł bogatszych w glin (np. „C”) postęp hydratacji wyraźnie przyspiesza po siódmym dniu dojrzewania. Zarówno szkło „D” jak i „C” zawierały około 14% alkaliów. Szkło „B” zawierało ich aż około 22%, a mimo to postęp hydratacji w przypadku szkła „B” nie przyspieszał tak jak szkła „C”. Składy badanych szkieł nie umożliwiają wyciągnięcia jednoznacznych wniosków odnośnie wpływu alkaliów na aktywność szkieł. Jednakże różnice w szybkościach przyrastania wytrzymałości szkieł modelowych w stosunku do szkieł odniesienia, czyli anortytowego

i gehlenitowego oraz żużła wielkopiecowego wskazują na istotną rolę alkaliów w kształtowaniu aktywności hydraulicznej szkieł.

Kolejnym spostrzeżeniem jest fakt, że skład chemiczny szkieł pozwala również właściwie dobrać aktywator. Uzyskane wytrzymałości dla żużła wielkopiecowego aktywowanego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w niewielkim stopniu różniły się od tych uzyskanych dla  $\text{NaOH}$ . Zakładając przemysłowe zastosowanie alkalicznie aktywowanych spoiw żużlowych, zdecydowanie bezpieczniej i łatwiej jest użyć węglanu sodu niż stężonego wodorotlenku sodu. Jednak w przypadku pozostałych szkieł węglan sodu okazał się nieskuteczny. Aktywacja 10% roztworem  $\text{NaOH}$  dała lepsze wyniki niż aktywacja 20%  $\text{NaOH}$ . Wynika z tego, że dobór aktywatora nie jest uniwersalny i zakładając potencjalne zastosowanie alkalicznej aktywacji w produkcji spoiw dobór aktywatora należy poprzedzić odpowiednimi badaniami.

## 7. Wnioski

- Szkło występujące w odpadach powstających w spalarniach może wykazywać aktywność chemiczną w warunkach aktywacji związkami sodu.
- Wpływ glinu na aktywność chemiczną szkieł zależy od ilości alkaliów w szkłe.
- Najlepszym aktywatorem szkieł modelujących fazę szklistą w odpadach był roztwór wodny  $\text{NaOH}$ , w ilości 10%  $\text{NaOH}$  w stosunku do masy szkła.
- Dobór aktywatora nie jest uniwersalny i każdorazowo powinien być poprzedzony odpowiednimi badaniami.
- $\text{CaO}$  odgrywa najważniejszą rolę dla wczesnych okresów dojrzewania [do 2 i 7 dni] natomiast układ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – alkalia w dłuższych okresach [7 do 28 dni].

**Badania realizowane w ramach projektu GEKON1/O5/213240/35/2015 zarejestrowany na AGH pod nr. 17.17.160.87730**

## Literatura

- [1] V. D. GLUCHOVSKY, Soil silicates, Kiev, USSR: Gostroizdat Publish [1959]
- [2] „Cement industry in numbers 2014”, Polish Cement Association, Kraków 2014r.
- [3] “Energy from wastes as an ecological vision of the future” Conference Procc., Katowice, 31.03.2016
- [4] E. GÖRLICH, Chemia krzemianów, PWN 1962
- [5] E. GÖRLICH, Stan szklisty, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1989
- [6] M. HANDKE, Krystalochemia krzemianów, Uczelniane Wydawnictwa Naukowe – Dydaktyczne, Kraków, 2005
- [7] R. FERET, Slags for the manufacture of cement, Rev. Mater. Constr. Trav., [1939]
- [8] H. Kühl, Zement Chemie, Verlag Technik, Berlin, 1952
- [9] A. O. PURDON, The action of alkalis on blast furnace slag, J. Soc Chem Ind, **59**, 191–202 [1940]
- [10] Regulation no 421/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 amending Directive 2003/87/EC establishing a scheme for greenhouse gas emission allowance trading within the Community, in view of the implementation by 2020 of an international agreement applying a single global market-based measure to international aviation emissions
- [11] G. MASCOLO, Hydration products of synthetic glasses similar to blast-furnace slags, Cem. Concr. Res., **3**, 207-213 [1973]
- [12] A. DERDACKA, J. MAŁOLEPSZY, Aktywacja syntetycznych żużli alkaliami, Cement-Wapno-Gips nr 9, 217-220 [1980]

- [13] J. MAŁOLEPSZY, M. PETRI, High strength slag alkaline binders, 8<sup>th</sup> ICCG, Rio de Janeiro, Vol. IV, 108-112, Brazylia [1986]
- [14] F. P. SORENTINO, M. GIMENEZ, ZEWA [Zero waste] Process: A New Way for Co-Processing Steel Slag, 12<sup>th</sup> ICCG, T3-06.2, Montreal [2007]
- [15] S. SOLACOLU, P. BALTA, Hydraulic properties of blast furnace slags in the MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System containing manganese and sulphur, Rev. Mat. Const. Trav. Publ., 95, 583 [1964]
- [16] S. SOLACOLU, The significance of the thermal equilibria of the system MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> with regard to the melting and granulating of blast-furnace slags, Zement-Kalk-Gips, 11, 125 - 137 [1958]
- [17] H. G. SMOLCZYK, Slags structure and identification of slags, 7<sup>th</sup> ICCG Paris, vol I, s. III-113, Paris [1980]
- [18] R. DRON, F. BRIVOT, The reactivity of granulated slag, 7<sup>th</sup> ICCG Paris, vol. II, p. 3-134, Paris [1980]
- [19] R. DRON, Structure and reactivity of granulated slags, 8<sup>th</sup> ICCG Rio de Janeiro, vol. IV, p. 81, Brazylia [1986]
- [20] F. W. LOCHER, Hydraulic properties and hydration of glasses of the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, 4<sup>th</sup> ICCG Washington, vol. I, p. 267, Washington [1960]
- [21] E. GOŁEK, E. KAPELUSZNA, Comparison of the properties of alkali activated monticellite and gehlenite glasses, Cement Wapno Beton, 2014/6, p. 416–421 [2014]
- [22] J. DEJA, E. GOŁEK, Ł. KOŁODZIEJ, Application of glass cullet in binder production, Cement-Wapno-Beton, 2011/6, p. 349-354 [2011]
- [23] E. GOŁEK, J. DEJA, M. SITARZ, Z. FOJUD, The role of aluminium ions during the slag activation proces, European Journal of Glass Science and Technology. Part B, Physics and Chemistry of Glasses; 55, 111–117 [2014]
- [24] Z. PAVLÍK, M. KEPPERT, M. PAVLÍKOVÁ, J. ŽUMÁR, J. FOŘT, R. ČERNÝ, Właściwości oraz trwałość zapraw cementowych zawierających denny popiół ze spalania odpadów komunalnych, jako częściowy zamiennik piasku kwarcowego, Cement-Wapno-Beton, 2014/2, p. 67 [2014]
- [25] M. BEDDAR, A. MEDDAH, M. BOUBAKRIA, N. HADDAD, A study of the effects of partial replacement of clinker by limestone in the cement manufacture, Cement-Wapno-Beton, 2014/3, p. 185 - 193 [2014]
- [26] F. PUERTAS, C. VARGA, M. DEL MAR ALONSO, M. ARANZAZU DIAZ-BAUTISTA, S. LIZARRAGA, New technology for alternative pozzolanic additions for Portland cement from abandoned landfills, Cement Wapno Beton, 2015/2, p. 88 - 105 [2015]
- [27] T. KAVAS, G.N. ANGELOPOULOS, R.I. IACOBESCU, Production of belite cement using boron and red mud wastes, Cement Wapno Beton, 2015/5, p. 328- 334 [2015]
- [28] W. SATARIN, 6<sup>th</sup> ICCG, , vol. 3, p. 45 – 56. Moscow [1974]
- [29] E. GOŁEK, Wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji, praca doktorska, Influence of chemical composition of aluminum-silica glasses on their alkaline activation process, AGH, Kraków [2008]
- [30] M. C. G. JUENGER, R. SIDDIQUE, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, Cem. Concr. Res., 45, p. 71-80 [2015]
- [31] C. SHI, P. KRIVENKO, M. DELLA-ROY, „Alkali-Activated Cements and Concretes”, Taylor and Francis, London, New York, [2006]
- [32] J. F. MacDOWELL, Hydrogarnet-gehlenite hydrate cements from calcia-alumina-silica glasses, 8<sup>th</sup> ICCG Rio de Janeiro, Vol. IV, p. 423, Brasil [1986]