

WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁU LOTNEGO Z TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA PARAMETRY BETONU ZWYKŁEGO

Gabriela Rutkowska¹✉, Joanna Fronczyk¹, Sergij Filipchuk²

¹ Instytut Inżynierii Lądowej, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

² Institute of Construction and Architecture, National University of Water and Environmental Engineering in Rivne

STRESZCZENIE

Obecnie beton jest najczęściej wykorzystywanym materiałem kompozytowym spośród wytworzonych przez człowieka, a drugim po wodzie w całym kompleksie stosowanych materiałów. To ekologiczny materiał wytworzony z miejscowych surowców – kruszywa, cementu, wody, domieszki i dodatku mineralnego, charakteryzujący się najmniejszym śladem węglowym. W artykule przedstawiono wyniki badań betonów klasy C20/25 na bazie CEM I 42,5R, kruszywa otoczkowego oraz popiołu lotnego z termicznego przekształcania osadów ściekowych w ilościach 5, 10, 15 i 20% masy cementu. W toku prac eksperymentalnych wykonano pomiary wytrzymałości na ściskanie po dwóch okresach dojrzewania oraz mrozoodporność F150. Zebrane wyniki badań umożliwiły porównanie właściwości betonów wytworzonych z popiołem pochodzącym z dwóch oczyszczalni ścieków. Uzyskane wyniki badań potwierdzają możliwość wytwarzania betonu zwykłego, modyfikowanego popiołem lotnym z termicznego przekształcania osadów ściekowych. Średnią wytrzymałość na ściskanie dla betonu zawierającego 20% popiołu z Krakowa ustalono na 50,1 i 50,6 MPa po 28 i 56 dniach dojrzewania, a dla popiołu z Warszawy na 42,6 i 45,7 MPa.

Słowa kluczowe: popiół lotny, skład chemiczny, beton, właściwości betonu

WSTĘP

Popiół lotny według PN-EN 450-1:2012 to „drobno uziarniony pył, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymywany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujący właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO_2 i Al_2O_3 , przy czym zawartość reaktywnego SiO_2 określona i opisana w PN-EN 197-1:2012, wynosi co najmniej 25% masy”. Został on wykorzystany do produkcji betonu zwykłego w latach 30. XX wieku w Stanach Zjednoczonych (Malhotra i Ramezianian-

pour, 1994; Joshi i Lohtia, 1997). Obecnie szerokie zastosowanie w Polsce i Europie mają popioły lotne krzemionkowe pochodzące ze spalania węgla kamiennego. Mogą one być wykorzystane w technologii betonu, gdy spełnione zostaną wymagania zawarte w normie PN-EN 450-1:2012 – łączna zawartość Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz SiO_2 powinna wynosić minimum 65% wagowych, w tym zawartość reaktywnego SiO_2 co najmniej 25% masy. Całkowita zawartość alkaliów obliczana jako zawartość Na_2O (równoważnik) nie powinna być większa niż 5% masy, zawartość reaktywnego CaO nie powinna przekraczać 10%, MgO 4%, a rozpuszczalnego fosforanu (P_2O_5) nie powinna

być większa niż $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Użycie ich w składzie betonu wpływa na zmniejszenie ilości użytego klinieru cementowego, a co za tym idzie na ograniczenie zanieczyszczenia środowiska i emisji dwutlenku węgla oraz oszczędność naturalnych surowców i paliw kopalnych (Uzunow, 2009; Deja i Antosiak, 2012; Yadav, Agnihotri, Gupta i Tripathi, 2014; Wichowski, Rutkowska i Nowak, 2017).

W ostatnich latach prowadzi się coraz więcej badań mających na celu ocenę możliwości wykorzystania w procesie technologii betonu popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych (Kosior-Kazberuk, 2011; Lynn, Dhir, Ghataora i West, 2015; Chen i Poon, 2017; Chen, Li i Poon, 2018; Rutkowska, Wichowski, Fronczyk, Franus i Chalecki, 2020).

Powstające w oczyszczalni osady ściekowe (Bień i in., 2011), zgodnie z Prawem ochrony środowiska z 2001 r., to odpady, które należy odpowiednio unieszkodliwić i zagospodarować, biorąc pod uwagę zapisy ustawy o odpadach z 2012 r. Z uwagi na zakaz ich składowania od 1 stycznia 2016 r. (rozporządzenie MG z 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu), zagospodarowanie osadów ściekowych stało się ważnym problemem nie tylko technicznym z uwagi na masę, duże uwodnienie oraz niebezpieczeństwo sanitarne (Sadecka, Myszograj i Suchowska-Kisielewicz, 2011), ale ekologicznym i ekonomicznym (Bień i in., 2011; Bień i Wystalska, 2014). Dotąd najczęściej osady ściekowe trafiały na wysypiska, składowiska lub do środowiska po stabilizacji beztlenowej, tlenowej lub wapnem. Obecnie obowiązujące przepisy prawne opracowane na podstawie dyrektywy 2003/33/WE wprowadzają zakaz składowania odpadów o kaloryczności powyżej $6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (rozporządzenie MG z 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach). Biorąc pod uwagę występowanie w osadach substancji toksycznych i metali ciężkich, najlepszym sposobem ich utylizacji są metody termiczne (Środa, Kijo-Kleczkowska i Otwinowski, 2012; Borowski, Gajewska i Haustein, 2014). Głównymi zaletami tej metody unieszkodliwiania osadów jest zmniejszenie ich objętości oraz odzysk energii cieplnej lub elektrycznej (Pająk, 2014).

W ostatnich latach w Polsce wzrasta liczba stacji termicznej utylizacji osadów ściekowych, które mają możliwość przekształcenia łącznie ok. 190 tys. Mg s.m. rocznie, co stanowi ok. 1/3 wielkości wytwarzanej. W efekcie w instalacjach termicznego przekształcania osadów ściekowych powstają wtórne odpady – popiół lotny o kodzie 19 01 14 (rozporządzenie MŚ z 2001 r. w sprawie katalogu odpadów). Zgodnie z obowiązującym w Polsce przepisami (rozporządzenie MR z 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu), które wdrażają dyrektywę 2010/75/UE, powstające popioły ze spalania osadów ściekowych po spełnieniu określonych wymogów mogą być wykorzystane do sporządzania mieszanek betonowych jako dodatku pasywnego (wypełniacza), a także jako dodatku aktywnego (zamiennika części spoiwa). Praktyczne zastosowanie nowych materiałów odpadowych wymaga jednak oceny ich właściwości. Przeprowadzone badania właściwości fizykochemiczne oraz pucolanowe popiołów z termicznego przekształcania osadów ściekowych wskazują na możliwość ich wykorzystania do wytwarzania materiałów kompozytowych (Rutkowska i in., 2018; Rutkowska, Wichowski, Franus i Fronczyk, 2020).

Głównym celem przeprowadzonych prac badawczych była analiza wpływu właściwości popiołów lotnych z osadów ściekowych na parametry wytrzymałościowe i mrozoodporność betonów wytworzonych z ich udziałem zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym. Uzyskane wyniki badań odniesiono do próby zerowej nie zawierającej w swoim składzie popiołów lotnych.

MATERIAŁ I METODY

Skład chemiczny popiołu lotnego określono na spektrometrze Epsilon 3 (Panalytical) metodą energodispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Badanie wykonano w zakresie pomiarowym pierwiastków Na-Am na aparacie wyposażonym w lampę RTG Rh 9W, 50 kV, 1 mA, 4096 kanałowy analizator widma, sześć filtrów pomiarowych (Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag) oraz wysokorozdzielczy półprzewodnikowy detektor SDD (okienko Be, o grubości

50 μm) chłodzony ogniwem Peltiera. Analizę wielkości ziaren przeprowadzono za pomocą analizatora Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) wykorzystującego zjawisko dyfrakcji laserowej. Pomiar prowadzono w wodzie demineralizowanej (ciecz dyspergująca) w obecności sondy ultradźwiękowej. Analizowano ziarna o wielkości średnic ekwiwalentnych z zakresu od 0,1 do 1000 μm . Morfologię i skład chemiczny w mikroobszarze głównych składników badanych materiałów oznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM Quanta 250 FEG firmy FEI, wyposażonego w system analizy składu chemicznego oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (ang. *energydispersive X-ray spectroscopy*) firmy EDAX (Rutkowska i in. 2018). Aktywność pucolanową popiołów lotnych przeprowadzono według wytycznych zawartych w literaturze przedmiotu (Hubbard i Dhir, 1984) oraz norm PN-EN 450-1:2012 i ASTM C379-65T.

Zgodnie z normą PN-EN 206+A1:2016-12 do badań zaprojektowano mieszankę betonową betonu zwykłego klasy C20/25 o konsystencji S3, metodą trzech równań według Bukowskiego (Jamróży, 2015) – tabela 1. Do przygotowania sześciennych próbek $10 \times 10 \times 10$ cm zastosowano cement portlandzki

CEM I 42,5R (zgodny z normą PN-EN 197-1:2012), kruszywo otoczkowe frakcji 0–16 mm, wodę oraz dodatek. We wszystkich składach mieszanki zachowano stały skład kruszywa drobnego dobranego metodą analizy sitowej oraz stały skład kruszywa grubego dobranego metodą kolejnych przybliżeń – tabela 2. Jako częściowy zamiennik cementu wykorzystano dodatek – popiół lotny pochodzący z fluidalnego spalania komunalnych osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków „Czajka” w Warszawie oraz oczyszczalni w Krakowie. W celu porównania właściwości betonów zwykłych wytworzonych w tradycyjny sposób oraz betonów zawierających w swoim składzie popiół lotny z termicznego przekształcania osadów ściekowych przygotowano trzy rodzaje próbek betonów:

- BZ – bez dodatku;
- P – z dodatkiem popiołu lotnego z termicznego przekształcania osadów ściekowych w ilości od 5 do 20% z Krakowa;
- P – z dodatkiem popiołu lotnego z termicznego przekształcania osadów ściekowych w ilości od 5 do 20% z Warszawy.

Badanie konsystencji mieszanek betonowych przeprowadzono metodą stożka opadowego (PN-EN 12350-2:2011), gęstość pozorną metodą pomiaru masy

Tabela 1. Proporcje mieszanki betonowej według wagi
Table 1. Concrete mix proportions by weight

Wyszczególnienie Specification	Składniki mieszanki betonowe Mass of concrete ingredients [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]			
	woda water	kruszywo water	cement	popiół lotny fly ash
Beton BZ Concrete BZ	194,88	1807,08	381,94	–
Beton z ilością 5% popiołu Concrete with quantity 5% of fly ash	194,88	1807,08	362,84	19,10
Beton z ilością 10% popiołu Concrete with quantity 10% of fly ash	194,88	1807,08	343,75	38,19
Beton z ilością 15% popiołu Concrete with quantity 15% of fly ash	194,88	1807,08	324,65	57,29
Beton z ilością 20% popiołu Concrete with quantity 20% of fly ash	194,88	1807,08	305,55	76,39

Tabela 2. Zawartość procentowa kruszywa dobranej metodą iteracji

Table 2. Percentage contain of the aggregates selected by iterations

Fracja Fraction	Procentowy stosunek zmieszania frakcji (piasku i żwiru) Fraction mixing percentage ratio (for sand and gravel)			Skład ziarnowy Grain composition of [%]	
	I etap I stage	II etap II stage	III etap III stage	piasku sand	żwiru gravel
0,0–0,125				1,47	0,55
0,0125–0,25				10,65	3,95
0,25–0,50	–	–	37	38,24	14,16
0,50–1,0				32,88	12,17
1,0–2,0				16,76	6,17
2,0–4,0		35			22,05
4,0–8,0	48		63	–	19,66
8,0–16,0	52	65			21,29

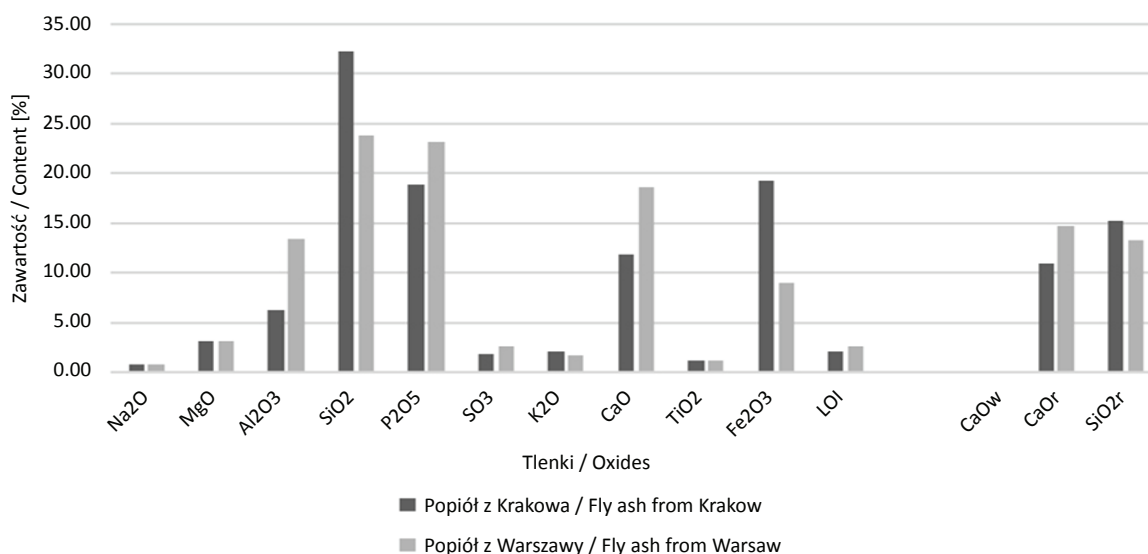
i objętości (PN-EN 12350-6:2011) oraz zawartość powietrza metodą ciśnieniową (PN-EN 12350-7:2011). Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w PN-EN 12390-3:2011 w maszynie wytrzymałościowej hydraulicznej H011 Matest, mrozoodporność w komorze firmy ToRoPol. W analizie statystycznej dla przyjętej liczby próbek (6) wyznaczono parametry statystyczne: odchylenie standardowe, współczynnik zmienności oraz niepewność całkowitą dla rekomendowanego przedziału ufności na poziomie $p = 0,95$. Do oceny niepewności rozszerzonej (całkowitej) wykorzystano metodę sklerometryczną, nieskalowaną (Brunarski i Dohojda, 2016; PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02).

WYNIKI I DYSKUSJA

Właściwości popiołu lotnego

Wyniki analizy składu tlenkowego popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Krakowie i Warszawie zestawiono na rysunku 1. Strata przy prażeniu popiołu lotnego w piecu fluidalnym w temperaturze przekraczającej 850°C, wyrażająca zawartość niespalonego węgla w próbce, była mała i wynosiła dla popiołu z Krakowa 0,7% a 0,5% dla Warszawy. Największy

udział procentowy stanowiły tlenki krzemionki (Kraków 32,21%, Warszawa 23,76%) oraz wapnia (Kraków 11,9%, Warszawa 18,64%). Zaobserwowano również dużą zawartość fosforanów (Kraków 18,91%, Warszawa 23,09%). Dodatkowo suma zawartości dwutlenku krzemu (SiO_2), tlenku glinu (Al_2O_3) i tlenku żelaza (Fe_2O_3) w popiołach lotnych z osadów ściekowych była mniejsza w stosunku do popiołów konwencjonalnych uzyskiwanych podczas spalania węgla lub współspalania węgla z odpadami wykorzystywanych w technologii betonu i nie spełniała wymagań zawartych w normie PN-EN 450-1+A1:2012. Zaobserwowano, że suma wspomnianych tlenków była większa dla popiołu z Krakowa i wynosiła 57,71% a dla popiołu z Warszawy jedynie 46,14%, a zawartość reaktywnego tlenku krzemu oraz tlenku wapnia wynosiła odpowiednio 15,24% i 10,89% dla popiołu z Krakowa oraz 13,32 i 14,74% dla popiołu z Warszawy. Przypuszcza się, że zawarte w popiele jony fosforanowe oraz strata prażenia wpływają na wytrzymałość na ściskanie betonów wytworzonych z popiołem lotnym z termicznego przekształcania osadów ściekowych (Willims, 2005; Małolepszy i Tkaczewska, 2006). Zróżnicowany skład chemiczny popiołów lotnych pozwala jednak na wytworzenie betonów popiołowych spełniających normatywne wymagania wytrzymałościowe.

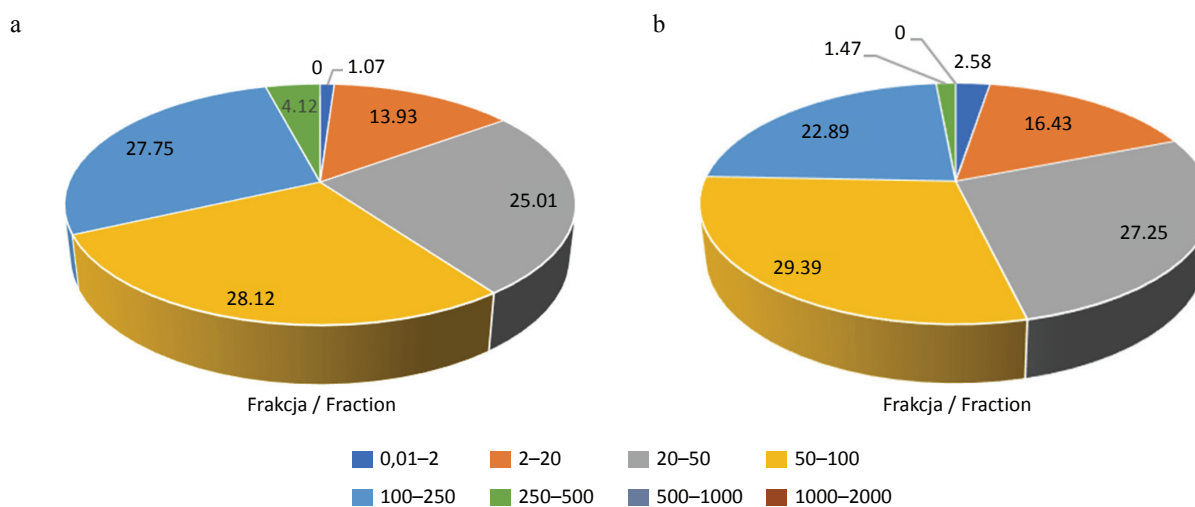


Rys. 1. Skład chemiczny popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych
Fig. 1. Chemical composition of fly ash form municipal sewage sludge combustion

Rozkład objętościowy poszczególnych frakcji ziarnowych przedstawiony na rysunku 2 w badanych popiołach jest zbliżony. Ziarna o średnicy od 2 do 250 μm stanowią ponad 91% objętości. Dominujące frakcje ziarnowe w tym zakresie to 20–50 μm (Kraków 25,01%, Warszawa 27,25%), 50–100 μm (Kraków 28,12%, Warszawa 29,39%) i 100–250 μm (Kraków 27,75%, Warszawa 22,89%). Gęstość właściwa

popiołu określona według normy PN-EN 1097-07:2008 wyniosła 2780 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dla popiołu z Krakowa i 2530 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dla popiołu lotnego z Warszawy, a mialkość zbadana według normy PN-EN 451-2: 2017-06 wyniosła odpowiednio 46,2% i 50,3%.

W składzie mineralnym popiołu lotnego z termicznego przekształcania osadów ściekowych dominują anhydryt i kwarc, a biorąc pod uwagę analizę

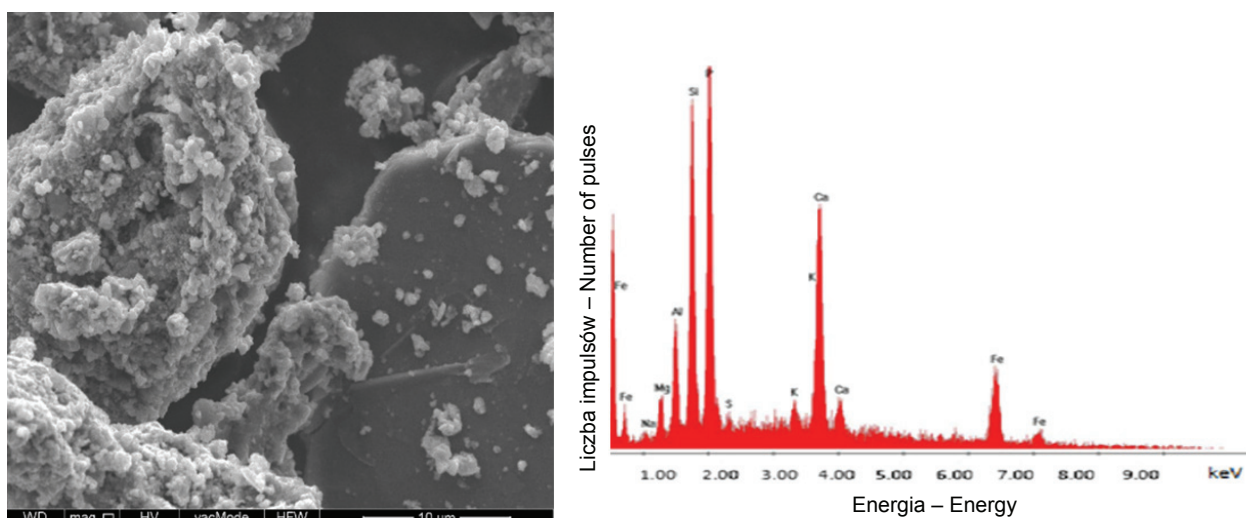


Rys. 2. Rozkład objętościowy poszczególnych frakcji ziarnowych w popiele z Krakowa (a) i Warszawy (b)
Fig. 2. Volume distribution of individual particle fractions in fly ash from Kraków (a) and Warsaw (b)

chemiczną w mikroobszarze (SEM-EDS), dominowały ziarna o składzie chemicznym: krzem, glin, żelazo, fosfor i wapń, obok których zaobserwowano ziarna zawierające potas, magnez i sód – rysunki 3 i 4.

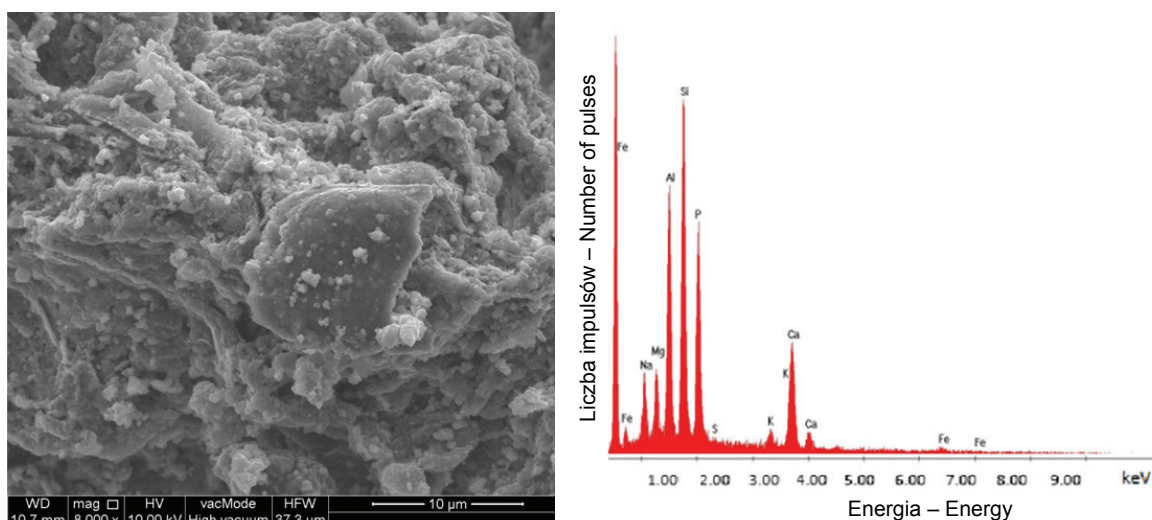
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że aktywność pucolanowa popiołów lotnych z termicznego przekształcenia osadów ściekowych nie spełnia wymagań normy PN-EN 450-1:2012.

Wskaźnik aktywności po 28 dniach wyrażony w procentach powinien osiągnąć wartość $\geq 75\%$, a po 90 dniach $\geq 85\%$. Wskaźnik aktywności po 28 dniach dojrzewania dla popiołu z Krakowa wyniósł 71,6%, dla popiołu z Warszawy 68,5%, a po 90 dniach dojrzewania wskaźnik uzyskał wartość 83,4% dla popiołu z Krakowa i 79,3% dla popiołu z Warszawy. Należy jednak pamiętać, że norma



Rys. 3. Zdjęcie SEM badanego popiołu z Krakowa wraz z analizą EDS

Fig. 3. SEM images of the ash from Krakow tested along with EDS analysis



Rys. 4. Zdjęcie SEM badanego popiołu z Warszawy wraz z analizą EDS

Fig. 4. SEM images of the ash from Warsaw tested along with EDS analysis

ta dotyczy popiołu krzemionkowego. Biorąc pod uwagę normę ASTM C379-65T, aktywność pucolanowa popiołów lotnych określona jest na podstawie sumy zawartości reaktywnego tlenu glinu i krzemu. Popiół lotny wykazuje charakter pucolanowy, gdy suma ta wynosi powyżej 20% (Bastion, 1980; Tkaczewska, 2008). Aktywność pucolanowa ustalona na podstawie przeprowadzonych badań dla obydwu popiołów przekroczyła nieznacznie 20%. Wpływ na aktywność popiołów lotnych ma również zawartość w ich składzie alkaliów, a dokładniej proporcja tlenu potasu i glinu (K_2O/Al_2O_3) (Hubbard i Dhir, 1984). Wprowadzony przez wspomnianych autorów tzw. *pozzolanic potential desirable*, dzieli popioły lotne na trzy klasy (klasa 1 – $K_2O/Al_2O_3 \cdot 10 \geq 1$, klasa 2 – $0,5 < K_2O/Al_2O_3 \cdot 10 < 1$, klasa 3 – $K_2O/Al_2O_3 \cdot 10 < 0,5$). Dla badanego popiołu z Krakowa uzyskano wskaźnik równy 3,34, a dla Warszawy 1,22, co świadczy o dużej reaktywności tego popiołu.

Właściwości mieszanki betonowej

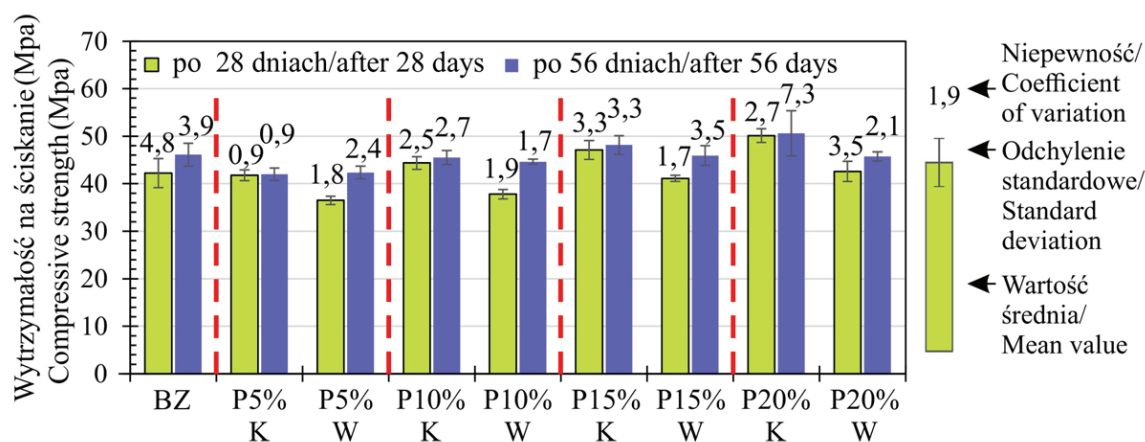
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że dla metody opadu stożka uzyskano konsystencję plastyczną dla mieszanki betonowej betonu referencyjnego i dla mieszanek zawierających różne ilości popiołu z termicznego przekształcania osadów ściekowych. Gęstość mieszanki betonowej uzyskała wartości w przedziale od 2316 do 2387 $kg \cdot m^{-3}$ dla popiołu z Krakowa, a dla popiołu z Warszawy

w przedziale od 2261 do 2399 $kg \cdot m^{-3}$. Największą zawartość powietrza zanotowano w mieszankach betonowych, w których zastąpiono cement w ilości 20% równą 2,8% dla popiołu z Krakowa i 3,8% dla popiołu z Warszawy, z kolei najmniejszą dla próbek BZ równą 1,7% dla popiołu z Krakowa i 2,9% dla popiołu z Warszawy. Zawartość powietrza związana była z ilością wymienionego cementu na popiół lotny. Zaobserwowano, że zawartość powietrza rosła wraz z większą ilością popiołu.

Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki pomiarów średniej wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych przy różnej zawartości popiołu lotnego z termicznego przekształcania osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 5.

Wymiana cementu na popiół z termicznego przekształcania osadów ściekowych wpłynęła na wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do betonu referencyjnego. Największą wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania, równą 50,12 MPa, uzyskały próbki betonu, w których wymieniono w ilości 20% cement na popiół lotny z Krakowa, a najmniejszą wytrzymałość, równą 36,50 MPa – próbki, w których cement wymieniono na popiół z Warszawy w ilości 5%. W porównaniu do betonu referencyjnego wzrost wytrzymałości betonu P20% wynosił 18,7%, a spadek betonu P5% wynosił 13,6%. Największą wytrzymałość na ściskanie po 56 dniach, równą 46,12 MPa



Rys. 5. Wytrzymałości na ściskanie po 28, 56 dniach dojrzewania

Fig. 5. Compressive strength after 28 and 56 days of maturation

uzyskał beton bez dodatku, a najmniejszą, równą 42,37 MPa beton z popiołem z Warszawy (P5%). Biorąc pod uwagę skład chemiczny wykorzystanych popiołów lotnych zauważono, że większe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla betonu, w którym zastosowano popiół lotny z Krakowa, niż dla betonu z popiołem z Warszawy. Niższe stężenie związków P_2O_5 , CaO, SiO_2 i Al_2O_3 oraz wyższe SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 powoduje wzrost wytrzymałości wytworzonych betonów. Jak podają Monzó, Paya, Borrachero i Girbes (2003) oraz Fontes, Barbosa, Toledo Filho i Goncalves (2004), popioły lotne z osadów ściekowych mogą być stosowane do produkcji betonu i cementu jako aktywny dodatek w ilości do 15%. Właściwości pucolanowe i hydrauliczne oraz skład chemiczny (krzemionka, żelazo, wapń, glin, magnez, fosfor i tlen) popiołów z osadów ściekowych wykorzystywanych jako zamiennik części cementu portlandzkiego w betonach wykazują analogię do tradycyjnych dodatków mineralnych (Yusuf, Noor, Din i Abba, 2012).

Badania przeprowadzone przez Chang, Lin, Tsai i Wang (2010) wykazały, że dodatek popiołu z osadu ściekowego wpływa na wzrost zdolności absorpcji wody, obniżenie podatności na obróbkę oraz wytrzymałości na ściskanie uzyskanego materiału. Najlepsze warunki uzyskano przy 10% wymianie cementu na popiół. Odmienne wyniki uzyskano w badaniach własnych, w których wytrzymałość na ściskanie betonu z 20% dodatkiem popiołów z osadów ściekowych przyjmowała większe wartości niż dla pozostałych próbek. Zgodnie z informacjami podanymi przez innych autorów, optymalna zawartość popiołu z osadu ściekowego w materiałach cementowych wynosi od 5 do 20% (Ferreira, Ribeiro i Ottosen, 2003; Lin i Lin, 2005; Yenc, Tseng i Lin, 2011).

Mrozoodporność

W tabeli 5 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek porównawczych oraz próbek po 150 cyklach mrożenia–odmrażania. Według normy PN-88/B-06250 próbki poddane zamrażaniu nie

Tabela 5. Zestawienie średniego spadku wytrzymałości próbek poddanych mrożeniu oraz średniego ubytku masy próbek
Table 5. Average decrease in strength and average loss in mass of samples subjected to freezing

Próbka Sample	Średnia wytrzymałość na ściskanie Average compressive strength		Średni spadek wytrzymałości próbek poddanych mrożeniu Average strength decrease of frozen samples	Średnia masa Average mass		Średni ubytek masy Average loss in mass
	świadka of reference sample	po 150 cyklach mrożenia– odmrażania after 150 freeze–thaw cycles		przed mrożeniem before freezing	po 150 cyklach mrożenia– odmrażania after 150 freeze–thaw cycles	
	[MPa]	[MPa]	[%]	[g]	[g]	[%]
BZ	51,3	42,3	–17,5	2386	2381	0,210
P5% Kraków	46,4	43,5	–6,2	2411	2402	0,373
P5% Warszawa	44,3	41,7	–5,9	2387	2381	0,251
P10% Kraków	48,3	43,6	–9,7	2398	2395	0,125
P10% Warszawa	46,5	42,8	– 8,0	2382	2376	0,251
P15% Kraków	51,8	46,9	–9,4	2392	2390	0,084
P15% Warszawa	50,1	45,4	–9,4	2373	2364	0,379
P20% Kraków	57,2	50,5	–11,7	2389	2380	0,377
P20% Warszawa	53,6	49,2	–8,2	2362	2356	0,254

powinny mieć pęknięć i uszkodzeń, a ubytek ich masy nie powinien przekroczyć 5%. Dodatkowo spadek wytrzymałości na ściskanie nie powinien być większy niż 20%.

W przypadku próbek porównawczych największą wytrzymałością na ściskanie zaobserwowano dla próbek zawierający w swoim składzie 20% popiołu z Krakowa. Średnia wytrzymałość wyniosła 57,2 MPa, a najmniejszą wytrzymałością (44,3 MPa) charakteryzowały się próbki P5% (Warszawa). Rozpatrując wytrzymałość na ściskanie próbek po 150 cyklach mrożenia–odmrażania, zauważa się, że najwytrzymalsze były próbki z 20% zawartością popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych, tak jak w przypadku świadków. Średnia wytrzymałość wynosiła tu 50,5 MPa. Najmniejszą wytrzymałość po 150 cyklach mrożenia–odmrażania charakteryzował się beton z 5% zawartością popiołu z Warszawy – 41,7 MPa. Średni spadek wytrzymałości próbek poddanych mrożeniu w żadnym przypadku nie przekroczył 20%. Najmniejszy spadek wytrzymałości nastąpił dla próbki P5% udziałem popiołu z Warszawy, a największy dla próbki betonu referencyjnego bez dodatku. Wartości wynosiły odpowiednio 5,9% i 17,5%. Średni ubytek masy po odbytych 150 cyklach mrożenia–odmrażania był nieznaczny i wahał się w granicach od 0,0854% dla próbki P15% z Krakowa do 0,379% dla próbki P15% z Warszawy. Próbki wykorzystane w tym badaniu były poddane 150 cyklom mrożenia–odmrażania oraz działaniu wody, dlatego można im przypisać stopień mrozoodporności F150. Betony popiołowe zawierające popiół lotny z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych z Krakowa charakteryzowały się największą mrozoodpornością.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z ekologicznego punktu widzenia ponowne wykorzystanie odpadów – popiołu lotnego o kodzie 19 01 14 – niesie ze sobą duże korzyści ekonomiczne. Odpowiednia utylizacja i obróbka termiczna pozwalają na ponowne ich wykorzystanie. Uzyskane wyniki badań dowiodły, że istnieje możliwość wykorzystania popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych do produkcji betonu jako częściowego zamiennika cementu. Uzyskane wyniki

i ich analiza pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Powstające w oczyszczalni ścieków popioły lotne z termicznego przekształcania osadów ściekowych wykorzystane do sporządzania betonu zwykłego wpływają pozytywnie na jego wytrzymałość na ściskanie i mrozoodporność.
2. Beton zawierający w swoim składzie popiół lotny ze spalania osadów ściekowych charakteryzował się porównywalną wytrzymałością na ściskanie do betonu porównawczego bez dodatku. W zakresie zawartości do 20% popiołu mogą być stosowane jako zamiennik cementu.
3. Stężenie związków P_2O_5 , CaO, SiO_2 i Al_2O_3 ma zasadniczy wpływ na właściwości betonu. Wzrost udziału tych tlenków w składzie popiołów lotnych prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie. Wzrost suma zawartości tlenu krzemu, glinu i żelaza w składzie popiołu powoduje zaś wzrost wytrzymałości na ściskanie.
4. Skład fizykochemiczny popiołów z termicznego przekształcania osadów ściekowych jest odmienny w porównaniu do popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i nie spełnia wymagań zawartych w normie PN-EN 450-1:2012. Największy udział procentowy w próbkach popiołu stanowiły tlenki krzemu, wapnia, fosforu i glinu. Brak jest jednak przepisów dotyczących fizycznych i chemicznych właściwości popiołów ze spalania osadów ściekowych limitujących możliwości ich wykorzystania w technologii betonu.
5. Aktywność pucolanowa popiołu nie spełniała wymagania normy PN-EN 450-1:2012 po 90 dniach dojrzewania.

Kompozyt betonowy modyfikowany produktem odpadowym charakteryzuje się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi. Z uwagi na brak uregulowań normatywnych w zakresie przedmiotowych badań szczegółowa interpretacja wyników wymaga badań uzupełniających. Materiały przedstawione w artykule stanowią podstawę do dalszych badań mających na celu poznanie wpływu pory roku na właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych, a tym samym na parametry betonów zwykłych wytworzonych z ich udziałem.

Indywidualny wkład autorów

Koncepcja pracy: G.R. i J.F.; metodyka: G.R.; waldacja danych: G.R.; analiza formalna: G.R.; badania: G.R.; kompilacja i opracowanie danych: G.R.; sporządzenie wstępnej wersji artykułu: G.R.; redakcja i korekta artykułu: G.R. i J.F.; wizualizacja i oprawa graficzna: S.F.

Wszyscy autorzy zapoznali się z przeznaczoną do publikacji wersją manuskryptu.

PIŚMIENNICTWO

- ASTM C379-65T. Specification for fly ash for use as a pozzolanic material with lime.
- Bastion, S. (1980). *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*. Warszawa: Arkady.
- Bień, J. i Wystalska, K. (2014). Gospodarka osadowa-konieczność zmian strategicznych decyzji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17 (3), 357–361.
- Bień, J., Neczaj, E., Worwąg, M., Grosser, A., Nowak, D., Milczarek, M. i Janik, M. (2011). Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14 (4), 375–384.
- Borowski, G., Gajewska, M. i Haustein, E. (2014). Możliwości zagospodarowania popiołów z termicznego przekształcania osadów ściekowych w kotłach fluidalnych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17 (3), 393–402.
- Brunarski, L. i Dohojda, M. (2016). An approach in-situ compressive strength of concrete. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Sciences*, 64 (4), 687–695. DOI: 10.1515/bpasts-2016-0078
- Chang, F., Lin, J., Tsai, C. i Wang, K. (2010). Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash. *Water Science & Technology*, 62 (7), 1689–1693. DOI: 10.2166/wst.2010.459
- Chen, Z. i Poon, C. S. (2017). Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 154, 791–803. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.003
- Chen, Z., Li, J.S. i Poon, C.S. (2018). Combined use of sewage sludge ash and recycled glass cullet for the production of concrete blocks. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1447–1459. DOI: 10.1016/j.clepro.2017.10.140
- Decyzja Rady z dnia 19 grudnia 2002 r. ustanawiająca kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska, na podstawie art. 16 i załącznika II do dyrektywy 1999/31/WE (2003/33/WE). Dz.U. UE L 11/27 z 16.01.2003.
- Deja, J. i Antosiak, B. (2012). Degree of progress of the fly ash reaction in alkali-activated fly-ash binders. *Cement – Wapno – Beton*, 17 (2), 67–76.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r., w sprawie emisji przemysłowych – IED (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). Dz.U. UE L OJ L 334/17 z 17.12.2010.
- Ferreira, C., Ribeiro, A. i Ottosen, L. (2003). Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 96 (2), 201–216. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00201-7
- Fontes, C. M. A., Barbosa, M. C., Toledo Filho R. D. i Gonçalves, J. P. (2004). Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete. W E. Vázquez, Ch.F. Hendriks i G.M.T. Janssen (red.), *International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Building and Structures* (strony 797–806). Barcelona: RILEM Publications. DOI: 10.1617/2912143756.088
- Hubbard, F. H. i Dhir R. K. (1984). A compositional index of the pozzolanic potential of pulverized-fuel ash. *Journal of Materials Science Letters*, 3, 958–960. DOI: 10.1007/BF00720328
- Jamroży, Z. (2015). *Beton i jego technologie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Joshi, R. C. i Lohtia, R. P. (1997). *Fly ash in concrete: production properties and uses. Advances and Concrete Technology*. Vol. 2. Ottawa Ontario: Gordon and Breach Science Publishers.
- Kosior-Kazberuk, M. (2011). Nowe dodatki mineralne do betonu. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 29, 47–55.
- Lin, K. L. i Lin, Ch. Y. (2005). Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cement and Concrete Research*, 35, 1999–2007. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.06.008
- Lynn, C. J., Dhir, R. K., Ghataora, G. S. i West, R. P. (2015). Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials*, 98, 767–779. DOI: 10.2166/wst.2016.040
- Malhotra, V. M. i Ramezani-pour, A. A. (1994). *Fly ash in concrete*. 2nd ed. Ottawa–Ontario: CANMET.
- Małolepszy, J. i Tkaczewska, E. (2006). Wpływ popiołów lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy na proces hydratacji i właściwości cementu. W *Materiały z IV Konferencji „Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność”*, Wisła (strony 591–601). Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu.
- Monzó, J., Paya, J., Borrachero, M. V. i Girbes, I. (2003). Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mix-

- tures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, 23 (4), 373–381. DOI: 10.1016/S0956-053X(03)00034-5
- Pająk, T. (2014). Termiczne przekształcanie osadów ściekowych wobec wyzwań roku 2016. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17 (3), 363–376.
- PN-88/B-06250. Beton zwykły.
- PN-EN 1097-7:2008. Oznaczenie gęstości wypełniacza.
- PN-EN 12350-2:2011. Badanie mieszanki betonowej. Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.
- PN-EN 12350-6:2011. Badanie mieszanki betonowej. Część 6: Gęstość.
- PN-EN 12350-7:2011. Badanie mieszanki betonowej. Część 7: Badanie zawartości powietrza. Metoda ciśnieniowa.
- PN-EN 12390-3:2011. Badanie betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań wytrzymałościowych.
- PN-EN 197-1:2012. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- PN-EN 206+A1:2016-12. Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- PN-EN 450-1:2012. Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- PN-EN 451-2:2017-06. Metoda badania popiołu lotnego. Oznaczanie miałości przez przesiewanie na mokro.
- PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. Dz.U. 2015, poz. 1277.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Dz.U. 2013, poz. 38.
- Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu. Dz.U. 2016, poz. 108.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2001 nr 112, poz. 126.
- Rutkowska, G., Wichowski, P., Franus, M., Mendryk, M. i Fronczyk, J. (2020). Modification of Ordinary Concrete Using Fly Ash from combustion of Municipal Sewage Sludge. *Materials*, 13, 486–503. DOI: 10.3390/ma13020487
- Rutkowska, G., Wichowski, P., Fronczyk, J., Franus, M. i Chalecki, M. (2018). Use of fly ashes from municipal sewage sludge combustion in production of ash concretes. *Construction and Building Materials*, 188, 874–883. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.167
- Sadecka, Z., Myszograj, S. i Suchowska-Kisielewicz, M. (2011). Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Uniwersytet Zielonogórski*, 144, 5–17.
- Środa, K., Kijo-Kleczkowska, A. i Otwinowski, H. (2012). Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 28, 67–81.
- Tkaczewska, E. (2008). Właściwości cementów zawierających różne frakcje ziarnowe krzemionkowych popiołów lotnych. *Drogi i Mosty*, 4, 47–80.
- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. Dz.U. 2013, poz. 21.
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. Dz.U. 2001 nr 62, poz. 627.
- Uzunow, E. (2009). Osady ściekowe w produkcji materiałów budowlanych. *Wodociągi – Kanalizacja*, 10 (68), 20–23.
- Wichowski, P., Rutkowska, G. i Nowak, P. (2017). Wymywanie wybranych metali ciężkich z betonów zawierających popiół lotny z termicznego przekształcania osadów ściekowych. *Acta Scientiarum Polonorum. Architectura*, 16 (1), 43–51. DOI: 10.22630/ASPA.2017.16.1.05
- Williams, P. T. (2005). *Waste treatment and disposal*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons.
- Yadav, S., Agnihotri, S., Gupta, S. i Tripathi, R. (2014). Incorporation of STP Sludge and Fly ash in Brick Manufacturing: An attempt to save the Environment. *International Journal of Advancements in Research & Technology*, 3 (5), 138–144. DOI: 10.15327/IJOART.2014.05.001
- Yenc, L., Tseng, D. H. i Lin, T. T. (2011). Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. *Chemosphere*, 84 (2), 220–226. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.04.050
- Yusur, R. O., Noor, Z. Z., Din, M. D. F. M. D. i Abba, A. H. (2012). Use of sewage sludge ash (SSA) in the production of cement and concrete – a review. *International Journal of Global Environmental Issues*, 12 (2), 214–228.

INFLUENCE OF FLIGHT ASH PROPERTIES FROM THERMAL TRANSFORMATION OF SEWAGE SLUDGE ON ORDINARY CONCRETE PARAMETERS

ABSTRACT

Nowadays, the concrete is the most widely used composite material among those made by human and the second (after water) among all materials used by people. It is an ecological material, being made of local raw materials – aggregate, cement, water, admixtures and mineral additives – characterized by the lowest carbon trace. The paper presents results of investigations of the concretes of C20/25 class based on the cement CEM I 42.5R, pebble aggregate as well as fly ashes from thermal conversion of sewage sludge replacing 5, 10, 15 and 20% of the cement mass. In the course of experimental work, compressive strength measurements were made at two stages of curing and frost resistance F150. The collected research results made it possible to compare the properties of concretes produced with the ash from two treatment plants. The obtained results confirm possibility of manufacturing of the concretes modified by fly ash from combustion of municipal sewage sludge. The average compressive strength for the concrete containing 20% of ash from Kraków has been established at the level of 50.1 and 50.6 MPa after 28 and 56 days of curing, respectively and for ash from Warsaw at 42.6 and 45.7 MPa.

Key words: concrete, fly ash, concrete, properties of concrete